



**İNDİKATÖR TEPKİME SİSTEMİ KULLANARAK  
ESER DÜZEYLERDE MANGANEZİN KATALİTİK  
KİNETİK – SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE  
BELİRLENMESİ**

**Osman ÇAYLAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**2008**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE**

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

Üye: Doç. Dr. M. SARIOĞLU CEBECİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

**ONAY**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

-----/-----/2008

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ**

**Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ**

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'nce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Bu tez çalışması, CÜBAP komisyonunun F-228 no'lu projesi kapsamında desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Manganın Biyolojik ve Tıbbi Önemi.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Kinetik Yöntemler.....	5
2.1.1 Kinetik Yöntemlerin Türleri.....	6
2.1.2 Tepkime Hızlarının Ölçümü.....	9
2.1.2.1. Yavaş Tepkimeler.....	9
2.1.2.2. Sıcaklığın Değiştirilmesi.....	10
2.1.2.3. Derişimlerin Değiştirilmesi.....	10
2.1.2.4. Çözücü veya İyonik Kuvvetin Değiştirilmesi.....	10
2.1.2.5. Hızlı Tepkimeler.....	11
2.2 Kinetik Yöntemlerin Matematiksel Temeli.....	12
2.2.1 Tek Bir Türün Derişiminin Belirlenmesi.....	13
2.2.1.1. Pseudo-Sıfıncı Dereceden Koşullar.....	13
2.2.1.2. Birinci-Dereceden ve Pseudo-Birinci Dereceden Koşullar.....	14
2.2.1.3. Katalitik-Tepkime Hızıyla İlgili Kavramlar.....	15
2.2.1.4 Enzimatik Yöntemler.....	17
2.2.2 Diferansiyel Tepkime-Hızı Yöntemleriyle İlgili Kavramlar.....	19
2.3 Aktivatörler ve İnhibitörler.....	24
2.4 Kinetik Analiz Yöntemlerinin Maksimum Duyarlılığı.....	25

2.5 Kinetik Analiz Yöntemlerinin Duyarlılığına Zeminin Etkisi ve Etkiyi Azaltma Yöntemleri.....	26
2.6 Deneysel Tepkime Hızı Ölçüm Yöntemleri.....	28
2.6.1. Tanjant Yöntemi .....	32
2.6.2. Sabitlenmiş - Zaman Yöntemi.....	35
2.6.3 Sabitlenmiş- Derişim Yöntemi.....	37
2.6.4 Standart Ekleme Yöntemi.....	39
2.6.5 İndüksiyon Peryodundan Derişim Tayini.....	41
2.6.6 Kinetometri.....	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1. Materyal.....	45
3.2. Genel Yöntem.....	47
3.3. Deneysel Bulgular.....	48
3.3.1. Reaktifler.....	49
3.3.2. Enstrümantasyon.....	49
3.3.3. Kinetik Tuz Etkisinin Araştırılması.....	49
3.3.4. Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi.....	49
3.3.4.1. pH Optimizasyonu.....	50
3.3.4.2. Sıcaklık Optimizasyonu.....	51
3.3.4.3. 1,10 Fenantrolin Derişiminin Optimizasyonu.....	52
3.3.4.4. KIO <sub>4</sub> Derişiminin Optimizasyonu .....	53
3.3.4.5. Gallocyanin Derişiminin Optimizasyonu .....	54
3.3.4.6. Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı.....	54
3.3.4.7. Girişim Çalışması .....	55
3.3.4.8. Yöntemin Analitik Uygulaması .....	57
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	58
5. KAYNAKLAR.....	59
6. ÖZGEÇMİŞ.....	61

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### İNDİKATÖR TEPKİME SİSTEMİ KULLANARAK ESER DÜZEYLERDE MANGANEZİN KATALİTİK KİNETİK – SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

OSMAN ÇAYLAK

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

Eser miktarlarda manganın belirlenmesi için basit ve duyarlı bir katalitik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. İndikatör tepkime  $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'lik sabit sıcaklık ve  $\lambda_{\text{max}} = 622 \text{ nm}$ 'de sabitlenmiş-zaman yöntemiyle absorbans değişimini ölçmek suretiyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Eser miktarlardaki manganın belirlenmesi için bir kinetik spektrofotometrik yöntem önerilmektedir.

Yöntem çok duyarlıdır ve  $0.025 \text{ ng/ml}$  Mn(II) kadar düşük bir seçme sınırına sahiptir. Ayrıca  $0.1\text{-}4 \text{ ng/ml}$ 'lik analitik çalışma aralığına sahiptir. Önerilen yöntemi kullanmak suretiyle herhangi bir ön ayırma yöntemine gereksinim kalmaksızın  $0.025 \text{ ng/ml}$  kadar düşük düzeylerde manganı belirlemek mümkündür.

Geliştirilen kinetik-katalitik yöntemin duyarlı, tekrarlanır, doğru ve göreceli olarak seçici olduğu bulunmuştur. Bu yöntemi kullanmakla elde edilen hızlılık, basitlik ve seçicilik önerilen yöntemin herhangi bir zenginleştirme adımı olmaksızın farmasötik önemi olan yapay örneklerdeki ve doğal kaplıca sularındaki manganın rutin analizine uygulanabileceğini göstermektedir. Önerilen yöntem basitliği, hızlılığı, ucuzluğu, seçme sınırı ve bağıl olarak yüksek seçiciliği (düşük girişim olasılığı) bakımından diğer kinetik-katalitik yöntemlerle karşılaştırılabilir boyuttadır.

**Anahtar Kelimeler:** Mangan, kinetik-katalitik yöntem, sabitlenmiş-zaman yöntemi, spektrofotometri, gallocyanin.

## SUMMARY

### GRADUTE THESIS

#### CATALYTIC-KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE, Mn(II) AT TRACE AMOUNTS BY USING A NEW INDICATOR REACTION SYSTEM

OSMAN ÇAYLAK

CUMHURİYET UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES, DEPARTMENT  
OF CHEMISTRY

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

A simple and sensitive catalytic-kinetic spectrophotometric method was developed for the determination of trace amount of manganese. The method is based on the catalytic effect of manganese(II) ion on the oxidation of galloycyanine by potassium periodate in presence of 1.10 phenantroline as activator. Indicator reaction was followed spectrophotometrically by measuring the absorbance change at  $\lambda_{\max}$  622 nm and constant temperature of 70 °C by fixed time method.

The method is very sensitive and have a quantitative detection limit of 0.025 ng.ml<sup>-1</sup>. Manganese can be determined in their concentration range of 0.1-4 ng.ml<sup>-1</sup> with a limit of 0.025ng.ml<sup>-1</sup> without any preconcentration and separation procedure by using the developed kinetic method.

It was found that developed catalytic-kinetic method is sensitive, precision, accurate and relatively selective. The rapidity, simplicity and selectivity obtained by using this kinetic method indicate that the recommended method will be able to apply into the rutin analysis of manganese ion in synthetic samples being pharmaceutical importance and natural spring waters without any preconcentration. The proposed method is at comparable levels with other catalytic-kinetic spectrophotometric methods in view of its simplicity, rapidity, cost, detection limit and relatively selectivity.

**Keywords:** Manganese, kinetic-catalytic method, fixed-time method, spectrophotometry, galloycyanine.



## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam, Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yine yüksek lisans eğitim süresince desteğini ve bilgisini esirgemeyen hocam, Prof. Dr. Mehmet AKÇAY'a teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen hocam, H.İbrahim ULUSOY'a müteşekkirim.

Arkadaşlarım Ömer SELVİ, Yunus KILIÇ, Tolga ORHANLI, Hakan YILDIZ, Sinan ELİGÜZEL, Zeki ÇAYCI, Emre ÖZLÜ, Özkan DALKILIÇ, Serhan MERAL, Ufuk KARAYEL, Ayhan ÜNGÖRDÜ ve Murat GÜNEY'e teşekkür ederim.

Tezimi yazarken yaptığı yardımlarından dolayı Ergin ALMALI ve Nurhan ÜNALMIŞER'e müteşekkirim.

**Osman ÇAYLAK**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.2.1. Tepkime Hızı-Zaman Profili.....	5
Şekil.2.2. Belirlenecek Maddenin Farklı Derişimlerinde Tepkime Ürününün Derişiminin Zamana Bağlılığı.....	33
Şekil.2.3. Tanjant Yöntemi İle Tepkenlerin Belirlenmesi İçin Kullanılan Kalibrasyon Grafiği.....	34
Şekil.2.4. Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi İle Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.....	36
Şekil.2.5. Sabitlenmiş-Derişim Yöntemi İle Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.....	39
Şekil.2.6. Standart Ekleme Yöntemi İle Derişimin (X) Grafikselsel Olarak Belirlenmesi.....	40
Şekil.2.7. İndüksiyon Süresinden Tepken Derişiminin Belirlenmesi.....	42
Şekil 3.1. Galloçyanin molekülünün açık yapısı.....	48
Şekil.3.2. Analitik Sinyale pH Etkisi .....	50
Şekil.3.3. Analitik Sinyale Tanpon Derişiminin Etkisi.....	51
Şekil.3.4. Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi .....	51
Şekil.3.5. Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve katalizlenmemiş Tepkime Hızına 1,10 FT Derişiminin Etkisi .....	52
Şekil.3.6. Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve katalizlenmemiş Tepkime Hızına KIO <sub>4</sub> Derişiminin Etkisi .....	53
Şekil.3.7. Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve katalizlenmemiş Tepkime Hızına Galloçyanin Derişimin Etkisi .....	54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge.2.1.</b> Kinetik Analiz Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	7
<b>Çizelge.2.2.</b> Grafikselsel Logaritmik Ekstrapolasyon Ve Oransal Eşitlikler Yönteminin Avantaj Ve Dezavantajları.....	21
<b>Çizelge.3.1.</b> Katalitik Etkiye Dayanan Kinetik Yöntemin Doğruluğu Ve Kesinliği .....	55
<b>Çizelge.3.2.</b> Girişimci Türlerin Maksimum Hoşgörülebilir Derişimleri .....	56
<b>Çizelge.3.3.</b> Önerilen yöntemle üç farklı ticari marka doğal kaynak suyu örneğindeki manganın, Mn(II) belirlenmesi.....	57

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

**ETA-AAS:** Elektrotermal atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrisi

**HG-AAS:** Analitin hidrürünün 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 spektrometresinin bağlandığı gaz kromatografi sistemi

**ICP-MS:** İndüksiyon etkili plazma ile atomlaştırmaya dayanan ve dedektör olarak bir kütle spektrometresinin bağlandığı birleşik arayüz sistemi

**HG-ICP/MS:** İlgili analitik türün hidrürünün oluşturulduğu indüksiyon etkili plazmayla atomlaştırmaya dayanan ve dedektör olarak kütle spektrometresinin bağlandığı birleşik ara yüz sistemi

**ICP-AES:** İndüksiyon etkili plazma ile atomlaştırmaya dayanan atomik emisyon spektrometrisi

**EDTA:** Etilendiamin tetra asetik asit

**GSH-Px:** Glutasyon peroksidaz

**1.10 FT:** 1.10 Fenantrolin

## 1. GİRİŞ

Manganez, yeryüzünde her yerde bulunabilen çok yaygın bir bileşendir. Yer kabuğunun ortalama mangan içeriği, 800 mg/kg'dır. Bu değer çeşitli kayalarda 10-1600 mg/kg aralığında görülmektedir. Toprakların Mn içeriği genel olarak 20-800 mg/kg arasında değişmektedir (Zatta ve ark., 2003).

Mangan, topraklarda manganoksitler, silikatlar ve karbonatlar şeklinde bulunur. Manganın bilinen mineralleri, piroluzit (MnO<sub>2</sub>), hausmannit (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), manganit (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) ve mangat spat (MnCO<sub>3</sub>)'tır.

Mangan oksitler içinde Co, Ni, Zn, Cd ve Pb gibi ağır metaller dağılmış durumda bulunurlar. Toprak oluşumunda mangan, demirden daha kuvvetli taşınır ve yıkanır. Özellikle asidik topraklarda, mangan fakirleşmesi çok kuvvetli olmaktadır. Mangan, toprak içerisinde iyon ve organik kompleksler şeklinde bulunur. Mangan, bütün ağır metaller içinde en düşük kararlılıkta kompleksler yapar ve bu nedenle diğer katyonlar tarafından kolayca yerinden atılabilir. Asidik topraklarda manganın büyük kısmı Mn<sup>+2</sup> iyonu şeklindedir (Ouaddane ve ark., 1997).

Mikrobiyolojik indirgenmede Mn<sup>+3</sup> iyonları kararlı olmayan ara ürünler olarak oluşur. Bunun büyük bir kısmı Mn<sup>+2</sup> iyonlarına ve Mn(IV) oksitlere dönüşür. Mangan oksitler organik mangan kompleksleri yanında bitkilerin beslenmesi için önemli mangan rezervini oluştururlar. Bunlar toprak çözeltilisindeki Mn<sup>+2</sup> iyonları ile pH'a bağlı bir denge oluştururlar, Örneğin:



tepkimesinden de anlaşıldığı gibi [H<sup>+</sup>] konsantrasyonu yükseldiği zaman, denge sağa doğru kayar ve böylece daha fazla Mn<sup>+2</sup> iyonu oluşur. pH değerindeki 1 birim düşüş çözeltideki Mn<sup>+2</sup> konsantrasyonunun yaklaşık 100 kat artmasına neden olmaktadır. Bunların dışında bitki köklerinin ortama verdiği (örneğin malein asit) asitlerde aynı şekilde Mn<sup>+2</sup> oluşumuna etki ederler. Tarım topraklarında aerob koşullarda mangan içeriği 0,01-4 mg/kg, asidik orman topraklarında ise 0,3-13 mg/kg aralığında bulunmaktadır. Kumlu toprakta pH değeri azaldıkça aktif mangandaki (değişebilir ve kolay indirgenen manganın toplamı) değişebilir mangan içeriği artmaktadır.

Genelde Mn<sup>+2</sup> olarak alınır fakat organik bileşiklerle göreceli olarak zayıf bağlar oluşturması nedeniyle yükseltgenir. Toprakta yükseltgenme tepkimeleri temelde mikrobiyal aktivite ile toprağın pH'sına nem ve organik madde miktarına bağlıdır. Organik topraklar, kireçli alkali topraklar, drenajı nasıl sahip topraklar, kum bünyeli asit topraklarda mangan noksanlıklarının gözlenmesi olasıdır. Sıcaklığın belirli bir düzeye kadar yükselmesi ile mangan alımı artar çünkü mikrobiyolojik aktivite artmaktadır (Gerber, G.B. ve ark., 2002).

Mangan bütün canlılar için esansiyel (mutlak gerekli), bir elementtir. Mangan kimi önemli enzimlerin (Superoksit dismutaz, glutamin sintataz ve arjinaz gibi) enzimlerin bir bileşenidir ve 30-35 kadar enzimin aktivasyonundan sorumludur.

İnsanlar tarafından manganezin yüksek alımları, ıspanak, çay ve baharatlar gibi gıdalardan kaynaklanmaktadır. En yüksek konsantrasyonlarda mangan içeren gıdalar tahıllar, pirinç, soya fasulyesi, yumurta, fındık, zeytinyağı, yeşil fasulye ve ıstiridyedir. Manganezin insan vücudundaki absorpsiyonundan sonra kan yolu ile karaciğer, böbrek, pankreas ve endokrin bezlerine taşınır.

Mangan, gerekli toksik üç iz element arasında yer almaz. İnsan vücudunda çok yüksek konsantrasyonlarda bulunursa toksiktir. İnsanlar tavsiye edilen günlük alım miktarlarından az ya da fazla alırlarsa sağlıkları bozulur. Manganezin etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Mangan zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Mangan ayrıca parkinson, akciğer ambolisi ve bronşite neden olabilir. Eğer bir erkek manganeze uzun süreler boyunca maruz kalırsa iktidarsızlık oluşabilir.

Yüksek miktarda manganezin yol açtığı sendrom şizofrenilik, matite, kasların zayıflığı, baş ağrısı ve uykusuzluk gibi belirtilere sahiptir.

Mangan insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, mangan yokluğu da sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu etkiler aşağıdadır:

- Şişmanlık
- Glikozin toleransı
- Kan pıhtılaşması
- Deri problemleri
- Düşük kolesterol seviyeleri
- İskelet bozuklukları
- Doğum hataları
- Saç renginde değişiklikler
- Nörolojik semptomlar

Kronik mangan zehirlenmesi uzun süreli toz ve dumanın solunmasından kaynaklanır. Hastalıktan hasar gören başlıca bölge merkezi sinir sistemidir ve kalıcı sakatlık ile sonuçlanabilir. Belirtiler bitkinlik, uykusuzluk, güçsüzlük, duygusal bozukluk, spastik yürüyüş, tekrarlı bacak krampları ve felçtir. Mangan bileşikleri tozu veya dumanıyla çalışan işçilerde zatürree ve diğer üst solunum yolu enfeksiyonları sıklıkla gözlenmiştir. Mangan bileşikleri belirsiz tümörjenik ajanlardır (Gerber, G.B. ve ark., 2002).

Mangan noksanlığında bitkilerin klorofil içeriğinde ve kloroplast yapılarında önemli değişiklik olmazken fotosentez önemli derecede etkilenir. Fotosentez azaldığı için çözünebilir

karbonhidratların miktarı önemli derecede azalır kök büyümesi olumsuz etkilenir. Mangan, bitkide fotoliz olayını, dolayısıyla fotosentezi etkileyerek protein ve lipid sentezlerine katılır ve böylece birçok enzim faaliyetlerini etkiler. Özellikle hücreleri toksik oksijen radikallere karşı koruyan superoksit dismutaz enzim yapısında rol oynar ve sonuçta bitkilerin büyüme ve gelişmelerini etkiler.

Mangan eksikliğinde bitkilerin yapraklarında tarak dişi şeklinde sararmalar görülür. Kloroz yaprak kenarlarında her iki taraftan ilerler. Yaprakların zarar görmesiyle beraber meyve gelişmesi yavaşlar. Yapraklarında böyle belirtilerin görüldüğü bitkiye % 1'lik  $MnSO_4$  eriyiğinin püskürtülmesiyle bu belirtiler kaybolur.

Mangan ribozomların yapı taşıdır. Mangan noksanlığı geç çiçeklenmeye de etki etmektedir. Mangan noksanlığında büyüme gerilemesi söz konusudur. Yapraklarda damar araları sarar. Buğdaygillerde gri benekler oluşur. Mn noksanlığı Fe ve Zn noksanlığı gibi çok net olarak seçilemeyebilir. Bu nedenle tarımda kullanılan gübrelerin bir kısmına çözüm olarak mangan katılır. Manganlı gübrelere örnek olarak; mangan frits, mangan klorür, mangan oksit, mangan sülfat, mangan şelatları vb. verilebilir.

Mangan elementi, metalurji ve kimya sanayinde yaygın olarak kullanılmakta olan ve bu yolla atmosfer, hidrosfer ve biyosfere yayılan önemli bir çevresel bileşendir.

Manganez canlılar, özellikle de insanlar için elzem eser elementlerden biri olarak iyi bilinmektedir. Süperoksit dismutaz, glutamin sintataz ve arjinaz gibi enzimlerin bir bileşenidir (Gerber, G.B. ve ark., 2002). Bu element, metalurji ve kimya sanayinde yaygın olarak kullanılmakta olan ve bu yolla atmosfer, hidrosfer ve biyosfere yayılan önemli bir çevresel bileşendir. Düşük düzeylerde manganeze uzun vadeli maruz kalma Parkinson hastalığının başlayıp gelişmesini artırır. Manganezin çevredeki ve insan vücudundaki davranışını ve yıkımını anlamak için, manganezin belirlenmesi için oldukça duyarlı ve seçici yöntemler gereklidir (Zatta ve ark., 2003).

Manganezin belirlenmesi için birçok yöntem rapor edilmektedir. AAS (Ouaddane ve ark., 1997; Sarazanini ve ark., 2001), ICP-AES (Abollino ve ark., 1998; Boevski ve ark., 2000) ve NAA (Kawabata ve ark., 2003) yüksek duyarlılığa sahiptir, ancak özel ve pahalı aygıtsal donanımlar gerektirir. Manganezin belirlenmesi için katodik sıyırma voltametri (Saterlay ve ark., 1999; Filipe ve ark., 2003) ve adsorptive sıyırma voltametri (AdSV) (Wang, J., Lu, 1995) gibi elektrokimyasal sıyırma yöntemleri de kullanılmakta; ancak bunların seçiciliği bağıl olarak zayıftır. Stokiyometrik tepkimelere dayanan geleneksel spektrofotometri kullanılmasına rağmen, bu yöntemler düşük duyarlılıkları nedeniyle zenginleştirme gerektirir (Chiswell ve ark., 1990; Doğutan ve ark., 2003). Eser düzeylerde manganezin belirlenmesi için kinetik-katalitik

spektrofotometri basit ve ucuz alternatif analitik olarak önerir. Kinetik-katalitik yöntemler eser analize yararlı yaklaşımlar olarak kabul edilmektedir.

Geçiş metal iyonlarının tepkimelerdeki katalitik etkilerini kullanmak suretiyle belirlenmektedir. Üstelik, akış-enjeksiyon analizinin kullanımı kolay zaman ölçümü, analit ve diğer indikatör tepkimede yer alan reaktiflerin kolay ve hızlı biçimde karıştırılmasının otomasyona bağlanması nedeniyle kinetik-katalitik yöntemleri daha cazip kılmaktadır. Rhodamine-B, 3,3',5,5'-tetrametilbenzidin, naftol blue black ve dahlia violetin periyodotla tepkimeleri manganezin batch modda katalitik belirlenmesi için indikatör tepkime olarak kullanılmıştır. 3-metil-2-benzothiazolinon hidrazonun N,N-dimetilanilin ile çözünmüş O<sub>2</sub> varlığında oksidatif kenetlenmesi de manganze(II)'in belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu yöntemler ppb(ng/ml) düzeylerinde manganze(II)'yi belirleme yeteneğine sahiptir, ancak oldukça doğru sonuçlar elde etmek için örnek ve reaktif çözeltilerinin karıştırılmasının zamanlamasında önlemler alınmalıdır.

Akış-enjeksiyon analizinde (FIA), tepkime zamanı uygun uzunlukta tepkime kolonu ve reaktif çözeltilerinin uygun akış hızında donanıma sunumuyla kolayca kontrol edilebilir. FIA'nın katalitik yöntemlere uyarlanması daha yüksek kesinlik ve hızlı örnekleme frekansı gibi avantajlara yol açabilir. Daha düşük seçme sınırları elde etmek için, 1.10-fenantrolin, trietilentetraamin, trietanolamin ve nitriлотriasetik asit nanogram miktarlarda manganze(II)'yi belirleyebilen bu yöntemlerde aktivatör olarak kullanılmıştır. Akış enjeksiyon analizini gerektiren FIA-fotometrik, spektrofotometrik ve katalitik-kinetik spektrofotometrik analiz yöntemleri gibi hızlı, duyarlı ve tekrarlanırbirleşik analiz sistemleri mevcut analitik kimya laboratuvarlarında bulunamayacak kadar karmaşık donanımlara sahip pahalı ve işletimi zor aygıtlardır. Oldukça duyarlı ve seçici yöntemler olmalarına rağmen, söylenen nedenlerle ülkemizde de yaygın olarak kullanılmamaktadır.

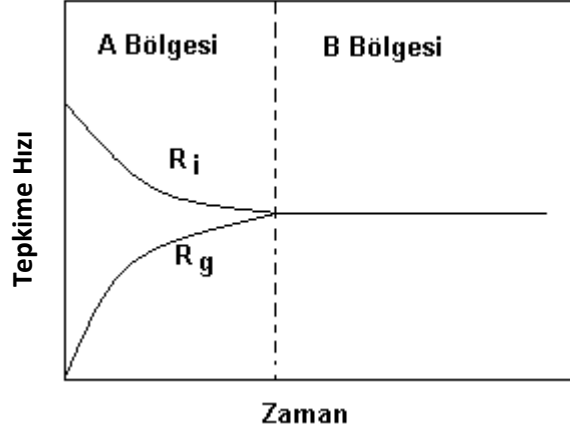
Katalitik yöntemler duyarlılığı ve basitliği nedeniyle analitik kimyacılar ve özellikle klinik laboratuvarlarında yürütülen rutin çalışmalarda biyokimyacılar tarafından sıkça kullanılmaktadır. Katalitik indikatör tepkimeler katalizör, inhibitör, aktivatör ve katalizörü aktif bir hale (oksitleyiciler ve ligandlar), yarışmacı kompleksleşme ilkesinin kullanımıyla katalitik olarak inaktif metal iyonlarına dönüştüren bileşikler içeren fazla sayıda bileşiklerin belirlenmesine uygulanabilir. Katalitik yöntemler özellikle seçiciliğin artırılmasına ve seçme sınırının düşürülmesine izin veren analit ayırma ve zenginleştirmeyele birleştirildiğinde güçlü olmaktadır (Kawashima ve ark., 2000; Nakano ve ark., 1985).

Bu projenin amacı, eser ve ultra eser düzeyde manganezin (Mn(II) olarak) belirlenmesi için uygulanabilirliği olan, basit, ekonomik, duyarlı ve bağıl olarak seçiciliği yüksek etkin bir analitik yöntemin geliştirilmesidir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Kinetik Yöntemler



Şekil 2.1. Tepkime Hızı-Zaman Profili.  $R_i$  ve  $R_g$  sırasıyla ileri ve geri tepkime hızlarıdır.

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 birbirini 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).

Reaktanların 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 aşar (Mottola, 1975).

Bu ilk bakışta çok şaşırtıcı gelir. Ancak klinik laboratuvarlarda kullanılan çok kanallı oto analizörlerle yapılan enzimatik ve diğer kinetik belirleme yöntemlerinin olağanüstü sayısı dikkate alınınca durumun böyle olduğu anlaşılacaktır (Mutaftchiev, 2006).

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. KİNETİK YÖNTEMLERİN TÜRLERİ**

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 ışıma 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 regrasyon 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 demektir.

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 alır. 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 popülerliği, 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).

Katalizörlenmiş tepkime-hızı yöntemlerinin olağan uygulaması (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 kinetikseldir; 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 ark., 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 noktalı yöntemleri, az sayıda veri noktasına dayanan tekniklerden daha çekici ve kullanışlı hale getirmiştir. Analitik açıdan, bu tür yaklaşımlar iki önemli yarar sağlar:

Ayırt edici değişkenleri aramak için daha az deneysel çalışma yeterlidir.

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 tepkenlerden 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 kaptaki karıştırılır. Tepkimenin ilerleyişi karışımın bir kısmını titre etmekle veya belli zamanlarda absorpsiyon, voltametrik 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 s'den 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 değiştirmek.

Çözücü ortamını veya çözeltinin iyonik kuvvetini değiştirmektir. 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 aktiflenme enerjisi,

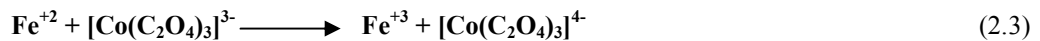
R: evrensel gaz sabiti,

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 ark., 1997).

### 2.1.2.3. Derişimlerin Değiştirilmesi

Çok hızlı tepkimelerin hızı, derişimdeki küçük değişimleri ölçebilecek duyarlılık yöntemleri varsa düşük derişimler de bileşikleri ölçmek için kullanılabilir. Sulu çözeltide Fe<sup>+2</sup> iyonu [Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> iyonu arasında çok hızlı bir tepkime yürümektedir.



Yüksek derişimlerde tepkenler kullanıldığında, aktivite katsayılarındaki derişimler başlangıç derişiminin hesaplanmasını engeller. Oysa yavaş tepkimeleri hızlandırmak için yüksek derişimler kullanılabilir.

### 2.1.2.4. Çözücü veya İyonik Kuvvetin Değiştirilmesi

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

oluşturan iki nötral tür arasındaki tepkimenin hızı sadece birazcık değişir ve d) bir iyon ve bir nötral molekül arasındaki tepkimenin hızı sadece birazcık 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 pseudo-birinci dereceden tepkimelere dönüştürülebilir en iyi yöntem olmalarıdır (Ensafi ve ark., 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.

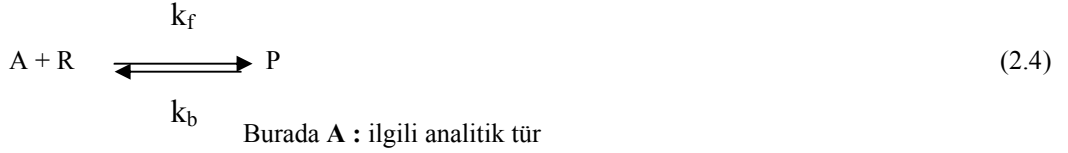
Sürekli akımla verilen örneğin bileşimini ölçen dedeksiyon aygıtları optik, termal, kimyasal veya elektriksel olabilir veya hızla hareket eden bir örneğe uygun başka herhangi bir yöntem uygulanabilir.  $10^{-3}$ s mertebesinde yarı ömre sahip tepkimeler bu yöntemle gözlenebilirler.

Durdurulmuş-akım yöntemi tepkenleri karıştırma odasına ve sonra gözlem hücreğine sevk etmek için bir çift sıkıştırılmalı enjektör kullanır. Karıştırılan çözelti gözlem hücreğine erişir erişmez, ölçülen parametredeki değişimler akım ve karışan havadan doğan kaynaklardan girişim olmaksızın gözlenebilecek biçimde akım kesilir. Durdurulmuş-akım tekniği tam bir analiz için yaklaşık 100-500  $\mu$ L'lik çözelti kullanılır, 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: pseudo-sıfıncı dereceden veya başlangıç-hızı yöntemleri, birinci-dereceden ve pseudo-birinci dereceden yöntemler ve ikinci-dereceden yöntemler (Perez-Bendito, 1984).

Kinetik yaklaşımda analitik belirlemelerin özelliklerinin anlaşılması, kimyasal hız ifadelerini matematiksel formulasyonu 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).



R: eklenen reaktif

P: ürün ( veya ürünler )

$k_f$  : ileri tepkime hız sabiti

$k_b$  : geri tepkime hız sabitidir.

Genel diferansiyel hız ifadeleri ise

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

Biçimindedir.

Burada  $[A]_t$  ,  $[R]_t$  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 reaktanlarının bağıl derişimlerini gösterir.



## 2.2.1. Tek Bir Türün Derişiminin Belirlenmesi

### 2.2.1.1. Pseudo(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 değişmeden kaldığı varsayılır ve pratik olarak başlangıç derişimlerine ( sırasıyla  $[A]_0$  ve  $[R]_0$  ) eşit olur ve ürünün derişimi sadece ihmal edilebilir. Bir miktarı oluştuğu için, tersinir tepkime önemsenmeyebilir. Bu yüzden, Eşitlik (2.5) bir pseudo-sıfıncı dereceden forma gelir.

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

Eşitlik 2.6, hızın sabit değeri (başlangıç hızı)  $[A]_0$  ve  $[R]_0$  başlangıç derişimlerine bağlı 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, ama eşitlik 2.6'nın yaklaşık olarak geçerli olduğu koşullar altında etkin sonuçlar sağlar.

Sabitlenmiş-zaman yöntemi  $t=0$  anına yakın, belirli ancak  $\Delta t$  gibi kısa bir zamanda  $\Delta[\text{Sinyal}]$ , veya  $\Delta S$  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  $\Delta t$  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 Pseudo(sözde)-Birinci-Dereceden Koşullar

P ürününü 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) diğerine 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 miktarı tepkimenin hemen hemen tamamlanmasını zorlaştırdığı için tersinir tepkime genellikle ihmal edilebilir.

Bu koşullar altında tepkime pseudo-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 biçimde matematiksel olarak pseudo-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 pseudo-birinci dereceden yöntemi kullanmada önlem alınmalıdır. (2.11) eşitliğinin pseudo-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 pseudo-birinci dereceden hızları sağlayabilmek için uygun deneysel koşulları seçmektir (Garcia-Ochoa ve ark., 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 derişimi izlenen tür (indikatör madde) ve katalizörün derişiminden başka reaktanların derişimleri pseudo-sıfırncı 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 reaktan 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  $\Delta t$  sabit olursa,

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

Eşitliğine döner. (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  $t_1$  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, o zaman (2.18) eşitliği

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

ve

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

Bişimlerine 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 gerçeğinde yatar.

Derişim aygıtsal olarak ölçüldüğünde, derişim aygıtta üretilen bir elektriksel sinyalin, S büyüklüğüyle orantılıdır. Sinyal, S ürünün derişimiyle lineer 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 yatkın 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,

$$-\frac{d[\text{Sinyal}]_t}{dt} = \frac{v k_2 [E]_0 [S]_t}{K_M + [S]_t} \quad (2.24)$$

Eğer substrat derişimi  $K_M$ 'ye göre çok büyük ise, o zaman tepkime pseudo-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 pseudo-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 pseudo-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-hızı 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,  $t=1/k$  (k birinci-dereceden veya pseudo-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.  $\Gamma$  iyonunun  $H_2O_2$  ile oksidasyonuna sıcaklığın etkisi araştırılmasında, sabitlenmiş-hız ölçümlerinin  $t=1/k$  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 ayrılamaz. 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 çözeltideki düşük derişimdeki maddelerin tayinini amaçlamaktadır. 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 pseudo-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 reaktanın (  $[A] + [B]$  ) derişimindeki değişim hızı zamanın bir fonksiyonu olarak izlenir.  $[R]$ , reaktanların toplam derişiminin 50 katından daha düşük olduğunda, pseudo-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 pseudo-birinci dereceden hızlara yaklaşır.  $[R] \ll ([A] + [B])$  olduğu için, tekrar pseudo-birinci dereceden hız uygulanır ve bu durum içinde genel diferansiyel tepkime-hızı yöntemleri geliştirilmiştir. Tepkime kinetiğinin pseudo-sıfırncı dereceden olduğu yerde de, başlangıç tepkime hızlarının ölçümüne dayanan diferansiyel yöntemler vardır.

İkinci-dereceden kinetiğe dayanan analiz için kuramsal işlemler birinci-dereceden veya pseudo-birinci dereceden kinetiğe dayanan analizlerin gerektirdiği işlemlerden daha karmaşıktır. Bundan dolayı, bir bimoleküler tepkimenin koşulları mümkün olduğunca tepkime pseudo-birinci dereceden kinetiği izleyecek biçimde ayarlanır; yani reaktif veya reaktanların 50 katı veya daha fazlasına gereksinim vardır. Bununla birlikte pseudo-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) Grafikselsel 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 grafikselsel 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 bir çok 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 tepkime-hızı 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. Reaktanların 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 pseudo-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 doğru değildir (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 pseudo-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, çözeltilinin 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

$$[P]_{t_1} = G_{A1}[A]_0 + G_{B1}[B]_0 \quad (2.37)$$

$$[P]_{t_2} = G_{A2}[A]_0 + G_{B2}[B]_0 \quad (2.38)$$

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  $k_B$ ), stokiyometrilerini 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 bileşğin 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 $\mu$ g boyutuna kadar dedekte edilebilir; ancak çözeltiliye potasyum hidrojen tartarat ilavesiyle, aynı tepkimede 0,0001 $\mu$ g 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 onların katalizörle inaktif bileşikler oluşturmasından ileri gelir. Eser miktarlarda iyodür varlığında, arsenöz asidin seryum bileşikleriyle katalitik oksidasyonunun çözeltiliye çok küçük miktarlarda bir gümüş tuzunun ilavesiyle aniden yavaşlatıldığı gösterilebilir (Yatsimirskii, 1966).

#### 2.4. Kinetik Analiz Yöntemlerinin Maksimum Duyarlılığı

Fizikokimyasal analiz yöntemlerinin pek çoğunun duyarlılığı,  $S/\varepsilon$  oranının minimum değeriyle ( $S=\varepsilon.C$ ) belirlenir ve sinyalin,  $S$  minimum değerini ölçme olasılığına ve orantı sabitinin büyüklüğüne,  $\varepsilon$  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,

$$\frac{dx}{dt} = \kappa \pi_c C_K^0 = N_K C_K^0 \quad (2.42)$$

eşitliğine dayanır. Bu eşitlikten katalizör derişimi,

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

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

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

olarak tekrar düzenlenebilir. Burada  $x$ : katalizör varlığında hız belirleyici basamakta aktiflenmiş kompleksin final ürünlere bozunma olasılığıdır ve katalitik katsayı olarak;  $\pi_c$  ise katalizör hariç tepkimeye katılan tüm maddelerin derişimlerinin çarpımı veya daha karmaşık bir fonksiyonu olarak değerlendirilir. Bu eşitliğin paydası, bir katalizör parçacığının  $\Delta t$  zaman aralığında katıldığı çevrim sayısına eşittir. Bu indirgenmiş eşitlikten, belirlenecek katalizörün minimum derişiminin, seçilmiş analiz yönteminin duyarlılığına veya  $\Delta x$ 'in ölçümüne bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Ölçülebilen  $\Delta x$  değeri ne kadar küçükse, belirleyebileceğimiz çözeltideki 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 duyarlılığı da o kadar büyüktür. Eşitlik (2.44)'ün paydası ve sonuç olarak bir katalitik tepkimenin duyarlılığı, aynı zamanda gözlenme süresindeki artış ( $\Delta t$ ), 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 duyarlılığını artırır.

Eşitlik (2.44)'den kinetik analiz yöntemlerinin duyarlılığının 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 reaktan derişimi seçilirse, o zaman  $10^8$ 'e eşit bir katalitik katsayı için,

$$C_{K_{min}} = \frac{10^{-7}}{10 \cdot 1 \cdot 10^3} = 10^{-16} \text{ mol/L}$$

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

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

olarak bulunabilir. Bu, çözeltinin 1mL'sinde tahmin edilecek katalizörün  $10^{-19}$  molünün veya 60000 molekölünün bulunabildiğini belirtir. Ultra-mikroanalitik teknikleri kullanmak suretiyle, spektrofotometrik yöntemlerin çok küçük hacimlere uygulanabildiği dikkate alınır, her bir molekölü 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 duyarlılığına 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<sub>0</sub> farkı, R<sub>0</sub>'a oranla büyük olduğu sürece, belirlemedeki hata bağıl olarak küçüktür, ancak bu fark azalırken, R<sub>0</sub>'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 (α = 0); % 10 mertebesindeki değişimler için, α 0,1'e eşittir (α = 0,1). R - R<sub>0</sub> farkı, bu değişimlerin katları düzeyinde olmalıdır.

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

katalizör derişimi

$$C_K = \frac{R_K}{\pi \pi_c} \quad (2.49)$$

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

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

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,

$$C_{K_{min}} = \frac{\Delta x_{min}}{\Delta t_{max} K \pi_c} + \frac{\alpha K}{K} \quad (2.52)$$

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:

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

Burada E<sub>0</sub> ve E<sub>k</sub> 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 ( $\alpha$  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'ı, tuz bileşimi, iyonik kuvveti ve su ve tüm reaktanlarla 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 sinyali 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'ından ani bir derişim oluşturulması.

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

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

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

Bu analiz yöntemlerinin avantajı, belirlemenin hızlı olması ve sistemdeki dengeyi bozmaksızın ve ölçüm molası vermeden, kesintisiz tepkime kabında ölçüm olanağının olmasıdır. Birçok durumlarda, bu yöntemler sınırsız sayıda veri noktasına sahip analizcinin verileri doğrudan ve hatta otomatik olarak kaydetmesine ya da atılacak veri noktalarının veri yığınının atılmasına yardımcı istatistiksel test olanakları sunabilirler (Yatsimirskii, 1966).

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

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

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  $\pi_c$  tepkimeye katılan tüm maddelerin derişimlerinin çarpımı veya daha karmaşık bir fonksiyondur.

Kural olarak  $\pi_c$ 'nin değerinin ölçüm süresince değişmediği varsayılır ve bundan dolayı sabitler birleştikten sonra

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)C \quad (2.55)$$

Eşitliği elde edilebilir.

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

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

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 tepkimesinin başlangıç safhasında (sinyalin zamanla doğrusal değiştiği aralık) sınırlamak mümkündür.

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

$$dx/dt=KaC \quad (2.57)$$

formunda yeniden yazılabilir.

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

$$x=KaCt \quad (2.58)$$

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

$$x = KaCt + K_0at \quad (2.59)$$

Burada  $K_0$  olağan katalizlenmemiş tepkimenin hız sabitidir.

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

$$\dot{x}=KaCt \quad (2.60)$$

Derişim,  $x$  (veya  $\dot{x}$ ) yerine basit bir ilişkiyle olan (Lanbert-Beer yasası gibi,  $A=\epsilon bC$ ) başka bir özellik de kullanılabilir.

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

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

$$\ln \frac{a}{a-x} = K Ct \quad (2.62)$$

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,

$$\ln \frac{a}{a-x_0} = K_0 t \quad (2.63)$$

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

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

Biçimini alır.  $a / (a - x)$  veya  $a / (a - x_0)$  oranı sırasıyla katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin büyüklüğünü belirler. Bu oranlar sırasıyla  $\eta$  ve  $\eta_0$  ile gösterilecek olursa; (2.62) ve (2.63) eşitliklerinden

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

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,

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

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

$$\ln \frac{A_0}{A} = K_C t \quad (2.68)$$

Biçimlerinde 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 değiştiği 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,  $e bKaC$ 'ye eşit olacaktır.

Belirlenecek madde bir katalizör ise, o zaman katalizör yokluğunda zamanla  $x$ 'in derişimindeki değişimi ifade eden doğrusal bir eğriyi de deneysel olarak elde etmek gerekecektir. O zaman sinyalin zamanla doğrusal değiştiği aralıkta elde edilen doğruların eğimleri belirlenir ve

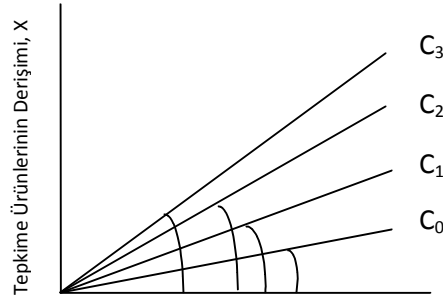
zamana karşı derişimin veya derişimle doğrusal değişen herhangi bir niceliğin grafiği çizilirse; gerekli derişim

$$C = \frac{\tan \alpha - \tan \alpha_0}{K_0} \quad (2.69)$$

veya

$$C = \frac{\tan \alpha - \tan \alpha_0}{K_0 b \varepsilon} \quad (2.70)$$

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 eğimine değeridir.

Bununla birlikte, uygulamada zamanla doğrusal değişen sinyal-zaman eğrisinin eğimine karşı belirlenecek maddenin derişimini gösteren kalibrasyon eğrisini ( $C - \tan \alpha$  eğrisi) kullanan bir grafiksel yöntemle derişimi bulmak çok daha uygundur. Buna ek olarak C'nin  $\tan \alpha$  ile doğrusal ilişkisinin varlığını göstermek için en az üç standart çözeltiye 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 kapta aynı hacimli aynı çözeltinin iki ayrı serisi hazırlanır; çözeltileri eş sıcaklığa ayarlama sonrası özdeş bir  $\Delta t$  zaman aralığı için çalkalanır ve gözlenirler.

Kapların birindeki tepkime diğerinden daha erken başlar ve bu yüzden açığa çıkmakta olan X maddesinin derişimi iki ayrı kapta  $\Delta x$  kadarlık bir farkla değişir. Eğer X maddesi renkliyse, iki çözeltinin absorbsanları A ve  $(A+\Delta A)$ 'ya eşit olacaktır. Eğer bu çözeltileri içeren küvetleri spektrofotometreye koyarsak, aygıt skalası üzerinden  $\Delta A$ 'lık absorbsan değerini/farkını her zaman rahatlıkla okuyabiliriz.

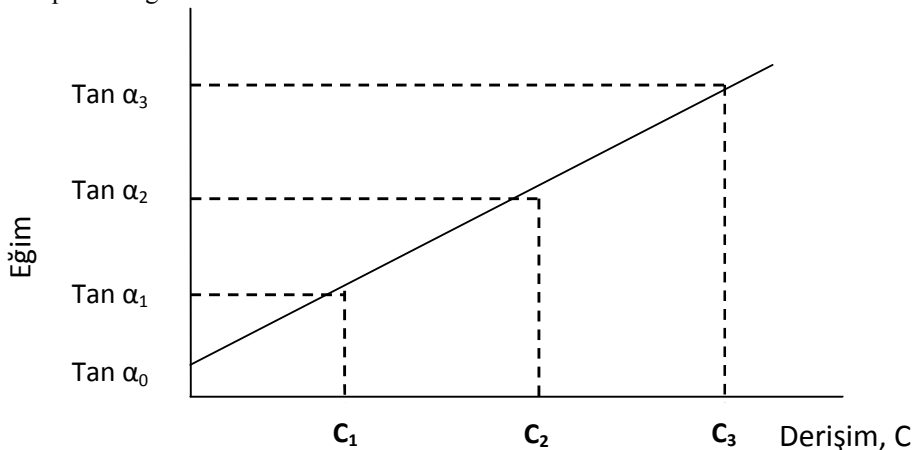
$\Delta t$ 'lik sabit bir zaman aralığı için,  $\Delta A$ 'nın büyüklüğü türevle (uygun doğrunun eğimiyle) orantılıdır. Dolayısıyla tepkime hızıyla orantılıdır. Bu durumda, sadece derişime karşı  $\Delta A$ 'nın grafiğe geçirildiği gibi bir kalibrasyon eğrisine gereksinim vardır.

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 (absorbans gibi) kullanılabilir ve ancak bu durumda (2.66), (2.67) ve (2.68) eşitliklerini de dikkate almak gereklidir.

DeneySEL 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 ile tepkenlerin derişiminin belirlenmesi için kullanılan kalibrasyon grafiği

Tanjant yöntemi farklı tepkime tipleri için kullanılır. Sadece kompleks çok basamaklı tepkimelerin kullanımında bazı zorluklar doğabilir. Kinetik eşiğin 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 periyotlu 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.

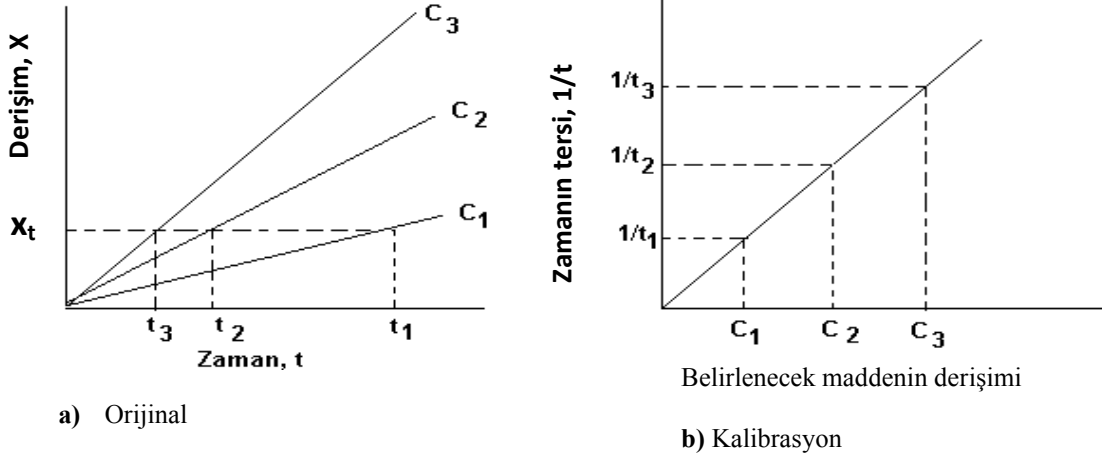
Tepkimenin büyüklüğu seçilen zaman aralığı boyunca ( $t_0$ ) ihmal edilebilir boyutta ise, o zaman diferansiyel modifikasyon kullanılır, bununla birlikte eğer çözelti derişiminde önemli değişiklikler meydana gelmişse o zaman integre edilmiş kinetik eşitlikleri kullanmak gereklidir.

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

$$C = \left( \frac{1}{K_{at_0}} \right) x \quad (2.72)$$

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 ilişkiden 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 integrale biçimi kullanılır. Eğer tepkime hızı ve A maddesinin derişimi arasındaki ilişki doğrusal ise, o zaman integrale edilmiş eşitlik

$$\ln \frac{a}{a-x} = K C_t \quad (2.73)$$

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

$$C = \left( \frac{1}{K t_0} \right) \ln \frac{a}{a-x} \quad (2.74)$$

veya

$$C = \frac{1}{K t_0} \ln a - \frac{1}{K t_0} \ln(a-x) \quad (2.74a)$$

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) eşitliklerinden 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

$$C = \left( \frac{A_t}{K(a-x)} \right) \frac{1}{t} \quad (2.76)$$

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.

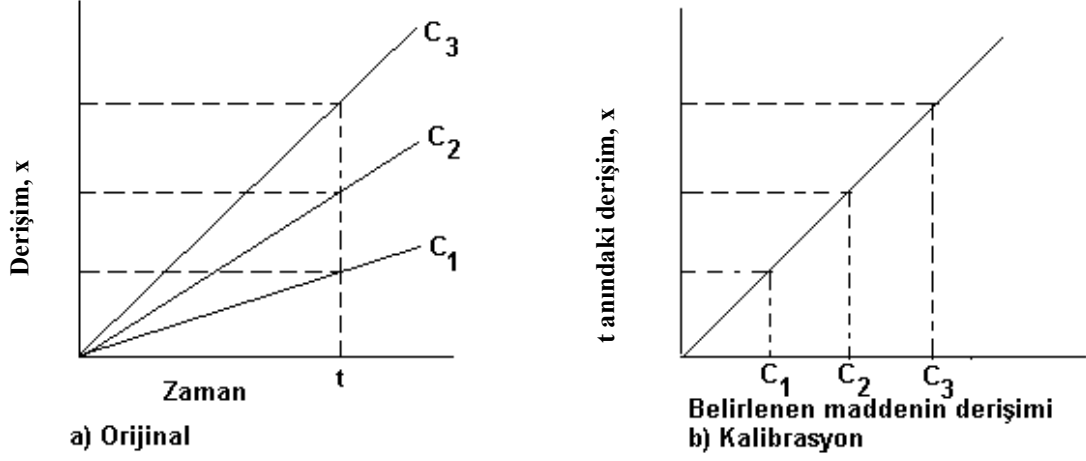
Burada  $t$ : tepkimenin önceden belirlenen değere erişme süresidir.

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 ile derişimin belirlenmesi için kullanılan grafikler.

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

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

İncelenen indikatör tepkime bir indüksiyon periyodu niteliğine sahipse, o zaman  $1/t$  ve  $x_t$  ve ya  $\eta_t$  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 çözeltide ve diğeri analiz edilecek elementin belli bir miktarının ilave edildiği benzer bir çözeltide olmak üzere iki defa belirlenmesine dayanır.

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

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

Eğer tanjant yöntemi kullanılacaksa, o zaman  $\tan\alpha_1$ 'in sifıra eşit olduğu varsayımı ile (2.69) ve (2.71) eşitliklerine dayanarak türetilen iki eşitlik eş zamanlı olarak çözümlenir.

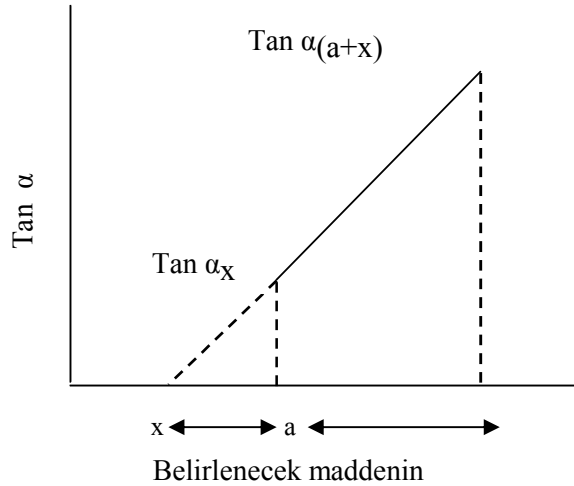
$$C = \frac{\tan\alpha_1}{K\alpha} \quad (2.78)$$

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

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 ile derişimin ( $x$ ) grafiksel olarak belirlenmesi

Sabitlenmiş-zaman yöntemiyle benzer bir eşitlik de muhakemeye 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 çözeltildeki  $x_2$  derişimi olmak üzere) ya da indikatör tepkimenin gerçekleşme oranı (madde ilave edilmeden  $\eta_1$  ve madde ilave edildikten sonra  $\eta_2$  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

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

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 artırılır. 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, çökeltme tepkimelerinde kristalleşme için çekirdek oluşumunda katalizörün (özel yapıda molekül ve iyonların oluşumu, yeni koordinasyon tipli bileşiklerin oluşumu, düşük molekül kütleli polimerlerin oluşumuyla vb.) aktivasyonuna neden olabilir.

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

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

Belirlenecek maddenin derişimi

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

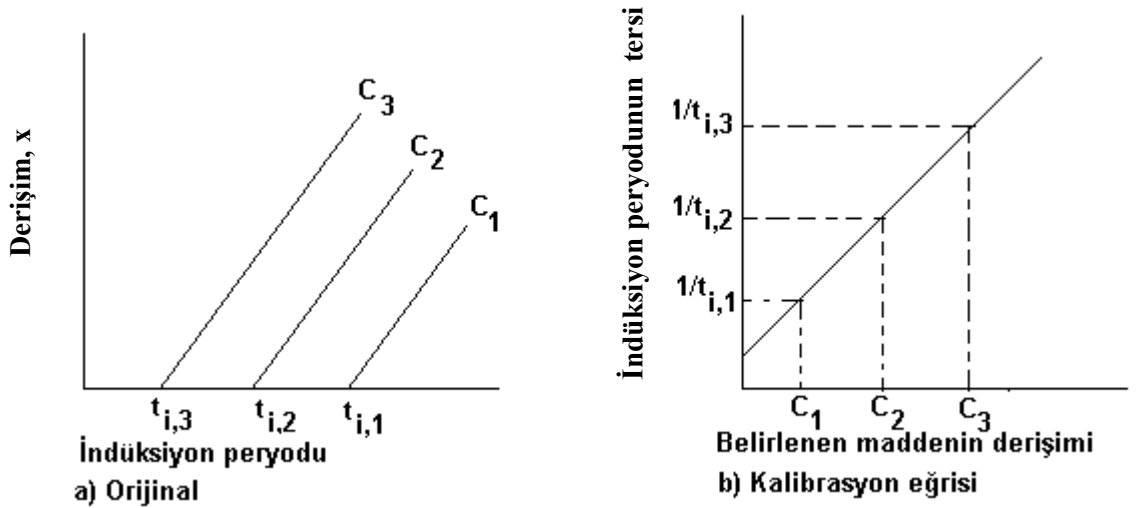
formülünden bulunur. Burada

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

**t<sub>i</sub>**: 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 tepkimeleridir. Bu uygulamalarda, Ce(IV)-As(III) tepkimesi önemli bir role sahiptir. Bu tepkime I<sup>-</sup>, 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- İnhibitör 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 Mn(II) tarafından katalizlenen Gallociyanin ve KIO<sub>4</sub> arasındaki indikatör 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 IR bölgesinde (350-2500 nm aralığında) en yaygın kullanılan kaynak tungsten fitilli lambalardır. 250-600 nm aralığında sürekli spektrum veren ve 500 nm civarında şiddetli pik sergileyen ksenon ark lambaları da kullanılmaktadır.

**Dalga boyu Seçiciler:** Ölçüm için spektrumun sınırlı bir kısmını ayıracak, soğurum ölçümünün doğruluğunu arttıracak ve seçiciliğini iyileştirecek optik sinyal ile derişim arasında

doğrusal ilişki sağlayacak biçimde sınırlı, dar ve sürekli frekans/dalga boyu grubu sağlayan filtreler ve monokromatörlerdir. Dalga boyu seçici olarak görünür bölgede soğurma filtreleri UV-Görünür ve IR bölgelerinde ise girişim filtreleri kullanılır. Monokromatörler olarak ise daha dar bant geçişli yansıtma ağırları ve prizmalar kullanılır.

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

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

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

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  $70 \pm 0,1$  °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  $P_0$ '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  $\pm 0,1$  °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  $70 \pm 0,1$  °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

Gerçek örneklerdeki manganez, Mn(II)'ye dönüştürüldükten sonra katalitik-kinetik spektrofotometrik belirlenmesi, yani UV-Görünür bölgede soğurum yapan bir organik boyar maddenin zamanla derişimindeki dolayısıyla absorbansındaki değişimin izlenmesine dayanan bir manganez belirleme yöntemi için, kapsamlı bir literatür araştırması sonrası indikatör tepkimedeyer alabilecek spesifik boyar madde kökenli organik reaktif olarak oksazin grubu bir boyar maddeolan gallocyanin saptanmıştır.

Bu amaçla, indirgendiğinde veya yükseltgendiğinde görelilerak şiddetli renklenme özelliğine sahip olan (ya da indirgenme-yükseltgenme tepkimesi ile rensiz bir ürün veya ara ürüne dönüşen) indikatör maddeler seçilecektir. Bu özellik birkaç önemli sonuca sahiptir.

- 1) Başlangıç hızlarının doğru ölçümüne izin verir.
- 2) Boşlar esas olarak rensiz olduğu için, seçme sınırlarını ( $DL=3 S_{boş}$ ) iyileştirir.
- 3) Absorbans değişim hızının daha sürekli/kalıcı olmasına neden olur.

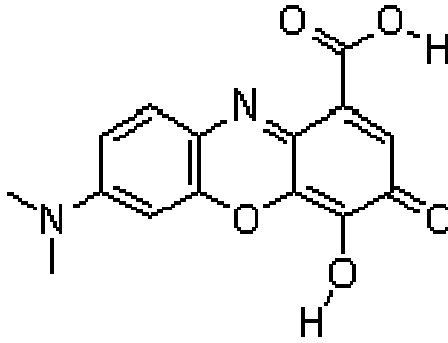
Tepkime hızını etkileyen etkenler (reaktif derişimi, pH, sıcaklık, girişimci türler) için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullanma altında katalitik-kinetik yöntemi (ilgili indikatör tepkimenin) nicelleştirme derişim aralığı, duyarlılığı, seçme sınırı, kesinliği ve olası girişimcilerin hoş görülebilir sınırları (girişimci iyon/katalitik-analitik tür derişim oranı) saptanmıştır.

Tepkime hızı başlangıçtan itibaren ilk 0,5-5 dakikalık süre için sabitlenmiş-zaman yöntemi  $\lambda=622$  nm'de tepkime karışımının absorbansındaki değişim ölçümleriyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. 10 ml'lik bir balon jöjeye 0,2  $\mu\text{g}$  Mn(II) içeren bir örnek çözeltisinin belli bir kısmı ilave edilmiştir. Daha sonra 2 ml tampon çözelti (HAc/NaAc, 0.1 M pH=3.50) ve 2 ml  $4.00 \times 10^{-5}$  M Gallocyanin ilave edilmiştir. Sonra 2 ml  $4.00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{KIO}_4$  ve 2 ml  $1.00 \times 10^{-4}$  M 1,10 fenantrolin ilave edilmiş ve çözelti saf su ile 10 ml'ye seyreltilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Tepkime başlamasından sonra ilk 0,5 dk içinde örnek 1,0 cm'lik kuvars küvete aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra geçen ilk 0,5-5 dakikalık süre için absorbans düşüşü ölçülmüştür. ( $\Delta A_c$ ) Mn(II) ilavesinden hemen sonra zaman ölçülmüştür.

Katalizlenmiş tepkime için absorbans değerlerini ( $\Delta A_c$ ) elde etmek için Mn(II) yokluğunda boş örnek hazırlanmıştır.  $\Delta A_0$  Net tepkime hızı, bu sabitlenmiş zamanda absorbans değişimlerindeki farktan hesaplanmıştır. ( $\Delta(\Delta A)$ )= $\Delta A_c - \Delta A_0$ . Tüm çözeltiler absorban ölçümleri öncesi 30 dakika süreyle termostatlı banyoda  $70 \pm 1$  °C'de ön ısıtmaya alınmıştır.

### 3.3. Deneysel Bulgular

Fotometrik izleme için, indikatör maddenin absorpsiyon maksimumu ve molar soğurum katsayısı bilinmelidir. Bu hem nitel (absorpsiyon spektrumu) hem de nicel (bir kalibrasyon fonksiyonunu saptamak için soğurum katsayısı) analiz olanağı sağlar. Görünür bölgede spektrometri renkli, çözünür madde ve elektromanyetik ışınım arasındaki belirli etkileşime dayanır. Çok küçük derişimlerdeki renkli çözünür maddelerin belirlenmesi için, çok büyük molar soğurum katsayıları ( $\epsilon_{\max}$ ) gereklidir. Molar soğurum katsayısının indisi,  $\epsilon_{\max}$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) maksimum absorpsiyon dalga boyunu ( $\lambda_{\max}$ ) gösterir. Bir oksazin türevi boyar madde olan Gallocyanin aşağıdaki yapısal formüle sahiptir.



Şekil 3.1. Gallocyanin molekülünün açık yapısı (Lillie, 1992).

**Genel adı:** Gallocyanin

**C.I. Numarası:** 51030

**C.I. Adı:** Mordant blue 10

**Sınıf:** Oksazin

**Absorpsiyon maksimumu:**  $\lambda_{\max} = 622$  nm

**Renk:** Mavi

**Basit Formülü:**  $C_{15}H_{13}N_2O_5Cl$

**Formül Ağırlığı:**  $336.7$  g.mol<sup>-1</sup>

$\epsilon_{\max} = 8876.66$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

Çok sayıda  $\pi$  elektronları nedeniyle boyar madde görünür bölgede bir absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeniyle çok küçük derişimleri bile gözlenebilir. (Aldrich Chemical Catalogue, 1992).

### 3.3.1. Reaktifler

Deneyler süresince çift distile su ve analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.  $1.00 \times 10^{-4}$  M, 1,10 Fenantrolin, 0.0048 g 1.10 Fenantrolin alındı ve 3-4 damla sülfürik asit kullanılarak 250 ml final hacme seyreltilerek hazırlanmıştır.  $4.00 \times 10^{-5}$  M, Galloçyanin çözeltisi 0.019 g galloçyanin çift distile suda çözülerek final hacmi 500 ml'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.  $4.00 \times 10^{-4}$  M  $KIO_4$  çözeltisi, 0.092 g  $KIO_4$ 'ün çift distile suda çözülerek final hacmi 200 ml'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Tampon çözelti (0.1 M pH=3.50) 100 ml'lik bir balon jöjeye uygun miktarlarının alınıp 100ml'ye saf su ile tamamlamakla hazırlanmıştır.

Tüm cam malzemeler önce deterjanla yıkanmış ve musluk suyuyla durulanmış; daha sonra ise seyreltik  $HNO_3$  (%2(v/v)) çözeltisine sokulmuş ve saf suyla durulanıp kurutulmuştur.

### 3.3.2. Enstrümantasyon

Bu çalışmada, absorban ölçümleri için 1.0 cm'lik kuvars hücre ile donatılmış UV-Visible 1601PC spektrofotometre 190-1100 nm dalga boyu aralığında  $\pm 0.2$  nm dalga boyu doğruluğu ve 2 nm band genişliğine sahiptir. Absorbans ölçümleri için bu ağıta TCC-140A marka sıcaklık kontrollü hücre tutucu bağlanmıştır. Tepkime ortamının sıcaklığını  $\pm 0.1$  °C doğrulukla kontrol etmek için Grant LTG-6g model bir termostatlı su banyosu (-20 ve 100 °C aralığında çalışan) kullanılmıştır. Tepkime zamanını kaydetmek için de bir kronometre kullanılmıştır.

### 3.3.3. Kinetik Tuz Etkisinin Araştırılması

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

Birinci 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 ortamdan daha çok etkilenir.

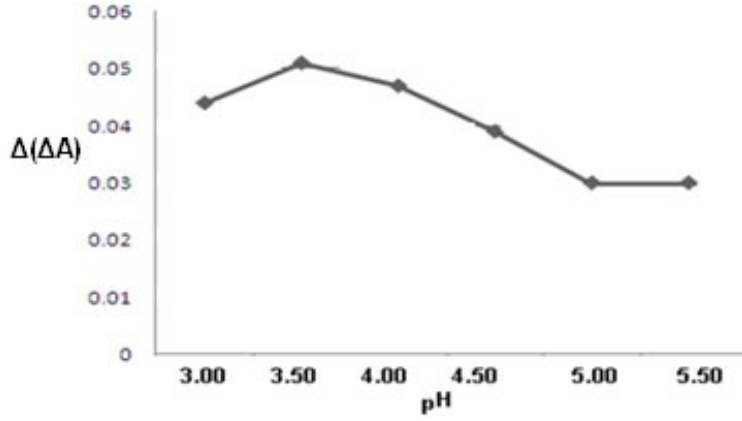
### 3.3.4. Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi

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 derceden ( $\Delta(\Delta A) = k_c [Mn(II)]$ ) 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.

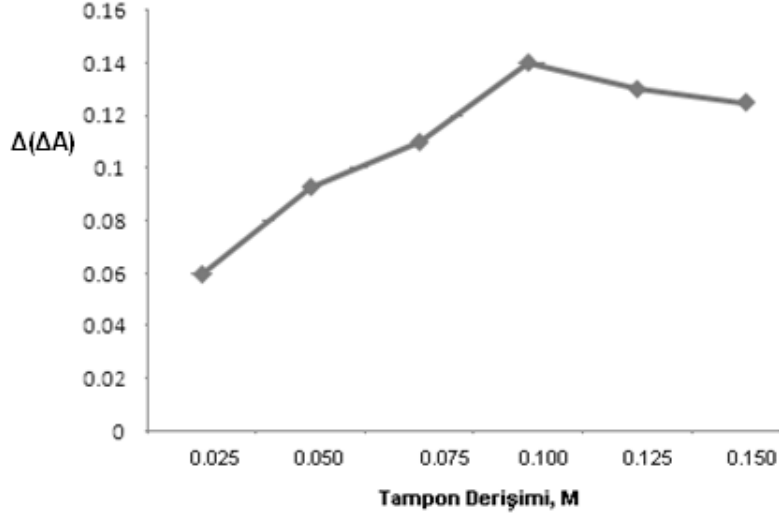
Duyarlık ( $\Delta(\Delta A)$ ) ve kısa analiz süresini bağdaştırmak için katalitik mangan tayininde tepkimenin başladığı andan itibaren ilk  $t=5$  dakikalık süre için sabitlenmiş zaman yöntemi seçilmiştir.

#### 3.3.4.1. pH Optimizasyonu



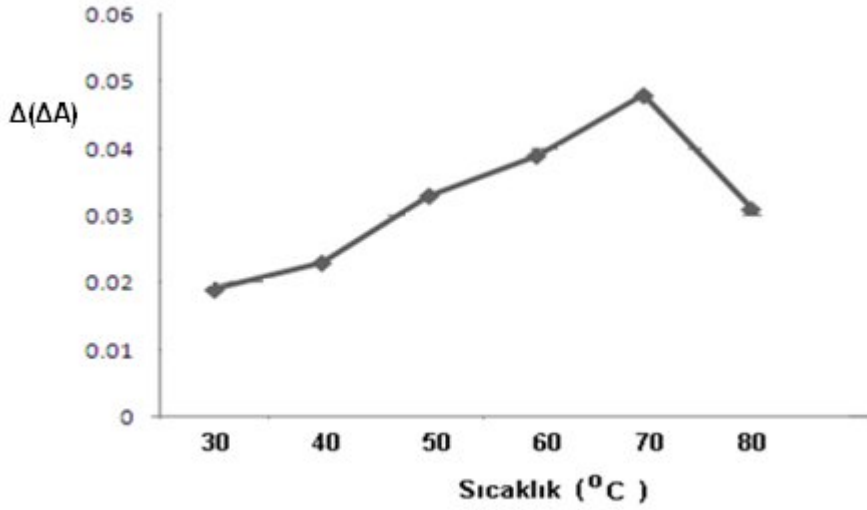
şekil 3.2. Analitik sinyale pH etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına pH etkisi  $t=70$  °C’de diğer değişkenler sabit tutulmak suretiyle (10 ml’lik son hacim göz önüne alınarak  $[KIO_4]=0.1$  M ve  $[GC]=1.00 \times 10^{-3}$  M ,  $[1.10 FT]=1.00 \times 10^{-3}$  M ,  $[Mn^{2+}] = 25$ ppm) pH 2.0 ile 6.0 arasında değiştirilerek incelenmiştir. Kinetik katalitik Mn(II) belirlenmesi için pH=3.5 (HAc/NaAc tamponu) optimum pH olarak seçilmiştir. Ayrıca 0.020-0.20 M aralığında tampon derişiminin analitik sinyale etkisi de araştırılmış ve maksimum sinyal veren derişim olarak 0.10 M bulunmuştur.



Şekil 3.3. Analitik sinyale tampon derişiminin etkisi

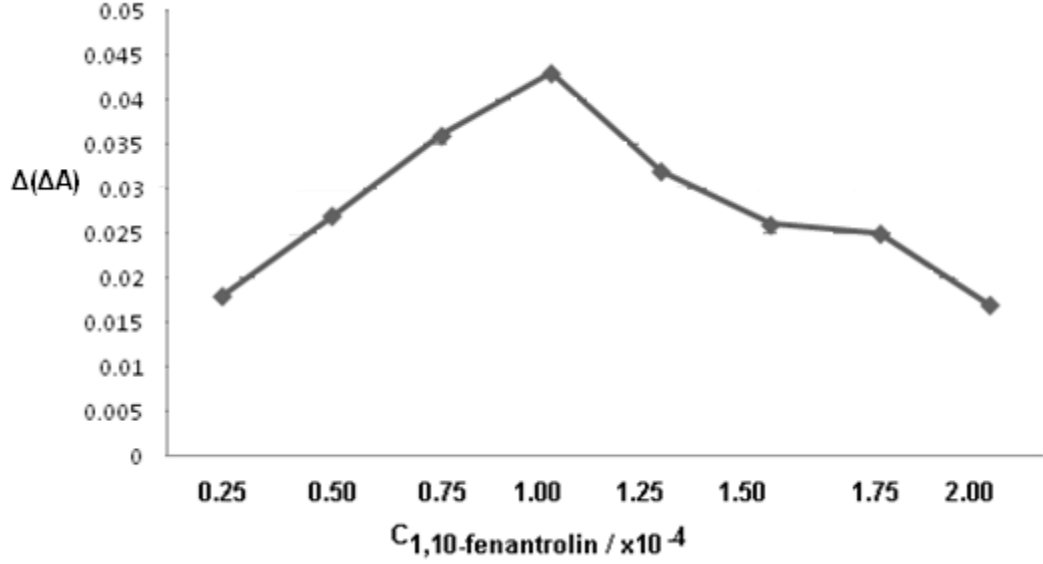
### 3.3.4.2. Sıcaklık Optimizasyonu



Şekil 3.4. Optimum koşullar altında katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sıcaklığın etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sıcaklığın etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10 ml'lik hacim itibariyle alınarak  $[KIO_4] = 0.1 \text{ M}$  ve  $[GC]=1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[1.10 \text{ FT}] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[Mn^{2+}] = 25 \text{ ppm}$ , 2 ml 0.1 M pH=3.5 (HAc/NaAc tamponu)) ve sıcaklık 30 ile 80 °C arasında 10 °C'lik aralıklarla değiştirilerek incelenmiştir. Sıcaklık ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki şekil 3.4'te gösterilmiştir. Optimum sıcaklık olarak maksimum duyarlık veren sıcaklık 70°C seçilmiştir.

### 3.3.4.3. 1,10 Fenantrolin Derişiminin Optimizasyonu

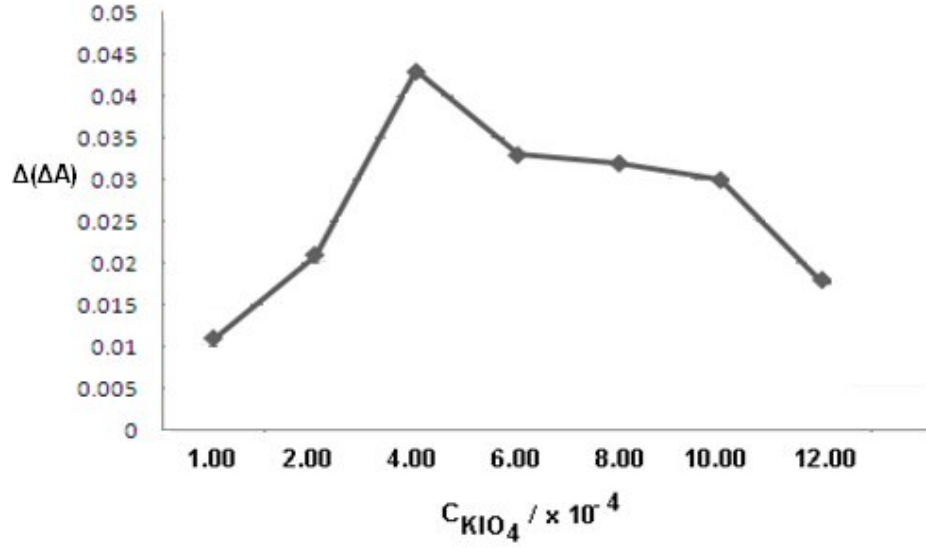


Şekil 3.5. Optimum koşullar altında katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına 1.10 FT derişiminin etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına 1.10 Fenantrolin derişiminin etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10 ml'lik hacim itibariyle alınarak  $[KIO_4]=0.1$  M ve  $[GC]=1.00 \times 10^{-3}$  M,  $[Mn^{2+}] = 25$ ppm, 2ml 0.1 M pH= 3.5 (HAc/NaAc tamponu)) sıcaklık 70 °C'de 1.10 fenantrolin derişimi  $0.25 \times 10^{-4}$  ile  $2.00 \times 10^{-4}$  M arasında düzenli artan derişim aralıklarında değiştirilerek incelenmiştir. 1.10 Fenantrolin derişimi ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki şekil 3.5'te gösterilmiştir. Optimum derişim olarak maksimum duyarlık veren  $1.00 \times 10^{-4}$  M seçilmiştir.



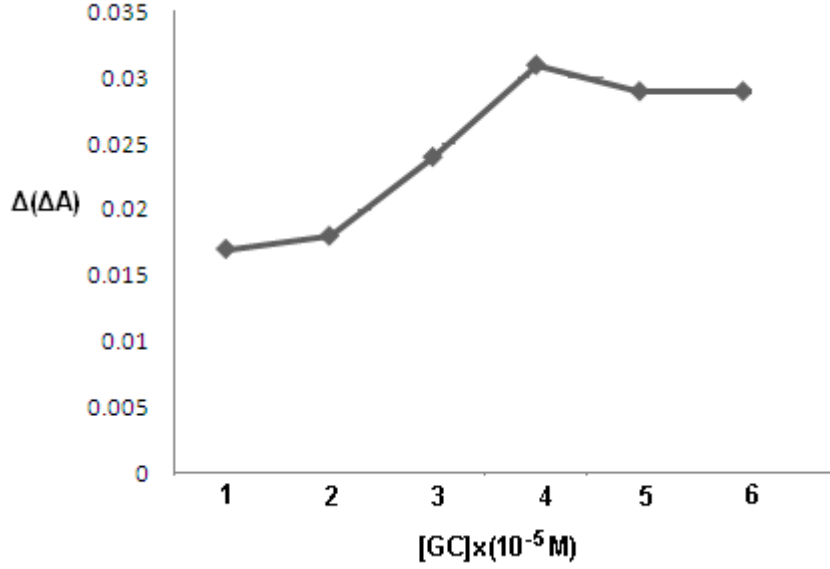
### 3.3.4.4. KIO<sub>4</sub> Derişiminin Optimizasyonu



**Şekil.3.6.** Optimum koşullar altında katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına KIO<sub>4</sub> derişiminin etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına KIO<sub>4</sub> derişiminin etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10 ml'lik hacim itibariyle alınarak, [GC]=1.00x10<sup>-3</sup> M , [Mn<sup>2+</sup>]=25ppm, [1.10 Fenantrolin]=1.00x10<sup>-4</sup>M, 2ml 0.1 M pH= 3.5 (HAc/NaAc tamponu)) sıcaklık 70 °C'de KIO<sub>4</sub> derişimi 1.00x10<sup>-4</sup> ile 10.00x10<sup>-4</sup> M arasında düzenli artan derişim aralıklarında değiştirilerek incelenmiştir. KIO<sub>4</sub> derişimi ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki şekil 3,6'da gösterilmiştir. Optimum derişim olarak maksimum duyarlık veren 4.00x10<sup>-4</sup> M seçilmiştir.

### 3.3.4.5. Gallocyanin Derişimi Optimizasyonu



**Şekil.3.7.** Optimum koşullar altında katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına Gallocyanin derişiminin etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına Gallocyanin derişiminin etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10 ml'lik hacim itibariyle alınarak,  $[Mn^{2+}] = 25 \text{ ppm}$ ,  $[1.10 \text{ Fenantrolin}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[KIO_4] = 4.00 \times 10^{-4}$ , 2ml 0.1 M pH= 3.5 (HAc/NaAc tamponu)) sıcaklık  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $KIO_4$  derişimi  $1.00 \times 10^{-5}$  ile  $6.00 \times 10^{-5}$  M arasında düzenli artan derişim aralıklarında değiştirilerek incelenmiştir. Gallocyanin derişimi ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki şekil 3.7'te gösterilmiştir. Optimum derişim olarak, maksimum duyarlık veren  $4.00 \times 10^{-5}$  M seçilmiştir.

### 3.3.4.6. Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı

Kalibrasyon grafiği seçilen optimum çalışma koşulları altında elde edilmiş ve  $\lambda_{\text{max}} = 622 \text{ nm}$ 'de sabitlenmiş zaman yöntemi indikatör tepkimenin başlamasından sonra ilk  $t = 0.5 - 5$  dakikalık zaman aralığında absorbanstaki değişime uygulanmıştır. Ölçümler duyarlılık, tepkime zamanı ve en iyi regresyonu sağlayacak biçimde tepkimenin başlamasından sonra ilk 5 dk'lık süre için yapılmıştır. Seçilen optimum koşullar altında ( $[1.10 \text{ Fenantrolin}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[KIO_4] = 4.00 \times 10^{-4}$ , pH= 3.5 0.1 M (HAc/NaAc tamponu,  $[GC] = 4.00 \times 10^{-5}$  M, sıcaklık  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 0.1 – 4ng/ml Mn(II) derişim aralığında aşağıdaki regresyon eşitliği elde edilmiştir.

$$\Delta(\Delta A) = 0.005 + 0.175 C_{Mn(II)} \quad (N=10 \text{ ölçüm sayısı, } r^2 = 0.998)$$

Burada  $C_{Mn(II)}$ , katalizör olarak kullanılan analitin (Mn(II)) ng/ml olarak derişimidir. Geliştirilen kinetik yöntemin seçme sınırı 0.025ng/ml olarak bulunmuştur. Çizelge.3.1, optimum koşullar altında geliştirilen kinetik-katalitik yöntemin doğruluğu ve kesinliğini gösterir.

0.80, 2.00 ve 3.00 ng/ml Mn(II)'lik standart mangan derişimlerinin 5 tekrarlarını belirlenmesi için bağıl standart sapması sırasıyla %2.38, %1.21 ve %0.66'dır.

**Çizelge 3.1.** Katalitik etkiye dayanan kinetik yöntemin doğruluğu ve kesinliği; Koşullar: ( 10 ml'lik son hacim itibariyle 70 °C'de [1.10 Fenantrolin] =  $1.00 \times 10^{-4} M$ ,  $[KIO_4] = 4.00 \times 10^{-4}$ , 2 ml 0.1 M pH = 3.5 (HAc/NaAc tamponu,  $[GC] = 4.00 \times 10^{-5} M$  reaktif derişimleri ile)

Eklenen Mn(II) (ng/ml)	Bulunan Mn(II) (ng/ml)	%BSS (N=5)	%Bağıl Hata (N=5)
0.80	0.84	2.38	5.00
2.00	2.05	1.21	2.50
3.00	3.04	0.66	1.30

#### 3.3.4.7. Girişim Çalışması

Optimum koşullar altında 2.00 ng/ml Mn(II)'in bu yöntemle belirlenmesine olası girişim etkileri için yirmiye yakın anyonik ve katyonik tür incelenmiştir. Katalitik tepkimenin analitik uygulaması için, sabitlenmiş-zaman yöntemi kullanılmıştır. 2.00 ng/ml Mn(II)'in optimum koşullarda verdiği sinyalde  $\pm 5\%$ 'lik bağıl hataya neden olan anyonik veya katyonik tür derişimi kabul edilebilir hoşgörü sınırı olarak değerlendirilmiştir.

Girişim meydana gelmişse, hiçbir girişim meydana gelmeyinceye kadar, girişimci türün derişimi azaltılmıştır. 2.00 ng/ml'in katalitik yöntemle belirlenmesinde  $\pm 5\%$ 'lik bağıl hata veren her bir girişimci iyonun tolerans miktarları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Girişimci Türlerin Maksimum Hoşgörülebilir Derişimleri (Koşullar 70 °C'de 2.00 ng/ml'lik Mn(II) derişimi ve optimum reaktif derişimleri ile)

<b>Girişimci Türler</b>	<b>Tolerans Sınırı</b>
<b>[K<sup>n+</sup> veya A<sup>-n</sup>]</b>	<b>[W<sub>iyon</sub>/ W<sub>Mn(II)</sub>]</b>
Ca(II), Mg(II), F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	3x10 <sup>3</sup>
Cd(II), Al(III), C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	3x10 <sup>2</sup>
Cr(VI), Cu(II), Zn(II)	500
Fe (III)	200
Co(II)	150
V (IV)	50
Cr (III), Ni(II)	5

Metal katyonlarının olası girişim etkileri, tepkime karışımına maskeleyici reaktif olarak 1ml %5'lik EDTA ilave edilerek uzaklaştırılmıştır.

### 3.3.4.8. Yöntemin Analitik Uygulaması

Önerilen yöntem üç farklı ticari marka doğal kaynak suyu örneğindeki manganın, Mn(II) belirlenmesinde başarılı biçimde uygulanmıştır. İçme suyu örnekleri farklı bileşime sahip değişik marka doğal içme suyu pazarlayan ticari firmalardan temin edilmiştir. Sonuçlar, çizelge 3.3'te gösterilmektedir. Geri kazanımlar kısmen yüksek olmakla birlikte kantitatif olarak kabul edilebilir sınırlar arasındadır ve önerilen yöntemin gerçek örneklerdeki manganın belirlenmesi için yararlı olduğu görülmektedir.

**Çizelge 3.3.** Önerilen yöntemle üç farklı ticari marka doğal kaynak suyu örneğindeki manganın, Mn(II) belirlenmesi

Örnek	Eklenen Mn(II), ng ml <sup>-1</sup>	Bulunan Mn(II), ng ml <sup>-1</sup>	% Geri kazanım
İçme suyu (I)	-	1.34±0.03	-
	1.00	2.35±0.02	101
	2.00	3.34±0.01	100
İçme suyu(II)	-	1.51±0.03	-
	1.00	2.52±0.02	101
	2.00	3.54±0.01	103
İçme suyu (III)	-	1.61±0.03	-
	1.00	2.65±0.02	104
	2.00	3.63±0.01	103

- **İçme suyu – 1** Damla marka içme suyunun spesifik özellikleri: klorür 21 mg/L, pH:7.8, 21 µg ml<sup>-1</sup>, 1.3 µg ml<sup>-1</sup> mangan(II) , 6 mg/L sülfat, 2.5 mg/L Na<sup>+</sup>. 1/1000 oranında çift distile su ile 1 litreye seyreltme sonrası analiz için 1ml örnek alınmıştır
- **İçme suyu - 2** Üç Çamlar marka içme suyunun spesifik özellikleri: pH:7.4, nitrit, amonyum, florür yok. 5mg/L Cl<sup>-</sup>, 0.22 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 13.2 mg/L SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, 12.3 mg/L Na<sup>+</sup>, 1.5 µgml<sup>-1</sup> Mn<sup>+2</sup>. 1/1000 oranında çift distile su ile 1 litreye seyreltme sonrası analiz için 1 ml örnek alınmıştır.
- **İçme suyu – 3** Akdağ marka içme suyunun spesifik özellikleri: sülfat yok, 0.014 mg/L Na<sup>+</sup>, 0.033 mg/L amonyum, 132 µg ml<sup>-1</sup> Al<sup>+3</sup>, 92.16 mg/L Cl<sup>-</sup>, pH:7.77, 36.1 µgml<sup>-1</sup> Fe<sup>+3</sup>, 1.61 µg ml<sup>-1</sup> Mn<sup>+2</sup>. 1/1000 oranında çift distile su ile 1 litreye seyreltme sonrası analiz için 1 ml örnek alınmıştır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

İndikatör tepkime  $70 \pm 1$  °C'lik sabit sıcaklık ve  $\lambda = 622$  nm'de sabitlenmiş zaman yöntemiyle absorbans değişimini ölçmek suretiyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir.

Eser miktarlardaki manganın belirlenmesi için bir kinetik spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Yöntem çok duyarlıdır ve 0.025 ng/ml Mn(II) kadar düşük bir seçme sınırına sahiptir. Ayrıca 0.1-4 ng/ml'lik analitik çalışma aralığına sahiptir. Önerilen yöntemi kullanmak suretiyle herhangi bir ön ayırma yöntemine gereksinim kalmaksızın 0.025 ng/ml kadar düşük düzeylerde manganı belirlemek mümkündür.

Geliştirilen kinetik-katalitik yöntemin duyarlı, tekrarlanır, doğru ve bağıl olarak seçici olduğu bulunmuştur. Bu yöntemi kullanmakla elde edilen hızlılık, basitlik ve seçicilik önerilen yöntemin herhangi bir zenginleştirme adımı olmaksızın Çizelge.3.3'de gösterildiği gibi üç farklı ticari kaynak suyu örneğindeki manganın belirlenmesinde bu yöntemin sonuçlarının kantitatif olarak kabul edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu nedenle önerilen yöntem, doğal kaplıca ve yüzey suları gibi çevresel gerçek örneklerdeki, manganın rutin analizine uygulanabilirliğini göstermektedir.

Önerilen yöntem basitliği, hızlılığı, ucuzluğu, seçme sınırı, bağıl olarak yüksek seçiciliği (düşük girişim olasılığı) bakımından literatürde sözü edilen diğer kinetik-katalitik yöntemlerle karşılaştırılabilir boyuttadır.

## 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., Dolmanova, I. F., 1997,** Analyst 122, s. 1161.
- Boevski, I., Daskalova, N., Abezov, I., 2000,** Spictrchim. Acta Part, 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. Rew., 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. 643.
- Gerber, G.B., Leonard, A., Hanstan, P., 2002,** Crit. Rev. Oncol. Hemat., 42, s. 25.
- Garcia-Ochoa, F., Romero, A., Santos, V.E., Rodroguéz, C., 1993,** Studies of the Use of the Differential Method in the Determination og Kinetic Models for Complex Reactions, İnt. Chem. Eng., 33(4), s. 634-648.
- Ko, S., Aoki, T., Kawabata, Y., Takada, J., Katayama, 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.11034. 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 Acta 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 Review, Anal.Chem., 13, s. 313-327.
- Marquez, M., Silva, M. and Perez-Bendito, D., 1991**, Automated Kinetic Determination of Mercury (II) 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., Kawashima, T., 1985**, Microchim. Acta 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 Horwood, Chichester,11, s. 4.
- Sarzanini, C., Abollino, O., Menstasti, E., 2001**, Anal. Chim. Acta 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.
- Word 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., Lucchini, R., Van Rensburg, S.J., Taylor, A., Brain Res. Bull., 2003**, 62, s.15.



## **6. ÖZGEÇMİŞ**

1980 Yılında Sivas'ta doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 1999 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2004 yılında mezun oldu.

2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.