

**ESER MİKTARLARDA VANADYUMUN
KİNETİK YÖNTEMLERLE BELİRLENMESİ İÇİN
UYGUN İNDİKATÖR TEPKİMENİN ARAŞTIRILMASI VE
TAYİNİ ÜZERİNE FAKLİ SURFAKTANLARIN
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**CAN EMEKTAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ESER MİKTARLARDA VANADYUMUN
KİNETİK YÖNTEMLERLE BELİRLENMESİ İÇİN UYGUN
İNDİKATÖR TEPKİMENİN ARAŞTIRILMASI VE TAYİNİ ÜZERİNE
FAKLI SURFAKTANLARIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

CAN EMEKTAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. RAMAZAN GÜRKAN**

SİVAS-2011

Bu proje Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu tarafından
F-294 numaralı Araştırma projesi olarak desteklenmiştir.

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 007 sayılı kararı ile kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

ÖZET

ESER MİKTARLARDA VANADYUMUN KİNETİK YÖNTEMLE
BELİRLENMESİ İÇİN UYGUN İNDİKATÖR TEPKİMENİN ARAŞTIRILMASI
VE TAYİNİ ÜZERİNE FAKLI SURFAKTANLARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

CAN EMEKTAŞ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

2011, 86 sayfa

Vanadyumun belirlenmesi için alternatif bir yöntem olarak kinetiğe dayanan yeni bir analitik yöntem geliştirmek için Coomassie Brilliant Blue R 250 (CBB)'nin bromatla V(IV) katalizli yükseltgenme tepkimesi araştırılmıştır. Setil trimetilamonyum bromür (CTAB) veya hegzadesil trimetilamonyum bromür (HDTAB) gibi katyonik bir surfaktanın kullanımı daha uygun bir tepkime ortamı sağlamak ve katalitik tepkime mekanizmasını değiştirmek suretiyle tepkimenin duyarlılığı ve seçiciliğini arttırmıştır. CBB'nin bromatla V(IV) katalizli seçici yükseltgenmesi 0.5-5 dak'lık sabitlenmiş-zaman yöntemini kullanmakla kinetik olarak incelenmiştir. Katalitik tepkime, sırasıyla sulu ve sulu misel ortamda 552 ve 594 nm'de absorbandsaki azalmayı spektrofotometrik olarak ölçmekle izlenmiştir. Analitik yöntem geliştirme basamağında kritik misel derişimlerinin üzerinde surfaktan kullanımı yöntemin duyarlılığında yaklaşık iki katlık artış göstermiştir. Surfaktan, duyarlılığın yanısıra indikatör boyanın etkin çözünürlüğünü de arttırmak suretiyle seçici bir mikroheterojen çevre yaratmaktadır. Daha duyarlı ve seçici bir analitik yöntem geliştirmek için tuz etkisi, pH, surfaktanın tipi ve derişimi, reaktif derişimi gibi farklı parametreler kapsamlı biçimde incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullarda (25°C'de 0.25 mL 5.0×10^{-4} M CBB, 1.20 mL 0.01 M BrO_3^- , 0.2 mL %1.0 (w/v) CTAB veya 0.25 mL %1.0 (w/v) HDTAB, 2.0 mL 0.1 M pH: 2.0 format tamponu, 0.015 M NaNO_3), vanadyum(IV) 5 dak'lık sabitlenmiş-zaman yöntemi kullanılarak 0.25-3.5% arasında değişen bağıl standart sapma (0.2 mg L^{-1} derişimde V(IV)'ün beş tekrarlı belirlenmesi için) ve $0.0038 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 'lik bir seçme sınırı ile 0.01-

1.6 mg L⁻¹ doğrusal aralıkta belirlenmiştir. Sonuçların doğruluğuna olası potansiyel girişimcilerin etkisi model örnekler üzerinde ayrı ayrı araştırılmıştır. Özellikle 1:2, 1:3, 1:4 ve 1:10 derişim oranlarında V(V) varlığında V(IV)'ün kinetik belirlenmesinde herhangi bir ciddi girişim etkisi gözlenmemiştir. Geliştirilen misel duyarlı kinetik yöntem çok hızlı, basit, ekonomik, duyarlı ve seçicidir. Yöntem doğruluk ve kesinlik bakımından musluk suyu, doğal kaynak suyu, yağmur suyu, akarsu, baraj göleti suyu, göl ve nehir suyu gibi çeşitli çevresel yüzey sularındaki vanadyum içeriklerini belirlemeye başarıyla uygulanmıştır. Yöntemin uygulanabilirliği 2-ME-sülfid karışımıyla indirgeme sonrası örneklerin toplam vanadyum içeriklerini karşılaştırma yöntemi olarak alkali ortamda H₂O₂ ile yükseltgeme sonrası FAAS analiziyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırmak suretiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. %95 güven sınırında beş tekrarlı ölçüm için her iki yöntemin sonuçları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Geliştirilen kinetik yöntemin doğruluğu ve geçerliği standart ekleme yöntemi aracılığıyla serifikalı standart bir materyali, CRM TMDA-53.3 analiz etmekle kontrol edilmiş, hem kinetik yöntem hem de karşılaştırma yöntemi ile elde edilen sonuçların serifikalı değerle oldukça uyumlu olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda, pH 2.0'de optimize edilmiş 2-ME-sülfid karışımıyla indirgeme öncesi ve sonrası V(IV) ve toplam vanadyumu belirlemek suretiyle türleme çalışması da yapılmıştır. Örneklerin V(V) içerikleri kalibrasyon eğrisine dayanan kinetik yöntem aracılığıyla elde edilen toplam vanadyumdan V(IV) içeriğini çıkarmakla hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: V(IV), V(V), Kinetik spektrofotometri; Bromat, Coomassie brilliant blue R 250, CTAB ve HDTAB

ABSTRACT

INVESTIGATION OF A SUITABLE INDICATOR REACTION FOR THE DETERMINATION OF VANADIUM AT TRACE AMOUNTS BY MEANS OF KINETIC METHODS AND THE EFFECT OF DIFFERENT SURFACTANTS ON ITS DETERMINATION

Can EMEKTAŞ

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Ramazan GÜRKAN

2011, 86 pages

In order to develop a kinetics-based novel method as an alternative method for the determination of vanadium the V(IV) catalyzed oxidation reaction of Coomassie Brilliant Blue R 250 (CBB) with bromate at pH 2.0 formate buffer was investigated. The use of a cationic surfactant such as cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) or hexadecyl trimethylammonium bromide (HDTAB) increased sensitivity and selectivity by changing the mechanism of catalytic reaction and providing a more appropriate reaction environment. The V(IV) catalyzed selective oxidation of CBB with bromate was kinetically investigated by using a fixed-time method of 0.5-5-min. The catalyzed-reaction was spectrophotometrically monitored by measuring the decrease in absorbance at 552 and 594 nm in absence and presence of cationic surfactant, respectively. In analytical method development step the nearly two-fold increase in sensitivity was obtained by the use of surfactants, CTAB and HDTAB above their critical micelle concentrations (CMC). Surfactant, by increasing the effective solubility of the indicator dye as well as sensitivity, also creates a selective microheterogeneous environment serving a protective tool against matrix components. To develop a more selective and sensitive analytical method the different parameters such as the salt effect, pH, buffer volume, surfactant type and concentration, and reagents concentration were investigated in detail. Under the optimized conditions (0.25 mL of 5.0×10^{-4} M CBB, 1.20 mL of 0.01 M BrO_3^- , 0.2 mL of 1.0% (w/v) CTAB, or 0.25 mL of 1.0% (w/v) HDTAB, 2.0 mL of 0.1 M

formate buffer, pH 2.0, 0.015 M NaNO₃ at 25°C), vanadium(IV) as a catalytic species was accurately determined in a linear range of 0.01-1.6 µg mL⁻¹ by using the fixed-time method of 5 min with a relative standard deviation ranging from 0.25 to 3.5% (0.2 mg L⁻¹, n:5) and detection limit of 0.0038 µg mL⁻¹. The effect of potential interfering species onto the accuracy of the results was separately studied on the model samples. Any serious interference effect was not observed in kinetic determination of V(IV) in presence of V(V) especially at concentration ratios of 1:2, 1:3, 1:4 and 1:10. The developed surfactant-sensitive kinetic method is very fast, simple, economical, sensitive and selective. The method has been successfully applied to determine vanadium contents in a variety of environmental surface waters such as tap water, natural spring water, rain water, stream water, dam-pond water, lake and river water in terms of accuracy and precision. The applicability of the method was statistically evaluated by comparing total vanadium contents of samples obtained by the kinetic method after reduction with 2-ME-sulfite mixture with those of obtained by FAAS analysis as comparative method after oxidation with H₂O₂ in alkaline medium. A significant difference between the results of both methods wasn't statistically observed at confidence limit of %95 with five replicate measurements. The accuracy and validation of the kinetic method developed, was controlled by analyzing a certified standard material, CRM TMDA-53.3 via standard addition method, and it was found that the results obtained by both the kinetic method and a comparative method are quite compatible with its certified value. Also, a speciation study was efficiently done by determining vanadium(IV) and total vanadium before and after reduction with the optimized 2-ME-sulfite mixture at pH 2.0. The vanadium(V) contents of samples were calculated by subtracting V(IV) contents of samples from those of total vanadium obtained by means of kinetic method based on calibration curve.

Keywords: V(IV), V(V), Kinetic spectrophotometry; Bromate, Coomassie brilliant blue R 250, CTAB ve HDTA

TEŐEKKÖRLER

Yüksek Lisans eğitimin süresince sabır ve titizlikle bana yol gösteren, çalışmam boyunca yakın desteğini ve tezdeki bilimsel yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam Doç. Dr. Ramazan GÖRKAN'a

Tez deneyleri esnasında bana yardımcı olan ve gerekli kaynakları sağlayan Arş. Gör. Halil İbrahim ULUSOY'a

Yardıma ihtiyacım olan her konuda elinden gelen her şeyi severek yapan canım aileme,

Teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|----------------------------------|
| ÖZET..... | Hata! Yer işareti tanımlanmamış. |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜRLER | Hata! Yer işareti tanımlanmamış. |
| KISALTMALAR DİZİNİ..... | Hata! Yer işareti tanımlanmamış. |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | Hata! Yer işareti tanımlanmamış. |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | Hata! Yer işareti tanımlanmamış. |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Vanadyum Önemi..... | 2 |
| 1.1.1. Vanadyumun Elde Edilişi | 2 |
| 1.1.2. Vanadyumun Metalurjisi | 3 |
| 1.1.3. Vanadyum Kimyası ve Bileşikleri..... | 4 |
| 1.1.3.1. Vanadyum (V) Kimyası..... | 4 |
| 1.1.3.2. Vanadyum (IV) Kimyası..... | 6 |
| 1.1.3.3. Vanadyum (III) kimyası..... | 7 |
| 1.1.3.4 Vanadyum (II) Kimyası | 8 |
| 1.1.4. Kullanım Alanları | 9 |
| 1.1.5. Vanadyum Toksisitesi | 11 |
| 1.1.6. Genel Değerlendirme..... | 12 |
| 1.2. Çalışmanın Amacı | 14 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 15 |
| 2.1. Kinetik Yöntemle | 15 |
| 2.2. Kimyasal Kinetik..... | 15 |
| 2.3. Yavaş Tepkimele | 16 |
| 2.4. Hızlı Tepkimeler..... | 16 |
| 2.5. Tepkime türleri | 17 |
| 2.5.1. Olağan Katalitik Tepkimeler | 17 |
| 2.5.1.1. Redoks Tepkimeleri | 17 |
| 2.5.1.2. Kemilüminesans Tepkimeleri | 18 |
| 2.5.1.3. Bozunma ve Kompleksleşme Tepkimeleri | 18 |
| 2.5.2. Landolth Tepkimeleri | 18 |

| | |
|--|----|
| 2.6. Tepkime Hızı ve Tepkime Derecesi | 18 |
| 2.7. Molekül Çarpışmaları ve Tepkime Hızı | 20 |
| 2.8. Sıcaklık ve Tepkime Hızı | 21 |
| 2.9. Derişimler ve Tepkime Hızı | 23 |
| 2.10. Çözücü veya İyonik Kuvvetin Değiştirilmesi | 24 |
| 2.11. Kinetik Yöntemler | 24 |
| 2.11.1. Katalitik Yöntemle..... | 25 |
| 2.12. Deneysel Tepkime Hız Ölçüm Yöntemleri | 27 |
| 2.12.1. Başlangıç Hızı Yöntemi..... | 28 |
| 2.12.2. Tanjant Yöntemi | 29 |
| 2.12.3. Sabitlenmiş-Derişim Yöntemi | 30 |
| 2.12.4. Standart Ekleme Yöntemi..... | 32 |
| 2.12.5. İndüksiyon Periyodundan Derişim Tayini..... | 33 |
| 2.12.6. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi | 34 |
| 2.13. Aktivatörler, İnhibitörler ve Surfaktanlar..... | 36 |
| 2.14. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Duyarlılığına Zeminin Etkisi ve Bu Etkiyi Azaltma Yöntemleri | 38 |
| 2.15. Türleme Nedir?..... | 39 |
| 2.16. Kimyasal Kinetik Yöntemlerin Analitik Açıdan Değerlendirilmesi | 40 |
| 2.16.1. Seçme Sınırı..... | 40 |
| 2.16.2. Doğruluk | 41 |
| 2.16.3. Kesinlik..... | 41 |
| 2.16.4. Duyarlık | 41 |
| 2.16.5. Seçicilik | 41 |
| 2.16.6. Süre, Maliyet ve Donanım..... | 42 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 43 |
| 3.1. Materyal..... | 43 |
| 3.2. İndikatör Boyanın Spektral Özellikleri | 44 |
| 3.4. Enstrümantasyon | 47 |
| 3.5. Genel Yöntem..... | 48 |
| 3.6. Tepkime Hızına Analitik Değişkenlerin Etkisi | 49 |
| 3.7. Deneysel Bulgular | 50 |

| | |
|--|----|
| 3.7.1. pH Optimizasyonu | 50 |
| 3.7.2. İndikatör Boya Derişimin Optimizasyonu | 51 |
| 3.7.3. KBrO ₃ Derişiminin Optimizasyonu | 52 |
| 3.7.4. Sürfaktanın Tipi ve Derişiminin Optimizasyonu..... | 53 |
| 3.7.5. İyonik Şiddetin Etkisi | 55 |
| 3.7.6. Sıcaklık Optimizasyon..... | 56 |
| 3.7.7. İndikatör Tepkimenin Tamamlanma Süresi | 57 |
| 3.8. Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı..... | 58 |
| 3.9. Girişim Çalışması | 62 |
| 3.9.1. Türleme İçin İndirgen Reaktif Seçimi | 62 |
| 3.9.2. İndirgen Reaktif Derişiminin Optimizasyonu | 64 |
| 3.9.3. İndirgenme Sıcaklığının Optimizasyonu | 64 |
| 3.9.4. İndirgenme Süresinin Optimizasyonu | 65 |
| 3.9.5. Sülfite Derişiminin Optimizasyonu | 66 |
| 3.10. Misel ortamda CBB'nin bromatla V(IV) katalizli olası tepkime mekanizması..... | 66 |
| 3.11. Analitik Uygulamalar | 69 |
| 3.11.1. Yapay Olarak Hazırlanan iki Bileşenli Karışımlarda V(IV) ve V(V)'in Birbiri Yanında Belirlenmesi ve Türlenmesi | 69 |
| 3.11.2. Önerilen Kinetik Spektrofotometrik Yöntemle Çevresel Su Örnekleri Ve Sertifikalı Standart Materyallerin Analizine Uygulamaları | 70 |
| 3.12. Vanadyumun Kinetik Spektrofotometrik Belirlenmesinde Kullanılan Katalitik Yöntemler..... | 74 |
| 4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR | 76 |
| 5.KAYNAKLAR | 79 |
| 6.ÖZGEÇMİŞ | 86 |

KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---------|--|
| CPE | Bulutlanma noktası ekstraksiyonu |
| FAAS | Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi |
| ICP-AES | İndüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi |
| ICP-MS | İndük eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi |
| CMC | Kritik misel derişimi |
| UV | Ultraviyole/Mor ötesi |
| ET-AAS | Elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi |
| SDS | Sodyum dodesil sülfat |
| CTAB | Setil trimetil amonyum bromür |
| HTAB | Hekzadesiltrimetil amonyum bromür |
| CBB | Coomassia brilliant blue R 250 |
| AAS | Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi |
| EDTA | Etilendiamintetraasetikasit |
| CPC | Setil piridinyum klorür |
| 2-ME | 2-Merkapto etanol |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Toplam vanadyum (V) derişimi ve pH değerinin bir fonksiyonu olarak çözeltideki vanadyum (V) türleri..... | 6 |
| Şekil 1.2. Vanadyumun kimyasal türlerinin redoks potansiyelleri ve pH değerine bağlılığı..... | 8 |
| Şekil 2.1. Tepkime Hızı-Zaman Grafiği..... | 16 |
| Şekil 2.2. Moleküller arası çarpışma..... | 20 |
| Şekil 2.3. Isı veren (ekzotermik) bir tepkimenin enerji diyagramı..... | 21 |
| Şekil 2.4. Aynı maddenin iki farklı sıcaklıkta molekülleri arasındaki enerji dağılımı..... | 22 |
| Şekil 2.5. Tamamlanmaya giden bir tepkimenin bileşen derişimlerinin zamana göre değişimi..... | 23 |
| Şekil 2.6. Başlangıç hızı yöntemi, (A) Zamana karşı derişim (B) Başlangıç derişimine karşı başlangıç hızı grafiği..... | 29 |
| Şekil 2.7. Tanjant Yöntemi le Tepkenlerin Derişiminin Belirlenmesi İçin Kullanılan Kalibrasyon Grafiği..... | 30 |
| Şekil 2.8. Sabitlenmiş Derişim Yöntemi ile Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler..... | 31 |
| Şekil 2.9. Standart Ekleme Yöntemi ile Derişimin (x) Grafikselsel Olarak Belirlenmesi..... | 32 |
| Şekil 2.10. İndüksiyon Süresinden Tepken Derişiminin Belirlenmesi..... | 34 |
| Şekil 2.11. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi ile Derişim Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler..... | 35 |
| Şekil 3.1. Coomassia Brilliant Blue R-250 indikatör boyasının açık yapısı..... | 45 |
| Şekil 3.2. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin renk değişimleri..... | 49 |
| Şekil 3.3. Analitik Sinyale pH Etkisi..... | 50 |
| Şekil 3.4. Analitik sinyale tampon derişiminin etkisi..... | 51 |
| Şekil 3.5. Analitik sinyale Coomassia brilliant blue R-250 derişiminin analitik sinyale etkisi..... | 51 |
| Şekil 3.6. Analitik sinyale KBrO ₃ derişiminin etkisi..... | 52 |
| Şekil 3.7. Analitik sinyale anyonik ve noniyonik surfaktanların etkisi..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.8. Katyonik surfaktanların analitik sinyale etkisi..... | 54 |
| Şekil 3.9. Analitik sinyale ortamın iyonik şiddetinin etkisi..... | 56 |
| Şekil 3.10. Analitik sinyale sulu ortamda, CTAB ve HDTAB varlığında sıcaklığın etkisi | 57 |
| Şekil 3.11. Analitik sinyal ile tepkimenin tamamlanırılığının zamanla değişimi..... | 57 |
| Şekil 3.12. Optimum reaktif koşullarında değişik reaktif sıralaması ve artan vanadyum derişiminin bir fonksiyonu olarak UV-Görünür bölge absorbans değişim spektrumu..... | 60 |
| Şekil 3.13. İndirgen reaktif derişiminin (2-ME) analitik sinyale etkisi..... | 64 |
| Şekil 3.14. İndirgeme sıcaklığının analitik sinyale etkisi..... | 65 |
| Şekil 3.15. indirgeme süresinin analitik sinyale etkisi..... | 65 |
| Şekil 3.16. Sülfite derişiminin analitik sinyale etkisi..... | 66 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Kinetik Analiz Yöntemlerin Sınıflandırılması..... | 26 |
| Çizelge 3.1. pH 2.0 format tamponu varlığında CBB-BrO ₃ ⁻ -V(IV) tepkime hızının arttırılması için kullanılan potansiyel misel katalizör olarak test edilen surfaktanlar..... | 55 |
| Çizelge 3.2.Sulu ortamda ve sulu surfaktan ortamda geliştirilen katalitik-kinetik yöntemin analitik özellikleri..... | 59 |
| Çizelge 3.3. Optimum koşullar altında mevcut katalitik-kinetik yöntemin doğruluğu ve kesinliği..... | 61 |
| Çizelge 3.4. Önerilen katalitik-kinetik yöntemle 1.0 mg L ⁻¹ 'lik vanadyumun V(IV) belirlenmesine olası potansiyel girişimcilerin etkisi..... | 63 |
| Çizelge 3.5. V(V) varlığında V(IV)'ün belirlenmesi..... | 70 |
| Çizelge 3.6. Farklı doğal su örneklerinde vanadyum belirlenmesi ve türülenmesi..... | 72 |
| Çizelge 3.7. Vanadyumun Katalitik Belirlenmesi İçin Geliştirilen Misel duyarlı Kinetik Yöntemin literatürde geçen Bazı Spektrofotometrik Yöntemlerle Karşılaştırılması..... | 75 |

1.GİRİŞ

Vanadyum belirlenmesi biyolojik ve çevresel önem taşır. Bu metal yer kabuğunda yaygın ancak düşük bollukta dağılım sergilemektedir. Çözeltilerde oluşan oksijen-anyonlar ve oksijen-kasyonlarla birlikte birçok oksidasyon basamağında mevcut olabilir. Hidroliz ve polimerleşmeye hazır çoklu oksidasyon basamakları vanadyum kimyasını karmaşık hale getirir. Vanadyum farklı doğal sulara V(IV) ve V(V) olarak çözünür. Her iki tür beslenme ile ilgili ve toksik özelliklere sahiptir.

Vanadyum canlılarda normal hücre büyümesi için gerekli esas eser elementlerden biri olup, normal olarak günde 10-30 mikrogram alınmalıdır. Vanadyum karbonhidrat metabolizmasında rol almaktadır. Kolesterol ve kan lipit metabolizmasında da vanadyum önemli bir yere sahiptir. Aminlerin oksidasyonunda kofaktör, farklı enzim sistemlerine inhibitör olarak katılma ve şeker düzeylerinin normalleşmesini de kapsayan fizyolojik sistemlerde önemli bir rol oynar. Diyabetli hastalarda kan şekeri düzeylerinin düzenlenmesinde pozitif etkiye sahiptir [1]. Ancak yüksek düzeylerde alındığında toksik etki göstermektedir. Beslenmeyle ilgili bir element olmasına rağmen, vanadyum canlı organizmalar tarafından biriktirilmez; onu önemli bir dereceye kadar biyolojik olarak biriktirdiği bilinen organizmalar bazı mantarlar ve deniz canlılarıdır.

Vanadyumun deniz canlılarında ortaya çıkışı bu metalin ham petrol ve petrol şistlerinde ana kaynaklarından biri olduğu zannedilmektedir. Maya hücreleri üzerinde yürütülen testler vanadat iyonunun, V(V) Na- ve K-ATPaz enziminin kuvvetli inhibitörü olduğunu, buna karşın V(IV)'ün daha zayıf bir inhibitör olarak ortaya çıktığını kanıtlamıştır. Vanadyum bileşiklerinin genellikle insülin-mimetik aktiviteler sergilediği de bilinmektedir [2].

Vanadyum, otomotiv endüstrisinde kullanılan özel alaşımların yapımında çok kullanılır. Çelik imalatında vanadyum vazgeçilmez bir elementtir. Yine uçakların önemli parçalarının yapımında demirle karıştırılarak elde edilen özel çelik imalatında da vanadyum kullanılmaktadır. Diğer yandan lastik, plastik, seramik ve diğer kimya endüstrisi alanlarında da sıkça kullanılmaktadır.

İş güvenliği ve sağlık yönetimi (OSHA), iş yerlerindeki vanadyum pentaoksit tozları için 0.05 mg m^{-3} , vanadyum pentaoksit dumanı için 0.1 mg m^{-3} sınırlarını

günlük 8 saat, haftalık 40 saat çalışma için sınır değeri olarak vermektedir. Amerikan yönetsel endüstriyel hijyenistler konferansı (ACGIH) kuruluşu da vanadyum pentaoksit için 0.05 mg m^{-3} derişim sınırını önermektedir. Ulusal iş güvenliği ve sağlığı enstitüsü (NIOSH) sağlık ve yaşam için 35 mg m^{-3} vanadyumu tehlike sınırı olarak önermektedir

Yüzey sularının çoğu $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 'den daha az vanadyum içerir. Bununla birlikte, ABD'deki Colorado'da nehrinde (muhtemelen vanadyum atıklarından) 0.2 'den $49.2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar değişme saptanmıştır. Cindeki Yangtze nehrinde 0.24 - $64.5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ vanadyum olduğu bildirilmektedir. Japonya'daki bazı mineral sularda 14.8 - $16.4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, nehir sularında ise $17.748.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ vanadyum bulunmaktadır [3].

Birçok gıda maddesinde de vanadyum bulunmaktadır. Ağırılıkça yaş patatesten 1.5 mg kg^{-1} vanadyum bulunduğu belirtilirken pek çok meyve ve sebzelerde 1 - $6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ arasında değişmektedir. Hububat çeşitlerinde, deniz ürünlerinde, et ve günlük yiyeceklerde 0.011 - 0.093 mg kg^{-1} vanadyum bulunur. Karabiber ve dereotu tohumlarında sırasıyla 0.431 ve 0.987 mg kg^{-1} vanadyum içermektedir.

Asidik ortamda VO_2^+ ve alkali ortamda ise VO_4^{3-} olarak bulunan vanadyumun, V(V) atmosferik oksijene maruz sularda baskın formda olması beklenmektedir. Vanadil katyonu olarak, VO_2^+ , vanadyum (IV) indirgen ortamlarda mevcut olabilir. pH 2.0'nin altında asidik çözeltide kararlıdır, ancak daha yüksek pH değerlerinde atmosferik oksijenle +5 yükseltgenme basamağına oksitlenir. Bu durum $2.0 < \text{pH}$ değerine sahip doğal sularda V(IV)'ün belirlenmesini zorlaştırır, çünkü bu formun stabilizasyonu gereklidir. Bu türlerin bir arada varlığı sistemin pH, redoks potansiyeli ve iyonik şiddetine bağlıdır [4-5]. Bu yüzden, V(IV) ve V(V) olarak vanadyumun belirlenmesi çevresel kalite kontrolü için çevresel ve biyolojik örneklerdeki toksisitesini tayin etmek için son derece önemlidir.

1.1. Vanadyum Önemi

1.1.1. Vanadyumun Elde Ediliş

Vanadyum metali ilk olarak 1801 yılında Andres Manuel Del Rio tarafından keşfedilmiştir [6]. Bilinen minerali vanadinit ($3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$), potasyum uranil vanadat $2\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve vanadyum sülfürdür. Niobyum ve tantal minerallerinde de çok miktarda bulunur.

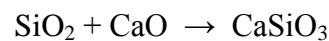
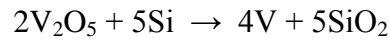
Doğadaki bolluk bakımından vanadyum 19. sırada yer alır ve yeryüzü kabuğunun yaklaşık % 0.02'si vanadyum oluşturur [7]. Oldukça yaygındır, 65'ten fazla mineralin vanadyum içerdiği bilinmektedir. Düşük derişimde tortu bırakmasından dolayı birçok vanadyum minerali vanadyum üretimi için uygun değildir.

Vanadyum çelik parlaklığında, gri renkte olan bir metaldir. Metal ile vanadyum havada kararlıdır ve seyreltik asit bazların çoğundan etkilenmez. Saf metal soğukta işlenebilecek yumuşaklıktadır ve işlendiğinde de gerilme direnci artar. Az miktardaki oksijen, azot veya karbon varlığında metal oldukça sertleşir.

Vanadyum birçok cevherden kireç tozu, karbonat veya bunların bir karışımıyla fırında kızdırılarak elde edilir. Meydana gelen sodyum vanadat su ile özütlenir. Dönüşüme uğramayan vanadyum bileşikleri ise sülfürik asitle özütlenir. Gerektiğinde her iki yolla elde edilen vanadyumlu çözeltiler karıştırılır ve ortamın asitliği kontrol edilerek ticari ismi vanadyum pentaoksit olan sodyum (veya kalsiyum) hegzavanadat çözeltileri elde edilir. Vanadyum metali üzerinden klor gazı geçirildiğinde, havada buharlaşan kahverengimsi-kırmızı bir sıvı olan vanadyum tetraklorür oluşur; sulu ortamda hidratize formda yeşil renktedir, yavaş yavaş su kaybederek koyu pembe renkte vanadyum triklorür oluşturur. Vanadyumun ayrıca yeşil renkli bir diklorür tuzu daha bilinmektedir. Vanadyum pentaoksite (V_2O_5) denk düşen çeşitli tuzlarına vanadat denir. Sodyumla verdiği ortovanadat, pirovanadat ve metavanadat formülleri bakımından fosfatları andırır. Metalik vanadyum, vanadyum pentaoksidin (V_2O_5) alüminyumla indirgenmesi sonucu elde edilir.

1.1.2. Vanadyumun Metalurjisi

Vanadyum en yaygın olarak %35-%95 arasında vanadyum içerebilen ferrovanadyumdan hazırlanır [8]. Vanadyum oksitleri karbon, silikon, kalsiyum, alüminyum gibi birçok indirgen reaktif tarafından indirgenebilir. Silikayı, kalsiyum silikata döndürmek için kireç ilave edilir [6].



Oksijen, azot, hidrojen ve karbon ile yüksek sıcaklıklarda kolayca bileşik oluşturduğu için çok saf vanadyum nadiren bulunur. Saf vanadyumun üretimi için üç temel metot kullanılmaktadır. Bunlar:

1. 700°C’de sodyum, hidrojen veya magnezyum kullanarak vanadyum tetraklorürün indirgenmesi.
2. Kalsiyum gibi uygun bir indirgen ajan ile vanadyum pentaoksitin indirgenmesi.
3. Tungsten flamalı bir lamba ile diiyodürün/iyodun termal ayrıştırılması.

1.1.3. Vanadyum Kimyası ve Bileşikleri

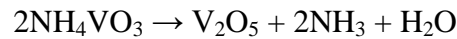
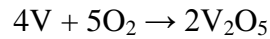
Elektron düzeni (Ar) 3d³ 4s² şeklinde olup, bileşiklerinde 2+, 3+, 4+ ve 5+ değerliklerini alabilmektedir. Beş değerlikli elektronları nedeniyle bileşiklerinde bir çok yükseltgenme basamağında bulunur. Aynı zamanda vanadyum atomu boş 3d orbitallerine sahip olduğu için ligandlardan elektron alabilirler veya birçok kompleks oluşturabilirler. Ayrıca V(V) türlerinden polivanadatlar bazı koşullar altında kolayca üretilirler. Bu yüzden vanadyumun kimyası oldukça karmaşıktır. Vanadyumun sulu çözeltilerde II, III, IV ve V yükseltgenme basamaklarında ki türleri de mevcuttur [7].

Katyonlar: [V(H₂O)₆]²⁺, [V(H₂O)₆]³⁺, VO²⁺, VO₂⁺

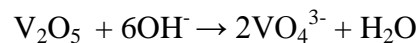
Anyonlar: VO₄³⁻, HVO₄²⁻, H₂VO₄⁻, VO₃⁻ ve diğer polioksiyanionlar.

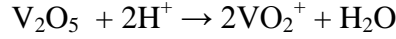
1.1.3.1. Vanadyum (V) Kimyası

Vanadyum (V)’in saptanmış tek halojenür tuzu sadece beyaz katı pentaflorürdür. Vanadyum (V) oksit, ince öğütülmüş vanadyum metalinin aşırı oksijen varlığında yanmasıyla veya amonyum metavanadatın termal yolla bozundurulmasından elde edilebilir.



Asidik özelliklerinden dolayı vanadyum (V) çözeltileri amfoterik vanadyum pentaoksitin baz içerisinde çözülmesi ile kolayca hazırlanabilir. Vanadyum pentaoksit aynı zamanda asit içerisinde açık sarı renk verecek şekilde çözülebilir, suda çok az çözünür (0.07 g L⁻¹).

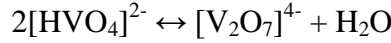




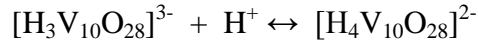
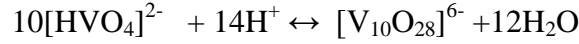
Çözelti içerisinde vanadyum (V) türleri bir dereceye kadar güçlü yükseltgen maddelerdir. Standart indirgenme potansiyeli, 1.0 V'tur.



Çözelti içerisindeki vanadyum (V) türlerinin bir fonksiyonu ve pH değeri arasındaki ilişki şekil 1.1'de verilmiştir. VO_4^{3-} 'nin kuvvetli bazik özelliğinden dolayı sadece yüksek pH değerli (pH >13) çözeltilerde bulunurlar. Protonlanmasındaki ilk adım pH= 12'de tamamen HVO_4^{2-} formuna dönüşmesidir. Bu türler $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ iyonu olarak yoğunlaştırılır ve düşük pH değerlerinde H_2VO_4^- iyonuna protonlandırılabilir.



pH 2 ile 6 arasında birkaç protonlanmış formlarda mevcut olabilen turuncu renkli dekavanadat ana türdür.

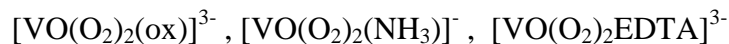


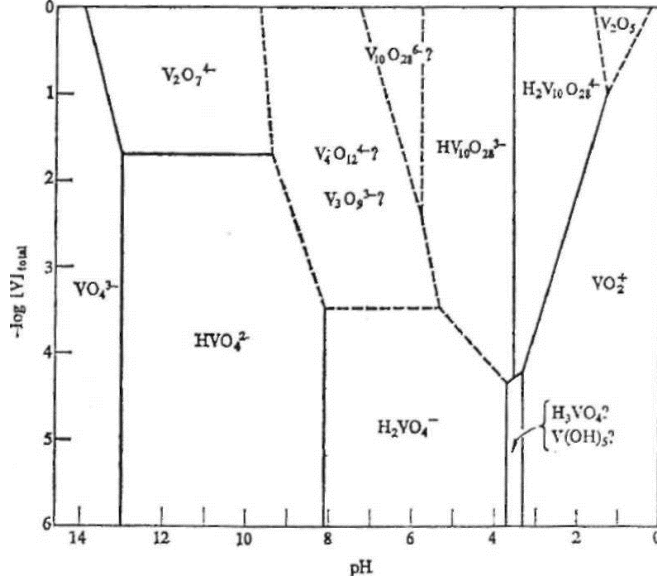
$[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{2-}$ iyonu çok kararsızdır ve daha sonraki asitlendirme ile hızla dioksovanadyum (V) (VO_2^+) iyonu verir.

Kuvvetli asidik çözeltilerde baskın vanadyum (V) türleri $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ iyonlarıdır. Bu iyondaki su moleküllerinin başka ligandlarla yer değiştirmesi ile kompleks formları oluşabilir [9].



Ayrıca vanadattaki oksijen atomlarının bir veya daha fazla O_2^{2-} grupları ile yer değiştirerek vanadyum (V) asidik çözeltilerde perokso kompleksleri formuna dönüşebilirler.

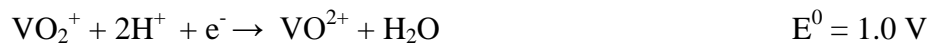
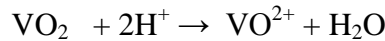




Şekil 1.1 Toplam vanadyum (V) derişimi ve pH değerinin bir fonksiyonu olarak çözeltideki vanadyum (V) türleri

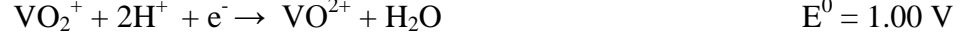
1.1.3.2. Vanadyum (IV) Kimyası

Amfoterik olan vanadyum (IV) oksidi vanadyum pentaoksitin V_2O_5 , C, CO, SO_2 ve oksalik asit ile zayıf indirgenmesinden elde edilir. Hava ile ısıtılınca kolaylıkla vanadyum pentaoksite geri oksitlenebilir. $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ amfoterik olmasından dolayı asit içerisinde kolaylıkla çözünür ve mavi renkte bir iyon oluşur. Dahası vanadyum dioksit toprak alkali oksitleri ile $M^{II}VO_3$ ve $M^{II}VO_4$ bileşikleri oluşturabilir. Yük/iyon çapı büyük olduğundan çözeltilerde egemen olan vanadyum (IV) olan VO^{2+} formu yerine V^{4+} oluşmaz [10]. Vanadyum (IV) VO_2^+ 'nin asit içerisinde çözünmesi, VO_2^+ iyonunun hafif indirgenmesi veya V^{3+} 'nın hava ile oksidasyonu sonucu elde edilebilir.

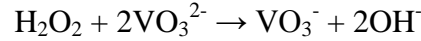
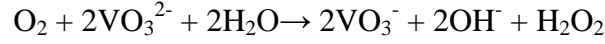


VO_2^+ türlerinin kararlılığı ortam koşullarına bağlıdır. Asidik çözücülerde ve düşük sıcaklıklarda (4°C), VO_2^+ çok uzun süre saklanabilir. Hatta seyreltik VO_2^+ çözeltileri oda koşullarında alkali çözücüler içerisinde dört gün saklanabilirler. VO_2^+

türleri oksijen veya daha kuvvetli oksidasyon reaktifleri ile yükseltgenebilir. Bu olay aşağıda sıra ile verilen standart potansiyeller ile açıklanabilir.



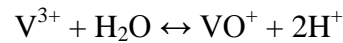
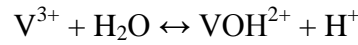
Alkali çözücülerdeki vanadyum (IV)'ün hava ile oksidasyonu incelendiğinde oksidasyon işlemi 15°C'nin üstünde hızlı olup iki adımdan oluşmaktadır.



V(IV)'ün oksidasyon hızı pH değeri ve sıcaklık artışı ile artmaktadır. VO_2^+ 'nın birçok kompleksi mevcuttur. $[\text{VOX}_4]^{2-}$ ve $[\text{VOX}_5]^{3-}$ (X= F, Cl, CN, SCN... vb) türleri gibi kompleksler iyi karakterize edilmişlerdir. Ayrıca birçok çift çekirdekli türlerle köprü kurulmuştur. Buna ilaveten çok sayıda ligandlarla $[\text{VO}(\text{EDTA})]^{2-}$ gibi birçok şelat oluşturabilir.

1.1.3.3. Vanadyum (III) kimyası

Su içerisinde neredeyse hiç çözünmeyen vanadyum triflorür haricinde vanadyum (III) su içerisinde çözünür ve mavi renkte bir $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ iyonu verir. Ayrıca V(III) iyonu bazik V_2O_3 'ün asit içerisinde çözünmesiyle ya da V(IV) veya V(V) çözeltilerinin elektrolitik ya da kimyasal olarak indirgenmesi ile elde edilebilir. Yüksek erime noktalı siyah bir katı olan V_2O_3 , V_2O_5 'in hidrojen veya karbon monoksit ile indirgenmesi sonucu elde edilir. V(III) iyonu hafif asidik çözücülerde kolayca hidroliz olurlar.



V(III) bileşikleri indirgen reaktif olup havadaki bileşenleri vanadyum (IV) bileşiklerine dönüştürebilirler. Böylece vanadyum (III) oksit dioksit oluşturmak için oksijenle birleşir ve V^{3+} içeren sulu çözeltiler havayla kolayca okside olarak VO^{2+} iyonu verirler.

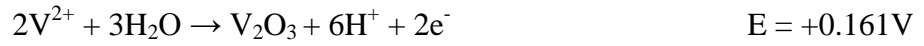


V(III) bazı inorganik ve organik ligandlarla birçok kompleks oluştururlar. Özellikle organik ligand kompleksleri çok kararlıdır.

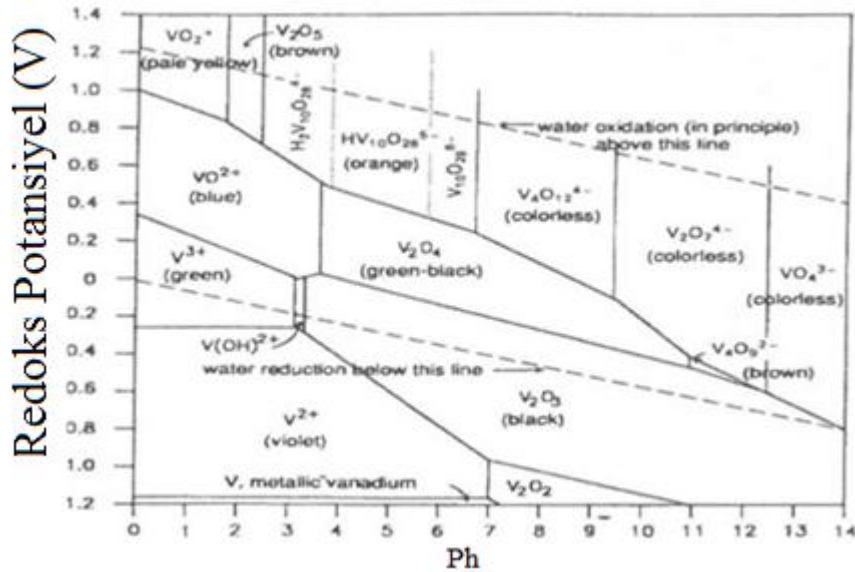
1.1.3.4. Vanadyum (II) Kimyası

Vanadyum (II) bileşikleri az sayıda olup önemli olan bileşikleri halojenür tuzlarıdır ve siyah renkli vanadyum(II) oksittir (VO). Halojenlerin hepsi higroskopik ve kuvvetli indirgendirler. Bunlar sulu çözeltilerinde menekşe renkli $[V(H_2O)_6]^{2+}$ iyonu halindedirler. Yalnız bazik olan VO, asit içerisinde çözülerek $[V(H_2O)_6]^{2+}$ iyonu verir.

V^{2+} iyonu içeren çözeltiler kuvvetli indirgendirler ve hidrojen çıkışı üzerinden suyla yükseltgenirler.



Sulu çözeltilerde $V(H_2O)_6^{2+}$ iyonu kinetik olarak inert olup su moleküllerinin yer değiştirme tepkimesi oldukça yavaştır. F^- ve SCN^- ile zayıf kompleks oluştururlar fakat Cl^- , Br^- , I^- veya SO_4^{2-} ile kompleks oluşturduklarına dair bir bulgu yoktur. Ayrıca V(II)'nin organik ligandlarla bazı kompleksleri de vardır.



Şekil 1.2. Vanadyumun kimyasal türlerinin redoks potansiyelleri ve pH değerine bağlılığı

Yukarıda söz edildiği gibi su içerisindeki vanadyumun kimyası çok karmaşıktır. Farklı hidratlı ve katı haldeki vanadyum türleri sadece pH değerine bağlı değildir aynı zamanda vanadyumun oksidasyon durumuna ve redoks potansiyeline de bağlıdır [11].

1.1.4. Kullanım Alanları

Vanadyumun 1960'lı yıllara dek en önemli cevheri kükürt bakımından zengin bir vanadyum sülfür olan patronit'tir. Vanadyum, titanyum ve niyobiyum'dan daha düşük sıcaklıklarda çöken nitrür ve karbür oluşturur ve haddelenmiş çeliklerin tane boyutunun kontrolünde, titanyum ve niyobiyum kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek karbonlu (% 0.4 C) çeliklerde özellikle azot (N) oranı yüksek ise içerdiği özellikler değişip kendi özelliğini kaybedebilir. Vanadyumun kullanıldığı alanlar aşağıda sıralanmıştır:

- Vanadyumun % 50 oranında demir ile oluşturduğu ferro vanadyum alaşımı özel çeliklerin yapımında,
- V_2O_5 bileşiği sülfürik asit üretiminde ve birçok üretimde katalizör olarak,
- V_2O_5 bileşiği seramik yapımında, boya üretiminde,
- Vanadyum - galyum alaşımı süper iletken miktatısların yapımında,
- Nükleer uygulamalarda,
- Gözlük, sanayi ve bina camlarının ultraviyole ışığa karşı filtrasyonunda kullanılmaktadır.
- 1938-1960 yılları arasında biyomedikal uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmıştır.

Vanadyum üretiminin % 90'dan fazlası demir ve çelik alaşımlarında kullanılır. Yapı çelikleri % 0.03-0.2 arasında vanadyum ihtiva ederler. Bu az orandaki vanadyum ilavesi çeliklerin mekanik özelliklerini iyileştirir. Nitekim vanadyum çelikleri lokomotif imalatında, uçak motorlarının parçalarında, yay ve dişlilerde v.s kullanılır. % 4.0 kadar vanadyum ihtiva eden çelikler de bazı aşınmaya dayanıklı aletlerin yapımında kullanılır. Bunların sertlik, dayanıklılık ve sağlamlıkları yüksektir.

Vanadyum en çok çelik endüstrisinde tüketilmektedir. Vanadyum çeliği, % 0.7-1.4 Cr ve % 1.5-2.5 vanadyum ihtiva eder. Bu çeliğin en önemli özelliği dayanıklılığı ve elastikiyetini uzun zaman muhafaza etmesidir. Vanadyum; çok düşük miktarda kullanıldığında çeliğin sıcağa dayanımını arttırır. Aynı zamanda çelik kesici uçlarının, daha uzun zaman keskin kalmasını sağlar. Genellikle makine parçalarının yapımında kullanılan çeliklerde vanadyum miktarı % 0.03-0.25 arasında değişir. Çeliğin çekmeye karşı dayanımını arttırır. Makine yapım ve sıcak işlem çeliklerinde özellikle vanadyum krom ile kullanılırken, hava ve makine yapım çeliklerinde volframla birlikte kullanılır. Bu çelikler otomobil aksları üretiminde kullanılır. Otomobil endüstrisi, uzay araçları ve uçak sanayiinde titanyumlu vanadyum alaşımları tercih edilir.

Sülfürik asit üretiminde katalizör olarak kullanılır. Seramik ve diğer kimya sanayiinde daha az tüketilmektedir. Vanadyum pentaoksit bileşiği, seramik yapımında katalizör ve boya sabitleyici olarak kullanılır. Ayrıca, süper iletken miktatıların yapımında, çok dayanıklı ve uzun ömürlü alaşımların eldesinde de kullanılmaktadır. Vanadyumlu alaşımlar, denizlerdeki petrol sondajı borularının yapımında kullanılır. Vanadyum son yıllarda ise gözlük camlarında, sanayi ve büyük bina camlarında ultraviyole ışıklarına karşı filtrasyon amacıyla kullanılmaktadır. Vanadyum tuzları ise fotoğrafçılıkta ve seramikçilikte kullanılır. Mürekkep yapımında da kullanılan az miktardaki vanadyum bileşikleri mürekkebe çabuk kuruma özelliği kazandırır.

Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemelerdir. İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, "Vanadyum Çeliği " olup, 1938 yılında üretilmiş ve kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır [12]. 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, korozyona uğradığında ciddi tehlikeler oluşturmuştur.

1.1.5. Vanadyum Toksisitesi

Vanadyum çevreye doğal kaynaklardan, özellikle fosil yakıtların yanmasıyla yayılır. Havada, suda ve toprakta uzun süre kalır. Çünkü suda iyi çözünmez. Düşük düzeylerde bitkilerde bulunur. İnsanlara vanadyum, havadan, sudan ve topraktan düşük düzeylerde geçer. Özellikle vanadyum fueloil ve kömür yakan endüstriyel

tesislerden atmosfere vanadyum oksitler halinde yayılır. Çevredeki insanlar solunum yoluyla havadan ve besin zinciri ile yiyeceklerden vanadyum alır [13].

Yüksek düzeylerde vanadyuma maruz kalınması halinde vanadyum zararlı sağlık sorunlarına yol açar. Solunum yoluyla alınımında özellikle akciğer ve solunum yolları olumsuz etkilenir. Vanadyum gözle temas ederse göz tahriş olur. Bu yüzden vanadyum kullanılan fabrika ve imalathanelerdeki işçilerde sık sık akciğerde tahriş, öksürme, göğüs ağrısı, burun akıntısı ve nefes darlığı gibi rahatsızlıklarla karşılaşılır [14].

- Göz, burun ve boğaz rahatsızlıkları
- Solunum sistemleri rahatsızlıkları (bronşit, zatürre)
- Cilt ve alerjik göz rahatsızlıkları
- Mide rahatsızlıkları
- Halsizlik
- Böbrek hasarlığı
- Düzensiz kalp atışları
- Sinir bozuklukları
- Kalbi besleyen damarlarda değişimler
- Dil rahatsızlıkları

Bununla birlikte yüksek dozlarda vanadyum hayvanlar üzerinde ölüme yol açar. Daha az fakat hala yüksek dozlarda vanadyum hamile hayvanlarda düşüklere neden olduğu bulunmuştur [15]. Vanadyum, Dünya Kanseri Araştırmaları Merkezi Sağlık ve İnsan Bölümü ve EPA (Çevre Koruma Ajansı) kanserojen madde listesinde vanadyumu belirtmemektedir.

1.1.6. Genel Değerlendirme

Yukarıda verilen bilgiler değerlendirildiğinde çeşitli örneklerde eser düzeydeki vanadyum ve vanadyum türlerinin seçimli olarak tayini (türlenme) için yöntem geliştirilmesi önemlidir. Analitik kimyada vanadyum tayininde kullanılan pek çok aletli teknikte; kompleks matrikslerde duyarlık ve seçimlilik halen önemli

bir problem olarak görülmektedir. Vanadyumun belirlenmesi için kolorimetri, fluorimetri, voltametri, iyon-seçici elektrot, gaz kromatografisi, nötron aktivasyon analizi, X-ışını floresans spektrometrisi, emisyon spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi dahil çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlarda kendi aralarında vanadyum için avantaj ve sınırlamalara sahiptirler.

Örneğin AAS, vanadyumun refrakter karakteri ve girişim problemleri sebebiyle zayıf duyarlık ve düşük atomlaşma verimi gibi sorunlar gösterir. Spektrofotometri basit, ancak kullanılan reaktiflerin seçici olmamasından kaynaklanan problemlere sahiptir. Eğer vanadyum türleri arasında seçimlilik sağlayacak bir reaktif varsa spektrofotometrik vanadyum tayini basit, hızlı ve ucuz bir tekniktir. Bununla beraber spektrofotometrik vanadyum tayininde seçme sınırı en büyük handikaptır. Bu yüzden tayin öncesi vanadyum ve vanadyum türlerinin tayini bir zenginleştirme ve ayırma yöntemine ihtiyaç gösterir.

Çözeltide vanadyum türlerinin seçici analizi için kullanılan yöntemlerin pek çoğu farklı şelatlandırıcı reaktiflerle tepkime sonrası V(IV) ve V(V)'in dengeye dayalı spektrofotometrik analizine dayanır. Bununla birlikte bu denge yöntemleri gerekli duyarlık ve seçicilikten yoksundur. Bu problem vanadyumun katalitik belirlenmesi için kısmen kinetik yöntemlerle giderilmektedir [16].

Toplam vanadyumun belirlenmesi için indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ve atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) gibi aygıtsal teknikler de kullanılmaktadır, ancak nanogram veya daha düşük miktarlar için bu yöntemler sadece ön ayırma ve zenginleştirme sonrası uygulanabilir, ve bu yöntemler ayrıca pahalı aygıtlar gerektirir.

Nötron aktivasyon analizi (NAA) çok duyarlı bir tekniktir, ancak eser miktarlarda vanadyumun belirlenmesi için kullanımı ^{52}V un kısa yarı ömrü ile (3.75 dakika) ve matrikste mevcut ^{24}Na ile ^{52}V 'un aktivitesinin maskelenmesiyle karmaşıklaşır. Son zamanlarda son derece yüksek duyarlık, seçicilik ve düşük seçme sınırından dolayı kinetik yöntemler de geliştirilmiştir.

Eşdeğer duyarlık ve seçme sınırına sahip NAA, ICP-AES, ET-AAS ve ICP-MS gibi birleşik ikili ara yüzey sistemleri yüksek enstrümantasyon maliyeti dahil ön indirgeme, ön yükseltgeme, ön ayırma ve zenginleştirme için çok fazla çözücü ve

reaktif kullanımı gibi zahmetli yöntemleri gerektirir. Ayrıca bu önışlemlerden ileri gelen kirlenme ve girişimler yöntemin etkinliğini ve seçiciliğini zayıflatırlar.

Literatür incelendiğinde son yıllarda özellikle ağır metallerin farklı yükseltgenme basamaklarının tayininin yapıldığı görülmektedir [17-18]. Özellikle sanayi ve endüstrinin sebep olduğu kirliliğin tayininin yapılması, tayin edilen türün cinsi ve miktarı bakımından da yükseltgenme basamaklarının tayininin yapılması önemlidir. Bu nedenle de elementlerin toplam derişiminin yanında farklı yükseltgenme basamakları, farklı toksisitelere sahip olduğu için önemlidir. Bu sebeple de bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır [19].

Ayırma analizdeki son gelişmelere rağmen, kompleks yapılı matrislerde vanadyumun doğrudan belirlenmesi çok zordur. Bu yüzden, ölçüm öncesi sık sık bir ayırma/zenginleştirme gereklidir. Her bir türün ayrılması ve daha sonra doğrudan belirlenmesini gerektiren yöntemler sadece minimal düzeyde örnek önışleme olan gereksinim nedeniyle tercih edilir. Bu faktör özellikle örneğin analize hazırlanması işlemleri vanadyum türlerinin dağılımını önemli oranda etkileyebildiği için önemlidir.

Ayırma sistemleri bellidir, ancak örnek bileşenlerinin iç dönüşümünü engellemek ve örneğin doğru karakterize edilmesinden emin olmak için örneğin hazırlanmasını gerektiren adımlar pH, mobil faz ve ayrılma mekanizması gibi faktörler dikkatli biçimde dikkate alınmalıdır.

Bu çalışmada, zaman alıcı, aşırı çözücü ve reaktif kullanımı ve özenli/disiplinli çalışma gerektiren birleşik ikili sistemler yerine, ön ayırma ve zenginleştirme olmaksızın ekonomik, basit, hızlı, duyarlı ve bağıl olarak da seçici analiz yöntemi geliştirilmiştir.

Vanadyumun belirlenmesi için literatürde spektrofotometrik dedeksiyona dayanan pek çok katalitik yöntem rapor edilmektedir. Bunların pek çoğu Rodamine-B, İndigo Carmine, 1-Naftil kırmızısı, o-fenilendiamin veya kromotropik asit gibi organik maddelerin inorganik bir yükseltgenle yükseltgenmesine ve vanadyumun (V(V) veya V(IV) olarak) katalitik etkisine dayanır. Bu alanda standart bir yöntem olarak su analizine uygulanmış olan gallik asidin asitlendirilmiş peroksidisülfatla V(V)-katalizli yükseltgenmesi örneğidir [20].

1.2. Çalışmanın Amacı

Çalışma, nitel ve nicel vanadyum tayiniyle ilgilidir. Bu araştırmada duyarlık, seçme sınırı ve seçicilik parametreleri birleşik ikili sistemlere eşdeğer hatta daha iyi olan ucuz ve basit donanımlar gerektiren katalitik kinetik spektrofotometrik yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Öncelikle uygun indikatör boyar madde(ler) seçilerek eser/ultra eser düzeylerdeki vanadyumun katalizlediği indikatör tepkime ya da tepkimelerin spektrofotometrik kinetik izlenmesi için için optimum koşullar araştırılmıştır. Bu indikatör tepkime(ler) için optimum koşullar belirlendikten sonra geliştirilen analitik yöntem gerçek örneklerle (yapay örnekler, doğal kaynak suyu ve musluk suyu gibi matriks yapılı su örnekleri) uygulanmıştır.

V(IV) veya V(V)'e seçimli ilgili indikatör tepkimeyi katalizleyen vanadyumun kinetik tayini için duyarlık, seçme sınırı, nicelleştirme sınırı, kalibrasyon derişim aralığı, tekrarlanırlığın bir ölçütü olarak kesinlik, %BSS gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Ayrıca yöntemin analitik doğruluğunu kontrol etmek için uygun standart V(V) veya V(IV) eklenmiş örneklerden geri kazanımlar belirlenmiştir. Girişim yapan (katalitik tepkimeyi yavaşlatan veya hızlandıran türler) türlerin tolere edilebilir sınırları belirlenerek indikatör tepkimenin seçiciliği araştırılmıştır.

Mevcut çalışmanın hedefleri;

(1) Asidik ortamda Coomassia Brilliant Blue R-250'nun BrO_3^- ile olan indikatör tepkimesinin sulu ortamda 552 nm, sulu misel ortamda ise 594 nm'de spektrofotometrik olarak izlemek suretiyle vanadyumun belirlenmesi ve türlenmesi için yeni bir yöntem geliştirmek ve önermek,

(2) Kinetik analiz alanını geliştirmek,

(3) Kinetik analizinin üzerine farklı tipte surfaktanların etkisini incelemek,

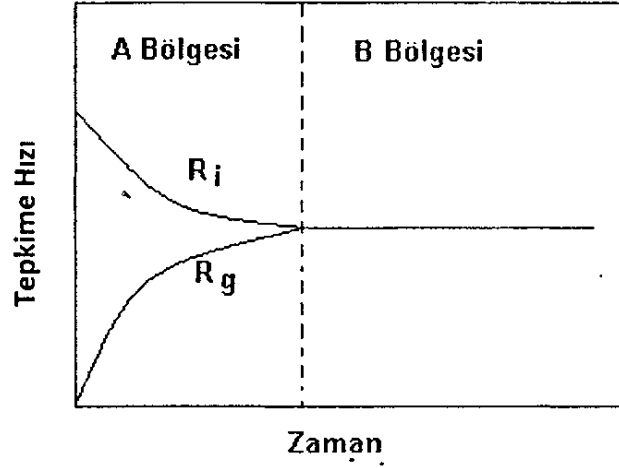
(4) Bilinen derişim oranlarında V(IV) varlığında, V(V)'i kinetik spektrofotometrik olarak belirlemek ve türlendirmek ve son olarak

(5) Geliştirilen kinetik spektrofotometrik yöntemin doğal ve yapay olarak hazırlanan gerçek örneklerle uygulanabilirliğini doğrulamak ve test etmektir

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kinetik Yöntemler

Kimyasal analiz iki ölçüm yaklaşımına dayanır. Tepkime hızı kinetik ve denge bölgeleri modern analitik kimyacıların kullandığı biri birini tamamlayan iki ayrı yaklaşımı yansıtır [21].



Şekil 2.1. Tepkime Hızı-Zaman Grafiği

A bölgesi, kinetik bölge; B bölgesi ise $R_i=R_g$ olduğu yerde termodinamik denge bölgesidir. Termodinamik yaklaşımda sinyal ölçümleri denge halindeki sistemlerde yapılır. Kinetik yaklaşımda ise sinyal ölçümleri dengeye ulaşmakta olan sistemlerde yapılır.

Termodinamik yaklaşım, analitin tepkimesi hariç termodinamik olarak uygun olmayan tüm tepkimeleri uygunlaştırmak için sistemin denge koşullarını değiştirmeyi gerektirir. Kinetik yaklaşım ise istenen türleri tayini için bu bileşenlerinin tepkime hızında yarattığı farktan yararlanır [22].

2.2. Kimyasal Kinetik

Kimyasal kinetik, kimyasal tepkimelerin zamanla ilerleyişini ve ilerleme hızını değiştirme olanaklarını araştıran bilim dalıdır. Tepkimeye giren maddelerin birbirleri ile etkileşerek tepkimeden çıkan maddeleri oluşturabilmeleri için olası yollar ve bu yolların değiştirilmesi için yapılması gereken etkileri kimyasal kinetik inceler. Kimyasal tepkimelerin hızlarının belirlenmesi, kontrol edilmesi ve atomik ya da moleküler düzeydeki tepkime mekanizmasının açıklanması kimyasal kinetiğin ana

konusudur. Bir tepkimenin başlamasından denge konumuna ulaşmasına kadar geçen süre içerisindeki tüm etkileşimler kimyasal kinetik içerisinde incelenir [23].

2.3. Yavaş Tepkimeler

Çözeltide yavaş yürüyen tepkimelerin hızları genellikle basit ve geleneksel yöntemlerle incelenebilir. Tepkenler bir kaptaki karıştırılır. Tepkimenin ilerleyişi karışımın bir kısmını titre etmekle veya belli zamanlarda absorbans, voltametik difüzyon akımı gibi çözeltinin bir fiziksel özelliğini ölçmekle izlenir. Bu yöntemde bileşenlerin karışma hızı, yarı ömür yanında ihmal edilebilir olmalıdır. Karışma bir manyetik karıştırıcı gibi basit karıştırma aygıtlarıyla sağlanmaktaysa, karışma birkaç saniyede meydana gelir, 10 saniyeden daha küçük yarı ömürlü tepkimelerin hızını bu yolla kabul edilebilir bir doğrulukla ölçmek zordur. Diğer taraftan bir saatlik yarı ömre sahip tepkimelerin kinetiği belirlenebilir, ama bu tür belirlemeler uzun zaman alır; bu yüzden bu tepkimeler analitik amaçlar için arzu edilmezler. Rutin analiz için iki saat, kabul edilebilir zaman olarak değerlendirilir.

Tepkime iki saatten daha fazla veya 10 saniyeden daha kısa sürede tamamlanıyorsa, yarı ömrü bu aralığa çekmek için birkaç teknik kullanılabilir. Bunlar:

- Tepkime sisteminin sıcaklığını değiştirmek.
- Tepkenlerin derişimini değiştirmektir.

Her iki teknikte çözücü ortamını veya çözeltinin iyonik kuvvetini değiştirmekle mümkündür. 10 saniye veya daha kısa sürede tamamlanan tepkimeler için, durdurulmuş-akımla karıştırma tekniği basit aygıtsal sistemlere uyumlu olmamasına rağmen cazip bir alternatiftir [22].

2.4. Hızlı Tepkimeler

Tepkime hızının ölçülmesinde yeterli doğruluk sağlayabilmek koşuluyla, birçok kinetik yöntem hızlı tepkimelere de uygulanabilir. Son yıllarda hızlı tepkimeleri ölçmek için kullanılan özel teknikler daha da doğru sonuçlar vermektedir ve bunların pratik analitik uygulamaları bugün yapılmaktadır.

Hızlı tepkimeleri incelemek için deneysel yöntemler dört grupta incelenebilir. Karıştırma, kesikli, periyodik ve sürekli. Bu tekniklerin her biriyle ölçülebilen

tepkime hızlarının tahmini üst sınırı, karıştırma zamanına veya kesikli ve periyodik ölçüm yöntemlerinde sistemi uygun bir dengelenmemiş duruma getirmek için gerekli yer değiştirme zamanına bağlıdır.

Kinetik çalışmalarda ve hızlı tepkimelerin analitik uygulamalarında çok yaygın biçimde kullanılan deneysel yöntemlerden karıştırma yöntemleri başlangıçta ayrı olan tepkenlerin hızla karıştırılmasını gerektirir. Bunlar önceden saptanmış dengeyi değiştirmeye dayanmayan tek yöntem olduğu için, analizcilerin özel ilgisini çekmektedir. Bundan dolayı, bu koşullar altında kısmen tersinmez olan tepkimeler incelenebilir; bunun nedeni karıştırma yöntemlerinin aynı zamanda sözde-birinci dereceden tepkimelere dönüştürülebilir en iyi yöntem olmalarıdır [24].

2.5. Tepkime türleri

Homojen tepkimeler iki sınıfa ayrılabilirler; 1. Sıradan (olağan) katalitik tepkimeler, 2. Landolt tepkimeleri

2.5.1. Olağan Katalitik Tepkimeler

Bu grup tepkimeler redoks, kemilüminesans, bozunma ve kompleks oluşumu tepkimeleri olarak dört gruba ayrılabilirler.

2.5.1.1. Redoks Tepkimeleri

Bu tip tepkimeler en yaygın indikatör tepkimelerdir ve hidrojen peroksit, oksijen, NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ gibi yükseltgen yada kalay(II), arsenik(III), I^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (inorganik indirgenler) ile askorbik asit, hidrazin, hidroksilamin, aminler, fenoller ve azo boyaları (organik indirgenler) gibi indirgen reaktifler kullanılır. s- ve p-orbitallerinden elektron geçişi genellikle yavaştır ve indikatör tepkime için uygundur. Katalizörler genellikle boş d orbitallerine sahip metal iyonlarıdır ve indikatör boyada yer alan diğer reaktiflerden biri ile koordinasyon bileşiği oluştururlar. Katalizörler özellikle aşağıdaki geçiş metalleridir.

1. Metal (IV) (zirkonyum ve toryum)
2. Metal (V) (niyobyum, tantal, vanadyum)
3. Metal (VI) (molibden, tungsten)
4. Metal (II) ve (III) (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

5. Platin ve benzer metaller (platin, osmiyum, kurşun, rutenyum, rodyum, iridyum, gümüş)

2.5.1.2. Kemilüminesans Tepkimeleri

Bu tip tepkimeler genellikle redoks tepkimelerdir. Bu tip tepkimelerde katalizör açığa çıkan ışıma enerjisini değiştirmektedir.

2.5.1.3. Bozunma ve Kompleksleşme Tepkimeleri

Parçalanma, hidroliz, ligant değişimi ya da kompleks oluşumu tepkimeleri ile geliştirilen kinetik katalitik yöntemler geçiş metalleri dışındaki toprak alkali metaller gibi türleri, amonyak ve diğer türlerin belirlenmesinde oldukça geniş bir alan tutmaktadır.

2.5.2. Landolth Tepkimeleri

Bazı katalitik tepkimelerde, indüksiyon periyodu denilen ve son reaktifin eklenmesi ile tepkime ürünlerinin görülmesi arasında, tepkimenin ilerliyormuş gibi görüldüğü bir süre vardır. Bu olgu ilk kez, Landolth tarafından asidik ortamda sülfür ile iyodat arasındaki tepkimede fark edilmiştir. Landolth etkisi denilen bu etki çeşitli yükseltgenme basamağına sahip halojenlerin redoks tepkimelerinde görülür.

2.6. Tepkime Hızı ve Tepkime Derecesi

Tepkimeye giren maddelerden birinin derişiminin birim zamanda ki azalmasına tepkime hızı denir. Tepkime başlamasından t zaman sonra tepkimeye giren A maddesinin derişimi [A] ise tepkime hızı;

$$\text{Tepkime hızı} = -d[A]/dt \quad (2.1)$$

Tepkimeye giren maddenin derişimi azaldığı için (-) işareti konulur. Eğer tepkime hızı ürüne göre yazılacak olursa t zaman sonra oluşacak ürün derişimi [P] ise;

$$\text{Tepkime hızı} = +d[P]/dt$$

$aA \rightarrow bB + cC$ gibi bir tepkime için

$$\text{Hız} = -1/a d[A]/dt = 1/b d[B]/dt = 1/c d[C]/dt \quad (2.2)$$

Bir kimyasal tepkime, bazı basamaklardan geçerek oluşuyorsa tepkimenin hızı bu basamaklardan en yavaş olanına hızına eşit olacaktır.

Çoğu tepkimenin hızı zamanla değişir. Başlangıçta tepkenlerin derişimleri en yüksek seviyesinde olduğundan, tepkime en yüksek hızda gerçekleşir. Zaman içerisinde tepkenler harcandığından ve ürünler oluştuğundan, ileriki tepkime yavaşlar, geri tepkime hızlanır (tersinir tepkimeler için). Sonunda ya tepkime dengeye ulaşır, ya da tamamlanır ve hız sıfır değerini alır. Dengeye, ileri tepkimenin hızı geri tepkimenin hızına eşittir ve bundan sonra derişimlerde net derişim gözlenmez.

Çoğu durumda tepkime hızı, hız yasası olarak bilinen basit eşitliğe uymaktadır. Bir hız yasası tepkime hızını, hız sabiti k ve tepkimeye katılan maddelerin farklı kuvvetlerde yükseltelen derişimlerinin bir ürünü olarak ifade edilir:

$$\text{Hız} = v = k [A]^m [B]^n \quad (2.3)$$

Hızlı bir tepkimenin k değeri de yüksektir. Bir tepkime ilerledikçe, hızı tepkime yasasına göre, derişime bağlı olarak değişir ancak k değeri değişmez, sabittir. Hız sabiti k sıcaklığa bağlıdır, ancak derişimden bağımsızdır.

Bir tepkimenin toplam derecesi, hız yasasındaki (eşitlik 2.3) üslerin toplamına eşittir. Tepkimenin A'ya göre derecesi $[A]$ 'nın hız yasasındaki üssü, aynı şekilde B'ye göre $[B]$ 'nin üssüdür ve diğer maddeler için de bu şekilde devam eder. Eğer bir maddenin derişimi hız yasasında ifade edilmemişse, tepkime bu maddeye göre sıfıncı derecedendir.

Sözde (pseudo) dereceden tepkimelerde tepkime kinetiğini basitleştirmek için, tepkimenin daha düşük dereceli tepkimeler gibi davranmaları sağlanır. Örneğin tepkenlerden birinin derişimi sabit tutularak, birinci derecedenmiş gibi davranması sağlanan ikinci dereceden tepkimelere yalancı birinci dereceden tepkimeler denir.

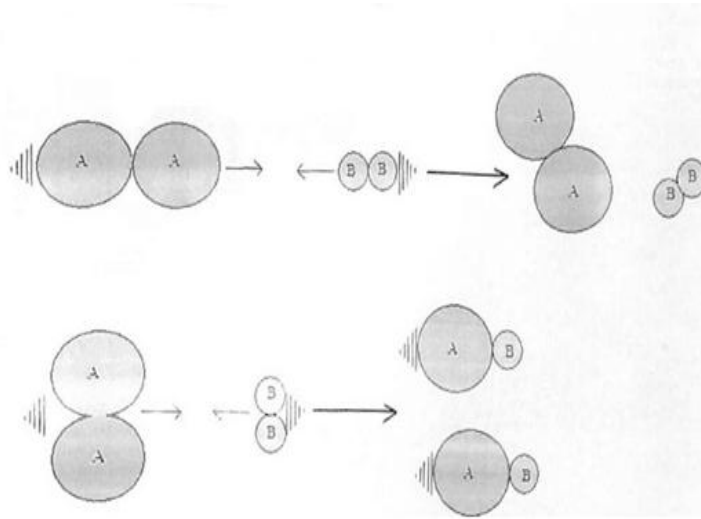
Kimyasal tepkime hızları çok geniş bir aralığı kapsar. Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir bazla nötralleşmesi gibi tepkimeler o kadar hızlıdır ki anlık olarak dengeye erişme söz konusudur; buna karşın oda sıcaklığında hidrojen ve oksijen arasındaki katalizlenmemiş tepkime gibi diğer tepkimeler ancak dedekte edilebilir hızdadır.

Bir türün başlangıç derişimini kinetik yöntemlerle belirlemek için, kimyasal tepkimenin hızı zamanın fonksiyonu olarak tepkinlerden veya ürünlerden birinin

derişimini izlemekle ölçülmelidir. Bunun için kimyasal yöntemler (titrasyon) veya fiziksel yöntemler (spektrofotometri veya iletkenlik) kullanılabilir. Kimyasal yöntemler kullanılacaksa, söndürme işlemleriyle yavaşlatılmalıdır. Tepkime hızının sürekli ölçümü, fiziksel yöntemlerle mümkün, kimyasal yöntemlerle ise mümkün değildir. Gözlenebilir tepkime hızları sadece aygıtların yanıt süreleri ile sınırlıdır. Yaklaşık 10 saniyeden daha büyük yarı ömürlü tepkimeler yavaş, 10 saniyeden daha küçük yarı ömürlü tepkimeler ise hızlı olarak değerlendirilir [25].

2.7. Molekül Çarpışmaları ve Tepkime Hızı

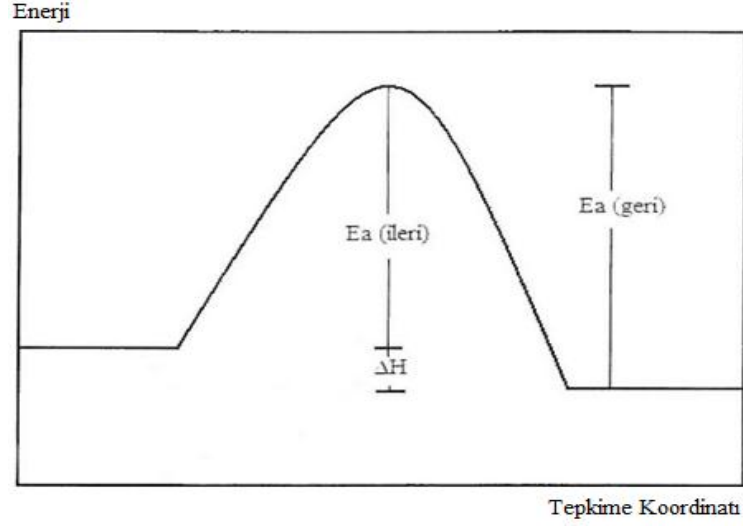
Moleküller arasındaki tepkimenin yürümesi için moleküller arasında çarpışma olması gerekmektedir. Moleküller arasındaki her çarpışma Şekil 2.2’de görüldüğü gibi tepkime ile sonuçlanmaz. Moleküller arasında birim zamandaki toplam çarpışma sayısı denel olarak belirlenen tepkime hızı ile kıyaslanırsa genellikle toplam çarpışma sayısının küçük bir kesrinin tepkimesi ile sonuçlanan etkin çarpışma olduğu anlaşılır



Şekil 2. 2. Moleküller arası çarpışma

Çarpışmaların etkin olması için üç koşulun sağlanması gerekir: (1) moleküller tepkime vermeye uygun geometride çarpışmalıdır (Şekil 2.2). (2) Çarpışmanın molekül içindeki atomların yer değiştirmesine yol açacak enerji ile olmalıdır (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3). (3) Çarpışan moleküllerde atomlar arasında elektronların transferi

ya da ortak kullanılması sonunda kararlı yeni moleküller ya da kararlı ara ürünler oluşmalıdır. Aktifleşmiş kompleksin potansiyel enerjisi ile tepkimeye giren moleküllerin potansiyel enerjisi arasındaki fark E_a ile simgelenir ve etkinleşme enerjisi adını alır.



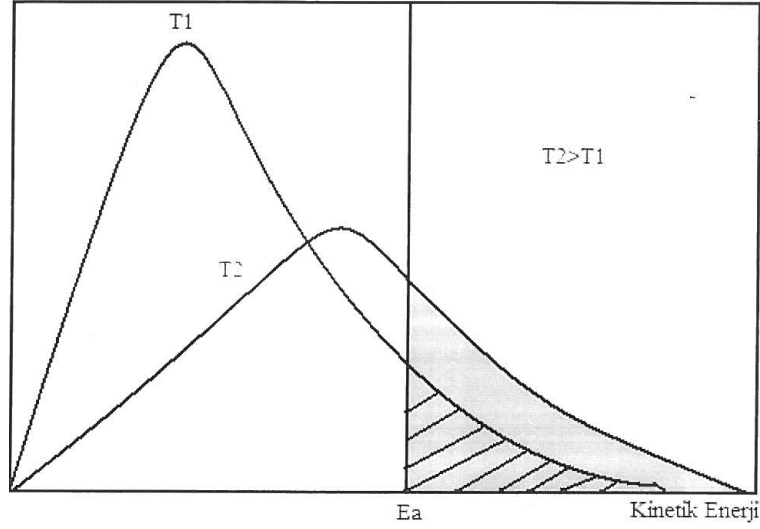
Şekil 2. 3. Isı veren (ekzotermik) bir tepkimenin enerji diyagramı

Çoğu tepkimeler bir kaç basamak üzerinden yürür ve bu basamaklar için yazılan tepkime denklemlerinin toplamı asıl tepkimenin denklemini verir. Bir tepkimenin, basamaklara ayrılıp ve bu basamakların denklemleri yazılarak açıklanmasına tepkime mekanizmasının aydınlatılması denir.

2.8. Sıcaklık ve Tepkime Hızı

Isı veren ve alan tüm tepkimelerin hızı sıcaklık yükseldikçe artar. Sıcaklığın yükselmesi ile (Şekil 2.4) hızlanan moleküller birim zamanda daha çok sayıda çarpışacaklardır. Sıcaklık yükselmesi ile artan birim zamandaki toplam çarpışma sayısı içinde, etkin çarpışma kesrinin de çok yükseldiğini göstermektedir.

Tepkimeye giren moleküllerin etkin çarpışmaları ile aktifleşmiş (etkinleşmiş) kompleks adı verilen kararsız bir ara ürün oluşur.



Şekil 2.4. Aynı maddenin iki farklı sıcaklıkta molekülleri arasındaki enerji dağılımı.

Bir kimyasal tepkimenin hız sabiti k ve sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğiyle

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = -\frac{E}{RT^2} \quad (2.4)$$

veya bunun integraliyle verilir.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2.5)$$

Burada

E_a : tepkimenin aktifleşme enerjisi,

R : evrensel gaz sabiti,

A : frekans faktörüdür.

Eğer Arrhenius denkleminin doğal logaritması alınırsa,

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

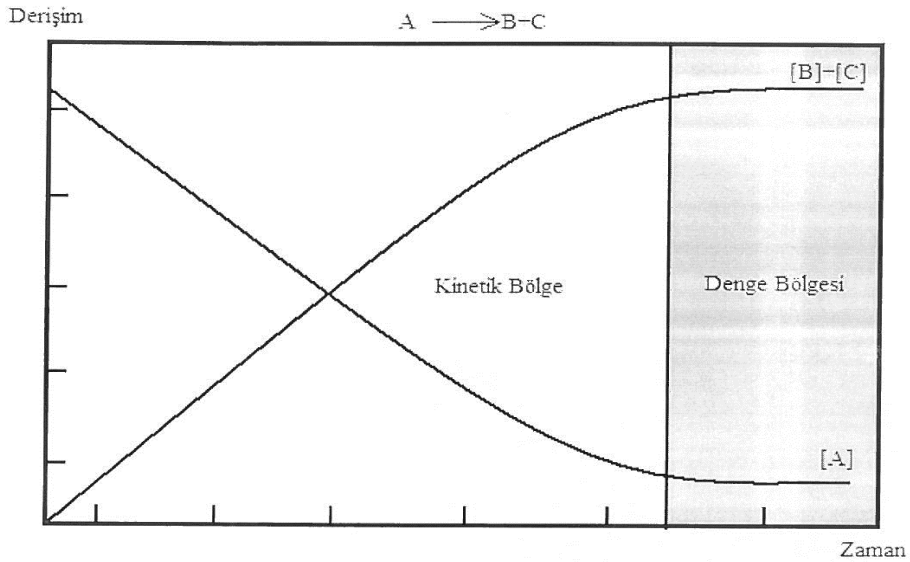
şekline dönüşür.

Denel verilerden $\ln k - 1/T$ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğimi $-E_a/R$, kesimi ise $\ln A$ 'yı verecektir.

Pek çok homojen tepkime için, hız sabiti sıcaklıktaki her bir 10°C 'lik artış için iki veya üç kat artar. Oda sıcaklığında hızlı yürüyen tepkimeler 'geleneksel' fiziksel veya kimyasal yöntemlerle ölçülebilecek biçimde soğutmakla yavaşlatılabilir. Diğer taraftan, yavaş tepkimeler de sıcaklık yükseltilecek hızlandırılabilir [24].

2.9. Derişimler ve Tepkime Hızı

Tepkime hızı genellikle tepkimeye giren maddelerin derişimine bağlıdır. Tepkimeye giren maddelerin derişimleri yükseltildiğinde, belirli bir hacimde daha çok molekül olacak, birim zamandaki toplam çarpışmaların sayısı artacak ve bu sonuçlarda tepkime hızının artmasına yol açacaktır. Şekil 2.5’de tamamlanmaya giden bir tepkimedeki derişimlerin tepkime süresi ile değişimi gösterilmektedir. Bir kimyasal tepkime için genellikle denel yoldan belirlenen tepkime hızları, tepkime giren maddelerin derişimlerine bağlı olan bir matematiksel bağıntı şeklinde yazılabilir. Bu bağıntılara hız denklemleri adı verilir. Bir tepkimenin kimyasal denklemi, yalnızca tepkimeye giren ve çıkan maddeleri stokiyometrik olarak içerir. Oysa bazı tepkimeler farklı basamaklardan oluşan bir mekanizma ile olmaktadır. Her bir basamak, tepkimeye giren ve çıkan maddeleri derişimine bağlı olarak yavaş ya da hızlı olarak yürümektedir. Bundan dolayı hız denklemleri, tepkimenin katsayıları denkleştirilmiş stokiyometrik denklemlerine göre doğrudan yazılamazlar ve ancak deneyle belirlenebilirler.



Şekil 2.5. Tamamlanmaya giden bir tepkimenin bileşen derişimlerinin zamana göre değişim

Denel yoldan belirlenen hız denklemi genellikle en yavaş yürüyen basamak için yazılan hız denkleminin aynıdır. Farklı basamaklardan oluşan bir tepkimede en yavaş yürüyen basamak hız belirleyici basamak olarak adlandırılır.

Çok hızlı tepkimelerin hızı, derişimdeki küçük değişimleri ölçebilecek duyarlıkta yöntemler varsa düşük derişimler de bileşikleri ölçmek için kullanılabilir.

Yüksek derişimlerde tepkenler kullanıldığında, aktivite katsayılarındaki değişimler başlangıç derişiminin hesaplanmasını engeller. Buna rağmen tepkimeleri hızlandırmak için yüksek derişimler kullanılmak zorundadır.

2.10. Çözücü veya İyonik Kuvvetin Değiştirilmesi

Tepkime hızı, çözücü ya da çözücünün iyonik kuvveti değiştirilerek denetlenebilir; ilkinde yeni ve dielektrik sabiti farklı bir çözücü kullanılması gerekirken, ikinci durumda çözeltiliye inert elektrolitler katılır. Dielektrik sabiti artışıyla, (a) aynı yüklü iki iyon arasındaki bir tepkimenin hızı artar, (b) karşıt yüklü iki iyon arasındaki tepkimenin hızı azalır, (c) polar bir ürün oluşturan iki nötral tür arasındaki bir tepkimenin hızı artar ve bir iyon ve nötral molekül arasındaki tepkimenin hızı önemli oranda değişmez. Ortamın iyonik kuvvetinin artışıyla, (a) aynı yüklü iki iyon arasındaki tepkimenin hızı artar, (b) karşıt yüklü iki iyon arasındaki tepkimenin hızı azalır, (c) polar bir ürün oluşturan iki nötral tür arasındaki tepkimenin hızı sadece çok az değişir ve (d) bir iyon ve bir nötral molekül arasındaki tepkimenin hızı sadece çok az değişir [26].

2.11. Kinetik Yöntemler

Kimyasal tepkime hızlarının direkt ya da dolaylı olarak ölçümlerine dayanan yöntemlere kinetik yöntemler ya da tepkime hızı yöntemleri denir. Kinetik analiz yöntemleri

1. Saflığı yüksek örneklerde ve çevresel örneklerde nanogram ya da daha düşük derişimlerde bulunan analitlerin belirlenmesine doğan ihtiyacın artması,
2. Tepkime mekanizmaları hakkında bilgi birikiminin artması,
3. Özellikle cihazların bilgisayarla kontrol edilebilir hale gelmesi ve otomasyon ile önemli oranda gelişmiştir.

Kinetik yöntemler değişik kriterlere göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Sınıflandırma yöntemlerinden biri katalitik ve katalitik olmayan yöntemler şeklinde iken bir diğeri ise tekli ve çoklu bileşenlerin belirlendiği yöntemler olarak ayrılır.

Çizelge 1.2'de katalitik ve katalitik olmayan yöntemlerin sınıflandırılması verilmiştir [27]. Bunlardan katalitik yöntemler tezin kapsamı içerisinde olduğu daha için ayrıntılı olarak diğerleri için sınıflandırma ile getirilecektir

2.11.1. Katalitik Yöntemler

Yüksek seçicilik ve duyarlılığından dolayı katalitik yöntemler katalitik olmayan yöntemlere göre daha sık kullanılırlar.

Metaller, melal olmayan türler ve bazı organik türler yavaş yürüyen tepkimeleri hızlandırır. Eğer tepkime hızındaki artış katalizör miktarı ile doğru orantılı ise bu tepkime katalizörün nicel tayini için katalitik bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu tip yöntemler, katalizörler tepkime boyunca döngüsel olarak tepkimede yer alıp tükenmediklerinden oldukça duyarlıdır.

Katalizörler bir tepkimenin denge durumunu değiştirmeden tepkimenin aktivasyon enerjisini düşüren maddeler olarak tanımlanır. Analiz edilecek türün katalizör olarak kullanıldığı tepkimeler indikatör tepkime olarak adlandırılır. Aynı zamanda indikatör tepkimeler tepkime hızının anlık olarak deneysel yöntemle belirlenebildiği tepkimelerdir. Literatürde 50 element ve yüksek sayıda organik türün belirlenebildiği 400'den fazla indikatör tepkime tanımlanmıştır. Katalitik tepkimenin analitik amaçlı kullanılabilmesi için boş indikatör tepkimenin katalizörlü tepkimeye göre çok yavaş gerçekleşmesi gerekir.

Bir tepkimenin indikatör olarak kullanılabilmesi için şu şartlar sağlanması gereklidir:

1. Tepkime hızı belirli sınırlar içerisinde olmalıdır, çok hızlı ve çok yavaş tepkimeler analitik amaçlı kullanabilmek için güvenilir değildir.
2. İndikatör maddenin derişimi basit ve hızlı bir yöntemle ölçülebilmelidir.
3. İndikatör maddenin derişimi tepkime sırasında çok keskin değişmemelidir.

Bu nedenle genel bir kural olarak, katalizör hariç, diğer reaktifler aşırı miktarlarda kullanılırlar [28].

Çizelge 2.1. Kinetik Analiz Yöntemlerin Sınıflandırılması

A. Kullanılan Tepkimelerin Kimyasına Dayanan Sınıflandırma Homojen Sistemler

A1. Katalitik yöntemler

Çözünür enzim sistemlerini kullanan enzimatik yöntemler.

Enzimatik olmayan yöntemler (esas olarak redoks tepkimelerinin geçiş metal iyonlarıyla katalizi)

A2. Katalizlenmemiş-tepkime hızı yöntemleri

Tek bileşenli belirlemeler.

Çok bileşenli belirlemeler (Diferansiyel tepkime-hızı yöntemleri)

A3. Kimyasal ışımaya dayanan yöntemler Heterojen Sistemler

A4. Elektrot tepkimelerine dayanan kinetik yöntemler

A5. Tutuklanmış-enzim sistemlerini kullanan enzimatik yöntemler

B. Tepken Çözeltilerini Karıştırma Yöntemlerine Dayanan Sınıflandırma

B1. Gruplama yöntemleri (farklı örnekleme)

B2. Durdurulmuş-akım yöntemleri

B3. Sürekli-akımla karıştırma yöntemleri

B4. Katalitik titrasyonlar ve katalitik dönüm noktası dedeksiyonu

B5. Santrifüjlemeyle (merkezkaç kuvvetiyle) karıştırma

C. Ölçüm Yaklaşımına Dayanan Sınıflandırma

C1. Başlangıç hız yöntemi (sabitlenmiş ve değişken-zaman yöntemleri)

C2. İntegral yöntemleri (sabitlenmiş ve değişken-zaman yöntemleri)

C3. Türev yöntemleri

C4. Kinetik eğrilere dayanan yöntemler (tanjant yöntemi)

C5. Çok noktalı yöntemler (delta ve regresyon yöntemleri)

C6. İndüksiyon zamanının uzunluğunun ölçümüne dayanan yöntemler

2.12. Deneysel Tepkime Hız Ölçüm Yöntemleri

Katalizörlerin ve diğer reaktiflerin derişimini belirlemek için, indikatör tepkimenin hızını bilmek gereklidir.

Burada tepkime hızlarının ölçümünde kullanılacak deneysel analiz yöntemleri ve bunların uygulamaları gösterilecektir. Potansiyometrik analiz yönteminde, elektrotun özellikleriyle ilgili temel bilgilere olduğu kadar, tepkimenin stokiyometrisi, tepkime hızının tepkenlerin derişimine, sıcaklığa, yabancı tuzların ve diğer faktörlere bağımlılığı gibi indikatör tepkimeyle ilgili ayrıntılı bilgilere de öncelik verilmelidir.

Tepkimenin kinetiğini ölçmek ve hızını belirlemek için tepkenlerden veya tepkime ürünlerinden en az birinin derişiminin zamanla değişimini incelemek gereklidir.

Bir maddenin derişimini veya onunla doğrusal ilişkili sinyal ölçmek için kimyasal veya fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılabilir.

Kimyasal analiz yöntemleri yavaş tepkimeleri incelemek için kullanılabilir. Çok hızlı yürüyen tepkimeleri incelemek için bunları aşağıdaki yöntemlerden biri ile durdurmak/yavaşlatmak gereklidir:

- (1) Tepkime karışımını hızlı bir biçimde çok soğuk bir çözücüye koymak suretiyle birdenbire soğutulması,
- (2) Katalizörle kararlı bir bileşik oluşturan inhibitör ilave edilmesi
- (3) Tepkenlerden biriyle doğrudan doğruya birlesen bir maddenin ilave edilmesi
- (4) Bir asit veya alkali ilave edilmek suretiyle çözeltinin pH'ında ani bir değişim oluşturulması.

Tepkime benzer bir yöntemle durdurulduktan sonra, tepkime karışımı analiz edilir. Kimyasal analiz yöntemlerinin asıl gücü, tepkenlerin veya tepkime ürünlerinin mutlak derişimlerinin doğrudan ölçme olasılığında yatar.

Bu yöntemlerin dezavantajı, bu yöntemle derişimin sürekli ölçümünün ve ölçüm süresini kısaltma olanağının bulunmamasıdır.

Fiziko-kimyasal analiz yöntemlerinin kullanımıyla, çözeltideki analitik türün derişimiyle doğrusal ilişkili bir fiziksel özelliğinin (çözeltinin absorbansı, kırma indisi, elektriksel iletkenliği ve difüzyon akımı gibi) zamanla değişimi ölçülebilir.

Bu analiz yöntemlerinin avantajı, belirlemenin hızlı olması ve sistemdeki dengeyi bozmaksızın ve ölçüm molası vermeden, kesintisiz tepkime kabında ölçüm olanağının olmasıdır. Birçok durumlarda, bu yöntemler sınırsız sayıda veri noktasına sahip analizcinin verileri doğrudan ve hatta otomatik olarak kaydetmesine ya da atılacak veri noktalarının veri yığımından atılmasına yardımcı istatistiksel test olanakları sunabilirler [28].

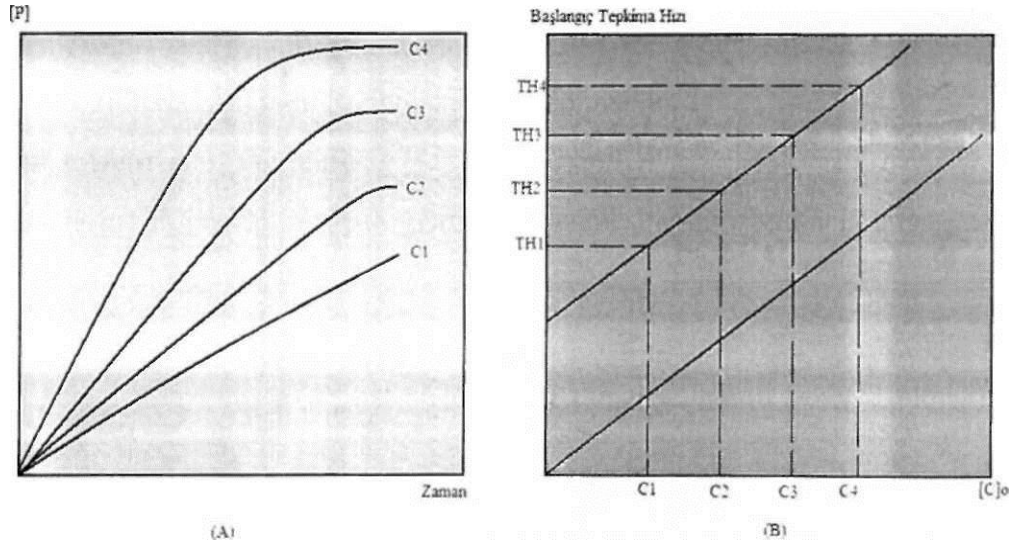
Genel koşullar: Çözeltide analiz edilecek maddenin miktarını kinetik analiz yöntemleriyle belirlemek için, indikatör tepkimemin hızını veya bazı durumlarda indikatör tepkimenin indüksiyon periyodunun uzunluğunu ölçmek gereklidir. Maddelerden birinin (indikatör maddenin) derişimi tepkime süresince değişir; geri kalan maddelerin derişimleri ya değişmez (katalizör gibi) ya da ihmal edilebilir bir ölçüde değişir. İkinci koşulu sağlamak için tepkimeye katılan tüm maddelerin derişimi indikatör maddenin derişiminden önemli oranda daha büyük olmalıdır. Belirlenecek maddenin (katalizör) derişimi de ölçüm süresince yaklaşık olarak sabit tutulmalıdır.

2.12.1. Başlangıç Hızı Yöntemi

Hız verileri, toplam tepkimenin sadece ilk % 1-2'lik kısmının tamamlanması süresince alınmaktaysa o zaman A ve R'nin derişimlerinin hemen hemen değişmeden kaldığı varsayılır ve pratik olarak başlangıç derişimlerine (sırasıyla $[A]_0$ ve $[R]_0$) eşit olur ve ürünün derişimi sadece ihmal edilebilir. Bir miktarı oluştuğu için, tersinir tepkime önemsenmeyebilir.

$$V_0 = d[A] / dt = \tan a = k [C]_0 + k_1 \quad (2.7)$$

Ölçülen değer $[P]$ 'nin zamanın fonksiyonu olarak doğrusal olması bu yöntemin temel ilkesidir (Şekil 2.6.A). Farklı katalizör derişimleri için derişim-hız grafikleri ise (Şekil 2.6.B)'de verilmiştir. Katalizörsüz tepkimenin ihmal edilebilir olmasına bağlı olarak orijinden geçen ya da Y eksenini başka bir noktadan kesen bir doğrudur.



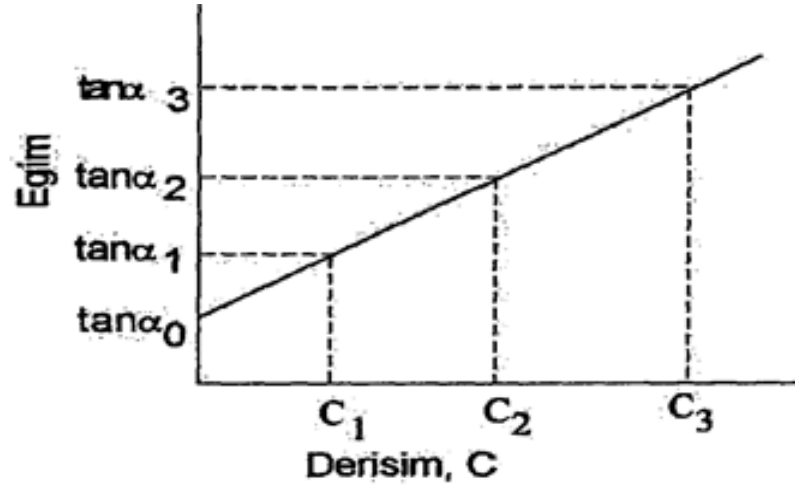
Şekil 2.6. Başlangıç hızı yöntemi, (A) Zamana karşı derişim (B) Başlangıç derişimine karşı başlangıç hızı grafiği

2.12.2. Tanjant Yöntemi

Tanjant yönteminin diferansiyel modifikasyonunda, belirli bir zaman aralığında oluşan maddelerden birinin derişimi veya derişimle orantılı bir niceliği ölçülür ve zamana karşı grafiğe geçirilir.

Belirlenecek madde bir katalizör ise, o zaman katalizör yokluğunda zamanla x'in derişimindeki değişimi ifade eden doğrusal bir eğriyi de deneysel olarak elde etmek gerekecektir. O zaman sinyalin zamanla doğrusal değiştii aralıkta elde edilen doğruların eğimleri belirlenir ve zamana karşı derişimin veya derişimle doğrusal değişen herhangi bir niceliğin grafiği çizilir (Şekil 2.7).

Bu yöntemin temeli; İki özdeş kapta aynı hacimli aynı çözeltinin iki ayrı serisi hazırlanır; çözeltileri eş sıcaklığa ayarlama sonrası özdeş bir Δt zaman aralığı için çalkalanır ve gözlenirler. Kapların birindeki tepkime diğerinden daha erken baslar ve bu yüzden açığa çıkmakta olan X maddesinin derişimi iki ayrı kapta X kadarlık bir farkla değişir. Eğer X maddesi renkli ise, iki çözeltinin absorbensları A ve $(A+\Delta A)$ 'ya eşit olacaktır. Eğer bu çözeltileri içeren küvetleri spektrofotometreye koyarsak, aygıt skalası üzerinden ΔA 'lık absorbens değerini/farkını her zaman rahatlıkla okuyabiliriz.



Şekil 2.7. Tanjant Yöntemi le Tepkenlerin Derişiminin Belirlenmesi İçin Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

Δt 'lik sabit bir zaman aralığı için, ΔA 'nın büyüklüğü türevle (uygun doğrunun eğimiyle) orantılıdır. Dolayısıyla tepkime hızıyla orantılıdır. Bu durumda, sadece derişime karşı ΔA 'nın grafiğe geçirildiği gibi bir kalibrasyon eğrisine gereksinim vardır.

Tanjant yönteminde bir dizi deneysel ölçüm kullanıldığı için, sonuçları çok etkileyen bir kaba hatanın meydana gelme olasılığı küçüktür ve tayinin doğruluğu diğer yöntemlerin hepsinin doğruluğundan daha büyüktür [28].

2.12.3. Sabitlenmiş-Derişim Yöntemi

Sabitlenmiş-derişim yönteminin kullanımında tepkenlerden birinin derişiminin önceden belirlenmiş bir değere erişmesi için gereken zaman ölçülür. Analiz edilen maddenin derişimi ile zaman arasında ters orantılı özgül bir ilişki vardır.

Eğer bu süreden sonra tepkimenin gerçekleşme boyutu, bağıl olarak küçük (tepkimeye giren başlangıç maddelerinden birinin %10'undan daha az) ise, o zaman belirlenecek maddenin derişimi

$$C = \left(\frac{x_t}{K\alpha} \right) \frac{1}{t} \quad (2.8)$$

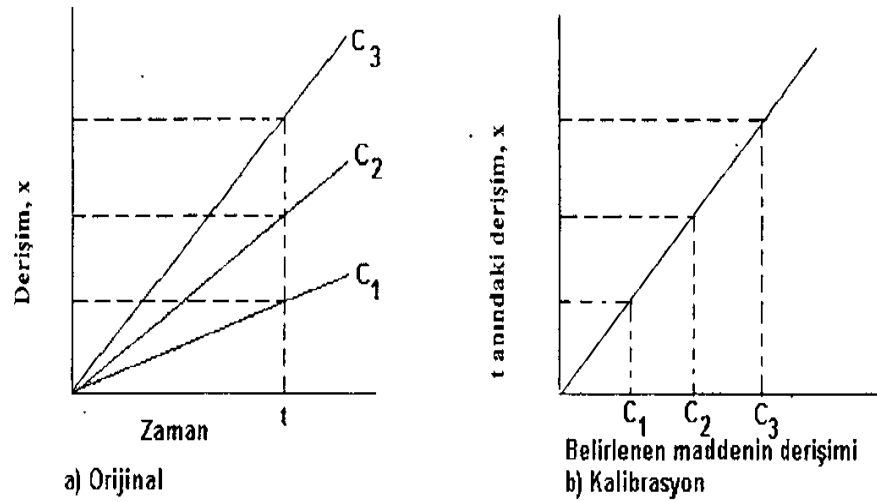
eşitliğinden hesaplanır.

Burada $X_t = X$ maddesinin (genellikle indikatör madde) önceden belirlenen sabit derişimidir. X_t niceliği yerine, bununla doğrusal olarak ilişkili olan herhangi bir fiziksel niceliğin (sinyal) değerini de belirlemek mümkündür. Burada a, A maddesinin başlangıç derişimi; C, belirlenecek maddenin (katalizör) derişimi, K olağan katalizlenmiş tepkimenin hız sabitidir.

Sabitlenmiş-derişim yönteminde, A veya X maddesinin önceden belirlenen bir derişime erişmek için gerekli olan zamanın tersi olan nicelik ve deneysel olarak belirlenen derişim arasında her zaman doğrusal bir ilişki vardır.

Bundan dolayı bu yöntemde kalibrasyon eğrisi, seçilen kinetik yöntemin modifikasyonundan (diferansiyel ya da integral) bağımsız, aynı koordinatlara sahiptir. Bir ekseninde belirlenen derişim, diğerinde ise X maddesinin önceden belirlenen derişimine erişmek için gerekli olan zamanın tersi grafiğe geçirilir (Şekil 2.8).

Bu yöntem, katalitik tepkimeye paralel eş zamanlı olarak sıradan katalizlenmemiş bir tepkimenin meydana gelmemesi varsayımını kullanır.



Şekil 2.8. Sabitlenmiş Derişim Yöntemi ile Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.

Fotometrenin kuvvetlerinden birine indikatör maddeyi ve incelenen katalizörü içeren bir çözeltiyi ve diğerine katalizörsüz çözeltiyi ve diğerine katalizörsüz çözeltiyi koyarak fark değerleri otomatik olarak bulunabilir.

Sabitlenmiş-derişim yöntemi, ölçüm ve ölçüm verilerini değerlendirme bakımından tanjant yönteminden daha basittir; ancak daha az doğru sonuçlar verir ve yöntemin kendisi evrensel olarak daha az uygulama olanağı bulur [28].

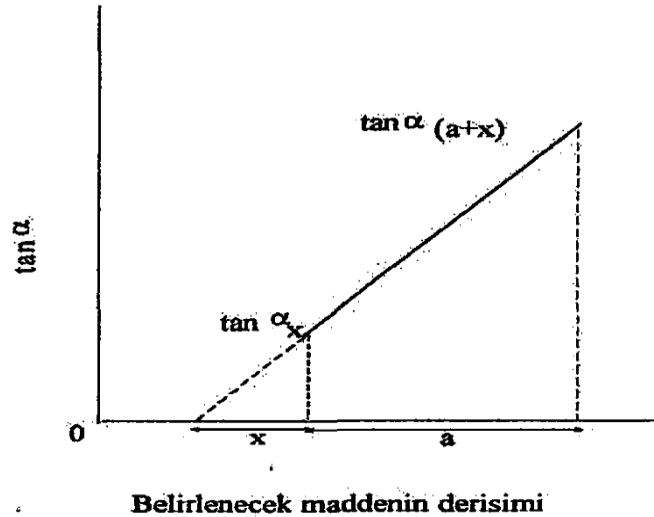
2.12.4. Standart Ekleme Yöntemi

Bir kimyasal tepkimenin hızı birçok faktöre bağlıdır; bunların bazılarını hesaplamak ve dolayısıyla iyi bir tekrarlanırlık elde etmek bazen zordur. Bu güçlüğü aşmak için standart ekleme yöntemine başvurulur.

Bu yöntemin esası, indikatör tepkimenin hızının biri analiz edilecek çözeltilde ve diğeri analiz edilecek elementin belli bir miktarının ilave edildiği benzer bir çözeltilde olmak üzere iki defa belirlenmesine dayanır.

Sonuç olarak birinde derişim C' 'ye ve diğesinde C_0 eklenen elementin derişimi olmak üzere $C+C_0$ 'a eşittir.

Standart ekleme yöntemi, katalizlenmemiş tepkime hızının katalitik tepkimenin hızına göre ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu durumlarda kullanılır. C 'nin değeri, incelenen yöntemlerden herhangi biriyle bulunabilir.



Şekil 2.9. Standart Ekleme Yöntemi ile Derişimin (x) Grafikselleştirilmesi

Standart ekleme yöntemi, pratik amaçlar için katalizlenmemiş tepkimenin meydana gelmediği zamanda ve doğrusal bir ilişkinin olduğu durumda kullanılır [28].

2.12.5. İndüksiyon Periyodundan Derişim Tayini

Kinetik analiz yöntemlerinde kullanılan pek çok tepkime, indüksiyon periyotlarına sahiptir. Bu tip tepkimeler genellikle iki veya daha fazla basamakta meydana gelir. İlk yavaş basamağın ürünü, ikinci ve sonraki basamaklar için tepkenler olarak davranır. Bu ürün, oto katalitik tepkimelerde katalizörün oluşumunda, çökeltme tepkimelerinde kristalleşme için çekirdek oluşumunda katalizörün (özel yapıda molekül ve iyonların oluşumu, yeni koordinasyon tipli bileşiklerin oluşumu, düşük molekül kütleli polimerlerin oluşumuyla vb.) aktivasyonuna neden olabilir.

Başlangıç basamağı ne kadar çabuk ilerlerse, indüksiyon periyodu da o kadar kısa olur. Bu, indüksiyon süresi ve tepken derişimleri (genelde katalizör derişimi) arasında ters ilişkinin açıklamasıdır.

Bu basit ilişkiye uyan çok sayıda indüksiyon periyotlu tepkime vardır. Bu kinetik analiz yöntemi, kronometrik yöntem veya tempometrik yöntem olarak bilinir.

Belirlenecek maddenin derişimi

$$C = k / t_i \quad (2.9)$$

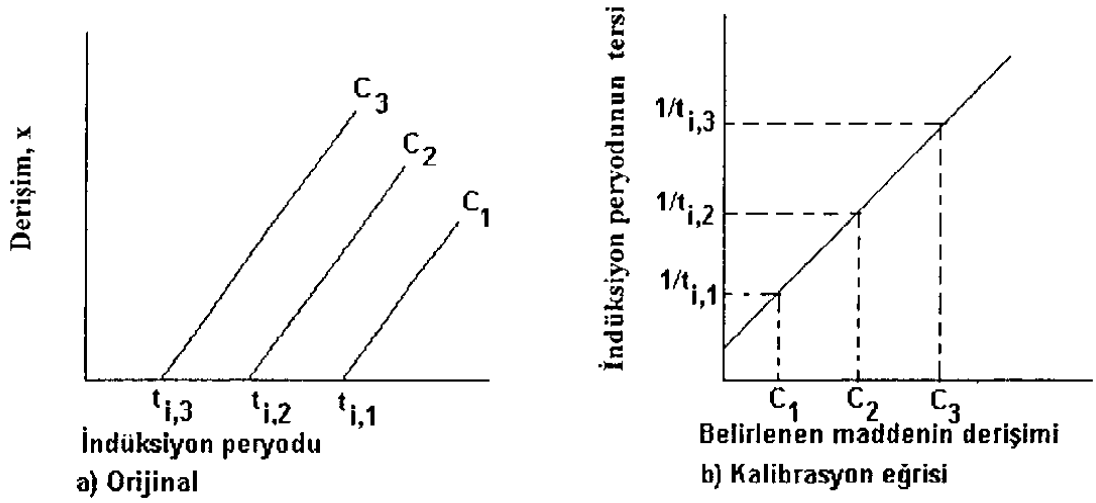
formülünden bulunur. Burada

k: verilen bir tepkime ve verilen deneysel koşullar için sabit terim; ve

t_i : indüksiyon periyodunun uzunluğudur.

Grafiksel bir yöntem kullanmak suretiyle de bu problemi çözmek mümkündür.

Kalibrasyon eğrisi $1/t_i$ 'ye karşı C'yi grafiğe geçirmek suretiyle oluşturulur. Katalitik tepkimeler durumunda $1/t_i$ oranı, t_0 'ın katalizör yokluğunda indüksiyon periyodu olduğu durumda t_0/t_i niceliği yerine ordinat olarak grafiğe alınmalıdır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. İndüksiyon Süresinden Tepken Derişiminin Belirlenmesi

Birçok tepkime için bir indüksiyon süresi gerekmediğinden bu yöntem pek fazla uygulama olanağı bulmamaktadır. Hesaplama ve deneysel verilerin işlenmesi açısından bu yöntem ile sabitlenmiş-derişim yöntemi arasında pek çok benzerlikler vardır [28].

2.12.6. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi

Sabitlenmiş-zaman yönteminin esası, tepkimenin önceden belirlenmiş bir zaman aralığında yürütülmesi ve bu zaman aralığından sonra çözeltildeki tepkenlerden birinin derişiminin belirlenmesidir. Uygulamada ölçüm, dikkatli biçimde ya verilen sürede tepkimeyi uygun bir yöntemle (çözeltinin pH'ını değiştirme, çözeltilye inhibitör ilave etme gibi) durdurarak ya da belirli bir anda çözeltinin bir fizikokimyasal özelliğini (absorbans, difüzyon akımı gibi) ölçmek suretiyle kontrol edilir.

Tepkimenin büyüklüğü seçilen zaman aralığı boyunca (t_0) ihmal edilebilir boyutta ise, o zaman diferansiyel modifikasyon kullanılır, bununla birlikte eğer çözeltilde derişiminde önemli değişiklikler meydana gelmişse o zaman integre edilmiş kinetik eşitlikleri kullanmak gereklidir.

$$x = K\alpha Ct \quad (2.10)$$

Diferansiyel modifikasyon için (2.10) eşitliğine göre, belirlenecek maddenin derişimi

$$C = \left(\frac{1}{K\alpha t_0} \right) \quad (2.11)$$

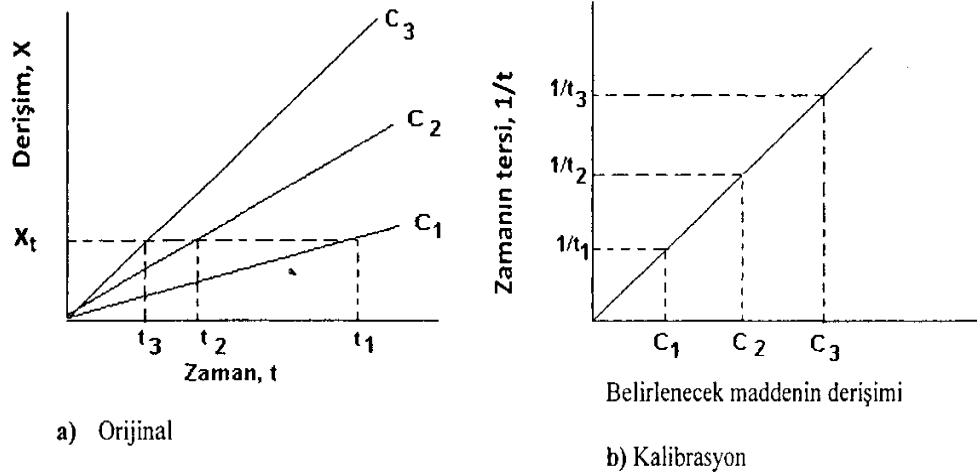
eşitliğiyle hesaplanır. Burada t_0 = seçilen sabit zaman aralığı ve x = bu zaman aralığı sonunda ölçülen indikatör derişimidir.

Parantez içerisindeki ifade olası tüm deney serileri için geçerli bir sabittir. Bazı durumlarda x 'e karşı C 'nin grafiğe alındığı bir kalibrasyon eğrisini kullanmak da mümkündür. Böyle bir eğriyi çizmek için C ve x_t arasında doğrusal bir ilişkiden emin olabilmek için farklı C değerlerine sahip en azından üç standart çözeltiye sahip olmak gerekir (Şekil 2.11).

X 'in t 'ye daha karmaşık bağıllığı durumunda bu yöntemin integral biçimi kullanılır. Eğer tepkime hızı ve A maddesinin derişimi arasındaki ilişki doğrusal ise, o zaman integre edilmiş eşitlik

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = K C t \quad (2.12)$$

biçimini alır.



Şekil 2.11. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi ile Derişim Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.

Bu durumda da tepkime önceden belirlenmiş bir zaman aralığında (t_0) için yürümeye bırakılır ve tepkimenin gerçekleşme boyutu ($a/(a-x)$ oranı) belirlenir.

Belirlenecek maddenin derişimi

$$C = \left(\frac{1}{Kt_0} \right) \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} \quad (2.13)$$

veya

$$C = \frac{1}{Kt_0} \ln \alpha - \frac{1}{Kt_0} \ln(\alpha - x) \quad (2.14)$$

eşitliğiyle bulunur. Eğer a maddesinin başlangıç derişimi tüm deneylerde sabit (a'ya eşit) ise, kalibrasyon eğrisi $\ln[a/(a-x)]$ 'ye karşı C veya $\ln(a-x)$ 'e karşı C grafiğe geçirilerek oluşturulur.

Tepkime hızı ve tepken derişimi arasında karmaşık bir ilişki bulunduğunda, doğrusal bir kalibrasyon eğrisini oluşturmak zordur ve hatta mümkün değildir.

Sabitlenmiş-zaman yöntemi, ölçümün alınıp verilerin değerlendirilmesi açısından bakıldığında tanjant yönteminden daha basittir, ancak bu yöntemle elde edilen sonuçların doğruluğu biraz daha düşüktür ve yöntemin kendisi genel olarak daha az uygulama alanı bulur.

Belirli bir süreye karşılık gelen bir indüksiyon periyodunun meydana gelmesinden dolayı da bu yöntemle güvenilir sonuçlar elde etmek biraz zordur [28].

2.13. Aktivatörler, İnhibitörler ve Surfaktanlar

Katalizörlere çok küçük miktarlarda belli maddelerin katılması katalizlenmiş tepkimenin hızında ani bir artışa neden olabilir. Benzer maddeler aktivatörler olarak adlandırılır. Vanadyum, p-fenetidin'in kloratla oksidasyonuna katalitik etkisi nedeniyle, 1µg boyutuna kadar dedekte edilebilir; ancak çözeltiyeye potasyum hidrojen tartarat ilavesiyle, aynı tepkimede 0.000 1 µg vanadyum katalitik etkisiyle kolayca dedekte edilebilir.

Eser miktarlarda gümüş, manganer bileşikleriyle katalizlenmiş p-fenetidin ve persülfat arasındaki oksidasyon tepkimesinde oldukça belirgin aktive edici etkilere sahiptir. Bu etkinin temel nedeninin, katalizör ve aktivatör arasındaki tepkimeyle daha yüksek katalitik aktiviteye sahip kompleks bileşiklerin oluşmasının olası olmasıdır.

Aynı zamanda, katalizörün çok basamaklı bir tepkimenin bir basamağının hızını büyük oranda artırması, ancak toplam tepkime hızının bu basamak öncesi bir

basamakla belirlenmesi de mümkündür. Aktivatör bu basamak için bir katalizör olarak davranabilir.

Bir tepkimenin hızını yavaşlatan maddeler inhibitörler veya negatif katalizörler olarak adlandırılır. Katalitik tepkimelerin pek çoğunda inhibitörlerin etkisi katalizörle inaktif bileşikler oluşturmasından ileri gelir. Eser miktarlarda iyodür varlığında, arsenöz asidin seryum bileşikleriyle katalitik oksidasyonunun çözeltiliye çok küçük miktarlarda bir gümüş tuzunun ilavesiyle aniden yavaşlatıldığı gösterilebilir [28].

Kinetik yöntemlerin analitik özelliklerini iyileştirmenin başka bir yolu organik mikroheterojen sistemlerin kullanılmasıdır. Son yirmi yılda yüzey aktif maddeler ve bunların kümelenmiş yapıları analitlerin reaktiviteleri dahil olmak üzere özelliklerini değiştirmek için analitik teknikler de giderek artan oranlarda kullanılmaktadır [29]. Yüzey aktif maddelerin miselleri sadece kimyasal tepkimeleri hızlandırmazlar ya da "katalizlemezler", aynı zamanda tepkimeleri de inhibe ederler. "Misel kataliz" terimi ilk defa özellikle miseller içinde kümelenmiş sulu koloitlerle açığa çıkan tepkimelerin hızlarındaki artışlara uygulanmıştır. Bununla birlikte, "misel kataliz" terimi tamamen doğru değildir, sadece öngörölmüş bir kavramdır ve yararlı bir geçerliliğe sahiptir.

Surfaktan miseller duyarlılığı arttırabilir ve çözünürlük, pK_a , kimyasal denge, tepkime hızı ve mekanizması, spektral pik dalga boyları ve bunların şiddetleri ve bazı kimyasal süreçlerin uzamsal-seçiciliğinde değişimlere neden olabilirler. Misel ortamı gerektiren çok fazla sayıda analitik yöntem vardır. Misel kümelenmeleri aynı zamanda fosforesans, atomik absorpsiyon ve kemilüminesans gibi diğer tekniklerle başarılı biçimde kullanılmasına rağmen, bunların çoğu, moleküler absorpsiyon ve emisyon spektroskopisine dayanan denge yöntemleridir. Surfaktanlar, analitlerin soğurma yeteneğini artırır ve bunların bir kısmı aynı zamanda analitik sistemin çözünürlüğünü kolaylaştırır [29].

Eser metal iyonlarını belirleme amacıyla miselleri gerektiren pek çok kinetik ve katalitik kinetik yöntem araştırılmaktadır. Analitik kinetik yöntemlerin pek çoğu katalizlenmiş tepkimelere dayandığı için, bu misel ortamın analitik potansiyelini tayin edebilmek için misellerin bu süreçler üzerine etkisini belirlemek önemlidir.

Surfaktanların tepkimelerin kinetiğini değiştirmek için kullanıldığı durumlarda, kimyasal tepkimeler üzerine misel katalizi tanımlamak için farklı kinetik modeller geliştirilmiştir. Sulu miseller varlığında gerçekleşen tepkimeler için kinetik işlemler çok kapsamlı biçimde geliştirilmiştir. Bu bağlamda literatürde geçerlilik kazanmış ve popüler biçimde de kullanılmakta olan iki model vardır. Bunlar sözde-faz kinetik model ve Poisson-Boltzman eşitlik modeli olarak bilinmektedir. İlk modelde tepkimelerin sulu çözelti ile denge halindeki sözde misel faz arasında meydana geldiği varsayılmaktadır. Miselleşmiş surfaktan tepkime boyunca analitle dengededir ve gözlenen hızlar her bir sözde fazda gerçekleşen eş zamanlı tepkimelerin hızları toplamıdır. İkinci kinetik modelde ise tepkimelerin belli kalınlıktaki yüzey bölgesinde meydana geldiği varsayılmaktadır ve Poisson-Boltzmann kinetik eşitliğin çözümü bu bölgedeki iyonların etkin derişimlerini verir. Bu modelde iyonlar noktasal yüklü iyonlar olarak kabul edilir ve hesaplanan düzeltilebilir parametrelerin bir kısmı istatistiksel olarak çok güvenilir değildir [29].

2.14. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Duyarlılığına Zeminin Etkisi ve Bu Etkiyi Azaltma Yöntemleri

Katalitik tepkimelerin maksimum duyarlılığını sağlayabilmek için, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin hız sabitleri arasında maksimum farka sahip (yani katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin aktivasyon enerjileri arasında maksimum farka sahip) tepkimeleri kullanmak gerekir. Katalitik yöntemlerin duyarlılığı aynı zamanda zeminin (analit boşunun) kararlılığıyla da (analit boşu sinyalindeki azalmayla) arttırılabilir [28].

Zemindeki değişimin en önemli nedenleri:

(a) Tepkime kabının sıcaklığındaki değişim

(b) Kalibrasyon eğrisini oluşturmada kullanılan çözelti ve incelenen çözeltinin bileşimindeki fark (matriks uyumu); her iki çözeltinin pH'sı, tuz bileşimi, iyonik kuvveti ve su ve tüm tepkenlerle birlikte analiz çözeltisine geçen eser safsızlıkların belli bir önemi vardır.

(c) Tepkime kaplarının yüzey alanlarındaki farklar ve tepkime hızını etkileyen adsorplanmış maddelerin varlığı,

(d) Hatta çözültide çok önemsiz miktarlarda katı maddelerin (toz partikülleri, süzgeç kâğıdından ileri gelen lifler gibi) varlığıdır.

Zeminin değişkenliğine neden olan tüm bu belirtilen faktörleri gidermek olanaksızdır, ama bu zemin değişimi termostatik kontrol, çok yüksek saflık derecesine sahip çözücüler ve tepkenlerin kullanımıyla, olağanüstü bir çalışma titizliğine uyulmasıyla (donanım temizliği, çözültülerin havadaki safsızlıklarla temasından korunması gibi) bir minimuma düşürülebilir [28].

2.15. Türleme Nedir?

Farklı fizikokimyasal yapılar halinde bir örnekte bulunan bir elementin toplam derişiminin tayin edilmesi için yapılan çalışmalardır. Ayrıca Uluslararası saf ve uygulamalı kimyacılar birliği'nin (IUPAC) tanımına göre türleme, analitin atomik ya da moleküler formlarının belirlenmesi işlemidir. Türleme; analitik kimyada bir örnekte bulunan analite ilişkin bir ya da birden fazla türün belirlenmesi ve aynı zamanda miktarının da tayin edilebilmesi için uygulanan işlemlerdir. Element türlenmesi ise bir sistemde tanımlanmış kimyasal türler içinde bir elementin dağılımıdır.

Toplam element derişimi sabit kalırken türlerin derişimi çevresel etkenlere, pH ve çevrede bulunan kompleks yapıcı maddelere bağlı olarak sürekli değişmektedir. Bu durumda türlerin kinetik ve termodinamik kararlılıklarının dikkate alınması gerekir. Atmosferde kararsız olan türler baskın halde bulunur ve bunların kararlı hale dönüştürülmeleri için özel analitik işlemler gerekir.

Eser elementlerin etkisini anlayabilmek için biyolojik sistemler, çevre örnekleri ve endüstriyel proseslerde toplam element derişiminin tayin edilmesi artık yeterli olmamaktadır. İşte bu nedenlerden dolayı bir elementin farklı türleri farklı toksik etki ya da biyoyararlılık gösterdiğinden dolayı her bir türün derişiminin ayrı ayrı tayin edilmesi gerekir. Örneğin, vanadyum çevrede +2, +3, +4 ve +5 türleri halinde bulunur. Vanadyum (V) ve vanadyum (IV) diğer türlerine kıyasla daha toksik etki göstermektedir.

Spektroskopik tayin yöntemlerinin pek çoğu bu türleri ayrı ayrı değil toplam şeklinde ölçer. Bu da, türlerin bireysel etkilerini izlemeyi zorlaştırır. Bu nedenle, bir elementin farklı türleri aşağıdaki nedenlerden dolayı önemlidir.

- Metal iyonlarının toksiklikleri, biyolojik önemleri ve sucul ekosistemlerdeki hareketlilikleri metalin değerliğine (yükseltgenme basamağına) bağlıdır.
- Farklı değerlikteki metalik türlerin kimyasal aktiviteleri farklıdır.
- Sucul ekosistemlerde metalin bulunma biçimini, değerliliği belirler.

Su kalitesinin izlenmesinde etkili metotlar önerebilmek için türleme çalışmaları önemlidir.

2.16. Kimyasal Kinetik Yöntemlerin Analitik Açıdan Değerlendirilmesi

Kinetik analiz yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları kısaca aşağıda incelenmiştir.

2.16.1. Seçme Sınırı

Kimyasal kinetik yöntemlerinin belirleme sınırları düşük derişim düzeyleri ile ultra eser düzey arasındadır ve temel olarak iki faktör bu yöntemlerin belirleme sınırlarını belirler: tepkime hızı ve hız izlenmesi için kullanılan enstrümantal yöntem. Sinyal doğrudan tepkime hızı ile orantılı olduğundan, hızlı tepkimeler genellikle düşük belirleme sınırlı tepkimelerin geliştirilmesinde kullanılır. Diğer tüm değişkenlerin sabit olduğu durumlarda, katalitik tepkimelerin belirleme sınırları genellikle katalitik olmayanlardan daha düşüktür, bu nedenle eser düzeyde tayinler için ilk olarak kimyasal kinetik yöntemleri kullanılmıştır (19. yüzyılın son yarısında). Üstelik katalitik tepkimelerin kullanılması ile ultra eser derişimlerin analizi de mümkündür. Yavaş tepkimeler organik bileşiklerin kinetik tayini için kullanılır ve bağıl olarak yüksek belirleme sınırlarına sahiptir. İnorganik bileşiklerin kinetik analizi için ise metal ligand kompleksleşmesinin gerçekleştiği hızlı ya da yavaş tepkimeler kullanılır ve belirleme limitleri eser ve minör seviyelerdedir.

Belirleme sınırını belirleyen ikincil faktör tepkime hızının izlediği enstrümantal yöntemlerdir. Birçok tepkime spektrofotometrik ve elektroanalitik yöntemlerle izlenebilir.

2.16.2. Doğruluk

Kimyasal kinetik yöntemleri denge yöntemlerine göre daha fazla hata potansiyeline sahiptirler, çünkü ortamın pH'sı, sıcaklığı gibi kontrol altında tutulması zor parametrelerden fazlaca etkilenirler.

2.16.3. Kesinlik

Kimyasal kinetik yöntemlerin kesinliği tepkimenin izlenmesi için kullanılan enstrümantal yöntemin sinyal/gürültü oranı ile sınırlıdır. İntegral yöntemlerin kesinliği biraz daha zayıftır. Bunun en önemli nedeni gürültülü sinyallerden elde edilen gürültülü grafiklerin eğiminin belirlenmesindeki zorluktur. Bu durumda kesinliği iyileştirmek için veri analizinde sinyalin ortalamasını alan ve düzelten hazır paket programlar kullanılabilir.

2.16.4. Duyarlık

Tek noktalı sabitlenmiş zaman integral yöntemlerinin duyarlılığı, izlenen reaktifin derişiminin yüksek olduğu koşulların seçilmesi ile iyileştirilir. Ölçümler izlenen reaktif derişiminin hızla azalmaya başlamasından önce yapılması iyi olur. Diğer taraftan, tepkime ürünlerinin izlendiği durumlarda ise ölçümlerin daha uzun süreler yapılması tavsiye edilir. İki noktalı sabitlenmiş zaman integral yöntemleri için ise duyarlılık ölçümlerin yapıldığı t_1 ve t_2 sürelerinin arasının uzun tutulması ile iyileşir. Ayrıca hız yöntemleri için, başlangıç hızı yönteminin kullanılması duyarlığın iyileşmesini sağlar.

2.16.5. Seçicilik

Genellikle birbirine benzer kimyasal türler benzer özellikler gösterdiklerinden analizlerin de girişimine neden olurlar. Bu problemin üstesinden gelmek için genellikle analiz öncesi ön ayırma işlemleri gerekebilir. Kinetik katalitik yöntemlerin avantajlı noktalarından biri tepkime ortamının koşullarını girişim yapan türün tepkime hızını en az etkileyecek şekilde ayarlanabilmesidir.

2.16.6. Süre, Maliyet ve Donanım

Enstrümantal cihazların kullanılması kinetik yöntemler bir saatte birkaç yüz ile birkaç bin veri alınabilecek şekilde iyileşmiştir. Bununla birlikte böyle donanımlı bir cihazın kurulum maliyeti daha az donanımlı cihazlara göre pahalıdır. Manuel (otomatik olmayan) cihazlar ise rutin laboratuvar da bulunan cihazlardır; fakat veri alma sayısı otomatik cihazlara göre daha azdır. Bununla birlikte kullanılan reaktif miktarları otomatik cihazlar da çok daha azdır [30].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

-İndikatör Tepkime: Bu çalışmada, katalitik olarak daha etkili olan vanadyum (IV) tarafından katalizlenen $KBrO_3$ ve CBB^+ arasındaki İndikatör tepkime kinetik olarak araştırılmıştır. İndikatör tepkime seçiminde dikkate alınan faktörler:

1. Tepkime, laboratuvar koşullarında gözlem için uygun bir hızda yürütülmelidir.

2. Tepkime, her laboratuvarında kolayca bulunabilen bir aygıtla izlenebilmelidir.

3. Tepkime için etkin bir katalizör veya katalizörler olmalıdır.

4. Katalizörü aktive edebilen, inhibe edebilen veya tamamen durduran maddeler belirlenmiştir.

5. Katalizlenmiş tepkimenin mekanizması aydınlatılmalıdır.

6. Katalizörü inhibe edebilen maddeler hız üzerinde hissedilir derecede etkilere sahiptir. Bu gerçekten yola çıkarak basit analitik yöntemler geliştirilmelidir.

Bu ölçütlere göre, kinetik analiz için uygun ve araştırma konusu olabilecek tepkime tipleri şunlardır:

- a. İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleri
- b. İzotop yer değiştirme tepkimeleri,
- c. Katalitik polarografik tepkimeler,
- d. Komplekslerin yeniden düzenlenmesini gerektiren tepkimeler,
- e. Organik tepkimeler ve
- f. Enzimler varlığında gerçekleşen oldukça spesifik tepkimeler.

-Absorbans Ölçümünde Kullanılan Çift Işınım Yollu UV-Görünür Spektrofotometrenin Özellikleri.

Işınım Kaynakları: Moleküler soğurum ölçümleri için çıkış güçleri önemlice bir aralıkta keskin değişimler göstermeyen sürekli ışınım kaynaklarına gereksinim vardır. UV bölgede (160-375 nm aralığında) hem döteryum hem de hidrojen lambaları çok yararlı sürekli spektrumlar verirler. Görünür ve yakın IR-bölgesinde (350-2500 nm aralığında) en yaygın kullanılan kaynak tungsten fitilli lambalardır.

250-600 nm aralığında sürekli spektrum veren ve 500 nm civarında şiddetli pik sergileyen ksenon ark lambaları da kullanılmaktadır.

Dalga boyu Seçiciler: Ölçüm için spektrumun sınırlı bir kısmını ayıracak, soğurum ölçümünün doğruluğunu arttıracak ve seçiciliğini iyileştirecek optik sinyal ile derişim arasında doğrusal ilişki sağlayacak biçimde sınırlı, dar ve sürekli frekans/dalga boyu grubu sağlayan filtreler ve monokromatörlerdir. Dalga boyu seçici olarak görünür bölgede soğurma filtreleri UV-Görünür ve IR bölgelerinde ise girişim filtreleri kullanılır. Monokromatörler olarak ise daha dar bant aralığına sahip yansıtma ağırları ve prizmalar kullanılır.

Örnek Kapları: UV bölgede (350 nm'nin altında) kuvars ya da eritilmiş silis kaplar kullanılır. Bu materyalin her ikisi de görünür bölge ve 3 μm ' ye kadar IR bölgede de geçirgendir. 350-2500 nm aralığında silikat camları da kullanılabilir.

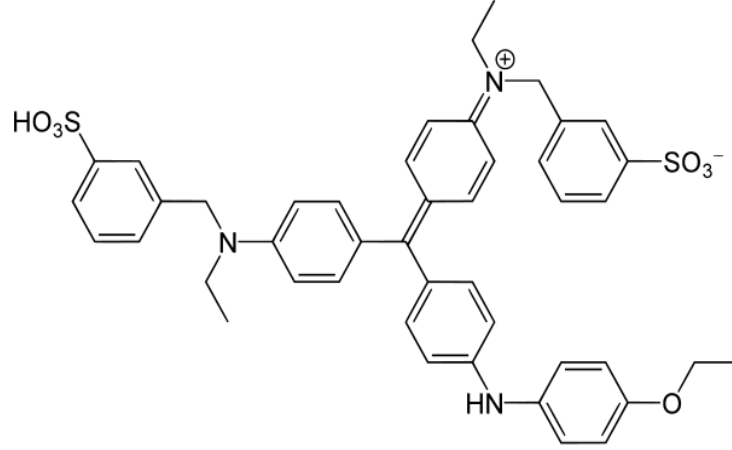
Işınım Dedektörleri: Işınım enerjisini kullanılabilir elektriksel sinyale çeviren dönüştürücü birimlerdir. Bunlar foton dedektörleri ve ısı dedektörler olmak üzere ikiye ayrılırlar. UV-Görünür bölgede fototüpler, fotoçoğaltıcılar, fotoseller ve silisyum fotodiyot serileri gibi foton dedektörleri ile piroelektrik hücre gibi ısı dedektörler kullanılır.

Sinyal İşlemciler ve Okuyucular: Dedektörden gelen sinyali yükselten elektriksel aygıtlardır; ayrıca sinyali doğru akımdan alternatif akıma çevirebilirler, sinyalin fazı değiştirilebilir ve sinyal istenmeyen bileşenlerden süzülebilir.

3.2. İndikatör Boyanın Spektral Özellikleri:

Spektrofotometrik izleme için indikatör maddenin absorpsiyon maksimumu ve molar soğurum katsayısı bilinmelidir. Bu hem nitel (absorpsiyon spektrumu) hem de nicel (bir kalibrasyon fonksiyonu saptamak için soğurum kat sayısı) analiz olanağı sağlar. Görünür bölgedeki spektrometri renkli, çözünür madde ve elektro manyetik ışınım arasındaki belirli etkileşime dayanır. Çok küçük derişimlerdeki renkli, çözünür maddelerin belirlenmesi için çok büyük molar soğurum katsayıları (ϵ_{max}) gereklidir. Molar soğurum katsayısı, ϵ_{max} ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) maksimum absorpsiyon

dalga boyunda (λ_{\max}) soğurucu türün artan derişimi ve absorbands arasında elde edilen regresyon doğrusunun eğimini gösterir. Bir difenil amin kökü içeren trifenil metan grubu boyar maddesi olan 'Coomassie Brilliant Blue R-250 aşağıdaki yapısal formüle sahiptir.



Şekil 3. 1. Coomassia Brilliant Blue R-250 indikatör boyasının açık yapısı

Genel adı: Coomassie Brilliant Blue

Basit Formülü: $C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$

Formül Ağırlığı: $825.97 \text{ g mol}^{-1}$

Absorpsiyon Maksimumu: 552 nm

IUPAC Adı: Sodyum 3-[[4-[[4-(4-etoksianilino)fenil]-[4-[etil-[(3-sulfonatofenil)metil]azaniumylidene]siklohekza-2,5-dien-1-ylidene]metil]-N-etilanilino]metil]benzenesülfonat

Boyanın rengi çözeltinin asitliğine bağlıdır. Sıfırdan daha düşük pH'da 470 nm'lik dalga boyunda maksimum absorpsiyon katsayılı kırmızı renge sahiptir. 1.0 civarındaki bir pH'da boya 620 nm'de absorpsiyon maksimumu ile yeşil renktedir buna karşın pH 2.0'nin üzerinde boya 595 nm'de bir maksimumla parlak mavi renktedir. pH 7.0 değerinde boya $4.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'lik bir absorpsiyon katsayısına sahiptir [22]. Farklı renkler boya molekülünün farklı yüklü hallerinin bir sonucudur. Kırmızı formda üç azot atomunun tümü pozitif bir yük taşır. İki sülfonik asit grubu son derece düşük pK_a değerine sahiptir ve normal olarak negatif yüklü olacaktır, bu yüzden sıfır civarındaki pH'da boya +1 net yüklü bir katyon olacaktır. Yeşil renk tam net bir yüke sahip olmayan boya formuna karşılık gelir. Nötral pH'da (pH 7.0),

sadece difenilamin kökünün azot atomu pozitif bir yük taşır ve mavi boya molekülü net -1 yüklü bir anyondur. İki proton kaybı için pK_a değerleri sırasıyla 1.15 ve 1.82'dir. Son proton alkali koşullar altında kaybolur ve boya pembe renk alır (pK_a 12.4) [31].

Boya molekülleri bir protein-boya kompleksi oluşturmak üzere yün (keratin) dahil proteinleri bağlar. Kompleksin oluşumu, mavi renk açığa çıkaran boyanın negatif yüklü anyonik formunu, hatta çözeltideki moleküllerin çoğu katyonik formda olduğu zaman asidik koşullar altında bile stabilize eder [22]. Bu bir çözeltideki proteinin derişimini nicelleştirmek için kullanılan Bradford analizinin temelini oluşturur. Boya aynı zamanda anyonik surfaktan, sodyum dodesil sülfat (SDS) ile kompleks oluşturur [32]. Bu kompleksin oluşumu boyanın nötral yeşil formunu stabilize eder [31]. Bu etki Bradford analiz yöntemini kullanarak protein derişiminin tayininde girişim yapar. Aynı zamanda, anyonik surfaktanın proteini bağlamak için boyayla yarışması da olasıdır.

Çok sayıda π -elektronları nedeni ile boyar madde görünür bölgede sulu ortamda 552 nm, sulu surfaktan ortamda ise 594 nm'de maksimum absorpsiyon göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeni ile çok küçük derişimleri izlenerek katalitik tür olarak eser düzeylerde vanadyumu, V(IV) belirlemek ve türlendirmek de mümkündür.

3.3. Reaktifler

Deneyle süresince çift distile su ve analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

CBB (100.0 mL 5.00×10^{-4} M) çözeltisi: 0.042 g indikatör boyayı % 35'lik alkol çözeltisinde çözmek ve 100 ml'lik bir balon jodede seyreltmekle hazırlanmıştır.

KBrO₃ (500.0 mL 0.01M) çözeltisi: katı haldeki KBrO₃'den 0.836 g alındı ve saf suyla 500 mL seyreltilerek hazırlandı.

Stok (1000 mg L⁻¹) Vanadyum (IV) çözelti: 4.9680 g vanadil sülfatı (VOSO₄.5H₂O) 1 mL derişik HCl içeren 1000 mL saf suda çözmekle hazırlanmıştır.

Stok (1000 mg L⁻¹) Vanadyum (V) çözelti: 2.2966 g amonyum metavanadatı (NH₄VO₃) 1 mL derişik HCl içeren 1000 mL saf suda çözmekle hazırlanmıştır.

10 µg mL⁻¹ V(V) çözeltisi: Stok NH₄VO₃ çözeltisinin suda seyreltilmesiyle hazırlandı.

Surfaktan çözeltileri: sürfaktanlar (CTAB, CPC, HDTAB, Triton X-100, SDS ve Tween 80) % 1.0 (w/v) olacak şekilde her bir sürfaktan için 1.0 g alınıp toplam hacmi 100 mL olan balon joje içerisinde çözülerek hazırlanmıştır.

Çalışma süresince kullanılan katyonik girişimci türlerin çözeltileri klorür, nitrat ve diğer suda çözünür tuzlarından (stok 1000 mg L⁻¹ olarak) hazırlanmış ve tolerans sınırlarının belirlenmesi için uygun oranlarda suda seyreltilmiştir. Benzer biçimde anyonik girişimci türlerin çözeltileri ise ya doğrudan katıyı suda çözmekle ya da sodyum, potasyum ve amonyum tuzlarını suda çözmekle hazırlanmış ve gerektiğinde uygun oranlarda seyreltilmiştir. Girişimci türlerin maskelenmesi amacıyla kullanılan ajanların sulu çözeltileri ise ya katı çözünür formdaki tuzlarını (Na-EDTA, NaF, sülfamik asit ve Üre gibi) 100 mL’de saf suda çözmekle ya da stok çözeltiden (%30 (w/w)’luk H₂O₂) uygun oranda seyreltmekle hazırlanmıştır.

Türleme çalışması için kullanılan yaklaşık 0.0128 M derişimde 2-merkaptotanol ve 5.0x10⁻³ M sodyum sülfid çözeltisi ise uygun miktarlarda katı reaktifleri suda çözmek ve çift destile suyla seyreltmekle hazırlanmıştır.

FAAS analizinde kullanılmak üzere 1-50 mg L⁻¹ aralığında değişen bir dizi kalibrasyon çözeltileri stok V(V) çözeltisinin uygun oranlarda seyreltmekle hazırlanmıştır. Ayrıca tampon çözelti (0,1M, pH=2.0) 0.1 M HCl ve derişik HCOOH çözeltilerini uygun oranlarda karıştırmak ve bir pH metrede izlemek suretiyle hazırlanmıştır.

Tüm cam malzemeler önce deterjanla yıkanmış ve şebeke suyuyla durulanmış daha sonra ise seyreltik HNO₃ (%2.0, v/v) çözeltisine sokulmuş ve saf suyla durulanıp kurutulmuştur.

3.4. Enstrümantasyon

Bu çalışmada 190-1100 nm dalgaboyu aralığında 2 nm’lik bant genişliğine ve ±0.2 nm’lik dalgaboyu doğruluğuna sahip Shimadzu marka UV-1800 PC çift ışınım yollu UV-Görünür spektrofotometre kullanılmıştır.

Absorbans ölçümleri için, sıcaklığı arzu edilen değerde sabit tutmak amacıyla bu aygıtta sıcaklık kontrollü hücre tutucu aksesuar bağlanmıştır. Aygıt

\pm % 0.3 geçirgenlik fotometrik doğruluğa ve \pm % 0.1 absorbans tekrarlanırlığına sahiptir; kaçak ışınım 240-340 nm aralığında % 0.1 P₀'dan daha düşüktür. Bu aygıt tüm spektrumun alınmasının gerekmediği nicel analizlere çok uygundur. Ayrıca aygıt, ışınım geometrisindeki değişimler nedeniyle daha iyi doğruluk ve düzeltme sağlamak için kaba ve ince zemin düzeltimine sahiptir. Örnek kompartimanında ışınımı sınırlayan isteğe bağlı aksesuar durumunda, her bir absorbans ölçümü öncesi 190-1100 nm dalga boyu aralığında kaba ve ince zemin düzeltimi ardışık olarak yapıldığında daha iyi bir zemin düzeltimi sağlanmaktadır.

Su örneklerinin FAAS ile analizinde, N₂O-asetilen atomlaştırıcı ve vanadyum-oyuk katot lambasıyla donatılmış Shimadzu AAS-6300 marka bir alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Döteryum zemin düzeltimli bu cihazla yapılan analizlerde, aygıtsal işletim parametreleri aşağıdaki gibidir: dalga boyu 318.4 nm, lamba akımı 10 mA, burner yüksekliği 17 mm, slit genişliği 0.5 nm, yakıt gaz akış hızı ise 7.5 L dak⁻¹ dir.

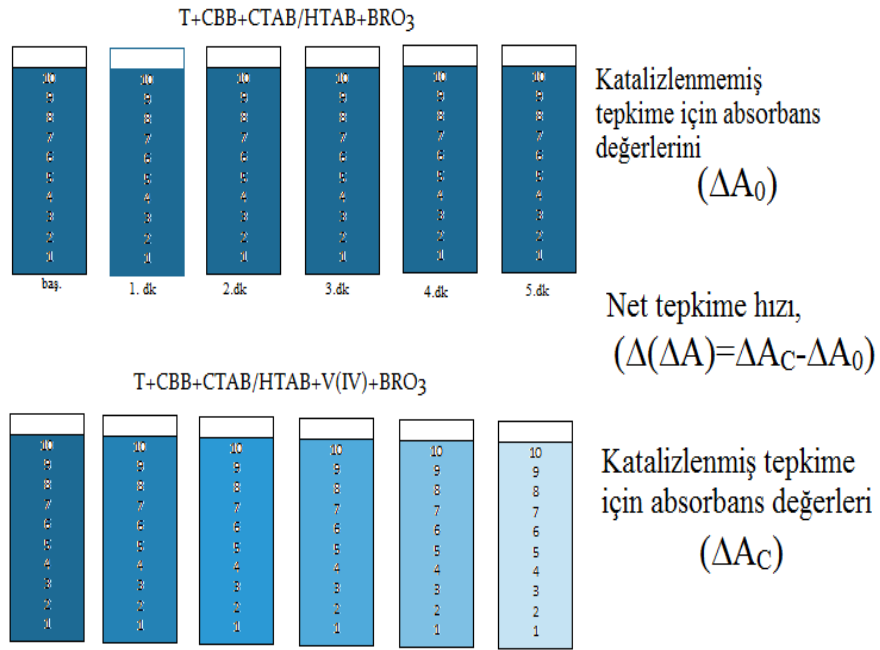
Tepkime sıcaklığını $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ doğrulukla kontrol etmek için 5-80°C aralığında çalışan mevcut spektrofotometreye uyumlu bir sirkülasyonlu su banyosu (Nüve BM 302) harici olarak kullanılmıştır. Optimum koşulların belirlenmesinde reaktif hacimlerinin ve girişim çalışmalarında anyonik ve katyonik türlerin çalışma çözeltilerinin dağıtılmasında 5-50 μL , 50-500 μL ve 100, 1000, 5000 μL 'lik standart mikro pipetler (Biohit marka) kullanılmıştır. Tepkime zamanını kaydetmek için ise bir kronometre kullanılmıştır.

3.5. Genel Yöntem

Tepkime hızı başlangıçtan itibaren ilk 0.5-5 dakikalık süre için sabitlenmiş-zaman yöntemi sulu ortamda $\lambda=552$ nm, sulu misel ortamda (HTAB, CTAB) $\lambda=594$ nm'de tepkime karışımının absorbansındaki değişim ölçümleriyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. 10 mL'lik bir deney tüpüne 2.0 mL tampon çözelti (pH=2.0) ve 0.25 mL 5.0×10^{-4} M CBB⁺ daha sonra kalibrasyon aralığında standart V(IV) çözeltilerinin veya gerçek su örneklerinin belli bir kısmı ilave edilmiştir. Çözelti suyla yaklaşık 8 mL ye seyreltilmiştir. Sonra 1.2 mL 0.01 M KBrO₃ ilave edilmiş ve çözelti saf suyla 10 mL tamamlanmış ve iyice karıştırılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra geçen ilk 0.5 dakika içinde örnek 1,0 cm' lik kuvars küvete

aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra geçen 0.5-5 dakikalık süre için absorbans düşüşü ölçülmüştür. (ΔA_C , V(IV) ilavesinden hemen sonra ölçülmüştür.

Katalizlenmemiş tepkime için absorbans değerlerini (ΔA_0) elde etmek için V(IV) içermeyen/katılmayan örnekler hazırlanmıştır. Net tepkime hızı $\Delta(\Delta A)$, şekil 3.2'de görüldüğü üzere bu sabitlenmiş zamanda katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin absorbans değişimindeki farktan hesaplanmıştır ($\Delta(\Delta A)=\Delta A_C-\Delta A_0$).



Şekil 3.2. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin renk değişimleri

3.6. Tepkime Hızına Analitik Değişkenlerin Etkisi

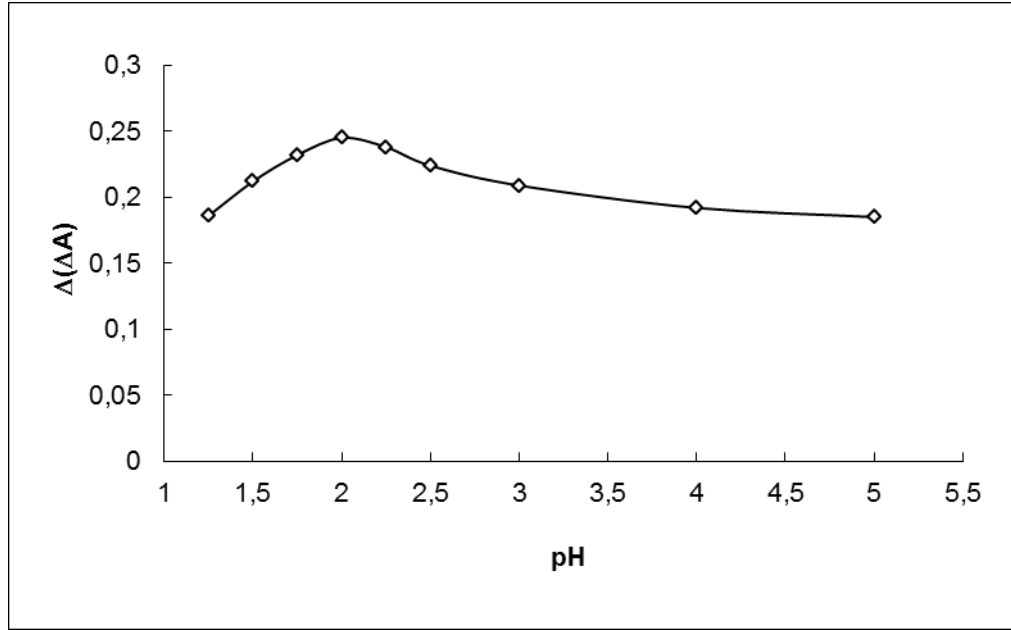
İdeal olarak, kinetik ölçümler için analit (burada katalizör) hariç, her bir bileşenin optimum derişimi en küçük bağıl standart sapma verecek şekilde ve o türe göre sıfıncı-derece olmalıdır. Kinetik optimizasyon verileri en az üç kez tekrarlanmıştır. Katalitik tepkime hızına pH, tepken derişimi/derişimleri, tepkime zamanı, sıcaklık, iyonik şiddetin etkisi, misel ve katalizör derişimi incelenmiştir. Tepkime hızı derişim grafiklerinde literatürdeki geleneğe uygun olarak katılan tepken veya inert tuzun hacmi dikkate alınmıştır.

Duyarlık, $\Delta(\Delta A)$ ve kısa analiz süresini bağdaştırmak için katalitik vanadyum tayininde tepkimenin başladığı andan itibaren ilk $t=5.0$ dakikalık süre için sabitlenmiş-zaman yöntemi seçilmiştir.

3.7. Deneysel Bulgular

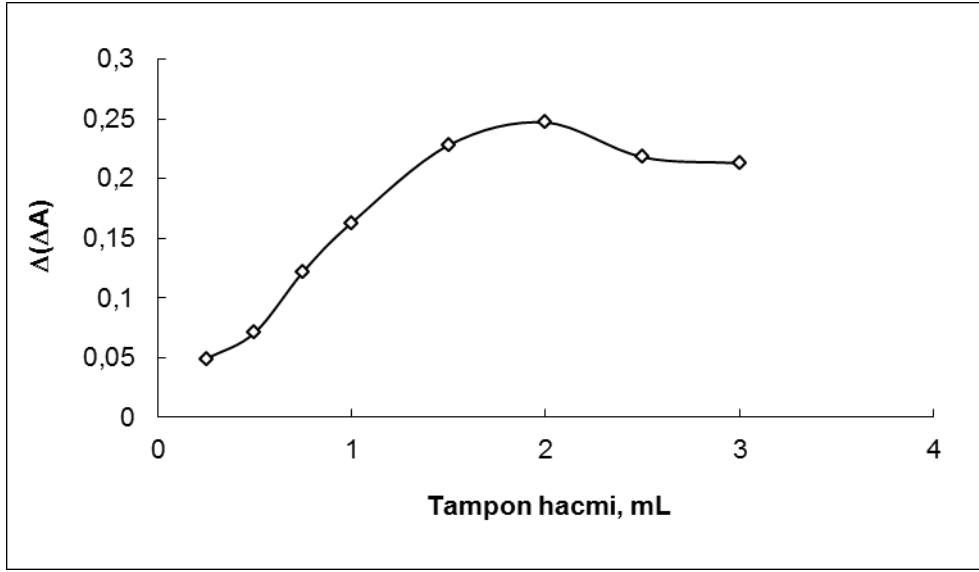
3.7.1. pH Optimizasyonu

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına pH etkisi 30°C 'de diğer değişkenler sabit tutulmak suretiyle (10 mL'lik hacim itibariyle $[\text{CBB}^+]= 5.00 \times 10^{-5}$ M, 1.0 mL $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ V (IV) ve 1.0 mL 0.01 M BrO_3^-) pH; 1.0 ile 5.0 arasında değiştirilerek incelenmiştir. pH ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 3. Analitik Sinyale pH Etkisi

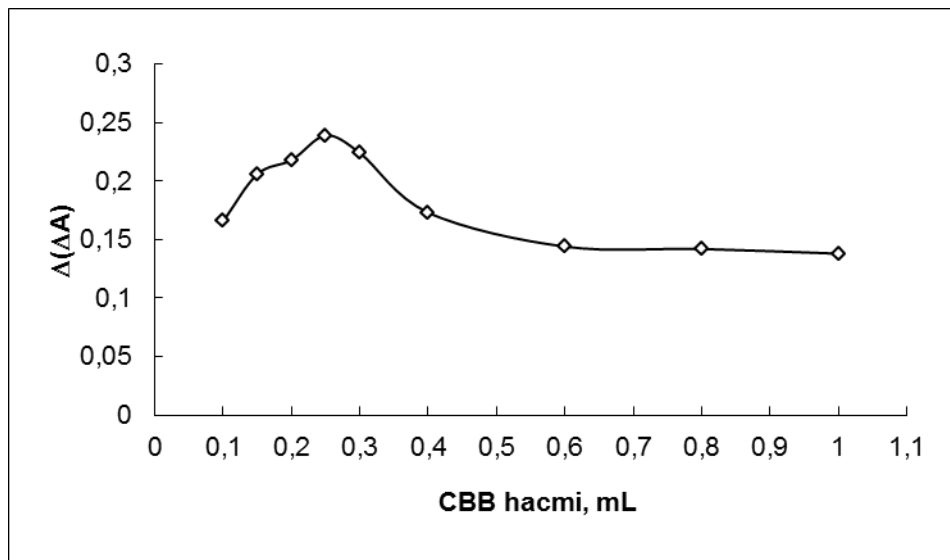
Kinetik katalitik V(IV) belirlenmesi için Şekil 3.3'de görüldüğü gibi optimum pH değeri 2.0 (format tampon çözeltisi) olarak seçilmiştir. Tampon derişiminin analitik sinyale olan etkisini incelemek için 0.25-3.0 mL aralığında (Şekil 3.4) tampon derişimleri kullanılmış ve maksimum sinyalin okunduğu tampon derişimi Şekil 3.4'de görüldüğü gibi 2.0 mL bulunmuştur.



Şekil 3. 4. Analitik sinyale tampon derişiminin etkisi

3.7.2. İndikatör Boya Derişiminin Optimizasyonu

İndikatör derişiminin anaşitik sinyale olan etkisinin araştırılması için, diğer değişkenler sabit tutulup (25°C , 2.0 mL pH=2.0 format tamponu, 1.0 mL $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ V(IV) ve 1.0 mL 0.01 M KBrO_3^-) indikatör derişimi 0.1-1.0 mL arasında 5.00×10^{-4} M CBB^+ ilave edilerek (5.00×10^{-5} - 5.00×10^{-4} M derişim aralığına karşılık gelmektedir) incelenmiştir (Şekil.3.5).



Şekil 3.5. Analitik sinyale Coomassia Brilliant Blue R-250 derişiminin analitik sinyale etkisi

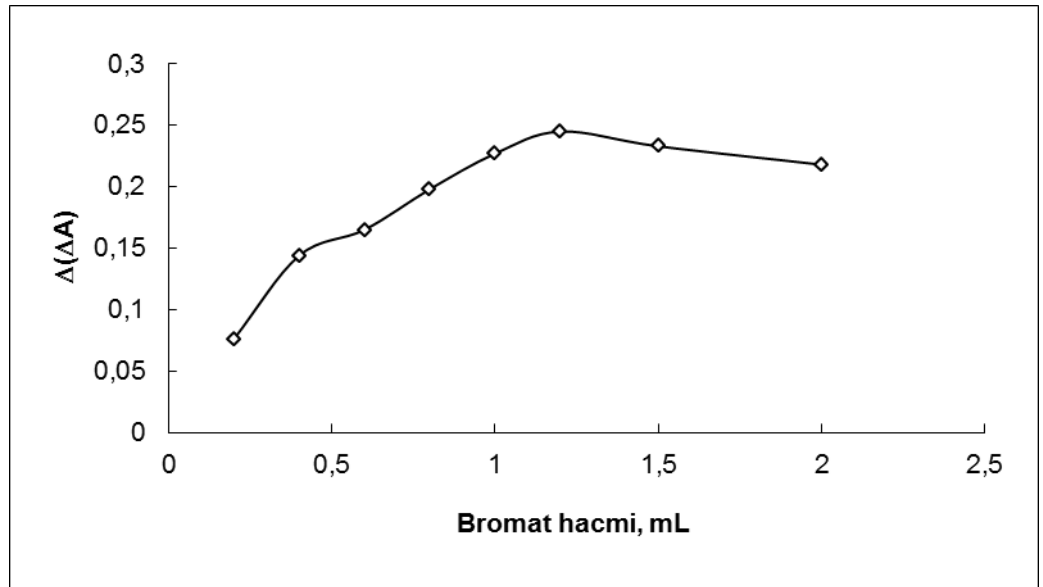
1.25×10^{-5} M'lik maksimum duyarlılık veren indikatör boya derişimi (0.25 mL 5.00×10^{-4} M CBB) optimum değer olarak alınmıştır. Optimum CBB derişimi yüksek duyarlılık ve daha geniş bir dinamik lineer kalibrasyon eğrisi elde edebilecek biçimde seçilmiştir.

Boyanın molar soęuręanlıęı yüksek olduğundan, yüksek derişimlerde boyanın dimerleşme ile agregasyonu doğrusal çalışma aralığını sınırlamaktadır. Bu yüzden yüksek derişimlerde analitik sinyal düşmektedir.

3.7.3. KBrO_3 Derişiminin Optimizasyonu

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına KBrO_3 derişimin etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10 mL'lik hacim itibariyle alınarak, $[\text{CBB}^+] = 1.25 \times 10^{-5}$ M, 2.0 mL pH=2.0 Format tamponu, 1.0 mL $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ V(IV)) KBrO_3 derişimi 2.00×10^{-4} ile 2.00×10^{-3} M arasında düzenli artan derişim aralığında değiştirilerek incelenmiştir.

KBrO_3 derişimi ile duyarlılık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki şekil 3.6'te gösterilmiştir. Optimum derişim olarak maksimum duyarlılık veren 1.20×10^{-3} M KBrO_3 (1.2 mL 0.01 M KBrO_3) seçilmiştir.



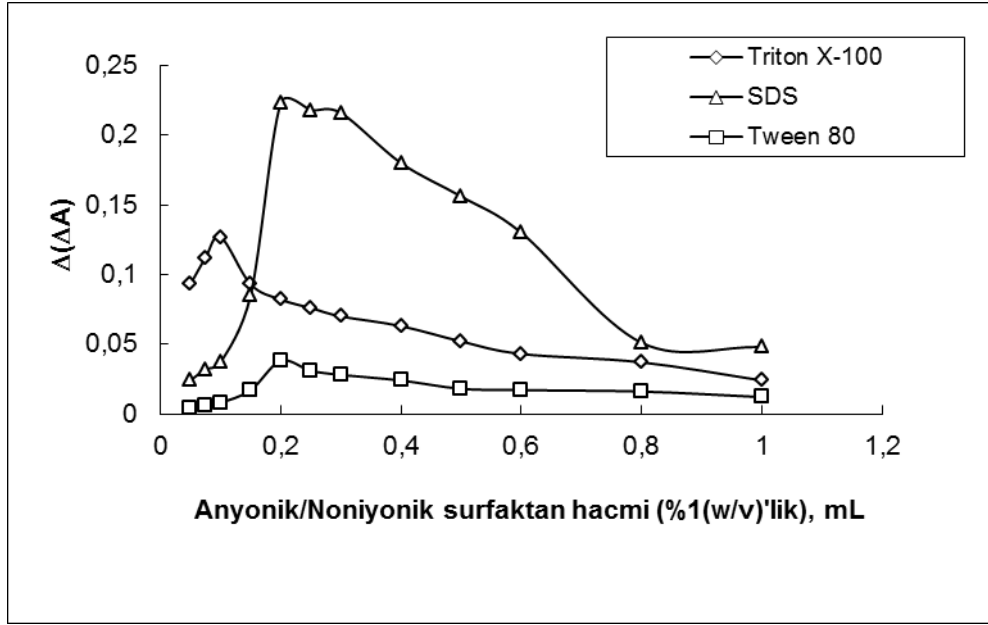
şekil 3.6. Analitik sinyale KBrO_3 derişiminin etkisi

3.7.4. Sürfaktanın Tipi ve Derişiminin Optimizasyonu

Tüm kimyasal tepkime tiplerinin hızları ve yollarının saf çözücüler yerine tepkimeleri misel ortamda yürütmekle değiştirilebildiği çok iyi saptanmıştır [33,34]. Kimyasal ve biyokimyasal süreçlerin hızına misel etki inhibisyonundan aktivasyona değişecek biçimde oldukça değiştirilebilir [35]. Bu kinetik etkiler genellikle sulu ve misel faz arasında substratın ve/veya indikatörün dağılımı bakımından açıklanır. Sürfaktanlar tepkime hızını tepkenlerden birini veya her ikisini misel agregatlar içerisine veya yüzeyine hapsetmek suretiyle etkiler. Literatürde anyonik, katyonik ve noniyonik sürfaktanların hızlandırıcı ve inhibe edici etkilerini gösteren birçok araştırma sonuçları rapor edilmektedir [36-41]. Tepkime için uygun bir misel sistemi seçmek için tepkenlerin üzerindeki yükün tipini hesaba katmak gereklidir; çünkü misellerin hızlandırıcı etkisi esas olarak tepkenler ve misel yüzey arasındaki elektrostatik ve hidrofobik etkileşmelerden doğar [42]. SDS, Triton X-100, Tween 80, CPC, CTAB ve HDTAB sırasıyla anyonik, noniyonik ve katyonik sürfaktanlardır (Çizelge.3.1).

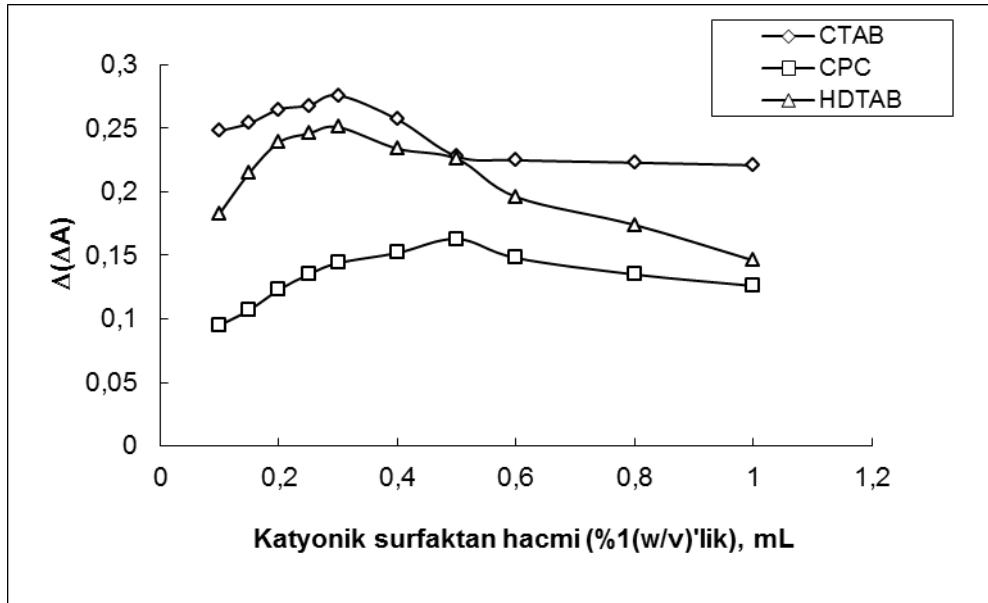
Uygun derişimi seçmek için anyonik, noniyonik ve katyonik sürfaktanların farklı derişimleri için kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sürfaktan derişiminin etkisi, diğer analitik değişkenler sabit tutulup (10 mL'lik hacim itibariyle alınarak, $[CBB^+]=1.25 \times 10^{-5}$ M, 2.0 mL pH=2.0 Format tamponu, 1.0 mL $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ V(IV), $KBrO_3$ 1.20×10^{-3} M) %1.0 (w/v)'lik eşit ve sabit derişimde sürfaktanların 0.1-1.0 mL aralığında sürfaktan derişimi düzenli artırılarak incelenmiştir. Katyonik, anyonik ve noniyonik sürfaktan derişimi ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'den görüleceği üzere indikatör tepkime özellikle katyonik sürfaktan kullanımıyla diğer sürfaktanların kullanımına kıyasla daha duyarlı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. İleriki çalışmalarda da yaklaşık 0.3 mL %1.0(w/v)'lik CTAB ve HDTAB ile en yüksek duyarlık veren iki sürfaktan, CTAB ve HDTAB ile devam edilmiştir.

Aynı derişimde anyonik sürfaktan SDS'nin 0.2 mL'si için benzer bir pozitif etki gözlenmesine rağmen; duyarlık katyonik sürfaktanlara göre düşük olduğu için analitik amaçlı vanadyum(IV) tayininde dikkate alınmamıştır.



Şekil 3.7. Analitik sinyale anyonik ve noniyonik surfaktanların etkisi

Anyonik karakterdeki SDS'nin yanısıra katyonik surfaktanların, özellikle CTAB ve HDTAB'nin V(IV)-katalizli tepkimeye sinyal arttırıcı pozitif etkisi gözlenmiştir.



Şekil 3.8. Katyonik surfaktanların analitik sinyale etkisi

Çizelge 3.1. pH 2.0 format tamponu varlığında CBB-BrO₃⁻-V(IV) tepkime hızının artırılması için kullanılan potansiyel misel katalizör olarak test edilen surfaktanlar

| Surfaktan | Tipi | CMC, M | Optimum derişim, M | Absorbans değişimi, (ΔA) | Misel kataliz |
|---------------------------|------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------|
| Suda | | | | 0.184 | - |
| CPC ^a | Katyonic | 1.2×10^{-4} | 1.39×10^{-2} | 0.163 | Negatif |
| CTAB ^b | Katyonic | 1.3×10^{-4} | 8.91×10^{-4} | 0.276 | Pozitif |
| HDTAB ^c | Katyonic | 9.2×10^{-4} | 9.6×10^{-4} | 0.251 | Pozitif |
| SDS ^d | Anyonik | 8.1×10^{-4} | 6.94×10^{-3} | 0.223 | Pozitif |
| Triton X-100 ^e | Non-iyonik | 3.0×10^{-4} | 1.7×10^{-3} | 0.127 | Negatif |
| Tween 80 ^f | Non-iyonik | 1.2×10^{-5} | 1.62×10^{-3} | 0.038 | Negatif |

^a Setil piridinyum klorür

^b Setil trimetil amonyum bromür

^c Hegzadesil trimetil amonyum bromür

^d Sodyum dodesil sülfat

^e Polioksietilen sorbitan monooleat veya monooleat etoksilat

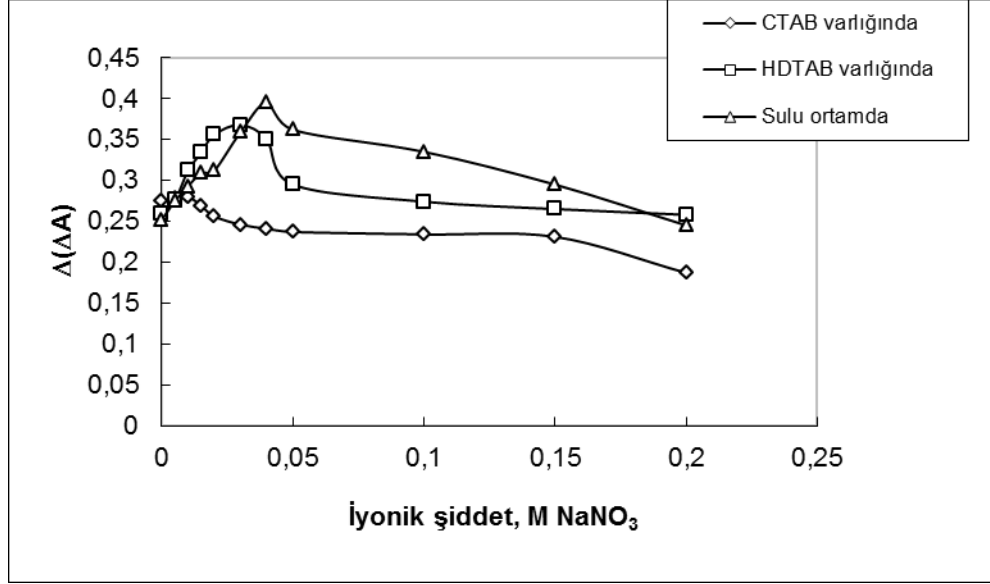
^f Polioksietilen sorbitan monooleat veya monooleat etoksilat

Sonuçlar, pH 2.0 format tamponunda katyonik formda bulunan bir boya olan CBB'nin boya molekülleri ve benzer yüklü miseller arasındaki elektrostatik itmeyi yenmek için yeterince şiddetli olan hidrofobik etkileşmeyle katyonik misellerin yüzeyine ve/veya içerisine hapsedildiğini göstermektedir. Bu, literatürde mevcut deneysel bulgularla da uyumludur [43-45]. Anyonik boyanın farklı tiplerde surfaktanlarla iyon-çifti kompleks oluşum çalışmasında elektrostatik itmeye rağmen anyonik boya ve anyonik miseller arasında benzer bir etkileşim de gözlenmiştir [46]. Bu bağlamda, SDS'nin pozitif etkisi, ya pH 2.0'de bağıl olarak katyonik formu baskın olan boya ile kararlı iyon çifti kompleks oluşturması ile yada boyanın yüksüz bazik konjüge türü ile hidrofobik etkileşmeyle etkin çözünürlüğü arttırmasıyla açıklanabilir.

3.7.5. İyonik Şiddetin Etkisi

Tepkime hızına iyonik şiddetin etkisi hem sulu ortamda hem de sulu surfaktan varlığında araştırılmıştır. Örnek çözeltinin iyonik kuvveti farklı derişimlerde NaNO₃ çözeltisi kullanarak ayarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.9'de

gösterilmiştir. Daha düşük iyonik şiddete daha iyi bir katalitik sinyalin alınabileceği gözükmektedir.



Şekil 3.9. Analitik sinyale ortamın iyonik şiddetinin etkisi

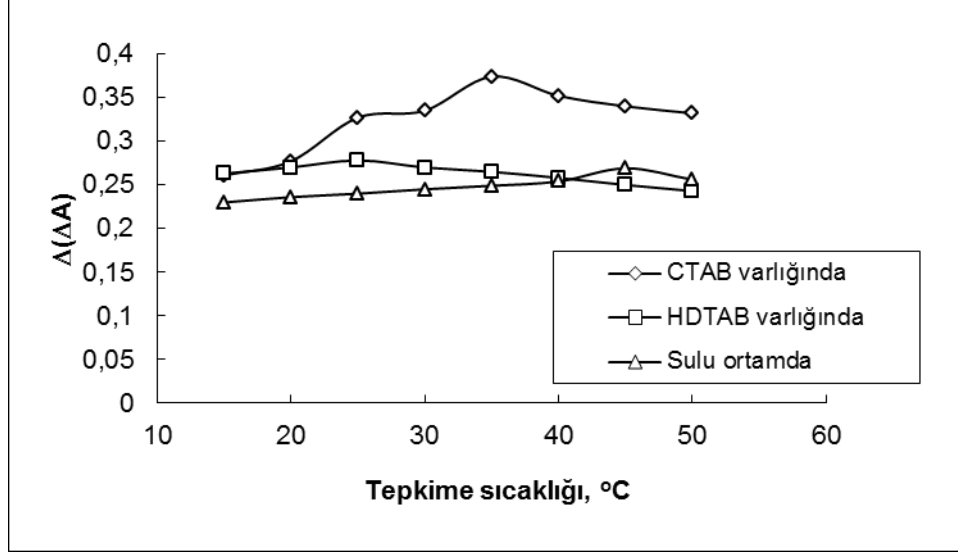
Gerçek örneklerdeki V(IV) iyonunu analiz etmek için, analit-matriks etkileşiminden ileri gelen hatanın önüne geçmek amacıyla standart ekleme yöntemi önerilebilir.

3.7.6. Sıcaklık Optimizasyonu

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sıcaklığın etkisi sulu ortamda ve sulu misel varlığında diğer değişkenler sabit tutulup (10 ml'lik hacim itibariyle [CBB⁺]=1.25x10⁻⁵ M, 1.0 mL 10 µg mL⁻¹ V(IV) ve 1.2 mL 0.01M KBrO₃ ve 2.00 mL pH=2 Format) ve sıcaklık 15°C ile 50°C arasında 5°C'lik aralıklarla değiştirilerek incelenmiştir (Şekil.3.10).

Sıcaklık ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Optimum sıcaklık sulu ortam için 30°C, CTAB varlığında 35°C ve HDTAB varlığında 25°C seçilmiştir. Bu sıcaklıklara kadar sulu ortamda ve sulu HTAB ortamda hem katalizlenmiş hem de katalizlenmemiş tepkime hızlarında anormal değişim gözlenmemiştir bu özellik yöntemin hem sulu ortamda hem de sulu misel ortamlarda da aynı sıcaklıklarda çalışılabileceği sonucuna

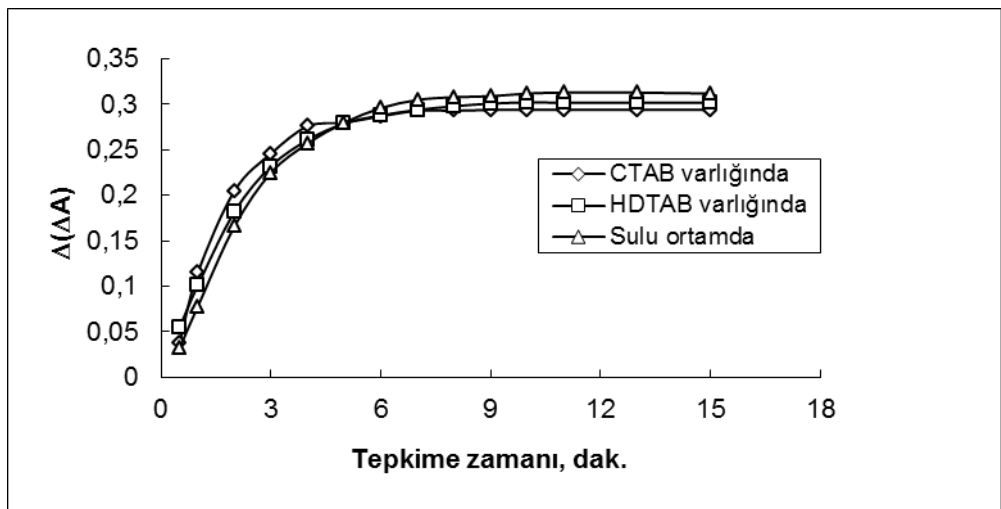
götürmüştür. Daha sonraki çalışmalar laboratuvar koşullarında ($\cong 25^{\circ}\text{C}$ 'de) devam edilmiştir.



Şekil 3.10. Analitik sinyale sulu ortamda, CTAB ve HDTAB varlığında sıcaklığın etkisi

3.7.7. İndikatör Tepkimenin Tamamlanma Süresi

Optimal koşullarda indikatör tepkimenin sulu ortamda, sulu CTAB ve sulu HDTAB varlığında tamamlanma sürelerine ilişkin Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Buna göre tepkimenin sulu ortam ile sulu CTAB ve sulu HDTAB ortamda tepkime süreleri birbirleri ile aynı olup, yaklaşık 6.0 dakikada tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 3.11 Analitik sinyal ile tepkimenin tamamlanırılığının zamanla değişimi

0.5-15 dakika aralığında sulu ortamda ve sulu misel ortamda ilerleyen katalitik tepkimeler absorban değişim hızlarının sabit kaldığı ve doygunluk sınırına eriştiği görülmektedir.

Sulu ortamdaki tepkimeye göre ilk 6.0 dakikadaki misel destekli tepkimelerin başlangıç hızlarının daha büyük eğimle seyrettiği açıkça görülebilir. Bu duyarlık artışı nedeniyle ilk 5 dakikalık sabitlenmiş-zaman kinetik olarak dikkate alınmıştır.

3.8. Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı

Kalibrasyon grafiği seçilen optimum çalışma koşulları altında elde edilmiş sulu ortam için λ_{max} = 552 nm ve her iki sulu surfaktan (CTAB ve HDTAB) ortamda λ_{max} = 594 nm'de sabitlenmiş-zaman yöntemi indikatör tepkimenin başlamasından sonra ilk t=0.5-5 dakikalık zaman aralığında absorbandaki değişime uygulanmıştır. Ölçümler duyarlılık, tepkime zamanı ve en iyi regresyonu sağlayacak biçimde tepkimenin başlamasından sonra ilk 5 dakikalık süre için yapılmıştır.

Optimum koşullar altında farklı derişimlerde standart V(IV) çözeltilerinin analitik sinyallerini izlemek suretiyle bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Optimum reaktif derişimleri ve işlem paramtreleri varlığında sulu ortamda V(IV) için doğrusal kalibrasyon grafiği, 0.01-60.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ derişim aralığında olup 0.00788 $\mu\text{g mL}^{-1}$ bir seçme sınırı ve 0.9976'lık korelasyon katsayısı sergilemektedir. Sulu HTAB varlığındaki Optimum reaktif derişimleri ve işlem paramtreleri varlığında V(IV) için doğrusal kalibrasyon grafiği 0.01-1.60 $\mu\text{g mL}^{-1}$ derişim aralığında olup 0.0048 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik seçme sınırı ve 0.9971 korelasyon katsayısı sergilemektedir. Sulu CTAB varlığındaki Optimum reaktif derişimleri ve işlem paramtreleri varlığında V(IV) için doğrusal kalibrasyon grafiği 0.01-1.60 $\mu\text{g mL}^{-1}$ derişim aralığında olup 0.0038 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik seçme sınırı ve 0.9937'lik korelasyon katsayısı sergilemektedir. Çizelge 3.2'de önerilen yöntem için elde edilen analitik parametreler ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Buradan 3 tekrarlı ölçüm için kinetik yöntemde sürfaktan kullanımının seçme sınırlarını sulu ortama göre neredeyse yarı yarı yarıya bir oranda iyileştirmekte ve yöntemi daha duyarlı hale getirmektedir.

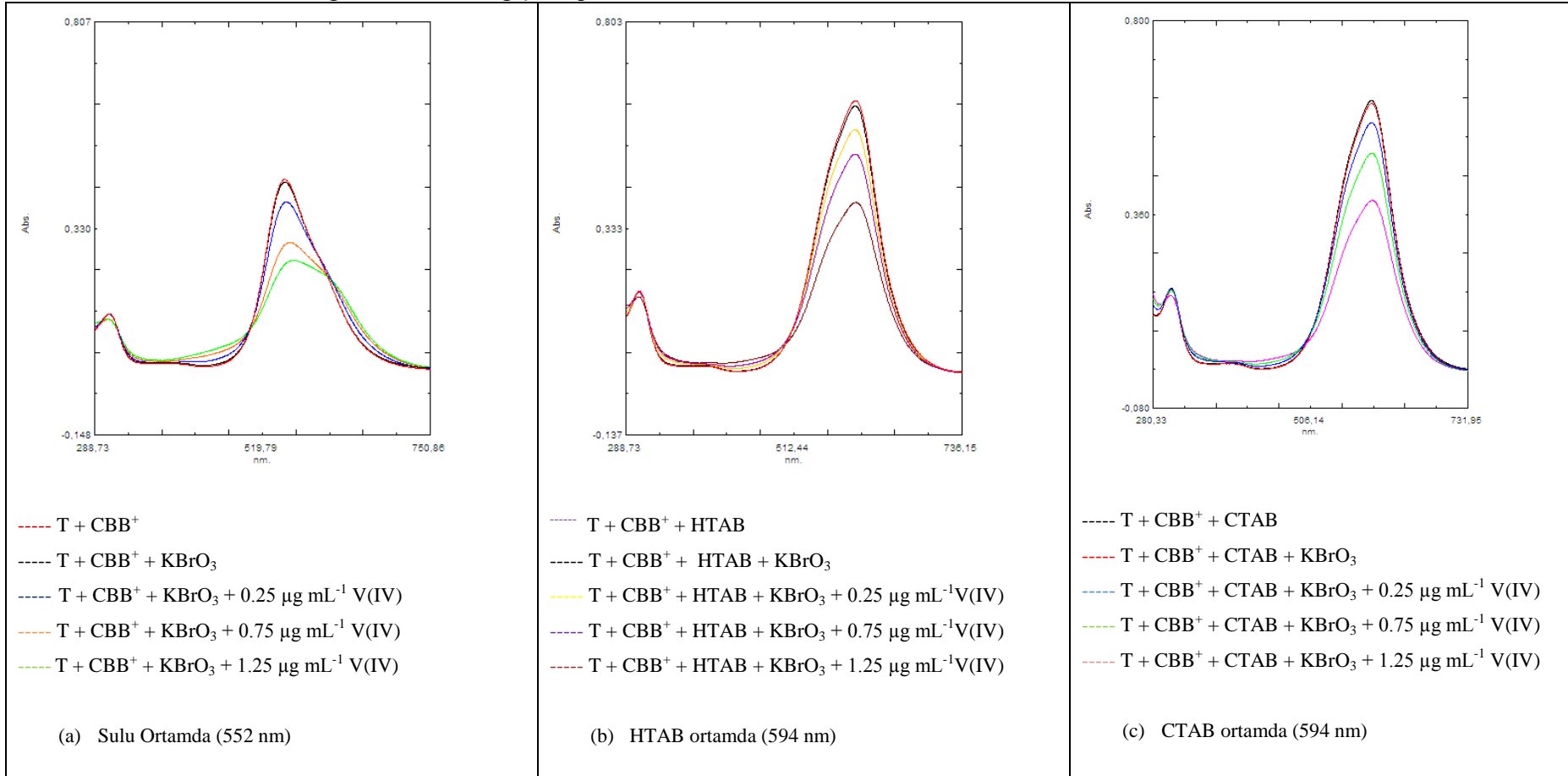
Çizelge 3.2. Sulu ortamda ve sulu surfaktan ortamda geliştirilen katalitik-kinetik yöntemin analitik özellikleri

| Analitik Ölçütler | Sulu ortamda, λ_{\max} :552 nm | Sulu surfaktan ortamda | |
|---------------------------------------|---|---|---|
| | | CTAB varlığında, λ_{\max} :594 nm | HDTAB varlığında, λ_{\max} :594 nm |
| Regresyon eşitliği (N:5 için) | $\Delta(\Delta A): 0.1904$ [V(IV), $\mu\text{g mL}^{-1}$] + 0.0083 | $\Delta(\Delta A): 0.2983$ [V(IV), $\mu\text{g mL}^{-1}$] - 0.0259 | $\Delta(\Delta A): 0.2781$ [V(IV), $\mu\text{g mL}^{-1}$] - 0.0211 |
| Korelasyon katsayısı, r^2 | 0.9976 | 0.9937 | 0.9971 |
| Kalibrasyon aralığı | 0.01-1.60 | 0.01-1.60 | 0.01-1.60 |
| Kalibrasyon duyarlılığı (dS/dC), m | 0.1904 | 0.2983 | 0.2781 |
| Analitik duyarlık, m/s | 85.38 | 133.77 | 124.71 |
| Seçme sınırı, $3S_b/m$ | 0.0079 | 0.0038 | 0.0048 |
| Nicelleştirme sınırı, $10S_b/m$ | 0.024 | 0.013 | 0.017 |

^a Üç tekrarlı ölçümün bağıl standart sapmasıdır.

Sulu, sulu HTAB, ve sulu CTAB ortamlarda katalizlenmemiş tepkime ile vanadyumun farklı derişimlerinin katalizlenerek 5.0 dakika sonunda spektrumları spektrofotometrede taranmıştır. Şekil 3.12’de spektrumlar incelendiğinde bromatın boş tepkimeyi her üç ortamda hiç katalizlemediği görülmüştür. Sulu ortamda indikatör tepkimenin 552 nm dalga boyunda maksimum absorbansı vermektedir. İndikatör tepkime CTAB ve HTAB varlığında ise 594 nm dalga boyunda maksimum absorbansı vermektedir. Ayrıca absorbanslardaki değişimlerin (düşüşlerin) vanadyum derişimi ile orantılı olduğu görülmüştür.

Şekil 3.12. Optimum reaktif ve deney koşullarında değişik reaktif sıralaması ve artan V(IV) derişiminin bir fonksiyonu olarak UV-Görünür bölge absorbans değişim spektrumları



T, Tampon

Yapay olarak hazırlanan dört farklı vanadyum derişiminin mevcut indikatör yöntem kullanılarak sulu ve HTAB ile CTAB sürfaktan ortamlarda doğruluğu ve kesinliğı araştırılmıştır. Doğruluğun bir ölçütü olarak % bağıl hata (BH), sulu ortam ve sürfaktan ortamlarda (CTAB, HTAB) kabul edilebilir bir düzey olan \pm % 5 dolaylarında olduğı görülmüştür. Kesinliğin bir ölçütü olarak yüzde bağıl standart sapma (%BSS), sulu ortam ve sürfaktan ortamlarda (CTAB, HTAB) kabul edilir bir seviye olan \pm % 5 dolaylarında olduğı görülmüştür.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve kesinliğinin makul olduğı dört farklı vanadyum derişimi için ortaya konmuştur. Çizelge 3.3'de yöntemin doğruluğu ve kesinliğı ile ilgili daha detaylı bilgiler verilmektedir.

Çizelge 3.2 Optimum koşullar altında mevcut katalitik-kinetik yöntemin doğruluğu ve kesinliğı

| Eklenen V(IV) (mg L ⁻¹) | Sulu ortamda, 552 nm'de | | | Sulu sürfaktan ortamda, 594 nm'de | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------|------------|-------------------------------------|-------|---------|-------------------------------------|-------|----------------------|
| | | | | CTAB | | | HDTAB | | |
| | *Bulunan V(IV) (mg L ⁻¹) | BH% | **BS S (%) | Bulunan V(IV) (mg L ⁻¹) | BH% | BSS (%) | Bulunan V(IV) (mg L ⁻¹) | BH% | BSS (%) ^a |
| 0.075 | 0.078±0.0043 | 4.00 | 5.51 | 0.073±0.0040 | -2.67 | 5.48 | 0.072±0.0041 | -4.00 | 5.69 |
| 0.5 | 0.48±0.0041 | -4.00 | 0.85 | 0.49±0.0038 | -2.00 | 0.77 | 0.47±0.0039 | -6.00 | 0.83 |
| 1.0 | 0.985±0.0038 | -1.50 | 0.38 | 0.992±0.0036 | -0.80 | 0.36 | 0.993±0.0037 | -0.70 | 0.37 |
| 1.5 | 1.46±0.0035 | -2.67 | 0.23 | 1.47±0.0034 | -2.00 | 0.23 | 1.448±0.0036 | -3.47 | 0.25 |

* Beş tekrarlı ölçümün ortalaması ve bunun standart sapmasıdır.

** Beş tekrarlı ölçümün bağıl standart sapmasıdır.

3.9. Girişim Çalışması

10 µg V(IV)/10 mL'nin katalitik etkiye dayalı kinetik spektrofotometrik belirlenmesinde fazla sayıda anyonik ve katyonik iyonun indikatör tepkimeye girişim etkisi araştırılmıştır. Katalitik tepkimenin analitik uygulaması için, sabitlenmiş-zaman yöntemi uygulanmıştır. Girişim çalışması için kriter olarak [26] vanadyum için beklenen analitik sinyalden $\pm\%5.0$ sinyal sapması veren bir absorbans değeri, $\Delta(\Delta A)$ olarak dikkate alınmıştır. Optimal koşullarda $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ V(IV)'ün katalitik belirlenmesine olan girişim etkileri ayrı ayrı birbirinden bağımsız olarak [Girişimci iyon]/[V(IV)] derişim oranlarında incelenmiştir. Girişim meydana gelmişse, hiçbir girişim meydana gelmeyinceye kadar, girişimci türün derişimi azaltılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.4'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Kinetik spektrofotometrik dedeksiyonla birleştirilen katalitik yöntemin pek çok anyonik ve katyonik girişimci türe karşı bağıl olarak yüksek oranlarda seçici davrandığı öngörülebilir.

Çizelge 3.4'de sürfaktan kullanımı ile tolerans sınırlarını daha da düşüğü görülmektedir. Tolerans sınırlarını iyileştirmede bazı maskeleyici, kompleks oluşturucu veya katyon değıştirici reaktiflerin kullanılmıştır. Bu tarz reaktiflerin kullanımı ile tolerans sınırında neredeyse 2-4 katlık bir iyileşme söz konusudur.

Özellikle sulu ortamda yüksek derişimlerde girişim yapan türlerin (Hg_2^{2+} , Cu^+ , NO_2^- , Ce^{4+} , Fe^{2+} , I^- , Fe^{3+} , V(V), Cu^{2+} , Hg^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-}), tolerans sınırlarının sürfaktan ortamlarda ciddi oranlarda düşüğü saptanmıştır. Buradan kinetik çalışmalarda sürfaktan kullanımının sağladığı avantajlar teyit edilmiştir.

3.9.1. Türleme İçin İndirgen Reaktif Seçimi

Optimum reaktif koşullarında her iki türün birbiri yanında tayini için indirgen reaktif olarak başlangıçta zayıf asidik ortamda sülfite, hidroksi amin HCl, askorbik asit, formik asit- H_2O_2 karışımı ve düşük derişimlerde sülfite varlığında 2-merkaptetanol (2-ME) incelenmiştir. Kantitatif olarak sülfite, hidroksilamin HCl, askorbik asit ve formik asit- H_2O_2 sistemlerinin indikatör tepkimeye olası şiddetli girişimlerinden dolayı (boyayı bozundurması, pik dalga boyunu maviye ve kırmızıya kaydırması ve kısmen V(V)/V(IV) dönüşümünü yeterli düzeyde sağlayamaması) dikkate alınmamışlardır. Sülfite-2-merkaptetanol karışımı durumunda benzer analitik sorunlarla karşılaşılmalıdır. Bu yüzden türleme

çalışmasında kullanılmak üzere bu reaktif karışımı için optimizasyon çalışmasına geçilmiştir.

Çizelge 3.3 Önerilen katalitik-kinetik yöntemle 1.0 mg L⁻¹'lik vanadyumun V(IV) belirlenmesine olası potansiyel girişimcilerin etkisi

| Girişimci iyonlar | ^a Tolerans oranı, [Girişimci tür]/[V(IV)] | |
|---|--|--|
| | Sulu ortamda, λ_{\max} :552 nm | Sulu surfaktan ortamda, λ_{\max} :594 nm |
| K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , F ⁻ , CH ₃ COOH, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , Na ⁺ ve Li ⁺ | 3000 | 3500 |
| CN ⁻ , Br ⁻ , Sülfamik asit, Formaldehit, HSO ₄ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ ve Sr ²⁺ | 2000 | 2500 |
| Cr ³⁺ , Oksalik asit, Sitrik asit ve Tartarik asit | 500-1000 | 1500 |
| S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₅ ²⁻ , Tiyoüre ve Üre | 500-750 | 1000 |
| Askorbik asit, Bi ³⁺ , As ³⁺ ve Sb ³⁺ | 200-250 | 350 |
| Al ³⁺ , ^c ve S ₂ O ₈ ²⁻ | 150-175 (350 ^c) | 225 (500 ^c) |
| Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mo(VI) ve W(VI) | 150-250 | 350 |
| SeO ₃ ²⁻ , Br ⁻ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ ve SCN ⁻ | 100 | 125 |
| Cd ²⁺ , Mn ²⁺ , Ce ³⁺ , Zn ²⁺ ve Cr ³⁺ | 35-75 | 45-100 |
| Hg ₂ ²⁺ , Cu ⁺ , NO ₂ ⁻ , Ce ⁴⁺ , Fe ²⁺ ve I ⁻ | 15-35 (75 ^e) | 15-35(125 ^e) |
| Fe ³⁺ | 15(50 ^c) | 30(75 ^c) |
| V(V) | 10 | 25 |
| Cu ²⁺ ve Hg ²⁺ | 5-10 (100 ^b) | 15-35(150 ^b) |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ ve CrO ₄ ²⁻ | 2 ^d | 10 ^d |

^a Tolerans oranı $\pm 5.0\%$ bağılı hataya neden olan bir oran olarak tanımlanmıştır.

^b 1.0 mL 0.1% (w/v)'lik EDTA çözeltisi eklenmiştir.

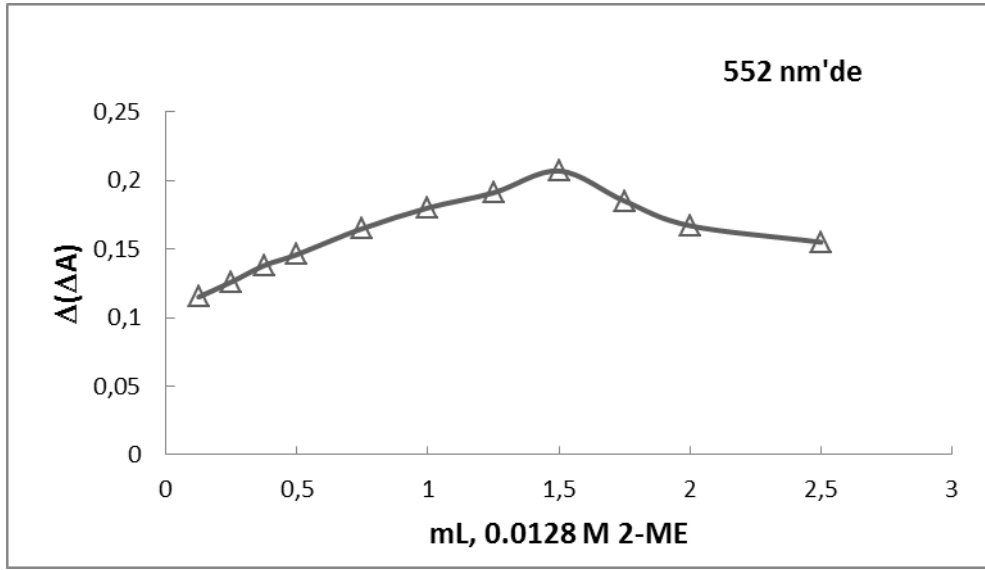
^c 0.5 mL 1.0 % (w/v)'lik NH₄F çözeltisi eklenmiştir.

^d Askorbik asitle Cr(VI) iyonlarının Cr(III) iyonlarına ön indirgenmesi sonrası Amberlite IR 120 plus gibi kuvvetli katyon değiştirici reçine ile uzaklaştırmakla yada EDTA gibi maskeleyici bir reaktif kullanmakla etkin biçimde uzaklaştırılmıştır.

^e 1.5 mL 0.25 % (w/v)'lik Sülfamik asit çözeltisi eklenmiştir.

3.9.2. İndirgen Reaktif Derişiminin Optimizasyonu

İndirgen reaktif derişiminin analitik sinyale olan etkisinin araştırılması için optimal koşullar altında deney tüplerine artan hacimlerde 0.0128 M 2-ME ilave edilmiştir. İndirgen reaktif derişiminin analitik sinyale etkisi şekil 3.12'de gösterilmiştir.

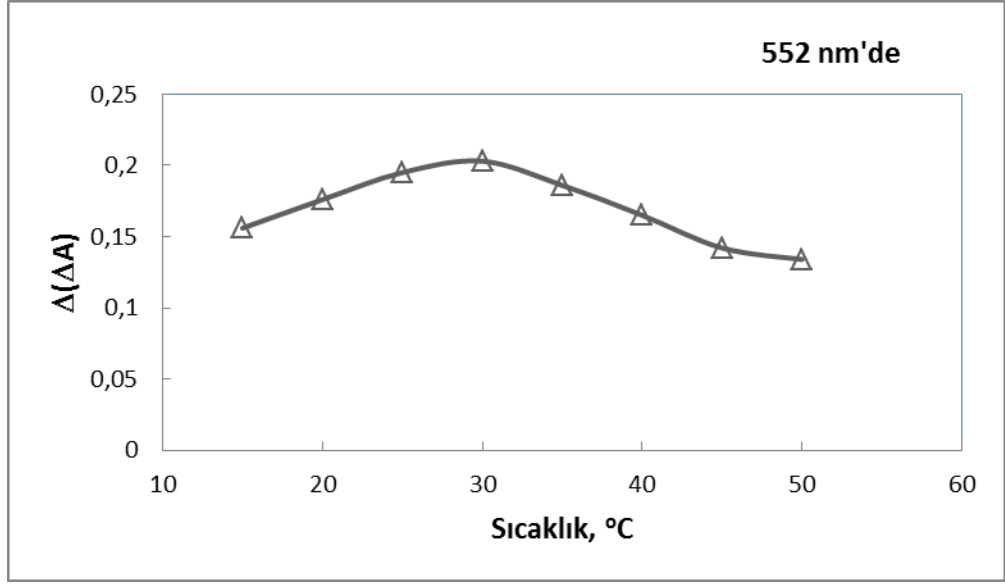


Şekil 3.13. İndirgen reaktif derişiminin (2-ME) analitik sinyale etkisi

Şekil 3.13'de görüldüğü üzere optimum indirgen reaktif derişimi, duyarlılığı en fazla olan 0.0018 M 2-ME (1.5 mL 0.0128 M 2-ME) seçilmiştir. Daha yüksek ve düşük derişimlerde duyarlık azalmaktadır. Sinyaldeki bu azalma, ön indirgeme işleminin tamamlanmaması ve boş katalizlenmemiş tepkime sinyalindeki artıştan kaynaklanabilir.

3.9.3. İndirgenme Sıcaklığının Optimizasyonu

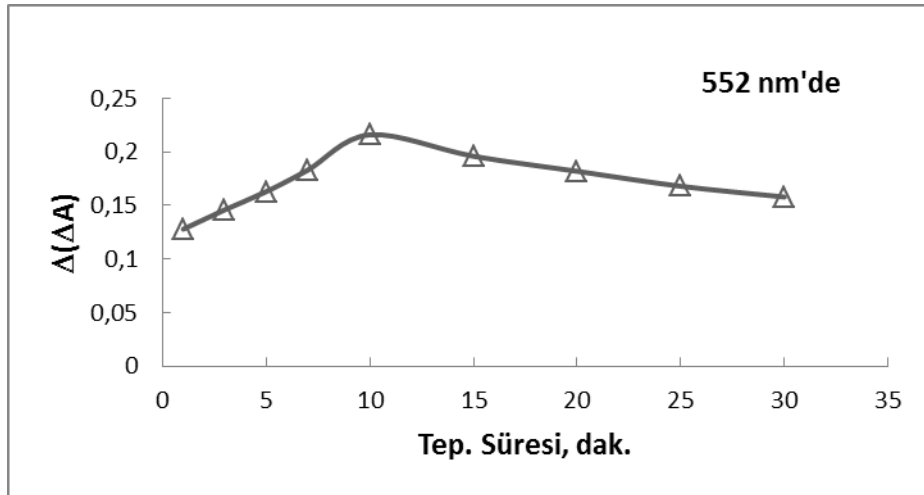
İndirgenme sıcaklığının duyarlığa olan etkisinin araştırılması amacıyla optimal koşullara bağlı kalarak sıcaklık 15°C ile 50°C arasında 5°C'lik artışlarla incelenmiştir. Sıcaklığın analitik sinyale etkisi Şekil 3.14'de gösterilmektedir. İndirgenme için optimum sıcaklık olarak en yüksek duyarlılığı veren 30°C dikkate alınmıştır.



Şekil 3.14. İndirgeme sıcaklığının analitik sinyale etkisi

3.9.4. İndirgenme Süresinin Optimizasyonu

Optimum indirgenme süresinin analitik sinyalin duyarlılığına etkisinin araştırılması için optimal koşullar sabit tutulup indirgenme süreleri değiştirilerek absorbansta olası değişimler izlenmiştir. İndirgenme süresinin analitik sinyale olan etkisi Şekil 3.15’de verilmektedir.

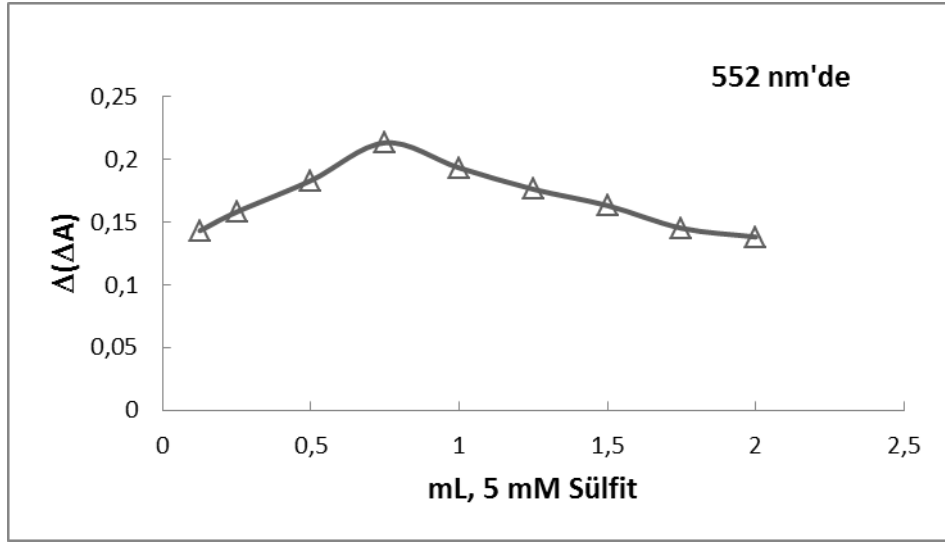


Şekil 3.15. İndirgeme süresinin analitik sinyale etkisi

İndirgenme için optimum süre olarak en yüksek analitik duyarlılığı veren 10.0 dakikalık indirgenme süresi dikkate alınmıştır. 10-30 dakika aralığında sinyalin düşme nedeni analit boşu-katalizlenmemiş tepkime sinyalinde artış olabilir.

3.9.5. Sülfite Derişiminin Optimizasyonu

Geliştirilen kinetik yöntem asidik ortamda çalıştığından analiz sırasında olası çözünmüş O_2 ile vanadyum (IV)'ün tekrar vanadyum (V)'e yükseltgenmesini kontrol etmek ve kararlı bir analitik sinyal elde etmek amaçlı indirgeme işlemlerinde deney tüplerine sülfite eklenmiştir. Optimum sülfite derişiminin analitik sinyalin duyarlılığına olan etkisinin araştırılması için optimal koşullar sabit tutulup sülfite derişimi değiştirilerek absorbansta meydana gelen değişimler Şekil 3.15'te gösterilmiştir.



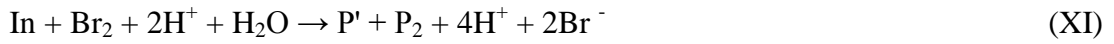
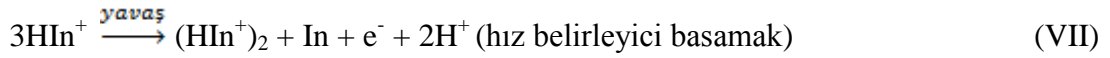
Şekil 3.16. Sülfite derişiminin analitik sinyale etkisi

Optimum sülfite derişimi 0.75 mL 5 mM olarak bulunmuştur. Yüksek sülfite derişimlerinde analitik duyarlılığın düşmesi, boş sinyali arttıracak biçimde yüksek derişimlerde sülfite trifenil metan grubu boyaya nükleofilik katılma tepkimesinden kaynaklanabilir. Düşük derişimlerde duyarlılığın düşmesinin nedeni ise ön indirgenme işleminin tamamlanmaması veya olası çözünmüş O_2 ile V(IV)'ün tekrar V(V)'e yükseltgenmesi olabilir.

3.10. Misel ortamda CBB'nin bromatla V(IV) katalizli olası tepkime mekanizması

pH 2.0'de CBB'nin bromatla V(IV) katalizli renk açılma kinetiği bir hız ifadesi belirleme amacıyla araştırılmıştır. Renk açılma hızı indikatör boya, katalizör

olarak V(IV) ve bromat derişimi gibi farklı analitik parametreleri değiştirmekle incelenmiştir. Ön alışma sonuçları bromatın kendisinin, pH 2.0'de dengede mevcut asidik (HIn⁺) ve bazik (In) indirgen formlara sahip CBB'nin rengini gideremediğini göstermektedir. CBB'nin renk giderimini başlatmak için bromattan BrO₂* radikalini açığa çıkarmak için bir miktar katalizörün gerekli olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda CBB'nin renk giderimini başlatmak için BrO₂* radikalinin açığa çıkarılması için bromatta gereklidir. Tepkime mekanizması aşağıdaki gibi önerilebilir:



Toplam net tepkime



Bromat tepkimelerinin temel kimyası katalizlenmemiş bromat osilatör ve Belousov-Zhebotinsky tipi osilatör mekanizmasını gerektirir. Kontrol ara ürünü olan bromür iyonu (Br⁻) düşük ve yüksek derişim koşulları arasında anahtar rol oynar [47,48]. Dengede bromür derişimi, [Br⁻] HBrO₂ ve BrO₃⁻ arasındaki tepkimeyle kritik bir değerin altına çekildiğinde yüksek bromür derişiminden düşük bromür derişimine bir anahtar rolü üstlenen bir durum meydana gelir. Bromrn rejenerasyonu formik asit ve trifenil metan grubu bir boya olan CBB gibi indirgen ajanların tepkimelerinin doğasına yakından bağımlıdır. Asidik bromat gerektiren yükseltgenme tepkimeleri süresince bromo ve oksibromo türlerini gerektiren önemli

tepkime basamakları, literatürde ayrıntılı olarak verilen (I-V) arasında yer alan tepkimelerle temsil edilmektedir [48,49-52].

CBB'nin yükseltgenmesi konjüge yapının bir radikalik tepkime üzerinden karbokasyon oluşumuyla bozulmasına neden olur. Hızlı geçişte tepkime bromat ve bromür arasındaki doğrudan tepkimeyi ve bunu takiben CBB'nin brom ve diğer oksibromo türleriyle yükseltgenmesini gerektirir. Tepkime (VI) indikatör tepkimede katalizör olarak yer alan V(IV)'ün CBB'nin yükseltgenmesine katılan radikalik BrO_2^* türünün açığa çıkarılmasından sorumludur. BrO_2^* aynı zamanda tepkime (V)'de söz edildiği gibi bromat ve bromöz asit arasındaki tepkimeden de oluşur. Başlangıçta ortamda bromür olmaması durumunda, kritik derişimde pozitif yüklü boya moleküllerinin agregasyonu ile oluşan dimerik formda mevcut $(\text{HIn}^+)_2$ türünün bir elektronun uzaklaşmasıyla oluştuğu ve diğer organik türün oluştuğu yerde tepkime (VII) hız kontrol eden basamak olacaktır. Diğer olasılıklar BrO_2^* radikallerinin tepkime (VIII) de söz edildiği gibi CBB ve ara ürüne saldırısıdır. HOBr veya bromun saldırısı ara ürün, P_2 'nin tepkime (X)'da gösterilen P'' ürününe ileri yükseltgenmesine neden olur. Dengede HBrO_2 derişimi $[\text{HBrO}_2]$ düşük olduğunda, tepkime (V)'in hızı anlamlı hale gelir ve radikalik türün $[\text{BrO}_2^*]$ derişimi artar. BrO_2^* radikallerinin indirgen substrat (burada indikatör boyanın) ve bunun ara ürünleri ile tepkimesiyle bromöz asidin otokatalitik rejenerasyonuna yol açar. Bromöz asidin artan derişimi disproporsiyonlanma hızını artırır, brom ve bromun indirgen/organik ara ürünlerle tepkimesi dengede bromürü, $[\text{Br}^-]$ otokatalizörü arttıracaktır. Bu, CBB'nin hızlı yükseltgenmesine yol açacak biçimde bromun açığa çıkmasını üssel olarak artırır. Başlangıç indikatör boya derişimindeki artış, $[\text{HIn}^+]$ indüksiyon zamanını uzatmaktadır. Üstelik aromatik substratların brom (Br_2) ve hipobromik asit (HOBr) ile bromlanması literatürde iyi bilinmektedir [53]. Bromlanmış türün daha ileri yükseltgenmesi tepkime (IX) da gösterildiği gibi bromürün rejenerasyonunu artırır. Brom ve hipobromöz asit tepkime (XI) de sözü edilen boyayla veya boyanın diğer organik türleriyle hızlı biçimde tepkimeye girer.

Sonuç olarak, eklenen katyonik CTAB ve HDTAB misel çözeltileriyle duyarlıktaki artışın pH 2.0'de indirgen format tamponunda katalizör olarak V(IV) varlığında CBB'nin BrO_2^* radikalleriyle misellerin Stern bölgesinde (miselin

arayüzeyinde ve/veya hidrofobik özünde) daha etkin tepkimesini gerektirdiği düşünülmektedir.

3.11. Analitik Uygulamalar

3.11.1. Yapay Olarak Hazırlanan İki Bileşenli Karışımlarda V(IV) ve V(V)'in Birbiri Yanında Belirlenmesi ve Türleşmesi

İndirgeme işlemi; bir dizi 10 mL'lik deney tüplerine sulu ortamdaki optimum değişkenler sabit tutularak 2.00 mL pH:2.0 format tamponu, 0.25 mL 5.00×10^{-4} M CBB⁺ indikatör boya, belli derişim oranlarında hazırlanan V(IV) ve V(V) karışımları ile 1.5 mL 0.0128 M 2-ME ilave edilip tüpün hacmi 8.0 mL olacak şekilde damıtık su ile seyreltilip indirgeme işleminin sona ermesi için 30°C'de 10.0 dk boyunca sıcak su banyosunda bekletildi. Daha sonra her bir deney tüpüne 1.2 mL 0.01 M KBrO₃ çözeltisi ilave edilip son hacim 10.0 mL olacak şekilde seyreltilip tüp iyice karıştırılır ve bu karışımdan ilk 30 saniye içinde 1 cm'lik ışık yollu küvete alınan örnek, ölçüm dalga boyunda (λ_{max}) optimum tepkime süresince ya sabitlenmiş-zaman yöntemi yada tanjant yöntemi ile geliştirilen kinetik yöntemle göre izlenmiştir. Absorbans değişimi katalitik aktif tür olarak analit (V(IV)) boşuna karşı ölçülmüş ve kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmıştır.

Vanadyum derişimi kalibrasyon grafiği yardımıyla $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç karışımda orijinal olarak mevcut +4 yükseltgenme basamağındaki vanadyumun (V(IV) olarak) derişimini verir. Bu değer, karışımda bulunan +5 yükseltgenme basamağındaki vanadyumu (V(V) olarak) bulabilmek için toplam vanadyumun değerinden çıkarılmıştır. Sonuçların oldukça tekrarlanır ve yüksek sistematik hata içermeyecek biçimde doğru olduğu bulunmuştur. Literatürde [19] vanadyumun farklı yükseltgenme basamakları için (özellikle inorganik V(IV) ve V(V) türleri için) benzer tekrarlanır sonuçların elde edildiği rapor edilmektedir. İkili karışımdan elde edilen belirleme ve türleştirme sonuçları Çizelge.3.5'de daha ayrıntılı biçimde sunulmaktadır.

Çizelge 3. 4 V(V) varlığında V(IV)'ün belirlenmesi

| Mevcut V(IV) ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | Mevcut V(V) ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | *Bulunan V(IV) ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | **% BSS | % Geri kazanım | Toplam Vanadyum (V(IV)+V(V), $\mu\text{g mL}^{-1}$) | Bulunan V(V) ($\mu\text{g mL}^{-1}$) | % Geri kazanım |
|--|---------------------------------------|--|---------|----------------|--|--|----------------|
| 0.4 | 0.1 | 0.393±0.015 | 3.82 | 98.25 | 0.503±0.015 | 0.110 | 110.0 |
| 0.4 | 0.2 | 0.395±0.014 | 3.54 | 98.75 | 0.605±0.015 | 0.210 | 105.0 |
| 0.4 | 0.8 | 0.392±0.013 | 3.32 | 98.00 | 1.195±0.014 | 0.803 | 100.4 |
| 0.4 | 1.2 | 0.387±0.016 | 4.13 | 96.75 | 1.594±0.012 | 1.207 | 100.6 |
| 0.1 | 1.0 | 0.095±0.006 | 6.32 | 95.00 | 1.094±0.014 | 0.094 | 98.95 |
| 0.3 | 1.2 | 0.285±0.013 | 4.56 | 95.00 | 1.493±0.013 | 1.208 | 100.67 |
| 0.5 | 1.0 | 0.505±0.012 | 2.38 | 101.00 | 1.507±0.013 | 1.002 | 100.2 |

*Üç tekrarlı ölçümün ortalama değeri ve bunun standart sapmasıdır.

**Üç tekrarlı ölçümün bağıl standart sapmasıdır.

3.11.2. Önerilen Kinetik Spektrofotometrik Yöntemle Çevresel Su Örnekleri Ve Sertifikalı Standart Materyallerin Analizine Uygulamaları

Gerçek örneklerde vanadyumun belirlenmesi için önerilen yöntemin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Analiz öncesi yağmur suyu, akarsu, baraj gölet suyu, ve göl suyu örneklerin toplanması sonrası 0.45 mm lik membran filtreden geçirilmiştir. Süzüntülerin pH'sı 6 M HCL kullanmakla asitlendirilmiştir. Musluk suyu için örnek yaklaşık 30 dakika süreyle deşarj etme sonrası toplanmış ve serbest kloru uzaklaştırmak için 5 dakika kaynatılmıştır. Doğal içme suyu örnekleri ön işlem yapılmaksızın kullanılmıştır. Bu örnek çözeltiler 6 M HCl kullanmakla pH'sı yaklaşık 1.0-1.5'e ayarlanmıştır. V(V)'in analizi öncesi Fe(III), Hg(II), Cu(II), Cr(VI) ve nitrit gibi girişimci iyonların olası etkisini kontrol etmek için EDTA, NaF, ve sülfamik asit gibi maskeleyici reaktifler ya da askorbik asitle Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sonrası kuvvetli kation değiştirici reçine kullanmakla uzaklaştırılmıştır. Ek olarak yöntemin geçerliliğini test etmek için sertifikalı standart referans materyal (CRM TMDA-53.3) herhangi bir ön işlemden geçirmeksizin kullanılmıştır. Doğal su örnekleri, bilinen bir hacme buharlaştırmayla zenginleştirilme sonrası mevcut kinetik

yöntem ve bağımsız FAAS ile analiz edilmiştir. Örneklerin FAAS ile ölçüm sonuçları 1-50 mg L⁻¹ derişim aralığında elde edilen kalibrasyon aracılığıyla hesaplanmıştır. Kalibrasyon eşitliği 0.9998'lik korelasyon katsayısı ile Abs: 0.0126 [V(V), mg L⁻¹]-0.0020'dir. FAAS analiz yöntemi 0.418 ve 1.393 mg L⁻¹'lik seçme ve nicelleştirme sınırına sahiptir. Doğrudan kalibrasyon eğri yöntemi ile kinetik yöntemin doğruluğu ve kesinliğini kontrol edilmiştir. FAAS analizinde alkali ortamda H₂O₂ ile inorganik çözünür vanadyum türleri vanadyum(V)'e yükseltgenmiştir. Kinetik yöntemle toplam vanadium analizinde ise pH 2.0 de sülfid varlığında 2-ME ile ön indirgeme işlemi yapılmıştır. Her iki yöntemle bulunan değerler doğruluk ve kesinlik açısından istatistiksel (t-testi ve F-testi) olarak karşılaştırılmıştır.

Yöntemin doğruluğu örneklere farklı derişimlerde standart vanadyum çözeltilerinin uygun hacimlerini eklemek ve geri kazanımları değerlendirmek suretiyle kontrol edilmiştir. Çizelge 2.6'da verilen sonuçlar, % 95.71-102.77 arasında değişen nicel olarak anlamlı geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar önerilen yöntemin incelenen farklı örnek tipleri için uygun olduğunu önermektedir. Mevcut yöntemin doğruluğunu test etmek ve geçerli kılmak için, vanadyum sertifikalı referans su örneğinde de belirlenmiştir. Önerilen yöntemle belirlenen vanadyumun derişimi %95 güven düzeyinde 5 tekrarlı ölçümle istatistiksel olarak sertifikalı değerden anlamlı hiçbir fark göstermemiştir. Bu yüzden, önerilen yöntem gerçek örneklerde mevcut eser düzeylerdeki vanadyumun belirlenmesi için güvenilir bir yöntem olarak dikkate alınabilir.

Çizelge 3. 5 Farklı doğal su örneklerinde inorganik vanadyum belirlenmesi ve türülenmesi

| Örnek(ler)) | Eklenen V(IV) ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Bulunan V(IV) ($\mu\text{g L}^{-1}$) | BSS % (N:5) | Geri kazanım % | toplam vanadyum, V(V) +V(IV) ($\mu\text{g L}^{-1}$) | BSS % (N:5) | Eklenen V(V) ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Bulunan V(V) ($\mu\text{g L}^{-1}$) | Geri kazanım % | FAAS ile Bulunan Toplam vanadyum ($\mu\text{g L}^{-1}$) | BSS % | Hesaplanan t ve F değerler |
|--------------------------------------|--|--|----------------|----------------------|--|----------------|---|---|----------------------|--|----------|----------------------------------|
| Musluk suyu ^a | - | 1.32±0.090 | 6.82 | - | 7.16±0.085 | 1.19 | - | 5.84 | - | 7.21±0.075 | 1.04 | 0.71 1.28 |
| | 100 | 101.45±3.45 | 3.40 | 100.13 | 507.14±6.25 | 1.23 | 400 | 398.53 | 99.63 | | | |
| | 400 | 401.35±4.15 | 1.03 | 100.01 | 507.23±6.35 | 1.25 | 100 | 98.72 | 98.72 | | | |
| İçme suyu ^a | - | 2.63±0.085 | 3.23 | | 5.75±0.082 | 1.43 | | 3.12 | - | 5.80±0.080 | 1.38 | 0.70 1.05 |
| | 100 | 102.45±3.45 | 3.37 | 99.82 | 505.90±6.35 | 1.25 | 400 | 397.70 | 99.68 | | | |
| | 400 | 402.70±4.35 | 1.08 | 100.02 | 506.85±6.42 | 1.27 | 100 | 98.40 | 98.40 | | | |
| Doğal kaynak suyu ^b | - | 1.65±0.093 | 5.64 | - | 5.35±0.086 | 1.61 | | 3.70 | - | 5.38±0.083 | 1.54 | 0.40 1.07 |
| | 100 | 101.85±3.45 | 3.40 | 100.13 | 506.05±6.25 | 1.23 | 400 | 398.85 | 99.71 | | | |
| | 400 | 401.90±4.42 | 1.10 | 100.01 | 505.85±6.35 | 1.25 | 100 | 98.60 | 98.60 | | | |
| Doğal kaynak suyu ^c | - | 1.35±0.088 | 6.52 | - | 4.71±0.090 | 1.91 | | 3.36 | - | 4.75±0.086 | 1.81 | 0.52 1.10 |
| | 100 | 101.45±3.55 | 3.50 | 100.10 | 504.80±6.25 | 1.23 | 400 | 398.64 | 99.66 | | | |
| | 400 | 401.43±4.25 | 1.06 | 100.01 | 504.65±6.35 | 1.26 | 100 | 98.51 | 98.51 | | | |
| Yağmur suyu ^d | - | 3.04±0.14 | 4.61 | - | 8.93±0.34 | 3.81 | | 5.89 | - | 9.05±0.32 | 3.54 | 0.41 1.13 |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-------------|------|--------|-------------|------|-----|--------|-------|------------|------|------------|
| | 150 | 154.15±3.45 | 2.24 | 102.77 | 508.90±6.25 | 1.23 | 350 | 345.82 | 98.81 | | | |
| | 350 | 353.14±4.50 | 1.27 | 100.90 | 509.15±6.35 | 1.25 | 150 | 147.08 | 98.05 | | | |
| Hafik gölü ^c | - | 5.70±0.18 | 3.16 | - | 19.58±1.05 | 5.36 | | 13.88 | - | 19.45±1.03 | 5.29 | 0.14 |
| | | | | | | | | | | | | 1.04 |
| | 150 | 155.85±3.45 | 3.40 | 100.13 | 518.45±6.25 | 1.23 | 350 | 343.02 | 98.01 | | | |
| | 350 | 357.20±4.45 | 1.10 | 100.01 | 520.35±6.35 | 1.25 | 150 | 143.57 | 95.71 | | | |
| İmranlı barajı ^f | - | 4.27±0.095 | 2.22 | | 14.95±1.03 | 6.89 | | 10.68 | - | 15.20±1.12 | 7.37 | 0.26 |
| | | | | | | | | | | | | 1.18 |
| | 150 | 154.45±3.45 | 2.23 | 100.13 | 516.20±6.45 | 1.25 | 350 | 346.80 | 99.08 | | | |
| | 350 | 355.15±4.75 | 1.34 | 100.01 | 515.55±6.60 | 1.28 | 150 | 145.45 | 96.97 | | | |
| Acı su ^g | - | 14.32±1.12 | 7.82 | | 38.44±2.15 | 5.59 | - | 24.12 | - | 38.56±2.05 | 5.32 | 0.07 |
| | | | | | | | | | | | | 1.10 |
| | 150 | 164.45±3.45 | 2.30 | 100.09 | 538.60±6.32 | 1.23 | 350 | 335.71 | 99.41 | | | |
| | 350 | 364.35±4.85 | 1.38 | 100.01 | 538.65±6.37 | 1.25 | 150 | 135.86 | 98.7 | | | |
| CRM TMDA-53.3 [*] | - | | | | 71.19±3.90 | 5.48 | | | - | 68.95±3.65 | 5.29 | 0.08- 1.36 |
| | | | | | | | | | | | | FAAS |
| | | | | | | | | | | | | 0.53-1.55 |
| | 250 | 251.45±3.45 | 3.40 | 100.13 | 813.90±8.25 | 1.01 | 500 | 491.26 | 98.25 | - | | |
| | 500 | 501.35±3.15 | 0.78 | 100.01 | 817.85±8.45 | 1.03 | 250 | 245.31 | 98.12 | - | | |

^aCumhuriyet üniversitesinden alınmıştır

^b Yerel marketten satın alınmıştır (Fatsu, Giresun)

^c Yerel marketten satın alınmıştır (Niksar su, Tokat)

^e Yüzey göl suyu Hafik gölünden alınmıştır (Sivas, Turkey, pH=7.5).

^{*}Standard sertifikalı referans materyal, CRM TMDA-53.3 (doğal suya eser elemnt eklenmiş kalibrasyon standardı). Vanadyumun sertifikalı değeri 70.875±4.55 µg L⁻¹'dir.

3.12. Vanadyumun Kinetik Spektrofotometrik Belirlenmesinde Kullanılan Katalitik Yöntemler

Vanadyumun belirlenmesi için kullanılan spektrofotometrik yöntemler arasında katalitik yöntemler önemli bir rol oynar. Bunlar belli organik bileşiklerin yükseltgenmesine seçimli olarak katılan V(IV) veya V(V)'in katalitik etkisine dayanır. İyodat, periyodat ve H₂O₂'de araştırmalarda kullanılmasına rağmen, temel yükseltgen reaktif olarak bromat (BrO₃⁻) yaygın olarak kullanılmaktadır (Çizelge 3.7). Çizelge 3.7'de vanadyum belirlemesi sabitlenmiş-zaman yönteminin kullanımının daha yaygın olduğu görülmektedir. Tepkimeler uygun bir tepkime zamanı sonrası 180–780 nm dalga boyu aralığında (UV-Görünür bölge) soğurucu tepkime ürününü spektrofotometrik olarak izlemekle ya da sabitlenmiş-zaman yönteminde olduğu gibi indikatörün absorbansındaki azalma hızını ölçmek suretiyle izlenmektedir. Girişimci metal iyonlarının girişim etkisi NaF, EDTA ve 1,10-fenantrolin ile elimine edilmiştir. Safavi ve ark. [57]'na göre, Anilin blue'nun bromatla yükseltgenmesine dayan yöntem aşırı vanadyum (250 µg mL⁻¹ V(V)) varlığında bile V(IV)'ün belirlenmesi için çok seçicidir. Reaktif ekleme sırası da çok önemlidir; önce Anilin blue V(IV)'ü V(III)'e indirger, daha sonra eklenen bromat varlığında tekrar katalitik çevrime girerek V(IV)'e yükseltgenir. Diğer taraftan, Metil oranj ve bromat arasındaki tepkimeye V(IV)'in katalitik etkisine dayanan kinetik spektrofotometrik belirlemenin 1:1 oranında bile V(V) varlığında ciddi biçimde etkilendiği bulunmuştur [58]. Katalitik kinetik yöntemle Malachite green okzalat'ın misel ortamda bromatla yükseltgenmesiyle V(V)'in belirlenmesi [71] tarafından önerilmiştir.

Çizelge 3.7. Vanadyumun Katalitik Belirlenmesi İçin Geliştirilen Misel duyarlı Kinetik Yöntemin literatürde geçen Bazı Spektrofotometrik Yöntemlerle Karşılaştırılması

| İndikatör tepkime | Kinetik yöntem | Doğrusal aralık, $\mu\text{g L}^{-1}$ | Seçme sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$ | Aktivatör veya Sürfaktan | Yıl | Referans |
|--|---------------------|--|---------------------------------------|-----------------------------|------|-------------------|
| Metol-floroglusinol - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 0-8.0 | 0.1 | Sitrik asit(a) | 2000 | 54 |
| Hekzasiyanomanganate - H_2O_2 | Sabitlenmiş-zaman | 0-50 | 0.9 | - | 1998 | 55 |
| 1-Naftil Red - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 1-40 | - | - | 1997 | 56 |
| Aniline blue - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 5-1200 | 2 | - | 2000 | 57 |
| Metil oranj - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 2.5-300 | 0.8 | - | 2003 | 58 |
| Arsenazo TB - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 0-14 | 0.0071 | - | 2003 | 59 |
| Cotton red - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 0-0.7 | 0.0073 | - | 2000 | 60 |
| Difenilamin - H_2O_2 | Sabitlenmiş-zaman | 400-4000 | - | - | 2004 | 61 |
| 1,8-diaminonaftalin - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 0.025-15 | 0.01 | Tiron | 2000 | 62 |
| Ascorbic Acid-DMA- BrO_3^- | Sabitlenmiş-zaman | 0.05-1 | - | SSA | 1986 | 63 |
| Klorpromazin- BrO_3^- | Başlangıç-Hız | 0.2-150 | - | Tartarik asit | 1994 | 64 |
| Gallosiyanin - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 0.01-150 | - | - | 1994 | 65 |
| Perphenazine - KBrO_3 | Tanjant | 0.08-6.5 | - | Sitrik asit | 1995 | 66 |
| Lucometilen Blue - BrO_3^- | Tepkime Hızı | 0.2-7 | - | - | 1997 | 67 |
| İndigo Carmine - KBrO_3 | İndüksiyon Periyodu | 0.3-30 | 0.27 | - | 1998 | 68 |
| Alkali Blue - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 0.1-6.0 | 0.04 | - | 2007 | 69 |
| Metiltimol Blue (MTB) veya SPADNS - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 1.0-150 1.0-200.0 | 0.5 - 0.7 | - | 2006 | 70 |
| Malachite Green oxalate - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 1-100 | 0.71 | Triton X-100 | 2010 | 71 |
| Victoria Blue B - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 1-250 | 0.42 | Triton X-100 | 2009 | 72 |
| Arsenazo (III) - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Sabitlenmiş-zaman | 0-20.0 | 0.15 | Triton X-100 | 2007 | 73 |
| Ponceau S - H_2O_2 | Sabitlenmiş-zaman | 2-400 | 0.4 | - | 2007 | 74 |
| Coomassia brilliant blue R 250 - KBrO_3 | Sabitlenmiş-zaman | 10-1600 | 7.9 3.8 ve 4.9 | CTAB ve HDTAB | 2011 | Mevcut çalışma |

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Vanadyumun belirlenmesi için kullanılan spektrofotometrik yöntemler, özellikle de katalitik etkiye dayanan kinetik yöntemler basitliği ve düşük maliyetli enstrümantasyon gerektirmesi nedeniyle eser analizde analiz açısından son derece önemlidir. Bu yöntemlerin birçoğu sadece V(IV)'in belirlenmesine yöneliktir ve V(V)'den ileri gelen girişimi dikkate almamaktadır. Bu çalışmada spektrofotometrik vanadyum türlenmesi, tayini ve bu tayin üzerine anyonik, katyonik ve noniyonik surfaktanların etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Eser miktarlardaki vanadyumun (katalitik olarak V(IV) seçimli) belirlenmesi için bir kinetik spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. İndikatör tepkime sulu ortamda 30°C sıcaklık ve $\lambda=552$ nm, sulu misel ortamda ise HTAB için 25°C ve CTAB için 35°C sabit sıcaklık ve $\lambda=594$ nm'de 5 dak'lık sabitlenmiş-zaman yöntemiyle absorbands değişimini ölçmek suretiyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir.

İndikatör tepkimenin analit (burada katalizör) hariç, her bir bileşenin derişimi ve sıcaklığı en küçük bağıl standart sapma verecek şekilde optimize edilmiştir. Bunun için her bir optimizasyon, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimenin beş dakika sonunda absorbandsları arasındaki farklardan en büyüğü seçilmiştir. Bu çalışmada ilk olarak ortamın pH'sı belirlenmiştir. Ortamın pH'ının duyarlığa etkisi, çözeltilerin pH'sı 1.25-5.00 arasında değiştirilerek incelenmiştir. En uygun çalışma pH değerinin 2.00 (formik asit-hidroklorik asit) olduğu saptanmıştır. Uygun pH değerini belirledikten sonra optimum pH derişimi araştırılmıştır. Bunun için 0.01 M'lık sabit derişimde tamponun hacmi 0.25-3.00 mL arasında değiştirilerek analitik sinyaldeki derişimler incelenmiştir. Optimum tampon hacminin 2.00 mL olduğu bulunmuştur.

Analitik sinyale etki eden diğer faktör çalışmada kullanılan indikatör boyanın (CBB) derişimidir. Düşük derişimlerde CBB'nin yeterince misel arayüzeyde kararlı bir ara geçiş kompleksi oluşturamaması ve yüksek derişimde CBB'nin kataliz tepkimesini duyarlılığını azalttığı görülmüştür. Bu nedenlerden dolayı en uygun CBB derişiminin bulunması gerekir. Bu amaçla yapılan optimizasyon çalışmasında optimum CBB derişiminin 1.25 M olduğu bulunmuştur.

Sabit derişimde (0.01 M) bromat hacmi 0.2-2.0 mL arasında değiştirilerek indikatör tepkimeye etkisi araştırılmıştır. Çalışma için en uygun bromathacmi 1.20 mL bulunmuştur. Daha düşük hacimlerde katalitik tepkime basamağının tamamen bitmediği, yüksek derişimlerde ise boş tepkimenin bağıl olarak hızlı yürüdüğü ve net katalitik etkinin maksimum değerden sonra çok hızlı düştüğü görülmüştür.

Surfaktanların analitik sinyale olan etkilerini araştırmak için anyonik (SDS), noniyonik (Tween 80, Triton X-100) ve katyonik surfaktanlar (CTAB, HTAB ve CPC) kullanılmıştır. Absorbans farkları suya göre artan surfaktanlar pozitif etki, azalanlar ise negatif etki göstermektedir. Kullanılan surfaktanlardan CTAB, HTAB ve SDS analitik sinyali pozitif etkilemiştir. Çalışmalara analitik sinyali en fazla etkileyen CTAB ve HTAB ile devam edilmiştir. Bu iki sürfaktan için optimum derişim her ikisi için de yaklaşık aynı olup 0.3 mL % 1(w/v) olarak bulunmuştur.

Analitik sinyale ortamın iyonik şiddetin etkisini araştırmak için deney tüplerine değişik derişimlerde NaNO₃ ilave edilmiştir. Daha sonra katalizlenmiş tepkime ile katalizlenmemiş tepkime arasındaki absorbans farkı ölçülmüştür. Yüksek derişimde NaNO₃ ilavesinin analitik sinyali doğrudan etkilediği ve duyarlığı azalttığı görülmüştür. Aynı zamanda sulu misel ortamda katyonik surfaktanın CMC'nin üzerinde koruyucu mikroheterojen ortam yaratması nedeniyle tuz ilavesinin sulu ortama kıyasla analitik sinyali daha az etkilemiştir.

Optimize edilen önemli parametrelerden biri de sıcaklık ve denge süresidir. Bunun için sıcaklık 15°C ile 50°C arasında düzenli şekilde arttırılarak araştırılmıştır. Sulu ortam için en uygun çalışma sıcaklığı 30°C, CTAB için 35°C iken HTAB için bu değer 25°C bulunmuştur. Her üç ortamdaki çalışma sıcaklığının birbirine yakın olması, analitik sinyalde ciddi bir fark olmayışı ve laboratuvar sıcaklığına uygun olması nedeniyle çalışmalara laboratuvar koşullarında devam edilmiştir. Ayrıca indikatör tepkime yaklaşık altı dakikada dengeye ulaşmıştır. Fakat, absorbansın zamanla doğrusal değiştiiği aralıkta beş dakikalık bir süre optimal değer olarak seçilmiştir.

Yöntem çok duyarlı olup, sulu ortamda 7.9 µg L⁻¹, HTAB varlığında 4.9 µg L⁻¹ ve CTAB varlığında 3.8 µg L⁻¹ V(IV) kadar düşük bir seçme sınırına sahiptir. Ayrıca geliştirile misel duyarlı kinetik yöntem 0.01-1.6 µg mL⁻¹ (veya 10-1600 µg L⁻¹) aralığında 160 katlık bir analitik çalışma aralığına sahiptir. Önerilen misel duyarlı

kinetik yöntemi kullanmak suretiyle herhangi bir ön ayırma ve zenginleştirme yöntemine gereksinim kalmaksızın CTAB varlığında $3.8 \mu\text{g L}^{-1}$ kadar düşük düzeylerde vanadyumu belirlemek ve türlendirmek mümkündür.

Önerilen yöntemle 1.0 mg L^{-1} 'lik V(IV) belirlenmesine olası potansiyel girişimci türlerin etkisi araştırılmıştır. Sürfaktan kullanımı ile tolerans sınırlarının makul düzeylerde düştüğü görülmüştür. Özellikle sulu ortamda yüksek derişimlerde girişim yapan türlerin (Hg_2^{2+} , Cu^+ , NO_2^- , Ce^{4+} , Fe^{2+} , I^- , Fe^{3+} , V(V), Cu^{2+} , Hg^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-}), tolerans sınırları surfaktan ortamlarda daha da düşmüştür. Buradan kinetik çalışmalarda surfaktan kullanımının sağladığı avantajlar teyit edilmiştir. Tolerans sınırlarını iyileştirmede bazı maskeleyici, kompleks oluşturucu reaktiflerin yanısıra gerektiğinde Amberlite IR 120 plus gibi katyon değiştirici reçine de başarıyla kullanılmıştır.

Türleme çalışmaları için uygun indirgen sülfid varlığında 2-ME seçilmiştir. Türleme için ön indirgeme çalışmalarında indirgen reaktif derişimi, indirgenme sıcaklığı, indirgenme süresi ve sülfid derişimi optimizasyonları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarından sonra yapay olarak hazırlanan V(IV) ve V(V)'in birbiri yanında belirlenmiştir. V(V) varlığında V(IV)'ün % 2.38-6.32 arasında % BSS ile % 95.00-101.00 arasında % geri kazanımı sağlanmıştır. Karışıma ilave edilen V(V)'in de % 98.95-110.00 arasında geri kazanıldığı görülmüştür.

Yöntemin doğruluğu standart sertifikalı referans materyale ve yapay örneklere uygulanması ile test edilmiştir. Geri kazanım değerlerinin %95.0-110.0 arasında değiştiği, saptanmıştır. Son olarak yöntem, farklı su örneklerine (musluk suyu, İmranlı barajı-Acı su-Hafik göl sularından alınan su örnekleri, doğal maden suları ve yağmur suyu) de başarıyla uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu ve geçerliği mevcut kinetik yöntem ve FAAS analiziyle bulunan sonuçları t- ve F- testi ile kontrol edilmiştir. İki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olmadığı gözlenmiştir. Deneysel verilerden elde edilen geri kazanım değerleri yöntemin çevresel sulu örneklere uygulanabileceğini göstermektedir. Önerilen yöntemin literatürdeki yöntemlerle karşılaştırılması ayrıntılı olarak Çizelge 3.7'de verilmektedir.

Mevcut çalışmanın sonunda önerilen kinetik yöntemin, basit, ekonomik, hızlı, seçici, yüksek duyarlık, düşük seçme sınırı ve 160 katlık doğrusal derişim aralığına

olduğu görülmüştür. Bu analitik performans özellikleri nedeniyle çevresel su örneklerinde inorganik çözünür vanadyum türlerinin (V(IV) ve V(V) ayrılması ve zenginleştirilmesine gereksinim kalmaksızın izlenmesi, belirlenmesi ve trlenmesine olanak sağlayacağı öngörülmüştür. Literatürde sözü edilen diğer kinetik-katalitik yöntemlerle de karşılaştırılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

5.KAYNAKLAR

- [1] Srivastava, A.K., (2000). Anti-diabetic and Toxic effect of Vanadium Compounds, *Molecular and Cellular Biochemistry* 206: ss.177–182,
- [2] Dogutan, M., Filik, H., Apak, R., (2003). *Anal. Chim. Acta* 485, ss. 205-212.
- [3] Costigan, M., Cary, R., and Dobson, S., (2001). Vanadium Pentoxide and Other Inorganic Vanadium Compounds, *Concise International Chemical Assessment Document 29*, World Health Organization, Geneva, ISBN 92 4 153029 4
- [4] Filipe, O. M. S., Brett, C. M. A., (2003). *Talanta* 61, ss. 643-650
- [5] Boevski, L., Daskalova, N., Abezov, I., (2000). *Spictrochim, ActaPart, B.* 55, ss 1643-1657
- [6] Bailar, J.C. Emelus, H.J. Nyholm, S.R. and Trotman-Dickenson, A.F. (1973). *Comprehensive İnorganic Chemistry*, vol:3, USA
- [7] Cotton, F.A., and Wilkinson, G., (1988). *Advanced İnorganic Chemistry*, Fith Edition John Wiley and Sons, İnc, USA
- [8] Rostoker, W. (1958). *The Metallurgy Of Vanadyum*; USA
- [9] Meister, G.E., and Butler, A., (1994). Molybdenum(VI)- and Tungsten(VI)- Mediated Biomimetic Chemistry Of Vanadium Bromo Peroxidase, *Inorg. Chem.* 33, ss 3269-3275
- [10] Litport, G.F., (1983). *Modern İnorganic Chemistry Fourth Edition*, British
- [11] Kaim,W., and Schwederski, B., (1995). *Bioinorganic Chemistry: İnorganic Elements İn The Chemistry Of Life*, German
- [12] Park, J.B., Kim, Y.K., (2000). *Metallic Biomaterials, The Biomedikel engieering Handbook: Second Edition*, CRC Pres LLC
- [13] Browning, E., (1961). *Yotoxicity Of Industrial Metal*, London, UK
- [14] Kendrick, M.J., Mey, M.T., Plishka, M.J., and Robinson, K.D., (1992. *Metals İn Biological System*, USA)
- [15] Silva, J.J.R.F.D., and Williams, R.J.P., (1991). *The Biological Chemistry Of The Elements, The İnorganic Chemistry of Life*. Great Britain
- [16] Garcia-Ochoa, F. Romero, A., Santos, V.E., Rodroguéz, C. (1993). Studies of the Use of the DifTerential Method in the Determination og Kinetic Models for Complex Reactions, *tnt. Chem. Eng.*, 33(4), ss. 634-648.

- [17] Abollino, O., Aceto, M., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanini, C. (1998). *Anal. Chim. Acta* 375, ss. 299-306
- [18] Beklemishev, M. K., Stoyan, T. A., Dolmanova, I. F., (1997). *Analyst* 122, ss. 1161-1165
- [19] Conde, J.E. and Sanz M., Alaejos, (1997). Manganese Concentrations in Natural and Environmental Waters, *Chem. Revv*, 97, s. 435.
- [20] Perez-Bendito, D., Silva, M. (1988). *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood New York, . Chichester England, ISBN: 0470211814, s.330
- [21] Sarzanini, C., Abollino, O., Menstasti, E., (2001). *Anal. Chim. Acta* 435, s. 343.
- [22] Mottola, H.A. and Pardue, H.L., (1975). *Critical Review, Anal.Chem.*, 4, s. 229-245.
- [23] Erdik, E., Sarıkaya, Y. (2000). *Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitabevi Ankara*, 1165s
- [24] Ensafi, A.A., Mansour, H.R., Soltanie, M.K., (1997). Highly Sensitive Spectrophotometric Determination of Ultra Trace Amounts of Selenium, *Anal. Lett.*, 30(5), s. 973-984.
- [25] Conde, J.E. and Sanz M., Alaejos, (1997). Manganese Concentrations in Natural and Environmental Waters, *Chem. Revv.*, 97, s. 435.
- [26] Muller, H., (1982). *Catalytic Methods, CRC Critical Reviewv, Anal.Chem.*, 13, ss.313-327
- [27] Perez Bendito, D. (2005). *Encyclopedia Of Analytical Science*, Worsfold, P., Townshend A., And Poole, C. (Ed) Elseiver, United States Of America, s.5000
- [28] Yartsmirskii, K. B. (1966). *Kinetic Methods of Analysis*, Bell and Brain LTD., Glasgow, s.15
- [29] Stoyanova, A., Alexiev, A., (2005). Surfactants And Kinetic Determinations of Microelements, *Trakia Journal Of Sciences*, Vol. 3, No. 2, ss. 1-9,
- [30] Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*, Mc Graw Hill, United States of America, s.798
- [31] Chial, H.J.; Thompson, H.B.; Splittgerber, A.G. (1993). "A spectral study of the charge forms of Coomassie Blue G", *Anal. Biochem.* 209 (2): ss 258–266.
- [32] Compton, S.J., Jones, C.G. (1985), "Mechanism of dye response and interference in the Bradford protein assay", *Anal. Biochem.* 151 (2): 369–374

- [33] E.H. Cordes, Reaction Kinetics in Micelles, Plenum Press, New York (1973).
- [34] J.H. Fendler, E.J. Fendler, Catalysis in Micellar and Micromolecular Systems, Plenum Press, New York, 1975.
- [35] I.V. Berezin, K. Martinek, A.K. Yatsimirski, Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis, Rus. Chem. Rev. 42 (1973) 787.
- [36] E. Perez-Benito, E. Rodenas, Influence of sodium dodecyl sulfate micelles on the oxidation of alcohols by chromic acid Langmuir 7(2) (1991) ss. 232-237.
- [37] M.N. Khan, Z. Arifin, Effects of Cationic Micelles on Rates and Activation Parameters of Intramolecular General Base-Catalyzed Hydrolysis of Ionized Salicylate Esters, J. Colloid Interface Sci. 180(1) (1996) ss. 9-14.
- [38] M.D. Graciani, A. Rodriguez, G. Fernandez, M.-L. Moya, Study of Ligand Substitution Reactions Involving the $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ Ions in Surfactant Solutions, Langmuir 13(16) (1997) ss. 4239-4245.
- [39] A. Rodriguez, M.D. Graciani, M.L. Moya, Micellar Effects on the Reaction $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})^{2-}$, J. Colloid Interface Sci. 191(1) (1997) ss. 58-64.
- [40] A. Dominguez, E. Iglesias, Micellar Effects on the Ionic-Redox Reaction $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ in Acid Medium, Langmuir 14(10) (1998) ss.2677-2683.
- [41] A. Malpica, M. Calzadilla, H. Linares, Micellar effect upon the reaction of hydroxide ion with coumarin, Int. J. Chem. Kin. 30(4) (1998) ss.273-276.
- [42] M.L. Lunar, S. Rubio, D. Perez-Benito, Combination of micellar and chemical catalysis as a means of enhancing the sensitivity of catalytic kinetic determinations, Anal. Chim. Acta 237 (1990) ss207-214.
- [43] Y. Taniguchi, A. Iguci, Effect of pressure on the rate of alkaline fading of triphenylmethane dyes in cationic micelles, J. Am. Chem. Soc. 105(23) (1983) 6782-6786.
- [44] I.A.K. Reddy, S.-S. Katiyar, in: K.L. Mittal (Ed.), Solution Behaviour of Surfactant, 1982, p. 1017.
- [45] R. Sabate, M. Gallardo, A. Maza, J. Estelrich, A Spectroscopy Study of the Interaction of Pinacyanol with *n*-dodecyltrimethylammonium Bromide Micelles Langmuir 17 (2001) 6433.

- [46] L.N. Guo, I. Arnaud, M. Petit-Ramel, R. Gauthier, C. Monnet, P. Leperchec, Solution Behavior of Dye-Surfactant Associations, *J. Colloid Interface Sci.* 163(2) (1994) 334-346.
- [47] M. Orban, F. De Kepper, I.R. Epstein, Systematic design of chemical oscillators. 10. Minimal bromate oscillator: bromate-bromide-catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 104(9) (1982) 2657-2658.
- [48] H. Foersterling, M. Varga, Bromous acid/cerium(4+): reaction and HBrO_2 disproportionation measured in sulfuric acid solution at different acidities, *J. Phys. Chem.* 97(30) (1993) 7932.
- [49] P. Herbine, R.J. Field, Simulation on the basis of a plausible skeleton mechanism of the chemical oscillations during the uncatalyzed reaction of aromatic compounds with bromate, *J. Phys. Chem.* 84(11) (1980) 1330-1333.
- [50] M. Orban, E. Koros, R.M. Noyes, Chemical oscillations during the uncatalyzed reaction of aromatic compounds with bromate. 2. A plausible skeleton mechanism, *J. Phys. Chem.* 83(23) (1979) 3056-3057.
- [51] a) L. Gyorgyi, M. Varga, E. Koros, R.J. Field, P. Ruoff, Simulations of the iodide ion perturbed uncatalyzed Belousov-Zhabotinskii oscillator with 1-hydroxy-4-(2-(methylamino)propyl) benzene, *J. Phys. Chem.* 93(7) (1989) 2836-2842; b) Y.X. Zhang, R.J. Field, Simulation of the bromate-manganese(III)/manganese(II)-phosphoric acid-sulfuric acid heterogeneous chemical oscillator, *J. Phys. Chem.* 94(18) (1990) 7154-7161.
- [52] K. Bar-Eli, R.J. Field, Simulation of the minimal bromate(1-) continuous flow stirred tank reactor oscillator on the basis of a revised set of rate constants. *J. Phys. Chem.* 94(9) (1990) 3660-3663; b) L. Gyorgyi, T. Turanyi, R.J. Field, Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction, *J. Phys. Chem.* 94(18) (1990) 7162-7170.
- [53] a) A. Granzow, W. Abraham, J.R. Fausto, Stopped-flow kinetics of the chromium(VI) oxidation of malachite green in the presence of oxalic acid, *J. Am. Chem. Soc.* 96(8) (1974) 2454-2462; b) J.J. Harrison, J.P. Pellegrini, C.M. Selwitz, Bromination of deactivated aromatics using potassium bromate, *J. Org. Chem.* 46(10) (1981) 2169-2171.

- [54] Mohamed A.A., Fawy K.F. (2000). Catalytic Determination Of Vanadium Based On The Bromate Oxidative-Coupling Reaction Of Metol With Phloroglucinol. *Mikrochim Acta* 134:229
- [55] Angulo R., Lopez-Cueto G., Ubide C. (1998). The Hexacyanomanganate (IV)–Hydrogen Peroxide Reaction. Kinetic Determination Of Vanadium. *Talanta* 46:63
- [56] Wang H.S., Zhang A.M. (1997). Microdetermination Of Vanadium (V) By Its Catalytic Effect On The Oxidation Of 1-Naphthyl Red With Potassium Bromate. *Microchem J* 57:218
- [57] Safavi A, Nezhad M.R.H., Shams, E. (2000). Highly Selective And Sensitive Kinetic Spectrophotometric Determination Of Vanadium(IV) In The Presence Of Vanadium(V). *Anal Chim Acta* 409:283
- [58] Absalan, G, Alipour, Y. (2003). Catalytic-Kinetic Determination Of Vanadium(IV) Using Methyl Orange–Bromate Redox Reaction. *Anal Sci* 19:635
- [59] Jiang T.S, Zhai, Q.Z., Hu, W.H., Fa,n Z. (2003). Kinetic Catalytic Determination Of Vanadium By V(V)–(Arsenzo-TB)–Kbro₃ System. *Chin J Anal Chem* 31:895
- [60] Liu, Cç (2000). Determination Of Trace Vanadium By Catalytic Kinetic Method. *Chin J Anal Chem* 28:1481
- [61] Sikalos TS, Arabatzis YM, Prodromidis, M.I., Veltsistas, P.G., Karayannis, M.I. (2004). Spectrophotometric Determination Of Trace Amounts Of Vanadium Based On Its Catalytic Effect On The Reaction Of Diphenylamine And Hydrogen Peroxide. *Microchim Acta* 135:197
- [62] Gao, J.Z., Zhang, X., Yang, W., Zhao, B.W., Hou, J.G., Kang, J.W., (2000). Kinetic Spectrophotometric Determination Of Trace Amounts Of Vanadium. *Talanta* 51:447
- [63] Nakano, S., Yamada, C., Sakai, M., Kawashima, T. (1986). Catalytic Determination Of Nanogram Amounts Of Vanadium By The Oxidative Coupling Reaction Of 4-Aminoantipyrine With N,N-Dimethylaniline. *Anal Sci* 2:61

- [64] Kawakubo, S., Liang, B., Iwatsuki, M., Fukasawa, T. (1994). Effect Of Tartrate On Vanadium-Catalysed Chlorpromazine–Bromate Redox Reaction And Its Application To The Determination Of Vanadium In Natural Waters. *Analyst* 119:1391
- [65] Ensafi, A.A., Kazemzadeh, A. (1994). Highly Sensitive Spectrophotometric Kinetic Determination Of Vanadium By Catalytic Effect On The Galloxyanine–Bromate Reaction. *Anal Chim Acta* 298:27
- [66] Mohamed, A.A., Iwatsuki, M., Fukasawa, T., El-Shahat, M.F. (1995). Catalytic Determination Of Vanadium Using The Perphenazine–Bromate Redox Reaction And A Citric Acid Activator. *Analyst* 120:2281
- [67] Kawakubo, S., Ogihara, K., Iwatuki, M., Fukasawa, T. (1997). A Catalytic Method For The Determination Of Trace Vanadium In Salt Samples. *J Trace Microprobe Tech* 15:189
- [68] Massoumi, A., Tavallali, H., (1998). Kinetic Spectrophotometric Determination Of Vanadium By Catalytic Effect On The Indigo Carminebromate Reaction, *Analytical Letters*, 31(1), 193-206
- [69] Abbaspour, A., Moosavi, S.M.M, Mirzajani, R. (2007). Catalytic Spectrophotometric Determination Of Vanadium (Iv) Based On The Oxidation Of Alkali Blue By Potassium Bromate, *Iranian Journal Of Science & Technology, Transaction A, Vol. 31, No. A3*
- [70] Pouretedal, H.R., Keshavarz, M.H., (2006). Determination Of Trace Amounts Of Vanadium By Kinetic-Catalytic Spectrophotometric Methods, *Chinese Journal Of Chemistry*, 2006, 24, 557—562
- [71] Keyvanfard. M., Abedi, N., (2010). The Development of A New Kinetic Spectrophotometric Method For The Determination of Vanadium(V) Based On Its Catalytic Effect on The Oxidation of Malachite Green Oxalate By Bromate In Acidic And Micellar Medium, *E-Journal of Chemistry*, 2010, 7(4), 1612-1620
- [72] Keyvanfard, M. (2009). Kinetic-Spectrophotometric Determination of Trace Amounts Of Vanadium (V) Based On Its Catalytic Effect on The Oxidation of Victoria Blue B By Potassium Bromate In Micellar Medium, *World Applied Sciences Journal* 6 (5): 624-629,

- [73] Zhi-Rong, Z., Yu-Fen, Z., Gui-Yan, L.,(2007). Catalytic Spectrophotometric Determination Of Trace Vanadium Based On Oxidation of Arsenazo III With Bichromate By Using Triton X-100 To Enhance Its Effect, East China Institute Of Technology, Fuzhou, 258-263 Vol. 28, No. 04
- [74] Mastoi, G.M., Khuhawar, M.Y., (2007). Kinetic Spectrophotometric Determination of Vanadium (V) Using Ponceau S, Eurasian Journal of Analytical Chemistry Volume 2, Number 2,

6. ÖZGEÇMİŞ

| | |
|----------------------|----------------------|
| Adı Soyadı | Can EMEKTAŞ |
| Doğum Yeri ve Tarihi | Hatay, 07.07.1984 |
| Medeni Hali | Bekar |
| Yabancı Dil | İngilizce |
| E-posta Adresi | hanuncan@hotmail.com |

Eğitim ve Akademik Durumu

| | |
|---------------|---|
| Lise | Samandağ Yabancı Dil Ağırlıklı Lise, 2002 |
| Lisans | Cumhuriyet Üniversitesi, 2008 |
| Yüksek Lisans | Cumhuriyet Üniversitesi, 2011 |