

**BAKIRIN MİSEL DESTEKLİ ORTAMDA UV-VIS
SPEKTROMETRİK YOLLA ANALİZİ İÇİN
KOMPLEKSLEŞTİRİCİ OLARAK
OKSİN KULLANILMASI**

YUSUF ALTUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2011**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIRIN MİSEL DESTEKLİ ORTAMDA UV-VIS SPEKTROMETRİK
YOLLA ANALİZİ İÇİN KOMPLEKSLEŞTİRİCİ OLARAK
OKSİN KULLANILMASI

YUSUF ALTUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
YRD DOÇ DR CEMALETTİN UYAN

SİVAS
2011

Bu çalışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Bölümü Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Prof Dr Mehmet Akçay
Üye	Yrd. Doç. Dr. Bünyamin Karagözoğlu
Üye	Yrd. Doç. Dr.
(Danışman)	Cemalettin Uyan

ONAY

Bu tez çalışması, 06/02/2004 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

/ 02 /2011

Prof. Dr. Mustafa Değirmenci
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Bakır Analizlerinin Önemi	1
1.2 Analitik Yöntemlerde İyileştirme.....	2
1.4 Bakırın UV-VIS Spektrofotometrik Yolla Tayin Yöntemleri	4
1.5 Tezin Amacı.....	5
2.SÜRFAKTANLI VE MİSELLİ ORTAMLARDA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZ.....	9
2.1 Sürfaktanların Analitik Kimyada Kullanılmaları	9
2.2 İyileştirmede Sürfaktanların Önemi.....	10
2.3.Sürfaktanlar	11
2.4 Misel Oluşumu ve Kritik Misel Derişimi	12
2.5 Türlerin Misele Tutunması	14
2.6 Sürfaktan Seçimi.....	15
2.7 Misel ortamlı Spektrofotometrik Analizlerde Kritik Faktörler.....	16
2.8 UV-VIS Spektral Analizlerde Karşılaşılan Genel Problemler.....	16
2.9 Misel Ortamlı UV-VIS Molekül Absorpsiyon Spektroskopisi.....	16
2.10 Misele Bağlanan Organik Türlerin UV-VIS Spektrumlarının Değişmesi.....	17
2.11 Sürfaktan Derişiminin Spektruma Etkisi	18
2.12 Metal –Şelat Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopisi	19
2.12.1 Misele Tutunma Yoluyla Nötral Şelatların Çözünürlüğü.....	20
2.12.2 Misel Çevreden İleri Gelen Spektral Etkiler.....	20
2.12.3 Sürfaktan Varlığında Yeni Kompleks Türleri Oluşumu	22
2.12.4 Miselli Ortamda Tuz Etkisi.....	24

3. DENEYSEL BULGULAR	26
3.1. Optimizasyon	26
3.1.1 Reaktif Ekleme Sırası	26
3.1.2 Sürfaktan Seçimi.....	26
3.1.3 SDS Derişimi Etkisi.....	27
3.1.4 Ligant Derişiminin Etkisi.....	28
3.1.5 pH Etkisi	29
3.2 Önerilen Yöntem.....	30
3.2.1 Araç ve Gereçler	30
3.2.2 Reaktifler.....	30
3.2.3 İşlem.....	31
3.3. Yöntemin Analitik Özellikleri	31
3.3.1 Ayar Eğrisi ve Özellikleri	31
3.3.2 Örnek Hazırlama.....	32
3.3.3 Yöntemin Kesinliği ve Güven Aralığı	33
3.3.4 Yöntemin Doğruluğu	34
3.3.5 Girişimler	36
3.3.6 Kararlılık.....	37
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	44

Annem ve Babama

ÖZET

BAKIRIN MİSEL DESTEKLİ ORTAMDA UV-VIS SPEKTROMETRİK YOLLA ANALİZİ İÇİN KOMPLEKSLEŞTİRİCİ OLARAK OKSİN KULLANILMASI

Yusuf ALTUN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd.Doç. Dr. Cemalettin UYAN

2011, 44 sayfa

Bu çalışmada bakır tayini için bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Yöntem, sodyumdodesilsülfat (SDS) miseli ortamında 8-hidroksikinolin (oksin) ile kompleksleşmeyi içine almakta ve bunu doğrudan 399 nm dalga boyunda absorbans ölçümü takip etmektedir. Çalışmada pH, ligant ve sürfaktan derişimleri, absorbansı etkileyen kritik etkenler olup bunların optimizasyonu yapılmıştır. Yöntemin pH 5,3 ve 399 nm dalga boyunda molar absorplama katsayısı $3,4 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Sandell duyarlılığı $1,8 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$, g/cm^2 , gözlenebilme sınırı $0,2 \mu\text{g/mL}$, niceleme sınırı $0,8 \mu\text{g/mL}$, çalışma aralığı $0,8- 6 \mu\text{g/mL}$ 'dir. Yöntem, pirinç alaşımı örneğine bakır tayini için uygulandığında, bağıl standart sapması % 1,6 elde edilmiştir. Yöntemin doğruluğu standart ekleme, bir de AAS ile karşılaştırma yöntemiyle belirlenmiş olup her ikisinde de % 94'ün üzerinde geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bakır tayini, UV-VIS spektrofotometrik analiz,
8- Hidroksikinolin (oksin), sodyumdodesilsülfat (SDS),
misel ortam.

ABSTRACT

THE USING OXINE AS COMPLEXING REAGENT FOR DETERMINATION OF COPPER IN MICELLAR MEDIUM BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Yusuf ALTUN

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist Prof Dr Cemalettin UYAN

2011, 44 pages

In this study, a UV-VIS spectrophotometric method for determination of copper is proposed. The method is based on complexation with 8-hydroxyquinoline in sodium dodecyl sulphate (SDS) micelle medium, the absorbance of the product were recorded at 399 nm. pH of the solution, the concentration of ligand and surfactant were critical parameters, which affect the absorbance measurements and optimised. The molar absorptivity coefficient is $3,4 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, the Sandell's sensitivity is $1,8 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$, limit of detection is $0,2 \mu\text{g}/\text{mL}$, limit of quantification is $0,8$, and calibration range is $0,8\text{-}6 \mu\text{g}/\text{mL}$ at pH $5,3$ and at 399 nm . The proposed method was applied for determination of copper in brass alloy and its relative standard deviation was $1,6 \%$. The accuracy of the proposed method was validated with the added-found method and with separate analysis with AAS. The recovery results were above 94% for each method.

Key words : Copper analysis, UV-VIS spectrophotometric method, 8-hydroxyquinoline (oxin), sodium dodecyl sulphate (SDS) micellar medium.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Cemalettin UYAN 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında görev yapan Arş.Gör.Dr. Esra BAĞDA ve Arş.Gör. H.İbrahim ULUSOY 'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimi boyunca okula gelmek için bana gerekli izinleri veren ANADOLU TIP TEK. A.Ş şirketinde görev yapan TASARIM VE AR-GE müdürü Koray EKEN 'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme de en içten teşekkürlerimi sunarım.

YUSUF ALTUN

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Sürfaktanların kullanılma nedenleri ve yerleriyle ilgili bir sınıflandırma....	9
Şekil 2.2: Çeşitli misel şekilleri.....	13
Şekil 2.3: Misel oluşumu	14
Şekil 2.4: Polarlıkları farklı üç türün bir misel tarafından tutulması.....	15
Şekil 2.5: Farklı çözücü sistemlerde etilbenzenin UV spektrumu.....	18
Şekil 2.6: Merosiyanın boya 1'in DAC misel çözeltisinde UV-VIS absorpsiyon Spektrumları.....	19
Şekil 2.7: Metallerin spektrofotometrik tayinlerinde kullanılan metallokromik ligantların moleküler yapıları.....	21
Şekil 2.8: Nb-BCE komplekslerinin 1 M HCl içinde absorpsiyon spektrumu:.....	23
Şekil 2.9: Be-CAS görünür bölge spektrumu üzerine farklı tuz eklemenin etkisi.....	24
Şekil 3.1: SDS'li ortamda Cu-Oksin kompleksinin UV- VIS spektrumu.	27
Şekil 3.2: SDS'nin absorbansa etkisi.	28
Şekil 3.3: Oksin hacminin absorbansa etkisi.	29
Şekil 3.4: PH-Absorbans ilişkisi.....	30
Şekil 3.5: Ayar eğrisi.	31
Şekil 3.6 : Absorbansın süreyle değişimi.....	39
Şekil 3.7: Korelasyon sabiti r^2 'nin süreyle değişimi.....	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: Bakırın sulu ortamda fotometrik tayin yöntemleri.....	5
Çizelge 1.2: Bakırın sulu ortamda UV-VIS Spektrofotometrik yolla yöntemleri.....	6
Çizelge 1.3: Bakırın sıvı-sıvı ekstraksiyonlu fotometrik tayinleri.....	6
Çizelge 1.4: Bakırın sıvı-sıvı ekstraksiyonlu UV-VIS spektrofotometrik yolla tayin Yöntemleri.....	7
Çizelge 1.5: Bakırın misel ortamda UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinleri.....	8
Çizelge 2.1: Sürfaktanların özellikleri ve sınıflandırılması.....	12
Çizelge 2.2: Metallerin metal şelatı oluşturarak non-iyonik sürfaktan ortamında Spektrofotometrik tayinleri.....	22
Çizelge 2.3: Metallerin üçlü kompleks türleri oluşturarak sürfaktan duyarlı UV-VIS tayin örnekleri	25
Çizelge 3.1: Ayar eğrisinin özellikleri.....	32
Çizelge 3.2 : Yöntemin kesinliği ve %95 güven düzeyinde güven aralığı.....	34
Çizelge 3.3: Standart ekleme yoluyla yöntemin doğruluğu.....	35
Çizelge 3.4: AAS verileri ile karşılaştırma yoluyla yöntemin doğruluğu.....	36
Çizelge 3.5: Farklı ölçüm sayılarıyla karşılaştırma.....	36
Çizelge 3.6: Bazı iyonların tolerans sınırları.....	37
Çizelge 3.7: Zamana göre lineer regresyon eşitliği.....	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ¹

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi/spektrometrisi/spektrometrik
Abs	: Absorbans
APDC	: Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
BDH	: Benzildimetiltetradekilamonyum klorür
Bismuthiol II:	5-Merkapto-3-fenil-1,3,4-tiyodiazol-2-thione
bkz	: Bakınız
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CAS	: Chrome Azural S
CMC	: Kritik misel derişimi
CTAB	: Setilmetilamonyum bromür
DDTC	: Dietilditiyokarbamat
DAMO	: Dasetilmonooksim
dk	: Dakika
doy	: Doymuş
HTAB (C)	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (klorür)
Kats	: Katsayı(sı)
LKA	: Lineer kalibrasyon aralığı
M	: Molarite (mol/L)
MTB	: Metiltimol mavisi
PAN	: 1-(2-piridilazo)-naftol-2
s	: Standart sapma
SDS	: Sodyumdodesilsülfat
Triton X-100:	Polioksietilen (9,5)-t-oktilfenol
Triton X-114:	Polioksietilenglikol- ter- oktil fenil eter
Tween 80	: Polioksietilen (20)sorbitol mono oleat
UV	: Ultraviyole (morötesi)
VIS	: Visible (Görünür)
ϵ	: Molar absorplama katsayısı (molar absorptivite) / $M^{-1}cm^{-1}$
λ_{maks}	: Pik veren veya pik maksimumuna karşılık gelen dalga boyu

¹ Ligant ve sürfaktanlara ait simge ve kısaltmalar yalnızca Çizelge 1.5'teki verilenlerdir.

1. GİRİŞ

1.1 Bakır Analizlerinin Önemi

Bakır değişik materyellerde değişik düzeylerde bulunan bir elementtir. Bir materyeldeki bakır düzeyinin anlamı ve önemi materyele göre değişir. Bakır analizlerinin ilişkili olduğu alanlar şöyle sıralanabilir: 1) Endüstri 2) Çevre 3) Klinik 4) Besin.

Endüstriyel alanla ilişkili bakır tayini yapılan maddelere örnekler cevherler, proses çözeltileri ve alaşımlardır. Cevher analizi bir cevherin ekonomik değerini belirlemede öncelikli bilgileri içerir; “%1, hatta daha az bakır içeren bir cevher bakır açısından ekonomik sayılır” (Mortimer, 1975). “% 6 dan fazla bakır içeren mineraller zengin mineral kabul edilir. Yüksek bakır oranına sahip mineraller fırınlarda doğrudan işlenebilirken, fakir mineraller önce zenginleştirme işlemine tabi tutulurlar” (Tezcan ve Tezcan, 2007). Proses çözeltilerinde bakır tayini, proses kontrolü için yapılır; proses kontrolüyle prosesin optimizasyon çizgisinde yürüyüp yürümediği belirlenir. Bu çizgiden sapma görülürse gerekli önlemler alınır. Ürün analizleri ise kalite kontrol amaçlı yapılır. Bakır tayini yapılan bir endüstriyel ürüne örnek, bu tezle de ilgili olan pirinçtir. Pirinç bir bakır-çinko alaşımıdır; “bu tür alaşımda çinko oranı en fazla % 46’dır.” (Karaarslan, 2010). Pirinç, literatürde bakır tayin amaçlı yöntem çalışmalarında yöntemi test etmek için başvurulan uygulama örneklerinden biridir. Alaşımlar dışında bakır tayinlerinin yapıldığı ürünler de vardır; bakır kimyasalları bu gruba örnektir.

Çevresel alanla ilişkili bakır tayini özellikle sularda yapılır. Doğal ve atık sularda bakır düzeyleri çevre açısından önemlidir. “Civa, kurşun, berilyum kadar olmasa da tehlikeli olabilen metaller arasında gösterilmektedir” (Gündüz, 2002). Avrupa topluluğu rakamlarına göre içme sularındaki bakır düzeyinin 2 mg/L’den az olması gerekmektedir (Arslan ve Hasdemir, 2004). “Topraktaki noksanlığı tahıl bitkilerini büyük oranda etkiler. Ancak fazlası da çok zararlıdır. Çünkü, böyle yerlerde otlayan kümes ve ağıl hayvanları bu fazlalıktan büyük oranda etkilenir. Otlaktaki bakır derişimi 10 µg/g ın üstüne çıkarsa koyunlarda ölümler görülür. Toprağın bakırla kirlenmesine neden olan durumlar bakır endüstrisi, pirinç ve tunç endüstrisi, bakırla kaplama endüstrileri, bakır bazlı tarım ilaçları (bordo bulamacı gibi), evlerde kullanılan bakır kaplar ve bakırlı süs eşyalarıdır.” (Gündüz, 2008).

Klinik alanla ilişkili tayinlerinde bakır, başta kan idrar gibi vücut sıvılarında bazı vakalarda belirlenir. “Bakır insanlar ve hayvanlar için gerekli bir iz elementtir. Bakırın oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerinde kolaylıkla elektron alıp vermesi nedeniyle son derece önemli bir element olmasının yanı sıra serbest radikallerin uzaklaştırılmasında da rol oynamaktadır. Bilim adamları halen daha bakırın vücuttaki işlevleri hakkında yeni bilgiler araştırmaktadırlar.” (Ursel, 2001). “Önemli bir eser element olan bakır, insan vücudunda yaklaşık 100-150 g kadar bulunur. Bunun %10’ u karaciğer ve beyinde, geri kalanı ise kanda toplanmaktadır. Bakır, kanda hem plazmaya hem de alyuvarlara dağılmıştır. Bakır ayrıca birçok enzimin fonksiyonunu ve kalp çalışmasını da düzenler.”(Tezcan ve Tezcan, 2007). Hem aşırısı hem de fazlası çeşitli zararlara yol açar. “Bakır eksikliği anemiye, büyüme yetersizliğine, sinir ve dolaşım sistemi bozukluklarına, karaciğerde değişimlere ve böbrek, beyin dokusu hasarları ve koroner damar ve miyokardiyuma neden olabilir ”(Jankiewicz ve ark, 1999). “Bakır fazlalığı bakır eksikliğine göre daha çok gözlenir. Bakırın vücutta fazla birikmesi ruhsal sorunlar, hafıza noksanlığı, iştahsızlık, şizofreni, eklem, adale ağrıları, kekemelik, çocuklarda hiperaktifliğe neden olur. Bakır fazlalığı, depolanmış suların kullanılması ve bakır kaplarda yemek pişirilmesi sonucunda kolayca oluşur.” (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Besin alanıyla ilişkili olan bakır tayinleri çeşitli yiyecek, baharat ve bitki örnekleri ile bira, damıtılmış likörler, süt, serum, çay, şarap gibi içeceklerde yapılır. “Bakır birçok gıdalarda bulunmakta ve en çok da organ etlerinde (karaciğer), kabuklu deniz ürünlerinde (istiridye, istakoz), fındık, fıstık ve bademlerde bulunmaktadır. Buğday kepeği ve bütün tahıl ürünleri de bakır için iyi bir kaynaktır. Bitkilerin yetiştiği topraklardaki mineral miktarları değişkenlik gösterdiğinden, bitkilerdeki bakır miktarı da değişebilir. Tavsiye edilen günlük alım miktarını (RDA) Avrupa Birliği 1,15 mg/gün olarak belirlemiştir. Bakır için tavsiye edilen günlük alım miktarı, bakır eksikliğini önlemek için baz alınmıştır ve bu değer boşaltım-dolum çalışmaları sonucunda bulunmuştur.” (Ursel, 2001).

1.2 Analitik Yöntemlerde İyileştirme

Bir analiz yönteminin iyileştirilmesi demek o yöntemin analitik özelliklerden en az birini, daha olumlu hale getirmektir. Analitik yöntem seçiminde dikkate alınan bu özellikler duyarlık, kesinlik veya tekrarlanabilirlik, doğruluk, seçicilik, tespit

(gözlenebilme) sınırı, çalışma aralığı, analiz süresi veya çabukluk, kolaylık, analiz maliyeti, donanım maliyeti, işlemci ustalığı ve araç gereç bulunabilirliğidir. Bununla birlikte son on-onbeş yılda yaygınlaşan çevrecilik bilinci nedeniyle analitik yöntemlerin çevre dostu/çevreci olması önem kazanmış olup bu özellik de analiz yöntemini iyileştiren özellikler kapsamında görülmektedir.

Bir yöntemin iyileştirilmesi o yöntemin modifikasyonu ile, bu da ya ortam değişikliği, ya farklı bir ayırma yöntemi, ya analiti farklı bir türevine dönüştürme ya da enstrümantasyonda yapılan bir değişiklikle mümkündür. Yöntem çalışmalarında iyileştirmeler genellikle şu yönlerde yapılır:

Daha duyarlı: Bu spektroskopik yöntemlerde elde edilen pikin daha şiddetli olmasıyla mümkün olur. Bu yolla daha yüksek absorplama katsayısı (ϵ) veya daha düşük gözlenebilme sınırı elde edilir.

Daha seçici: bu da elde edilen pikin daha dar olmasıyla mümkündür. Bu şekilde örnekteki diğer türlerin absorpsiyon bandlarıyla çakışmaz veya çakışma olasılığı düşer.

Çevreci: Çevreye zarar veren maddelerin özellikle organik çözücülerin bir analiz yönteminde olmaması artık aranan bir durum haline gelmiştir. Organik çözücüler hem buharlaşmaları nedeniyle atmosferde, hem de atıkların suya karışmaları nedeniyle nehir ve göl sularında kirlilik yapar. Çevre dostu kimyasal yöntemlere *yeşil kimya* da denilir.

Analitik yöntemlerde ölçümün doğrudan sulu ortamda yapılması her zaman tercih edilen, istenen bir durumdur. Ne yazık ki bu ortam seçicilik ve duyarlık taleplerini karşılayamadığı için analizcileri sıvı-sıvı ekstraksiyonuna yöneltmiştir. Metal kompleksleri genellikle suda çözünmezler. Bu yolla organik çözücülü ortamda kompleksin çözünmesi sağlanır. Ayrıca farklı pH'larda yapılan ayırmalarla diğer türlerin girişimi engellenir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, analiz yöntemini sulu ortama göre daha seçici ve daha duyarlı yapar. Fakat bir hayli organik çözücünün kullanıldığı bu yol şu dezavantajları da beraberinde getirir:

- 1) Çevreye zararlı olma
- 2) Bu çözücülerin pahalı olmaları nedeniyle analiz maliyetini artırma
- 3) Analiz süresini ve zorluğunu artırma

Son yıllarda analitik iyileştirmeyi organik çözücüsüz ortamda sağlayan sürfaktanlı/miselli ortam yolu daha fazla ilgi çekmektedir. İyi seçilen bir sürfaktan veya sürfaktanlı sistem, sulu ortamda yetersiz olan seçicilik ve duyarlığa ait talebi karşılamada sıvı-sıvı ekstraksiyonuna karşı iyi bir alternatiftir. Üstelik sıvı-sıvı

ekstraksiyonunun dezavantajlarını taşımaz. Bu yol çevre dostudur; sürfaktanlar organik çözücüler gibi uçucu ve toksik değillerdir; deney atıkları suyla karışınca er veya geç mikroorganizmalar tarafından bozunmaya uğrarlar. Ayrıca surfaktanların seyreltik çözeltileri kullanıldığı için bu yol düşük maliyetlidir. Bir ayırma gerekmediği için yöntem daha kısa süreli ve kolaydır.

Duyarlık ve seçicilikle ilgili üç özelliği her tür sürfaktan miseli sağlamaz. Uygun sürfaktanın seçiminde ne yazık ki deneysel yaklaşımdan başka bilimsel bir yol yoktur.

1.3 Bakırın UV-VIS Spektrofotometrik Yolla Tayin Yöntemleri

Element tayini için, özellikle metal iyonu tayini için akla gelen en iyi yöntem atomik absorpsiyon spektrofotometrik (AAS) yoldur. Fakat bu aygıtın pahalı olması, rutin analiz yapan yerlerin bir kısmında UV-VIS Spektrofotometreyi hatta bunun basiti fotometreyi veya kolorimetreyi tercih edilir hale getirir. Klasik yolla metal tayin eden yerler de vardır.

Bakırın veya metal iyonlarının geleneksel UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinlerinde metal iyonu bir ligantla kompleksleştirilir. Yine geleneksel metal tayin yöntemlerinde çoğunlukla sıvı-sıvı ekstraksiyonu yer alır.

Sinyal ölçümü yapılacak türün mikroçevresi açısından spektrofotometrik yollar üçe ayrılabilir, bu yollar bir önceki bölümde de belirtildiği gibi 1) Sulu ortam 2) Organik çözücülü ortam (sıvı-sıvı ekstraksiyonlu) 3) Miselli ortam. Bakırın bu üç yolla tayin yöntemleri doğrudan sulu ortamda olanlar Çizelge 1.1. ve 1.2'de, sıvı-sıvı ekstraksiyonlu olanlar 1.3 ve 1.4'de, miselli ortamda olanları 1.5'de verilmiştir. (Çizelge 1.1 ve 1.3'te verilen fotometrik yöntemlere spektrofotometrik yöntem gözüyle de bakılabilir; çünkü bir fotometrik yöntemin kimyasal temeli, literatüre daha sonra geçen bir spektrofotometrik yöntemin de temelini oluşturmuştur, her iki aygıtta göre eklenenler (ligant ve diğer reaktifler) ve yapılan işlemler aynıdır. ϵ ve λ_{maks} biraz değişebilir; spektrofotometrik yol daha duyarlıdır). Literatürde bakır tayini için miselli ortamda fotometrik analize rastlanmamıştır.

Bakır tayini için bu üç yolun duyarlılıkları bir de çizelgelerdeki molar absorplama katsayılarına bakılarak karşılaştırıldığında en düşük molar absorplama katsayılarının sulu ortam yoluna ait çizelgede yer aldığı görülür; bu katsayı bakırın amonyakla kompleksleştirme yönteminde 120, *meso*-HMPAO ile kompleksleştirme yönteminde 338 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ dir (Çizelge 1.1). Sulu ortam yolunda ayrıca bu katsayının yüksek olduğu yöntemler olsa da bu durum seçiciliklerinin de iyi olduğunu göstermez.

Organik çözücülü yol ile miselli yolun hangisinin daha duyarlı olduğunu bakır tayin eden yöntemler için ele alındığında, Çizelge 1.4 ile Çizelge 1.5’deki molar absorplama katsayılarının karşılaştırılması bize duyarlılıkları konusunda fikir verebilir. İncelenen miselli yayınlardan bir kısmı bu katsayıyı vermiş olup az sayıda da olsa bu katsayıların değerleri, organik çözücülü yolunkinden büyük görünmektedir (ortalama yaklaşık 10 kat). Bu miselli yolun genellikle sıvı-sıvı ekstraksiyonlu yoldan daha duyarlı olduğu yönünde bir bilgidir. Ancak bu çizelgeler bakır tayinleriyle ilgilidir; bunun dışına çıkarak yapılacak daha geniş kapsamlı karşılaştırmada ters yönde örneklere de rastlanabilir.

1.4 Tezin Amacı

Bu çalışmada bakır tayini için, misel ortamlı çalışmalarda Çizelge 1.5’ten de görüldüğü gibi önceden birlikte hiç yer almamış olan oksin ligantı ile SDS sürfaktanının kullanıldığı misel ortamlı bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sürfaktan olarak SDS birkaç sürfaktan arasında elverişli bir pik vermesi yönünde deneme-yanılma yoluyla seçilmiştir.

Çizelge 1. 1 :Bakırın sulu ortamda UV-VIS spektrofotometrik tayin yöntemleri

Ligant/Reaktif	pH veya asitlik	Faydalanılan pik dalga boyu/ λ_{maks} (nm)	Molar absorplama katsayısı / ϵ ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)	Kaynak
Amonyak*	3 M NH_3	620	120	(Lurie , 1975)
CN^- ve fosfomolibdik asit	Seyr HCl	725	-	(Tobia ve Gawargious, 1967)
Tiyosemikarbazit	0,1 M HNO_3	356	-	(Arslan ve Hasdemir, 2004)
<i>meso</i> -HMPAO	9	497	338	(Thipyapong ve Suksai, 2003)

*fotometrik

Çizelge 1.2 : Bakırın sulu ortamda UV-VIS Spektrofotometrik yolla tayin yöntemleri (Agnihotri ve ark; 1997).

Ligant	λ_{maks} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Lineer aralık (µg ml ⁻¹)
Kuprizon	600	1.6	≤ 4.0
Batokupreindisülfonik asit	483	1.22	-
p-Anisaldehydtiyosemikarbazon	402	0.61	0.1-10
2,4-Dihidroksiasetofenon tiyosemikarbazon	360	1.4	1.0-10
Pirokatekol viyoleto	620	1.0	0.6-2.5
4,6-Dihidroksi-2-merkaptopyrimidine	381	-	0.18 ^a
4-(2-Piridilazol-rezorsinol	535	1.18	0.5-3.0
3-Bromo-2-hidroksi-5-metilasetofenonhidrazone	400	0.48	0.13-2.75
N-(~Pitidil)- 2-tiyokuinaldinamid	520	0.52	0.6-16
2,4-Dihidroksibenzofenon semikarbazon	355	1.14	0.51-4.06
Sodyum dietilditiyokarbamat*	430	4.52	0.4-2.0
Sodyum siyanür	234, 242	-	0.55-5.8:0.13 ^a

*asetik asitli ortamda, a: Tespit sınırı, b : µg

Çizelge 1.3: Bakırın sıvı-sıvı ekstraksiyonlu fotometrik tayinleri (Lurie ,1975).

Ligant/Reaktif	Çözücü	pH veya asitlik	λ_{maks} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)
α-benzoinoksim	kloroform	11,3-12,3	440	2,8
Ditizon	Karbontetra-klorür	0,1 M HCl 6 (pH)	545 445	4,5 22,7
2,2'-Dikinolin	izoamil alkol	5-6	540	5,5
Dietilditiyokarbamat	kloroform	9-9,2	440	12
8- Merkaptokinolin	toluen	2,5 M HCl	432	8
Hidroksikinolin	kloroform	2,7-14	410	52
Piridin ve rodanür	kloroform	zayıf asitli	415	16

Çizelge 1.4: Bakırın sıvı-sıvı ekstraksiyonlu (organik fazda) UV-VIS Spektrofotometrik yolla tayin yöntemleri (Agnihotri ve ark, 1997).

Ligant	Çözücü	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Lineer aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Kuproin	1:1 H ₂ O DMF/ izoamilalkol	546	0.64	< 10
Ditiyokarbamat	Sulu (β - siklodekstrin)	436	1.3	0-0.6
Neokuproine	İzoamilalkol /n-hekzanol	454	0.79	1.0-10
Batokuprain	n-hekzanol	479	1.42	0.1-40
Zincon	Zefiramin/ CHCl ₃	625	-	0.2-1.6
Asenafto- quinon monoksim	CHCl ₃	430	1.33	0.63-2.85
Difenilkarbazon	MIBK	540	6.30	0.05-1.4
1 -(2-piridillazo)-2- naftol	Etanol-su	595	-	0.5-3.0
Ditiyokarbamat	CCl ₄	436	1.49	-:1173 \pm 0.0035 ^a
1-Fenil -4,4,6- trimetil (1H,4H) pirimidin-2- tiyol	Naftalen/ DMF	400	1.3	0.25-3.75
Siklopentan-spiro-2'-(1- fenil-2',4'-di-tiyo) s-triazin	DMF, toluene	410	1.08	5.0-50 ^b
3-Tiyobenzoil-1-p- toliltiyo- karbamid	Toluene	420	1.00	0.5-4.5 ^b
1,5- Bis(di-2-piridil- metilen) tiyokarbono- hidrazid	DMF	420	2.8	0.1-1.3

a: Tespit sınırı, b : μg

Çizelge 1-5: Bakırın misel ortamda UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinleri

Ligant	Sümfaktan	pH	λ_{maks} (nm)	Tespit Sınırı	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ $M^{-1}cm^{-1}$	LKA	Örnek	Kaynak
PAN ^a	Triton X 100	1-9	555	4,0 ng/mL	5.2	0.08-4.00 μ g/mL	Biyolojik ve standart alaşım örnekleri.	(Agnihotri ve ark, 1997)
Fenilfloron	BDH	9,0	562	0,42 μ g/mL	9,3	-	Propellant	(Tarek ve ark, 1990)
DDTC	SDS	8	430	0-286 μ mol/mL	-	-	Bakır alaşımları (bronz, para sikkeleri, manganin, constantan)	(Zareh ve ark, 1999)
1-nitroso-2-naftol	Tween 80	9,0	483.5	0,023 μ g/mL	1.9	0.50–2.50 μ g/mL	Pirinç, çelik	(Yun ve Choi, 2000)
APDC	Tween 80	7,0	299	0,0393 μ g/mL	-	0,05-8,0 μ g/mL	Pirinç alaşımı, su buharı suyu	(Lee ve Choi, 2001)
Bizmutiol- II	Triton X 114	5	395	0,03 μ g/mL	-	0,05-1,2 mg/L	Şarap, gıda maddeleri, kuru üzüm	(Giakos ve ark, 2002)
1-nitroso-2-naftol	Triton-X 100	4	408	0,040 μ g/mL	1.9	0.05-6 μ g/mL	Pirinç alaşımı ve buhar suyu	(Abdollahi ve ark, 2003)
2-merkaptobenzotiyazol	CTAB	9,0	600	2,1 ng/mL	1,6.	3.17-317 ng/mL	Pirinç alaşımı ve dere suyu	(Choi ve Choi, 2003)
PAN	Tween 80	6,5	555	3,9 ng/mL	1.6	0.5 - 3.0 ng/mL	Endüstriyel atık su farmasötik örnekler	(Shar ve Soomro, 2004)
MTB ^a	CTAB	6	587,7	0,48 μ g/mL	1,0	0,5-5,0 μ g/mL	Pirinç ve monel alaşımları, deniz ve kaynak suyu örnekleri	(Pauretedal ve Rafat,2007)
DAMO	CTAB	8.0	-	1,3 ng/mL	-	0,1-22,0 μ g/mL	Sebze, kan, toprak, nehir suyu	(Ghaedi ve ark 2009)

a:Türev spektrometresi

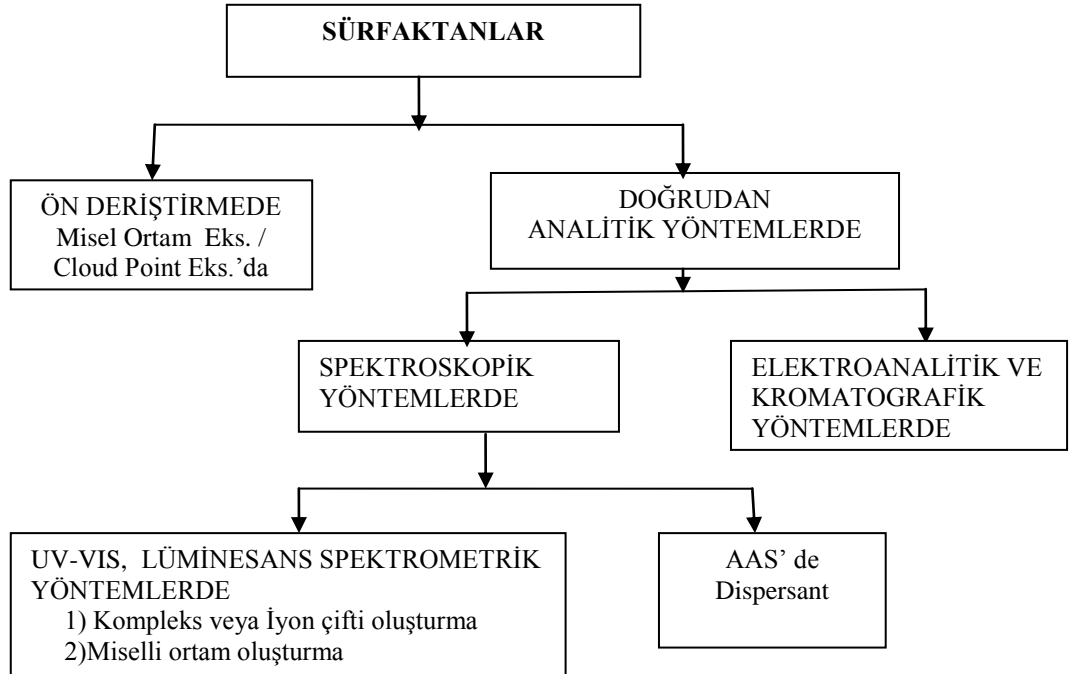
2. SÜRFİKTANLI VE MİSELLİ ORTAMLARDA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZ

2.1 Sürfaktanların Analitik Kimyada Kullanılmaları

Sürfaktanlar analitik kimyada bir çok nedenle kullanılır. Bu nedenleri iki sınıfa ayırabiliriz (Şekil 2.1).

1) *Analiz öncesi deriştirme/zenginleştirme amaçlı:* Sürfaktanın kullanıldığı analiz öncesi ayırmalara misel ortam ekstraksiyonu (MME) denilir. Daha çok cloud point ekstraksiyon (bulutlanma noktası ekstraksiyonu) tekniğinin akla geldiği MME deriştirme amaçlı bir ayırma yöntemidir, bu alan bu tez kapsamı dışındadır.

2) *Doğrudan analitik yöntem içinde kullanılması:* Bu ikincisinde sürfaktanlar spektroskopik, elektroanalitik kromatografik yöntemlerde kullanılır. Spektroskopik yöntemlerden UV-VIS, lüminesans, AAS'de kullanılır. AAS'de kullanılması dispersant özelliği nedeniyledir. Diğer spektrofotometrik analizlerde sürfaktanın kullanılma nedeni her ikisi de iyileştirme amaçlı olmak üzere ikiye ayrılabilir:



Şekil 2.1: Sürfaktanların kullanılma nedenleri ve yerleriyle ilgili bir sınıflandırma

a) *Kompleks veya iyon çifti (iyon assosyasyon) oluşturmaları*: Bu tür kullanmalarda sürfaktan metalli yapıda üçlü kompleks veya iyon çifti oluşturur. Sürfaktanın bu tür yapıda yer alması için ortamın miselli olması gerekmez. Fakat iyileştirmeyi daha da artırıyorsa ortam miselli yapılıdır.

b) *Sürfaktanın yalnızca miselli ortam oluşturmaları*: Bu uygulama metallere sınırlı kalmaz; organik türlerin tayinlerini de kapsar. Analitin miselle tutunması iyileştirmeyi başlatan olaydır.

Her iki halde de iyileştirme nedeni kompleksin spektral özelliklerinde meydana gelen olumlu değişiklik ve çözünürlüğünün artmasıdır.

Her ikisi de sürfaktanlı sistem olsa da sürfaktanlı ortam ve miselli ortam farklı anlamlarda kullanılır. Sürfaktanın kritik misel derişiminin (CMC) altındaki homojen çözeltilsinin ortamına *sürfaktanlı ortam* denir. *Misel ortam* ise sürfaktanın CMC’de veya bunun üzerinde elde edilen kolloid yapılı çözeltil ortamıdır; her bir kolloid taneciğine misel adı verilir. Çalışmalarda iyileştirmeler her iki ortamda da elde edilmişse de daha çok miselli ortamda görülür.

Bu tezle ilişkili olan sürfaktan kullanılma nedeni yalnızca misel oluşturmadır. Yine tezle ilgili spektroskopik yöntem türü ise UV-VIS moleküler absorpsiyondur. Bu bölümde misel ortamda UV-VIS spektrofotometrik yolla analizin temelleri hakkında bilgi verilmesi amaçlanmıştır. Sürfaktanlı ortam ve sürfaktanın iyon çifti oluşturmaları tez ile doğrudan ilgili olmasa da buna ait teorik bilgiler de bu bölüme eklenmiştir.

2.2 İyileştirmelerde Sürfaktanların Önemi

İyileştirmede sürfaktanların önemi Pramaura ve Pelizetti (2008) tarafından şöyle özetlenmiştir: “Spektral yöntemlere dayalı tayin yöntemlerinde iyileştirme yolları vardır; sürfaktan kullanma yolu analitik kimyada bu amaçla ilk önerilen yollardan biridir. Yirmi yıl boyunca sürfaktan temel özellikleri moleküler absorpsiyon ve lüminesans spektroskopisinde organik çözücülerin kullanımı ile ilgili birçok problemin üstesinden gelmede çok faydalı olduğu görülmüştür. Analitik uygulamalar genel moleküler spektroskopik teknikleri özellikle UV-VIS spektrofotometri, florimetri, fosforimetri ve kemilüminesans yöntemlerini içine alır. Sürfaktanlar ve sürfaktanlı sistemler, bazı metal tayinlerinde, belirli emülsiyonlarda ve mikroemülsiyonlarda, dispersant olarak önemli bir rol oynadıklarından atomik spektroskopiye bile girmiştir.”

Sürfaktanlı/miselli ortamın spektrofotometrik tayinlerde iyileşmeye neden olması şu durumlar nedeniyledir:

1) Kompleksin çözünürlüğünü artırarak çökmesini engeller; metal kompleksleri genellikle suda çözünmezler. Miselli ortamda çözünürlüğün artması ayırma yapma gereğini kaldırır. Ayrıca çözünürlük artışı duyarlılığı artıran nedenlerden biridir.

2) Pik şiddetini artırarak duyarlılığı artırır.

3) Daha dar pik vererek seçiciliği artırır.

Birinci bölümde de değinildiği gibi bu üç özellik nedeniyle aynı avantajları sağlayan sıvı-sıvı ekstraksiyonlu yola karşı iyi bir alternatiftir. Ayrıca o yola karşı şu üstünlükleri de vardır:

1) Çevrecidir; sürfaktanlar organik çözücülere göre çok çabuk biyolojik bozunmaya uğrar.

2) Analiz maliyeti daha düşüktür; bir analizde sürfaktanlar, organik çözücülere göre çok az miktarda kullanılır.

3) Bir ayırma gerekmediği için yöntem daha kısa süreli ve kolaydır.

2.3 Sürfaktanlar

Sürfaktanlar (yüzey aktif madde) bir ucu polar, diğer ucu apolar olan uzun zincirli moleküllerden oluşur. Apolar uç 8-18 karbon içeren uzun zincirli hidrokarbondur, düz veya dallanmış olabilir, ya da aromatik halka içerebilir. Apolar uç hidrofob, polar uc hidrofilik (su seven) gruptur. Apolar uca *kuyruk*, polar uca *baş* da denilir. Sürfaktanlar hem apolar hem polar grup içermeleri nedeniyle amfifilik (hem polar hem apolar türlere ilgi duyan) organik maddelerdir. Polar uç iyonlaşmış veya nötral olabilir. Bu açıdan sürfaktanlar dörde ayrılır: 1) Anyonik 2) Katyonik 3) Noniyonik, 4) Amfoter (zwitter iyon) (Çizelge 2.1)

1) *Anyonik Sürfaktan*: Polar uç eksi yüke sahip olacak şekilde iyonlaşan sürfaktanlardır. Bu maddeler Na tuzu halindedir.

2) *Katyonik sürfaktanlar*: Polar uç artı yüke sahip olacak şekilde iyonlaşan sürfaktanlardır. Bu maddeler halojenür (klorür veya bromür) tuzu halindedir.

3) *Non iyonik (nötral) sürfaktanlar*: Polar uç nötral olanlar.

4) *Amfoter (zwitteriyonik) sürfaktanlar*: Polar uçta/bölgede hem artı hem eksi iyonlaşan sürfaktanlardır.

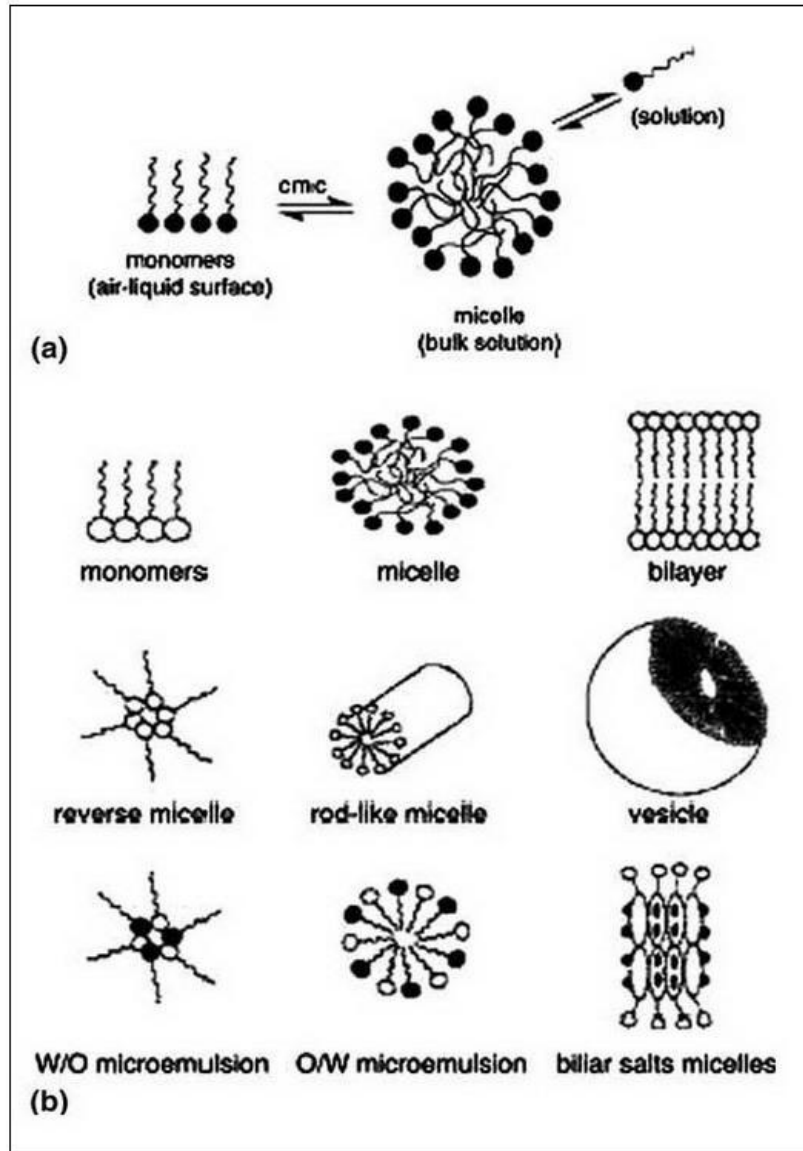
Çizelge 2.1: Sürfaktanların özellikleri ve sınıflandırılması (Bezerra ve ark, 2005)

Sınıflandırma	Karakteristik	Örnek
Anyonik sürfaktanlar	Bir negatif yük taşıyan hidrofilik grup, örneğin karboksil (RCOO ⁻), sülfonat(RSO ₃ ⁻) veya sülfat (ROSO ₃ ⁻)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ ⁻ Na ⁺ Sodyumdodesilsülfat(SDS)
Katyonik sürfaktanlar	Bir pozitif yük taşıyan hidrofilik grup, örneğin quaterner amonyum halojenür (R ₄ N ⁺ Cl)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻ Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)
Nötral sürfaktanlar	Bir yükü olmayan hidrofilik grup	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂) ₂₃ OH Polioksietilen (23) (dodekanol (brij35))
Amfoter (zwitteriyonik)	Anyonik ve katyonik grupların her ikisini taşıyan ve iyonlaşma yönü pH'a bağlı olan	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃ COO ⁻ (4-dodesildimetil amonyum bütirat (DAB))

2.4 Misel Oluşumu ve Kritik Misel Derişimi

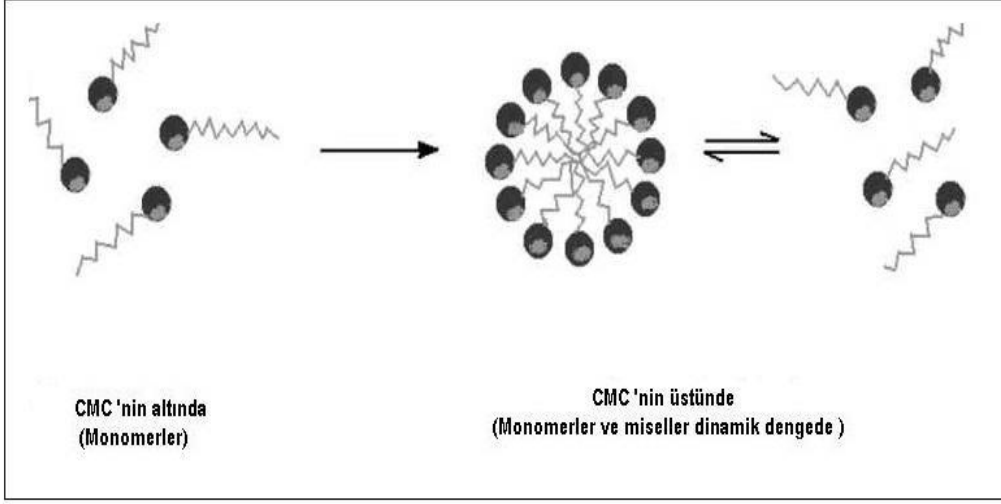
Miseller surfaktan molekülleri tarafından koloidal boyutta oluşan supramoleküler yapılarıdır. Sulu çözeltilerde kritik misel derişimine (CMC) ulaşıldığı zaman kendiliğinden agregatlar (misel yığınları) oluşur. Sulu çözeltilerde, düşük derişimlerde surfaktan moleküller dimer ve trimerler halinde bulunurlar. Derişimleri *kritik misel derişimi* (CMC) denilen belirli bir derişimin üzerinde bulunduğu monomerler hızlı bir şekilde koloidal boyutlarda kümeler oluştururlar, yani miselleşirler.

Sürfaktana ve çözelti doğasına bağlı olarak miseller (daireden elipse kadar) çok çeşitli şekillerde olabilirler (Şekil 2.2). Sulu fazda görülen polar uçların dışa doğru yönlendiği miseller olup bunlara *normal misel* denilir. Misel ortamı analizlerde faydalanılan miseller normal misellerdir. Ters misellere (polar uçların merkeze doğru yönlendiği) apolar organik çözücülü ortamda rastlanır.



Şekil 2.2: Çeşitli misel şekilleri (Paleologos, 2005)

Bir surfaktanın kritik misel derişimi (CMC) , onun moleküler yapısı, iyon şiddeti gibi deneysel koşullara, zıt yüklü iyonlar ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. CMC'nin altında surfaktan baskın bir şekilde ayrıık monomer haldedir. Bununla birlikte, CMC'ye ulaşıldığında misel oluşmaya başlar. Miseller statik yapılar değildir. Misellerin önemli bir özelliği, CMC'ye ulaşıldıktan sonra yaklaşık olarak sabit kalan ayrıışmış surfaktan molekülleri ile dinamik denge halinde bulunmasıdır (Şekil 2.3). Miseller termodinamik olarak kararlıdır ve kolayca yeniden üretilebilirler. Fakat surfaktanlar CMC'nin altında suyla seyreltilerek yok edilebilirler.



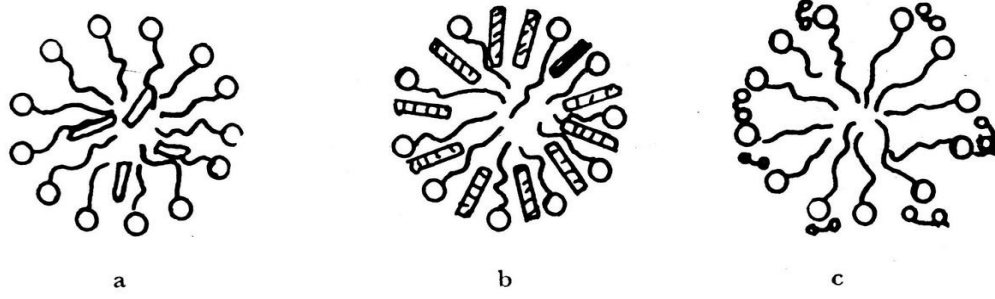
Şekil 2.3: Misel oluşumu (Bezerra ve ark, 2005)

2.5 Türlerin Misele Tutunması

“Bir türün bir misel ortamda miselin neresine tutunacağı polarlık durumu rol oynar. Çünkü bir miselde polarlık açısından değişik merkezler vardır. Miseller farklı polarite ve boyutlara sahip çözebilme yeteneği olan kimyasal türlerdir. Çözünübilirlik, çözünen türlerin ve surfaktanların doğasına bağlıdır. Bir surfaktandaki çözünübilirlik bölgeleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

- a) Misel yüzey üzerinde
- b) Hidrofilik baş gruplar arasında
- c) Poli oksitilen gruplar arasındaki boşluklarda
- d) Baş gruplar ve merkez arasındaki ara yüzeylerde
- e) Hidrofobik merkezlerde

Yüklü kimyasal türler a, b ve c bölgelerinde, amfifilik türler d bölgesinde ve hidrofobik türler e bölgesinde ekstraktlanır veya tutulur.” (Bezerra ve ark, 2005). Daha basitçe Şekil 2.4’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Polarlıklarını farklı üç türün bir misel tarafından tutulması (Üneri, 1970)
a) tutulan tür apolar b) daha polar c) en polar

Türün misele tutunacağı yer hakkında şöyle bir açıklama da vardır: Tür, misel yapıdaki misel merkezi, polar uç ve yukarda belirtilen ara bölgeler ile dış çözücü ortamından gelen çeşitli elektrostatik etkileşmelere maruz kalır. Bu etkilerle denge oluşturduğu yer türün misele yerleştiği yerdir. Türün kendi polarlık derecesi denge üzerine etkilidir; misel içindeki polarlık ise merkezden uca doğru değişir.

2.6 Sürfaktan Seçimi

İyileştirme uygun sürfaktan kullanılmasıyla mümkündür. Her cins sürfaktanın veya miselinin ortamı yöntemi iyileştirmez, hatta sulu homojen ortamda elde edilebilen bir piki neredeyse yok eden sürfaktan veya misel ortamı bile vardır. Sürfaktan seçimi için ne yazık ki kesin bir yol yoktur. Tayin edilecek belirli bir tür için, tür metal iyonu ise bunun belirli kompleksi için uygun sürfaktan yalnızca deneme-bulma yoluyla belirlenebilir. Komplekse zıt yüklü olacak şekilde sürfaktan önerilse de (katyonik bir kompleks için anyonik sürfaktan, anyonik bir kompleks için katyonik sürfaktan, nötral kompleks için nötral sürfaktan) bazı çalışmalarda buna uymayan sürfaktan belirlenebilmiştir: Örneğin Shar ve Soomro (2005) tarafından Cd tayini amaçlı bir çalışmada Cd(II) iyonu, 8-hidroksikinolin ligantı ile ML_2 tipinde nötral kompleks oluşturulmuş sürfaktan olarak katyonik setilpiridinyumklorür (CPC) kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda da birden fazla türde sürfaktan kullanılarak iyileştirme yapılabilmektedir. Bu tür çalışmalardan birinde Fiedler ve ark (2004), Cd tayin etmek için Cd(II) ve ditizonat ile ML_3^{x-} tipinde anyonik kompleks oluşturmuş ve sürfaktan olarak biri katyonik CTAB (setiltrimetilamonyum bromür), diğeri non-iyonik Triton X-100 olmak üzere iki tane sürfaktan kullanılmıştır. Bir önceki örnekteki CTAB gibi sürfaktanın iyon çifti oluşturacağı ve iki tür sürfaktan kullanılacağı durumlarda biri için metal kompleksininkine zıt yüklü sürfaktan önerilmesi yerindedir, fakat yeterli değildir.

2.7 Misel ortamlı Spektrofotometrik Analizlerde Kritik Faktörler

Bu tür analizlerde kritik faktörler genellikle şunlardır.

- 1) pH
- 2) Sürfaktan derişimi
- 3) Ligant derişimi

Bu faktörlere ait optimum değerler absorpsiyon pikini ya daha dar, ya daha şiddetli ya da her iki hali sağlayan, ayrıca kompleksin çözünürlüğünü artıran değerlerdir.

2.8 UV-VIS Spektral Analizlerde Karşılaşılan Genel Problemler

“ Bu problemler şunlardır:

- Analit ve/veya onun renkli türevinin suda çok az çözünmesi, ki bu organik çözücü ekstraksiyonunu gerektirebilir.
- Tayin edilen türlerin kararsız olması.
- Absorplayan ürün ile reaktif arasında spektral örtüşmeden ileri gelen düşük seçicilik
- Örneğin diğer bileşenlerinden gelen girişimler
- Tayin edilecek tür ve reaktifler arasındaki reaksiyon hızları

Bu sorunların çoğu, uygun sürfaktan ve sürfaktanlı sistem ile çözülebilir. ” (Pramaura ve Pelizetti 2008).

2.9 Misel Ortamlı UV-VIS Molekül Absorpsiyon Spektroskopisi

Bir türün misel ortamda UV-VIS absorpsiyon spektroskopik özelliği değişir. Bunu şöyle açıklayabiliriz: Tür, misel merkezinden, uçtan ve ara bölgelerindeki gruptan ve dış çözücü ortamından gelen çeşitli elektrostatik etkilere maruz kalır; bu etkilerin dengeye geldiği yerde misele yerleşir. Analit misele takılınca yeni mikro çevresi ile aralarındaki etkileşme nedeniyle değerlik orbitallerinin enerji düzeyleri yeniden düzenlenir. Analitin spektral özellikleri homojen sulu ortamdakinden elde edilene göre değişir. Analitin miseldeki yeri spektroskopik özelliğini etkiler. Bu durum, bir türün polaritesi farklı çözücülerde spektrumlarının veya λ_{maks} değerlerinin farklı olmasına benzetilebilir. Misel içindeki yer nonpolar merkeze yaklaştıkça polarlık düşer, polar uca veya uca yakın polar gruba yaklaştıkça polarlık artar.

Misel ortam, Şu durumlar nedeniyle UV-VIS moleköl absorpsiyon spektroskopik yöntemi iyileŐtirir: Analitin misele tutunması suda çözünmeyen veya çok az çözünen bu türün çözünlüğüne artırır. Uygun sürfaktan ve sürfaktanlı sistem, analitin UV-VIS spektrumunda homojen sulu ortamdakine göre yeni veya daha Şiddetli bir pik vermesine neden olur. Bu durum ve önce bahsedilen çözünlüğüne artması UV-VIS spektrokopisinde duyarlığı artırır. Eğer bant sulu ortamdakine göre daha dar ise örnekteki diğer bileŐenlerinin bantlarıyla çakışma ihtimali azalacağından miselli yöntem daha seçici olur. Daha iyi bant elde edildiğinde bunun absorpsiyon pikleri genellikle sulu ortama göre kırmızıya kayma (batokromik etki) gösterir; ancak bunun tersi olan maviye kayma da görülebilir.

2.10 Misele Bağlanan Organik Türlerin UV-VIS Spektrumlarının Değişmesi

Bir analit çözeltisinin Şu üç ortamda spektrumlarını göz önüne alalım:

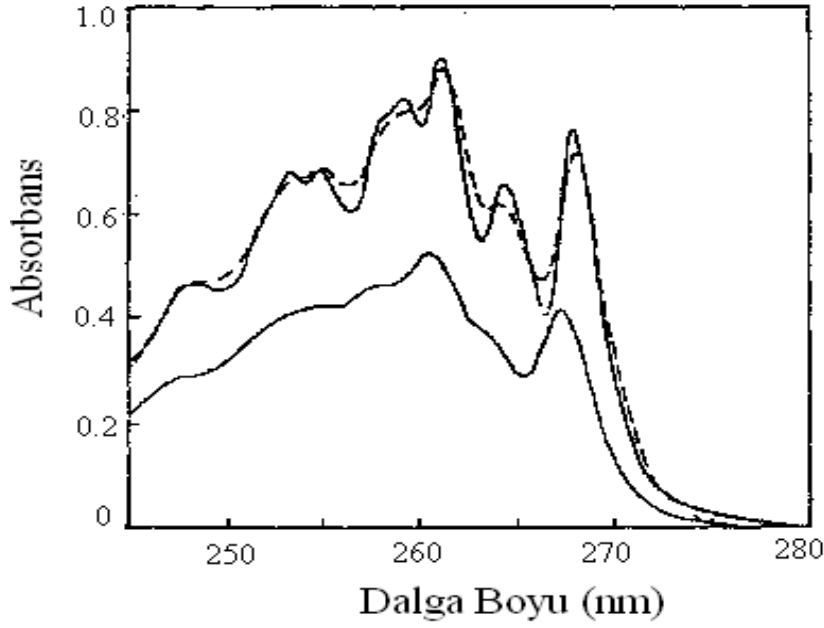
- 1) Apolar veya polarlığı düşük organik çözücölü ortamda
- 2) Polar (su veya sulu) çözücölü ortamda
- 3) Miselli ortamda.

Bu çözeltinin miselli ortamda spektrumu alarak spektrumda pik değerlerine bakılarak analitin miseldeki yerleŐtiğı yere ait Şu kabuller yapılır:

1)Eğer analitin miseldeki UV absorpsiyon spektrumu, apolar veya polarlığı düşük çözücölüdeki spektrumlarına benzerse analit miselin merkez kabul edilen ve apolar hidrokarbon kısmına yerleŐmiştir.

2) Eğer analitin miseldeki UV absorpsiyon spektrumu, sulu veya polarlığı yüksek çözücölüdeki spektrumuna benzerse analit, miselin polar uçlarına veya buraya yakın bölgeye yerleŐmiştir.

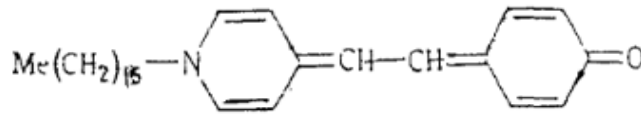
Bu kabulleri Şu deneysel gözlem doğrulamaktadır: Cardinal ve Mukerjee (1978) tarafından etilbenzen bileŐiđinin polarlıkları çok farklı üç çözücölü ortamında UV spektrumu araştırılmıştır. Etilbenzenin, heptan, su ve 0,1M SDS'de elde edilen UV spektrumları Şekil 2.5'de verilmiştir. Bu üç çözücölüden polarlık açasından birbirine benzeyenler her ikisi de hidrokarbon yapılı heptan ile SDS miselinin merkezidir. Etilbenzenin bu iki ortamda spektrumlarının birbirine benzemesi bu bileŐiđin bu ortamda mikro çevrelerinin de birbirine benzediğı, bunun da etilbenzen molekölünün misel merkezi bölgesinde non-polar olarak çözündüğü fikrini bize verir.



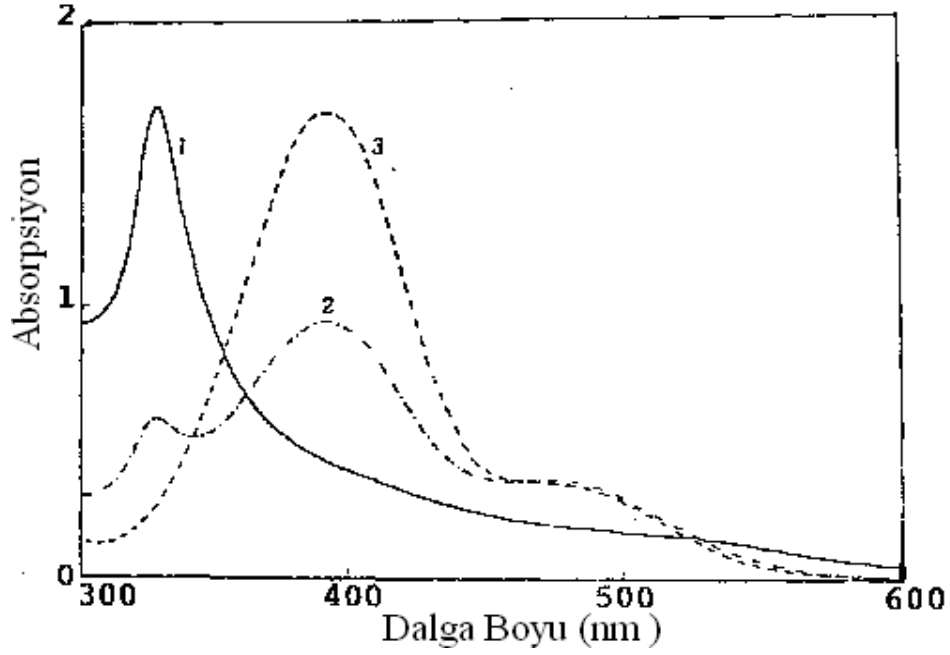
Şekil 2. 5: Farklı çözücü sistemlerde etilbenzenin UV spektrumu. Üst sürekli çizgi: heptan, kesikli çizgi: 0,1 M SDS, alt sürekli çizgi: su. (Pramura ve Pelizetti, 2008).

2. 11 Sürfaktan Derişiminin Spektruma Etkisi

Donchi ve ark (1980) tarafından yapılan bir çalışmada merosiyanin boya 1 denilen maddenin pH 6'daki katyonik sürfaktan dodesil amonyum klorürün (DAC) değişik derişimlerinde absorpsiyon spektrumu araştırılmıştır. DAC derişimleri kendi kritik misel derişimine (CMC) göre onun altında, ona eşit, ondan büyük olacak şekilde alınmıştır (Şekil 2.6). Şekil incelendiğinde CMC'nin altında DAC derişimine sahip spektrum ve bunun λ_{maks} 'ı diğerlerine göre çok farklıdır. DAC derişimi CMC'e eşit olan ile CMC'nin üzerinde olanın spektumları birbirine benzemekte ve 395 nm'de aynı λ_{maks} 'a sahiptirler. CMC'nin üzerinde olanın 395 nm'deki pik şiddeti daha yüksektir. Bu örnekten şu sonuçlar çıkıyor ki sürfaktan derişiminin CMC'nin altında ve üstünde olması λ_{maks} 'ı değiştirmektedir, sürfaktan derişimi CMC ve üzerinde iken λ_{maks} aynı kalmakta, fakat pik şiddeti sürfaktan derişimiyle artmaktadır.



Merosiyanin boya 1



Şekil 2.6: Merosiyanın boya 1'in DAC (dodesil amonyum klorür) miseli çözeltisinde UV-VIS absorpsiyon spektrumları, $[boya] = 1 \cdot 10^{-5} M$, $[DAC]_1 = 9 \cdot 10^{-3} M < CMC$, $[DAC]_2 = 1,6 \cdot 10^{-2} M = CMC$, $[DAC]_3 = 2,2 \cdot 10^{-2} M > CMC$ (Pramaura ve Pelizetti, 2008).

2.12 Metal –Şelat Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopisi

Metal iyonlarının analizleri için en çok bilinen spektrofotometrik yöntemler metalin, şelatlaşma indikatörü olan uygun ligantlarla kompleksleşmelerine dayanır. Eğer enstrümantal koşullar dikkatlice seçilirse metal şelatları absorbansının metal iyonu derişimiyle doğru orantılılığı elde edilebilir.

“Kompleksleşmeye dayalı bu spektral yöntemlerle ilgili karşılaşılan tipik sorunlar spesifik olmama ve düşük duyarlık ve oluşan şelatların bazılarının suda az çözünmeleridir. Sürfaktanların CMC'lerinin altında ve üstünde eklenmesi yoluyla bazı pozitif etkiler gözlenir. Bu etkiler şu faktörlerle ilgilidir:

1. Sözde misel fazında hidrofobik şelatların artan çözünürlüğü
2. Absorpsiyon maksimumunun daha az veya daha fazla batokromik kayması ve molar absorptivitenin artmasına neden olan spektral etkiler
3. Kompleksleşme dengesinin modifikasyonu; metal iyonu- ligant-sürfaktan moleküllerini içine alan üçlü tür oluşumu ile ilişkili
4. Ligantın asit –baz dengesindeki değişmeler
5. Uygun kinetik etkiler

Çoğu hallerde duyarlık yukarda söylenen etkilerin birleşiminden ileri gelir” (Pramaura ve Pelizetti, 2008). Bunlardan bazıları aşağıda incelenmiştir.

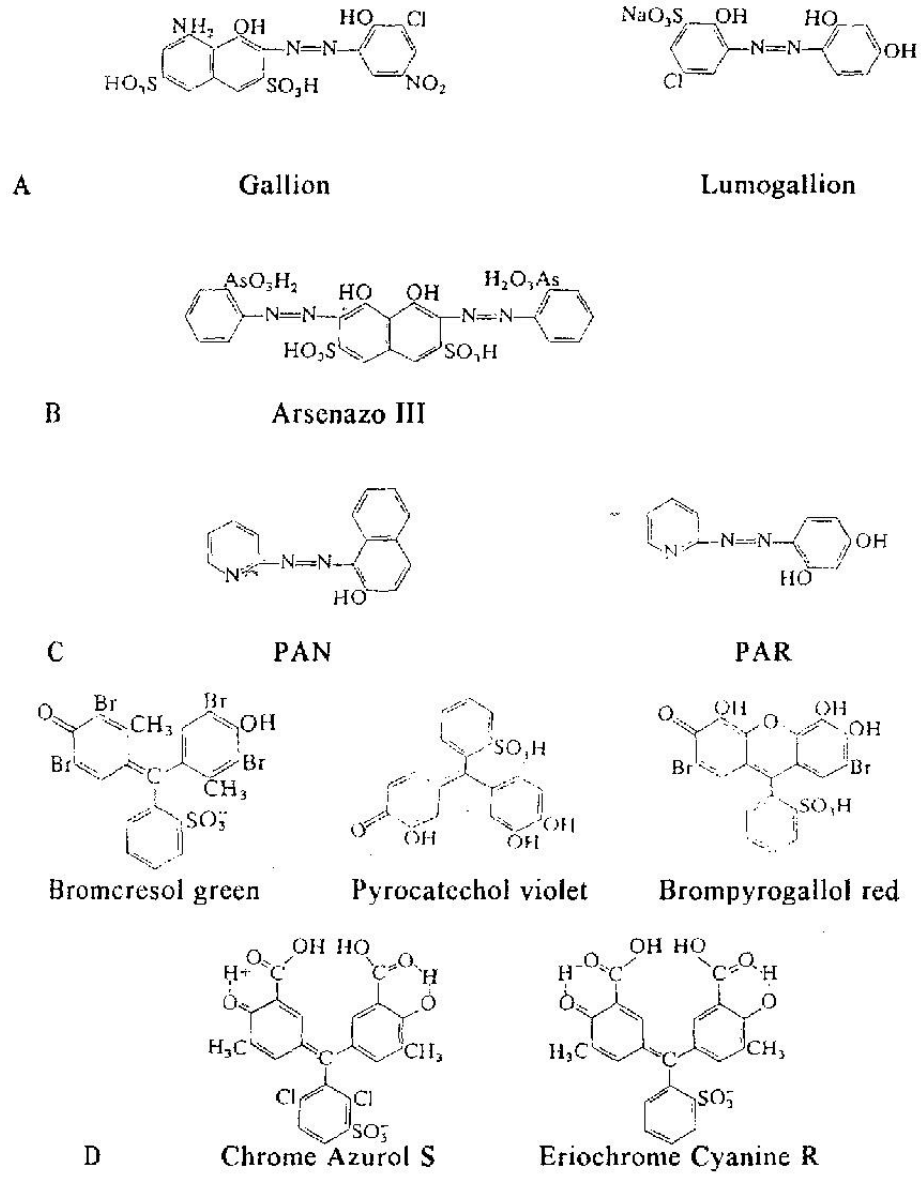
s2.12.1 Misele Tutunma Yoluyla Nötral Şelatların Çözünürlüğü

Bu amaçla kullanılan kompleksleştiriciler, proton verme ve/veya metal iyonu ile koordinasyon yeteneği olan verici (donör) atoma sahip polar grup içeren metallokromik reaktifler olarak organik boyalardır (Şekil 2.7). “Oluşan şelatların sudaki çözünürlüğü iyonlaşabilen serbest grupların varlığına bağlıdır, aksi halde komplekslerin çözünürlüğü, çevresindeki serbest (kompleksleşmemiş) ligantlarından daha düşüktür. Sürfaktanların eklenmesi (genellikle non-iyonik) misel oluşturarak bunların ara yüzeylerinde şelatın çözünmesini sağlar. Bu hallerde sürfaktanın gerçek CMC değerinin tam üzerinde duyarlılık aniden artar ve meydana gelen spektral değişimler kompleksin miselde çözünürlük sınırına kadar, sürfaktan derişiminin artmasıyla daha da artar. Triton X-100 ve diğer poliokriletilen tip sürfaktanlar bu yöntemlerde fazla kullanılırlar.”(Pramaura ve Pelizetti 2008). Çizelge 2.2 yukarıdaki temel yaklaşımları kullanan metal şelatlarının düzeltilmiş spektrometrik tayinlerinin bir listesini vermektedir.

2.12.2: Misel Çevreden İleri Gelen Spektral Etkiler

“Renkli metal şelatı ve serbest ligand arasındaki spektral farklılıklar molekül orbitallerinde farklı elektron düzenlenmesinden ileri gelir.

UV-VIS sürfaktan duyarlı metal kompleksi tayinleri üzerine yayınlanmış çalışmaların çoğu, katyonik sürfaktanların varlığında organik metallokromik reaktiflerin (belirli trifenilmetan türevleri) bir değişik kullanımıyla ilgilidir. Böyle amfifillerin (katyonik sürfaktanların) varlığında ve yokluğunda komplekslerin spektral özelliklerinin karşılaştırılması, molar absorplama sabitinin genellikle 10 kata kadar ($10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ değerine kadar) arttığını ve dalga boyu maksimumlarında 20-100 nm’lik batokromik kayma olduğunu göstermektedir. Bu spektral yöntemlerde kullanılan ligantların yapıları dikkate alınır, tüm bu moleküllerin ortak özelliği, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ gibi karakteristik bazı polar gruplar içermesidir. Kinoid sistem bu bileşiklerin kromoforudur ve serbest ligantlar, çevresindeki polar grupların iyonlaşma derecelerine bağlı olan absorpsiyon bantlarıyla karakterize olurlar. İyonik sürfaktan ve zıt yüklü ligant arasında CMC altında oluşan iyon-assosyasyon kompleksinin varlığı kaydedilmiştir. Bu türler elektriksel olarak nötraldirler ve suda az çözünürler, fakat misellerde kolayca çözünebilirler. İyonik metal şelatları ve zıt yüklü sürfaktanlar arasında benzer etkileşimler gözlenir. Bununla birlikte bu elektrostatik etkileşimler spektral etkileşmelerin tek nedeni olarak dikkate alınamaz.



Şekil 2.7:Metallerin spektrofotometrik tayinlerinde kullanılan metallokromik ligantların moleküler yapıları. Tipik organik ürünler: Arilmonoazo (A); arilbisazol (B) ; heterosiklik monoazol (C); trifenilmetan türevleri (D) (Pramaura ve Pelizetti, 2008).

Çizelge 2.2: Metallerin metal şelatı oluşturarak non-iyonik sürfaktan ortamında spektrofotometrik tayini (Pramaura ve Pelizetti, 2008).

Metal	Ligant	Sürfaktan	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon \times 10^{-4}$ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	pH
Cd(II)	Cadion ^a	Triton X100	477	1.7	12.5
Cd(II)	Cadion	Triton X100	480	11.9	KOH 0.4 M
Ag(I)	Cadion 2B	Triton X100	565	10.0	9.2
Cd(II)	PAN	Nemol K1030	555	4.9	9.0
Ti(IV)	PAN/H ₂ O ₂	Nemol K130	529	1.1	4.0
Bi(III)	QNPH	Brij 58	520	9.0	1.8
Fe(II)	5-Br-PADAP	PONPE 10	558	7.1	4.7
			595	7.4	4.4
Cu(II)			559	9.5	9.8
Zn(II)			558	13.0	9.8
Cd(II)			561	13.0	9.8
Ni(II)			563	11.0	9.8
Co(III)			590	8.7	4.4

a: Çift dalga boyu yöntemi, QNPH: o-hidroksihidrokinonftalein, 5-Br-PADAP : 2-(5-bromo-2-pyridilazo)-5-dietilaminofenol, PONPE 10: Polioksietilen (10)-4-nonnilfenil eter, Nemol K1030 : polioksietilenenonilfenol.

Gerçekte hidrofobik ve büyük hacimli olan (tetrametil amonyum veya difenil guanidinyum gibi) iyon çifti verebilen fakat misel oluşturmeyen iyonlar inaktiftirler. Daha gerçekçi bir yaklaşım, misel Stern tabakasında (misel küresinin dış yüzeyini kaplamış olan zıt yüklü iyon tabakası) anyonik komplekslerin (veya ligantların) bir araya gelmesini dikkate alır ki iyonik grupların hidrasyonu sürfaktan-katyonik sürfaktan baş grupları ve aromatik π elektronları arasında çekime dayalı etkileşimler ve sürfaktan zincirleri ve ligantın arasında hidrofobik etkileşimler eş anlı olarak meydana gelebilir. Kromofor çevrede şiddetli değişimlere karşılık gelen gözlenen spektral etkilerden sorumlu olabilir.“ (Pramaura ve Pelizetti, 2008).

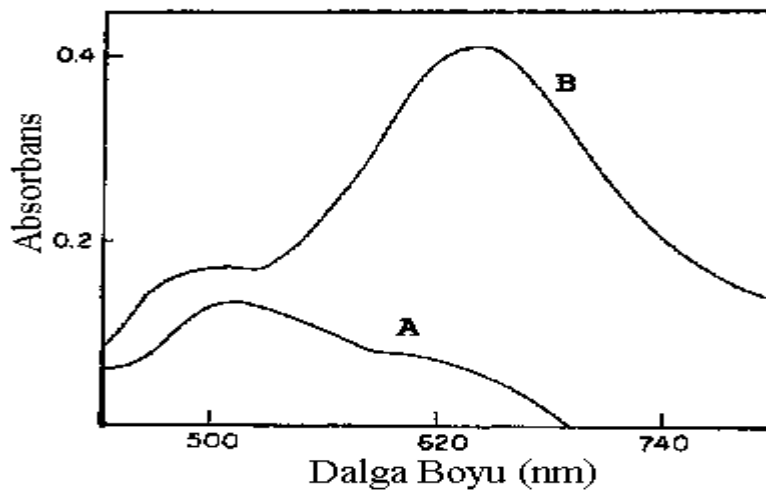
2.12.3 Sürfaktan Varlığında Yeni Kompleks Türleri Oluşumu

“Katyonik sürfaktanların, negatif yüklü metal-şelat kompleksine eklenmesi yeni analitik türlerin oluşumunda başlangıç olabilir, genellikle bunlar üçlü (ternary) kompleksler olarak gösterilmiştir ki bunların içinde bir veya daha fazla sürfaktan molekülleri anyona bağlı olup elektrostatik etkilenmeyi esas alır. Bu kompleksler

elektiriksel olarak nötral ve suda güç bela çok az çözünebilir. Bunlar stokiyometrik boya/sümfaktan oranı sergilerler yani kompleks içinde sümfaktanın boyaya oranı sabittir.“ (Pramura ve Pelizetti, 2008).

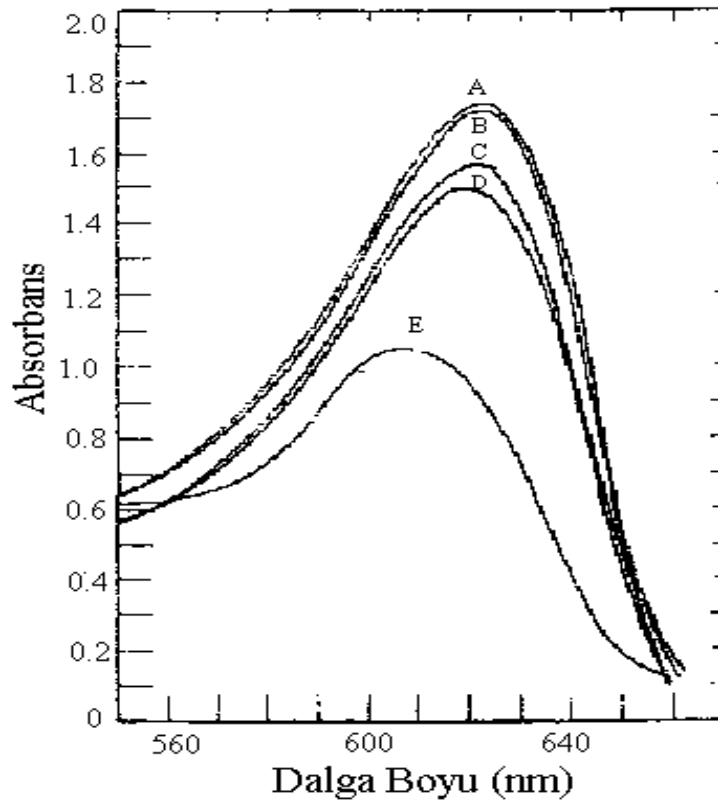
Sümfaktanlı ve sümfaktansız ortamlarda ortaya çıkan bu kompleks yapılarındaki farklılıkların analitik yöntem oluşturma açısından önemi Garcia ve Medel (1985) tarafından yapılan çalışmada görölmektedir. Şekil 2.8, HPB (hekzadesilpiridinyum bromür) misellerinin varlığında, BPR (bromopiragallol kırmızısı) ligantı ile elde edilen, Nb-(BPR)-(HP) üçlü komplekslerinin spektrumunun miselsiz ortamda oluşan ikili Nb-BPR kompleksininkinden çok farklı olduğunu göstermektedir. Sümfaktanın yokluğunda iki tür ikili kompleks oluştuğu, her ikisi de 1 M HCl’de olmak üzere bunlardan biri 1:1, diğeri 1:3 (Nb: BPR) türlere karşılık geldiği gözlenir. Sümfaktan varlığında (hatta CMC’nin altında) farklı stokiyometrik yapıya sahip üçlü kompleksin oluşumuyla duyarlık artar. Ligant ve sümfaktan aşırı olduğu zaman, sürekli değişken yöntemi NbL_2^{2+} (HP^+)₂ türlerinin oluştuğunu göstermiştir. (HP^+ iyonu, hekzadesilpiridinyum bromür’ün katyonu).

Elektrostatik etkileşmeler üçlü kompleksin oluşumuna dayalı olduğu için bu tayinlerde önemli iyonik kuvvet etkileri beklenir. Bununla birlikte bu etkiler dikkate alınan sistem üzerine bağlı olan zıt yönlenmeler içinde işlem yapmaya meyillidirler. Örneğin anyonik ligant BPR ile HPB misellerinin pH 4’te etkileşimi denenmiş ve artan iyonik kuvvet üzerinde sulu faz içine geçen (serbest kalan) boya kaydedilmiştir.



2.12.4 Miselli Ortamda Tuz Etkisi

Callaham ve Cook (1982) tarafından yapılan şu çalışma ile elektrolit ve türünün miselde çözünmüş kompleksin spektrumu etkilediği grlmştir: Çalışmada HTAB misel ortamında Be-CAS kompleksi içeren çözeltiye Na tuzları eklenmiş ve Şekil 2.9'daki spektrumlar elde edilmiştir. HTAB misel çözeltisinde znmş Be-CAS komplekslerinin molar absorptivitesi Na tuzlarıyla artmış bu artış tuz cinsiyle de değişmektedir. (tuz olmayan tür < Na₂SO₄<NaCl<NaBr<NaNO₃). Absorptivite artışı NaNO₃'te en fazladır. Bu absorbanslar yaklaşık 0,2 M'dan daha büyük tuz derişimlerinde artar ve sabit kalır. HTAB yokken sulu ortama eklenmiş tuzun etkisi (0,4 M'a kadar) Be-CAS zeltilerinin absorbansı üzerine ihmal edilebilir. Absorptivite artma yönünde bir de λ_{maks} kırmızıya kayma göstermektedir (Şekil 2.9). Pramaura ve Pelizetti (2008)'e göre bu değişimi açıklamak için tuz eklenmesinin misellerin çapında artmaya neden olması, bunun da kompleksin misel evre içinde değişik bir mikroçevre oluşturması dikkate alınmalıdır. Çizelge 2.3'de l kompleks oluşturduğu açıkça belli olanlarda sürfaktan duyarlı tayinlerin bazı seçilmiş grmlerinin listesi grlmektedir.



Şekil 2.9: Be-CAS görünür bölge spektrumu üzerine farklı tuz eklemenin etkisi
A: 0,1 M NaNO₃ ; B: 0,1 M NaBr ; C: 0,1 M NaCl; D: 0,1 M Na₂SO₄ ;
E: tuz eklenmedi. CAS: Chrome Azural S.(Pramaura ve Pelizetti, 2008)

Çizelge 2.3: Üçlü kompleks oluşumuna dayalı metallerin sürfaktan duyarlı UV-VIS tayin örnekleri (Pramaura ve Pelizetti, 2008)

Metal/Ligand/Sürfaktan	λ_{maks} (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	pH
La(III)/XO/HPB(1:2:4)	625	9.20	7.5
Al(III)/PCV/HTAB(1:2:5)	670	0.53	10.5
Pb(II)/PCV/HPC	645	5.06	7.6
Pb(II)/PCV/Zeph	665	4.20	8.0
Pb(II)/PCV/HDMAC	663	4.67	8.3
Fe(III)/CAS/HTAB	628	13.20	2.5
Fe(III)/ECR/HTAB	605	10.00	3.1
FE(III)/PCV/HPC	680	6.40	7.2
FE(III)/CBG/HTAC	693	14.30	5.5
Ga(III)/CBG/HTAC	662	14.40	6.5
Nb(V)/APAC/HPB(1:1:4)	560	1.87	HCl, 1 M
Nb(V)/APAC/HPB(1:1:2)	650	0.74	HCl, 2 -4 M
Be(II)/CAS/HTAB(1:2:2)	608	5.50	6.7
	622	8.37 ^a	6.7
Cu(II)/CAS/HTAB(1:2:2)	620	4.80	
	620	11.10 ^a	
Al(III)/CAS/HTAB(1:3:2)	650	3.20	
	650	7.70 ^a	
U(VI)/CAS/ST	610	9.20	5.0

a: 0.1 M NaBr , HDMAC:hekzadesildimetilbenzilamonyum klorür.

Zeph: Tetradesildimetilbenzilamonyumm clorür. ST:Sterinol (benzildimetildodesil amonyum klorür) APAC:p-arsonopenilazokromotropik acid, CAS: Chrome Azural S, XO: Ksilol Orange

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1 Optimizasyon

Önerilecek yöntemin tasarlanmış ana adımları ligant, sürfaktan, tampon ve örneğin belli bir sırada karıştırılması ve oluşan miselli ortamdaki komplekse ait absorpsiyon pik dalga boyunda absorbands okunmasıdır.

Burada kritik etkenler ligant, sürfaktan derişimleri ve pH olacağı öngörüldüğünden bunların optimizasyonu yapılmış ve önce reaktif ekleme sırası kontrol edilmiştir.

3.1.1 Reaktif Ekleme Sırası

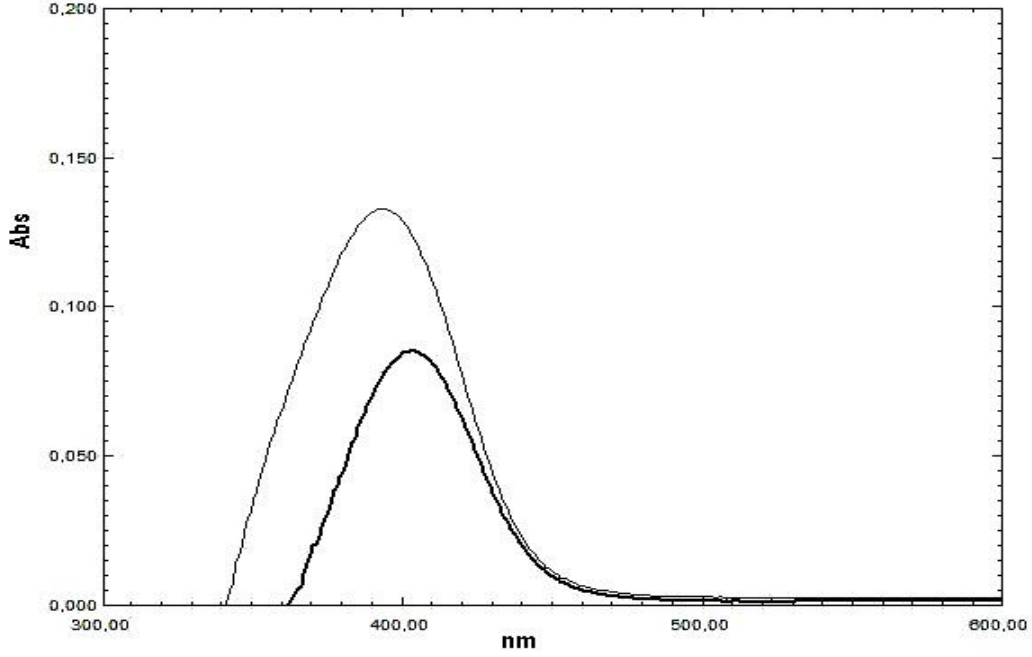
10 mL'lik balona reaktiflerin aşağıdaki sıraya göre eklenmesinin en uygun olacağı belirlenmiştir:

Ligant	Sürfaktan	Tampon	Standart veya Örnek
--------	-----------	--------	---------------------

Farklı sıralamalarda düşük absorbands ve bulanıklık durumları görülmüştür. Özellikle Cu^{2+} iyonu ile oksin ard arda eklendiğinde oluşturdukları Cu-Oksin kompleksinin sudaki çözünürlüğü düşük olduğundan çökme olmaktadır. Sürfaktanın kompleksi çözme etkisi olsa bile süreç ve sonuç farklı olmaktadır.

3.1.2 Sürfaktan Seçimi

Uygun sürfaktan birkaç sürfaktan arasında deneme –yanılma yoluyla seçilmiştir. Her birinin ortamında Cu-oksın kompleksi oluşturulup bunların spektrumları tek tek alınmış ve bunlar arasında sadece SDS'li olanın analize elverişli pik verdiği görülmüştür (Şekil 3.1). Şekildeki bantların daha geniş ve büyük olanı pH 11'de, küçük olanı pH 5,3'te elde edilmiştir.



Şekil 3.1: SDS'li ortamda Cu-Oksin kompleksinin UV- VIS spektrumu.

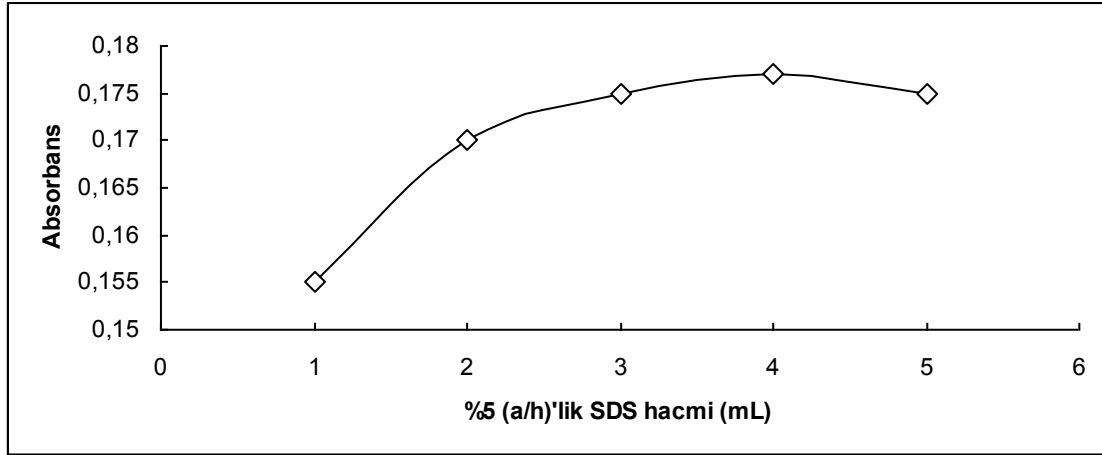
Büyük bant pH 11'de, içteki koyu olanı pH 5,3'te alınmıştır. Her iki ortamda diğer bileşenler: Oksin: doymuşu 3/10 oranında seyrelmiş halde, SDS: %1(a/h), Cu(II): 2 μ g/mL.

3.1.3 SDS Derişimi Etkisi

Eklenecek SDS'nin başlangıç derişimi %5 (a/h) alınmıştır. Bu derişim, SDS'den 1 mL gibi alınabilecek en az hacim alınsa, 10 kat gibi seyrelbilecek en fazla oranda seyrelse bile elde edilecek sürfaktanın derişimi, SDS'nin kritik misel derişiminin yine üzerinde kalmaktadır. SDS'nin kritik misel derişimi %0,23 (a/h) veya $8,1 \cdot 10^{-3} M$ 'dir (Pramaura ve Pelizetti 2008). Böylece miselli bir ortam elde edilmiş olur.

Optimum SDS hacmini belirlemek için, her biri 10 mL'lik bir dizi balon joje alınmış ve her birine daha önce belirlenen optimum sırada olmak üzere SDS değişik hacimlerde, diğerleri ise şöyle eklenmiştir: 3 mL ligant, değişik hacimlerde % 5'lik (a/h) SDS, 1 mL pH 8 borat tamponu, ekleme ve seyrelme sonrası $2 \mu g/mL$ derişimi sağlayacak şekilde Cu (II) standardı eklenmiştir. Boş deneme için standart eklenmeksizin SDS 5 mL (diğer balonlara eklenen SDS hacimlerinin en fazlası) olacak şekilde, diğerleri ise aynı sıra ve miktarlarda eklenmiştir. Tüm balonlardaki karışımlar çift damıtık su ile 10 mL'e tamamlanmıştır. Referans olarak boş deneme alınıp çözeltilerin 399 nm'de absorbans değerleri ölçülerek bu değerler SDS hacmine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.2).

Grafikte 2 mL'den sonra absorbans artışı önemsiz olduğundan (%5 a/h) SDS'nin optimum hacmi olarak 2 mL alınmıştır.



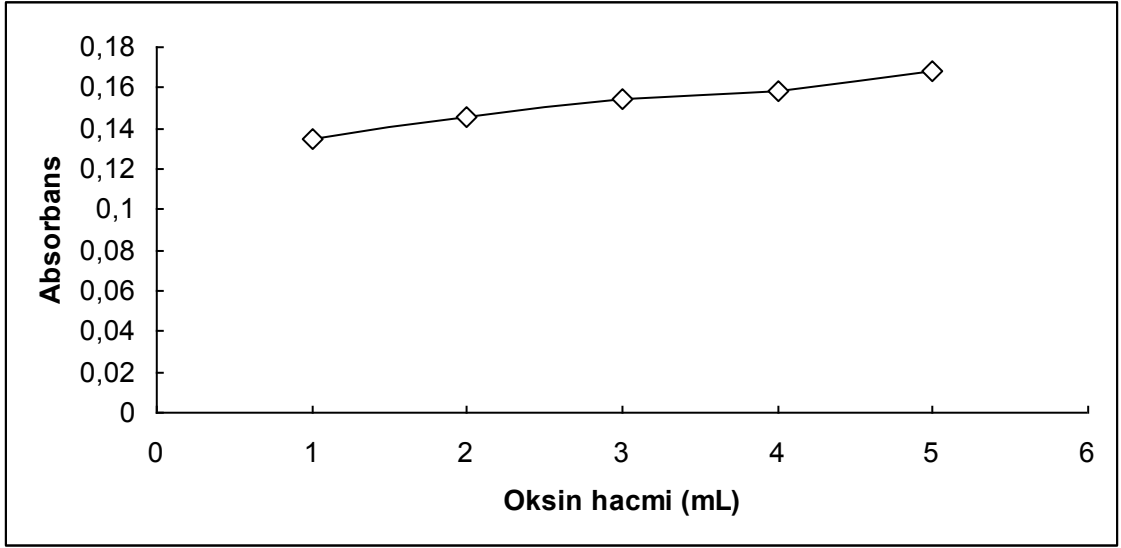
Şekil 3.2 : SDS'nin absorbansa etkisi. Ortam içeriği: Oksin: doymuşu ekleme sonrası 3/10 oranında seyrelmiş haliyle, SDS: değişik (%5 a/h'lik SDS değişik hacimlerde eklendi), pH8 (ekleme öncesi, borat tamponu), Cu (II) 2µg/mL (ekleme sonrası).

3.1.4 Ligant Derişiminin Etkisi

Oksinin suda çözünürlüğünün çok düşük ve laboratuvar sıcaklığında ~50 ppm olduğu belirlenmiştir. Bazik veya asidik çözeltilerde çözünürlüğünün arttığı, fakat liganın bu ortamlarda yüksek derişimi kullanıldığında SDS ile çöktüğü gözlenmiştir. Bu nedenle laboratuvar sıcaklığında (~20 °C'de) hazırlanmış doymuş çözeltisinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Optimum oksin derişimini belirlemek için bu sefer oksin değişken, diğerleri sabit olmak üzere (1-5 mL) doymuş oksin, 4 mL SDS (%5 a/h), 1 mL pH 8 borat tamponu, 2 µg/mL final derişimi sağlayacak şekilde Cu (II) standardı eklenmiştir. Boş deneme için oksin 5 mL, diğerleri Cu standardı olmadan aynı sıra ve hacimlerde eklenmiştir. Tüm balonlardaki karışımlar damıtık su ile 10 mL'e tamamlanmıştır. Yine boş deneme çözeltisi referans alınarak çözeltilerin 399 nm'de absorbans değerleri okunmuş ve bu değerler oksin hacmine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.3).

Şekil 3.3'te 3 mL'nin üzerinde hacim artışının absorbans değerinde önemli bir artışa neden olmadığı görülmektedir. Uygun hacim olarak 3 mL değeri seçilmiştir.

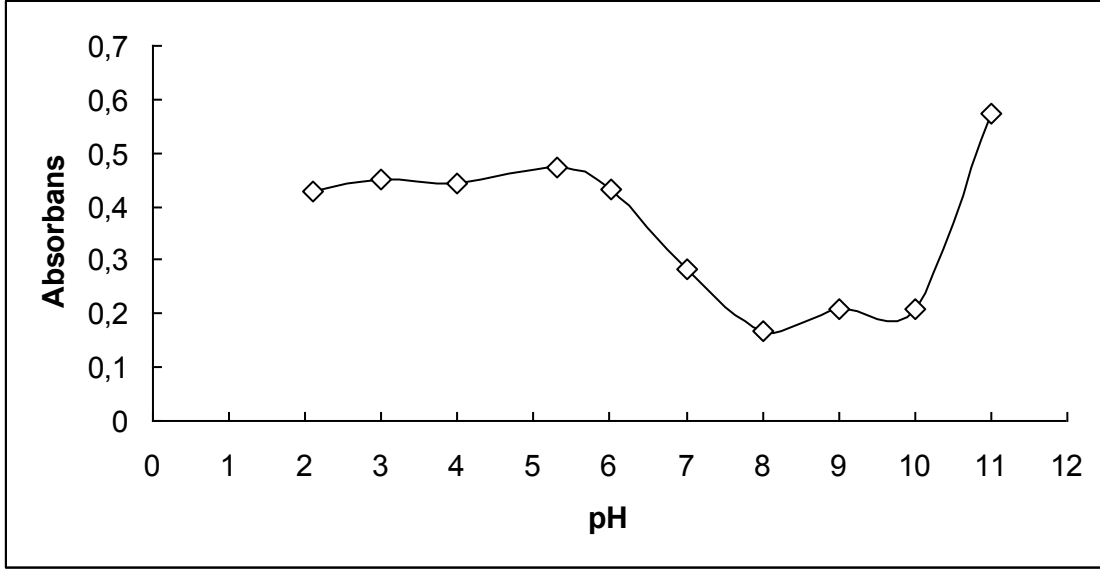


Şekil 3.3 : Oksin hacminin absorbansa etkisi. Ortam içeriği: Oksin: değişik (doymuş çözeltisi değişik hacimlerde eklendi), SDS:%2 a/h (ekleme sonrası), pH: 8 (başlangıç ve borat tamponu), Cu (II): 2µg/mL (ekleme sonrası).

3.1.5 pH Etkisi

Optimum pH için her bir balona 3 mL doymuş oksin, 3 mL SDS (%5 a/h), 1mL değişik pH'larda tampon çözeltiler ve ekleme sonrası 2 µg/mL olacak şekilde Cu (II) standardı eklenmiştir. Boş denemede tampon ve Cu (II) konulmadan diğerleri aynı şekilde eklenmiştir. Öncekiler gibi su ile 10 mL'ye tamamlama yapılmış ve yine boş deneme çözeltisi referansında aynı dalga boyunda çözeltilerin absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve ölçümler pH'lere karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3.4).

Şekil 3.4'te pH 11'de absorbans sinyali maksimum olduğu görülmektedir. Şiddeti ikinci sırada olan piki veren pH ise 5,3'tür. Şekil 3.1'de ise pH 5,3'te elde edilen pikin daha seçici/dar olduğu görülmektedir. Büyük olanı daha duyarlı yöntem, küçük olanı ise daha seçici yöntem oluşturmak için daha uygundur. Burada pH olarak daha seçici yöntem verecek olan pH 5,3 seçilmiştir.



Şekil 3.4: PH-Absorbans ilişkisi. Ortamdaki diğerleri: Oksin: Doymuşu ekleme sonrası 3/10 oranında seyrelti, SDS: %1,5 a/h (ekleme sonrası), tamponlar değişik pH'larda, Cu(II): 2µg/mL (ekleme sonrası). Referans: Tampon ve Cu(II) konulmadan diğerleri aynı şekilde.

3.2.Önerilen Yöntem

3.2.1 Araç ve Gereçler:

Spektrofotometre: UNICAM UV/VIS Spectrometer UV 2

pH metre: Docu-pH meter Sartorius

3.2.2 Reaktifler

Tüm reaktiflerin katıları analitik saflıktadır. Çözeltiler çift damıtık su ile hazırlanmıştır.

1) *Doymuş 8-Hidroksikinolin (Oksin) çözeltisi (laboratuvar sıcaklığı ~20°C'de):* Az miktar alınan katı oksin yaklaşık 250 mL suya aktarılıp bir süre manyetik karıştırıcıya maruz bırakılmış, sonra karışım süzölmüştür. İlk süzöntü kısmı atılarak elde edilen çözelti renkli şişede kapalı olarak saklanmıştır.

2) *Sodyumdodesilsülfat (SDS):* % 5 (a/h). 5 g SDS katısı 100 mL su içinde çözülmüştür.

3) pH 5,3 Fosfat tamponu: 2,30 mL, 1/15 M Na₂HPO₄ alınıp 1/15 M KH₂PO₄ ile 100 mL'e tamamlandı (Lurie, 1975).

4) 100 µg/mL Cu²⁺ standardı: 0,3929 g CuSO₄·5H₂O (Merck) katısı 100 mL'de çözüldü.

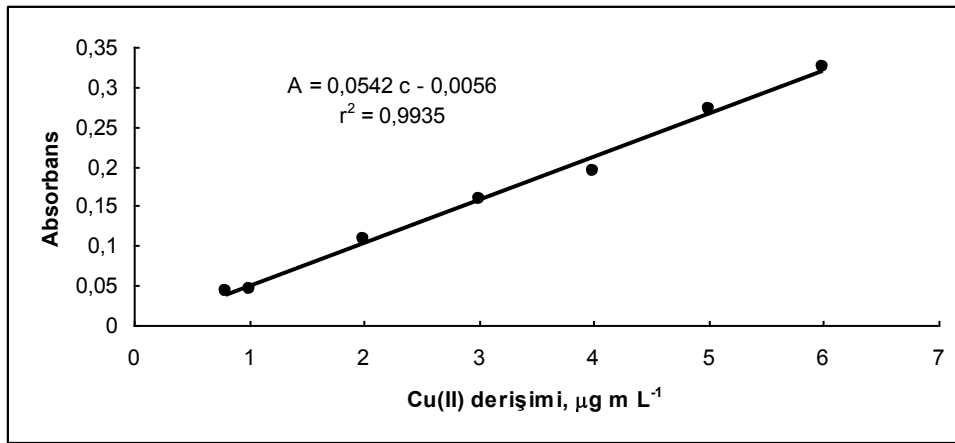
3.2.3 İşlem

Her biri 10 mL olan bir dizi balon joje alınır. Balonlar biri kalibrasyon (ayar eğrisi), diğeri örnek için olmak üzere iki grup yapılır. Her iki gruptaki balonların her birine şu reaktifler, sırası, hacmi ve derişimleri şu şekilde olacak şekilde eklenir: 3 mL Oksin (doymuş), 2 mL SDS (%5 a/h), 1 mL pH 5,3 fosfat tamponu. Kalibrasyon için olanlara 100 µg/mL Cu²⁺ standardından sırayla 0,1 mL artırarak 0,1-0,6 mL eklenir. Balonlardakilerin hacimleri 10 mL'ye damıtık suyla tamamlanır. Diğeri gruptaki en az üç balona, hazırlanmış durumdaki örnekten alınan her biri 4 mL üç eşdeğer kısım diğeri reaktiflerin yanına eklenir. Son eklemekten 10 dk sonra balonlardaki çözeltilerin 399 nm'de absorbans ölçümü yapılır.

3.3. Yöntemin Analitik Özellikleri

3.3.1 Ayar Eğrisi ve Özellikleri

pH 5,3'te elde edilen bir ayar eğrisi Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5: Ayar eğrisi.

Ayar eğrisinin özellikleri ise Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Ayar eğrisinin özellikleri

Analitik Özellikler	pH 5,3'teki ayar eğrisine ait	pH 11'deki ayar eğrisine ait
Lineer regrasyon eşitliği	$A = 0,0542 c - 0,0056$	$A = 0,0718c + 0,0086$
Korelasyon sabiti / r^2	0,9935134	0,95719
Ölçüm/pik dalga boyu λ_{maks} (nm)	399	399
Molar absorplama kats. ϵ ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)	$3,4 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$
Sandell's duyarlığı* ($\mu g/cm^2$)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Gözlenebilme sınırı 3s/m ($\mu g/mL$)	0,2	-
Nicelleme sınırı 10s/m ($\mu g/mL$)	0,8	0,4
Kullanılır aralık ($\mu g/mL$)	0,8-6	0,4-3

*Işın Yolu 1 cm olan bir spektrofotometrede absorbansta 0,001 değerinde artışa neden olan derişim artışı (Bode, 1991)

3.3.2 Örnek Hazırlama

Kalın bir telden ibaret pirinç alaşımı örneği küçük parçalara kesilip asetonla yıkanmış ve etüvde kurutulduktan sonra örnekten 0,9061gramlık tartım alınmıştır. Bu örnek yaklaşık 20 mL derişik nitrik asitte çözülmüş ve bu çözelti balona aktarılarak su ile 100 mL'e tamamlanmıştır (A çözeltisi). Bu çözülden 1,0 mL alınıp 100 mL'ye seyreltilmiştir (B çözeltisi). Bundan alınan 20 mL çözelti üzerine 0,1M NaOH eklenerek pH 5,35'e ayarlanmış ve bunun hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır (C çözeltisi). Diğer reaktiflerin yanına 10 mL'lik ölçüm balonuna (F balonuna) aktarılan kısımlar C çözültisinden alınmıştır.

Yöntemin uygulanması sonucu F balonundaki final çözültide belirlenen bakır derişiminden orijinal örnekteki bakır yüzdesini veren eşitliği türetmek için yukarıda verilen örnek kütlesi, A, B, C çözültilerinin hacimleri ve birinden diğerini hazırlamak için aktarılan hacimler, daha önceden bilinen F çözültisinin değişmez hacmi (10 mL) kullanılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir:

$$\%Cu = \frac{55,181547}{V_{CF}} c_{fin} \quad [3.1]$$

C'den F çözeltisine aktarılan hacim ileride uygulamalarda birbirinden farklı alındığından değişken kabul edilmiştir. Burada

%Cu: Orijinal örnekte (pirinç alaşımı örneğinde) bakır yüzdesi (a/a)

c_{fin} : Ölçüm balonunda (final çözeltisinde elde edilen derişim ($\mu\text{g/mL}$))

V_{CF} : C çözeltisinden final ortamına, F balonuna aktarılan hacim (mL)

F çözeltisi: Final çözeltisi, örnek ve reaktifleri içeren ölçümü yapılan çözelti

F balonu: Final çözeltisini taşıyan balon

V_F : Final çözeltisinin tam hacmi, ölçüm balonundaki final hacmi (sabit 10 mL)

3.3.3 Yöntemin Kesinliği ve İstatistiksel Hatası

Biri kalibrasyon için, diğeri paralel denemeler için olmak üzere her biri 10 mL olan iki grup balon joje alınmış, bunlara 3.2.3'te açıklanan yöntem uygulanmak üzere her bir balon jojeye 3 mL ligant, 2 mL sürfaktan, 1 mL tampon eklenmiştir. Kesinlik için gruptaki balonlara 3.3.2'de tanımlanan C çözeltisinden alınan her biri 3 mL olan 5 tane eşdeğer kısım eklenmiştir. Kalibrasyon için alınan diğer gruptaki balonlara ise C yerine bakır standardı 1-5 $\mu\text{g/mL}$ derişim aralığını verecek şekilde uygun hacimlerde eklenmiştir. Sonra her iki gruptaki balonların hepsi çift damıtık su ile 10 mL'ye tamamlanmış ve hepsinin sırayla 399 nm'de absorbans ölçümü yapılmıştır. Daha sonra C çözeltisinden F'ye aktarılan hacim 1,5 mL, eşdeğer kısım 3 tane olacak şekilde yukarıdaki işlemler tekrarlanarak kalibrasyon tekrar yapılmıştır.

Absorbans ölçümlerinin standart sapması ve sinyalin yüzde bağıl standart sapması hesaplanarak sinyal kesinliği bulunmuştur. Ölçülen grupla eş zamanlı yapılan kalibrasyona ait lineer regresyondan faydalanarak her bir sinyale karşılık gelen final derişimleri ve bu derişimlerin standart sapması ile bağıl standart sapması yüzde olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan derişim standart sapması ve ölçüm sayısı kullanılarak yöntemin % 95 güven düzeyinde t değeri tablolardan bulunup $\pm t_s/\sqrt{n}$ eşitliğinden seçilen güven düzeyinde güven aralığı hesaplanmıştır. C'den F'ye aktarılan 3 ve 1,5 mL olan hacim değerleri, Eşitlik 3.1'de yerine konularak orijinal örnekteki bakır yüzdesi ve

aynı güven düzeyinde güven aralığı hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2: Yöntemin kesinliği ve %95 güven düzeyinde güven aralığı.

n: C’den alınan eşdeğer kısım veya ölçüm sayısı,

V_{CF} : C’den F’e aktarılan hacim (3.3.2’de tanımlanan). V_F (final hacim) 10 mL.

n	V_{CF} (mL)	Sinyal standart sapması	Sinyal bağlı standart sapması %BSS	Derişim standart sapması s	Derişim %BSS	F çözeltisinde Cu(II) güven aralığı ($\mu\text{g/mL}$) ($\bar{c}_{fn} \pm ts / \sqrt{n}$)	Alaşım örneğinde Cu oranının güven aralığı (% Cu $\pm ts / \sqrt{n}$)
5	3	0,00297	1,6	0,0593	1,6	3,60 \pm 0,07	66,14 \pm 1,36
3	1,5	0,00252	2,8	0,0503	2,9	1,72 \pm 0,12	63,31 \pm 4,60

3.3.4 Yöntemin Doğruluğu

Yöntem yine aynı pirinç örneğine uygulanarak doğruluğu test edilmiştir. Yöntemin doğruluğu, biri standart ekleme yöntemine göre (ekleme-bulma veya aşılansmış örneği analizleme yöntemine göre), diğeri AAS sonuçlarıyla karşılaştırma yolu olmak üzere iki ayrı yolla belirlenmiştir. .

Standart ekleme yöntemine göre

Bunun için, her biri 10 mL hacme sahip altı tane balon joje alınmış ve aynı hacimlerde bir grup balon da kalibrasyon için alınmıştır. Her iki gruptaki balonların her birine ligant, sürfaktan ve tampon 3.2.3’te belirtildiği gibi 3 mL ligant, 2 mL sürfaktan, 1 mL tampon eklenmiştir. Altılı gruptakilerin her birine C çözeltisinden 2 mL eklenmiştir. Bundan sonra altılı grubu kendi içinde üçlü olmak üzere ikiye ayırıp her birindekilere $10\ \mu\text{g mL}^{-1}$ lik Cu(II) standardı şu şekilde eklenmiştir: İlk üçüne Cu standardı konmamış, ikinci üçlü gruptakilerin her birine 1 mL eklenmiştir. Kalibrasyon için olan gruptaki balonlara $1-5\ \mu\text{g mL}^{-1}$ derişim aralığını verecek standart eklenmiş, sonra tüm balonlardakiler çift damıtık su ile 10 mL’ye tamamlanmıştır. Boş deneme referans alınarak her zamanki dalga boyunda balondaki çözeltilerin absorbansları ölçülmüştür. Kalibrasyon için olan çözeltilere ait derişim-absorbans değer çiftlerinden lineer regrasyon yapılarak ve bu eşitlik yardımıyla altılı gruba ait balondaki çözeltilerin derişimleri bulunmuştur.

Doğruluğun hesaplanması için şu adımlar izlenmiştir: Altılı grup içinde standart eklenmemiş üçlüye ait çözeltilerin yukarıda yolla bulunan derişimlerinin ortalaması (\bar{c}_0), bir de standart eklenmiş üçlünün derişimlerinin ortalaması (\bar{c}_1) alındı. Bunların farkı ($\bar{c}_1 - \bar{c}_0$) alınarak standart eklenmesiyle meydana gelen derişim artışı ($\Delta\bar{c}$) ve 10 mL'lik final çözeltilerdeki bu derişim artışına karşılık gelen bakıra ait kütle artışı (Δm)_{den} hesaplanmıştır. Bu son değer kütle artışının deneysel değeridir. Eklenen Cu standardının hacmi ve derişiminden bakıra ait kütle artışının doğru değeri (Δm)_{doğru} bilindiğine göre deneyle bulunan farkın, bilinen doğru farkın yüzde kaç olduğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmış ve elde edilen değer yüzde geri kazanım olarak yöntemin doğruluğunu vermiştir.

$$\% R = \frac{(\Delta m)_{deneysel}}{(\Delta m)_{doğru}} \times 100 \quad [3.2]$$

Hata yüzdesi ise

$$\% H = \% R - 100 \quad [3.3]$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Standart ekleme yoluyla yöntemin doğruluğu
(n, V_{CF} Çizelge 3.2'de veya 3.3.2'de tanımlandığı gibi)

n	V _{CF} (mL)	Eklenen Cu (µg)	Bulunan Cu (µg)	% Geri Kazanım	%Hata
3	2	0	23,84	-	-
3	2	10	33,70	98,6	-1,4

AAS verileriyle karşılaştırma yolu

Yukarda standart ekleme yolunda standart eklenmemiş F ve C çözeltilerinde yönteme göre bulunan bakır derişimi değerleri burada da AAS'ninkiyle karşılaştırmada kullanılmıştır.

AAS yoluyla F çözeltilisinde bakır tayini için yine her biri 10 mL olacak şekilde iki grup balon joje alınmıştır. İlk gruptaki balonlar üç eş ölçüm için üç tane, ikinci gruptakiler AAS kalibrasyonu için alınmıştır. İlk gruptaki balon jodelere C çözeltilisinden

alınan her biri 2 mL olan üç eşdeğer kısım aktarılmıştır. Kalibrasyon için olan diğer balonlara yalnızca Cu standardı 1-5 µg/mL aralığını verecek şekilde uygun hacimlerde konulmuştur. Sonra çift damıtık suyla tüm hacimler 10 mL'ye tamamlanmıştır. AAS'ye önce standart çözeltiler verilerek kalibrasyon oluşturma sonrası diğer gruptaki çözeltilerin AAS'deki absorbansları okunup derişimleri belirlenmiştir. F çözeltilisine ait bu derişim değerleri yöntemin verdikleriyle karşılaştırıldı. Sonuçlar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4: AAS verileri ile karşılaştırma yoluyla yöntemin doğruluğu

n	V _{CF} (mL)	Yönteme göre F çözeltilisindeki Cu Derişimi (µg/mL)	AAS'ye göre F çözeltilisindeki Cu derişimi (µg/mL)	%Geri kazanım	%Hata
3	2	2,38	2,52	94,6	-5,4

Diğer taraftan yöntemde ve AAS'de ölçüm sayıları farklı alınarak bir karşılaştırma daha yapılmıştır. n'den başka V_{CF} değerleri de farklı olunca F çözeltilisinde farklı derişim bulunacağından karşılaştırma C çözeltilisinde yapılmıştır. Bunun için her bir yönteme göre F çözeltilisinde bulunan Cu derişiminden C'deki derişim hesaplanırken her bir yöntemin kendi seyrelme oranı (AAS'nin 2/10, yöntemin 3/10) kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5: Farklı ölçüm sayılarıyla karşılaştırma: Yöntemin n ve V_{CF} değerlerinin AAS'dekilerden farklı alındığında bulunan Cu(II) derişimleri.

Parametre	Yöntem	AAS	%Geri Kazanım	%Hata
n	5	3	-	-
V _{CF}	3	2	-	-
C'deki Cu derişimi (µg/mL)	11,99	12,60	95,2	-4,8

3.3.5 Girişimler

Bir iyonun tolerans sınırını belirlemek için 10 mL'lik balonların her birine reaktifler yine 3.2.3'teki gibi 3 mL oksin, 2 mL SDS, 1mL tampon, her balona eşit hacimde Cu standardı (hepsinde final 2 µg/mL olacak şekilde) eklenerek bundan sonra girişimi

incelenecek türün standart çözeltisi eklenmiştir. Girişimcinin standardı balonlara değişen hacimlerde, derişimi bakırinkinden düşük yapacak değerden başlayıp sonra onunkini geçecek şekilde eklenmiştir. Sonra tüm balonlar final hacim 10 mL olacak şekilde seyreltilmiş ve Cu ve girişimcinin olmadığı boş deneme çözeltisi referans alınarak çözeltilerin absorbanları 399 nm’de ölçülmüştür. *Tolerans sınırı* olarak analite ait absorbanı \pm %5 değiştiren girişimci/analit oranı (ppm/ppm veya a/a) olarak alınmış, sonuçlar Çizelge 3.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6: Bazı iyonların tolerans sınırları (absorbansı \pm %5 değiştiren girişimci /analit oranları), (ppm/ppm olarak)

Kasyon	[Gir] / [Cu ²⁺] (ppm/ppm)	Anyon	[Gir] / [Cu ²⁺] (ppm/ppm)
Ca ²⁺	10 14 ^a 18 ^b	CN ⁻	5
Mg ²⁺	18 1 ^a	F ⁻	>10
Cd ²⁺	15	Cl ⁻	>15
Fe ³⁺	1	Br ⁻	10
Hg ²⁺	2,5	I ⁻	>30
Co ²⁺	6	NO ₂ ⁻	>7,5
Ni ²⁺	9	NO ₃ ⁻	25
Zn ²⁺	8	IO ₃ ⁻	18
Pb ²⁺	2,5	C ₂ O ₄ ²⁻	>5
Mn ²⁺	15	Cr ₂ O ₇ ²⁻	>2,5
Al ³⁺	0,5	CrO ₄ ²⁻	1
Ag ⁺	1		
Sn ²⁺	10		
Ba ²⁺	5		
Cr ³⁺	7		

a: pH 11’de ; b: pH 12’de.

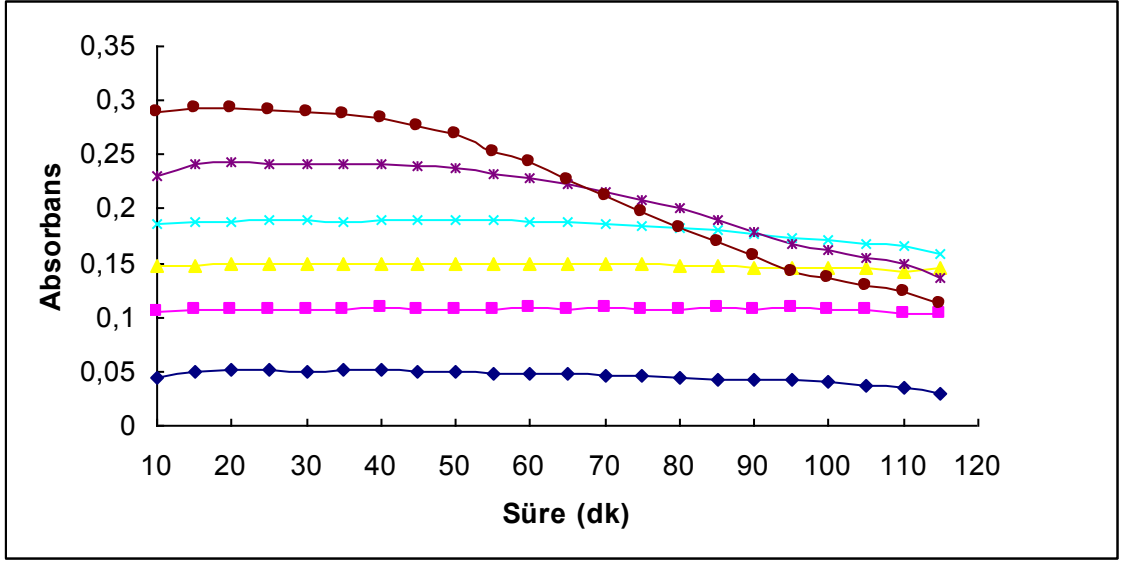
3.3.6 Kararlılık

Absorbansın zamanla değişimi, son reaktifi ekledikten sonra geçen süre içinde eşit zaman aralıklarında absorbanlar ölçülerek belirlenmiştir. Bunun için 1-6 µg/mL Cu(II) standartları alınarak bu standartlara yöntem uygulanmıştır. Son reaktifin ilk balona

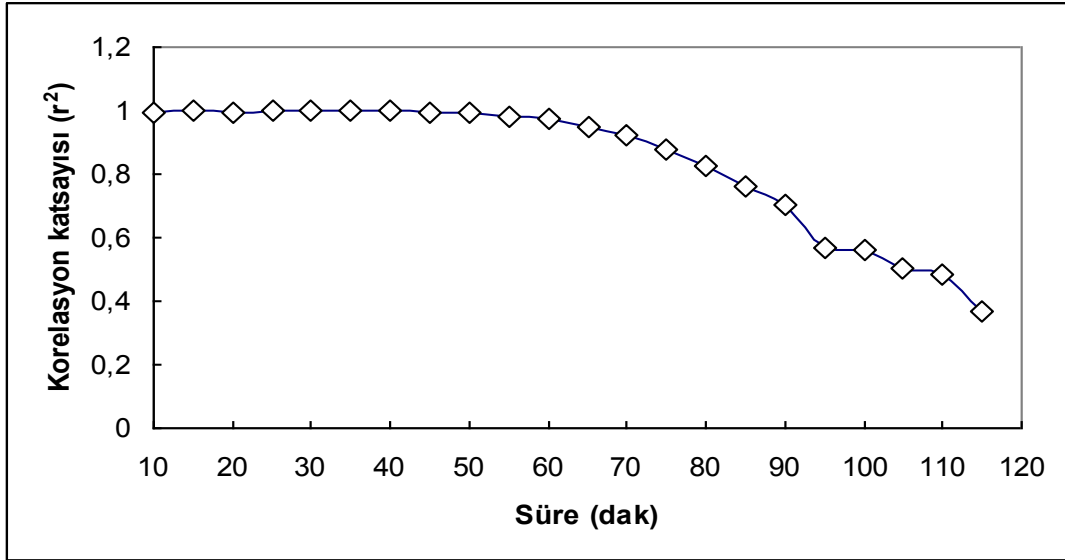
eklenmesinden yaklaşık 10 dakika sonra ölçümlere başlanmış ve her bir derişime ait ölçüm her beş dakikada bir olacak şekilde absorbans değerleri ölçülmüştür. Beş dakika arayla elde edilen verilerden lineer regrasyon yapılarak zamana göre elde edilen lineer regresyon eşitlikleri Çizelge 3.7’de gösterilmiştir. Ayrıca absorbansın zamana göre değişimi Şekil 3.6’da, elde edilen eşitliklere ait korelasyon sabiti r^2 ’nin zamanla değişimi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.7: Zamana göre lineer regrasyon eşitliği

Süre/dk	Lineer Regrasyon eşitliği	Korelasyon sabiti / r^2
10	$A= 0,0467 c + 0,0036$	0,99479
15	$A= 0,0475 c + 0,0048$	0,99746
20	$A= 0,0465c + 0,0081$	0,99573
25	$A= 0,0470c + 0,0070$	0,99778
30	$A= 0,0470c + 0,0069$	0,99760
35	$A= 0,0464c + 0,0083$	0,99758
40	$A= 0,0457c + 0,0106$	0,99700
45	$A= 0,0449c + 0,0115$	0,99652
50	$A= 0,0436c + 0,0145$	0,99414
55	$A= 0,0413c + 0,0185$	0,98274
60	$A= 0,0396c + 0,0224$	0,97425
65	$A= 0,0366c + 0,0284$	0,94987
70	$A= 0,0340c + 0,0337$	0,91988
75	$A= 0,0312c + 0,0392$	0,87891
80	$A= 0,0289c + 0,0431$	0,82774
85	$A= 0,0259c + 0,0489$	0,76296
90	$A= 0,0233 c + 0,0531$	0,70621
95	$A= 0,019c + 0,0613$	0,56032
100	$A= 0,0196c + 0,0588$	0,56957
105	$A= 0,0180c + 0,0606$	0,50029
110	$A= 0,0180c + 0,0561$	0,48299
115	$A= 0,0149c + 0,0622$	0,36610



Şekil 3.6: Absorbansın süreyle değişimi.
Her bir eğriye ait başlangıç derişimi, yukardan aşağıya 6, 5, 4, 3, 2 ve 1 µg/mL Cu olacak şekildedir.



Şekil 3.7: Korelasyon katsayısı r²'nin süreyle değişimi.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çizelge 3.1’de gösterilen eğim, tayin sınırı ve çalışma aralığı değerleri bu yöntemin duyarlı olduğunu göstermektedir. Ancak bu duyarlılık her türlü su örneğinin analizi için yeterli değildir. Çünkü doğal sularda bakır düzeyi genellikle bu yöntemin tayin sınırının altındadır. Yöntemin bakırla kirlenmiş proses atığı sulara uygulanabileceği düşünülürse de girişimin olmamasından emin olmak gerekir. Çizelge 3.6’da görüldüğü gibi en çok girişim yapan (tolerans sınırı en düşük olan) iki iyondan biri olan Fe^{3+} ’ün girişimi, CN^- ve F^- iyonları kullanılarak yapılan maskeleye çalışmalarında giderilememiştir. Cu^{2+} ’nin oksinle ML_2 tipinde kompleks yaptığı bilinmektedir. Fe^{3+} ’ün oksinle yaptığı aynı tipte kompleksin oluşum sabiti, Cu^{2+} ’ninkine hemen hemen aynıdır (Lurie, 1975). Maskeleye için denenecek ligantın girişimci iyonla yaptığı kompleksin kararlılığı (oluşum sabiti), analitle (bakırla) yaptığı kompleksin oluşum sabitinden daha yüksek olmalıdır. Fe^{3+} girişimi için böyle bir ligant analitik kimya el kitabında bulunmamıştır.

Yöntemde ölçülen sinyalin ait olduğu komplekste yer alan bakır türü $Cu(II)$ ’dir. $Cu(I)$ ile oluşan kompleks de aynı dalga boyunda farklı şiddetle pik verir; buna rağmen $Cu(I)$ ile ilgili bir sorun yaşanmaz; çünkü pirinç örneği bir yükseltgen olan derişik nitrik asitte çözülürken bu iyon oluşmaz, $Cu(I)$ iyonu yükseltgenli ortamda hemen $Cu(II)$ ’ye yükseltgeneceğinden bulunmaz.

Çizelge 3.6’da görüldüğü gibi çinkonun tolerans sınırı yeterince yüksektir (bakırın sekiz katıdır). Yani pirinç örneğinde çinko yüzdesi bakırınkinin sekiz katı bile olsa yine bakır tayininde girişim yapmaz. Birinci bölümde değinildiği gibi bir bakır-çinko alaşımı olan pirinç alaşımında çinko oranı bakırın altındadır. α ve β pirincinin üretimindeki sıcaklık $450^\circ C$ ’de çinkonun bakırdaki çözünürlüğü bakır oranının altındadır. γ pirincinin (beyaz pirinç) üretimi ise daha yüksek sıcaklıklarda olduğundan çinkonun bakırdaki çözünürlüğü artsa bile hiçbir zaman bakırın sekiz katına çıkmadığı faz diyagramlarında görülmektedir (Karaarslan, 2010). Alaşımında diğer metallerin olması da girişime neden olmaz; çünkü oranları bakırınkinden düşük olacaktır. En düşük tolerans sınırı 1’dir. Bu tolerans sınırına sahip bir metalin girişim yapması için alaşımdaki oranının en az bakır kadar olması gerekir. Yöntemin pirinç örneğine uygulanabileceği teorik fikri burada deneysel olarak doğrulanmıştır. Doğrulukla ilgili elde edilen yüzde geri kazanım değerleri Çizelge 3.3’de gösterilen standart ekleme yoluna göre üç eşdeğer örnekten alınan ölçüm için % 98,6, Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5’te

gösterilen AAS sonuçlarıyla karşılaştırma yoluna göre üç ölçüm için % 94,6, beş ölçüm için 95,2'dir. Bu değerler yöntemin yeterince doğru olduğunu bize göstermektedir.

Pirinç örneğine uygulama sonrası eş örneklere ait ölçümlerin bağıl standart sapması beş eşdeğer ölçüm için % 1,6, üç eşdeğer ölçüm için % 2,8'dir (Çizelge 3.2). Eşdeğer ölçüm sayısının artması kesinliği artırmıştır. Bu değerler yöntemin güvenilir veya ölçümlerin tekrarlanabilir olduğunu bize göstermektedir. Doğruluk için karşılaştırma yöntemi olarak başvuru AAS'nin aynı cins değeri daha yüksek çıkmıştı; üç ölçüm için %BSS değeri %3,6 idi. (AAS sonuçlarıyla karşılaştırma yalnızca doğruluk için olduğundan ve kesinlik için olmadığından bu değer üçüncü bölümde verilmemiştir)

Kararlılık ile ilgili grafiklerden (bkz Şekil 3.6) son reaktifi ekledikten 20 dakika sonra absorbansın maksimumuna ulaştığı, fakat bu artışın hızı 10. ve 20. dakikalar arasında çok az olduğu gözlenmiştir. Bu bize kompleks oluşumunun ilk on dakikada hemen hemen tamamlandığını göstermektedir. Çizelge 3.3'te 25 dakika sonra korelasyon sabiti r^2 nin maksimum değer aldığı görülmektedir. Zamanla absorbans sinyalinde azalma görülmekte, bu azalma 6 ppm Cu'da en hızlı olmakta, 5'te belirgin, 3, 2, 1'de ise önemsiz görünmektedir. Buna rağmen 55. dakikada r^2 0,9800'in üzerindedir. Bu durumda analiz için son reaktif eklendikten sonra ilk 10 dakikadan önce olmamak üzere ilk 55 dakikayı geçmeyecek şekilde okuma yapılabilir ve 10. ve 55. dakikalar arasındaki zaman farkı önemli bir hataya neden olmaz. 60. dakikada r^2 nin değeri 0,97425'e düşmektedir; r^2 için bu değer olumlu veya yeterli kabul edilirse son reaktif eklendikten sonra en geç ilk 1 saate kadar okumanın yapılabileceği söylenebilir. Hatta lineer regresyon için 6 µg/mL değeri çıkarılırsa bu sürenin kabulü için daha makul bir neden elde edilmiş olur; 6 µg/mL çıkarılırsa 60. dakikada $A=0,0444c + 0,0112$ ve $r^2 = 0,99057$ elde edilir.

Toplam analiz süresinin bu yöntemde mahsus kısmını ilk reaktifi ekleme ile son absorbans ölçümü arasındaki süre olarak alırsak bu süre 20 dakikayı bulmaz. Bunun 10 dakikasını son reaktifi ekleme ile ilk absorbans ölçümü arasındaki bekleme alır. Böylece bu yöntemin basit, kolay ve çabuk olduğu söylenebilir.

Genel bir sonuç olarak, geliştirilen yöntem pirinç alaşım örneğinin bakır tayini için uygulanabilir. Bu yöntem, sıvı-sıvı ekstraksiyonunun olduğu spektrofotometrik yöntemlere göre daha seçici olmasa da ona karşı, zamanımızda bir analiz yönteminde aranan çevreci olma ve daha düşük maliyetli olma üstünlüklerine sahiptir.

KAYNAKLAR

- Abdollah, H., Panahi, M.S. and Khoshayan, M.R., (2003). Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron, Cobalt and Copper by Partial Least-Squares Calibration Method in Micellar Medium, Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 207-212.
- Agnihotri, N. K., Singh, K.V. and Singh, H.B., (1997). Derivative Spectrophotometric Determination of Copper(II) In Non-Ionic Micellar Medium, Talanta 45 , 331-341
- Arslan, H. ve Hasdemir, E., (2004). Bakırın Tiyosemikarbazit ile UV-GB Spektrofotometrik Yöntemle Doğrudan Tayini ve Bu Tayine Diğer Bazı Katyonların Etkisi, G. Ü. Journal of Science 17 (1): 49-58
- Bezerra, M. A., Arruda, M. A. Z. and Ferreira, S. L. C., (2005), CPE as a Procedure of Separation for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review, Applied Spectroscopy Reviews, 40: 269-299.
- Bode, H., (1991). Fresenius J Anal Chem (1991) 339: 898.
- Callahan, J. H. and Cook, K.D., (1982). Anal. Chem., 54, 59.
- Choi, S.Y., and Choi, S. H., (2003). Sensitized Spectrophotometric Determination of Trace, Cu(II) in Cationic Surfactant Media, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 24, No.2, 222-224.
- Donchi, K. F., Robert, G. P., Ternai, B. and Derrick, P.J., (1980). Aust. J. Chem., 33, 2199.
- Fiedler, H. D., Westrup, J. L., Souza, J. A., Pavei, A. D., Chagas, C.U., Nome, F., (2004). Cd(II) Determination in the Presence of Aqueous Micellar Solutions. Talanta 64, 190-195.
- Garcia, D. M.E. and Medel, A. S., (1985). Talanta, 32, 189.
- Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Ekrampour, F. and Aghaei, R., (2009). Sensitized Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper(II) Ion Using Diacetyl Monooxime in Surfactant Media, Bull. Chem. Soc. Ethiop., 23(3), 337-345.
- Giokas, D.L., Paleologos, K.E., Veltsistas, G.P. and Karayannis M.I., (2002). Micellar Enhanced Analytical Application of Bismuthiol-II For the Spectrophotometric Determination of Trace Copper in Nutritional Matrices, Microchim. Acta 140, 81-86.
- Cardinal, J.R. and Mukerjee, P. (1978). J. Phys. Chem., 82, 1614.
- Gündüz, T., (2002). Çevre Sorunları, Bilge Yayıncılık, Ankara, ikinci baskı, 135s.
- Gündüz, T., (2008). Çevre Kimyası, Gazi Kitabevi, Basım tarihi, Ankara 149s.
- Karaarslan, A., (2010). Mühendislik Alaşımları için Faz Diyagramları, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 304s.
- Jankiewicz, B., Ptaszynski, B. and Turek, A., (1999). Spectrophotometric Determination of Copper(II) in Samples of Soil from Selected Allotment Gardens in Lodz, , Polish Journal of Environmental Studies Vol, 8, No.1, 35-38.
- Lee, K. S. and Choi, H.S., (2001). Spectrophotometric Determination of Cadmium and Copper with Ammonium Pyrrolidinedithiocarbamate in Nonionic Tween 80 Micellar Media, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 22, No. 5, 463.
- Lurie, J., (1975). Handbook of Analytical Chemistry, MIR publishers, Moskow.

- Mortimer, C. E., (1975). Modern Üniversite Kimyası, Türkçe Çeviri, Çeviri Editörü, T. Altınata, 276s.
- Paleologos, K.E., Giokas, L.D. and Karayannis, I. M., (2005). Micelle- Mediated Separation and Cloud-Point Extraction, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 24, No.5, 2006.
- Pouretedal, H.R. and Rafat, A. M., (2007). Simultaneous Determination of Nickel(II) and Copper(II) by Second-Derivative Spectrophotometric Method in Micellar Media, Journal of The Chinese Chemical Society, 54, 157-164.
- Pramaura, E. and Pelizetti, E., (1996). Surfactants in Analytical chemistry, Chapter 4, Hardbound, last update: 22 apr 2008, 203-211p.
- Shar, G. A. and Soomro, G. A., (2004). Spectrophotometric Determination of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper (II) With 1-(2 Pyridylazo)-2-Naphthol in Micellar Medium, The Nucleus, 41 (1-4) : 77-82.
- Shar, G. A. and Soomro, G. A., (2005). 8-Hydroxyquinoline as a Complexing Reagent for the Determination of Cd (II) in Micellar Medium, Jour. Chem. Soc. Pak. Vol. 27, No.5.
- Tarek, M., Zakit, M. and Attiya M. S., (1990). Spectrophotometric Phenylfluorone and Chloride Determination of Copper and Lead with Benzyltrimethyltetradecylammonium, Analytical Sciences August, VOL.6, 579-583.
- Tezcan, R. ve Tezcan, H., (2007). Metaller Kimyası, Nobel Yayın Dağıtım, 247s.
- Thipyapong, K. and Suksai, C., (2003). Spectrophotometric Determination of Copper (II) Using Daimine- Dioxime Derivative, Bull. Korean Chem. Soc. Vol:24, No 12, 1767.
- Tobia, S. K. and Gawargious, Y. A., (1967). A Simple Spec. Method For The Determination of Copper Based on The Formation of Mo Blue, Anal. Chim. Acta, 39, 392-393.
- Ursel, A., (2001). Natural Care Vitamins & Minerals Handbook. Dorling Kindersley, London, 2001. isbn 80-89179-01-0.
- Üneri, S., (1970). Kolloid Kimyası, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 133s.
- Yun, J. and Choi, H., (2000). Micellar Colorimetric Determination of Iron, Cobalt, Nickel and Copper Using 1-Nitroso-2-Naphthol, Talanta, Vol. 52 , 893-902.
- Zareh, K.M., Massoumi, A. and Tavallali, H., (1999). Simultaneous Spectrophotometric Determination of Copper(II) And Nickel(II) as Complexes with Sodium iethyldithiocarbamate in an Anionic Micellar Medium Using Partial Least-Squares Regression, Microchemical Journal 63, 257-265.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Yusuf Altun
Doğum Yeri ve Tarihi	Malatya , 01/01/1983
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Mevlana Mah.1.Sok. Kamer Apt. B Blok No:16 -Sivas
E-posta Adresi	yusufalt@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Malatya Gazi Lisesi, 2000
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2007
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, (Halen devam ediyor)

İş Tecrübesi

Anadolu Tıp Tek. A.Ş	2008-Halen devam ediyor
----------------------	-------------------------

SİVAS