

VANADYUMUN KATALİZLEDİĞİ
(İNDİKATÖR-REDOKS) TEPKİMELERİNE
DAYALI ESER DERİŞİMDE VANADYUMUN
KİNETİK-SPEKTROFOTOMETRİK
YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

AYSEL KARAKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2009

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**VANADYUMUN KATALİZLEDİĞİ (İNDİKATÖR-REDOKS)
TEPKİMELERİNE DAYALI ESER DERİŞİMDE VANADYUMUN
KİNETİK-SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ**

AYSEL KARAKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. RAMAZAN GÜRKAN

SİVAS

2009

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

Başkan Prof. Dr. Mehmet AKÇAY _____

Üye Yrd. Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU _____

Üye (Danışman) Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN _____

ONAY

Bu tez çalışması .../.../2009 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Bu proje Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından F-225 numaralı Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ
VANADYUMUN KATALİZLEDİĞİ (İNDİKATÖR-REDOKS)
TEPKİMELERİNE DAYALI ESER DERİŞİMDE VANADYUMUN KİNETİK-
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

AYSEL KARAKURT
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kimya Anabilim Dalı
DANIŞMAN
Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

Vanadyumun çevresel ve biyolojik sistemlerdeki toksik ve elzem doğası nedeniyle, bugünlerde farklı örnek tiplerinde mevcut derişiminin belirlenmesine önemli oranda ilgi olmaktadır. Vanadyumun belirlenmesi için pek çok analitik yöntem arasında spektrofotometrik yöntemler basitliği ve düşük maliyetli enstrümantasyon gerektirmesi nedenleriyle çok popülerdir. Duyarlık ve seçiciliklerini iyileştirmek için bu yöntemleri modifiye etmek için değişik girişimler gerçekleştirilmektedir. Vanadyumun(V) katalitik-kinetik belirlenmesi Celestine Blue'nun tepkimesini incelemek suretiyle yapılmıştır. Potasyum bromatla Celestine Blue'nun vanadyum katalizli oksidasyonu sabitlenmiş-zaman yöntemini kullanmak suretiyle kinetik olarak incelenmiştir. Tepkime, 3 dakikalık süre boyunca 645 nm'de indikatör boyanın absorpsiyonundaki azalmayı ölçmek suretiyle izlenmiştir. Analitik yöntemin seçiciliği ve duyarlılığını belirlemek için indikatör boya ve bromat derişimi, inert tuz etkisi, pH, tepkime sıcaklığı ve zamanı gibi analitik değişkenlerin analitik sinyale yada duyarlılığa etkileri ayrı ayrı araştırılmıştır. Optimize edilen koşullar altında (30°C'de $6,39 \cdot 10^{-5}$ M Celestine Blue, $5,0 \cdot 10^{-4}$ M BrO_3^- , 0.1 M pH: 2.0 fosfat tampon çözeltisi ve 0.1 M Na_2SO_4 varlığında), vanadyum(V) $0,0091 \mu\text{g mL}^{-1}$ lik bir seçme sınırı ve 5 tekrarlı ölçüm için $0.004-0.160 \mu\text{V(V) mL}^{-1}$ lik derişim aralığında % 0,3-2,30'lük bir bağıl standart sapma ile belirlenmiştir. Sonuçların doğruluğu üzerine yabancı iyonların girişim etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen kinetik yöntem analitik açıdan son derece duyarlı, seçici ve kullanımı basittir. Yöntem doğal su örnekleri ve yapay olarak hazırlanmış su örneklerine başarılı biçimde uygulanmıştır. Ek olarak, V(IV) varlığında vanadyum(V)'in türlendirme çalışması da yapılmıştır. Özellikle 1:1, 1:5, 1:10 ve 1:15 derişim oranlarında V(IV), V(V)'in belirlenmesine herhangi bir

girişim etkisi göstermemiştir. Farklı iyonlardan ileri gelen girişimler maskeleyici ajan olarak üre, NaF, H₂O₂, EDTA ve Sitrat kullanmakla bastırılmıştır. Sonuçlar bilinen miktarlarda örneklere eklenen vanadyumun(V) geri kazanımı ile iyi bir uyum içindedir.

Anahtar Kelimeler: Kinetik spektrofotometri, Celestine Blue, Katalitik etki, Başlangıç-hız yöntemi, Sabitlenmiş-zaman yöntemi, vanadyum (V veya IV)

ABSTRACT

GRADUATE THESIS

KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF VANADIUM AT TRACE LEVELS BASED UPON ITS CATALYZED REACTION OF CELECTINE BLUE BY BROMATE

AYSEL KARAKURT
CUMHURİYET UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
Department of Chemistry
Supervisor
Doç.Dr. Ramazan GÜRKAN

Owing to the toxic and essential nature of vanadium in environmental and biological systems, at nowadays there has been considerable interest in the determination of its content in different kinds of samples. Among several analytical techniques for the determination of vanadium, spectrophotometric methods are very popular due to their simplicity and low-cost instrumentation. Various attempts have been made to modify these methods in order to improve their sensitivity and selectivity. A catalytic-kinetic determination of vanadium (V) was spectrophotometrically performed by exploiting the reaction of Celestine Blue being an oxazine group indicator dye. The V(V) catalyzed oxidation of Celestine Blue with potassium bromate, KBrO_3 was studied kinetically by using fixed-time method. The reaction was followed by measuring the decrease in absorbance at 645 nm. The effect of indicator dye concentration, inert salt effect, pH, activator type and concentration, bromate concentration, reaction time and temperature were investigated to achieve the Selectivity and sensitivity of the analytical procedure. Under optimized conditions ($6,39 \cdot 10^{-5}$ M Celestine Blue, $5,0 \cdot 10^{-4}$ M BrO_3^- , 0.1 M pH: 2.0 phosphate buffer solution, 0.1 M Na_2SO_4 at 30°C) the V(V) was determined in the range 0,025 to 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ with a detection limit of 0,0091 ($\mu\text{g mL}^{-1}$ and a relative standard deviation (N:5) 0,3-2,30 % for 0,004-0.160 $\mu\text{gV(V) mL}^{-1}$ by using the fixed-time method of 3 min. The effect of interfering ions on the accuracy of the results was investigated. The developed kinetic method is extremely sensitive, selective and simple. The method was applied successfully to the determination of vanadium (V) in the natural water samples and synthetically prepared water samples.

Additionally, the speciation study of V(V) in the presence of V(IV) was also made. Especially, the kinetic determination of V(V) at 1:1, 1:5, 1:10 and 1:15 concentration ratios didn't show any serious interfering effect. Interferences from diverse ions could be suppressed by the use of urea, H₂O₂, NaF, EDTA and Citrate as a masking agent. The results are a good agreement with the recovery of vanadium (V) added in the samples at known amounts

Keywords: Kinetic spectrophotometry, Celestine Blue, Catalytic effect, Initial-rate method, Fixed-time method, vanadium (V or IV)

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın hazırlanmasında; danıőmanım olan ve alıőmalarım sırasında bana destek olarak yol gösteren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN'a ve Yüksek Lisans eğitimim sürecinde desteğini ve bilgisini esirgemeyen Prof. Dr. Mehmet AKÇAY'a teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim...

Ayrıca bana maddi ve manevi olarak destek veren aileme ve her zaman yanımda olan eőim Deniz KARAKURT'a en içten duygularımla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	4
1.2. Vanadyumun Önemi	5
2. KURAMSAL TEMELLER	7
2.1.1. Kinetik Yöntemlerin Türleri	8
2.1.2. Tepkime Hızlarının Ölçümü	11
2.1.2.1. Yavaş Tepkimeler	11
2.1.2.2. Sıcaklığın Değiştirilmesi	12
2.1.2.3. Derişimlerin Değiştirilmesi	13
2.1.2.4. Çözücü veya İyonik Kuvvetin Değiştirilmesi	13
2.1.2.5. Hızlı Tepkimeler	13
2.2. Kinetik Yöntemlerin Matematiksel Temeli	15
2.2.1. Tek Bir Türün Derişiminin Belirlenmesi	16
2.2.1.1. Sözde-Sıfıncı Dereceden Koşullar (Başlangıç-Hız Yöntemleri)	16
2.2.1.2. Birinci-Dereceden ve Sözde-Birinci-Dereceden Koşullar	17
2.2.1.3. Katalitik-Tepkime Hızıyla İlgili Kavramlar: Enzimatik Olmayan Katalitik Yöntemler	19
2.2.1.4. Katalitik-Tepkime Hızıyla İlgili Kavramlar: Enzimatik Yöntemler	21
2.2.2. Diferansiyel Tepkime-Hızı Yöntemleriyle İlgili Kavramlar	24
2.3. Aktivatörler ve İnhibitörler	29
2.4. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Maksimum Duyarlılığı	30
2.5. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Duyarlılığına Zeminin Etkisi ve Etkiyi Azaltma Yöntemleri	32

2.6. Deneysel Tepkime Hızı Ölçüm Yöntemleri	34
2.6.1. Tanjant Yöntemi	39
2.6.2. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi	42
2.6.3. Sabitlenmiş-Derişim Yöntemi	45
2.6.4. Standart Ekleme Yöntemi	47
2.6.5. İndüksiyon Periyodundan Derişim Tayini	49
2.6.6. Kinetometri	51
3. MATERYAL VE YÖNTEM	53
3.1. Materyal	53
3.2. Genel Yöntem	55
3.3. Deneysel Bulgular	57
3.3.1. Reaktifler	58
3.3.2. Enstrümantasyon	59
3.3.3. Kinetik Tuz Etkisinin Araştırılması	59
3.3.4. Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi	60
3.3.4.1. pH Optimizasyonu	61
3.3.4.2. Sıcaklık Optimizasyonu	62
3.3.4.3. İndikatör Derişimin Optimizasyonu	63
3.3.4.4. KBrO ₃ Derişiminin Optimizasyonu	64
3.3.4.5. İyonik Şiddetin Etkisi	65
3.3.4.6. Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı	65
3.3.4.7. Girişim Çalışması	66
3.3.4.8. Analitik Uygulamaları	68
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	76
5. KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Tepkime Hızı-Zaman Profili. R_i ve R_g Sırasıyla İleri ve Geri Tepkime Hızlarıdır.	7
Şekil 2.2. Belirlenecek Maddenin Farklı Derişimlerde Tepkime Ürününün Derişiminin Zamana Bağlılığı.	40
Şekil 2.3. Tanjant Yöntemi İle Tepkenlerin Derişiminin Belirlenmesi İçin Kullanılan Kalibrasyon Grafiğı	42
Şekil 2.4. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi İle Derişim Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.	43
Şekil 2.5. Sabitlenmiş Derişim Yöntemi İle Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.	46
Şekil 2.6. Standart Ekleme Yöntemi İle Derişimin (x) Grafiksels Olarak Belirlenmesi	48
Şekil 2.7. İndüksiyon Süresinden Tepken Derişiminin Belirlenmesi	50
Şekil 3.1. Analitik Sinyale pH Etkisi	61
Şekil 3.2. Analitik Sinyale Tampon Derişiminin Etkisi	61
Şekil 3.3. Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi	62
Şekil 3.4. Analitik Sinyale Celestine Blue Derişiminin Etkisi	63
Şekil 3.5. Analitik Sinyale $KBrO_3$ Derişiminin Etkisi	64
Şekil 3.6. Optimum Koşullar Altında Tepkime Hızına Ortamın İyonik Şiddetinin Etkisi	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kinetik Analiz Yöntemlerin Sınıflandırılması	9
Çizelge 2.2. Grafiksel Logaritmik Ekstrapolasyon Yöntemi Ve Oransal Eşitlikler Yönteminin Avantaj Ve Dezavantajları.	26
Çizelge 3.1. Katalitik Etkiye Dayanan Kinetik Yöntemin Doğruluğu ve Kesinliği	66
Çizelge 3.2. Optimal Koşullarda Girişim Yapan Bazı Girişimci İyonların 8µg/10mL V(V)'nın Katalitik Belirlenmesine Etkisi	67
Çizelge 3.3. Bazı Yapay Karışımlarda Geliştirilen Kinetik Spektrofotometrik Yöntemle Vanadyumun Belirlenmesi	69
Çizelge 3.4. Optimum Koşullarda Geliştirilen Kinetik Yöntemle Hazırlanan İkili Karışımlarda Mevcut Vanadyum Türlerinin Birbiri Yanında Belirlenmesi ve Türlendirilmesi	71
Çizelge 3.5. Musluk Suyu ve Bazı Şişelenmiş Doğal Mineral Su Örneklerinde Önerilen Kinetik Yöntemle Vanadyum Belirlenmesi	72
Çizelge 3.6. Vanadyumun Katalitik Belirlenmesi İçin Kullanılmış Spektrofotometrik Yöntemler ve Bunların Geliştirilen Kinetik Yöntemle Karşılaştırılması	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ETA-AAS	: Elektrotermal atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrisi
HG-AAS	: Analitin hidrürün oluşturulmasına dayanan atomik absorpsiyon spektrometrisi
HPLC/HG-AAS	: Türleme çalışmalarında kullanılan yüksek edimli sıvı kromatografisi ile birleştirilmiş hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi
NAA	: Nötron Aktivasyon analizi
GC-MS	: Dedektör olarak bir kütle spektrometrisinin bağlandığı gaz kromatografi sistemi
ICP-MS	: İndüksiyon etkili plazma ile atomlaştırmaya dayanan ve dedektör olarak kütle spektrometrisinin bağlandığı birleşik arayüz sistemi
HG-ICP/MS	: İlgili analitik türün hidrürün oluşturulduğu indüksiyon etkili plazmayla atomlaştırmaya dayanan ve dedektör olarak kütle spektrometrisinin bağlandığı birleşik arayüz sistemi
ICP-AES	: İndüksiyon etkili plazma ile atomlaştırmaya dayanan atomik emisyon spektrometrisi
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
CB	: Celestine Blue

1. GİRİŞ

Vanadyumun belirlenmesi biyolojik ve çevresel çalışmalardaki artan öneminden dolayı yaygın biçimde dikkat çekmektedir. Bu metal yer kabuğunda yaygın biçimde, ancak düşük bollukta dağılım sergilemektedir. Çözeltilerde oluşan oksi-anyonlar ve oksi-kasyonlarla birlikte birçok oksidasyon basamağında mevcut olabilir. Hidroliz ve polimerleşmeye hazır çoklu oksidasyon basamakları birçok metalinkinin üstünde vanadyum kimyasına bir karmaşıklık düzeyi sunar. Vanadyum doğal sularda V(IV) ve V(V) olarak çözünür. Her iki tür farklı beslenme ile ilgili ve toksik özelliklere sahiptir.

Eser miktarlarda vanadyum normal hücre büyümesi için elzem bir element olarak davranır, ancak daha yüksek derişimler de mevcut olduğunda toksik olabilir. Aminlerin oksidasyonuna kofaktör, farklı enzim sistemlerine bir inhibitör olarak katılma ve şeker düzeylerinin normalleşmesini de kapsayan fizyolojik sistemlerde önemli bir rol oynar. 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 [Doğutan,2003].

Asidik ortamda VO_2^+ ve alkali ortamdaise VO_4^{3-} olarak mevcut olan vanadyumun, V(V) atmosferik oksijene maruz sularda baskın formda olması beklenmektedir. Vanadil kasyonu 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 $2.0 < pH$ değerine sahip doğal sularda V(IV)'ün belirlenmesini karmaşıklaştırır, çünkü bu formun stabilizasyonu gereklidir. Bu türlerin bir arada varlığı sistemin pH, redoks potansiyeli ve iyonik şiddetine bağlıdır [Filipe,2003-Boevski,2000]. Bu yüzden,

V(IV) ve V(V) olarak vanadyumun belirlenmesi çevresel kalite kontrolü ile birlikte çevresel ve biyolojik örneklerdeki toksisitesini tayin etmek için son derece önemlidir.

Vanadyumun belirlenmesi için kolorimetri, florimetri, voltammetri, iyon-seçici elektrot, gaz kromatografisi, nötron aktivasyon analizi, X-ışını floresans spektrometrisi, emisyon spektroskopisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi dahil çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Çözeltide vanadyum türlerinin seçici analizi için kullanılan yöntemlerin pek çoğu farklı şelatlandırıcı reaktiflerle tepkime sonrası V(IV) ve V(V)'in spektrofotometrik analizine dayanır. Bununla birlikte bu denge yöntemleri gerekli duyarlık ve seçicilikten yoksundur. Bu problem vanadyumun katalitik belirlenmesi için kısmen kinetik yöntemlerle giderilmektedir [Garcia-Ochoa ve diğ.,1993].

Toplam vanadyumun belirlenmesi için indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), 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 karmaşılaşır. Son zamanlarda son derece yüksek duyarlık, seçicili ve düşük seçme seçme sınırından dolayı kinetik yöntemler de 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 suyun analizine standart bir yöntem olarak uygulanmış olan gallik asidin asitlendirilmiş peroksidisülfatla V(V)-katalizli oksidasyonu ilk uygulama örneği olarak gösterilebilir [Perez-Bendito, 1984].

Bu araştırmada duyarlık, seçme sınırı ve seçicilik gibi analitik parametreleri birleşik ikili ara yüzey 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 yada tepkimelerin spektrofotometrik kinetik izlenmesi için (absorbansın zamanla değişimi) 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.

Uygulanabilir ve kinetik-spektrofotometrik olarak izlenebilir bir katalitik-kinetik yöntemin geliştirilerek; V(V) veya V(IV) olarak ilgili indikatör tepkimeyi katalizleyen vanadyum için duyarlık, seçme sınırı, nicelleştirme sınırı, kalibrasyon derişim aralığı, tekrarlanırlık/kesinlik gibi analitik parametreler belirlenmiştir. Ayrıca yöntemin analitik doğruluğunu kontrol etmek için uygun standart V(V) veya V(IV) eklenmiş örneklerden geri kazanımlar belirlenmiş ve yöntemin geçerliliği ve güvenilirliğini gösterecek biçimde yüzde geri kazanımların kantitatif düzeylerde olduğu saptanmıştır. Katalitik kinetik yöntemle vanadyum belirlenmesinde indikatör tepkimeye girişim yapan (katalitik tepkimeyi yavaşlatan veya hızlandıran türler) türlerin tolere edilebilir sınırları belirlenerek indikatör tepkimenin seçiciliği araştırılmıştır.

Eşdeğer duyarlık ve seçme sınırına sahip NAA, ICP-AES, ET-AAS ve ICP-MS gibi birleşik ikili arayüzey sistemleri yüksek enstrümentasyon maliyeti dahil n indirgeme, n yükseltgeme, n ayırma ve zenginleştirme için çok fazla üzücü ve reaktif kullanımı gibi zahmetli yöntemleri gerektirir. Ayrıca bu önişlemlerden ileri gelen kirlenme ve girişimler yöntemin etkinliğini ve seçiciliğini zayıflatırlar.

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

Ayırma modülü (sıvı kromatografisi veya kapiler elektroforez gibi) ve element-seçici dedeksiyondan meydana gelen birleşik ikili sistemler bellidir ancak örnek bileşenlerinin i dönüşümünü engellemek (V(V)'in V(IV)'e dönüşümü gibi) ve örneğin doğru karakterize edilmesinden emin olmak için örneğin hazırlanmasını gerektiren adımlar pH, mobil faz ve ayrılma mekanizması gibi faktörler dikkatli biçimde dikkate alınmalıdır.

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

Literatür incelendiğinde son yıllarda özellikle ağır metallerin farklı yükseltgenme basamaklarının tayininin yapıldığı grlmektedir [Abollino ve diğ.,1998-Beklemishev ve diğ.,1997]. 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 toksisite olduğu için önemlidir. Bu sebeple de bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır [Conde ve diğ.,1997]. Yapılan çalışmada vanadyum türlerinin spektrofotometrik tayini amaçlanmış ve çalışmalar bu yönde srdrlmştir.

1.1. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı kimyasal analiz, hem nitel hem de nicel olmak üzere maddenin kimyasal karakterizasyonu ile ilgilidir. Her zaman analiz için daha duyarlı,

seçici, hızlı, ucuz ve daha az toksik reaktif gerektiren çevre dostu yeni analitik yöntemler geliştirmeye gereksinim vardır. Çevresel örneklerin yerinde analizi daima kirlenme nedenlerinin daha iyi anlaşılmasını sağlar ve daha güvenilirdir. Bu tip analiz sadece taşınabilir ve yerinde ölçüm yapabilecek yeteneğe sahip enstrümantasyonla mümkündür; basit bir spektrofotometre bu gereksinimi etkin biçimde başarabilir.

Mevcut çalışmanın amacı;

(1) Asidik ortamda Celestine Blue'nun BrO_3^- ile olan tepkimesini 645 nm'de spektrofotometrik olarak izlemek suretiyle vanadyumun belirlenmesi için yeni bir yöntem geliştirmek ve önermek,

(2) Kinetik analiz alanını geliştirmek.

(3) Bilinen derişim oranlarında V(IV) varlığında, V(V)'i kinetik spektrofotometrik olarak belirlemek ve türleştirmek ve son olarak.

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

Bu çalışma, sadece kimyanın temel ilkeleriyle lisans öğrencileri arasında ilgi uyandırmak için uygulama konusu olmayacak aynı zamanda akademik alanda da araştırmacılara hız kazandıracak yönde yardımcı olacaktır.

1.2. Vanadyumun Önemi

Üzerinde 1950'li yıllardan beri çalışılmasına ve birçok *in vitro* ve *in vivo* etkisi saptanmasına rağmen genel olarak henüz temel element olarak kabul edilmemektedir. Ancak son yıllarda mikroorganizma ve bitkilerde bulunan bazı enzimlerin işlev görmesi için vanadyum gerektiğinin saptanması ile daha yüksek canlı türlerinde vanadyumun temel olabileceği düşünülmektedir.

Etkisi olduğu saptanan enzimler arasında Na-K ATPaz, fosforil taşıyıcı enzimler, adenilat siklaz ve protein kinaz bulunmaktadır. Yüksek hayvanlarda belirli bir rol gösterilmemekle birlikte troid hormon sentezi üzerinde etkileri saptanmıştır.

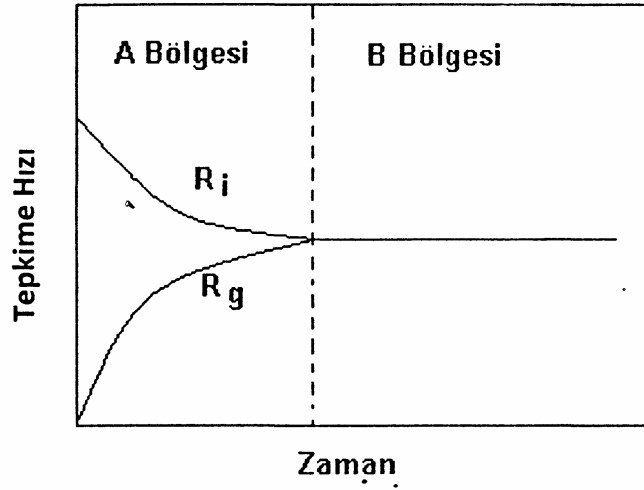
Eksikliği ve gereken günlük miktar saptanmamıştır. Günlük oral alımının normal diyet ile 6-20 mg olduğu tespit edilmiştir. Toksikitesi ise hayvan deneylerinde

elde edilen sonuçlara göre büyüme geriliği, az yemek alımı ve ölüm şeklindedir.İnsanda ise vanadyumun manik-depresif hastalığın etyolojik faktörlerinden biri olduğu düşünölmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kinetik Yöntemler

Analitik kimyanın kimyasal tepkimelere dayanan bir dalı olan kimyasal analiz iki ölçüm yaklaşımına ayrılabilir: termodinamik ve kinetik. Tepkime hızının zamanla değiştiği hız-zaman profilindeki kinetik ve denge bölgeleri modern analitik kimyacıların kullandığı biri birini tamamlayan iki ayrı yaklaşımı yansıtır (Sarazanini ve ark., 2001).



Şekil 2.1. Tepkime Hızı-Zaman Grafiği

A bölgesi, kinetik bölge; B bölgesi ise $R_i=R_g$ olduğu yerde termodinamik denge bölgesidir.

Analitik kimyanın kimyasal tepkimelere dayanan bir dalı olan kimyasal analiz iki ölçüm yaklaşımına ayrılabilir: termodinamik ve kinetik. Tepkime hızının zamanla değiştiği hız-zaman profilindeki kinetik ve denge bölgeleri modern analitik kimyacıların kullandığı biri birini tamamlayan iki ayrı yaklaşımı yansıtır (Sarazanini ve ark., 2001).

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. Diğer taraftan, kinetik yaklaşım, istenen türlerin tepkimelerini ölçmek için karışımın bileşenlerinin tepkime hızlarındaki farkı ayarlamayı veya basitçe bu farktan yararlanmayı gerektirir (Mottola ve Pardue, 1975).

Tepkenlerin başlangıç analitik derişimini belirlemek için tepkime-hızı parametrelerini kullanma görüşü biyokimya, radyokimya ve gaz-fazı difüzyonu alanında literatürde yarım yüzyıldır kullanılmaktadır. Bundan başka dünyadaki tüm laboratuarlarda yapılmakta olan analizler arasında, kinetiğe dayanan yöntemlerle yapılmakta olan analizlerin sayısı muhtemelen termodinamik ve doğrudan aygıtsal ölçüm yöntemleri ile yapılanların sayısını aşmaktadır. (Mottola, 1975).

Klinik ve endüstri laboratuvarlarında kullanılan sürekli akış enjeksiyon analizleri de kinetik yöntemlerin önemini ve yaygınlığını gösterir. Bu sürekli-akım yöntemlerinde dedeksiyon, sistem bir fiziksel veya kimyasal işleme dengeye varırken kesintisiz akımla örneğin verildiği ortamda meydana gelir. Bu yüzden, bu yöntemler de kinetiğe dayanır (Muller, 1982).

2.1.1. Kinetik Yöntemlerin Türleri

Sınıflandırma, kinetik yöntemin uygulama alanını ve yaklaşımlarını karakterize edecek biçimde yapılmaktadır. Bu sınıflandırma, eşsiz bir teknoloji ile kinetiğe dayalı yöntemi zengin bir analitik yaklaşım kılan çok değişik kimyasal durumları, örnek işlemler, ölçümü ve verilerin işlenmesini yansıtır. Bazı sınıflandırmalar belli uygulama alanlarını veya yazarın tercihini gerektirir. Örneğin klinik kimyada kullanılan kinetik yöntemleri iki grupta sınıflandırmıştır.

Sabitlenmiş- sensör sinyali

Değişken-sensör sinyali

Bu iki grubun her biri tek-noktalı, iki-noktalı ve çok-noktalı yöntemlere ayrılır. Bu yöntemlerde kendi aralarında kullanılan reaktif boşlarının tiplerine, ölçülen değişkenlere ve toplanan verilerin hesaplamalarda nasıl kullanılacağına göre alt gruplara ayrılır (Mottola ve Pardue, 1975).

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

Katalizlenmiş tepkimelere dayalı kinetik yöntemler en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Bu, büyük oranda klinik (analitik) kimyada enzim katalizli tepkimelerin çok kapsamlı uygulama alanı bulunması anlamına gelmektedir.

Bundan başka enzimatik olmayan katalitik yöntemlere dayanan kinetik belirleme yöntemlerine literatürde yaygın biçimde rastlanılmaktadır; redoks sistemleri ve geçiş metal iyonu katalizörleri bu alanda ilk sırayı almaktadır. Klinik laboratuarlardaki iş yükünün yaklaşık % 20-25'ini oluşturan ve glukoz, üre, kreatinin, kolesterol, ürik asit ve bilirubin gibi biyolojik türlerin biyolojik sıvılarda enzim-katalizli kinetik yaklaşımlarla rutin olarak belirlenmesi enzimatik yöntemlerin klinik kimyada önemini ortaya koyar. Substrat belirlenmeleri için, enzimler yüksek seçiciliklerinden ve katalitik çevrimle kendi kendine yenilenme kapasitelerinden dolayı olağanüstü analitik reaktiflerdir. Enzimatik olmayan katalitik yöntemlerin ön plana çıkması, olası düşük seçme sınırları, çok iyi kabul edilen kinetik izleme yaklaşımlarının yaygın kullanımı (fotometrik yolla) ve organik/organik katalizör belirlemeleri için sayısız indikatör tepkimelerin varlığından doğar. Katalitik yöntemlerde zamanla izlenen türlerin katıldığı ana tepkime indikatör tepkime olarak adlandırılır (WHO, 1996).

Katalizlenmiş tepkime-hızı yöntemlerinin olağan uygulaması ise (ya tek bir ürün ya da çoklu türlerin belirlenmesi için) daha az yaygındır ve oldukça özel uzmanlık gerektiren durumlarla sınırlıdır. Aynı durum elektrot tepkimelerini gerektiren heterojen sistemler için de doğrudur. Tutuklanmış-enzim sistemlerinin kullanımı giderek artmaktadır. Kimyasal ışımaya dayanan yöntemlerde kullanılan ölçüm yaklaşımlarının doğası kinetiktir; bunlar aynı zamanda katalizörsüz tersinmez biçimde daha yüksek oksidasyon basmağına sahip inaktif ürünlere dönüşmesine ve bir katalitik çevrimi zihinde tasarlamak zor olmasına rağmen katalitik yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır (Ensafi ve diğ., 1997).

Akış enjeksiyon analizinin yaygınlaşması sürmektedir ve farklı örnekleme yaklaşımlarının yerini almaktadır. Durdurulmuş akım tekniği esas olarak hızlı yürüyen tepkimelerin kinetiği ve mekanizmasının incelenmesinde kullanılmaktadır. Ancak doğrudan belirleme için uygulanması oldukça sınırlıdır.

Bilgisayar kullanımının artması çok noktali yöntemleri, az sayıda veri noktasına dayanan tekniklerden daha çekici ve kullanışli hale getirmiştir. Analitik açıdan, bu tür yaklaşımlar iki önemli yarar sağlar:

a-Ayirt edici değişkenleri aramak için daha az deneysel çalışma yeterlidir.

b-Fazla sayıda veri noktasının kullanımı hataları büyük oranda azaltır (Mottola, 1975).

2.1.2. Tepkime Hızlarının Ölçümü

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 (Conde ve Alaejos, 1997).

2.1.2.1. Yavaş Tepkimeler

Çözeltide yavaş yürüyen tepkimelerin hızları genellikle basit ve geleneksel yöntemlerle incelenebilir. Tepkenler bir kapta karıştırılır. Tepkimenin ilerleyişi karışımın bir kısmını titre etmekle veya belli zamanlarda absorbands, 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 çözeltilinin 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 (Mottola ve Pardue, 1975).

2.1.2.2. Sıcaklığın Değiştirilmesi

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

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.1)$$

veya bunun integraliyle verilir.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2.2)$$

Burada

E: tepkimenin aktiflerime enerjisi,

R: evrensel gaz sabiti,

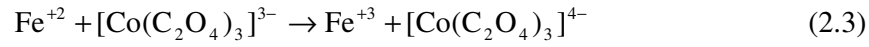
A: frekans faktörüdür.

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 yükseltilerek hızlandırılabilir (Ensafi ve diğ. ,1997).

2.1.2.3. Derişimlerin Değiştirilmesi

Çok hızlı tepkimelerin hızı, derişimdeki küçük değişimleri ölçebilecek duyarlılıkta yöntemler varsa düşük derişimler de bileşikleri ölçmek için kullanılabilir. Sulu çözeltide Fe^{+2} iyonu $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ iyonu arasında çok hızlı bir tepkime yürümektedir.



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

2.1.2.4. 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 çözeltiye inert elektrolitler katılır. Dielektrik sabiti artışıyla, (a) aynı yüklü iki iyon arasındaki bir tepkimenin hızı artar, (b) karşit 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) karşit 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 (Muller, 1982).

2.1.2.5. 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 (Ensafı ve diğ. 1997).

Sürekli-akım yönteminde, tepkenler bir karıştırma odasında karşılaşan ayrı ayrı sürekli akımlar halinde akarlar ve sonra kolon boyunca uygun noktalara yerleştirilen dedeksiyon aygıtlarına sahip gözlem odacıklarından geçer.

Sürekli akımla verilen örneğin bileşimini ölçen dedeksiyon aygıtları optik, termal, kimyasal veya elektriksel olabilir veya hızla hareket eden bir örneğe uygun başka herhangi bir yöntem uygulanabilir. 10^{-3} s mertebesinde yarı ömre sahip tepkimeler bu yöntemle gözlenebilirler.

Durdurulmuş-akım yöntemi, tepkenleri karıştırma odasına ve sonra gözlem hücrelerine sevk etmek için bir çift sıkıştırılmalı enjektör kullanır. Karıştırılan çözelti gözlem hücrelerine erişir erişmez, ölçülen parametredeki değişimler akım ve karışan havadan doğan kaynaklardan girişim olmaksızın gözlenebilecek biçimde akım kesilir. Durdurulmuş-akım tekniğinde tam bir analiz için yaklaşık 100-500 μ L'lik çözelti kullanılır ve 0,5 ms kadar düşük bir belirleme süresine sahiptir, analizi dakikalara sığdırma olanağı sağlar, ancak dedeksiyon ve hızlı sinyal işlemciler gerektirir (Muller, 1982).

2.2. Kinetik Yöntemlerin Matematiksel Temeli

Son yıllarda tepkime hızı verilerinden analitin başlangıç derişimini hesaplamak için birçok yöntemin geliştirildiği görölmektedir. Bu yöntemler genelde klasik tepkime hızı eşitliklerinin diferansiyelini veya integralini, bilinmeyen reaktanların başlangıç derişimlerini hesaplamak için uygun bir forma sokmak için düzenlemeyi gerektirir. Benzer yöntemler iki ana gruba ayrılır: tek bir tür için yöntemler ve karışımların eşanlı (yerinde) analizi için yöntemler. Bu iki grubun her birine ait yöntemler de kullanılan tepkimelerin kinetik derecesine göre alt gruplara ayrılabilir: sözde-sıfırıncı dereceden veya başlangıç-hızı yöntemleri, birinci-dereceden ve sözde-birinci dereceden yöntemler ve ikinci-dereceden yöntemler (Perez-Bendito, 1984).

Kinetik yaklaşımda analitik belirlemelerin özelliklerinin anlaşılması, kimyasal hız ifadelerini matematiksel formülasyonu ve bu formüllerin düzenlenmesini gerektirir. İşlemler basit terimlerle verilmelidir bu yöntemlerin hemen hemen hepsinde kullanılan kimyasal tepkimeler (katalitik tepkimeleri veya radyokimyasal bozunmayı gerektiren yöntemler hariç) bimoleküler tip tepkimelerdir (Perez-Bendito, 1990).



Burada

A: ilgili analitik tür

R: eklenen reaktif

P: ürün (veya ürünler)

k_f : ileri tepkime hız sabiti

k_b : geri tepkime hız sabitidir.

Genel diferansiyel hız ifadeleri ise

$$\frac{d[A]_t}{dt} = \frac{d[R]_t}{dt} = \frac{d[P]_t}{dt} = k_f[A]_t[R]_t - k_b[P]_t \quad (2.5)$$

$[A]_t$, $[R]_t$ ve $[P]_t$ nicelikleri sırasıyla herhangi bir t anındaki A, R ve P türlerinin derişimlerini gösterir. Bu yüzden 'sıfıncı', 'birinci' ve 'ikinci dereceden' terimleri hız ölçümlerinin yapıldığı deneysel koşulları veya A ve R tepkenlerin bağılı derişimlerini gösterir.

2.2.1. Tek Bir Türün Derişiminin Belirlenmesi

2.2.1.1. Sözde-Sıfıncı Dereceden Koşullar (Başlangıç-Hız Yöntemleri)

Hız verileri, toplam tepkimenin sadece ilk % 1-2'lik kısmının tamamlanması süresince alınmaktaysa o zaman A ve R'nin derişimlerinin hemen hemen değışmeden 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. Bu yüzden, Eşitlik (2.5) bir sözde-sıfıncı dereceden forma gelir.

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_f[A]_0[R]_0 \approx \text{sabit} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6, hızın sabit değeri (başlangıç hızı) $[A]_0$ ve $[R]_0$ başlangıç derişimlerine bağılı olduğu için başlangıç-hız ölçümleri için temel sağlar. Bu yüzden, örneğin $[R]_0$ sabit olursa, $[A]_0$ ' a karşı grafiğe geçirilen başlangıç hızı $[A]_0$ 'ın belirlenmesi için bir kalibrasyon grafiği olarak yararlı bir doğrusal eğri/doğru verir.

Başlangıç-hız ölçümleri, tepkime sadece küçük bir fraksiyonla tamamlanma yönünde ilerlediği ve geri tepkime toplam tepkime hızına hissedilebilir derecede katkıda bulunmadığı için sıkça tavsiye edilir. Olası yan tepkimelerden doğan sorunlar da herhangi bir tepkimenin başlangıç süresinde daha azdır.

Kimyasal derişimin tahmini, derişimlerle ilişkili bir fiziksel parametrenin (absorbans gibi) ölçümüyle aygıtsal olarak yapılır. Yaygın olarak bu fiziksel parametrelerin izlenmesi (bir akım veya voltaj düzeyi olarak dedekte edilen) bir elektriksel sinyalle olur. Başlangıç-hız verilerini çıkarmak için üç farklı yaklaşım kullanılmaktadır.

Dedektörden gelen sinyalin elektronik olarak diferansiyelini almak suretiyle elektriksel sinyalin türevinin elde edildiği türev veya eğim yaklaşımı.

Sabitlenmiş-zaman veya sabit zaman yaklaşımı.

Sabitlenmiş-zaman ve değişken-zaman yaklaşımları hız eşitliklerinin integral formlarının kullanımından ortaya çıkar. Fakat eşitlik 2.6'nın yaklaşık olarak geçerli olduğu koşullar altında etkin sonuçlar sağlar.

Sabitlenmiş-zaman yöntemi 1-0 anına yakın, belirli ancak Δt gibi kısa bir zamanda $\Delta[\text{sinyal}]$, veya ΔS gibi küçük bir sinyal değişiminin ölçülmesini gerektirir. Değişken zaman yaklaşımının uygulanması $[A]_0$ veya $[R]_0$ 'a yakın belirli ancak küçük bir $\Delta[A]$ veya $\Delta[R]$ için gerekli Δt anını ölçmeyi gerektirir. Her iki durumda da, $\Delta[\text{Sinyal}]/\Delta t$ oranı başlangıç hızının yaklaşık bir tahmini verir (Perez-Bendito, 1990).

2.2.1.2. Birinci-Dereceden ve Söзде-Birinci-Dereceden Koşullar

P ürünü oluşturmak üzere bir A tepkeninin birinci-dereceden tersinmez tepkimesi



olarak yazılabilir.

Burada k_A : hız sabiti,

x: tepkime stokiyometrisini tanımlayan sayıdır. Zamanın bir fonksiyonu olarak A'nın kaybolma hızı,

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k_A [A]_t \quad (2.8)$$

Burada $[A]_t$, herhangi bir t anındaki A'nın derişimidir. Bu eşitlik, bir kinetiğe dayalı belirlemede ölçülecek nicelik olan $[A]_t$ ve başlangıç derişimi arasındaki, $[A]_0$ bir ilişkiyi verir.

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (2.9)$$

Bu eşitliğin bir önceki eşitlikte yerine konulması, A'nın başlangıç derişimine göre tepkime hızını belirler:

$$-\frac{d[A]_t}{dt} = k_A [A]_0 e^{-k_A t} \quad (2.10)$$

Bu eşitlik, spesifik bir zamanda tepkime hızını doğrudan ölçmeyi ve bunu başlangıç derişimiyle, $[A]_0$ ilişkilendirmeyi gerektiren hıza dayanan analize türev yaklaşımı için temel oluşturur.

Bir önceki eşitlik ise kinetik belirlemeler için iki farklı integral yaklaşımının temelini oluşturur: sabitlenmiş-zaman ve değişken-zaman yöntemleri.

İlk eşitlik, tepkenlerden birinin başlangıç derişimi (ya A ya da R) değerine göre çok büyük tutulduğu koşullar altında yürütülürse, o zaman tepkime dengeye yaklaşırken o tepkenin derişiminin hemen hemen değişmeden kaldığı ve başlangıç derişimine eşit olduğunu dikkate alınabileceği belirtilmelidir. Aynı zamanda tepkenlerden birinin aşırı miktarda olması ileri tepkimeyi tamamlanma yönünde baskıladığından, ters yöndeki tepkime ihmal edilebilir..

Bu koşullar altında tepkime sözde-birinci derecedendir ve hız ifadesi

$$\frac{d[A]_t}{dt} \approx k_f [R]_0 [A]_t = k_f A_t \quad (2.11)$$

biçimini alır. (aşırı miktarlarda R için) A'nın aşırısının bulunduğu durumda, $d[R]/dt$ için tamamen benzer bir ifade yazılabilir; bu benzerlik gerçek birinci-dereceden tepkimelerdeki duruma benzer biçiminde matematiksel olarak sözde-birinci dereceden tepkimeler oluşturmaya izin verir.

Herhangi bir kinetiğe-dayanan analitik yöntemin, ölçüm periyodu, tepkenlerin bağlı başlangıç derişimleri ve bazı durumlarda tepkimelerin tersinirliğine göre farklı hız eşitliklerinde yapılan tahmin derecesini dikkate alması gerektiği yukarıdaki tartışmalardan bellidir. Örneğin, bilinmeyen başlangıç derişimi birkaç kat oranında değiştiğinde bir sözde-birinci dereceden yöntemi kullanmada önlem alınmalıdır. (2.11) eşitliğinin sözde-birinci dereceden yaklaşımının geçerliliğinin kabul edilmesinde ortaya çıkan hata, $[A]_0$ A'nın başlangıç derişiminin bir fonksiyonudur. Genelde enzimatik ve diğer katalizlenmiş tepkimeler için tepkime mekanizmaları ve hız eşitlikleri biraz daha karmaşık olmasına rağmen, benzer varsayımlar ve basitleştirmeler (ve bundan ileri gelen geçerli sınırlamalar) bu sistemlerin analitik

kullanımında başvurulan hız-ölçüm tekniklerine uygulanır. Bu bağlamda, kinetiğin analitik uygulamalarında çok geçerli bir yöntem sözde-birinci dereceden hızları sağlayabilmek için uygun deneysel koşulları seçmektir (Garcia-Ochoaveark., 1993).

2.2.1.3. Katalitik-Tepkime Hızıyla İlgili Kavramlar: Enzimatik Olmayan Katalitik Yöntemler

Herhangi bir katalizlenmiş tepkimenin hızının, katalitik türlerin meydana gelmesinin bir sonucu olarak katalizörün başlangıç derişimiyle doğrudan veya yaklaşık olarak orantılı olduğu gösterilebilir. Eğer hızı etkileyen tüm değişkenleri (sıcaklık, iyonik kuvvet, kullanılan çözücü) sabit tutacak biçimde belli koşullar karşılanırsa, bu ilişki kullanılabilir. Derişimindeki değişimi izlenen tür (indikatör madde) ve katalizörün derişiminden başka tepkenlerin derişimleri sözde-sıfırıncı dereceden tepkime hızını etkileyecek biçimde olmalıdır. İzlenen indikatör tepkime türü birinci-dereceden bağımlılığa ayarlanır. Tüm bu gereksinimler karşılandığında genelleştirilmiş durum için aşağıdaki ifade yazılabilir.



Burada R: izlenen tür

X: diğer tepken tür/türler

C: katalizördür.

Tüm katalizlenmiş tepkimeler katalizör yokluğunda ilerleyebildiği için (katalizlenmiş tepkime katalizlenmemiş tepkime ile eş zamanlı olarak ilerlediği), bu tepkimenin genel durumu için hız ifadesi

$$\frac{d[R]}{dt} = [R](k_u + k_c[C]_0) \quad (2.13)$$

olarak yazılabilir.

Burada k_u : katalizlenmemiş tepkime için hız sabiti,

k_c : katalizlenmiş tepkime için hız sabitidir.

Başarılı katalitik yöntemler, $k_u[R]$ çarpımı ile verilen yöntemler için katalizlenmemiş tepkimenin hızını ve seçme sınırını karakterize ettiği için $k_u[R] \ll$

$k_c[R].[C]_0$ olmalıdır. Yukarıdaki eşitlik başlangıç tepkime hızına yakın hızlar için veya olası yan tepkimelerin veya tersinir tepkimenin (indikatör tepkime için) katalizlenmiş tepkimenin hızını etkilemediği koşullar altında geçerlidir. Herhangi bir t anında, bu eşitlik

$$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \propto [c]_0$$

Eşitliğine veya eğer Δt sabit olursa,

$$-\Delta[R] \propto [c]_0$$

Eşitliğine dönüşür. (2.14) ve (2.15) eşitlikleri doğrudan katalitik belirlemelerde katalizör derişimi ve tepkime hızı arasındaki oransal ilişkiyi yansıtır. Katalizlenmiş tepkimelerin (zincir tepkimeleri hariç) genel mekanizmasının



eşitlikleriyle tanımlanabildiği ve bu yatışkın durumda bu mekanizmanın matematiksel işleminin (2.14) ve (2.15) ifadeleriyle karakterize edilen temel bağıntılara indirgenmesi önemlidir. (2.14) eşitliği doğrudan katalizör belirlenmesi için başlangıç-hız ölçümlerinin mümkün olduğunu gösterir. Değişken-zaman yaklaşımının da enzimler dâhil katalizörlerin belirlenmesinde tercih edildiği gösterilmiştir. Değişken-zaman yöntemi,

$$-\ln \frac{[R]_2}{[R]_1} = (t_2 - t_1)(k_u + k_c[C]_0) \quad (2.18)$$

Eşitliğini vermek üzere t ve t_2 zamanları arasında (2.13) eşitliğinin yeniden düzenlenmesine ve integralinin alınmasını gerektirir. Eğer işlemler arasında referans sinyal değerleri olarak $[R]_1$ ve $[R]_2$ sabit tutulursa, bu durumda (2.18) eşitliği

$$-\ln \frac{[R]_2}{[R]_1} = K = \text{Sabit} \quad (2.19)$$

ve

$$[C]_0 = \frac{K}{\Delta t k_c} - \frac{k_u}{k_c} \quad (2.20)$$

Biçimlerine dönüşür. Burada $\Delta t = (t_2 - t_1)$ 'dir. Eşitlik (2.20)'nin analitik önemi, $1/\Delta t$ 'nin $[C]_0$, katalizör derişimine karşı grafiğinin, katalizör belirlenmesi için bir kalibrasyon eğrisi olduğu gerçeğine dayanır.

Derişim aygıtsal olarak ölçüldüğünde, derişim aygıtta üretilen bir elektriksel sinyalin, S büyüklüğüyle orantılıdır. Sinyal, S ürünün derişimiyle doğrusal olarak ilişkili olduğunda, örneğin iletkenlik veya amperometrik ölçümlerde bu ilişki $\Delta S = k \Delta [R]$ ve $dS = k d[R]$ olacaktır. Burada k, orantı sabiti veya derişim birimi başına elektriksel sinyal birimi olarak dönüşüm çarpanıdır.

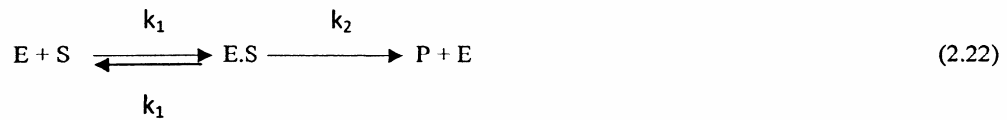
Sinyalin, S indikatör maddenin denge derişiminin, $[R]$ doğrusal bir fonksiyon olmadığı yerde sıklıkla aygıtsal yöntemler kullanılır. Örneğin, optik absorpsiyon veya potansiyometrik ölçümlerde bir fotoçoğaltıcının veya elektrodun çıkış sinyali derişimin logaritmik fonksiyonudur. Böyle durumlarda doğrudan aygıtsal sinyal, indikatör maddenin denge derişiminin bir fonksiyonu olarak

$$S = f([R]) \quad (2.21)$$

genel bir biçimde yazılabilir. Burada $f([R])$ keyfi bir fonksiyondur. Bunun matematiksel çözümü çok daha karmaşıktır ve genelde doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri ortaya çıkar.

2.2.1.4. Katalitik-Tepkime Hızıyla İlgili Kavramlar: Enzimatik Yöntemler

Enzim-katalizli tepkimeler analitik olarak her enzim aktivitelerini $[E]$ hem de substrat derişimlerini $[S]$ belirlemek için kullanılır ve klinik tanılarda çok önemlidirler. Enzimatik tepkimeler için olağan *Michaelis-Menten* mekanizması



tepkimesiyle verilebilir. Bu eşitlikte, E.S bir ara enzim-substrat kompleksidir. Bu tepkime mekanizmasına yatışkın hal işleminin uygulanması aşağıdaki hız yasasını verir.

$$-\frac{d[S]_t}{dt} = \frac{d[P]_t}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]_t}{K_M + [S]_t} \quad (2.23)$$

Enzim tepkime süresince çevrimsel olarak yeniden açığa çıktığı için, enzim derişimi eşitlik (2.23)'de sadece başlangıç derişimi olarak görülür.

Michaelis-Menten sabiti olarak bilinen, K_M niceliği $(k_{-1} + k_1) / k_1$ oranına eşittir. Eşitlik (2.23) hem $[E]_0$ hem de $[S]_0$ başlangıç derişimlerini belirlemek için türev tekniklerinin temelini oluşturur. Eğer ürünün derişimi doğrusal bir sinyal veren dedektörle izlenirse, belli bir zamanda açığa çıkan elektriksel sinyal,

$$-\frac{d[\text{Sinyal}]_t}{dt} = \frac{vk_2[E]_0[S]_t}{K_M + [S]_t} \quad (2.24)$$

Eğer substrat derişimi K_M 'ye göre çok büyük ise, o zaman tepkime sözde-sıfıncı derecedendir ve sinyalin zamanla değişim hızı enzimin başlangıç derişimi, $[E]_0$ ile doğru orantılıdır. $[S]_t \ll K_M$ olduğu koşullar altında, sinyalin değişim hızı da $[S]_0$ 'a eşit olur.

Eşitlik (2.23)'ün iki ayrı substrat derişimi arasında (sırasıyla t_1 ve t_2 zamanlarında $[S]_1$ ve $[S]_2$ derişimleri olmak üzere) integralinin alınması,

$$-K_M \ln\left(\frac{[S]_2}{[S]_1}\right) - \Delta[S] = k_2[E]_0(t_2 - t_1) \quad (2.25)$$

eşitliğini verir. Bu eşitlik integral yöntemlerinin temelini oluşturur. Sabitlenmiş-zaman yöntemi en azından kuramsal olarak enzimatik tepkimelerde sözde-birinci dereceden tepkimeler ve substratların belirlenmesi için iyi bir yoldur. Bununla birlikte enzim aktivitesinin (veya başka katalizörlerin derişiminin) belirlenmesi için, değişken-zaman yaklaşımı daha çok tercih edilir. Genelde, izlenen sinyal derişimle doğrusal olarak değişmiyorsa, değişken-zaman yaklaşımı sabitlenmiş-zaman yaklaşımından daha üstündür. Bununla birlikte sözde-birinci dereceden bir tepkimeyle değişken-zaman yönteminin kullanılmasında sinyalin doğrusal

olmamasından doğan belirsizlik artarken, sinyalin doğrusal olmayan derişiminden ortaya çıkan hata azaldığı için, bu iki etki arasında bir uzlaşma gereklidir. İntegral yöntemlerinin kullanımı için iki etkinin birbirini tamamlayıcı olduğu ve tepkimenin tipi ve dedeksiyon sisteminin özelliğinin hangi yaklaşımın seçilmesi konusunda önemli rol oynadığı bellidir.

Başlangıç-hız verilerini kullanmanın pek çok avantajı vardır:

Tepkime hızının, tepkimenin ancak %1-2'lik bölümünün tamamlandığı anda tayini

Olası geri tepkimenin toplam tepkime hızına önemli oranda katkıda bulunmaması

Olası yan tepkimelerden doğan hataların, tepkimenin başlangıç süresinde daha az olması.

Bununla birlikte hataların taşınma teorisine göre, $t=l/k$ (k birinci-dereceden veya sözde-birinci dereceden hız sabiti) anında anlık hız ölçümü (türev yaklaşımı), esas olarak hız sabitinin değerini etkileyen parametrelerdeki değişimlerden bağımsız olduğu için tayin kesinliğinin iyileşmesi beklenir. Γ iyonunun H_2O_2 ile oksidasyonuna sıcaklığın etkisi araştırılmasında, sabitlenmiş-hız ölçümlerinin $t=l/k$ anında yapılması bu fikri destekler. Bununla birlikte bir çok enzim-katalizli tepkime mekanizması tepkime ilerledikçe daha kompleks bir hal alır ve uygulamadaki sorunlardan dolayı başlangıç-hız ölçümlerine gereksinim duyulabilir. Bu, başlangıç tepkime hızlarına dayanan enzimatik belirlemelerle ilgili tartışmaların önceden irdelenmesi gerektiğini açıklar.

Başlangıç hızının (R_0) substrat derişimiyle veya enzim derişimiyle doğru orantılı olduğu analitik bölgelerde, eğer $K_M \gg [S]$ alınırsa;

$$R_0 = k'[S]_0 \quad (2.26)$$

Ve $[S] \gg K_M$ alınırsa;

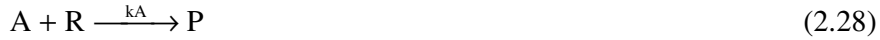
$$R_0 = k''[E]_0 \quad (2.27)$$

olacaktır. Bu iki eşitlik, enzim aktivitesinin veya substrat derişiminin belirlenmesi için kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında doğrusal bağıntılar sağlar (Mottola, 1975).

2.2.2. Diferansiyel Tepkime-Hızı Yöntemleriyle İlgili Kavramlar

Burada diferansiyel terimi matematiksel çağrışım uyandıran bir anlama sahip değildir; sadece ön ayırma olmaksızın hız ölçümleriyle kimyasal türleri ayırt etme olasılığını belirtir. Bir karışımın benzer özellikler gösteren bileşenlerinin ortak bir reaktifle verdikleri tepkime hızları benzerdir ve bunların hızları sık sık daha hızlı veya daha yavaş-tepkimeye giren bileşenin ihmal edilmesine olanak veren ya bir termodinamik ya da bir kinetik maskeleye tekniğiyle yeterli olacak düzeyde ayıramaz. Bu özgül durumda karşılaşıldığında, diferansiyel tepkime-hızı yöntemleri ayırma tekniklerine ihtiyaç olmaksızın karışımları analiz etmek için kullanılabilir. Katalitik etkiye dayanan yöntemlere karşıt olarak, diferansiyel hız teknikleri öncelikli olarak çözüldüdeki düşük derişimdeki maddelerin tayini amaçlanmaktadır. Bu amaç için kullanılan tepkimelerin çoğu katalizlenmemiş tepkimelerdir.

A ve B'den oluşan iki bileşenli bir karışımın R gibi ortak bir reaktifle tersinmez



Bimoleküler tepkimesini dikkate alalım:



Ortak reaktifin derişimi A ve B'nin toplam derişimine göre çok büyük olduğunda

($[R] \gg [A] + [B]$ ise), tepkimeler sözde-birinci dereceden kinetikle ilerler. Bu koşullar altında oransal eşitlikler, tanjant, tek noktalı ve logaritmik ekstrapolasyon yöntemleri gibi birçok yöntem mevcuttur. Ya ürünün ya da toplam tepkenin ($[A] + [B]$) derişimindeki değişim hızı zamanın bir fonksiyonu olarak izlenir. $[R]$, tepkenlerin toplam derişiminin 50 katından daha düşük olduğunda, sözde-birinci dereceden kinetik artık geçerli değildir. Bununla birlikte $[R]$, boyut olarak $[A]+[B]$ 'ye yaklaştığında, basit ikinci dereceden tepkime hızı kinetiği

kullanılabilir. İkinci-dereceden tepkime hızı kinetiğinin kullanılabilmesi için derişim aralıkları $[R] > [A] + [B]$, $[R]=[A] + [B]$ ve $[R] < [A] + [B]$ boyutlarında olmalıdır. İkinci-dereceden kinetiğe dayanan genel yöntemler ya $[R]$, $([A]+[B])$ ya da $[P]$ 'nin izlenebildiği durumlar için geliştirilmiştir.

$[R]$ daha da azalırken, kinetik işlemler bu defa R'ye göre sözde-birinci dereceden hızlara yaklaşır. $[R] \ll ([A] + [B])$ olduğu için, tekrar sözde-birinci dereceden hız uygulanır ve bu durum içinde genel diferansiyel tepkime-hızı yöntemleri geliştirilmiştir. Tepkime kinetiğinin sözde-sıfırıncı dereceden olduğu yerde de, başlangıç tepkime hızlarının ölçümüne dayanan diferansiyel yöntemler vardır.

İkinci-dereceden kinetiğe dayanan analiz için kuramsal işlemler birinci-dereceden veya sözde-birinci dereceden kinetiğe dayanan analizlerin gerektirdiği işlemlerden daha karmaşıktır. Bundan dolayı, bir bimoleküler tepkimenin koşulları mümkün olduğunca tepkime sözde-birinci dereceden kinetiği izleyecek biçimde ayarlanır; yani reaktif veya tepkenlerin 50 katı veya daha fazlasına gereksinim vardır. Bununla birlikte sözde-birinci dereceden koşulların kullanılmadığı sistemler de vardır. Reaktif ya da tepkenlerin çok fazla miktarlarda alındığı bu tepkime sistemleri pratik ölçümler için çok hızlı olabilir.

Daha genel bir bakış açısından, diferansiyel hız yöntemleri iki temel gruba ayrılır.

(a) Grafikselle hesaplamaya dayanan diferansiyel yöntemler.

(b) Matematiksel hesaplamaya dayanan diferansiyel yöntemler.

Bununla birlikte her bir yaklaşımın ortak özellikleri vardır ve bazı durumlarda sınıflandırma birinin daha baskın olduğu duruma dayandırılmalıdır.

Burada en yaygın biçimde kullanılan birinci-dereceden diferansiyel kinetik yöntemlerden logaritmik ekstrapolasyon yöntemi (esas olarak bir grafikselle yaklaşım) ve oransal eşitlikler yönteminden (bir matematiksel hesaplama yaklaşımı) söz edilecektir (Perez-Bendito, 1990).

Çizelge 2.2. Grafiksel Logaritmik Ekstrapolasyon Yöntemi Ve Oransal Eşitlikler Yönteminin Avantaj Ve Dezavantajları.

A. Grafiksel Ekstrapolasyon Yöntemleri: Bunlar yaygın biçimde kullanılmakta olan ilk diferansiyel yöntemlerdir ve literatürde en sık karşılaşılan yöntemlerdir.

Avantajları

1. Bu yöntemler toplam tepken derişiminin logaritmasının zamana karşı grafiğe geçirilmesine bağlı olduğu için, hız sabitlerini belirlemeye hiç gerek yoktur.
2. Sıcaklık kritik bir değişken değildir.
3. Grafiğe geçirme yöntemi, 'en iyi' doğrusal eğri birkaç noktanın ortalaması alınarak çizildiği için genellikle küçük hataları minimumlaştırır.
4. Yöntemler birinci-dereceden kinetiği izleyen sürekli işlemlerle sınırlandırılmadığı için, sinerjizmin gözlemlendiği birçok durumlarda kolayca kullanılabilir.
5. Birinci-dereceden yöntem bir karışımdaki üç ayrı bileşenin belirlenmesi için kullanılabilir

Dezavantajları

1. Yararlı veriler elde edilmeden önce daha hızlı tepkimeye giren bileşen yaklaşık hız %99 tüketilmelidir.'
2. Tepkenlerin toplam başlangıç derişimi bilinmelidir. Bunların belirlenmesi sık sık tepkimenin izlenmesini gerektirir.
3. Tepkimenin sürekli izlenmesi mümkün değilse, tepkimenin ilerleyişini takip etmek için karışımdan fazla sayıda örnek çekilmek zorundadır.

B. Oransal Eşitlikler Yöntemi: Bu birbirine benzeyen/aynı özelliklere sahip bileşenleri tepkimenizi ile belirlenmesine en esnek/uyumlu yaklaşımlardan biridir.

Avantajları

1. Genellikle diğer yaklaşımlardan daha kısa zaman gerektirir.
2. Eğer orantılı sabitleri belirlenecekse; yöntem, sanki karışım bir kompleks kinetik mekanizmayla tepkimeye giriyormuş gibi uygulanabilir.
3. Tepkenlerin toplam başlangıç derişimleriyle ilgili bir ön bilgiye gerek yoktur.
4. Hız sabitleri oranının yaklaşık 4'e eşit olması yeterlidir.
5. Yöntem otomasyona kolayca uyarlanabilir ve hızlı tepkimeler için, başlangıç-hızı yöntemleri için idealdir.
6. Yöntem, bir karışımda ikiden daha fazla bileşenin belirlenmesine kolayca uyarlanabilir. Gerekli eş anlı eşitliklerin formülasyonu ve çözümü basit bir iş olduğu için, tercihen küçük bir bilgisayarla bağlantılı olarak da kullanılabilir.

Dezavantajları

1. Sözü edilen özellik toplanabilir olmalıdır; bu yüzden sinerjizim durumunda uygulanamaz.
2. Hız sabitleri dikkatli biçimde ölçülmelidir.

C. Logaritmik Ekstrapolasyon Yöntemi

Logaritmik ekstrapolasyon yöntemi, $[R]_0 \gg ([A]_0 + [B]_0)$ eşitsizliğinin geçerli olduğu durumda tepkenlere göre birinci-dereceden veya sözde-birinci dereceden olan tepkimeler için uygundur.



Tipinde iki ayrı tersinmez yarışmacı tepkimeyi dikkate alalım.

Burada, A ve B derişimi herhangi bir t anında

$$[P]_\infty - [P]_t = [A]_t + [B]_t = [A]_0 e^{-k_A t} + [B]_0 e^{-k_B t} \quad (2.32)$$

İfadesi ile verilen ortak bir P ürününü oluşturmak üzere tepkimeye girerler. $k_A \gg k_B$ olduğu durumda, A esas olarak tamamen kaybolacak biçimde tepkimeye girdikten sonra ($[A]_t \approx 0$), (2.32) eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınabilir ve (2.33) eşitliği elde edilebilir.

$$\ln[P]_\infty - [P]_t = \ln[A]_t + [B]_t = -k_B t + \ln[B]_0 \quad (2.33)$$

Bundan dolayı zamana karşı $\ln([A]_t + [B]_t)$ veya $\ln([P]_\infty - [P]_t)$ 'nin grafiği $t=0$ anında $\ln[B]_0$ 'lık bir kesime ve $-k_B$ 'lik bir eğime sahip olan lineer doğru verir. Daha sonra $[A]_0$ 'ın değeri karışımın toplam başlangıç derişiminden $[B]_0$ 'ı çıkarmakla elde edilebilir; $[B]_0$ ise bağımsız yöntemlerle belirlenebilir veya tepkime mekanizması son basamaklar süresince değişmemek koşuluyla $[P]_\infty$ 'dan hesaplanabilir. Basitliğinden dolayı, bu yöntem en yaygın kullanılan diferansiyel kinetik tekniklerden biridir. Hız sabitlerinin oranının bağıl olarak büyük olduğu karışımlar için diğer yöntemlerin verdiği kadar biraz daha doğrudur (Perez-Bendito, 1990).

D. Oransal Eşitlikler Yöntemi

Oransal eşitlikler yöntemi, sabit fraksiyonlu ömür ilkesine (genellikle yarı-ömür olarak adlandırılan) dayanır. İşlem herhangi bir zaman aralığından sonra başlangıç derişiminden bağımsız ve bir önceki zaman aralığının sonunda tepkimeye girmeden kalan miktarın sabit bir fraksiyonu (veya tepkimeye girmeden kalan sabit

bir fraksiyonu) tepkimeye girecek biçimde tepkimeye uğrayan türlere uygulanır. Bu özellik, yarı ömrün sık sık tepkime zamanının bir ölçüsü olarak dikkate alındığı radyoaktif bozunma gibi birinci-dereceden veya sözde-birinci dereceden tepkimelere benzer. Sabit fraksiyonlu bir ömürle tepkimeye giren bir türün başlangıç derişimi, belli bir zamanda oluşan ürünün miktarıyla doğru orantılıdır.

$$[P]_t = x[A]_0 - [A]_t = x[A]_0(1 - e^{-k_A t}) = G_A[A]_0 \quad (2.34)$$

Bundan dolayı, verilen herhangi bir zamanda P'nin derişimi A'nın başlangıç derişimiyle doğru orantılıdır. Orantı sabiti sadece tepkime stokiyometrisi, tepkime zamanı ve hız sabitinin bir fonksiyonudur.

Gerçek derişim yerine, ışığın soğurumu, çözeltinin elektriksel iletkenliği, voltametik difüzyon akımı veya titrasyon için gerekli reaktif hacmi gibi $[P]_t$ ile doğru orantılı herhangi bir parametre ölçülebilir. O zaman, $S=v[P]$ olduğu için,

$$S_t = K_A[A]_0 \quad (2.35)$$

Eşitliği yazılabilir. Burada $K_A=v.G_A$ ve v : orantı sabitidir.

A ve B gibi iki benzer türün bir karışımının analizini dikkate alalım. Eğer B, P'yi açığa çıkarmak üzere birinci dereceden kinetikle tepkimeye girerse (A ile aynı stokiyometriyle olmasa da), A için verilen aynı işlem uygulanabilir. Sadece B'nin tepkimesi için,

$$[P]_t = G_B[B]_0 \quad (2.36)$$

Eşitliği yazılabilir. Burada

$$G_B = x_B [1 - e^{-k_B t}] \text{ dir.}$$

A ve B'nin tepkimeleri birbirinden bağımsız ise, o zaman

$$[P]_{t1} = G_{A1}[A]_0 + G_{B1}[B]_0 \quad (2.37)$$

$$[P]_{t2} = G_{A2}[A]_0 + G_{B2}[B]_0 \quad (2.38)$$

Eşitlikleri yazılabilir. G_A ve G_B sabitlerinin t_1 ve t_2 anlarından sonra saf A ve saf B'nin bilinen miktarlarıyla açığa çıkarılan P'nin miktarını ölçmekle belirlenir. Alternatif olarak sabitler, G_A ve G_B için bilinen tepkime hız sabitlerini (k_A ve k_B), stokiyometrilere ve zamanlarını eşitliklerde yerine koymak suretiyle hesaplanabilir.

Genellikle pek çok deneysel değişkenin etkisini minimumlaştırdığı için, ilk yöntem tercih edilir. Bundan dolayı, iki bileşenli bir karışımın analizi t_1 ve t_2 anlarında P'nin derişimini ölçmekle sağlanmaktadır. Bu veriler daha sonra (2.36) ve (2.37) eşitliklerinde yerine konular ve $[A]_0$ ve $[B]_0$ başlangıç derişimlerini vermek üzere eş zamanlı olarak çözülür. Bu yöntem aynı zamanda iki türün C ve D gibi farklı ürünler oluşturmak üzere tepkimeye girdiği durumlara da uygulanabilir (Muller, 1982).



Ancak hem [C] hem de [D], ürünlerin denge derişimleri, aletsel sinyalle, S doğru orantılı olmalıdır. Bu durum, aynı fonksiyonel grup içeren iki organik bileşimin bir karışımının analizinde görülebilir.

Eğer iki ayrı tepkime birbirinden bağımsız şekilde ilerliyorsa,

$$S_t = K_A[A]_0 + K_B[B]_0 \quad (2.41)$$

Eşitliği yazılabilir. İki türün başlangıç derişimleri, iki ayrı tepkime süresinde S_t 'yi belirlemekle ve açığa çıkan eşitlikleri eş zamanlı çözmekle bulunabilir.

Bu yöntem ikiden fazla tepkimeye giren tür içeren karışımlar içinde kullanılabilir. Sinyalle doğru orantılı ürünler vermek üzere sabit ömür fraksiyonu veya yarı ömürle tepkimeye giren bir dizi bileşik (A, B,.....,N) için, n farklı tepkime zamanı için (2.41) eşitliğine benzer bir dizi n-tane eşitlik yazılabilir ve teorik olarak bu eşitlikler her bir türün başlangıç derişimi için çözülebilir.

2.3. Aktivatörler ve İnhibitörler

Katalizörlere çok küçük miktarlarda belli maddelerin katılması katalizlenmiş tepkimenin hızında ani bir artışa neden olabilir. Benzer maddeler aktivatörler olarak adlandırılır. Vanadyum, p-phenetidine'in kloratla oksidasyonuna katalitik etkisi nedeniyle, 1 μ boyutuna kadar dedekte edilebilir; ancak çözeltiye potasyum hidrojen tartarat ilavesiyle, aynı tepkimede 0,000 1 μ vanadyum katalitik etkisiyle kolayca dedekte edilebilir.

Eser miktarlarda gümüş, manganez bileşikleriyle katalizlenmiş p-phenetidine 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 çözeltiye çok küçük miktarlarda bir gümüş tuzunun ilavesiyle aniden yavaşlatıldığı gösterilebilir (Yatsimirskii, 1966).

2.4. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Maksimum Duyarlılığı

Fizikokimyasal analiz yöntemlerinin pek çoğunun duyarlılığı, S/ε oranının minimum değeriyle ($S=\varepsilon.C$) belirlenir ve sinyalin, S minimum değerini ölçme olasılına ve orantı sabitinin büyüklüğüne, ε bağlıdır. Kinetik analiz yöntemlerinde, ölçülecek nicelik bir kimyasal tepkimenin hızı veya çok basit bir ilişkiye onunla bağlantılı başka bir özelliğidir.

Kinetik analiz yöntemlerindeki tüm hesaplamaların temeli,

$$\frac{d_x}{d_t} = x\pi_c C_K^0 = N_K C_K^0 \quad (2.42)$$

eşitliğine dayanır. Bu eşitlikten katalizör derişimi,

$$C_K^0 = \frac{dx}{dt} \frac{1}{x} \frac{1}{\pi_c} \quad (2.43)$$

olarak bulunabilir. Çok küçük değerlerin yerine sınırlı/ölçülebilir miktarlarda artışlar konulabilir ve bu durumda katalizör derişimi,

$$C_K^0 = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{1}{x} \frac{1}{\pi c} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{1}{N_K} \quad (2.44)$$

olarak tekrar düzenlenebilir. Burada x: katalizör varlığında hız belirleyici basamakta aktiflenmiş kompleksin final ürünlere bozunma olasılığıdır ve katalitik katsayı olarak; πc ise katalizör hariç tepkimeye katılan tüm maddelerin derişimlerinin çarpımı veya daha karmaşık bir fonksiyonu olarak değerlendirilir. Bu eşitliğin paydası, bir katalizör parçacığının Δt zaman aralığında katıldığı çevrim sayısına eşittir. Bu indirgenmiş eşitlikten, belirlenecek katalizörün minimum derişiminin, seçilmiş analiz yönteminin duyarlığına veya Δx 'in ölçümüne bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Ölçülebilen Δx değeri ne kadar küçükse, belirleyebileceğimiz çözültedeki katalizör miktarı da o kadar küçük olacaktır.

Eşitlik (2.44)'ün paydası, yani $\Delta t.N_K$ çarpımı, bir karakteristik yükseltme/büyütme katsayısını oluşturur. Her çevrim bir X parçacığı açığa çıkarır ve çevrim sayısındaki bir artışla bu parçacıkların sayısında orantılı bir artış vardır. Çevrim sayısı ne kadar büyükse, katalizör derişimini belirlemek için kullanılan yöntemin duyarlığı da o kadar büyüktür. Eşitlik (2.44)'ün paydası ve sonuç olarak bir katalitik tepkimenin duyarlığı, aynı zamanda gözlenme süresindeki artış (Δt), tepkenlerin derişimindeki artış ve tepkime hız sabitindeki artışla da artar.

Bir katalitik tepkimenin hız sabiti sıcaklıkla artar ve sonuç olarak bu da kinetik analiz yönteminin duyarlığını artırır.

Eşitlik (2.44)'den kinetik analiz yöntemlerinin duyarlığının çok yüksek olabildiği anlaşılmaktadır. Eğer tepkime hızını belirlemek için bir spektrofotometrik yöntem kullanılırsa, bu yöntem bir maddenin derişimini $< 10^{-7}$ mol/L'ye kadar belirlemeyi mümkün kılar ve eğer 10 dakika mertebesinde bir zaman aralığı ve 1 mol/L mertebesinde bir tepken derişimi seçilirse, o zaman 10^8 'e eşit bir katalitik katsayı için,

$$C_{K_{\min}} = \frac{10^{-7}}{10.1.10^8} = 10^{-16} \text{ mol/L}$$

bulunabilir. Eğer maddenin moleköl ağırlığı 100 mertebesinde ise, o zaman

$$C_{K_{\min}} = 10^{-17} \text{ g / mL veya } 10^{-11} \mu\text{g / mL}$$

olarak bulunabilir. Bu, çözeltinin 1mL'sinde tahmin edilecek katalizörün 10^{-19} molünün veya 60000 molekülünün bulunabildiğini belirtir. Ultra-mikroanalitik teknikleri kullanmak suretiyle, spektrofotometrik yöntemlerin çok küçük hacimlere uygulanabildiği dikkate alınır, her bir molekülü veya bunların katalitik tepkimeler yardımıyla düzenlenmelerini dedekte etme olasılığı daha kolay anlaşılır.

Hatta olası bir araştırmada 10 dakikadan daha uzun bir zaman aralığı seçilebildiği için, bunun sınırsız duyarlık olmadığı da kolayca görülebilir. Yine de, kinetik analiz yöntemlerinin duyarlığına bir sınırlama getiren başka bir faktörün varlığından dolayı, belirtilen sınırlara erişilemez. Hemen hemen her zaman katalitik tepkimeyle birlikte, katalitik tepkimenin hızının kesin ölçümünü önleyen, değişken bir zemin doğuran olağan bir katalizlenmemiş tepkime meydana gelir (Yatsimirskii, 1966).

2.5. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Duyarlılığına Zeminin Etkisi ve Etkiyi Azaltma Yöntemleri

Çözeltide A ve B maddeleri arasında olağan bir katalizlenmemiş tepkime ürün olarak X ve Y'nin oluşumuna yol açar. Bazı durumlarda bu tepkimenin meydana gelişinin, çözeltide çok küçük derişimlerde katalitik olarak aktif safsızlıkların varlığıyla bağlantılı olması mümkündür. Bu tür katalizlenmemiş bir tepkimenin sonucu olarak, toplam tepkime hızı katalizlenmiş (R_K) ve katalizlenmemiş (R_0) iki ayrı tepkimenin hızları toplamı olacaktır:

$$R=R_K+R_0 \quad (2.45)$$

veya

$$\frac{dx}{dt} = xC_K \pi_C + K\pi_C \quad (2.46)$$

Katalitik tepkimenin hızı, toplam tepkimenin hızı ve spesifik bir zemin oluşturan olağan katalizlenmemiş tepkimenin hızı arasındaki fark olarak bulunur:

$$R_K=R-R_0 \quad (2.47)$$

$R - R_0$ farkı, R_0 'a oranla büyük olduğu sürece, belirlemedeki hata bağıl olarak küçüktür, ancak bu fark azalırken, R_0 'daki kaçınılmaz değişimlerden dolayı belirlemelerdeki hatada artar. Bu değişimlerin büyüklüğü α gibi bir faktör veya katsayı ile gösterilebilir. Zemin değişimlerinin hiç olmadığı bir durumda, α sıfıra eşittir ($\alpha = 0$); % 10 mertebesindeki değişimler için, α 0,1'e eşittir ($\alpha = 0,1$). $R - R_0$ farkı, bu değişimlerin katları düzeyinde olmalıdır.

$$R_K \geq \alpha R_0 \text{ ise,}$$

katalizör derişimi

$$C_K = \frac{R_K}{x\pi_C} \quad (2.49)$$

Eşitliğiyle bulunabildiği için, minimum ölçülebilen katalizör derişiminin, (2.44) ve (2.49) eşitliklerinden,

$$C_{K_{\min}} = \frac{\Delta x_{\min}}{\Delta t_{\max} x\pi_C} + \frac{\alpha v_0}{x\pi_C} \quad (2.50)$$

İle bulunabileceği anlaşılmaktadır. K 'nın olağan katalizlenmemiş tepkimenin hız sabiti olduğu durumda,

$$R_0 = K\pi_C \quad (2.51)$$

Olduğu kabul edilirse; bu eşitlik,

$$C_{K_{\min}} = \frac{\Delta x_{\min}}{\Delta t_{\max} x\pi_C} + \infty \frac{K}{x} \quad (2.52)$$

Eşitliğine dönüşür. Eğer tepkime türlerinin incelenmesi olağan ve katalitik tepkimeler arasında hiçbir önemli farkın olmadığı aralığa sıkıştırılırsa, o zaman hız sabitlerinin oranı, K/x aşağıdaki biçimde ifade edilebilir:

$$\frac{K}{x} = e^{-(E_0 - \frac{E_K}{RT})} \quad (2.53)$$

Burada E_0 ve E_K sırasıyla olağan /katalizlenmemiş ve katalitik tepkimeler için aktivasyon enerjileridir.

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 gerektiği açıktır. Bu farklar büyük ise, o zaman K/x oranı ihmal edilebilir.

Katalitik yöntemlerin duyarlılığı aynı zamanda zeminin kararlılığıyla da (a katsayısındaki azalmayla) artırılabilir (Yatsimirskii, 1966).

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 çözeltide çok önemsiz miktarlarda katı maddelerin (toz partikülleri, süzgeç kağıdından 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, çözeltilerin havadaki safsızlıklarla temasından korunması gibi) bir minimuma düşürülebilir (Yatsimirskii, 1966).

2.6. Deneysel Tepkime Hızı 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, elektrodun özellikleriyle ilgili temel bilgilere olduğu kadar, tepkimenin sitokiyometrisi, 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, indikatör tepkimenin hızını bilmek gereklidir.

Burada tepkime hızlarının ölçümünde kullanılacak deneysel analiz yöntemleri ve bunların uygulamaları gösterilecektir. Potansiyometrik analiz yönteminde, elektrodun 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 kinetiğine 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 birleşen bir maddenin ilave edilmesi

(4) Bir asit veya alkali ilave edilmek suretiyle çözeltinin pH'ında ani bir değişim oluşturulması.

Tepkimeye 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, çözeltilerdeki analitik türün derişimiyle doğrusal ilişkili bir fiziksel özelliğinin (çözeltinin absorpsiyonu, kırma indisi, elektriksel iletkenliği ve difüzyon akımı gibi) zamanla derişimi 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 yığımindan atılmasına yardımcı istatistiksel test olanakları sunabilirler (Yatsimirskii, 1966).

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 derişir; geri kalan maddelerin derişimleri ya derişmez (katalizör gibi) ya da ihmal edilebilir bir ölçüde derişir. 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.

$$\frac{dx}{dt} = X(\alpha - x)C\pi_c \quad (2.54)$$

Eşitliği kullanılacak deneysel analitik yöntemlerin çoğu için temel oluşturur.

Burada a ve $(a-x)$ sırayla A maddesinin başlangıç ve gözlenen derişimi; C , belirlenecek maddenin (katalizör) derişimi ve π_c tepkimeye katılan tüm maddelerin derişimlerinin çarpımı veya daha karmaşık bir fonksiyonudur.

Kural olarak π_c 'nin değerinin ölçüm süresince derişmediği varsayılır ve bundan dolayı sabitler birleştikten sonra

$$\frac{dx}{dt} = X(\alpha - x)C \quad (2.55)$$

Eşitliği elde edilebilir.

C'nin değeri (katalizörün derişimi) bu eşitlikten doğrudan belirlenebilir:

$$C = \frac{dx/dt}{K(\alpha - x)} \quad (2.56)$$

Bu eşitliği çözmek için, bir veya birkaç deneysel nokta için A maddesinin anlık derişimi ve dx/dt türevinin değerini bilmek gereklidir.

Bu ikinci niceliğin eş zamanlı olarak hesaplanması birçok durumlarda önemli zorluklar doğurabilir ve belirlemenin doğruluğu da bağıl olarak düşük olabilir. Bundan dolayı (2.55) eşitliğinin iki olası alternatif kullanımına bakmak daha uygundur.

Eğer indikatör tepkimeyle oluşan x maddesinin belirlenmesi için çok duyarlı yöntemler mevcutsa, o zaman gözlemi indikatör tepkimenin başlangıç safhasında (sinyalin zamanla doğrusal değıştiğı aralık) sınırlamak mümkündür.

X'in değeri a'nın değerine göre çok küçük olduğu için; o zaman bu durumda (2.55) eşitliği,

$$dx/dt = K\alpha C \quad (2.57)$$

biçiminde yeniden yazılabilir.

Bu eşitliğin integrali, bize indikatör tepkimenin sadece başlangıç hali için geçerli olan daha basit bir ilişki verir.

$$x = K\alpha C t \quad (2.58)$$

katalitik tepkimeyle birlikte sıklık hissedilebilir ölçüde verilen başlangıç maddelerinden aynı final ürünleri veren katalizlenmemiş olan bir tepkime meydana gelir. Bundan dolayı (2.58) eşitliği daha karmaşık bir hal alır.

$$x = K\alpha C t + K_0 a t \quad (2.59)$$

Burada K_0 olağan katalizlenmemiş tepkimenin hız sabitidir.

Birçok tepkime için, genel derişim ifadesinden paralel katalizlenmemiş tepkimenin bir sonucu olarak ortaya çıkan maddenin başlangıç derişimi, x_0 için aynı ilişkide elde edilebilir ($x_0 = x - x_0$):

$$x=KaCt \quad (2.60)$$

Derişim, x (veya x) yerine basit bir ilişkiyle olan (Lanbert-Beer yasası gibi, $A=ebC$) başka bir özellik de kullanılabilir.

$$A=KaCt\epsilon \quad (2.61)$$

A maddesinin derişimindeki derişimin ihmal edilmediği durumda (genelde A maddesi indikatör madde olduğu zaman, benzer bir durum meydana gelecektir), eşitlik (2.54) integre edilmelidir. İntegrasyon sonrası, derişimin zamana bağımlılığıyla ilgili

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = KCt \quad (2.62)$$

Eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte katalizör derişimini belirlemede kullanılabilir. Bu eşitliğin kullanımına dayanan bu alternatif yöntem integral yöntemi olarak bilinir.

Sadece katalizlenmemiş tepkimenin meydana gelmesi için bu eşitlik,

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha - x_0} = K_0t \quad (2.63)$$

Biçimini alırken; katalizlenmiş ve katalizlenmemiş bir tepkimenin eş zamanlı olarak meydana gelmesi için

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = (KC + K_0)t \quad (2.64)$$

Biçimini alır. $a / (a - x)$ veya $a / (a - x_0)$ oranı sırasıyla katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin büyüklüğünü belirler. Bu oranlar sırasıyla η ve η_0 ite gösterilecek olursa; (2.62) ve (2.63) eşitliklerinden

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = KC_t \quad (2.65)$$

Eşitliği elde edilebilir. Bu genel eşitlik yerine derişimle doğrusal olarak ilişkili olan deneysel olarak ölçülebilen bir özellik de (absorbans gibi) kullanılabilir. Eğer A indikatör maddesi renkli ise, o zaman bunun absorbansı kullanılabilir ve (2.65) eşitliği,

$$\ln = \frac{A_0}{A} = KC_t \quad (2.66)$$

$$\ln = \frac{A_0}{A} = (KC + K_0)t \quad (2.67)$$

$$\ln = \frac{A_{t_0}}{A} = KC_t \quad (2.68)$$

Bişimlerinde ifade edilebilir. Burada A_0 , absorbansın başlangıç değeri; A_0 , absorbansın başlangıç değeri; A_0 katalizlenmemiş tepkimenin meydana gelişinin bir sonucu olarak absorbansın düzeltilmiş başlangıç değeri; A ise herhangi bir t anındaki gözlenen absorbansdır (Marquez ve ark., 1991).

2.6.1. 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. Eşitlik (2.58)'den böyle bir ilişkinin (sinyalin zamanla doğrusal değıştiği tepkimenin ilk başlangıç hali geçerli olan) KaC eğimli doğrusal bir eğri vereceği anlaşılabilir.

Oluşan maddenin derişimi yerine, derişimle orantılı olan başka bir nicelik de (absorbans gibi) grafiğe geçirilebilir, bu kalibrasyon eğrisinin eğimi, $ebKaC$ 'ye eşit olacaktır.

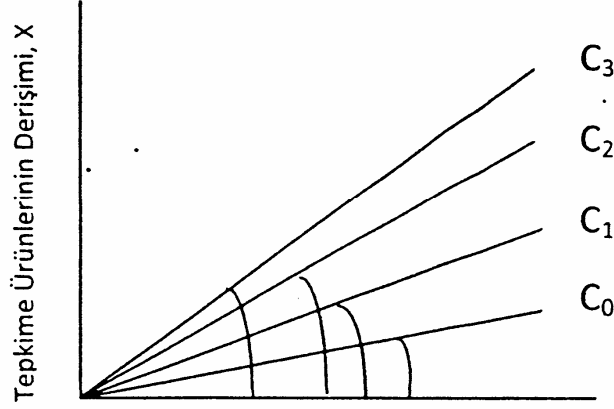
Belirlenecek madde bir katalizör ise, o zaman katalizör yokluğunda zamanla x 'in derişimindeki değışimi ifade eden doğrusal bir eğriyi de deneysel olarak elde etmek gerekecektir. O zaman sinyalin zamanla doğrusal değıştiği aralıkta elde edilen doğruların eğimleri belirlenir ve zamana karşı derişimin veya derişimle doğrusal değışen herhangi bir niceliğin grafiği çizilirse; gerekli derişim

$$C = \frac{\tan \alpha - \tan \alpha_0}{K_a} \quad (2.69)$$

veya

$$C = \frac{\tan \alpha - \tan \alpha_0}{K_a b \epsilon} \quad (2.70)$$

eşitliğiyle hesaplanır.



Şekil 2.2. Belirlenecek Maddenin Farklı Derişimlerde Tepkime Ürününün Derişiminin Zamana Bağlılığı.

Eğer grafikler zamana karşı derişimle orantılı bir niceliğin (absorbans gibi) grafiği çizilirse, (2.69) ve (2.70) eşitliklerindeki $\tan\alpha_0$ katalizör yokluğunda elde edilen eğrinin eğim değeridir.

Bununla birlikte, uygulamada zamanla doğrusal değişen sinyal-zaman eğrisinin eğimine karşı belirlenecek maddenin derişimini gösteren kalibrasyon eğrisini (C-tan α eğrisi) kullanan bir grafiksel yöntemle derişimi bulmak çok daha uygundur. Buna ek olarak C'nin tan α ile doğrusal ilişkisinin varlığını göstermek için en az üç standart çözeltiliye sahip olmak gereklidir.

Derişim veya derişimle orantılı bir niceliğin zamanla değişimiyle ilgili grafikler aynı zamanda sinyalin zamanla değişimini otomatik olarak kaydeden otomatik aygıtla da türetilebilir. Bu durumda eğimler, çok daha doğru biçimde belirlenebilir.

Verilen fonksiyonun diferansiyeli için uygun düzenlemeyi yaparak ve aygıt skalası üzerinde doğrudan türevleri (dA/dt , eğimleri) almak da mümkündür.

Son olarak deneysel çalışma için çözeltileri hazırlamada özel bir yöntem kullanılacaksa, spektrofotometrenin absorbans skalasından türevle orantılı olan bir niceliği kullanmakta mümkündür.

Bu yöntemin temeli aşağıdaki gibidir. İki özdeş kaptaki 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 başlar ve bu yüzden açığa çıkmakta olan X maddesinin derişimi iki ayrı kaptaki Δx kadarlık bir farkla değişir. Eğer X maddesi renkliyse, iki çözeltinin absorbanları A ve (A+ ΔA)'ya eşit olacaktır. Eğer bu çözeltileri içeren kuvvetleri spektrofotometreye koyarsak, aygıt skalası üzerinden AA'lık absorban değerini/farkını her zaman rahatlıkla okuyabiliriz.

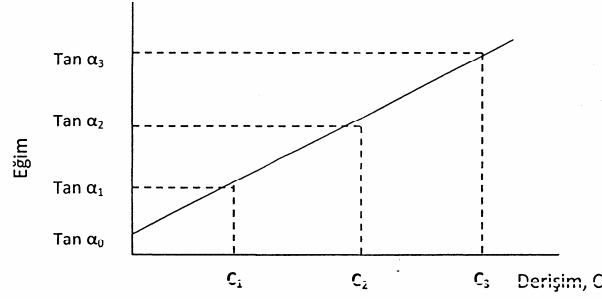
Δt 'lik sabit bir zaman aralığı için, ΔA 'nın büyüklüğü türevle (uygun doğrunun eğimiyle) orantılıdır. Dolayısıyla tepkime hızıyla orantılıdır. Bu durumda, sadece derişime karşı ΔA 'nın grafiğe geçirildiği gibi bir kalibrasyon eğrisine gereksinim vardır.

Diferansiyel modifikasyona benzer bir biçimde, katalizörün çözeltiliye katılmadığı bir durum için t'ye karşı $\ln[a/(a-x)]$ veya $1/(a-x)$ 'in koordinat olarak alındığı bir grafiği çizmek ve bu biçimde gerekli düzeltme faktörünü (K_0 veya x_0) bulmak gereklidir. Derişim yerine derişimle orantılı olan niceliklerde (absorban gibi) kullanılabilir ve ancak bu durumda (2.66), (2.67) ve (2.68) eşitliklerini de dikkate almak gereklidir.

Deneyel doğrusal değişen eğrileri grafiğe taşıma sonrası hazırlanan grafiklerden, eğimler bulunur ve derişimler (2.62) eşitliğiyle, yani

$$C = \frac{\tan \alpha - \tan \alpha_0}{K} \quad (2.71)$$

ile hesaplanır. İntegral modifikasyonda eğrinin eğimine karşı belirlenecek maddenin derişimiyle kurulan bir kalibrasyon eğrisini kullanmak daha uygundur. Daha önce de belirtildiği gibi, bu eğriyi oluşturmak için belirlenecek maddenin farklı derişimlerine sahip en az üç ve daha fazla çözeltisine sahip olmak gereklidir.



Şekil 2.3. Tanjant Yöntemi İle Tepkenlerin Derişiminin Belirlenmesi İçin Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

Tanjant yöntemi farklı tepkime tipleri için kullanılır. Sadece kompleks çok basamaklı tepkimelerin kullanımında bazı zorluklar doğabilir. Kinetik eşğin formu bazen o kadar karmaşıktır ki indikatör maddenin derişiminin zamanla doğrusal olarak değişen bir fonksiyonunu aramak sonuç vermeyebilir. Genelde bir çok indikatör tepkime için kinetik eşitlikler henüz bilinmemektedir. Bu durumda diğer yöntemler doğru sonuçlar vermemesine karşın, tanjant yöntemi bir indüksiyon periyodu tepkimeler için bile başarıyla kullanılabilir.

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 (Yatsimirskii, 1966).

2.6.2. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi

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

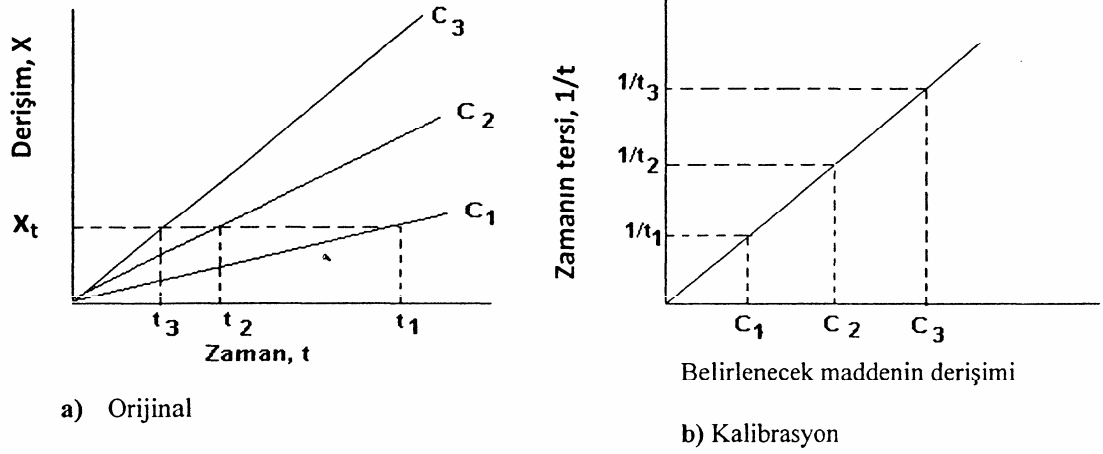
Tepkimenin büyüklüğu seçilen zaman aralığı boyunca (t_0) ihmal edilebilir boyutta ise, o zaman diferansiyel modifikasyon kullanılır, bununla birlikte eğer çözelti derişiminde önemli değişiklikler meydana gelmişse o zaman integre edilmiş kinetik eşitlikleri kullanmak gereklidir.

Diferansiyel modifikasyon için (2.58) eşitliğine göre, belirlenecek maddenin derişimi

$$C = \left(\frac{1}{k\alpha t_0} \right) x \quad (2.72)$$

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 ilişkidenden emin olabilmek için farklı C değerlerine sahip en azından üç standart çözeltiye sahip olmak gerekir.



Şekil 2.4. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi İle Derişim Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.

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

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = KC_t \quad (2.73)$$

biçimini alır.

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

$$C = \left(\frac{1}{Kt_0}\right) \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} \quad (2.74)$$

veya

$$C = \frac{1}{Kt_0} \ln a - \frac{1}{Kt_0} \ln(\alpha - x) \quad (2.74a)$$

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.

Katalitik tepkime yanında olağan katalizlenmemiş tepkimenin meydana geldiği durumlarda, (2.71) eşitliğindeki ve kalibrasyon eğrisindeki x derişiminin yerine, katalizlenmemiş (yan) tepkime için düzeltilmiş x değerini ($x = x-x_0$) kullanmak daha uygundur.

İntegral modifikasyonu kullanıldığında aynı zamanda uygun düzeltmeleri girmek ve (2.65) eşitliğini kullanmak da gereklidir.

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

Bu indirgenmiş ilişkilerin basitliği, bir indüksiyon peryodunun meydana gelmesinden dolayı alt üst olur. Bu durumda tepkenlerin derişimiyle doğrusal ilişkili herhangi bir fonksiyon bulmak çok zordur.

Önceden belirlenmiş bir zaman aralığından (t_0) sonra, derişimi ölçmek yerine derişimle lineer olarak ilişkili olan herhangi bir niceliği ölçmek de mümkündür. O zaman derişimin değeri (2.66), (2.67) ve (2.68) eşitliklerimden bulunur. Aynı zamanda C 'ye karşı $\log (A_0/A)$ veya C 'ye karşı $\log (A_0/A)$ 'nın grafiğe geçirildiği uygun bir kalibrasyon eğrisi de çizilebilir.

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 peryodunun meydana gelmesinden dolayı da bu yöntemle güvenilir sonuçlar elde etmek biraz zordur (Yatsimirskii, 1966).

2.6.3. Sabitlenmiş-Derişim Yöntemi

Sabitlenmiş-derişim yönteminin kullanımında tepkenlerden birinin derişiminin önceden belirlenmiş bir değer 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'nundan daha az) ise, o zaman belirlenecek maddenin derişimi

$$C = \left(\frac{x_t}{K_a} \right) \frac{1}{t} \quad (2.75)$$

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. Bu durumda derişim

$$C = \left(\frac{A_t}{K\alpha.\epsilon} \right) \frac{1}{t} \quad (2.76)$$

eşitliği kullanılarak bulunur.

Tepkime %10'dan daha büyük bir oranda gerçekleştiğinde ($a/(a-x) > 1.1$), kinetik yöntemin integral modifikasyonunu kullanmak gereklidir. Bu durumda derişim

$$C = \left(\frac{\ln \eta_t}{K} \right) \frac{1}{t} \quad (2.77)$$

eşitliğinden hesaplanır.

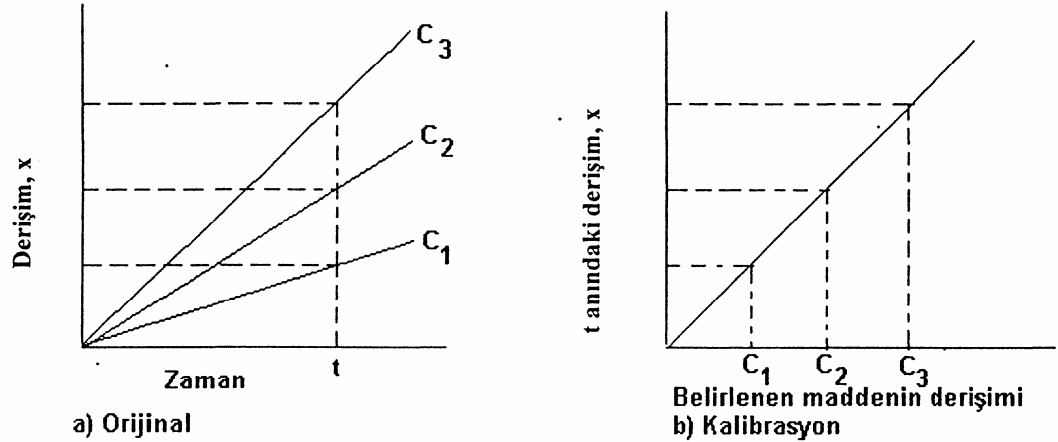
Burada t: tepkimenin önceden belirlenen değere erişme süresidir.

Eğer a'nın değeri (veya buna karşılık gelen A'nın değeri) tüm deneyler için sabit ise, o zaman (a-x)t çarpımının önceden belirlenen sabit değeri veya buna karşılık gelen A_t değeri tayin edilebilir.

Sabitlenmiş-derişim yönteminde, A veya X maddesinin önceden belirlenen bir derişimine erişmek için gerekli olan zamanın tersi olan nicelik ve deneysel olarak belirlenen derişim arasında her zaman doğrusal bir ilişkinin olduğu açıktır.

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.

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



Şekil 2.5. Sabitlenmiş Derişim Yöntemi İle Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.

Eğer gerçekte çözültide böyle bir tepkime meydana gelirse, o zaman tepkimeyi x maddesinin derişimi veya derişimle orantılı bir niceliğın sabit farklarını dikkate alarak ölçmek gereklidir.

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

İncelenen indikatör tepkime bir indüksiyon peryodu niteliğine sahipse, o zaman l/t ve x_t veya η_t arasında doğrusal bir ilişki gözlenmez.

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 (Yatsimirskii, 1966).

2.6.4. 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 çözültide ve diğeri analiz edilecek elementin belli bir miktarının ilave edildiği benzer bir çözültide olmak üzere iki defa belirlenmesine dayanır.

Sonuç olarak birinde derişim C' 'ye ve diğerinde 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, yukarıda incelenen yöntemlerden herhangi biriyle bulunabilir.

Eğer tanjant yöntemi kullanılacaksa, o zaman tanelin sifıra eşit olduğu varsayımı ile (2.69) ve (2.71) eşitliklerine dayanarak türetilen iki eşitlik eş zamanlı olarak çözülmelidir.

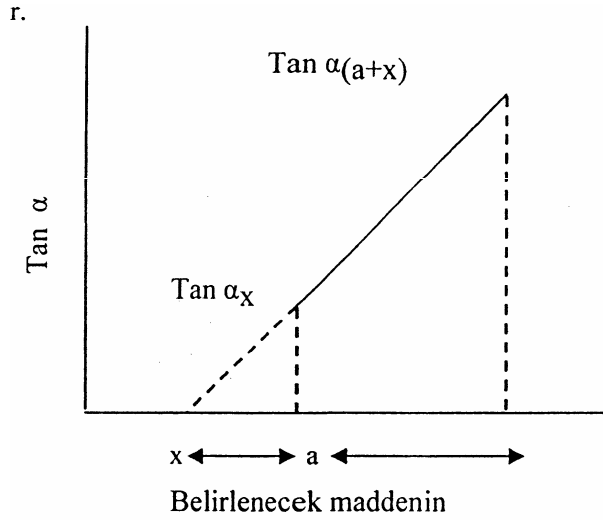
$$C = \frac{\tan \alpha_1}{K\alpha} \quad (2.78)$$

$$C + C_0 = \frac{\tan \alpha_2}{K\alpha} \quad (2.79)$$

Burada $\tan \alpha_1$ ve $\tan \alpha_2$ sırasıyla standart eklenmeyen ve eklenen çözeltilerden alınan A-t eğrilerinin eğimleridir. Bu eşitliklerin eş zamanlı çözümü,

$$C = \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2 - \tan \alpha_1} C_0 \quad (2.80)$$

sonucunu verecektir. Tamamen benzer bir sonuç (2.70) ve (2.71) eşitliklerinin kullanımıyla da elde edilebilir.



Şekil 2.6. Standart Ekleme Yöntemi İle Derişimin (x) Grafikselsel Olarak Belirlenmesi

Sabitlenmiş-zaman yöntemiyle benzer bir eşitlik de muhakemeyle çıkarılabilir. Tepkime, önceden belirlenmiş bir zaman için analiz edilecek çözeltide ve aynı zamanda analiz edilecek maddenin standardının eklendiği özdeş bir çözeltide yürütülür. Aynı anda belli bir zaman süresince ya X maddesinin derişimi (madde ilave edilmeden çözeltideki x_1 derişimi ve maddenin ilavesinden sonra çözeltideki x_2 derişimi olmak üzere) ya da indikatör tepkimesinin gerçekleşme oranı (madde ilave edilmeden η_1 ve madde ilave edildikten sonra η_2 olmak üzere) ölçülür (Muller, 1982).

O zaman (2.72) ve (2.74) eşitliklerinden

$$C = \frac{x_1}{x_2 - x_1} C_0 \quad (2.81)$$

ve

$$C = \frac{1\eta_1}{1\eta_2 - 1\eta_1} C_0 \quad (2.82)$$

eşitlikleri elde edilebilir.

Son olarak, sabitlenmiş-derişim yöntemini kullanmak suretiyle benzer eşitlikler,

$$C = \frac{1/t_1}{1/t_2 - 1/t_1} C_0 \quad (2.83)$$

ve

$$C = \frac{t_2}{t_1 - t_2} C_0 \quad (2.84)$$

Yöntemin doğruluğu, tek standart yerine farklı derişimlerde birkaç standart eklenerek arttırılır. Böylece araştırmacı, seçilen fonksiyon ve belirlenecek derişim arasında doğrusal bir ilişkinin var olup olmadığını doğrulama fırsatını da yakalar.

Standart ekleme yöntemi, pratik amaçlar için katalizlenmemiş tepkimenin meydana gelmediği zamanda ve doğrusal bir ilişkinin olduğu durumda kullanılır (Yatsimirskii, 1966).

2.6.5. 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, otokatalitik tepkimelerde katalizörün oluşumunda, çökelme 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 ilerlese, 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

$$C = k/t_i \quad (2.85)$$

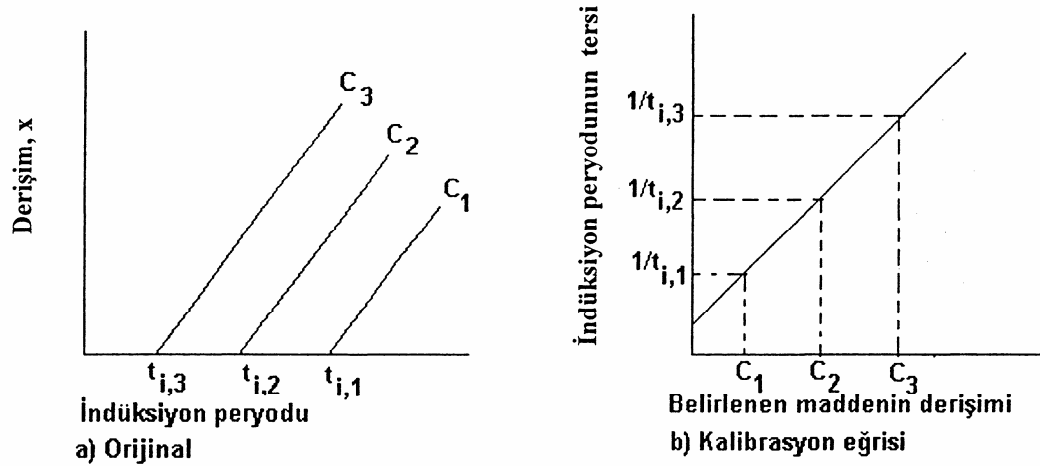
formülünden bulunur. Burada

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 2.7. İndüksiyon Süresinden Tepken Derişiminin Belirlenmesi

Katalizör derişimi ve indüksiyon süresi arasındaki özgül bağıntı (2.85) ampiriktir ve daha ileri düzeyde bir işlem gerektirir.

Bir dizi tepkime için,

$$C = k/t_i^2 \quad (2.86)$$

Bağıntısı, deneysel verileri (2.85) bağıntısından daha kesin biçimde yansıtır; buradaki k sabit bir niceliği gösterir.

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 (Yatsimirskii, 1966).

2.6.6. Kinetometri

Katalitik-kinetik tepkimeler, katalizin homojen katalizörlerle veya enzimlerle yapıldığı tepkimelere uygulanabilir.

Kinetik analiz için önerilen katalitik tepkimeler esas olarak redoks tepkimelerdir. Bu uygulamalarda, Ce(IV)-As(III) tepkimesi önemli bir role sahiptir. Bu tepkime I, Os(VIII) ve Ru(VIII) iyonlarıyla katalizlenebilir ve ilk defa Rodriguez ve Pardue tarafından uygulanmıştır. Daha sonraları, bir çok inorganik ve organik maddenin analizi için ve tepkime mekanizmalarının incelenmesi için farklı yöntemler (Marquez ve ark., 1991; Perez-Bendito, 1990; Garcia-Ochoa ve ark., 1993; Perez-Bendito ve Manuel, 1996).

Kinetik-katalitik yöntemlerin geliştirilmesi tepkime optimumlarının belirlenmesi ile olmuştur ve kinetik hız sabitlerinin belirlenmesiyle karmaşık tepkimeler için kinetik modeller belirlenmiştir.

Katalitik tepkimelerin hızları sadece katalizörün derişimiyle değil, aynı zamanda ortamda bulunan aktivatör derişimiyle de değişebilir. Sonuç olarak, bir tepkimenin hızı tahmin edileceği zaman, tepkimenin hızını değiştiren bu maddelerden (katalizör, aktivatör veya inhibitör) herhangi birinin derişimini bulmak mümkündür (kalorimetri). Sabit tepken ve katalizör derişiminde, katalitik tepkimenin hızını arttıran aktivatörler başlangıç hızını değiştirir ve doğrusal derişim aralığında çalışmak suretiyle aktivatörün derişimi tayin edilebilir. Benzer bir biçimde, belli bir tepken ve katalizör derişiminde analitik bölgede (başlangıç hızları alanında) katalitik tepkimenin azalan oranını değerlendirmek suretiyle inhibitör derişimi de bulunabilir.

Eğer heterojen haldeki katalizör ortamı uygun işlemlerle homojen hale dönüştürülebilir ise, tepkime koşullarını kontrol etmek için karşılaşılan problemler önemli oranda giderilebilir. Son olarak heterojen halden dönüştürülen homojen haldeki kataliz, katalizör ve inhibitörlerin belirlenmesinde önemli bir yöntemdir (Perez-Bendito ve Manuel, 1996).

Son zamanlarda kinetik analizde katalizörün inhibisyonu aktivasyondan daha çok kullanılmaktadır (Crouch ve ark., 1998; Mottola, 1975).

Homojen katalizde en sık görülen inhibisyon tipleri:

1-Katalizör ve inhibitör arasında kompleks oluşumu

2-Inhibitör iyonlarının veya moleküllerinin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonudur.

Bir indüksiyon süresiyle karakterize edilen tepkimeler genellikle iki veya daha çok adımda yürürler. Genellikle ilk veya daha yavaş basamağın (hız belirleyici basamağın) ürünü bir sonraki basamaklar için bir tepken olarak davranırlar. Bu hız belirleyici basamağın ürünü katalizörü aktive edebilir (mikro yapıda bir kristalin oluşumu daha küçük mikroskobik merkezlerin oluşumuna neden olur ve bu katalizörün aktivitesini artırır).

Tepkimelerin başlangıç basamağı ne kadar hızlı ise, indüksiyon süresi o kadar kısa olur. İndüksiyon süresi ve tepken derişimi arasındaki bu ilişki ilk defa 1940 yılında Nikitin tarafından gösterilmiştir.

Bir katalizörün toplam inhibisyonu için, inhibitör tepkime ortamında stokiyometrik oranda veya bu orandan daha büyük olmalıdır. Genellikle eğer $[\text{inhibitör}]/[\text{katalizör}] < 1$ ise, tepkime hızı bağıl olarak düşüktür ve eğer $[\text{inhibitör}]/[\text{katalizör}] > 1$ ise bir indüksiyon periyodu meydana gelir.

Katalizörün inhibisyonuna dayanan tahminlerde, çoğunlukla metal katalizörler kullanılır ve bu katalizörleri inhibe eden organik ve inorganik maddelerin nicelleştirilmesi için bir çok indikatör tepkime ve yöntem geliştirilmiştir (Crouch ve ark., 1998; Mottola ve Pardue, 1975).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

İndikatör Tepkime: Bu çalışmada vanadyum tarafından katalizlenen KBrO_3 ve CB^+ 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 laboratuvar da 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 özgün tepkimeler.

UV-Görünür Absorbans Ölçümünde Kullanılan Çift Işınım Yollu

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 İR 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 geçişli yansıtma ağılan 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 3µm' ye kadar IR bölgede de geçirgendir. 350–2500 nm aralığında silikat camlan da kullanılabilir.

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

Bu çalışmada 190-1100 nm dalgaboyu aralığında 2 nm'lik bant genişliğine ve $\pm 0,2$ nm'lik dalgaboyu doğruluğuna sahip Shimadzu marka UV-1601PC çift ışınım yollu UV-Görünür spektrofotometre kullanılmıştır.

Absorbans ölçümleri için, sıcaklığı $30 \pm 0,1$ °C'de sabit tutmak amacıyla bu aygıt TCC-240A sıcaklık kontrollü hücre tutucu aksesuar olarak 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 kompartmanında ışınımı sınırlayan isteğe bağlı aksesuar durumunda, her bir absorbans ölçümü öncesi 190–1100 nm dalgaboyu aralığında kaba ve ince zemin düzeltimi ardışık olarak yapıldığında daha iyi bir zemin düzeltimi sağlanmaktadır.

Tepkime sıcaklığını $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ doğrulukla kontrol etmek için - 20 ile 100°C aralıklı Grant LTD-6G marka bir termostatlı su banyosu kullanılmıştır. Tüm çözeltiler önceden 30 dakika optimum $30\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ 'lık bir çalışma sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklık deneysel çalışma süresince tepkime hücresinde muhafaza edilmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde reaktif hacimlerinin ve girişim çalışmalarında anyonik ve katyonik türlerin çalışma çözeltilerinin dağıtılmasında 5–50 μL , 50–500 μL ve 100-1000 μL 'lik standart mikropipetler kullanılmıştır. Tepkime zamanını kaydetmek için ise bir kronometre kullanılmıştır.

3.2. Genel Yöntem

Standartlar ve katalitik olarak aktif olan türe (V(V) veya V(IV) olarak) dönüştürüldükten sonra gerçek örneklerdeki vanadyumun katalitik kinetik spektrofotometrik belirlenmesi, yani UV-Görünür bölgede soğurum yapan azin, oksazin veya thiazin grubu bir organik boyar maddenin sözde-birinci derece koşullar altında zamanla derişimindeki ve bunun sonucu olarak absorbansındaki değişimin izlenmesine dayanan bir vanadyum belirleme yöntemi için kapsamlı bir literatür araştırmasıyla indikatör tepkimede yer alabilecek özgül boyar madde kökenli organik rektif (ler) saptandı.

Bu amaçla indirgendiğinde veya yükseltgendiğinde görel olarak şiddetli renklenme özelliğine sahip olan (yada indirgenme-yükseltgenme tepkimesiyle renksiz bir ürün veya ara ürüne dönüşen) indikatör maddeler seçildi. Bu özellik, birkaç önemli sonuca sahiptir:

Başlangıç hızlarının doğru ölçülebilmesine izin verir;

Boşlar esas olarak renksiz olduğu için seçme sınırlarını ($DL=3 \times S_{\text{boş}}$) iyileştirir ve Absorbans değişim hızının daha sürekli ve kararlı kalmasına neden olur.

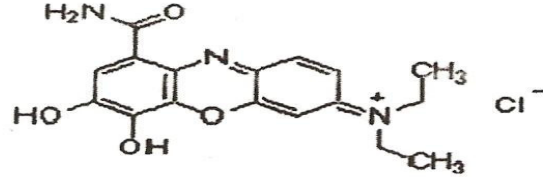
Tepkime hızını etkileyen analitik parametreler (reaktif derişimi, aktivatör derişimi, pH, sıcaklık, zaman ve girişimci türler) için optimum koşullar belirlendi. Optimum koşullar altında katalitik kinetik yöntemin (ilgili indikatör tepkimenin) nicelleştirme derişim aralığı, duyarlığı, seçme sınırı, kesinliği ve olası girişimcilerin tolere edilebilir sınırları saptandı. Vanadyumun kinetik belirlenmesi için başlangıç hız yöntemi (tanjant yöntemi), sabitlenmiş-zaman yöntemi ve sabitlenmiş-derişim yöntemi (sabitlenmiş-absorbans yöntemi) kullanıldı. Bu yöntemlerde başlangıç vanadyum derişimi sırasıyla $\Delta A/\Delta t$ (absorbansın zamanla değişimi), sabit ΔT sıcaklığında absorbansdaki artma veya azalma, ve sabit absorbans değerine erişilmesi için geçen sürenin tersine, $1/\Delta t$ karşı grafiğe geçirilir. Absorbansın zamanla doğrusal değiştiği aralık genellikle başlangıç hız yönteminin temelini oluşturur. Bu aralıkta doğrunun eğimi olan $\Delta A/\Delta t$ oranı gözlenen hıza karşılık gelir. Nicelleştirme için bu aralıkta bir t_0 zamanı sabitlenmiş zaman olarak alınır. Farklı standart vanadyum (katalitik olarak aktif tür olan) derişimleri için ayar eğrileri oluşturulur. Sabitlenmiş-zaman yöntemi için belli sabit bir zaman aralığı geçtiğinde elde edilen absorbansdaki değişimler standart vanadyum derişimlerine karşı grafiğe geçirildi. Sabitlenmiş-absorbans yöntemi için belli sabit absorbans değeri elde etmek için gerekli zamanın tersi, $1/\Delta t$ standart vanadyum derişimine karşı grafiğe geçirildi. Bu yöntemlerle ayar eğrilerinden yararlanarak bilinmeyen gerçek örneklerdeki vanadyum miktarları saptandı. Ayrıca bu yöntemlerle izin verilebilir derişim aralığı, seçme sınırı, duyarlık ve kesinlik parametreleri saptanarak her bir yöntemin avantaj ve dezavantajları belirlenmiştir. Yöntemin tekrarlanırlığının saptanması amacıyla katalitik olarak aktif yada inaktif olan standart vanadyum (V(V) veya V(IV)) türleriyle standart ekleme yapılmış ve katalitik olmayan türün ön indirgenmesi veya ön yükseltgenmesi sonrası kinetik ölçüm yapılarak standart sapma, bağıl standart sapma ve geri kazanımlar belirlendi .

Gerçek yapay su örnekleri, çeşitli kaynak suyu ve musluk suyu örneklerindeki vanadyumun katalitik-kinetik olarak belirlenmesi amacıyla yöntemin analitik uygulanabilirliği ve uygulama koşulları araştırılmıştır.

Tepkime hızı başlangıçtan itibaren ilk 0,5-3 dakikalık süre için sabitlenmiş zaman yöntemi $\lambda=645$ nm'de tepkime karışımının absorpsiyonundaki değişim ölçümleriyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. 10ml'lik bir balon jöjeye 10 µg/ml V(V) içeren bir örnek çözeltinin belli bir kısmı ilave edilmiştir. Daha sonra 2ml tampon çözelti (pH=2) ve 1.0ml 6.39×10^{-4} M Celestine blue ilave edilmiştir. Çözelti suyla yaklaşık 8 ml ye seyreltilmiştir. Sonra 1 ml 0,1 M $KBrO_3$ ilave edilmiş ve çözelti saf suyla 10ml seyreltilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra ilk 0,5 dakika içinde örnek 1,0 cm' lik kuvars küvete aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra geçen 0,5-3 dakikalık süre için absorpsiyon düşüşü ölçülmüştür. (ΔA_C) V(V) ilavesinden hemen sonra ölçülmüştür. Katalizlenmiş tepkime için absorpsiyon değerlerini (ΔA_C) elde etmek için V(V) yokluğunda boş örnek hazırlanmıştır. $\Delta(\Delta A)$ net tepkime hızı bu sabitlenmiş zamanda absorpsiyon değişimindeki farktan hesaplanmıştır. $(\Delta(\Delta A)=\Delta A_C-\Delta A_0)$ tüm çözeltiler absorpsiyon ölçümleri öncesi 30 dakika süreyle termostatlı su banyosunda $30 \pm 0,1^\circ C$ de ön ısıtmaya alınmıştır.

3.3. Deneysel Bulgular

Spektrofotometrik izleme için indikatör maddenin absorpsiyon maksimumu ve molar soğurum katsayısı bilinmelidir. Bu hem nitel (absorpsiyon spektrumu) hemde nicel (bir kalibrasyon fonksiyonu saptamak için soğurum katsayısı) 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 katsayısının indisi ϵ_{max} ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) maksimum absorpsiyon dalga boyunu (λ_{max}) gösterir. Bir oksazin türevi boyar madde olan 'Celestine Blue' aşağıdaki yapısal formüle sahiptir.



Celestine Blue (H₂In⁺Cl⁻ olarak)

F.A= 362,5 g/moL ve λ_{\max} =645 nm

Çok sayıda Π elektronları nedeni ile boyar madde görünür bölgede bir absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeni ile (1×10^{-6} - 1×10^{-4} M derişim aralığında $\epsilon_{\max} = 9336,82 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) çok küçük derişimleri bile gözlenebilir.

3.3.1. Reaktifler

Deneyler süresince çift distile su ve analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. $6,39 \times 10^{-4}$ M Celestine Blue çözeltisi 0,025g indikatör boyayı suda çözmek ve 100 ml'lik bir balon jodede seyreltmekle hazırlanmıştır. 0,1M potasyum bromat çözeltisi ise katı haldeki KBrO₃'den 8.36 g alındı ve saf suyla 500 ml seyreltilerek hazırlandı. Vanadyum (IV) stok standart çözelti, 1000 mg L⁻¹ 4.9680 g vanadil sülfatı (VOSO₄.5H₂O) 1 mL derişik HCl içeren 1000 mL saf suda çözmekle hazırlanmıştır. Vanadyum (V) stok standart çözelti ise 2.2966 g amonyum metavanadatı (NH₄VO₃) 1 mL derişik HCl içeren 1000 mL saf suda çözmekle hazırlanmıştır. 10 µg/ml V(V) çözeltisi ise stok NH₄VO₃ çözeltisinin suda seyreltilmesiyle hazırlandı. Ayrıca tampon çözelti (0,1M, pH=2) 0.1 M NaOH ve derişik H₃PO₄ çözeltilerini uygun oranlarda karıştırmak ve bir pH metrede izlemek suretiyle hazırlanmıştır. 0.1 M Na₂SO₄ inert elektrolit çözeltisi 100 ml'lik bir balon jodede katı sodyum sülfat tuzunu uygun miktarda alıp suda çözmek ve 100 ml'ye saf suyla tamamlanmakla hazırlanmıştır. % 2.50(w/v)'lik NaN₃ çözeltisi 2.50 g katı sodyum aziti bir miktar saf suda çözmek ve 100 mL'ye saf suyla seyreltmekle hazırlanmıştır. % 1.0(w/v)'lik KMnO₄ çözeltisi ise 1 g katı KMnO₄'ü bir miktar saf suda çözmek ve 100 mL'ye saf suyla seyreltmekle 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 çözümlü formdaki tuzlarını (Na-EDTA, NaF ve Üre gibi) 100 mL’de saf suda çözmekle ya da stok çözeltilerden (%30’luk H₂O₂) uygun oranda seyreltmekle hazırlanmıştır.

Tüm cam malzemeler önce deterjanla yıkanmış ve şebeke suyuyla durulanmış daha sonra ise seyreltik HNO₃ (%2, v/v) çözeltilisine sokulmuş ve saf suyla durulanıp kurutulmuştur.

3.3.2. Enstrümantasyon

Bu çalışmada, absorbans ölçümleri için 1.0 cm’lik kuvars hücre ile donatılmış UV-Visible 1601PC spektrofotometre 190-1100 nm dalga boyu aralığında ± 0.2 nm dalga boyu doğruluğu ve 2 nm bant genişliğine sahiptir. Absorbans ölçümleri için bu aygıtta TCC-140A marka sıcaklık kontrollü hücre tutucu bağlanmıştır. Tepkime ortamının sıcaklığını ± 0.1 °C doğrulukla kontrol etmek için Grant LTG-6g model bir termostatlı su banyosu (-20 ve 100°C aralığında çalışan) kullanılmıştır. Tepkime zamanını kaydetmek içinde bir kronometreden yararlanılmıştır.

3.3.3. Kinetik Tuz Etkisinin Araştırılması

İyonik kuvvet (μ) genellikle kimyasal tepkime hızı üzerinde birincil ve ikincil tuz etkisi olarak bilinen iki tür etki yapar.

Birincil tuz etkisi, hız belirleyici basamakta yer alan farklı tepken türlerine bağlıdır. Aynı yüklü iki iyon arasındaki tepkimeler genellikle artan iyonik kuvvetle hızlanır. Çünkü iyonik aktiflenmiş kompleks daha yoğun iyonik ortamda daha çok etkilenir.

İkincil tuz etkisi ise, hız belirleyici basamak öncesi asit – baz dengeleri üzerine tuz etkisini ifade eder.

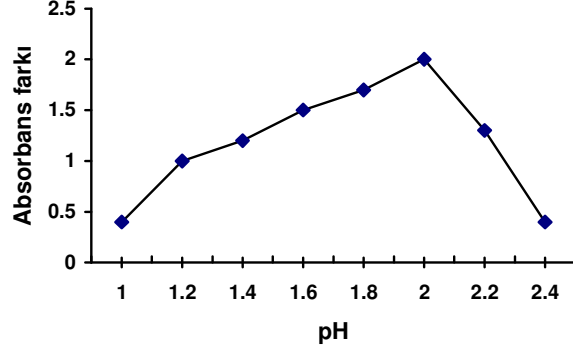
3.3.4. Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi

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 sıfırıncı-derece olmalıdır. Derişimdeki küçük dalgalanmaların başlangıç hızı üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığı koşullar istenir. Bu koşullar aynı zamanda, başlangıç hızı analite göre birinci dereceden ($\Delta(\Delta A)=k_c[V(V)]$) olacak biçimde seçilmelidir. Kinetik optimizasyon verileri en az üç kez tekrarlanmıştır.

Katalitik tepkime hızına pH, tepken derişimi/derişimleri, tepkime zamanı, sıcaklık, iyonik şiddetin etkisi ve katalizör derişimi incelenmiştir. Tepkime hızı-derişim grafiklerinde literatürdeki geleneğe uygun olarak katılan tepken veya inert tuzun hacmi dikkate alınmıştır.

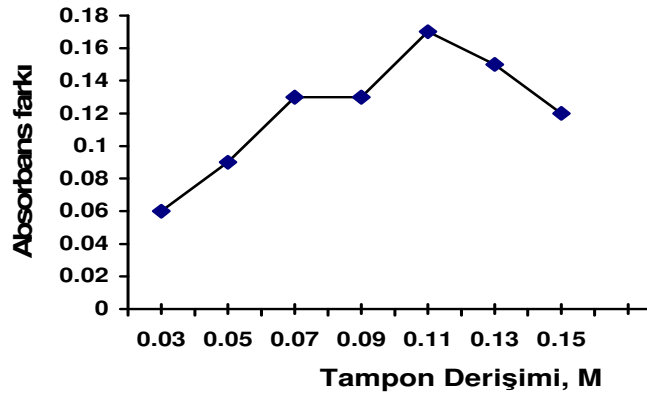
Duyarlılık ($\Delta(\Delta A)$) ve kısa analiz süresini bağdaştırmak için katalitik vanadyum tayininde tepkimenin başladığı andan itibaren ilk $t=3$ dakikalık süre için sabitlenmiş zaman yöntemi seçilmiştir.

3.3.4.1. pH Optimizasyonu



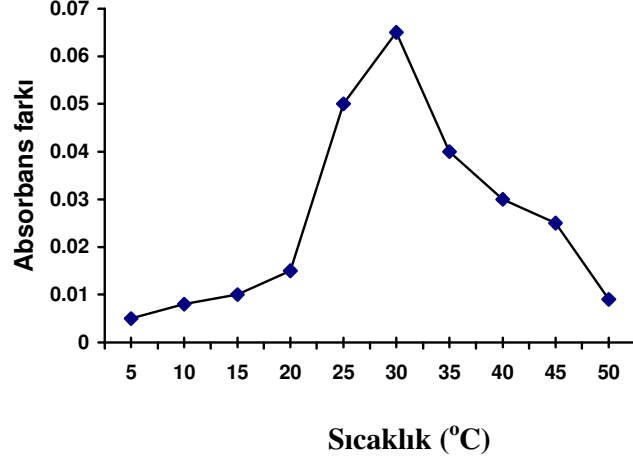
Şekil 3.1. Analitik Sinyale pH Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına pH etkisi 30°C’de diğer değişkenler sabit tutulmak suretiyle (10ml’lik hacim itibariyle $[CB^+] = 6.39 \cdot 10^{-5}$ M, 1ml 10 $\mu\text{g/mL}$ V (V) ve 1.25 ml 0.1 M BrO_3^-) pH; 1.0 ile 2.4 arasında değiştirilerek incelendi. Kinetik katalitik V(V) belirlenmesi için pH =2.0 (fosfat tampon çözeltisi ve 0.1M Na_2SO_4 varlığında) optimum olarak bulundu. pH ile duyarlılık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Ayrıca 0.03-0.150M varlığında tampon derişiminin analitik sinyale etkisi araştırılmıştır. Ve maksimum sinyal veren derişim olarak 0.11M bulunmuştur. Analitik sinyale tampon derişiminin etkisi ise Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Analitik Sinyale Tampon Derişiminin Etkisi

3.3.4.2. Sıcaklık Optimizasyonu

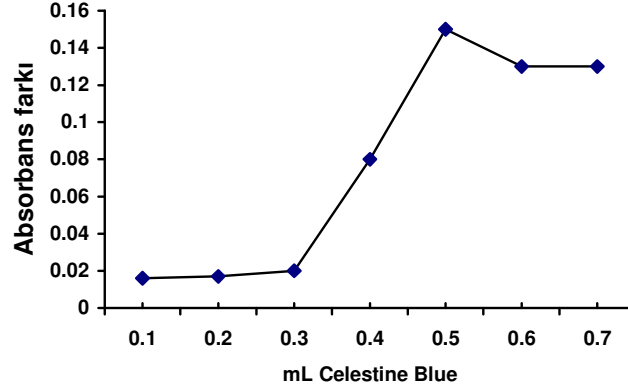


Şekil 3.3. Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş

Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sıcaklığın etkisi diğer değişkenler sabit tutulup (10ml'lik hacim itibariyle $[CB^+]=6.39 \cdot 10^{-5}$ M, 1ml 10 μ g/ml V(V) ve 1.25ml 0,1M BrO_3^- ve pH=2) ve sıcaklık 5°C ile 50°C arasında 5°C'lik aralıklarla değiştirilerek incelenmiştir. Sıcaklık ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Optimum sıcaklık 30°C seçilmiştir. Bu sıcaklığa kadar hem katalizlenmiş hem de katalizlenmemiş tepkime hızlarında anormal değişim gözlenmiştir. Bu tepkime hızlarındaki dalgalanma nedeniyle duyarlılıkta küçük bir azalan artan eğilim V(V) belirlenmesini bozacak yönde gerçekleşmiştir.

3.3.4.3. İndikatör Derişimin Optimizasyonu

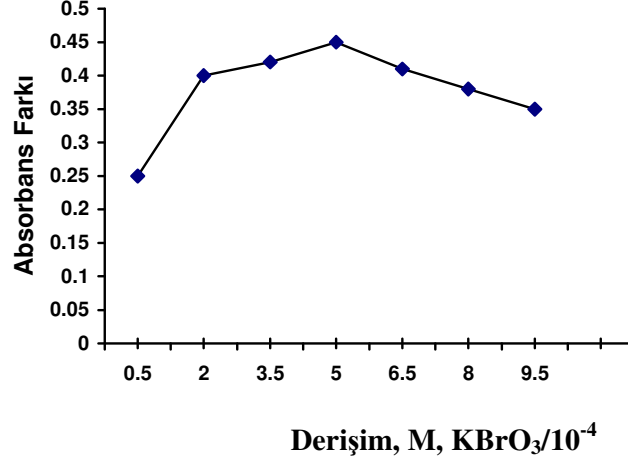


Şekil 3.4. Analitik Sinyale Celestine Blue Derişiminin Etkisi

İndikatör derişiminin etkisi, diğerk değişkenler sabit tutulup (30°C, 0.10M pH=2.0 tamponu, 1ml 10µg/ml V(V) ve 1.25ml 0,1M BrO₃⁻ indikatör derişimi değiştirilerek (0.2-2,0 ml %0.025(w/v) CB⁺ katılarak (1.38x10⁻⁵-1.38x10⁻⁴ M derişim aralığına karşılık gelmektedir.)) incelenmiştir.

Boyanın molar soğurganlığı yüksek olduğundan doğrusal çalışma aralığı dardır. Maksimum duyarlılık veren indikatör derişimi olarak 6.39x10⁻⁵M [CB⁺] (1ml %0.025 (w/v) CB⁺) optimum derişim olarak dikkate alınmıştır. Optimum CB⁺ derişimi yüksek duyarlılık ve daha geniş bir dinamik lineer kalibrasyon eğrisi elde edebilecek biçimde seçilmiştir.

3.3.4.4. KBrO₃ Derişiminin Optimizasyonu

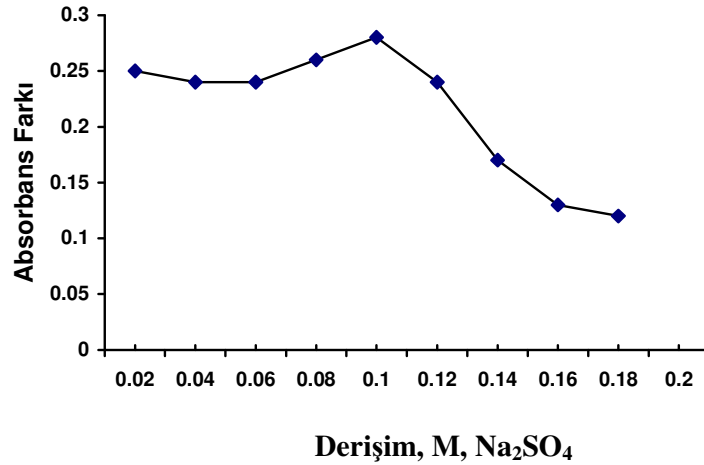


Şekil 3.5. Analitik Sinyale KBrO₃ Derişiminin Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına KBrO₃ derişimin etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10ml'lik hacim itibariyle alınarak, 30°C sıcaklık , [CB⁺]=6.39x10⁻⁵ M 0.10M pH=2.0 tamponu, 1ml 10 µg/ml V(V)) KBrO₃ derişimi 1.00x10⁻⁴ ile 8.00x10⁻⁴ M arasında düzenli artan derişim aralığında değiştirilerek incelenmiştir. KBrO₃ derişimi ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Optimum derişim olarak maksimum duyarlılık veren 5,00x10⁻⁴ M KBrO₃ seçilmiştir.

3.3.4.5. İyonik Şiddetin Etkisi

Tepkime hızına iyonik kuvvetin etkisi de araştırılmıştır. Örnek çözeltinin iyonik kuvveti farklı derişimlerde Na_2SO_4 çözeltisi kullanarak ayarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Daha düşük iyonik kuvvette daha iyi bir katalitik sinyalin alınabileceği gözükmektedir. Bu yüzden de daha ileri çalışmalar için analitik test çözeltisine hiçbir tuz ilavesinin yapılmaması öngörülebilir. Gerçek örneklerdeki V(V) iyonunu analiz etmek için, analit- matriks etkileşimden ileri gelen hatanın önüne geçmek amacıyla standart ekleme yöntemi önerilebilir.



Şekil 3.6. Optimum Koşullar Altında Tepkime Hızına Ortamın İyonik Şiddetinin Etkisi

3.3.4.6. Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı

Kalibrasyon grafiği seçilen optimum çalışma koşulları altında elde edilmiş $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$ de sabitlenmiş zaman yöntemi indikatör tepkimenin başlamasından sonra ilk $t=0.5-3$ dakikalık zaman aralığında absorbansdaki değişime uygulanmıştır. Ölçümler duyarlılık, tepkime zamanı ve en iyi regresyonu sağlayacak biçimde tepkimenin başlamasından sonra ilk 3 dakikalık süre için yapılmıştır. Seçilen optimum koşullar altında ($[\text{CB}^+] = 6.39 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{BrO}_3^-] = 5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, 0.1 M $\text{pH}=2$ fosfat tamponu ve sıcaklık 30°C) $0.025-1 \text{ } \mu\text{g/ml}$ V (V) derişim aralığında aşağıdaki regresyon eşitliği elde edilir.

$$\Delta(\Delta A)=0.021+6.75C_{V(V)}$$

(N=5 ölçüm sayısı, $r^2=0,9858$)

Burada $C_{V(V)}$, katalizör olarak kullanılan (V(V)) $\mu\text{g/ml}$ olarak derişimidir. Geliştirilen kinetik yöntemin seçme sınırı $0.0091 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 3.1, optimum koşullar altında geliştirilen kinetik-katalitik yöntemin doğruluğu ve kesinliği gösterir. 4, 16, 40 ve 160 ng/ml V (V) lik standart V (V) derişimlerinin 5 tekrarlanır belirlenmesi için bağıl standart sapması sırayla %2,3, %1,6,%1,5 ve % 0,3 idi.

Çizelge 3.1. Katalitik Etkiye Dayanan Kinetik Yöntemin Doğruluğu ve Kesinliği

Eklenen V (V) (ng/mL)	Bulunan V (V) (ng/mL)	%BSS (N=5)	% Bağıl Hata (N=5)
4	4,2	2,3	3,7
16	16,4	1,6	2,7
40	40,2	1,5	0,6
160	160,2	0,3	0,2

3.3.4.7. Girişim Çalışması

$8\mu\text{g V(V)/10 mL}$ 'nin katalitik etkiye dayalı kinetik spektrofotometrik belirlenmesinde fazla sayıda anyonik ve katyonik girişimci iyonun indikatör tepkimeye etkisi araştırılmıştır. Girişim çalışması için kriter olarak [26] vanadyum için beklenen analitik sinyalden $\pm \%5.0$ sinyal sapması veren bir absorbands değeri, $\Delta(\Delta A)$ olarak dikkate alınmıştır. Optimal koşullarda $0.8 \mu\text{gV(V)/mL}$ 'nin katalitik belirlenmesine olan girişim etkileri ayrı ayrı birbirinden bağımsız olarak [Girişimci iyon]/[V(V)] derişim oranlarında incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.2'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Optimal Koşullarda Girişim Yapan Bazı Girişimci İyonların
8µg/10mL V(V)'nin Katalitik Belirlenmesine Etkisi

Girişimci Tür	Tolerans sınırı, ([Girişimci iyon]/[V(V)])
K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg(II), Sr(II), Ba(II), Ca(II), Cd(II), Ni(II)	3500–5000
F ⁻ , Cl ⁻ , CN ⁻ , EDTA, CH ₃ COO ⁻ , ClO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	1000–2000
Ftalat, Oksalat, Tartarat, Üre	750–1000
Mo(VI), W(VI), Al(III) ^a , Ni(II) ^b , Zn(II) ^b , Fe(III) ^a , Mn(II) ^b	500–750
Cr(III) ^b , Br ⁻ , Ag(I)	300–350
I ⁻ , Hg(II) ^b , Bi(III) ^b , Cd(II) ^b , Sitrata	200–300
Cr(III) ^b , Al(III), V(IV), Ce(III), Pb(II)	35–50
Ce(IV)	20
Fe(II) ^c ve Cr(VI) ^c	5
^d NO ₂ ⁻	2.5
Askorbik asit	1.25

^aÇözelti ortamına 1.0 ml %1.0 (w/v)'lik NaF eklendiğinde gözlenen tolerans oranlarıdır.

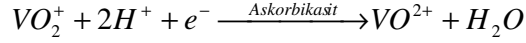
^bÇözelti ortamına 1.0 mL %0.1(w/v)'lik EDTA eklendiğinde gözlenen tolerans oranlarıdır.

^cÇözelti ortamına 1.0 mL 1 mg/L Üre eklendiğinde gözlenen tolerans oranıdır.

^dÇözelti ortamına 1.0 mL 0.05 M H₂O₂ eklendiğinde gözlenen tolerans oranıdır.

Kinetik spektrofotometrik dedeksiyonla birleştirilen katalitik yöntemin pek çok anyonik ve katyonik girişimci türe karşı bağıl olarak yüksek oranlarda seçici davrandığı öngörülebilir. Sonuçlardan oksalat, tartarat ve sitrata gibi metal iyonlarını

kompleksleştirici anyonların özellikle yüksek derişimlerde kısmen de olsa pozitif girişim yaptığını, askorbik asitin ise asidik ortamda indirgen özelliği nedeniyle negatif etkiye yol açarak indikatör tepkimeyi bozduğunu söyleyebiliriz.



Yukardaki tepkime gereğince, askorbik asitin V(V) katalizörü olarak vanadyumun indikatör tepkimeye katalitik etkisini negatif yönde azaltacağı açıktır. Asidik ortamda 2.5:1 derişim oranında nitritte, NO₂⁻ vanadyumun katalitik etkisini bozmaktadır. Bu bozucu etkinin asidik ortamda nitritin indikatör tepkimeye katalitik etkisinin olduğuna inanılmaktadır. Bu girişimci türün etkisi ortama 1 mL 1 mg/L üre ilavesiyle 200:1 bastırılmıştır. Sonuçlardan az sayıda metal katyonunda vanadyumun katalitik belirlenmesine girişim yaptığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, Fe(II) ve Cr(VI) iyonlarının girişimlerinden asidik ortamda H₂O₂ ile ön işlemden geçirmek suretiyle kaçınılmıştır. Bu ortamda Fe(II) iyonları Fe(III) iyonlarına yükseltgenmiş, Cr(VI) iyonları ise serbest Cr(III) iyonlarına indirgenmiştir. İncelenen diğer girişimci katyonlardan Fe(III) ve Al(III) iyonlarının etkisi maskeleyici reaktif olarak 1.0 mL %1.0 (w/v)'lik NaF kullanımıyla bastırılmıştır. Zn(II), Hg(II), Bi(III), Mn(II), Cd(II), Cr(III), Cu(II) ve Co(II) iyonlarının girişim etkileri de araştırılmış ve olası şiddetli girişim etkileri ortama 1.0 mL %0.1(w/v) EDTA ilavesiyle büyük oranda elimine edilmiştir.

3.3.4.8. Analitik Uygulamaları

3.3.4.8.1. Yapay Olarak Hazırlanan Karışımlardaki Vanadyumun, V(V)

Belirlenmesi

Katalitik tür olarak V(V) ve bilinen derişimlerde girişimci iyon içeren farklı matriks bileşimlerde hazırlanan birkaç yapay karışım önerilen kinetik spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Bu matriks yapılı sistemlerde vanadyumun katalitik etkiye dayalı belirlenen sonuçları Çizelge 3.3'de ayrıntılı olarak verilmektedir. Karışımlarda özellikle sitrat kullanılmasının nedeni hem bir matriks bileşeni olarak analitik sisteme dahil etmek hem de potansiyel girişimci metal katyonlarının etkisini kompleksleşme yoluyla gerikazınımaya olan etkisini bastırmak ve dengelemektir. Sonuçlardan bu matriks bileşeninin katalitik etkiye

dasyanan indikatör tepkime sisteminde belli girişimciler varlığında analitik sinyali kararlılaştırdığı ve koruduğuda belitilebilir.

Çizelge 3.3. Bazı Yapay Karışımlarda Geliştirilen Kinetik Spektrofotometrik Yöntemle Vanadyumun Belirlenmesi

Örnek	Karışımın bileşimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Vanadyum, V(V) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		
		Eklene n	Buluna n^a	Gerikazanım $\pm\text{SS}^b$ (%)
1	V(V)	0.50	0.49	98 \pm 0.20
		0.80	0.80	100 \pm 0.03
2	V(V)+Zn (25)+Cd (25)+Ca(25)+Sitrat(100)	0.50	0.51	102 \pm 0.25
		0.80	0.82	102.5 \pm 0.40
3	V(V)+Zn(25)+Cd(25)+Ca(25)+ Sitrat (100)+ Mn(25)-NO ₃ ⁻ (50)	0.50	0.52	104 \pm 0.50
		0.80	0.83	103.75 \pm 0.35
4	V(V)+Zn(25)+Cd(25)+Ca(25)+Sitrat (100)+Mn(25)+NO ₃ ⁻ (50)+NH ₄ ⁺ (25)+Cr(25)	0.50	0.54	108 \pm 0.70
		0.80	0.84	105 \pm 0.50
5	V(V)+Zn(25)+Cd(25)+Ca(25)+Sitrat (100)+Mn(25)+NO ₃ ⁻ (50)+NH ₄ ⁺ (25)+Cr(25)+Co(25)+K ⁺ (25)	0.50	0.55	110 \pm 1.50
		0.80	0.86	107.5 \pm 1.30

^aHer bir örnek karışımın üç tekrarlı analizinin ortalama değeridir.

^bÜç tekrarlı analiz sonucundan kalibrasyon aracılığıyla bulunan geri kazanım ve bunların standart sapma sonuçlarıdır.

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

10 mL'lik bir dizi tüpe belli derişim oranlarında hazırlanan (tercihen 1:1, 1:5, 1:10 ve 1:15) V(IV) ve V(V)'den oluşan karışımların belli kısımları (1-2 mL) alınmış ve V(IV)'ü yükseltgemek için 1-3 mL %1.0(w/v)'lik KMnO_4 ilave edilmiştir. Karışımlara 5 mL damıtık su ilave edilmiş ve 10-15 dakika ara ara karştırmak ve çalkalamak suretiyle buhar banyosunda ısıtılmış ve daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra bu karışıma taze olarak hazırlanmış 3-4 damla sodyum azit çözeltisi (%2.50 (w/v) NaN_3) eklenmiş ve 2-3 mL su ilavesiyle tekrar ısıtılmıştır. Sodyum azitin fazlasını uzaklaştırmak için 5-10 dakika daha ısıtmaya devam edilmiş ve sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Tepkime karışımı 10 mL'lik plastik veya cam tüpe aktarılmış ve buna optimum koşullarda belirtilen hacim oranlarında sırasıyla H_3PO_4 , indikatör boya reaktifi ve bromat ilave edilmiş ve çift destile suyla çizgiye kadar tamamlanmıştır. Daha sonra bu karışımdan 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(V)) boşuna karşı ölçülmüş ve kalibrasyon grafiği yardımıyla hesaplanmıştır.

Yukarıda hazırlanan karışımın (V(IV)+V(V)) ikinci bir kısmı tekrar 25 mL'lik bir behere alınmış, buna 1 mL %0.01(w/v)'lik sitrik asit veya V(IV)'ü maskelemek için tercihli olarak aynı derişimde tartarik asit ilave edilmiş ve seyreltik NH_3 çözeltisi ile nötrleştirilmiştir. Beher içeriği 10 mL'lik bir plastik ölçüm tüpüne aktarılmış ve sonra önerilen kinetik yöntemle göre optimum koşullarda belirtilen asit (H_3PO_4) miktarından bir miktar fazla asit ilave etmek koşuluyla adım adım diğer reaktifler ilave edilmiş ve çift destile suyla tamamlanmış ve daha önce ifade edildiği gibi analit boşuna karşı absorbans değişimi izlenmiştir. Vanadyum derişimi kalibrasyon grafiği yardımıyla $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç karışımda orijinal olarak mevcut +5 yükseltgenme basamağındaki vanadyumun (V(V) olarak) derişimini verir. Bu değer, karışımda bulunan +4 yükseltgenme basamağındaki vanadyumu (V(IV) olarak) bulabilmek için toplam vanadyumun değerinde

çıkarılmıştır. Sonuçların oldukça tekrarlanır ve yüksek sistematik hata içermeyecek biçimde doğru olduğu bulunmuştur. Literatürde [Yatsimirskii, 1966]

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 türlendirme sonuçları Çizelge.3.4'de daha ayrıntılı biçimde sunulmaktadır.

Çizelge 3.4. Optimum Koşullarda Geliştirilen Kinetik Yöntemle Hazırlanan İkili Karışımlarda Mevcut Vanadyum Türlerinin Birbiri Yanında Belirlenmesi ve Türlendirilmesi

Örnek No	V(V):V(IV) oranı	Eklenen V ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		Bulunan V ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		Hata ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	
		V(V)	V(IV)	V(V)	V(IV)	V(V)	V(IV)
1	1:1	1.0	1.0	0.99	0.98	0.01	0.02
2	1:1	1.0	1.0	0.98	0.99	0.02	0.01
3	1:1	1.0	1.0	0.99	0.97	0.01	0.03
Ortalama hata: V(V)= ± 0.013 ; V(IV)= ± 0.020 Standart sapma: V(V)= ± 0.005 ; V(IV)= ± 0.008							
1	1:5	1.0	5.0	0.97	4.98	0.03	0.02
2	1:5	1.0	5.0	0.96	4.96	0.04	0.04
3	1:5	1.0	5.0	0.95	4.95	0.05	0.05
Ortalama hata: V(V)= ± 0.04 ; V(IV)= ± 0.037 Standart sapma: V(V)= ± 0.006 ; V(IV)= ± 0.011							
1	1:10	1.0	10	0.98	9.95	0.02	0.05
2	1:10	1.0	10	0.97	9.94	0.03	0.06
3	1:10	1.0	10	0.94	9.92	0.06	0.08
Ortalama hata: V(V)= ± 0.037 ; V(IV)= ± 0.063 Standart sapma: V(V)= ± 0.007 ; V(IV)= ± 0.021							
1	1:15	1.0	15	0.96	14.89	0.04	0.11
2	1:15	1.0	15	0.94	14.88	0.06	0.12
3	1:15	1.0	15	0.95	14.91	0.05	0.09
Ortalama hata: V(V)= ± 0.05 ; V(IV)= ± 0.107 Standart sapma: V(V)= ± 0.009 ; V(IV)= ± 0.035							

3.3.4.8.3. Musluk Suyu ve Şişelenmiş Bazı Doğal Kaynak Suyu

Örneklerinde Önerilen Kinetik Spektrofotometrik Yöntemle Vanadyum, V(V) Belirlenmesi

Her bir su örneği (ön filtrasyondan geçirilmiş, 1L) çeker ocak altında 1mL derişik H₂SO₄ ve 5 mL derişik HNO₃ karışımıyla yaklaşık kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve daha sonra olası tuz çökeleklerini çözünürleştirmek için 10 mL çift destile suyla tekrar ısıtılmıştır. Çözelti daha sonra soğutulmuş ve 1-2 ml % 0.01(w/v) tartarat çözeltisi varlığında seyreltik NH₃ çözeltisi ile nötrleştirilmiştir. Açığa çökan çözelti daha sonra 25 ml'lik bir behere aktarılmış ve çift destile suyla çizgiye kadar tamamlanmıştır. Bu ön deriştirilen su örneklerinin 1 mL'lik kısmı pipetle aracılığıyla 10 ml'lik örnekleme tüplerine alınmış ve vanadyum içerikleri maskeleyici reaktif olarak NaF (0.1 ml %1.0 (w/v)), EDTA (1.0 ml %0.1(w/v)) ve üre (0.5 ml 1 mg/L) varlığında önerilen kinetik spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir. Bu örnekler için kalibrasyon ve standart ekleme yöntemlerini kullanmak suretiyle elde edilen analitik sonuçlar Çizelge 3.5'de verilmekte ve her iki yöntemle bulunan sonuçların birbiriyle iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.5. Musluk Suyu ve Bazı Şişelenmiş Doğal Mineral Su Örneklerinde Önerilen Kinetik Yöntemle Vanadyum Belirlenmesi

Örnek	Seyrelme oranı	^a Örnekteki V(V) derişimi (µg mL ⁻¹)	
		Kalibrasyon yöntemi	Standart ekleme yöntemi
Musluk suyu	1/2	0.17±0.01	0.18±0.01
Şişelenmiş Doğal Mineral Su Örnekleri			
1	1/5	0.12±0.01	0.13±0.01
2	1/5	0.14±0.02	0.17±0.01
3	1/5	0.16±0.01	0.18±0.02

^aÜç tekrarlı ölçümün ortalama değeri ve bunların standart sapma değerleridir.

3.3.4.8.4. 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 3.6). Tepkimeler uygun bir tepkime zamanı sonrası 180–780 nm dalgaboyu aralığında (UV-Görünür bölge) soğurucu tepkime ürününü spektrofotometrik olarak izlemekle ya da sabitlenmiş-zaman yönteminde olduğu gibi indikatörün absorbansındaki azalma hızını ölçmek suretiyle izlenmektedir. Oksalat, sitrat, tartarat iyonları ve Tiron gibi farklı asitler etkin aktivatör olarak davranarak duyarlılıkta ve seçicilikte iyileşmeye izin vermektedirler. Girişimci metal iyonları, özellikle de Fe ve Cu'nun girişim etkisi NaF, EDTA ve 1,10-fenantrolin ile elimine edilmiştir. Hatta bazı durumlarda Fe(III) iyonlarının dedeksiyon öncesi ayrılması gerekli olmuştur. Nitritten ileri gelen pozitif girişimlerin ana indikatör tepkimeye katalitik etkisine bağlanmış ve bunun girişimi amidosülfürik asit ve üre bastırılmıştır. Safavi ve ark. [40]'ına göre, Anilin blue'nun bromatla yükseltgenmesine dayan yöntem aşırı vanadyum (250 mg L⁻¹V(V)) varlığında bile V(IV)'ün belirlenmesi için çok seçicidir. Reaktif ekleme sırasında 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 [Wei,2003]. Thionine'in askorbik asitle indirgenmesine inhibitör etkisine dayanan vanadyumun V(V) olarak kinetik spektrofotometrik belirlenmesi Pourreza ve Mousavi [Yatsimirskii, 1966]

tarafından önerilmiştir. Tepkime hızı belli bir sabitlenmiş zaman sonrası 598 nm'de Thionine'in absorbansındaki azalmayı ölçmek suretiyle izlenmiş ve 6 µg L⁻¹'lik bir seçme sınırı elde edilmiştir.

Çizelge 3.6. Vanadyumun Katalitik Belirlenmesi İçin Kullanılmış

Spektrofotometrik Yöntemler ve Bunların Geliştirilen Kinetik Yöntemle

Karşılaştırılması

İndikatör tepkime	Aktivatör	Dinamik Derişim aralığı $\mu\text{g mL}^{-1}$	Seçme Sınırı $\mu\text{g mL}^{-1}$	% BSS	Girişimler (Maskelenmesi veya giderilmesi)	Kaynaklar
Metil oranj + BrO_3^-	Sitrik asit	2.5-300	0.8	2.0	Fe^{3+} (NaF ile), As^{3+} , Hg^{2+} (EDTA ile)	1
Metol + HBA + BrO_3^-	Tartarat	0-0.75	0.1	1.1	0.1 mgL^{-1} 'in üzerinde Fe^{3+} girişimi	2
4-Metilaminofenol + phloroglukinol + BrO_3^-	Sitrik asit	0-8.0	0.008	1.8	Fe^{3+} (ayırma)	3
1,8-Diaminnaftalen + BrO_3^-	Tiron	0.05-50	0.0088		Cu^{2+} (EDTA ile), Fe^{3+} (NAF ile), 5 mg L^{-1} 'in üzerinde bunların ayrılması	4
Nile blue + BrO_3^-	H_2SO_4	4-520	3	3.0	10^4 kat aşırısı durumunda yaygın pek çok metal girişimci	5
Aniline blue + BrO_3^-	Sitrik asit	5-1200	0.002	3.0	NO_2^- ve $\text{I}(\text{Ag}^+$ ile)	6
Gallik asit + $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	H_3PO_4	4.1-33.3	1	4-8	Cl^- (ön ısıtma-kurutma ile)	7
Difenilamin + H_2O_2	Formik asit	400-4000	4	0.5	Fe^{3+} (Ayırma ile)	8
Celestine blue + BrO_3^-	H_3PO_4 ortamında Sitrik asit	0.025-1	0.0091	0.76-3.68	Fe^{3+} ve Al^{3+} (NAF ile), NO_2^- (Üre ile), Fe^{2+} ve CrO_4^{2-} (H_2O_2 ile), Hg^{2+} , Cd^{2+} ve diğer ciddi metalik girişimciler (EDTA ile)	Mevcut çalışma

(1-Wang,199 /2-Wei,2003 /3-Yatsimirskii,1966/ 4-Yatsimirskii,1966/5-Zatta,2003

6- Ahmed,1999 /7-Balaji,1998 /8-Sikalos,2000)

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(V)'in belirlenmesine yöneliktir ve V(IV)'den ileri gelen girişimi dikkate almamaktadır. Literatürde mevcut yöntemlerden sadece bir kısmı [Nakano,1997; Mottola,1975; Wang,1995 ;Wei,2003], özellikle bu yöntemler bir ayırma-önderiştirme tekniğiyle birleştirildiğinde V(V) ve V(IV)'ün eşanlı belirlenmesine izin vermektedir. Her bir türün ön ayrılmasını ve daha sonra bunların doğrudan belirlenmesine olanak sağlayan analitik yöntemler, dedeksiyon öncesi minimum miktarda örneğin ön işlenmesine gereksinim nedeniyle tercih edilmektedir. Zaman alıcı örneğin analize hazırlanması adımı vanadyum türlerinin dağılımını önemli oranda etkileyebildiği için özellikle dedeksiyon öncesi ön işlem adımı son derece önemlidir. Bu bağlamda, geliştirilen kinetik yöntemin maskeleyici reaktif olarak sitrat ya da tartarat varlığında belli derişim oranında V(IV) yanında V(V)'in doğrudan analizine olanak sağladığını söyleyebiliriz. Vanadyumun katalitik etkiye dayanan kinetik spektrofotometrik belirlenmesi için oksazin grubu bazik bir boya olan Celestine Blue'nun H₃PO₄ ortamında bromatla yeni bir indikatör tepkimesi sunulmaktadır. Vanadyumun katalitik aktivitesi özellikle doğal kaynak suları ve musluk suları gibi basit matriks yapıllı sistemlerde aktivatör olarak sitrat varlığında büyük oranda iyileşmektedir. Önerilen kinetik yöntemle, herhangi bir ön ayırma ve ön deriştirme adımına gereksinim kalmaksızın 0,0091 µg mL⁻¹ kadar düşük düzeylerde vanadyumu, V(V) belirlemek mümkündür. Girişimci iyonların etkisi maskeleyici ajan olarak katalitik tepkime ortamına düşük derişimlerde NaF, EDTA, H₂O₂ ve üreyi eklemekle bağıll olarak bastırılmıştır. Örnek çözeltilerine bu maskeleyici ajanların çözeltilerinin eklenmesi Fe(II), Cr(VI), Fe(III), Al(III) ve özellikle V(IV) varlığında V(V)'in oldukça seçici belirlenmesine izin vermektedir. Musluk suyu ve şişelenmiş mineral kaynak suları gibi doğal su örneklerinde çözülmüş vanadyumun, V(V) belirlenmesi önerilen kinetik yöntemle başarılı biçimde gerçekleştirilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aceto, M., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanini, C, 1998,** Anal. Chim. Acta 375, s. 299.
- Aldrich Chemical Catalogue, 1992** Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, USA, s.298.
- Beklemishev, M. K., Stoyan, T. A., Dolmanöva, I. F., 1997,** Analyst 122, s. 1161.
- Boevski, L, Daskalova, N., Abezov, I., 2000,** Spictrochim. ActaPart, B. 55, s. 1643.
- Chiswell, B., Rauchle, G., Pascoe, M.,1990,** Talanta 37, s. 237
- Conde, J.E. and Sanz M., Alaejos, 1997,** Manganese Concentrations in Natural and Environmental Waters, Chem. Revv., 97, s. 435.
- Crouch, S.R., Cullen, T.F., Scheeline, A. and Kirkor, E.S., 1998,** Kinetic Determinations and Some Other Kinetic Aspects of Analytical Chemistry, Anal. Chem.,70, s. 53-106.
- Doğutan, M., Filik, H., Apak, R., 2003,** Anal. Chim. Acta 485, s. 205.
- 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.
- Filipe, O. M. S., Brett, C. M. A., 2003** Talanta 61, s. 645.
- Gerber, G.B., Leonard, A., Hanstan, P., 2002,** Crit. Rev. Oncol. Hemat, 42, s. 25.
- Garcia-Ochoa, F., Romero, A., Santos, V.E., Rodroquez, C, 1993,** Studies of the Use of the Differential Method in the Determination of Kinetic Models for Complex Reactions, Int. Chem. Eng., 33(4), s. 634-648.
- Ko,S., Aoki, T., Kawabata, Y., Takada, J., Katavama, Y.J., 2003,** Radioanal. Nucl. Chem. 258, s. 7.
- Kawashima, T., Teshima, M., Nakano, S., 2000,** Catalytic kinetic, determinations: nonenzymatic, in: R. A. Meyers (Ed.) Encyclopedia of Analytical Chemistry Applications, Theory and Instrumentation, vol. 12, John Wiley & Sons, Chichester, p.1034. s. 123
- Liu,R., Zhang, A., Liu,D., Wang,S., 1995,** Analyst 120, s. 1195.

- Lillie, R. D., 1992**, Conn's Biological Stains Williams & Wilkins, Baltimore, MD. U.S.A, s.142.
- Mutaftchiev, K. I., 2001**, Micchim Ağta 136, s. 79.
- Mutaftchiev, K.L., 2006**, Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, 12, s. 1-2.
- Mottola, H.A. and Pardue, H.L., 1975**, Critical Review, Anal.Chem., 4, s. 229-245.
- Mottola, H.A., 1975**, Catalytic and Differential Reaction Rate methods, CRC Critical Review. Anal.Chem.,4,s.229-245.
- Muller, H., 1982**, Catalytic Methods, CRC Critical Reviewv, Anal.Chem., 13, s. 313-327.
- Marquez, M., Silva, M. and Perez-Bendito, D., 1991**, Automated Kinetic Determination of Mercury (ÎI) and its Application to Urine Samples, Microchem. J., 43, s. 229-236.
- Naidoo, E. B., Van Staden, J. F., Fresenius J. 2000**, Anal. Chem. 370, s. 776
- Nakano, S., Teshima, N., Kurihara, M., Kawashima, T., 2004**, Bunseki Kagaku 53, s. 255.
- Nakano, S, Ohta, A., Kavashima, T., 1985**, Microchim. Ağta 11, s. 273.
- Ouaddane, B., Martin, E., Bouhriet, A., Fischer, J.C., Wartel, M.,1997**, Marine Chem. 58. s. 189.
- Perez-Bendito, D., 1984**, Inorganic Differential Kinetic Analysis, Analyst, 109, s. 891-899.
- Perez-Bendito, D., 1990**, Approaches to Differential Reaction Rate Methods, Analyst, 115, s. 689-698.
- Perez-Bendito, D., and Manuel, S., 1996**, Recent Advances in Kinetometrics, Trends Anal. Chem., 15(6), s. 232-24
- Perez-Bendito, D., Silva, M., 1988**, Kinetic Methods in Analytical Chemistry, Ellis Honwood. Chichester,11, s. 4.
- Sarzanini, C, Abollino,0., Menstasti, E., 2001**, Anal. Chim. Ağta 435, s. 343.

- Saterlay, A.J., Foord, J.S., Compton, R. G., 1999**, Analyst 124, s. 1791
- Wanger, P.D., 1998**, Metabolism of Manganese in Humans, T.J.Trace Elem Exp. Med.,11, s. 227.
- World Health Organisation (WHO), 1996**, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneve. 2, s. 491.
- Wang, J., Lu, J., Talanta 1995**, 42, s. 331
- Wei, Q., Yan, I., Chang, G., Ou, Q., 2003**, Talanta 59, s. 253.
- Yatsimirskii, K. B., 1966**, Kinetic Methods of Analysis, Pergamon Press, Oxford, 23, s. 6-12
- Yatsimirskii, K.B., 1966**, Kinetic methods of Analysis, Oxford: Pergamon Press. 69, s. 125
- Zatta, P., Luechini, R., Van Rensburg, S.J., Taylor, A., Brain Res. Bull., 2003**, 62, s.15.
- Ahmed, A.L. ve Banoo, S., 1999**, Talanta, 48: 1085.
- Balaji, B.K., Saravanakumar, G., Murugesan, M. Ve Mishra, G., 1998**, Talanta 46: 1299.
- Sikalos, T. S., Arabatzis, Y.U., Prodromidis, M.I., Veltsistas, P.G. ve Karayannis, M.I., 2000**, Microchim. Acta, 135:197.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Aysel KARAKURT
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 08/12/1979
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140-Sivas
E-Posta Adresi	aysltmy@mynet.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Kongre Lisesi, 1998
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2004
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2009-

İş Tecrübesi

Ödüller, Teşvikler ve Üyelikler