

T.C
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
SİVAS

SELENYUMUN KATALİZLEDİĞİ (İNDİKATÖR-REDOKS) TEPKİMELERE
DAYALI OLARAK ESER DERİŞİMDE SELENYUMUN KİNETİK-
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

Ramazan GÜRKAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Mehmet AKÇAY

Kimya-Prof.Dr.



(Danışman Adı)

(Bölümü-Ünvanı)

(İmzası)

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

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

Başkan: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

Üye: Prof. Dr. Şenol KARTAL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Cemalettin UYAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Meltem CEBECİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Münevver SÖKMEN

Mehmet Akçay
Şenol Kartal
Cemalettin Uyan
Meltem Cebeci
Münevver Sökmen

ONAY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

22/10/2002

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

R. Emirov
Prof. Dr. Rauf EMİROV



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 01.01.1994 tarihinde C.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

TEŐEKKÜR

Bu çalıőmanın gerçekleőmesi ve doktora eğitimim sũresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Mehmet AKÇAY'a en içten teőekkũrlerimi sunarım.

Sıcaklık kontrollũ hũcre tutucu ile donatılmış UV-Görũnũr Spektrofotometre ile deneysel verilerin alınmasına olanak sağlayan C.ũ Mũhendislik Fakũltesi Kimya Mũhendisliđi Bũlũm Baőkanı Prof. Dr. Hũlya GũLER'e ve araştırma laboratuvarından sorumlu uzman arkadaőlara çok teőekkũr ederim.

Tezimin bilgisayarla yazımı konusunda yardımlarımı aldığım bũlũmũmũz oğretim ũyeleri ve elemanlarına katkılarından dolayı teőekkũr ederim.

Bugũne kadar benimle birlikte sıkıntılarını paylaőan, gerek yaőamım boyunca gerekse tezim sũresince beklentilerimin ũzerinde bir ũzveri gũstererek değerli yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eőime ve kızlarıma en içten teőekkũrlerimi sunarım.

Ramazan GũRKAN

ÖZET
DOKTORA TEZİ
SELENYUMUN KATALİZLEDİĞİ (İNDİKATÖR-REDOKS)
TEPKİMELERE DAYALI OLARAK ESER DERİŞİMDE SELENYUMUN
KİNETİK-SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

Ramazan GÜRKAN

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

Eser miktarlarda selenyumun belirlenmesi için basit ve duyarlı bir katalitik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, Maxilon Blue-SG'nin sodyum sülfür ile indirgenmesine selenyumun (Se(IV) olarak) katalitik etkisine dayanır. İndikatör tepkime, $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'lık sabit sıcaklık ve $\lambda_{\text{max}}=654$ nm'de sabitlenmiş-zaman yöntemiyle absorbans değişimini ölçmek suretiyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Selenyum, 0.205 ng Se(IV)/mL'lik bir gözlenebilir sınırla ($3S_b$) 0.002-0.2 μg Se(IV)/mL derişim aralığında nicel olarak belirlenmiştir. Tepkime hızını etkileyen değişkenler araştırılmış ve maksimum duyarlık veren optimum koşullar belirlenmiştir.

Optimum koşullar altında katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler için hız sabitleri ve aktiflenme enerjileri belirlenmiştir. Ayrıca hız-belirleyici basamakta indikatör tepkimeye katılan türlerin yükleri çarpımı ve tepkime mekanizmasının aydınlatılması için birincil kinetik tuz etkisi araştırılmıştır.

Geliştirilen yöntem, küçük laboratuarlarda kullanım için uygun, kolay, kesin, duyarlı ve seçicidir. 0.004, 0.016, 0.040 ve 0.160 μg Se(IV)/mL'lik standart selenyum derişimleri için yöntemin bağıl standart sapmaları (N=12) sırasıyla %2.27; %1.55; %1.51 ve %0.32'dir. Farklı anyon ve katyonların katalitik tepkimeye girişim etkileri incelenmiştir. Bir çok metal katyonunun sülfür iyonuna ilgisinden dolayı, girişimci katyonik türlerin uzaklaştırılması için Amberlite IR-120 plus gibi kuvvetli katyon değiştirici reçine ve elüent olarak da su kullanılmıştır. Katalitik tepkimenin seçiciliği katyon değiştirici reçine kullanılarak büyük oranda arttırılmıştır.

Geliştirilen kinetik-katalitik yöntem, zenginleştirme olmaksızın Antioksidant-S, Selsun (kepeklenmeyi önleyici şampuan) ve analitik saflıkta sodyum metabisülfid ve

kaplıca suyu örnekleri gibi gerçek örneklerdeki selenyumun belirlenmesine uygulanmıştır.

Bu yöntemle, uygun standart eklemeler için kabul edilebilir geri kazanımlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Selenyum, kinetik-katalitik yöntem, sabitlenmiş-zaman yöntemi, spektrofotometri, kaplıca suyu, sağlık-bakım ürünü.



SUMMARY
DOCTORATE THESIS
KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE
AMOUNTS OF SELENIUM BASED ON CATALYSED REACTIONS
(INDICATOR-REDOX REACTIONS)

Ramazan GÜRKAN

Cumhuriyet Üniversitesi

Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

A simple and sensitive catalytic spectrophotometric method was developed for the determination of trace amounts of selenium (0.002-0.2 $\mu\text{g Se(IV)/mL}$). The method is based on the catalytic effect of selenium as Se(IV) on the reduction of Maxilon Blue-SG by sodium sulfide. Indicator reaction is followed spectrophotometrically by measuring the absorbance change at $\lambda_{\text{max}}=654$ nm and constant temperature ($30\pm 0.1^\circ\text{C}$) by the fixed-time method. Selenium can quantitatively be determined in the range of 0.002-0.2 $\mu\text{g Se(IV)/mL}$ with a limit of detection of 0.205 ng Se(IV)/mL ($3S_b$). All of the variables that affected the reaction rate were investigated and chosen the optimum conditions for maximum sensitivity. The method is simple, convenient and applicable in small laboratories, precise, sensitive and selective. The RSD's of method ($N=12$) for the Se(IV) concentrations of 0.004, 0.016, 0.040 and 0.160 $\mu\text{g Se(IV)/mL}$ are 2.27%; 1.55%; 1.51% and 0.32% respectively. The interfering effect of various anion and cations on the determination was also fully studied. Because of the reactivity of sulfide ion towards many metal cations, it was used a strongly acidic cation exchange resin as Amberlite IR-120plus and water as an eluent for the elimination of potential interference cations.

The rate constants and activation energies for catalysed- and uncatalysed-reactions were determined under the optimum conditions. In addition, the product of charges on the species involved in the rate-determining step and primary kinetic salt effect for elucidation of reaction mechanism were investigated.

The selectivity of catalytic reaction was greatly improved with using of the resin. The developed kinetic-catalytic method was applied to the determination of selenium in real samples as Antioxidant-S, Selsun (which is health-care product for the treatment of dandruff) and analytical grade sodium metabisulphite and in spring water.

without any preconcentration. The acceptable recoveries were obtained by the method for appropriate standart Se(IV) additions.

Keywords: Selenium; kinetic-catalytic method; fixed-time method; spectrophotometry; spring water and health-care product.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
SİMGELER (ve KISALTMALAR) DİZİNİ.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
1.1 SELENYUMUN BİYOLOJİK VE TIBBİ ÖNEMİ.....	6
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1 KİNETİK YÖNTEMLER.....	10
2.1.1 KİNETİK YÖNTEMLERİN TÜRLERİ.....	11
2.1.2 TEPKİME HIZLARININ ÖLÇÜMÜ.....	14
2.2 KİNETİK YÖNTEMLERİN MATEMATİKSEL TEMELİ.....	17
2.2.1 TEK BİR TÜR DERİŞİMİNİN BELİRLENMESİ.....	18
2.2.2 DİFERANSİYEL TEPKİME HIZI YÖNTEMLERİYLE İLGİLİ KAVRAMLAR.....	25
2.3 AKTİVATÖRLER VE İNHİBİTÖRLER.....	31
2.4 KİNETİK ANALİZ YÖNTEMLERİNİN MAKSİMUM DUYARLIĞI.....	32
2.5 KİNETİK ANALİZ YÖNTEMLERİNİN DUYARLIĞINA ZEMİNİN ETKİSİ VE BU ETKİYİ AZALTMA YÖNTEMLERİ.....	34
2.6 DENEYSEL TEPKİME HIZI ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ.....	36
2.6.1 TANJANT YÖNTEMİ.....	40
2.6.2 SABİTLENMİŞ-ZAMAN YÖNTEMİ.....	43
2.6.3 SABİTLENMİŞ-DERİŞİM YÖNTEMİ.....	46
2.6.4 STANDART EKLEME YÖNTEMİ.....	48
2.6.5 İNDÜKSİYON PERİYODUNDAN DERİŞİM TAYİNİ.....	50
2.6.6 KİNETOMETRİ.....	52
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	53
3.1 MATERYAL.....	53
3.2 GENEL YÖNTEM.....	57
3.3 DENEYSEL BULGULAR.....	61

3.3.1 KİNETİK ÖLÇÜMLER.....	62
3.3.1.1 KİNETİK PARAMETRELER.....	63
3.3.1.2 KİNETİK TUZ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI.....	68
3.3.2 TEPKİME HIZINA DEĞİŞKENLERİN ETKİSİ.....	70
3.3.2.1 pH ETKİSİ.....	71
3.3.2.2 SICAKLIĞIN ETKİSİ.....	72
3.3.2.3 İNDİKATÖR DERİŞİMİNİN ETKİSİ; ÇALIŞMA ARALIĞI.....	73
3.3.2.4 İYONİK ŞİDDETİN ETKİSİ.....	75
3.3.2.5 ZAMANIN ETKİSİ.....	76
3.3.3 ANALİTİK PARAMETRELER.....	77
3.3.4 GİRİŞİM ÇALIŞMASI.....	78
3.3.5 YÖNTEMİN ANALİTİK UYGULAMALARI.....	83
4.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	87
5.KAYNAKLAR.....	89
6.ÖZGEÇMİŞ.....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>SEKİL NO</u>	<u>SAYFA NO</u>
Şekil.2.1 Tepkime Hızı-Zaman profili.....	10
Şekil.2.2 Belirlenecek Maddenin Farklı Derişimlerinde Tepkime Ürününün Derişiminin Zamana Bağlılığı.....	41
Şekil.2.3 Tanjant Yöntemi İle Tepkenlerin Belirlenmesi İçin Kullanılan Kalibrasyon Grafiği.....	43
Şekil.2.4 Sabitlenmiş-Zaman Yöntemi İle Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.....	44
Şekil.2.5 Sabitlenmiş-Derişim Yöntemi İle Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler.....	47
Şekil.2.6 Standart Ekleme Yöntemi İle Derişimin (X) Grafikselsel Olarak Belirlenmesi.....	49
Şekil.2.7 İndüksiyon Süresinden Tepken Derişiminin Belirlenmesi.....	51
Şekil.3.1 UV-Görünür Absorbans Ölçümü İçin Kullanılan Çift Işınım Yollu Spektrofotometrenin Blok Diyagramı.....	56
Şekil.3.2 Ön Ayırma Deneylerinde Kullanılan Adsorpsiyon-Elüsyon Düzeneği.....	60
Şekil.3.3 İnert Tuz Katılmamış Ortamda Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız sabitlerinin Sülfür Derişimiyle Değişimi.....	65
Şekil.3.4 $\mu=0.05$ M KNO_3 Tuz Ortamında Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimiyle Değişimi.....	66
Şekil.3.5 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız sabitlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	67
Şekil.3.6 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız sabitlerinin Tepkime Ortamının İyonik Kuvvetinin Kareköküyle Değişimi.....	69
Şekil.3.7 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş tepkime Hızına pH Etkisi.....	71
Şekil.3.8 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi.....	72
Şekil.3.9 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına İndikatör (Maxilon Blue-SG, MB^+) Derişiminin Etkisi.....	73
Şekil.3.10 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına $Na_2S \cdot 9H_2O$ Reaktif Derişiminin Etkisi.....	74

Şekil.3.11 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Ortamın İyonik Şiddetinin Etkisi.....	75
Şekil.3.12 İnerT Tuz Katılmamış Ortamda Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Zamanın Etkisi.....	76
Şekil.3.13 $\mu=0.05$ M KNO_3 Tuz Ortamında Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Zamanın Etkisi.....	76
Şekil.3.14 Kinetik-Katalitik Yöntemi Kullanarak Gerçek Örneklerdeki Selenyumun Belirlenmesi İçin İzlenen Basamaklar.....	84



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE NO</u>	<u>SAYFA NO</u>
Çizelge.2.1 Kinetik Analiz Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	12
Çizelge.2.2 Grafikselsel Logaritmik Ekstrapolasyon Ve Oransal Eşitlikler Yönteminin Avantaj Ve Dezavantajları.....	27
Çizelge.3.1 Farklı Sülfür Derişimleri İçin Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Pseudo Birinci Dereceden Hız sabitleri (İnert Tuz Katılmadan).....	64
Çizelge.3.2 Farklı Sülfür Derişimleri İçin Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Pseudo-Birinci Dereceden Hız sabitleri ($\mu=0.05'$ de).....	64
Çizelge.3.3 Farklı Sülfür Derişimleri İçin Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Sülfüre Göre Tepkime Dereceleri Ve Pseudo-İkinci Dereceden Hız Sabitleri.....	67
Çizelge.3.4 Katalitik Sistemin Doğruluğu Ve Kesinliği; Koşullar: (10 mL'lik final hacim itibariyle 30°C'de ve 2 mL 0.5 M pH=6.5 Na ₂ HPO ₄ -NaH ₂ PO ₄ tamponu ve [MB ⁺]=1.39x10 ⁻⁶ M, [S ²⁻]=0.005 M reaktif derişimleri ile).....	78
Çizelge.3.5 Girişimci Türlerin Maksimum Hoşgörülebilir ($\pm\%5$ hataya yol açan) derişimleri (Koşullar: 30°C'de 0.16 µg/mL'lik Se(IV) derişimi ve optimum reaktif derişimleri ile).....	79
Çizelge.3.6 Yapay Örneklerde Se(IV)'un Katalitik Yöntemle Belirlenmesi İçin Girişimci İyonların Uzaklaştırılması (10 mL'lik son hacim itibariyle 30°C'de 0.25 µg K ⁿ⁺ /mL girişimci katyon ve 0.004 µg Se(IV)/mL ve optimum reaktif derişimleri ile).....	81
Çizelge.3.7 Yapay Örneklerde Se(IV)'un Katalitik Yöntemle Belirlenmesi İçin Girişimci İyonların Uzaklaştırılması (10 mL'lik son hacim itibariyle 30°C'de 0.8 µg K ⁿ⁺ /mL girişimci katyon ve 0.0032 µg Se(IV)/mL ve optimum reaktif derişimleri ile).....	82
Çizelge.3.8 Yapay Örneklerde Se(IV)'un Katalitik Yöntemle Belirlenmesi İçin Girişimci İyonların Uzaklaştırılması (10 mL'lik son hacim itibariyle 30°C'de 1.6 µg K ⁿ⁺ /mL girişimci katyon ve 0.0032 µg Se(IV)/mL ve optimum reaktif derişimleri ile).....	83
Çizelge.3.9 Antioksidant-S Tabletlerindeki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (0.5847 g'lık bir tablet tartılmış ve 1:5(v/v) oranında H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ ile geri soğutucu altında tamamen bozundurulmuş ve 250 mL'ye çift destile suyla tamamlanmıştır. Bu çözeltiden 1 mL alınıp optimum koşullar altında analizi yapılmıştır.).....	85

- Çizelge.3.10** %2.5 SeS_2 İçeren Kepeklenmeyi Önleyen Selsun Şampuanındaki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (0.9343 g'lık bir suspansiyon halindeki şampuan örneği tartılmış ve 1:5(v/v) oranında $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ile geri soğutucu altında tamamen bozundurulmuş ve 500 mL'ye çift destile suyla tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 1/25 oranında seyreltilmesi sonrası çözeltiden 0.2 mL alınıp optimum koşullar altında analizi yapılmıştır.).....86
- Çizelge.3.11** Eser Düzeylerde Selenyum İçeren Analitik Safılıktaki $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ Reaktifindeki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (%2(w/v)'lik $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ çözeltisinden alınan 25 mL'lik kısım (5+5) mL derişik HNO_3 ve derişik 3 mL HCl ile bozundurulmuş, 1 M NaOH ile pH'sı 6-8 arasına getirilmiş ve Amberlite IR-120 plus kation değiştirici reçineden geçirilmiştir. Girişimci kasyonların uzaklaştırılması sonrası çözelti çift destile suyla 50 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltiden alınan 0.5 mL'lik kısımlar optimum koşullar altında analiz edilmiştir.).....86
- Çizelge.3.12** Kangal Doğal Kaplıca Suyundaki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (Kaplıca suyundan alınan 25 mL'lik kısım (5+5) mL derişik HNO_3 ve derişik 3 mL HCl ile bozundurulmuş, 1 M NaOH ile pH'sı 6-8 arasına getirilmiş ve Amberlite IR-120plus kation değiştirici reçineden geçirilmiştir. Girişimci kasyonların uzaklaştırılması sonrası çözelti çift destile suyla 50 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltiden alınan 0.1 mL'lik kısımlar optimum koşullar altında analiz edilmiştir.).....87

SİMGELER (ve KISALTMALAR) DİZİNİ

ETA-AAS: Elektrotermal atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrisi

HG-AAS: Analitin hidrürünün oluşturulmasına dayanan atomik absorpsiyon spektrometrisi

HPLC/HG-AAS: Türlenme 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 türüm hidrürünün oluşturulduğu indüksiyon etkili plazmayla atomlaştırmaya dayanan ve dedektör olarak kütle spektrometresinin bağlandığı birleşik arayüz sistemi

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

EDTA: Etilendiamin tetra asetik asit

GSH-Px: Glutation peroksidaz

1. GİRİŞ

Selenyum (Se) insan dahil pek çok canlı türünde bir temel mikrobesein/eser element olarak kabul edilmektedir. Glutation peroksidaz (GSH-Px) enziminin gerekli/vazgeçilmez bir bileşenidir ve peroksit detoksifikasyonunda bir işleve sahiptir. Aynı zamanda, selenyumun kanser oluşumunda da bazı inhibitör etkiler gösterdiği bilinmektedir. Farklı sağlık problemlerinin, selenyum eksikliğinden hem de aşırı selenyumdan doğabildiği ve tehlikenin selenyumun organizma için gerekli ve toksik olduğu derişim aralığının çok dar olduğu bilinmektedir.

Selenyumun insan ve hayvan sağlığındaki rolü pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Kwashiorkor, Keshan ve Kashin-Beck hastalıkları düşük kan selenyum düzeyleriyle ilişkilendirilmektedir. Selenyum eksikliğinden ileri gelen diğer etkiler kas gelişimindeki yavaşlama, üremeye ilgili hastalıklar, dişlerde çürüklerin oluşumu, karaciğer, böbrek ve kalpte ödem oluşumu ve birçok kanser tipleridir. Hayvanlarda da birçok hastalıklara neden olmaktadır: karaciğer ödemi, beyaz kas hastalığı, çok yönlü organ bozuklukları, bedensel zayıflık, kanser ve plasentanın alıkonulması (Wanger, 1998).

Bu gerçekler, farklı örnek türlerindeki selenyumun belirlenmesinin önemini arttırmaktadır. Selenyum belirlenmesi için literatürde pek çok analitik yöntem bulunmaktadır.

Önerilen yöntemlerin her birinin, rutin analize uygulanabilirlik açısından avantajlı ve dezavantajlı yönleri bulunmaktadır. Bunların pek çoğu uzmanlık gerektiren pahalı donanımlara sahiptir. Çok yaygın olarak kullanılan yöntemler, selenitin Se(IV) aromatik o-aminlerle tepkimeye girdiğinde oluşan piarselenolün spektrofotometrik veya florometrik ölçümüne dayanır (Johanson ve ark., 1995; Pyrznska, 1997). Bununla birlikte bu yöntemlerin pek çoğu uzun tepkime zamanı ve pH'nın kesin kontrolünü gerektirir; aynı zamanda, kullanılan reaktifler ışığa ve yükseltgenlere karşı kararsızdır. Se-diaminonaftalen kompleksinin zaman alıcı ekstraksiyon işlemi bırakılmış ve ölçümün duyarlılığını iyileştirmek/arttırmak için sodyum-dodesilsülfat (yüzey aktif madde olarak) önerilmiştir. Ayrıca ETA-AAS, HG-AAS, NAA, GC-MS ve ICP-MS gibi düşük selenyum gözlenebilme sınırları veren daha karmaşık aygıtsal yöntemlerin yanısıra demir (III) hidroksit üzerinde birlikte çöktürme ve makro düzeyde ağ yapılı reçineler üzerinde zenginleştirme tekniklerini "boyama" reaktifleriyle tercihli olarak kullanan UV-Görünür

spektrofotometrik yöntemler de literatürde ayrıntılı olarak özetlenmektedir. Se(IV), Se(VI) ve organoselenyum bileşikleri gibi selenyum türlerinin belirlenmesi, Se(IV)'ün türevlendirilerek doğrudan, Se(VI)'nın HCl ile indirgeme sonrası farktan ve organoselenyumun, organik bileşiklerin güçlü yükseltgen asit karışımlarıyla bozundurulması sonrası farktan belirlenmesinde HG-ICP/MS birleşik sistemleri kullanılabilir. Bununla birlikte bir termostatik hücre tutucu ile donatılmış görünür spektrofotometre gibi bağıl olarak basit ve ucuz aygıtları kullanarak eser ve ultraeser selenyum belirlenmesine gereksinim duyulduğunda, katalitik-spektrofotometrik yöntemler öne çıkar (Gonzales-Lafuente ve ark., 1996; Marchante-Gayon ve ark., 1996).

Geleneksel kinetik yöntemlerde, reaktif(ler)in ölçekli kaba alınması, çözeltiyi seyreltme ve karıştırma, ve onu spektrofotometrik hücreye aktarmak için her zaman belli bir süre (20-30 sn) harcamak gereklidir. Bundan başka, absorbansın zamanla değişiminin hızlı olduğu yerlerde geçici absorbansı kaydetmekten ileri gelen bir kişisel hata da kaçınılmazdır. Bu yüzden, hızlı kinetik tepkimeler için iyi veri kazanım malzemeleriyle donatılmış hızlı otomasyona bağlı sistemlere gereksinim duyulur. Bu açıdan bakıldığında, kinetik yöntemlerin otomasyona uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu otomasyona bağlı kinetik yöntemler (verilerin bilgisayarla çok kısa zaman aralıklarıyla elde edildiği akışa enjeksiyon analizi gibi), özellikle çok küçük hacimlerde örneklerde eser, ultraeser düzeylerde analitin belirlenmesi için de uygundur.

Genellikle katalitik-spektrofotometrik belirlemelerde kullanılan standart yöntemler :

- I) Tanjant yöntemi/başlangıç hızı yöntemi: İndikatör maddenin derişiminin veya derişimiyle orantılı absorbans gibi aygıtsal bir özelliğinin zamanla doğrusal değiştiği aralıkta, doğrunun eğiminden derişim belirlenmesi,
- II) Sabitlenmiş-zaman yöntemi: Belirli bir zaman aralığından sonra indikatör tepkimenin büyüklüğüne bağlı verilerden derişimin belirlenmesi,
- III) Sabitlenmiş-derişim yöntemi/değişken-zaman yöntemi: İndikatör tepkimenin absorbans gibi önceden belirlenmiş bir büyüklüğüne erişmek için gerekli olan zamana bağlı verilerden derişimin belirlenmesi,
- IV) Standart ekleme yöntemi: Analizlenecek çözeltide ve analiz edilecek elementin bilinen miktarının ilave edildiği benzer bir çözeltide indikatör tepkimenin hızının iki defa belirlenmesine, ve

V) İndüksiyon yöntemi: İndikatör tepkimedeki yer alan boyar maddenin deneysel koşullar altında renginin açılması için gerekli sürenin ölçümüne dayanan yöntemler olarak özetlenebilir.

Katalitik selenyum tayinlerinde p-hidrazinobenzen sülfonik asit, fenilhidrazin ve 3-florofenilhidrazinin oksidasyonunu takiben bir azo-boyaya amin üzerinden kenetlenmesi, pikrat-sülfür tepkimesi, resazurin, toluidine-blue ve brillant cresyl-blue'nun sülfür ile indirgenmesi gibi birçok indikatör redoks tepkimesi kullanılmış olmasına rağmen, bu amaç için en etkin biçimde kullanılan tepkime selenosülfür, $[SeS^{2-}]$ oluşumu nedeniyle metilen mavisinin sülfürle katalitik indirgenme tepkimesini gerektirir (Ramakrisna ve ark., 1968; Linares ve ark., 1986; Kamaya ve ark., 1987; Lozano ve ark., 1989; Safavi ve ark., 1990 ve Gökmen ve Abdelqader, 1994; Ensafi, 1997). Bununla birlikte, özellikle düşük selenyum derişimlerinde metilen mavisinin renk açılma tepkimesinin tekrarlanırlığının düşük olması nedeniyle bu gözleme dayanan kesin bir spektrofotometrik yöntem geliştirilememiştir. Goto ve ark.(1996) selenyum için bir kantitatif yöntem saptamak için Fiegl ve West'in fikirlerini geliştirmeye çalışmışlar, ancak olası katyonik girişimlerin toleransı ve gözlenebilme sınırı için tatmin edici sonuçlara ulaşamamışlardır. West ve ark.(1996) formaldehit ilavesiyle reaktif boşunu kararlı hale getirmiş ve bu girişimleri EDTA ile maskelemek suretiyle giderilmiştir. Bu çalışma metilen mavisinin renginin tamamen açılması için geçen sürenin tersiyle (t^{-1}) selenyum derişimi arasındaki doğrusal ilişkiyi kullanmaktadır.

Ancak yöntemin bakır toleransının, anodik çamurdaki selenyumunu belirlemek için yöntemi kullanışsız kılacak biçimde çok düşük olduğu görülmüştür.

Bugün katalitik-spektrofotometrik belirlemelerin duyarlılığını ve tekrarlanırlığını arttırmak için güçlü bir malzeme olarak misel etkileşimlerine dayanan misel-kataliz de kullanılmaktadır. Se katalizli metilen mavisini-sülfür indirgeme tepkimesinin hızını arttırmak için, CTAB (setil trimetil amonyum bromür) gibi bir yüzey aktif madde kullanılarak, çok küçük derişimlerdeki Se'un misel etkileşimiyle zenginleştirilmesi amaçlanmıştır (Arıkan ve ark., 1996).

Kinetik-katalitik yöntemler, ultra eser derişimlerde selenyumun belirlenmesi için çekicidir. Bu yöntemler yüksek duyarlılığı, görece olarak basit donanım ve yöntemlerle birleştirme gibi genel avantaja sahiptir. Se(IV)'in metilen mavisiniyle belirlenmesi yöntemi 50 ng/mL'lik bir yüksek gözlenebilme sınırına sahiptir (Gökmen ve Abdelqader, 1994). Diğer yöntemler, Se kataliziyle p-hidrazino benzen-sülfonik asidin p-diazobenzendiazonyum iyonuna yükseltgenmesi, 7.8 µg/mL(Shindu ve ark., 1991);

tetranitro blue tetrazolyumun indirgenmesi, 1.2 ng (Wayne, 1986); resazurinin sülfür ile indirgenmesi, 0.8 ng/mL (Safavi ve ark., 1990); 1,4,6,11-tetraazanaftasenin glioksal ve hipofosforöz asitle indirgenmesi, 0.03 µg (Bayfield ve ark., 1985); gallosiyaninin sülfür ile indirgenmesi, 10 ng/mL gözlenebilme sınırları sağlar (Ensafi ve ark., 1997). Bununla birlikte bu yöntemler zaman alıcıdır, dar bir lineer derişim aralığa sahiptir ve kesinliğı zayıftır. Bu yöntemlerin çoğı ng/mL düzeylerinin altında ve pg/mL düzeylerinde selenyum belirlemek için yeterli duyarlılıktan yoksundur. Bundan dolayı daha duyarlı ve seçici yöntemlere gereksinim vardır.

Bu çalışmada, Maxilon Blue-SG'nin (MB^+) sodyum sülfür ile indirgenmesine selenyumun, $Se(IV)$ katalitik etkisine dayanan kinetik spektrofotometrik belirleme için oldukça duyarlı ve bağıl olarak seçici bir yöntem açıklanmaktadır. Sabitlenmiş-zaman yöntemiyle kinetik olarak izlenebilir selenyum belirlenmesi için optimum koşullar saptanmıştır. Hız-belirleyici basamakta tepkimeye katılan türlerin yükleri kinetik tuz etkisiyle araştırılmıştır. Tepkime mekanizmasının, 0.5 M fosfat tampon ortamında ($pH=6.5$) sülfür (S^{2-}) iyonuna benzer biçimde selenosülfür (SeS^{2-}) iyonunun katalitik etkisiyle daha hızlı ilerlediğı deneysel olarak görülmüştür. Tüm potansiyel girişimci katyonik türler, Amberlite IR-120 plus (Na^+ -formunda) gibi kuvvetli katyon-değıştirici bir reçineyle ayrılmıştır. Ayrıca girişimci katyonların etkisini önlemek amacıyla maskeleyici reaktif olarak EDTA da kullanılmıştır.

MB-SG'nin Sülfürle Se-Katalizli İndirgenmesi Yönteminin Temeli

Tepkime, $\lambda_{max}=654$ nm'de tepkime karışımının absorbansındaki değışimi spektrofotometrik olarak gözlemek suretiyle izlenmiştir.

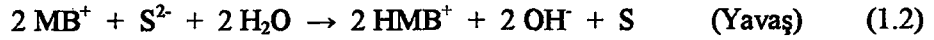
Optimum koşullar altında, en iyi duyarlığı ve regresyon katsayısını elde etmek üzere zamanın etkisi araştırılmıştır. Ön sonuçlardan, tekrarlanırlılık ve hızlılık avantajlarıyla indikatör tepkimenin başlangıcından sonra geçen ilk 0.5-4 dakikalık süre sabitlenmiş-zaman yöntemi süresi olarak seçilmiştir. Tepkime hızı ölçümleri, sabitlenmiş-zaman yöntemine göre yapılmıştır. Bu kinetik tepkime hızı yöntemi, belirli bir zaman aralığında sonra indikatör tepkimenin büyüklüğüne bağıl verilerden derişimin belirlenmesi ilkesine dayanır. S^{2-} ve MB^+ tepken derişimlerinin $Se(IV)$ 'a göre çok büyük olduğı koşullar altında, tepkimenin $Se(IV)$ 'a göre pseudo-birinci dereceden olduğı kabul edilmiştir. 4 dakikalık sabitlenmiş-zaman boyunca MB^+ 'nin absorbansındaki azalmanın, ΔA kullanılan derişim aralığında $Se(IV)$ derişimi ile orantılı olduğı bulunmuştur.

Bu yüzden, farklı Se(IV) derişimleri için 4 dakikalık sabitlenmiş-zaman periyodundan sonra , ΔA değeri ölçülmüş ve kalibrasyon grafiği, Se(IV) derişimine karşı ΔA değeri grafiğe geçirmekle hazırlanmıştır.

$$\Delta A = A_c - A_o = k' [\text{Se(IV)}]t \quad (1.1)$$

Maxilon Blue-SG'nin (MB^+) sodyum sülfür ile indirgenmesine selenyumun katalitik etkisine dayanan belirleme aşağıdaki basamaklardan meydana gelmektedir:

Maxilon Blue-SG'nin sülfür ile indirgenmesi;



Bu tepkimede MB^+ mavi, buna karşın onun leuko formu olan HMB^+ renksizdir. Aşırı sülfür varlığında bu tepkimeden elde edilen elementel kükürt polisülfürleri verir:



Selenitin, Se (IV) sülfürle elementel selenyuma indirgenmesi;



Selenosülfürün açığa çıkarılması (indirgenmiş selenyumun polisülfür ile stabilizasyonu);



Maxilon Blue-SG'nin selenosülfür ile katalizlenmiş indirgenmesi;



Selenosülfür iyonu, MB^+ ile sülfür iyonundan çok daha hızlı biçimde tepkimeye girer ve selenyum tepkimenin sonunda tekrar açığa çıkar. Bu yüzden selenyumun katalitik etkisi açıkça bellidir. Ayrıca selenyum, katalitik etki için elementel formda olmalıdır.

1.1 SELENYUMUN BİYOLOJİK VE TIBBİ ÖNEMİ

Selenyum periyodik tabloda 6A grubunda bulunan (kükürt ile aynı grupta) ve sistin ve metionin gibi amino asitlerde kükürdün yerini alabilen bir elementtir.

Suda toksisitenin gözleendiği selenyum derişimi organizmadan organizmaya farklılık gösterir: algler için 0.01-80 mg Se/L; omurgasızlar için 0.07-200 mg Se/L, ve omurgalılar için 0.09-82 mg Se/L'dir. Selenyumun suda yaşayan organizmalardaki Ag, As, Cd, Co ve Hg gibi ağır metallerle etkileşimi birçok araştırmanın konusu olmuştur (Conde ve ark., 1997).

Çin'in Shanxi bölgesi, Loess platosunda yer alan kasabalarda Kashin-Beck hastalığına yakalanan kişilerin oranı ve içme sularındaki (kuyu suyu, nehir suyu ve atmosferik çökelmelerden gelen) veya buğdaydaki (başlıca yerel beslenme rejimi) selenyum derişimleri arasında negatif ilişkiler gözlenmiştir. Kashin-Beck hastalığının klinik gözlenme oranı içme suyu kaynaklarındaki bir değişim sonrası 1982'de %41.89'dan 1990'da %21.89'a düşmüştür. Yeni kaynak yüksek selenyum ve düşük humik asit derişimleri içermekteydi. Çin'de Kashin-Beck hastalığının gözleendiği alanlardan alınan toprak ve içme suyunda hastalığın gözlenmediği alanlardakinden daha yüksek humik asit ve daha düşük selenyum derişimleri gözlenmiştir. Humik asit, selenyumun topraktaki ana havzasıdır ve elementin toprak-bitki sistemindeki biyokullanılabilirliğini etkiler. Kashin-Beck hastalığının patolojik tanısında selenyum ve toprağın organik bozunma ürünlerinin (humik asitlerin) etkisi araştırılmıştır. Bunların neden olduğu patolojik etki hücreler üzerindedir ve özellikle peroksitten ileri gelen membran yaralanmasına neden olur. Topraktaki fulvik asit bitkilerdeki selenyum düzeyini arttırmakla birlikte içme suyundaki fulvik asit beslenme yoluyla alınan selenyumun emilimini inhibe eder. Kashin-Beck hastalığının oluşumuyla selenyum eksikliği ilişkisi ve sudaki yüksek organik madde ilişkisi, özellikle içme suyundaki fulvik asitin GSH-Px sentezini sınırlamasıyla (inhibe etmesiyle) açıklanabilir.

İçme sularından yüksek düzeylerde selenyum alan kitlelerin idrarlarında en azından 3-9 kat daha fazla selenyum olduğu bulunmuştur. Yüksek selenyuma sahip grubun kan selenyum düzeylerinin düşük selenyuma sahip grubunkinden 1.7 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Birçok resmi kuruluş insanın tüketeceği sularda maksimum selenyum derişimlerinin denetlenmesi zorunluluğu getirmiştir. ABD İçme Suyu Yönetmelikleri 10 ppb'lik bir maksimum toplam selenyum derişimi önerir. Birleşik Devletlerin pek çok eyaletinde kamusal kanalizasyon sistemine boşaltılan sudaki maksimum izin verilebilir selenyum derişimi 20 ppb'dir. İçme sularında maksimum izin verilebilir selenyum düzeyi Finlandiya, Macaristan, Birleşik Devletler, ve AB ülkelerinde 10 ppb'dir. Bununla birlikte inorganik ve organik bağlı selenyum türlerinin düzeyleri konusunda hiçbir özel tavsiye yoktur (Conde ve ark., 1997; Wagner, 1998).

Selenyum, seramik, cam, çelik, bakır ve kauçuk endüstrisinde olduğu kadar, kserografik plakalar (elektrostatik yöntemle kopyalama), TV kameraları, fotoseller, güneş pilleri ve manyetik bilgisayar çipleri gibi elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan önemli bir elementtir. Selenyum (ve tellür) üretiminin büyük bir kısmı metallerin, genellikle bakırın elektrolitik saflaştırılmasının yan ürünleri olarak açığa çıkar. Antropojenik (temel olarak metal-sülfür bileşikleri içeren doğal kaynaklar ve fosil yakıt tüketimi gibi), endüstriyel ve tarımsal kaynaklardan girişin bir sonucu olarak selenyum çevreye yaygın biçimde dağılmaktadır (Arıkan ve ark., 1996).

Selenyumun biyolojik alımı ve toksisitesi onun kimyasal formu, pH ve organik ligandlarla biyomembranlardan difüzlenebilen lipofilik organoselenyum türleri doğuracak biçimde kompleksleşmesi gibi birçok faktöre bağlı olduğu için, çevresel matrislerde selenyum türleme çalışmasına gereksinim duyulur. Çevrede tanısı yapılan selenyum türleri SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} ve metillenmiş (dimetil selenür ve diselenür gibi) ve organik-bağlı selenyum (selenomethionin, selenosistein ve selenosistin gibi) bileşikleridir.

Selenyum -II, 0, IV ve VI gibi dört farklı yükseltgenme basamağına sahip olmasına rağmen, sırasıyla selenit ve selenat olarak mevcut olan +4 ve +6 değerlikli selenyum temel çözünmüş selenyum türleridir. Sillen(1997), deniz suyundaki selenyumun çoğunun termodinamik olarak kararlı +6 yükseltgenme basamağında bulunması gerektiğini önermiş, ancak Chau ve ark.,(1997) Se (VI)/Se (IV) çiftinin redoks potansiyelini dikkate almak suretiyle +4 yükseltgenme basamağının en olası basamak olduğu sonucuna varmıştır. Katı haldeki maddelerde (çökeltirler gibi), selenit ve selenat karbonatlar, demir (III) oksitler ve manganez oksitler gibi hallerde bulunabilir. Selenyum-bulaşmış çökeltirlerde, indirgen koşullar düşük selenyum çözünlüğü verir, ama selenit, yükseltgen koşullar baskın olduğu için yavaşca selenata yükseltgenir. Çünkü yükseltgen koşullar , $E > 450$ mV ve $pH > 7.50$ 'de baskın çözünmüş türler oluşturur.

Bu yüzden hem Se(IV) hem de Se(VI) önemli olabilir ve +6 yükseltgenme basamağının sulu ortamda daha kararlı olduğu doğal ortamda doğru ve kesin analiz gerektirir.

Türe, yaşa ve beslenme rejimine bağlı olarak selenyum eksikliği, aşağıdaki anormalliklerden bir ya da bir kaçının oluşmasından sorumlu olabilmektedir:

Büyüme geriliği, kas ve özellikle kalp kası bozukluğu, karaciğer ödemi, pankreas liflenmesi, zayıflık ve yağ dokularında ceroid-pigment birikmesi ve ölüm.

Evcil hayvanlarda 0.02-0.05 mg/L'nin altında beslenmede bozukluklar görülür. Bugüne kadar insanlarda Se-eksikliğine bağlı bir sendrom tanımlanmamakla birlikte, protein eksikliğinden kaynaklanan bir tür hastalığa (Kwashiorakor) yakalanmış çocukların kan plazmalarında selenyum derişimi düşük bulunmuştur.

E-vitaminine bağlı sendromların bir çoğundan Selenyum eksikliği de sorumludur. Bunlardan pankreas liflenmesi yalnızca Selenyum eksikliğinde ortaya çıkar. Selenyum glutation peroksidaz (GSH-Px) enziminin temel bileşenidir.

İnsan için Selenyumun önemi, GSH-Px'in yapısına girmesidir. Diğer taraftan Selenyum kas sitokromu gibi farklı insan enzimlerinin etkinlikleri için de önemli olabilmektedir. GSH-Px vücut doku ve sıvılarında H₂O₂ ve lipid hidroperoksitlerinin parçalanmasını katalizler.

Bundan dolayı vücut dokularını yükseltgen maddelere karşı korur. Alyuvar GSH-Px enzimi dört Selenyum atomu içeren bir selenoproteindir. Selenyum, hücresel yükseltgenme zararının önlenmesinde biyokimyasal mekanizmanın gerekli bir bileşenidir. Sürekli eksikliğinde, GSH-Px etkinliğinde bir azalma gözlenir. Alyuvarlardaki GSH-Px, hemoglobinin (Heinz cisimciklerinin) çökmesi ve hücre zarlarının (hemolitik önemi) peroksidasyonunu önler.

Çoğu besinler, fizyolojik, patolojik ve çevresel etkenler GSH-Px etkinliğinde artma yada azalmaya yol açar.

Bu tür besin bileşenlerinin en önemlilerinden biri olan E-vitamini peroksid zararını önlemede selenyuma eşlik eder. Lökosit ve makrofajlar gibi fagositik hücrelerde GSH-Px'in önemli etkinliği; yabancı maddelerin yükseltgeyici yıkımından doğan peroksidlerden hücreleri korumaya yardımcı olmasıdır. Trombositlerde GSH-Px etkinliğinin düşmesi, kanama düzensizliğine ve kılcak zarların peroksidasyonuna bağlı olarak ödeme kadar götürebilen plazma etkinliği azalmasına yol açar.

Karaciğerde lipid hidroperoksid detoksifikasyonu hidrojen peroksidinkinden daha önemlidir ve GSH-Px'in başlıca etkinliği bunu sağlamasıdır. Çünkü H₂O₂'yi indirgeyen katalazın lipid hidroperoksitlere bir etkisi yoktur (Wagner, 1998).

Selenyum, E-vitamini, glutation ve kükürt içeren aminoasitlerin tümü CCl_4 zehirlenmesinde ortaya çıkan yükseltgen baskılardan ileri gelen hepatik (karaciğere ait) zarara karşı koruyucu etkilere sahiptir.

Selenyum ve GSH-Px etkinliğinin, göz merceğinde yükseltgen yıkımları önlediğini gösteren kanıtlar vardır: Örneğin, katarakt oluşumunun önlenmesi gibi, insanlarda 85 yaşına kadar normal göz merceğindeki Selenyum derişimi dört katına kadar çıkar. Aynı yaş gruplarında kataraktlı hastaların göz merceğindeki selenyum derişimleri sağlıklılarınkinin altıda birinden daha düşük bulunmuştur.

Glutationun Se-türevlerinin (Cr-selenopersülfürler) belirli bazı kanserojen aktif metabolitlerin detoksifikasyonunu sağladığı, yani antikanserojenik özelliği olduğu öne sürülmüştür.

Sindirim kanalı kanserli hastaların kanlarında normalden düşük selenyum derişimleri saptanırken reticuloendothelial nusplasia hastalarının kanlarında selenyum derişimleri yüksek bulunmuştur.

Normal yetişkin insanlarda selenyum derişimleri kanda 57-340 $\mu\text{g/L}$, serum yada plazmada 78-320 $\mu\text{g/L}$, idrarda 5-100 $\mu\text{g/L}$, saçta 0.6-2.6 $\mu\text{g/g}$ 'dir. Tüm temel eser elementlerde olduğu gibi selenyumun hem eksikliği hem de fazlalığı zararlı olmaktadır.

Selenyum halen E-vitaminiyle birlikte evcil hayvan hastalıklarında çeşitli preparatlar halinde kullanılmaktadır. E-vitamininin de yavru oluşumunda büyük önemi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle E-vitamini eksikliğinde tamamlayıcı olarak selenyum verilmektedir.

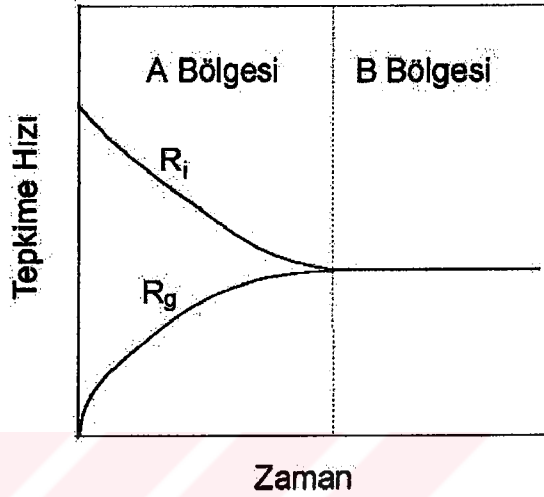
Selenyum temel besin bileşenlerinin en toksik olanlarından. Gerekli miktarlar ile uzun sürede toksik olabilen miktarlar arasındaki sınır fazla değildir. Evcil hayvanların gereksinimi 0.1-0.2 mg/L düzeyindeyken, 3-4 mg/L'lik beslenme rejimleri kronik zehirlenmenin başladığı düzeydir.

Bugün selenyumun kanserojen etkisi yapılan bir çok çalışmayla kanıtlanmıştır (Akçay ve ark., 1987).

Araştırma düzeyinde pek çok farmasotik selenyum bileşiği üzerinde çalışılmakla birlikte, günümüzde kodekslere girmiş en önemli Se-içeren preparat SELSUN adıyla bilinen selenyum disülfür (SeS_2)'dür. SELSUN, antibakteriyel, mantar giderici ve kepeklenmeyi önleyicidir. Egzama gibi deri hastalıklarında haricen kullanılmaktadır (WHO, 1996).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. KİNETİK 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: (a) Termodinamik yaklaşımda sinyal ölçümleri denge halindeki sistemlerde yapılır, (b) Kinetik yaklaşımda ise sinyal ölçümleri dengeye ulaşmakta olan sistemlerde dinamik koşullar altında 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 laboratuvarlarda yapılmakta olan analizler arasında, kinetiğe dayanan yöntemlerle yapılmakta olan analizlerin sayısı muhtemelen termodinamik ve doğrudan aygıtsal ölçüm yöntemleriyle yapılanların sayısını aşar (Mottola, 1975).

Bu ilk bakışta çok şaşırtıcı gelir. Ancak klinik laboratuvarlarda kullanılan çok kanallı otoanalizörlerle yapılan enzimatik ve diğer kinetik belirleme yöntemlerinin olağanüstü sayısı dikkate alınmca durumun böyle olduğu anlaşılacaktır.

Klinik ve endüstri laboratuvarlarında kullanılan sürekli akım enjeksiyon analizleri de kinetik yöntemlerin önemini ve yaygınlığını gösterir. Bu sürekli-akım yöntemlerinde dedeksiyon, sistem bir fiziksel veya kimyasal işlemle dengeye varırken kesiksiz sürekli-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 terminolojiyle kinetiğe dayalı yöntemi zengin bir analitik yaklaşım kılan çok değişik kimyasal durumları, örnek işlemeyi, ölçümü ve verilerin işlenmesini yansıtır. Bazı sınıflandırmalar belli uygulama alanlarını veya yazarın tercihini gerektirir. Örneğin, Pardue(1975) klinik kimyada kullanılan kinetik yöntemleri iki grupta sınıflandırmıştır: sabitlenmiş-sensör sinyali ve değişken-sensör sinyali. Bu iki grubun her biri tek-noktalı, iki-noktalı ve çok noktalı yöntemlere ayrılır. Bu yöntemler de kendi aralarında kullanılan reaktif boşlarının tiplerine, ölçülen değişkenlere ve toplanan verilerin hesaplamalarda nasıl kullanılacağına göre alt gruplara ayrılırlar (Mottola, 1975).

Çizelge.2.1 Kinetik Analiz Yöntemlerin Sınıflandırılması

-
- A. Kullanılan Tepkimelerin Kimyasına Dayanan Sınıflandırma**
- Homojen Sistemler**
- A1. Katalitik yöntemler**
- Çözünür enzim sistemlerini kullanan enzimatik yöntemler
 - Enzimatik olmayan yöntemler (esas olarak redoks tepkimelerinin geçiş metal iyonlarıyla katalizi)
- A2. Katalizlenmemiş-tepkime hızı yöntemleri**
- Tek bileşenli belirlemeler
 - Çok bileşenli belirlemeler (diferansiyel tepkime-hızı yöntemleri)
- A3. Kimyasal ışımaya dayanan yöntemler**
- Heterojen Sistemler**
- A4. Elektrot tepkimelerine dayanan kinetik yöntemler**
- A5. Tutuklanmış- enzim sistemlerini kullanan enzimatik yöntemler**
- B. Tepken Çözeltilerini Karıştırma Yöntemlerine Dayanan Sınıflandırma**
- B1. Gruplama yöntemleri (farklı örnekleme)**
- B2. Durdurulmuş-akım yöntemleri**
- B3. Sürekli-akımla karıştırma yöntemleri**
- B4. Katalitik titrasyonlar ve katalitik dönüm noktası dedeksiyonu**
- B5. Santrifüjlemeyle (merkezkaç kuvvetiyle) karıştırma**
- C. Ölçüm Yaklaşımına Dayanan Sınıflandırma**
- C1. Başlangıç hız yöntemi (sabitlenmiş- ve değişken-zaman yöntemleri)**
- C2. İntegral yöntemleri (sabitlenmiş- ve değişken-zaman yöntemleri)**
- C3. Türev yöntemleri**
- C4. Kinetik eğrilere dayanan yöntemler (tanjant yöntemi)**
- C5. Çok noktalı yöntemler (delta ve regresyon yöntemleri)**
- C6. İndüksiyon zamanının uzunluğunun ölçümüne dayanan yöntemler**
-

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

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 laboratuvarlardaki 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 belirlemeleri 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/inorganik katalizör belirlemeleri için sayısız indikatör tepkimelerin varlığından doğar. Katalitik yöntemlerde zamanla izlenen türlerin katıldığı ana tepkime indikatör tepkime olarak adlandırılır.

Katalizlenmemiş tepkime-hızı yöntemlerinin olağan uygulaması (ya tek bir türün 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 sürekli artış halindedir ve kimyasal ışımaya da popülerliğini arttırmaktadır. Kimyasal ışımaya dayanan yöntemlerde kullanılan ölçüm yaklaşımlarının doğası kinetiktir; bunlar aynı zamanda katalizör tersinmez biçimde daha yüksek oksidasyon basamağına sahip inaktif ürünlere dönüşmesine ve bir katalitik çevrimi zihinde tasarlamak zor olmasına rağmen katalitik yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır.

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 yaklaşımı olarak 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: (a) ayırt edici değişkenleri aramak için daha az deneysel çalışma yeterlidir, ve (b) fazla sayıda veri noktasının kullanımı hataları büyük oranda azaltır (Mottola, 1975).

2.1.2 TEPKİME HIZLARININ 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 ise 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 yöntemlerinin kullanılmasıyla tepkime yavaşlatılmalıdır. Doğal ölçüm aşamasında 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.

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 absorban, 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 bir zaman alır; bu yüzden bu tepkimeler analitik amaçlar için arzu edilmezler. Rutin analiz için iki saat, kabul edilebilir zaman olarak değerlendirilir.

Tepkime 2 saatten daha fazla veya 10 saniyeden daha kısa sürede tamamlanıyorsa, yarı ömrü bu aralığa çekmek için birkaç teknik kullanılabilir. Bunlar: (a) tepkime sisteminin sıcaklığını değiştirmek, (b) tepkenlerin derişimini değiştirmek, ve (c) 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.

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.

$$k = A e^{-E^*/RT} \quad (2.2)$$

Burada E^* = tepkimenin aktiflenme enerjisi,

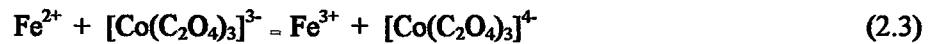
R = evrensel gaz sabiti, ve

A = frekans faktörüdür.

Pek çok homojen tepkime için, hız sabiti sıcaklıktaki her bir 10°C 'lık 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.

Derişimlerin Değiştirilmesi

Çok hızlı tepkimelerin hızı, derişimdeki küçük değişimleri ölçebilecek duyarlılıkta yöntemler varsa düşük derişimler de tepkenler kullanmak suretiyle ölçülebilir. Spektrofotometrik yöntemler, çok küçük derişimde bileşikleri ölçmek için kullanılabilir. Sulu çözeltide Fe^{2+} iyonu ve $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ iyonu arasında çok hızlı bir tepkime yürümektedir:



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

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 çözeltiye 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 (d) bir iyon ve bir 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.

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.

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 μL 'lik çözelti kullanır, 0.5 ms kadar düşük bir belirleme süresine sahiptir, analizi dakikalara sığdırma olanağı sağlar, ancak dedeksiyon ve hızlı sinyal işlemciler gerektirir.

2.2 KİNETİK YÖNTEMLERİN MATEMATİKSEL TEMELİ

Son yıllarda tepkime hızı verilerinden analitin başlangıç derişimini hesaplamak için bir çok yöntemin geliştirildiği görülmektedir. 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 ifadelerinin matematiksel formülasyonu ve bu formüllerin düzenlenmesini gerektirir. İşlemler basit terimlerle verilmelidir. Bu yöntemlerin hemen hemen hepsinde kullanılan kimyasal tepkimeler (katalitik tepkimeleri veya radyokimyasal bozunmayı gerektiren yöntemler hariç) bimoleküler tip tepkimelerdir.



Burada A = ilgili analitik tür

R = eklenen reaktif

P = ürün (veya ürünler)

k_f = ileri tepkime hız sabiti

k_b = geri tepkime hız sabitidir.

Genel diferansiyel hız ifadeleri ise

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

biçimindedir.

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

2.2.1 TEK BİR TÜRÜN DERİŞİMİNİN BELİRLENMESİ

Pseudo-Sıfırcı Dereceden Koşullar (Başlangıç-Hız Yöntemleri)

Hız verileri, toplam tepkimenin sadece ilk %1-2'lik kısmının tamamlanması süresince alınmaktaysa, o zaman A ve R'nin derişimlerinin hemen hemen değışmeden kaldığı varsayılır ve pratik olarak başlangıç derişimlerine (sırasıyla $[A]_0$ ve $[R]_0$) eşit olur; ve ürünün sadece ihmal edilebilir bir miktarı oluştuğu için, tersinir tepkime önemsenmeyebilir. Bu yüzden, Eşitlik 2.5 bir pseudo-sıfırcı dereceden forma basitleşir:

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

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

Başlangıç-hız ölçümleri, tepkime sadece küçük bir fraksiyonla tamamlanma yönünde ilerlediği ve geri tepkime toplam tepkime hızına hissedilebilir derecede katkıda bulunmadığı için sıkça tavsiye edilir. Olası yan tepkimelerden doğan sorunlar da herhangi bir tepkimenin başlangıç süresinde daha azdır (Perez-Bendito, 1990).

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: (a) dedektörden gelen sinyalin elektronik olarak diferansiyelini almak suretiyle elektriksel sinyalin türevinin elde edildiği türev veya eğim yaklaşımı; (b) sabitlenmiş-zaman veya sabit-zaman yaklaşımı, ve (c) değişken-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 Δt gibi kısa bir zamanda $\Delta[\text{Sinyal}]$, veya ΔS gibi küçük bir sinyal değişiminin ölçülmesini gerektirir. Değişken-zaman yaklaşımının uygulanması $[A]_0$ veya $[R]_0$ 'a yakın belirli ancak küçük bir $\Delta[A]$ veya $\Delta[R]$ için gerekli Δt anını ölçmeyi gerektirir. Her iki durumda da, $\Delta[\text{Sinyal}] / \Delta t$ oranı başlangıç hızının yaklaşık bir tahminini verir.

Birinci-Dereceden ve Pseudo-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 yada 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 olduğunun dikkate alınabileceği belirtilmelidir. Aynı zamanda tepkenlerden birinin aşırı miktarı tepkimenin hemen hemen tamamıyla tamamlanmasını zorladığı için de 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, $-d[R]_t/dt$ 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 bağıl başlangıç derişimleri ve bazı durumlarda tepkimelerin tersinirliğine göre farklı hız eşitliklerinde yapılan tahmin derecesini dikkate alması gerektiği yukardaki 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 geçerliliğini 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-Ochca ve ark., 1993).

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 ilişkiyi kullanılabilir. Derişimindeki değişimi izlenen tür (indikatör madde) ve katalizörün derişiminden başka reaktanların derişimleri pseudo-sıfırıncı dereceden tepkime hızını etkileyecek biçimde olmalıdır. İzlenen indikatör tepkime türü birinci-dereceden bağımlılığa ayarlanır. Tüm bu gereksinimler karşılandığında, genelleştirilmiş durum için aşağıdaki ifade yazılabilir:



Burada R =izlenen tür

X =diğer reaktan tür/türler

C =katalizördür.

Tüm katalizlenmiş tepkimeler katalizör yokluğunda ilerleyebildiği için (katalizlenmiş tepkime katalizlenmemiş tepkimeyle 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 ve sabitleri,

k_c = katalizlenmiş tepkime için hız sabitidir.

Başarılı katalitik yöntemler, $k_u[R]$ çarpımı verilen yöntemler için katalizlenmemiş tepkimenin hızını ve seçme sınırını karakterize ettiği için $k_u[R] \ll k_c[R] [C]_0$ olmalıdır. Yukardaki eşitlik, başlangıç tepkime hızına yakın hızlar için veya olası yan tepkimelerin

veya tersinir tepkimenin (indikatör tepkime için) katalizlenmiş tepkimenin hızını etkilemediği koşullar altında geçerlidir. Her hangi bir t anında, bu eşitlik

$$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \alpha [C]_0 \quad (2.14)$$

eşitliğine veya, eğer Δt sabit olursa,

$$-\Delta[R] \alpha [C]_0 \quad (2.15)$$

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



eşitlikleriyle tanımlanabildiği ve bu yatışkın durumda bu mekanizmanın matematiksel işleminin (2.14) ve (2.15) ifadeleriyle karakterize edilen temel bağıntılara indirgenmesi önemlidir. (2.14) Eşitliği doğrudan katalizör belirlenmesi için başlangıç-hız ölçümlerinin mümkün olduğunu gösterir. Değişken-zaman yaklaşımının da enzimler dahil 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 düzenlenmesini 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

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

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

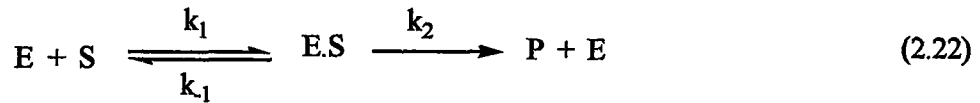
Sinyalin, S indikatör maddenin denge derişiminin, [R] doğrusal bir fonksiyonu olmadığı yerde sıklıkla aygıtsal yöntemler kullanılır. Örneğin, optik absorpsiyon veya potansiyometrik ölçümlerde bir fotoçoğaltıcının veya elektrodun çıkış sinyali derişimin logaritmik fonksiyonudur. Böyle durumlarda doğrudan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

Katalitik-Tepkime Hızıyla İlgili Kavramlar: Enzimatik Yöntemler

Enzim-katalizli tepkimeler analitik olarak hem 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 $[S]_t$ ile doğru orantılıdır ve başlangıç tepkime hızları ölçüldüğü zaman $[S]_t$ yaklaşık olarak $[S]_0$ '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 değişiminden 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: (a) Tepkime hızının, tepkimenin ancak %1-2'lik bölümünün tamamlandığı anda tayini, (b) olası geri tepkimenin toplam tepkime hızına önemli oranda katkıda bulunmaması, ve (c) 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. Γ iyonunun H_2O_2 ile oksidasyonuna sıcaklığın etkisi araştırmasında, sabitlenmiş-zaman 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 DİFERANSİYEL TEPKİME-HIZI YÖNTEMLERİYLE İLGİLİ 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 durumla karşılaşıldığında, diferansiyel tepkime-hızı yöntemleri ayırma tekniklerine gitmeksizin karışımları analiz etmek için kullanılabilir. Katalitik etkiye dayanan yöntemlere karşıt olarak, diferansiyel hız teknikleri öncelikli olarak çözüldükteki 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 $[R]$, $[A] + [B]$, yada $[P]$ 'nin izlenebildiği durumlar için geliştirilmiştir.

$[R]$ daha da azalırken, kinetik işlemler bu defa R 'ye göre pseudo-birinci dereceden hızlara yaklaşır. $[R] \ll [A] + [B]$ olduğuna için, tekrar pseudo-birinci dereceden hız uygulanır ve bu durum içinde genel diferansiyel tepkime-hızı yöntemleri geliştirilmiştir. Tepkime kinetiğinin pseudo-sıfıncı dereceden olduğuna yerdede, 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) grafiksel hesaplamaya dayanan diferansiyel yöntemler, ve (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 grafiksel 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 reaktan 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 noktadan geçecek biçimde çizildiği için genellikle küçük hataları minimumlaştırır.

Dezavantajları

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

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.

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 orantı 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 ve başlangıç-hızı yöntemleri için idealdir.
 6. Yöntem, bir karışımında 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 sinerjizm durumunda uygulanamaz.
2. Hız sabitleri dikkatli biçimde ölçülmelidir.

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

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

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

ifadesi 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 ($[A]_t \sim 0$), (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 $\ln([A]_t + [B]_0)$ 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 verdiğinden biraz daha doğrudur (Perez-Bendito, 1990; Garcia-Ochoa ve ark., 1993).

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

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

eşitliği yazılabilir. Burada $K_A = v.G_A$ ve $v =$ orantı sabitidir.

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

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

eşitliği yazılabilir. Burada

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

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

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

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

eşitlikleri yazılabilir. G_A ve G_B sabitlerinin t_1 ve t_2 anlarındaki sayısal değerleri 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.



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

Eğer iki ayrı tepkime birbirinden bağımsız biçimde 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 için de 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 AKTİVATÖRLER VE İNHİBİTÖRLER

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, 1µg boyutuna kadar dedekte edilebilir; ancak çözeltiye potasyum hidrojen tartarat ilavesiyle, aynı tepkimede 0.0001 µg vanadyum katalitik etkisiyle kolayca dedekte edilebilir.

Eser miktarlarda gümüş, manganer 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 arttırması, 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 çözeltiye çok küçük miktarlarda bir gümüş tuzunun ilavesiyle aniden yavaşlatıldığı gösterilebilir (Yatsimirskii, 1966).

2.4 KİNETİK ANALİZ YÖNTEMLERİNİN MAKSİMUM DUYARLIĞI

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

Kinetik analiz yöntemlerindeki tüm hesaplamaların temeli,

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

eşitliğine dayanır. Bu eşitlikten katalizör derişimi,

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

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

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

olarak tekrar düzenlenebilir. Burada χ = katalizör varlığında hız belirleyici basamakta aktiflenmiş kompleksin final ürünlere bozunma olasılığıdır ve katalitik katsayı olarak; π_c ise katalizör hariç tepkimeye katılan tüm maddelerin derişimlerinin çarpımı veya daha karmaşık bir fonksiyonu olarak değerlendirilir. Bu eşitliğin paydası, bir katalizör parçacığının Δt zaman aralığında katıldığı çevrim sayısına eşittir.

Bu indirgenmiş eşitlikten, belirlenecek katalizörün minimum derişiminin, seçilmiş analiz yönteminin duyarlığına veya Δx 'in ölçümüne bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Ölçülebilen Δx değeri ne kadar küçükse, belirleyebileceğimiz 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 duyarlığı da o kadar büyüktür. Eşitlik (2.44)'ün paydası ve sonuç olarak bir katalitik tepkimenin duyarlığı, aynı zamanda gözlenme süresindeki artış (Δt), tepkenlerin derişimindeki artış, ve tepkime hız sabitindeki artışla da artar.

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

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

$$C_{K_{\min}} = \frac{10^{-7}}{10 \times 1 \times 10^8} = 10^{-16} \text{ mol / L}$$

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

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

olarak bulunabilir. Bu, çözeltilerin 1 mL'sinde tahmin edilecek katalizörün 10^{-19} molünün veya 60.000 molekülünün bulunabildiğini belirtir. Ultra-mikroanalitik teknikleri kullanmak suretiyle, spektrofotometrik yöntemlerin çok küçük hacimlere uygulanabildiği dikkate alınır, her bir molekülü veya bunların katalitik tepkimeler yardımıyla düzenlenmelerini dedekte etme olasılığı daha kolay anlaşılır.

Hatta olası bir araştırmada 10 dakikadan daha uzun bir zaman aralığı seçilebildiği için, bunun sınırsız duyarlılık olmadığı da kolayca görülebilir. Yine de, kinetik analiz yöntemlerinin duyarlığına bir sınırlama getiren başka bir faktörün

varlığından dolayı, belirtilen sınırlara erişilemez. Hemen hemen her zaman katalitik tepkimeyle birlikte, katalitik tepkimenin hızının kesin ölçümünü önleyen, değişken bir zemin doğuran olağan bir katalizlenmemiş tepkime meydana gelir (Yatsimirskii, 1966).

2.5 KİNETİK ANALİZ YÖNTEMLERİNİN DUYARLIĞINA ZEMİNİN ETKİSİ VE BU ETKİYİ AZALTMA YÖNTEMLERİ

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

$$\frac{dx}{dt} = \chi C_K \pi_c + K \pi_c \quad (2.46)$$

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

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

$R - R_0$ farkı, R_0 'a oranla büyük olduğu sürece, belirlemedeki hata bağl olarak küçüktür, ancak bu fark azalırken, R_0 'daki kaçınılmaz derişimlerden dolayı belirlemedeki hatada artar. Bu derişimlerin büyüklüğü α gibi bir faktör veya katsayı ile gösterilebilir. Zemin derişimlerinin hiç olmadığı bir durumda, α sıfıra eşittir ($\alpha = 0$); %10 mertebesindeki derişimler için, α 0.1'e eşittir ($\alpha = 0.1$). $R - R_0$ farkı, bu derişimlerin katları düzeyinde olmalıdır.

$$R_K \geq \alpha R_0 \text{ ise,} \quad (2.48)$$

Katalizör derişimi

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

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

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

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

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

olduğu kabul edilirse; bu eşitlik,

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

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

$$\frac{K}{\chi} = e^{-(E_0 - E_k)/RT} \quad (2.53)$$

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

Katalitik tepkimelerin maksimum duyarlılığını sağlayabilmek için, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin hız sabitleri arasında maksimum farka sahip (yani katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin aktivasyon enerjileri arasında maksimum farka sahip) tepkimeleri kullanmak gerektiği açıktır. Bu farklar büyük ise, o zaman K/χ oranı ihmal edilebilir.

Katalitik yöntemlerin duyarlılığı aynı zamanda zeminin kararlılığıyla da (α katsayısındaki azalmayla) arttırılabilir (Yatsimirskii, 1966). Zemindeki değişimin en önemli nedenleri;

- (a) Tepkime kabının sıcaklığındaki değişim,
- (b) Kalibrasyon eğrisini oluşturmada kullanılan çözelti ve incelenen çözeltinin bileşimindeki fark (matriks uyumu); her iki çözeltinin pH'sı, tuz bileşimi, iyonik kuvveti ve su ve tüm 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 (donanımın temizliği, çözeltilerin havadaki safsızlıklarla temasından korunması gibi) bir minimuma düşürülebilir.

2.6 DENEYSEL TEPKİME HIZI ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

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 stokiyometrisi, tepkime hızının tepkenlerin derişimine, sıcaklığa, yabancı tuzların ve diğer faktörlere bağımlılığı gibi indikatör tepkimeyle ilgili ayrıntılı bilgilere de öncelik verilmelidir.

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

Bir maddenin derişimini veya onunla doğrusal ilişkili 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 biriyle 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 etmek suretiyle çözeltinin pH'sında ani bir değişim oluşturulması,

Tepkime benzer bir yöntemle durdurulduktan sonra, tepkime karışımı analiz edilir. Kimyasal analiz yöntemlerinin asıl gücü, reaktanların veya tepkime ürünlerinin mutlak derişimlerinin doğrudan ölçülme 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 absorbanı, kırma indisi, elektriksel iletkenliği ve difüzyon akımı gibi) zamanla derişimi ölçülebilir.

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

GENEL KOŞULLAR

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

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

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 π_c , tepkimeye katılan tüm maddelerin derişimlerinin çarpımı veya daha karmaşık bir fonksiyonudur.

Kural olarak π_c 'nin değerinin ölçüm süresince değişmediği varsayılır ve bundan dolayı sabitler birleştirildikten 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 derişimini ve dx/dt türevinin değerini bilmek gereklidir.

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

Eğer indikatör tepkimeyle oluşan x maddesinin belirlenmesi için çok duyarlı yöntemler mevcutsa, o zaman gözlemi indikatör tepkimenin başlangıç safhasıyla (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.

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

Bu eşitliğin kullanımına dayanan alternatif yöntemler diferansiyel yöntemler olarak adlandırılır.

Katalitik tepkimeyle birlikte sık sık hissedilebilir ölçüde verilen başlangıç maddelerinden aynı final ürünleri veren katalizlenmemiş olağan bir tepkime de 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 derişimini, x_0 çıkarmak uygundur. O zaman düzeltilmiş derişim, x_0' için aynı ilişki elde edilebilir ($x_0' = x - x_0$):

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

Derişim, x (veya x') yerine basit bir ilişkiyle derişimle ilişkili olan (Lambert-Beer yasası gibi, $A = \epsilon bC$) başka bir özellik de kullanılabilir.

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

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

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

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik de katalizör derişimini belirlemede kullanılabilir. Bu eşitliğin kullanımına dayanan bu alternatif yöntem integral yöntemi olarak bilinir.

Sadece katalizlenmemiş tepkimenin meydana gelmesi için bu eşitlik,

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

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

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

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

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

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,

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

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

$$\ln \frac{A'_0}{A} = KCt \quad (2.68)$$

biçimlerinde ifade edilebilir. Burada 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.

2.6.1 TANJANT YÖNTEMİ

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 için 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 eğrinin eğimi, $sbKaC$ 'ye eşit olacaktır.

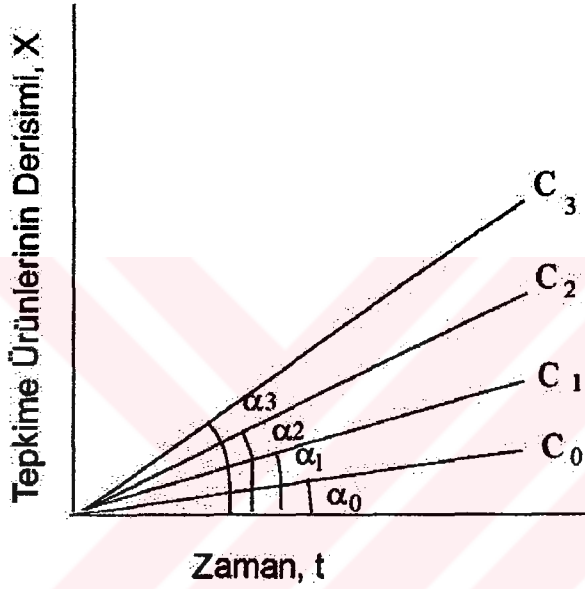
Belirlenecek madde bir katalizör ise, o zaman katalizör yokluğunda zamanla x 'in derişimindeki değişimi ifade eden doğrusal bir eğriye deneysel olarak elde etmek gerekecektir. O zaman sinyalin zamanla doğrusal değiştiği aralıkta elde edilen doğruların eğimleri belirlenir ve zamana karşı derişimin veya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

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

veya

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

eşitliğiyle hesaplanır.



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

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

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

Derişimin veya derişimle orantılı bir niceliğin zamanla değişimiyle ilgili grafikler aynı zamanda sinyalin zamanla değişimini otomatik olarak kaydeden otomatik aygıtlarla da türetilir. 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 kullanmak da mümkündür.

Bu yöntemin temeli aşağıdaki gibidir. İki özdeş kapta aynı hacimli aynı çözeltinin iki ayrı serisi hazırlanır; çözeltileri eş sıcaklığa ayarlama sonrası özdeş bir Δt zaman aralığı için çalkalanır ve gözlenirler.

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

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

Diferansiyel modifikasyona benzer bir biçimde, katalizörün çözeltiye 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 nicelikler de (absorbans gibi) kullanılabilir ve ancak bu durumda (2.66), (2.67) ve (2.68) eşitliklerini de dikkate almak gereklidir.

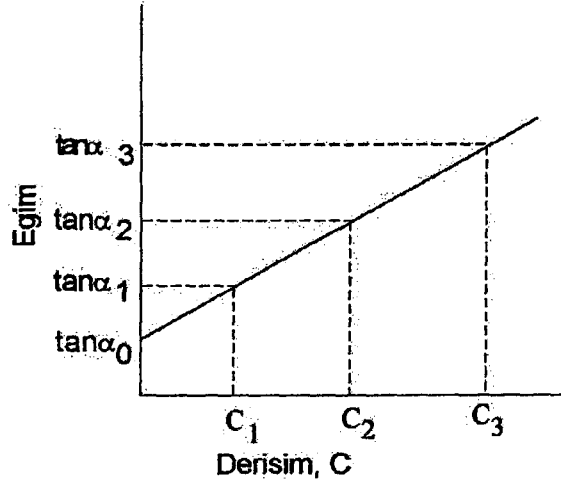
Deneysel doğrusal değişen eğrileri grafiğe taşıma sonrası hazırlanan grafiklerden, eğimler bulunur ve derişimler (2.62) eşitliğiyle, yani

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

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 İle Tepkenlerin Derişiminin Belirlenmesi İçin Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

Tanjant yöntemi farklı tepkime tipleri için kullanılır. Sadece kompleks çok basamaklı tepkimelerin kullanımında bazı zorluklar doğabilir. Kinetik eşitliğin formu bazen o kadar karmaşıktır ki indikatör maddenin derişiminin zamanla doğrusal olarak değişen bir fonksiyonunu aramak sonuç vermeyebilir. Genelde birçok 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 SABİTLENMİŞ-ZAMAN YÖNTEMİ

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'sını 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

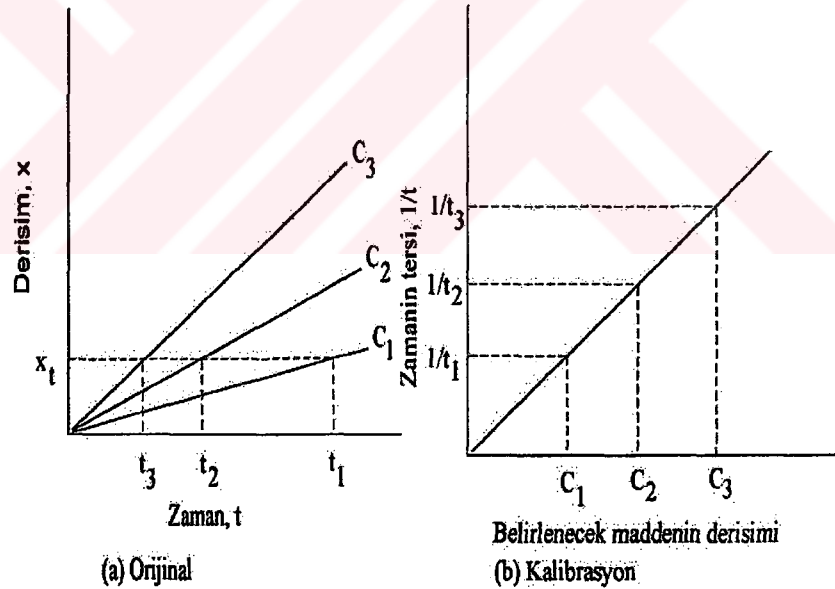
derişiminde önemli değişiklikler meydana gelmişse, o zaman integre edilmiş kinetik eşitlikleri kullanmak gereklidir.

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

$$C = \left(\frac{1}{Kat_0}\right)x \quad (2.72)$$

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 Derişimin Belirlenmesi İçin Kullanılan Grafikler

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

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

biçimini alır.

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

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

veya

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

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 bulunduğu, doğrusal bir kalibrasyon eğrisini oluşturmak zordur ve hatta mümkün değildir.

Bu indirgenmiş ilişkilerin basitliği, bir indüksiyon periyodunun meydana gelmesinden dolayı altüst olur, bu durumda tepkenlerin derişimiyle doğrusal ilişkili herhangi bir fonksiyonu 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 periyodunun meydana gelmesinden dolayı da bu yöntemle güvenilir sonuçlar elde etmek biraz zordur (Yatsimirskii, 1966).

2.6.3 SABİTLENMİŞ-DERİŞİM YÖNTEMİ

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

Eğer bu süreden sonra tepkimenin gerçekleşme boyutu bağıl olarak küçük (tepkimeye giren başlangıç maddelerinden birinin %10'nundan daha az) ise, o zaman diferansiyel modifikasyonu kullanmak mümkündür.

Belirlenecek maddenin derişimi

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

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

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

eşitliği kullanılarak bulunur.

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

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

eşitliğinden hesaplanır.

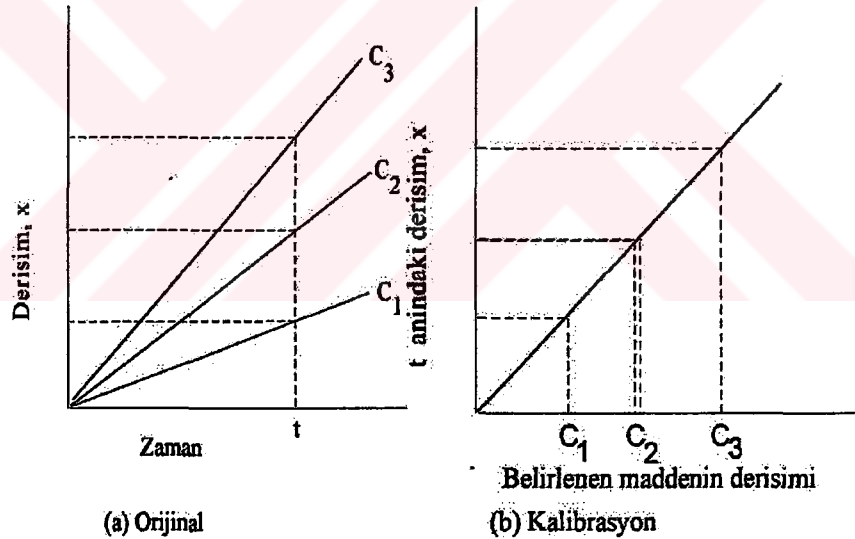
Burada $t =$ tepkimenin önceden belirlenen değere erişme süresidir.

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

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

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

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



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

Eğer gerçekte 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 çözeltiliyi ve diğerine katalizörsüz çözeltiliyi koyarak fark değerleri otomatik olarak bulunabilir.

İncelenen indikatör tepkime bir indüksiyon periyodu niteliğine sahipse, o zaman $1/t$ ve x_t veya η_t arasında doğrusal bir ilişki gözlenmez.

Sabitlenmiş-derişim yöntemi, ölçüm ve ölçüm verilerini değerlendirme bakımından tanjant yönteminden daha basittir; ancak daha az doğru sonuçlar verir ve yöntemin kendisi evrensel olarak daha az uygulama olanağı bulur (Yatsimirskii, 1966).

2.6.4 STANDART EKLEME YÖNTEMİ

Bir kimyasal tepkimenin hızı bir çok 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 sıfıra eşit olduğu varsayımı ile (2.69) ve (2.71) eşitliklerine dayanarak türetilen iki eşitlik eş zamanlı olarak çözümlenmelidir.

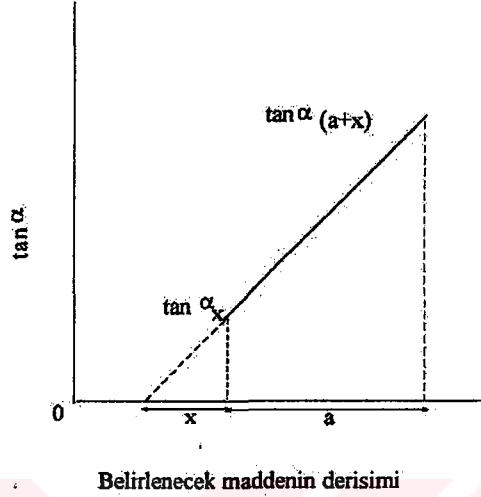
$$C = \frac{\tan \alpha_1}{Ka} \quad (2.78)$$

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

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

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

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



Şekil.2. 6 Standart Ekleme Yöntemi İle Derişimin (X) Grafıksel Olarak Belirlenmesi

Sabitlenmiş-zaman yöntemiyle benzer bir eşitlik de muhakemeyle çıkarılabilir.

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

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

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

haline gelir.

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

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

2.6.5 İNDÜKSİYON PERİYODUNDAN DERİŞİM TAYİNİ

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

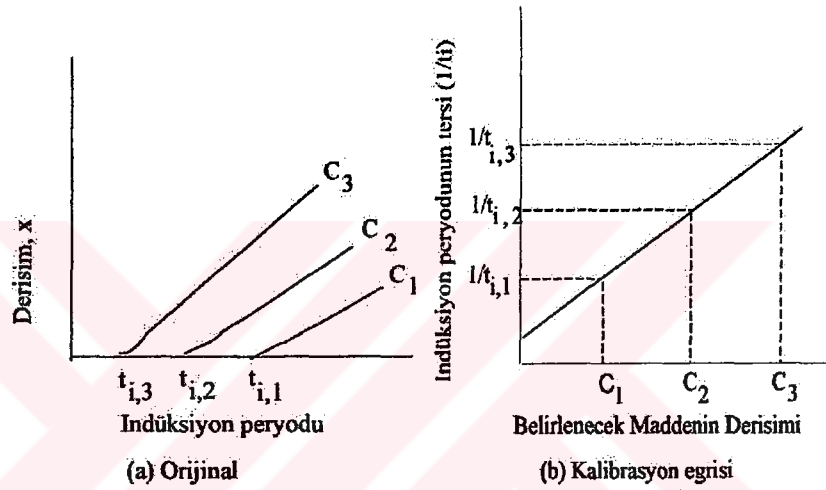
$$C = k/t_i \quad (2.85)$$

formülünden bulunur.

Burada k = verilen bir tepkime ve verilen deneysel koşullar için sabit terim; ve
 t_i = indüksiyon periyodunun uzunluğudur.

Grafiksel bir yöntem kullanmak suretiyle de bu problemi çözmek mümkündür.

Kalibrasyon eğrisi $1/t_i$ 'ye karşı C 'yi grafiğe geçirmek suretiyle oluşturulur. Katalitik tepkimeler durumunda $1/t_i$ oranı, t_0 'm katalizör yokluğundaki 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) ampirikdir 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.

Bir çok 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 KİNİTOMETRİ

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, Os(VIII) ve Ru(VIII) iyonlarıyla katalizlenebilir ve ilk defa Rodriguez ve Pardue tarafından uygulanmıştır (1969 a, 1969 b). Daha sonraları, bir çok inorganik ve organik maddenin analizi için ve tepkime mekanizmalarının incelenmesi için farklı yöntemler önerilmiştir (Bontchev ve Alexiev, 1970; Phull ve Nigam, 1981; Phull ve ark.,1981; Yonehara ve ark.,1988;Gutierrez ve ark., 1988; Ensafi ve Safavi, 1981; Marquez ve ark., 1991; Perez-Bendito, 1990; Garcia-Ochoa ve ark., 1993; Perez-Bendito ve Silva, 1996; Endo ve ark., 1998; Schindler, 1999)

Kinetik-katalitik yöntemlerin geliştirilmesi tepkime optimumlarının belirlenmesi ile olmuştur ve kinetik hız sabitlerinin belirlenmesiyle karmaşık tepkimeler için kinetik modeller belirlenmiştir (Rozenberg ve ark., 1990; Lopez-Cueto ve Ubide, 1995; Ensafi ve Abbasi, 1997; Polzius ve ark., 1997; Pulyayeva ve ark., 1998; Bejan, 1999).

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) her hangi birinin derişimini bulmak mümkündür (katalimetri). Sabit tepken ve katalizör derişiminde, katalitik tepkimenin hızını arttıran aktivatörler başlangıç hızını değiştirir ve doğrusal değişim 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 (Rao ve Dutt, 1970; Tikhonova ve ark., 1990; Hernandez ve ark., 1994).

Son zamanlarda kinetik analizde katalizörün inhibisyonu aktivasyondan daha çok kullanılmaktadır (Mottola ve Perez-Bendito, 1992; Crouch ve ark., 1998).

Homojen katalizde en sık görülen inhibisyon tipleri:

- 1- Katalizör ve inhibitör arasında kompleks oluşumu ve
- 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 [inhibitör] / [katalizör] < 1 ise, tepkime hızı bağıl olarak düşüktür ve eğer [inhibitör] / [katalizör] > 1 ise, bir indüksiyon periyodu meydana gelir (Hernandez ve ark., 1985).

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 (Fitzpatrick ve Pardue, 1989; Klockow ve ark., 1977; Mottola ve Mark, 1980, 1984, 1986; Mottola ve ark., 1988, 1990; Mottola ve Perez-Bendito, 1992, 1994, 1996; Crouch ve Cullen, 1998).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 MATERYAL

İndikatör Tepkime: Bu çalışmada selenit Se(IV), tarafından katalizlenen S²⁻ iyonu ve Maxilon Blue-SG arasındaki indikatör tepkime kinetik olarak araştırılmıştır. İndikatör tepkime seçiminde dikkate alınan faktörler:

1. Tepkime, laboratuvar koşullarında gözlem için uygun bir hızla yürümelidir.
2. Tepkime, her laboratuvar ortamında kolayca bulunabilen bir aygıtla izlenebilmelidir.
3. Tepkime için etkin bir katalizör veya katalizörler olmalıdır.

4. Katalizörü aktive edebilen, inhibe edebilen veya tamamen durduran maddeler belirlenmelidir.
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 özgül tepkimeler.

Selenit, Se(IV) ile katalizlenen S^{2-} iyonu ve Maxilon Blue-SG arasındaki indirgenme-yükseltgenme tepkimesi bu özelliklere hemen hemen tümüyle sahiptir, çünkü:

1. S^{2-} iyonu ile Maxilon Blue-SG arasındaki tepkime selenit, Se(IV) yokluğunda oldukça yavaştır, ancak çok az miktarda Se(IV) tepkimeyi katalizler ve tepkimenin hızını laboratuvar koşullarında gözlem için yeterli olan bir düzeye getirir.

2. İndikatör tepkime, TCC-240A sıcaklık kontrollü hücre tutucu ile donatılmış Shimadzu marka UV-Visible 1601PC çift ışın yollu spektrofotometre ile kolayca izlenebilmektedir: $\lambda_{max}=654$ nm'de katalizörlü ve katalizörsüz çözeltilerle gözlenen absorbans tepkimenin izlenmesi için uygundur.

3. Sülfür iyonlarının (HS^- veya S^{2-} olarak) katıldığı bir çok indikatör tepkime selenit, Se(IV) iyonu ile katalizlenmektedir, bu nedenle selenitin kinetik-katalitik olarak tayini mümkün olmaktadır.

4. S^{2-} iyonu ile Maxilon Blue-SG arasındaki selenit, Se(IV) ile katalizlenmiş tepkime bir çok madde tarafından inhibe veya aktive edilebilir. Bu gerçek sadece selenitin, Se(IV) belirlenmesini değil, aynı zamanda Se(IV)'ün katalitik etkisini değiştiren bu maddelerin belirlenmesine de olanak sağlar. Ancak metal iyonlarıyla az çözünür tuzlar veren sülfür iyonundan dolayı, metal iyonları ya katyon değiştirici bir reçineyle ön ayırma gibi uygun bir yolla ortamdan uzaklaştırılmalı ya da EDTA gibi toptan maskeleyici reaktifle komplekse alınıp maskelenmelidir.

Kimyasallar:

Tüm deneysel çalışmalar süresince çift damıtık su ve analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

6.95×10^{-4} M Maxilon Blue-SG çözeltisi : 0.025 g Maxilon Blue-SG (Sigma) suda çözülüp ve 100 mL'ye çift damıtık suyla tamamlanarak hazırlanmıştır.

0.1 M Sodyum sülfür çözeltisi : 2.402 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) suda çözülüp ve 100 mL'ye tamamlanır. Bu çözelti günlük olarak hazırlanmalıdır.

500 mg/L Standart stok selenit, Se(IV) çözeltisi : 0.5102 g susuz Na_2SeO_3 (Sigma, %98 saflıkta, susuz Na_2SeO_3) suda çözülüp ve 1L'ye çift damıtık suyla seyreltilerek hazırlanmıştır. Çalışma çözeltileri ise günlük stok çözeltiyi suyla uygun oranlarda seyreltilerek hazırlanmıştır.

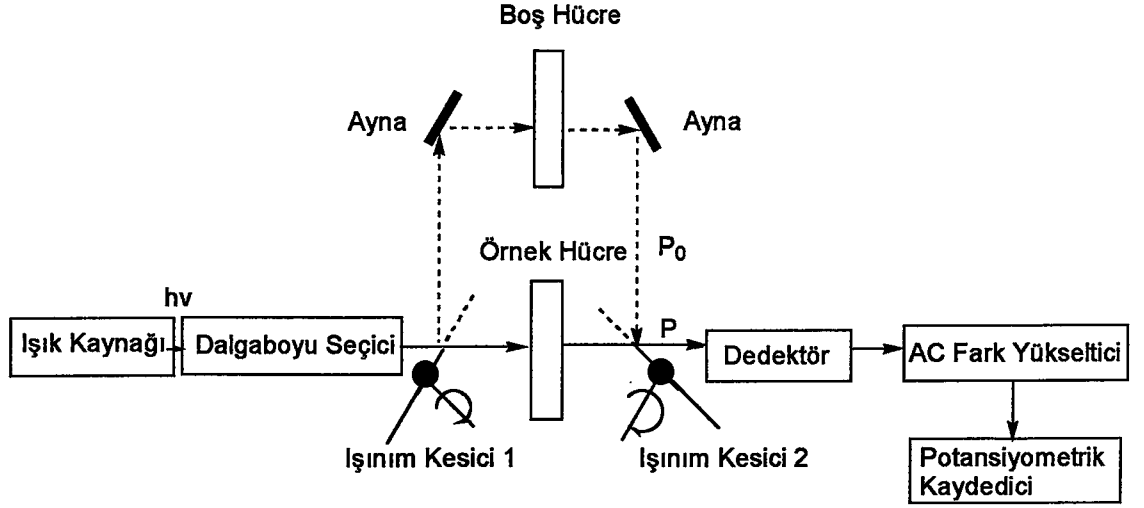
pH=6.50 Tampon çözelti (0.5 M) : 1.4530 g katı $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 6.5275 g katı $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) suda çözülüp ve 100 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

Katyonik girişimcileri incelemek için katyonların nitrat ve klorür tuzlarının, anyonik girişimcileri incelemek için anyonların potasyum ve sodyum tuzları uygun çözücülerle (seyreltik HNO_3 , seyreltik NaOH ya da saf su) değişik derişimlerde çözeltileri hazırlanmıştır.

Kullanılan tüm cam malzemeler deterjan çözeltisiyle temizlenmiş, musluk suyuyla durulanmış, seyreltik HNO_3 (%2 (v/v)'lik) çözeltisinden geçirilmiş ve en son çift damıtık suyla yıkanıp kurutulmuştur.

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.



Şekil.3.1 Çift Işınım Yollu UV-Görünür Spektrofotometrenin Blok Diyagramı

Dalgaboyu Seçiciler: Ölçüm için spektrumun sınırlı bir kısmını ayırarak, soğurum ölçümünün doğruluğunu arttıracak ve seçiciliğini iyileştirecek optik sinyalle derişim arasında doğrusal ilişki sağlayacak biçimde sınırlı, dar ve sürekli frekans/dalgaboyu grubu sağlayan filtreler ve monokromatörlerdir. Dalgaboyu seçici olarak, Görünür bölgede soğurma filtreleri, UV-Görünür ve IR bölgelerinde ise girişim filtreleri kullanılır. Monokromatör olarak ise daha dar band geçişli yansıtma ağırları ve prizmalar kullanılır.

Örnek Kapları: UV bölgede (350 nm'nin altında) kuvars yada eritilmiş silis kaplar kullanılır. Bu materyalin her ikisinde görünür bölge ve 3 μm 'ye kadar IR bölgede de geçirgendir. 350-2500 nm aralığında silikat camlarında 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 diyotlar 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 band genişliğine ve ± 0.2 nm'lik dalgaboyu doğruluğuna sahip Shimadzu marka UV-1601PC çift ışınım yollu UV-Görünür spektrofotometre kullanılmıştır.

Absorbans ölçümleri için, sıcaklığı 30 ± 0.1 °C'de sabit tutmak amacıyla bu aygıt TCC-240A sıcaklık kontrollü hücre tutucu aksesuar olarak bağlanmıştır. Aygıt ± 0.3 geçirgenlik fotometrik doğruluğa ve ± 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, herbir absorbans ölçümü öncesi 190-1100 nm dalgaboyu aralığında kaba ve ince zemin düzeltimi ardışık olarak yapıldığında daha iyi bir zemin düzeltimi sağlanmaktadır.

Tepkime sıcaklığını ± 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 30 ± 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 $5-50$ μ L, $50-500$ μ L ve $100-1000$ μ L'lik standart mikropipetler kullanılmıştır. Tepkime zamanını kaydetmek için ise bir kronometre kullanılmıştır.

3.2 GENEL YÖNTEM

Tepkime hızı, başlangıçtan itibaren ilk 0.5-4 dakikalık süre için sabitlenmiş-zaman yöntemi $\lambda_{\max}=654$ nm'de tepkime karışımının absorbansındaki değişim ölçümleriyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. 10 mL'lik bir balon jöjeye 0.2 μ g Se(IV) içeren bir örnek çözeltisinin belli bir kısmı ilave edilmiştir. Daha sonra 2 mL tampon çözelti ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$, 0.5 M, pH=6.50) ve 0.2 mL 6.95×10^{-4} M Maxilon Blue-SG ilave edilmiştir. Çözelti suyla yaklaşık 8 mL'ye seyreltilmiştir. Sonra 0.6 mL 0.1 M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiş ve çözelti saf suyla çizgiye kadar seyreltilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra ilk 0.5 dakika içinde örnek 1.0 cm'lik cam/kuvars küvete aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra geçen ilk 0.5-4 dakikalık süre için absorbans düşüşü ölçülmüştür (ΔA_c). Na_2S çözeltisinin ilk damlasının ilavesinden hemen sonra zaman ölçülmüştür. Daha büyük miktarlarda Se(IV) için, ($0.2-2$ μ g/mL), aynı yöntemle 0.3 mL 6.95×10^{-4} M Maxilon Blue-SG ve 0.5 mL 0.1 M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

Katalizlenmemiş tepkime için absorbands değerlerini (ΔA_0) elde etmek için Se(IV) yokluğunda boş örnek (kör) hazırlanmıştır. Net tepkime hızı, bu sabitlenmiş zamanda absorbands değişimindeki farktan hesaplanmıştır ($\Delta(\Delta A) = \Delta A_c - \Delta A_0$). Tüm çözeltiler absorbands ölçümleri öncesi 30 dakika süreyle termostatlı banyoda $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'ta ön ısıtmaya alınmıştır.

GERÇEK ÖRNEKLERDEKİ SELENYUMUN BELİRLENMESİ

(A) İnorganik çözümler selenyum bileşikleri içeren örnekler için aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

Uygun miktardaki kaynak suyu örneği veya belli derişimde hazırlanmış analitik saflıktaki $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sodyum metabisülfid) örneği (30 mL) derişik HCl ile muamele edilmiş ve karışım yaklaşık kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Sonra derişik HNO_3 ilave edilmiş ve karışım yine kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Soğutma sonrası, 10 mL çift damıtık su ilave edilmiş ve pH sırayla 1 M ve 0.1 M NaOH çözeltileriyle pH metre yardımıyla yaklaşık 6-8 arasına ayarlanmıştır. Daha sonra potansiyel girişimci katyonlar aşağıdaki yöntemle uzaklaştırılmıştır:

Örnek çözeltileri vakum altında katyon değıştirici reçine (%8 çapraz bağı, kuvvetli asidik, Na^+ -tuzu biçiminde, Amberlit IR-120 plus, Sigma) içeren 15 cm'lik kolondan geçirilmiştir. Kolon 3 mL çift damıtık suyla üç defa yıkanmış ve elüent 25 mL'lik balon jöjeye aktarılmış ve suyla hacim tamamlanmıştır. Bundan sonra, katalitik selenyum belirlenmesi için hazırlanan kalibrasyon grafiğini elde etmek için uygulanan işlemler yapılmıştır.

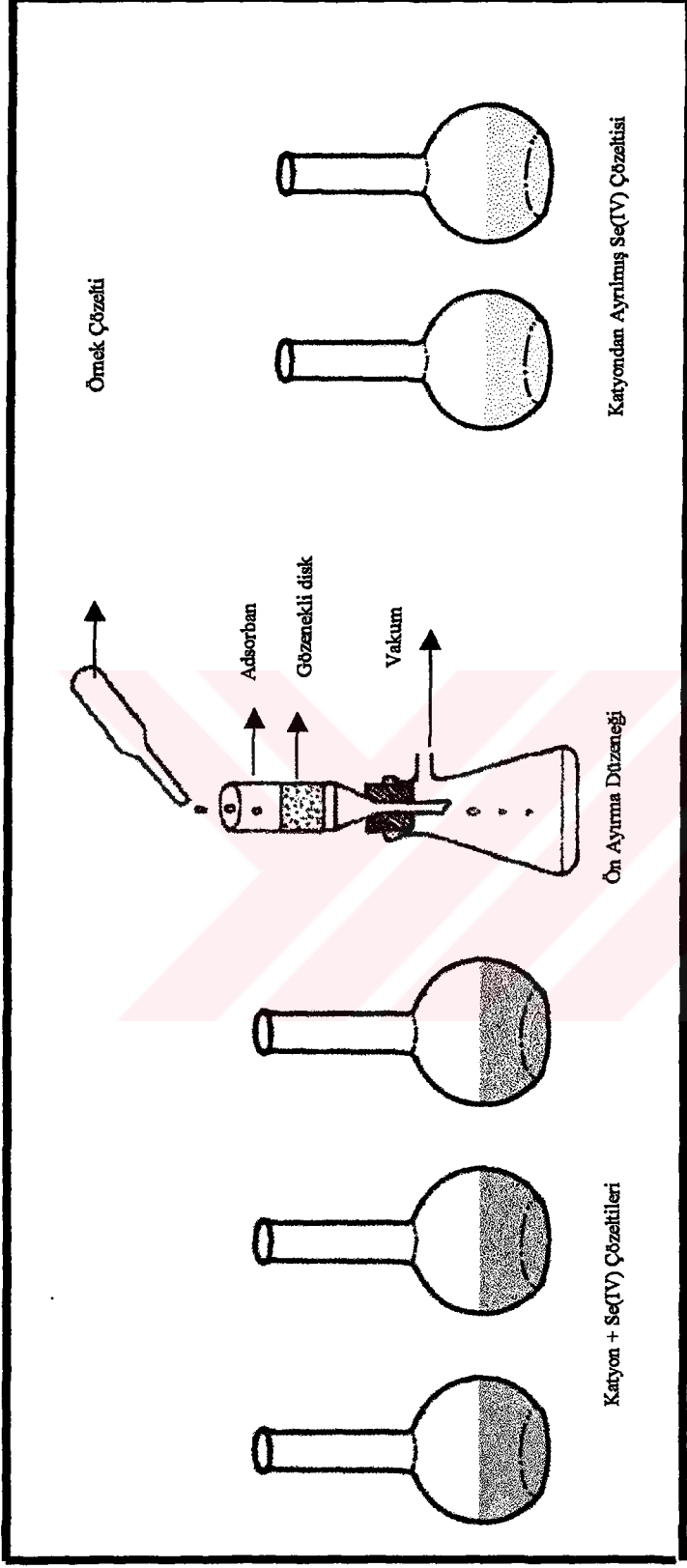
(B) Bağı organik selenyum veya çözünmeyen selenyum bileşikleri içeren örnekler için ise aşağıdaki yöntem uygulanmıştır:

%2.5 SeS_2 içeren Selsun suspansiyonu (kepeklenmeye karşı koruyucu şampuan, Abfar) ve eser düzeyde selenyum içeren Antioksidant-S tabletleri için, örneğin bozundurulması ve analize hazırlanması Ensafi ve ark.(1995) tarafından açıklanan yöntemle yapılmıştır. Yaklaşık olarak 1 g'lık örnekler tartılarak geri soğutucu altındaki 100 mL'lik Kjeldahl damıtma balonuna alınmıştır. Daha sonra 1 mL derişik H_2SO_4 ilave edilmiş ve karışım 15 dakika beyaz dumanlar çıkıncaya kadar ısıtılmıştır. Çözelti soğumaya bırakılmış ve 5 mL %30(w/v)'luk H_2O_2 ilave edilmiştir. Karışım aşırı H_2O_2 'yi uzaklaştırmak için etkin biçimde kaynatılmış ve balon soğumaya bırakılmıştır.

Bu damıtma işlemi, beyaz renkli bir kalıntı kalıncaya ve renksiz ya da açık sarı renkli sıvı kalıncaya kadar tekrarlanmıştır. Süzme ile katı kalıntıdan ayrılan çözeltinin pH'sı 1 ve 0.1 M NaOH çözeltileriyle 6-8 arasına ayarlanmıştır.

Çözelti daha sonra suyla 500 mL'ye tamamlanmış ve buradan alınan uygun hacimdeki çözeltiler olası katyonik girişimci katyon değiştirici reçine kolonundan geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Yapay ve doğal örneklerdeki olası potansiyel girişimci katyonların uzaklaştırılmasında kullanılan katyon değiştirici reçine dolgulu kolonla ön ayırma düzeneği Şekil.3.2'de gösterilmektedir. Sonra yukarıda açıklanan işlemler uygulanmıştır.





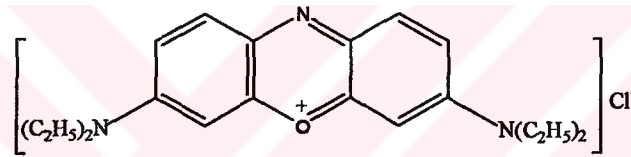
Şekil.3.2 Ön Ayırma Deneylelerinde Kullanılan Adsorpsiyon-Elüsyon Düzenneği

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 fonksiyonu nu saptamak için soğurum katsayısı) analiz olanağı sağlar.

Görünür bölgede spektrometri (fotometri) renkli, çözünür madde ve elektromanyetik ışınım arasındaki belirli etkileşime dayanır. Çok küçük derişimlerdeki renkli, çözünür maddelerin belirlenmesi için, çok büyük molar soğurum katsayıları (ϵ_{\max}) gereklidir.

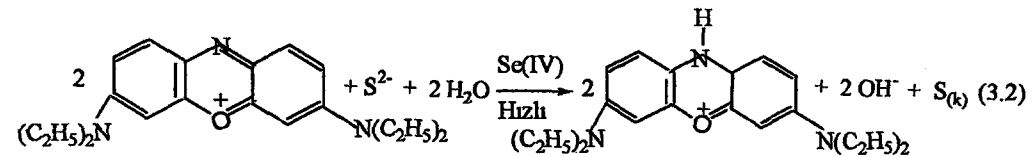
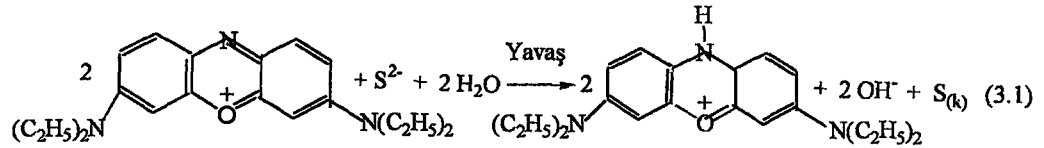
Molar soğurum katsayısının indisi, ϵ_{\max} ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) maksimum absorpsiyon dalga boyunu (λ_{\max}) gösterir. Bir oksazin türevi boyar madde olan Maxilon Blue-SG aşağıdaki yapısal formüle sahiptir:



Maxilon Blue-SG

F.A=359.90 g/mol ve $\lambda_{\max}=654$ nm

Çok sayıda π -elektronları nedeniyle, boyar madde görünür bölgede bir absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeniyle çok küçük derişimleri gözlenebilir. Maxilon Blue-SG, sülfür (S^{2-}) iyonu ile oda sıcaklığında çok yavaş bir hızda indirgenebilir. Bir katalizör olarak eser miktarlarda Se(IV) varlığında tepkime daha da hızlıdır. Sülfür (S^{2-}) iyonu ve Maxilon Blue-SG arasındaki katalizli ve katalizsiz tepkimeler aşağıdaki gibidir:



Selenyumun hızlandırıcı etkisi selenyum iyonu (Se(IV)) varlığında tepkimenin sülfür iyonlarından çok daha hızlı tepkimeye giren selenosülfür iyonları ([SeS]²⁻) üzerinden yürümesiyle açıklanmaktadır. Katalitik indirgenme tepkimesi sonrası tekrar açığa çıkan selenyum, sülfür iyonu ile yeniden tepkimeye girer. Tepkime hızı, Maxilon Blue-SG'nin karakteristik soğurum bandında, $\lambda_{\max}=654$ nm'de absorbansdaki zamana bağlı azalmayı (Maxilon Blue-SG'nin derişimindeki azalmayı) ölçmek suretiyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Katalizlenmemiş tepkime için hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta A_0 = k_0 [\text{MB}]^a [\text{S}^{2-}]^b \quad (3.3)$$

Seçilen koşullar altında, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler eş anlı olarak meydana gelmektedir. Toplam tepkime için hız eşitliği ise

$$\Delta A_c = k_0 [\text{MB}]^a [\text{S}^{2-}]^b + k_c [\text{MB}]^a [\text{S}^{2-}]^b [\text{Se(IV)}] \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir.

Burada k_0 ve k_c sırasıyla katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için hız sabitleridir. a , b , a' ve b' üssel terimleri ise sırasıyla katalizör yokluğunda ve varlığında sülfür iyonu ve Maxilon Blue-SG reaktanlarının tepkime dereceleri. S^{2-} iyonunun ve Maxilon Blue-SG'nin derişimleri selenyumdan, Se(IV) daha büyük olacak biçimde optimum koşullar sağlandığı için, tepkimenin katalizör olarak kullanılan Se(IV)'e göre pseudo birinci-dereceden olduğu kabul edilmektedir. Eşitlik (3.4)'ün integralinin alınması ve Lambert-Beer yasasıyla birleştirilmesiyle, aşağıdaki ifade elde edilmiştir.

$$\Delta (\Delta A) = \Delta A_c - \Delta A_0 = k_c' [\text{Se(IV)}]t \quad (3.5)$$

burada t tepkime zamanıdır.

3.3.1 KİNETİK ÖLÇÜMLER

Önce indikatör tepkime soğurma maksimumunun kararlılığını kontrol için, 2 mL pH=6.5 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ tamponu, 0.5 mL %0.01(w/v) Maxilon Blue-SG ve 0.5 mL 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ karışımı suyla 10 mL'ye tamamlanmış tepkime karışımının spektrumu

2 dakikalık zaman aralıklarıyla taranmıştır. Tekrarların tarama absorpsiyon maksimumunu belirlemek, tepkimenin yaklaşık hızını tayin etmek ve olası pik kaymalarını gözlemek için yararlıdır. MB⁺ (Maxilon Blue-SG, katyonik oksazin türevi bir boyar madde) $\lambda_{\text{max}}=654$ nm dalga boyunda maksimum absorbans bandına sahiptir. Aynı koşullarda boyar maddenin molar soğurum katsayısını belirlemek için Beer yasasının geçerli olduğu derişim aralığında (1.94×10^{-5} - 5.56×10^{-6} M MB⁺) absorbans ölçümleri yapılmıştır. Sonuçların tekrarlanırlığından emin olmak için her bir absorbans ölçümü en az üç defa tekrarlanmış ve bunların ortalaması alınmıştır. Molar soğurum katsayısı derişim-absorbans grafiğinin eğiminden $\epsilon_{\text{max}}= 4.01 \times 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ olarak bulunmuştur. Kinetik ölçümler düzenli olarak 10 veya 15 saniyelik aralıklarla 15 dakika süreyle termostatik koşullarda katalizlenmemiş ve katalizlenmiş çözeltilerin ayrı ayrı absorbansları ölçülüp doğrusal aralıkta doğrunun eğimini (başlangıç hız koşulunda $\Delta A/\Delta t = -k_0$ veya k_C 'yi) dikkate almak suretiyle izlenmiştir.

3.3.1.1 KİNETİK PARAMETRELER

Optimum koşullar altında, indikatör madde (MB⁺) derişimi Lambert-Beer yasasına ($A = \epsilon_{\text{max}} b C$) uymaktadır. Aşırı sülfür (S²⁻) iyonu ve düşük [MB⁺] derişimleri için (pseudo birinci-dereceden koşullar), tepkime MB⁺'ye göre birinci derecedendir. Pseudo birinci-dereceden bir tepkime için, doğrusal derişim aralığında doğrunun eğimi tepkime hız sabitini vermektedir.

Pseudo birinci-dereceden koşullar altında, zamana karşı absorbans derişiminin (ΔA_0 veya ΔA_C) doğrusal grafiği, hızın MB⁺'ye birinci dereceden bağımlılığını, log[S²⁻]-logk grafiğinin eğimi ise sülfür iyonuna göre tepkimenin derecesini verecektir.

Bu yöntemle elde edilen pseudo birinci-dereceden hız sabitleri katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için, sırasıyla yaklaşık tuz etkisi olmadan ve $\mu=0.05$ durumunda $k_0=0.086$ s⁻¹, $k_C=0.096$ s⁻¹ ve $k_0=0.122$ s⁻¹, $k_C=0.150$ s⁻¹ olarak bulunmuştur. Çözeltide iyon kuvvetini belirleyen başat etken inert tuz derişimidir, diğer iyonik katkılar ihmal edilebilir düzeylerdedir. İyonik kuvvet yüklü türler arasındaki tepkime hızını önemli oranlarda etkileyeceği için, tepkime ortamındaki [S²⁻] derişim derişimi sırasında iyonik kuvvetin (inert tuz derişimi) ($\mu=0.05$ 'de) sabit tutulmasına çalışılmıştır.

Çizelge.3.1 ve 3.2 pseudo birinci-dereceden koşullar altında sırasıyla farklı sülfür derişimleri, [S²⁻] için katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hız sabitlerini gösterir.

Çizelge.3.1 Farklı Sülfür Derişimleri İçin Katalizlenmemiş Ve Katalizlenmiş Tepkimelerin Pseudo Birinci-Dereceden Hız Sabitleri (inert tuz katılmadan)

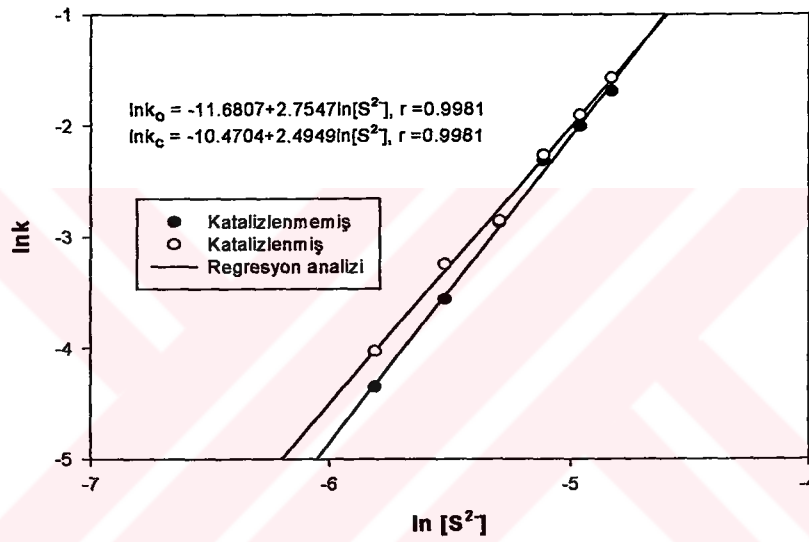
[S ²⁻]/ mM	Katalizlenmemiş tepkime		Katalizlenmiş tepkime	
	<u>A₀/Baş. Abs.</u>	<u>k₀/s⁻¹</u>	<u>A₀/Baş. Abs.</u>	<u>k_C/s⁻¹</u>
3	0.6055	0.0129	0.6262	0.0178
4	0.5926	0.0285	0.6060	0.0391
5	0.5874	0.0568	0.5499	0.0578
6	0.5852	0.0990	0.5298	0.1039
7	0.5601	0.1346	0.5172	0.1498
8	0.5547	0.1844	0.5010	0.2084
	k _{0,ort.} = 0.086		k _{C,ort.} = 0.096	

Bu hız sabitleri, tuz etkisi olmadan (inert tuz katılmadan) 10 mL'lik son hacimde 30°C'de katalizlenmemiş tepkime için 2 mL pH=6.5 NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ tampon çözeltisi + 0.5 mL %0.01(w/v) Maxilon Blue-SG ve katalizlenmiş tepkime için ise 2 mL pH=6.5 NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ tampon çözeltisi + 0.5 mL %0.01(w/v) Maxilon Blue-SG + 0.5 mL 2 µg/mL Se(IV) bileşen sistemiyle elde edilmiştir.

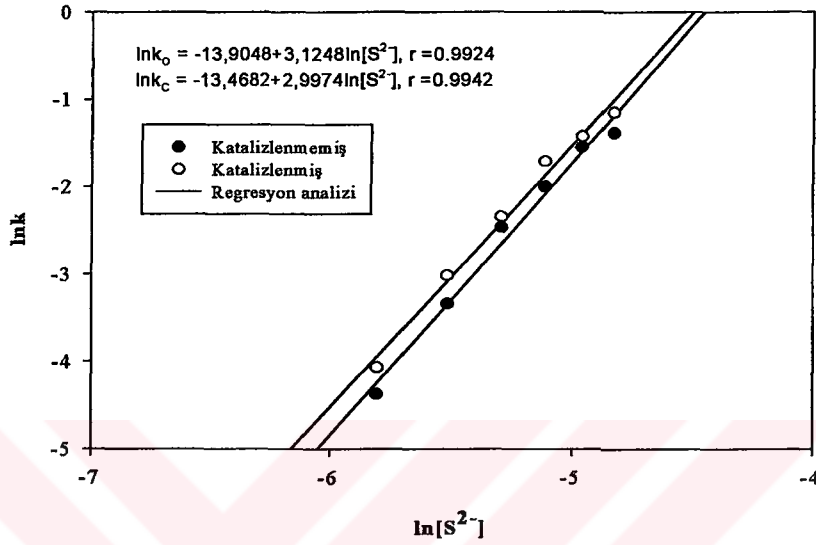
Çizelge.3.2 Farklı Sülfür Derişimleri İçin Katalizlenmemiş Ve Katalizlenmiş Tepkimelerin Pseudo Birinci-Dereceden Hız Sabitleri (µ=0.05'de)

[S ²⁻]/ mM	Katalizlenmemiş tepkime		Katalizlenmiş tepkime	
	<u>A₀/Baş. Abs.</u>	<u>k₀/s⁻¹</u>	<u>A₀/Baş. Abs.</u>	<u>k_C/s⁻¹</u>
3	0.6034	0.0126	0.5728	0.0171
4	0.5973	0.0355	0.5586	0.0491
5	0.5613	0.0848	0.5457	0.0960
6	0.5427	0.1349	0.5124	0.1806
7	0.5253	0.2131	0.4950	0.2394
8	0.5145	0.2505	0.4462	0.3171
	k _{0,ort.} = 0.122		k _{C,ort.} = 0.150	

Bu hız sabitleri ise KNO_3 ile ortamın iyonik kuvveti $\mu=0.05$ 'de sabit tutularak 10 mL'lik son hacimde 30°C 'de katalizlenmemiş tepkime için 2 mL pH=6.5 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tampon çözeltisi + 0.5 mL %0.01(w/v) Maxilon Blue-SG ve katalizlenmiş tepkime için ise 2 mL pH=6.5 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tampon çözeltisi + 0.5 mL %0.01(w/v) Maxilon Blue-SG + 0.5 mL 2 $\mu\text{g/mL}$ Se(IV) bileşen sistemiyle elde edilmiştir.



Şekil. 3.3 İnerT Tuz Katılmamış Ortamda Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimiyle Değişimi



Şekil. 3.4 $\mu=0.05$ M KNO_3 Tuz Ortamında Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız Sabitlerinin Sülfür Derişimiyle Değişimi

$\ln [S^2]$ 'ye karşı $\ln k$ nın grafiği, eğimi sülfüre göre tepkime derecesini (b) ve kesimi ise ikinci dereceden hız sabitini ($\ln k'$) veren doğrusal bir eğri vermektedir. Başlangıç hız koşulları altında (aşırı $[S^2]$ derişimi varlığında) tuz etkisi olmadan ve $\mu=0.05$ iyonik şiddet ortamında katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimelerin $\ln[S^2]$ - $\ln k'$ grafiklerinden ayrı ayrı hız sabitleri ve tepkime dereceleri bulunmuştur. Regresyon analiziyle ($k_0=k' \cdot [S^2]^b$ veya $\ln k_0=\ln k' + b \cdot \ln[S^2]$ 'den) inert tuz katılmamış ortamda katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için sülfüre göre tepkime derecesi ve pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri sırasıyla $b=2.75$ ve $k'=8.46 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $b'=2.50$ ve $k''=2.83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur. Regresyon analiziyle ($k_c=k''[S^2]^{b'}$ veya $\ln k_c= \ln k''+ b' \cdot \ln [S^2]$) $\mu=0.05$ ortamında katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için sülfüre göre tepkime derecesi ve pseudo ikinci-dereceden hız sabitleri sırasıyla $b=3.12$ ve $k'=9.15 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $b'=3.00$ ve $k'' = 1.42 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

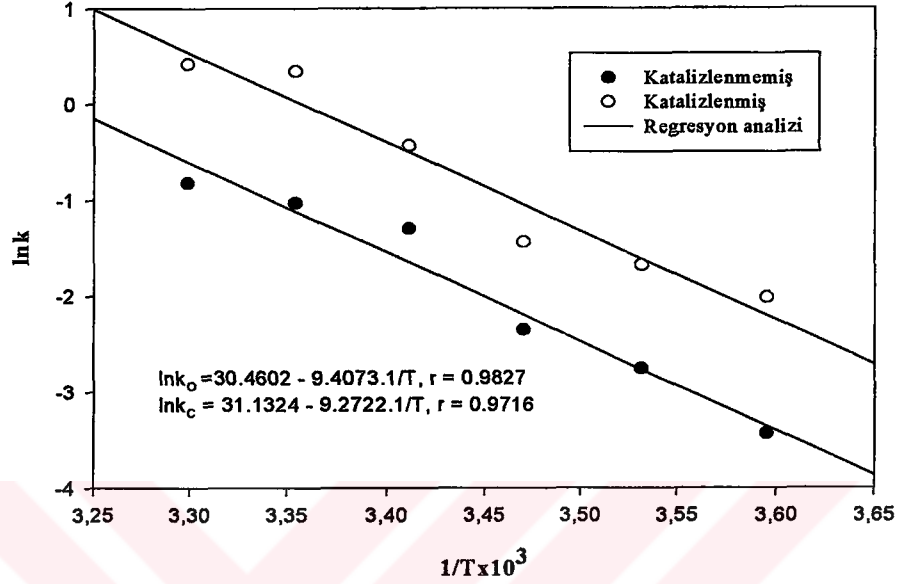
Çizelge.3.3 Farklı Sülfür Derişimleri İçin Katalizlenmemiş Ve Katalizlenmiş Tepkimelerin Sülfüre Göre Tepkime Dereceleri Ve Pseudo İkinci-Dereceden Hız Sabitleri

İnert Tuz Katılmamış ortamda					
Katalizlenmemiş tepkime			Katalizlenmiş tepkime		
<u>r/reg. kat.</u>	<u>b/tep.der.</u>	<u>k'/s⁻¹</u>	<u>r/reg.kat.</u>	<u>b'/tep.der.</u>	<u>k''/s⁻¹</u>
0.998	2.75	8.46x10 ⁻⁶	0.998	2.50	2.83x10 ⁻⁵
μ=0.05 M KNO ₃ ortamında					
Katalizlenmemiş tepkime			Katalizlenmiş tepkime		
<u>r/reg. kat.</u>	<u>b/tep.der.</u>	<u>k'/s⁻¹</u>	<u>r/reg.kat.</u>	<u>b'/tep.der.</u>	<u>k''/s⁻¹</u>
0.992	3.12	9.15x10 ⁻⁷	0.994	3.00	1.42x10 ⁻⁶

Katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimelerin ilk 4 dakikalık absorbans değışimleri hız sabitlerine eşdeğer alınarak (pseudo birinci-dereceden hız koşullarında veya başlangıç hız koşulunda) 5-30°C arasında farklı sıcaklıklarda ölçümlerle, aşağıda açıklanan yöntem ile aktiflenme enerjileri belirlenmiştir ($\Delta A_0 = k_0[MB^+]$ ve $\Delta A_c = k_c[MB^+][Se(IV)]$).

Arrhenius eşitliği, $k = Ae^{-E_a/RT}$ veya bu eşitliğin $\ln k = \ln A - E_a/RT$ doğal logaritması dikkate alınarak sabit tepken ve katalizör derişimlerinde $\ln k - (1/T)$ grafiklerinin eğiminden (E_a/R) katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimelerin aktiflenme enerjileri sırasıyla $E_{a,0} = 18,69$ kkal ve $E_{a,c} = 18,42$ kkal olarak bulunmuştur.

$\ln k - (1/T)$ grafiklerinin kesiminden ($\ln A$) ise katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için çarpışma sayıları sırasıyla $A_0 = 1.69 \times 10^{13}$ ve $A_c = 3.32 \times 10^{13}$ olarak bulunmuştur.



Şekil. 3.5 Optimum Koşullarda Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız Sabitlerinin Sıcaklığın Tersiyile Değişimi

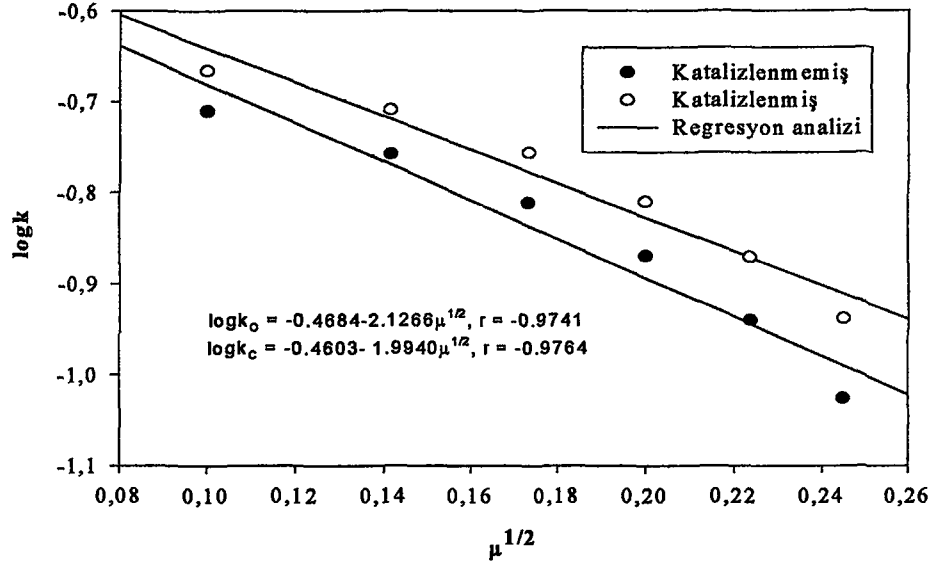
3.3.1.2 KİNETİK TUZ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

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

Birincil tuz etkisi, hız belirleyici basamakta yer alan farklı tepken türlerine bağlıdır. Aynı yüklü iki iyon arasındaki tepkimeler, genellikle artan iyonik kuvvetle hızlanır. Çünkü iyonik aktiflenmiş kompleks daha yoğun iyonik ortamdan daha çok etkilenir. Karşıt yüklü türlerin tepkimeleri durumunda ise ters bir eğilim gözlenir.

Yüksüz iki molekül arasındaki veya bir iyon ve bir molekül arasındaki tepkimelerin hızları genellikle inert tuz ilavesiyle çok az oranda etkilenir.

İkincil tuz etkisi, hız belirleyici basamak öncesi asit-baz dengeleri üzerine tuz etkisini ifade eder. Bunun indikatör tepkime hızına etkisi dolaylıdır. Birincil ve ikincil tuz etkileri aynı yönde etkili olduğu zaman, tepkime hızında ya önemli hızlanma ya da önemli yavaşlama (inhibisyon) gözlenir. Bununla birlikte primer ve sekonder tuz etkileri karşıt yönlerde etkili ise, ihmal edilebilir bir etki gözlenir.



Şekil. 3.6 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş Ve Katalizlenmemiş Tepkimelerin Hız Sabitlerinin Tepkime Ortamın İyonik Kuvvetinin Kareköküyle Değişimi

Birincil kinetik tuz etkisi optimum koşullarda, yani $[MB^+] = 1.39 \times 10^{-6} M$, $[S^2] = 6.0 \times 10^{-3} M$ reaktif ve $0.1 \mu g/mL$ Se(IV) katalizör derişimlerinde, $pH=6.5$ ve $30^\circ C$ sıcaklıkta KNO_3 'ün başlangıç derişimlerini değiştirmek suretiyle incelenmiştir. İyonik kuvvet (μ) uygun hacimlerde KNO_3 çözeltisi ilave etmek suretiyle $0.01-0.06 M$ arasında değiştirilmiştir. Optimum koşullarda $t=10$ dakikalık süre boyunca katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkime sistemlerinin Absorbans-zaman ($A-t$) grafiği izlenmiştir. Absorbansın zamanla doğrusal değiştiği aralıktaki (pseudo birinci-dereceden koşullar veya başlangıç hız koşulları) hız sabitleri (k_o ve k_c) belirlenmiştir. Bu değişimler hem katalizlenmemiş hem de katalizlenmiş tepkimeler için izlenmiştir. Hem katalizlenmemiş hem de katalizlenmiş tepkimeler için $\ln k-\mu^{1/2}$ grafiğinin $1.02 z_{A.ZB}$ 'lik bir eğimle doğrusal değiştiği görölmüştür.

Eğimin işareti hız belirleyici basamakta tepkimeye katılan türlerin aynı ya da farklı yüklere sahip olup olmadığını, büyüklüğü ise bu türlerin üzerindeki yüklerin sayısal değerini gösterir. Katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkime sistemleri için sırasıyla pseudo birinci-dereceden hız koşulları altında $\log k-\mu^{1/2}$ grafiklerinden hız-belirleyici basamakta tepkimeye katılan türlerin yükleri çarpımı $z_{A.ZB} = -2.13$ ve $z_{A.ZB} = -2.00$ olarak bulunmuştur.

Hem katalizlenmemiş hem de katalizlenmiş tepkimeler için yükler çarpımının yaklaşık birbirine eşit çıkması ve eksi eğime sahip olması negatif tuz etkisinin gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca $\log k-\mu^{1/2}$ doğrusal değişen eğrinin negatif bir eğime sahip olması (1.02 z_A-z_B), hız belirleyici basamakta tepkimeye giren türlerin karşıt yüklere sahip olduğunun bir kanıtıdır. $\log k-\mu^{1/2}$ lineer doğrusunun kesimi ($\log k_0$) ise iyonik kuvvetin sıfıra yakın olduğu durumda hız sabitinin sınırlayıcı değerini verir. Katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkime sistemleri için sırasıyla sınırlayıcı hız sabitleri $k_0=0.340$ ve $k_0'=0.346$ olarak bulunmuştur.

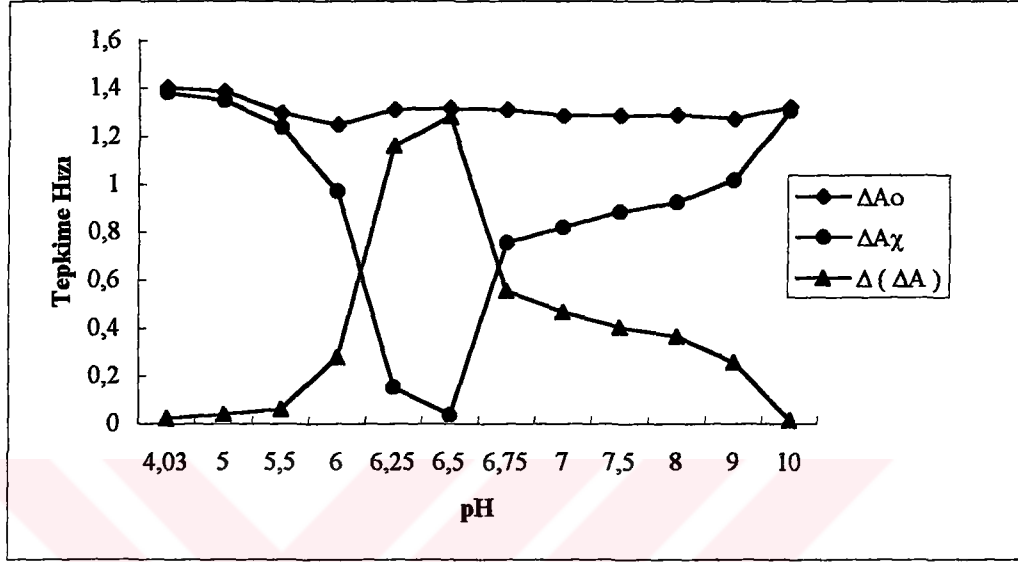
3.3.2 TEPKİME HIZINA DEĞİŞKENLERİN ETKİSİ

İdeal olarak, kinetik ölçümler için, analit (burada katalizör) hariç, her bir bileşenin optimum derişimi en küçük bağıl standart sapma verecek biçimde ve o türe göre sıfırıncı dereceden olmalıdır. Derişimdeki küçük dalgalanmaların başlangıç hızı üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığı koşullar istenir. Bu koşullar aynı zamanda başlangıç hızı analite göre birince dereceden ($\Delta(\Delta A)=k_c' [Se(IV)]$) olacak biçimde seçilmelidir. Kinetik, optimizasyon verileri ve kalibrasyon eğrisi verileri en az üç kez tekrarlanmıştır.

Katalitik tepkime hızına pH, tepken derişimi/derişimleri, tepkime zamanı, sıcaklık ve iyonik şiddetin etkisi 0.1 $\mu\text{g/mL}$ Se(IV) katalizör derişimi için incelenmiştir. Optimum tepken (S^{2-} ve indikatör/ MB^+) ve inert tuz derişimlerinin belirlenmesi için tepkime hızı-derişim grafiklerinde literatürdeki geleneğe uygun olarak katılan tepken veya inert tuzun hacmi dikkate alınmıştır.

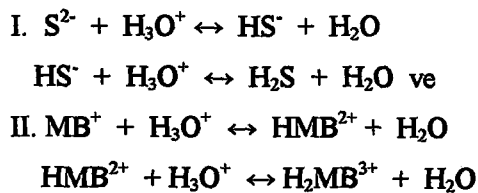
Duyarlık ($\Delta(\Delta A)$) ve kısa analiz süresini bağdaştırmak için katalitik selenyum tayininde tepkimenin başladığı andan itibaren ilk $t=4$ dakikalık süre için sabitlenmiş-zaman yöntemi seçilmiştir. İlk $t=0.5-4$ dakikalık süre için sabit sülfür derişiminde indikatör maddenin, $[MB^+]$ artan derişimleri için absorbansın zamanla doğrusal değiştiği, alınan sinyallerin $[MB^+]^2$ 'ye göre lineer regresyonu ile doğrulanmıştır.

3.3.2.1 pH ETKİSİ



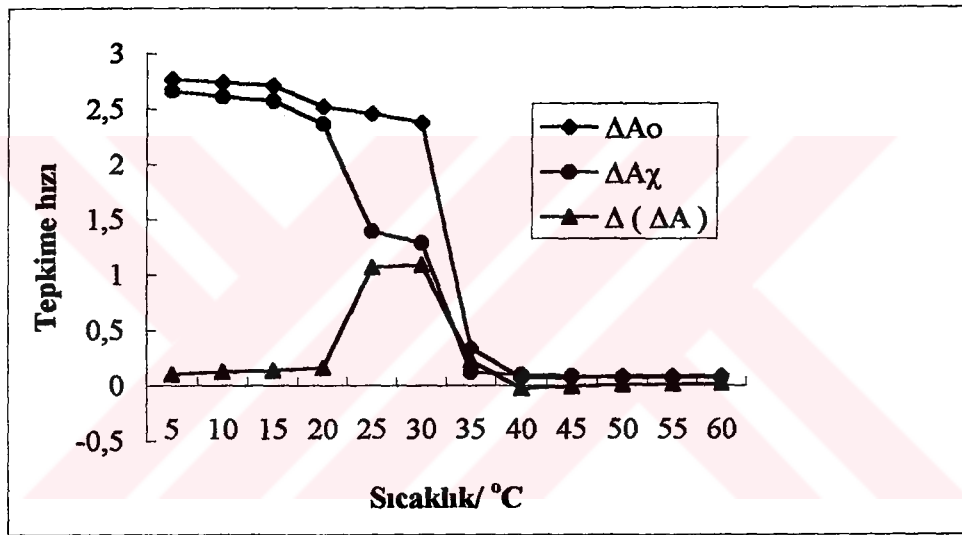
Şekil.3.7 Optimum Koşullarda Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına pH Etkisi.

Katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkime hızına pH etkisi $t=30^{\circ}\text{C}$ 'de diğer değişkenleri sabit tutmak suretiyle (10 mL'lik son hacim göz önüne alınarak $[\text{MB}^+]=6.95 \times 10^{-6}$ M, $[\text{S}^{2-}]=0.012$ M ve $0.4 \mu\text{g/mL}$ Se(IV)) pH 4 ile 10 arasında değiştirilerek incelenmiştir. Sonuçlar, tepkime hızının pH=6.50'a kadar toplam tepkime için arttığını, katalizlenmiş tepkime için artış hızının başat olduğunu gösterir. Bu aralığın dışındaki pH değerlerinde hem katalizlenmiş hem de katalizlenmemiş tepkimeler için tepkime hızı değişimi ve duyarlılık ($\Delta(\Delta A)=\Delta A_c-\Delta A_0$) düşüktür. Bu nedenle bu bölgeler katalizör türün belirlenmesi için elverişli değildir. Düşük pH'larda duyarlılığın düşük olmasının nedeni, hem S^{2-} iyonunun hem de iki ayrı dietilamin fonksiyonel grubu içeren bazik karakterdeki boyar maddenin protonlanma dengelerine bağlanabilir.



Yüksek pH'larda duyarlılığın düşük olmasının nedeni ise MB^{+} 'nin nötrale yakın pH çözeltisinde S^{2-} iyonu ile indirgenmesi ve katalitik tepkimeye göre katalizlenmemiş tepkimenin duyarlılığı azaltacak yönde daha baskın gerçekleşmesidir. Bu yüzden, katalitik Se(IV) belirlemesi için pH=6.50 (Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 tamponu) optimum pH olarak seçilmiştir.

3.3.2.2 SICAKLIĞIN ETKİSİ



Şekil. 3.8 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Sıcaklığın Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sıcaklığın etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10 mL'lik son hacim itibariyle $[MB^+]=6.95 \times 10^{-6}$ M, $[S^{2-}]=0.006$ M, $0.1 \mu\text{g/mL}$ Se(IV) ve 2 mL 0.5 M pH=6.5 Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 tamponunda) ve sıcaklık 5 ile 60°C arasında 5°C'lik aralıklarla değiştirilerek incelenmiştir. Sıcaklık ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki Şekil.3.8'da gösterilmiştir. Optimum sıcaklık olarak maksimum duyarlık veren sıcaklık (30°C) seçilmiştir. Bu sıcaklığa kadar hem katalizlenmiş hem de katalizlenmemiş tepkimenin hızı oransal olarak artmaktadır. Bu artış katalizlenmiş tepkime hızında biraz daha belirgindir. Bu sıcaklıktan sonraki aralıkta (30-35°C) katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızlarında anormal bir değişim gözlenmiştir. Bu tepkime hızlarındaki dalgalanma nedeniyle duyarlılıkta küçük bir azalan-artan eğilim (katalitik Se(IV) belirlemesini bozacak yönde) gerçekleşmiştir.

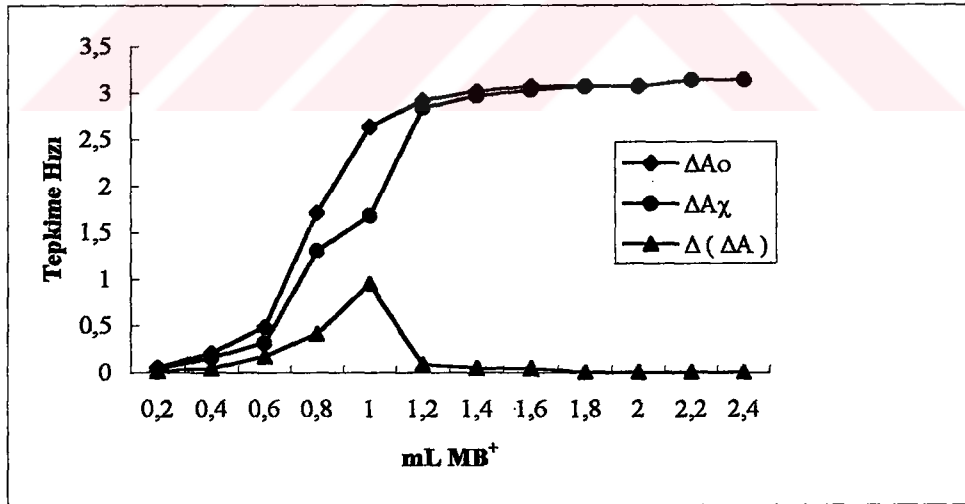
35°C'den daha yüksek sıcaklıklarda, tepkime hızı o kadar hızlıdır ki ilk 0.5-4 dakikalık süre için absorbansın ölçümü öncesi , her iki tepkime de sonlanabilmekte ve absorbans değişiminde (ΔA) önemli bir artma/azalma gözlenmemektedir.

40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katalizlenmemiş tepkimenin hızı kısmen artarken, katalizlenmiş tepkimenin hızı aynı oranda azalmıştır. Bu sıcaklık aralığında seleniyumu, Se(IV) doğru bir biçimde kinetik-katalitik olarak belirlemek için sinyal/duyarlık çok küçüktür. Bu çalışma için 30°C'lik sıcaklık hem maksimum duyarlık vermesi hem de uygulama kolaylığından dolayı optimum sıcaklık olarak seçilmiştir.

3.3.2.3 İNDİKATÖR DERİŞİMİNİN ETKİSİ; ÇALIŞMA ARALIĞI

İndikatör derişiminin etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (30°C, pH=6.5, $[S^{2-}] = 0.005$ M, Se(IV)=0.1 µg/mL ve 2 mL 0.5 M fosfat tamponu), indikatör derişimi değiştirilerek (0.2-2.4 mL %0.025(w/v) MB⁺ katılarak; $(1.39-16.7) \times 10^{-6}$ M derişim aralığına karşılık gelmektedir) incelenmiştir.

Boyanın molar soğurganlığı yüksek olduğundan doğrusal çalışma aralığı dar olmaktadır.



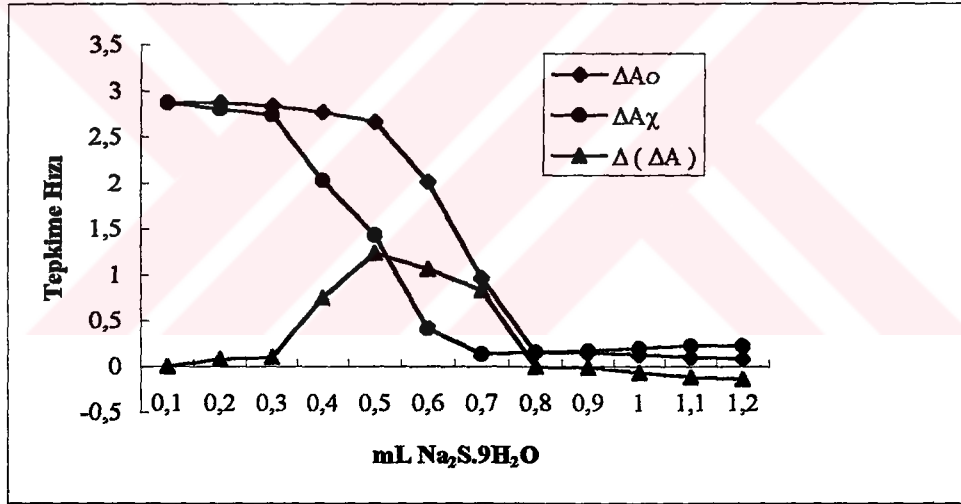
Şekil. 3.9 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına İndikatör (Maxilon Blue-SG, MB⁺) Derişiminin Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızları ile indikatör madde derişimi ($[MB^+]$) arasındaki ilişki Şekil.3.9'da gösterilmektedir. Hem katalizlenmiş hem de katalizlenmemiş tepkime hızı 1.25×10^{-5} M'lık boyar madde derişimine kadar hızla artmış

ve bu derişimden sonraki aralıkta hızdaki artış durulmaya başlamıştır. Düşük derişim aralığında katalitik tepkime hızında daha belirgin bir artış gözlenmiştir. Yüksek derişimler de tepkime hızlarındaki azalma boyar maddenin soğurum katsayısının ($\epsilon_{\max} > 40.000$) oldukça büyük olmasından ileri gelir.

Yüksek derişimlerde duyarlığın sifıra yaklaşması Beer yasasının geçerliliğini yitirmesiyle açıklanabilir.

Duyarlıktaki bu azalma etkisi tepkime mekanizmasındaki bir değişimden de ileri gelebilir. Bu yüzden maksimum duyarlığı veren indikatör madde derişimi olarak 6.95×10^{-6} M $[MB^+]$ (1 mL %0.025(w/v) MB^+) optimum derişim dikkate alınmıştır. Optimum MB^+ derişimi yüksek duyarlık ve daha geniş bir dinamik lineer kalibrasyon eğrisi elde edebilecek biçimde seçilmiştir.

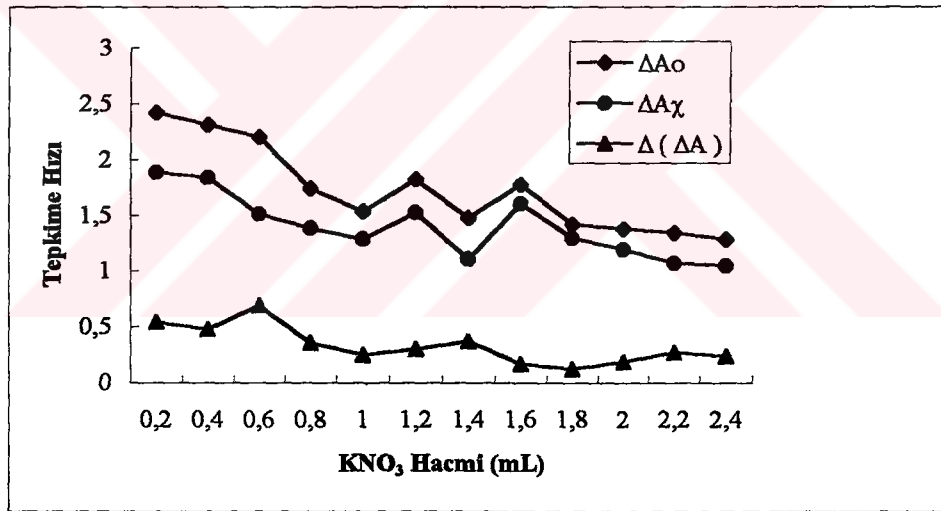


Şekil.3.10 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Na₂S.9H₂O Reaktif Derişiminin Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sülfür ($[S^{2-}]$) derişiminin etkisi diğer değişkenleri sabit tutmak suretiyle (10 mL'lik son hacim, 30°C sıcaklık, $[MB^+] = 6.95 \times 10^{-6}$ M, 0.1µg/mL Se(IV) ve pH=6.5 Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ tamponu) 1.0×10^{-3} - 1.2×10^{-2} M derişim aralığında tutulmuştur. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızları ile sülfür derişimi arasındaki ilişki eklenen S^{2-} hacmine karşı tepkime hızı grafiğe olarak Şekil. 3.10'da gösterilmektedir. 0.007 M $[S^{2-}]$ derişimine kadar katalitik tepkime hızı artmış, bundan daha yüksek derişimlerde hız tekrar yavaşlamıştır. Katalizlenmemiş tepkime hızı ise kullanılan derişim aralığında düzenli olarak artmıştır.

Sonuçlar net tepkime hızının ($\Delta(\Delta A)$) $0.006 \text{ M}[\text{S}^{2-}]$ derişimine kadar artan sülfür derişimiyle arttığını gösterir. Daha yüksek sülfür derişimleri duyarlılıkta bir azalmaya neden olur. Bu etki, daha yüksek sülfür iyonu derişimlerinde katalizlenmemiş tepkime ile boyar maddenin (MB^+) hızlı indirgenmesinin Se(IV) 'ün katalitik etkisinin perdelenmesi sonucunu doğurabilir. Ayrıca yüksek derişimler de katalitik tepkimenin yavaşlaması, katalizlenmemiş tepkimenin daha hızlı ilerlemesi duyarlılığı azaltacaktır. Sonuçta yüksek S^{2-} derişimi katalitik Se(IV) belirlemesini olumsuz etkileyecektir. Bu yüzden daha sonraki çalışmalar için 0.006 M 'lık sülfür derişimi optimum $[\text{S}^{2-}]$ derişimi olarak seçilmiştir.

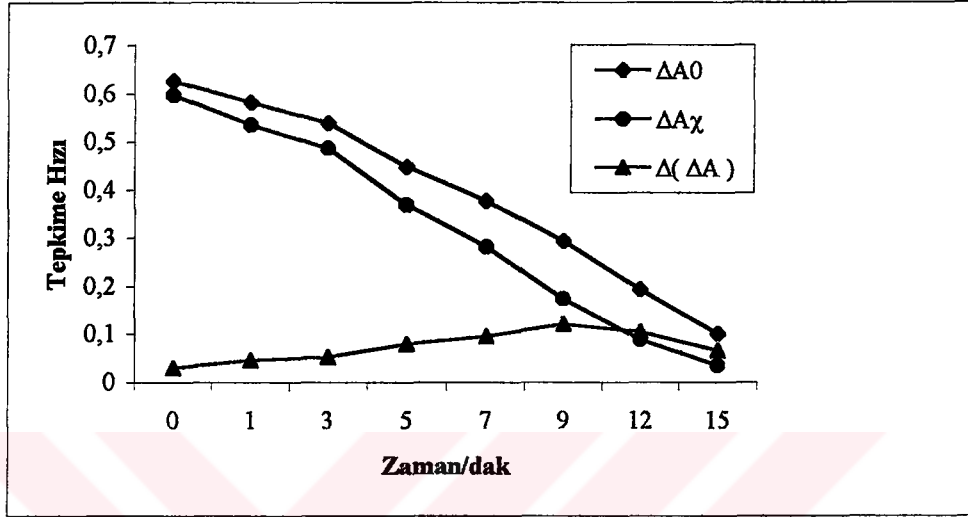
3.3.2.4 İYONİK ŞİDDETİN ETKİSİ



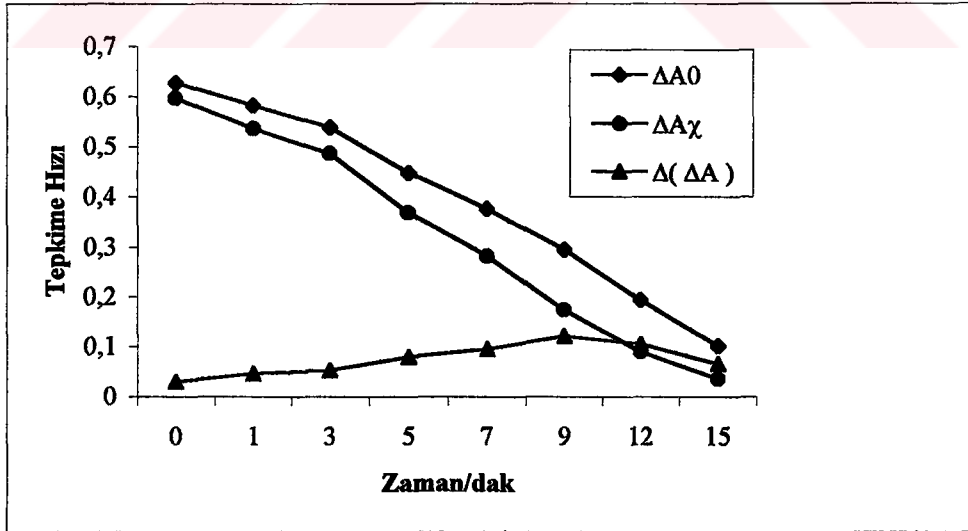
Şekil. 3.11 Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Ortamın İyonik Şiddetinin Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına iyonik şiddet etkisi, optimum koşullar altında (10 mL'lik son hacim, 30°C sıcaklık, $[\text{S}^{2-}] = 0.006 \text{ M}$, $[\text{MB}^+] = 6.95 \times 10^{-6} \text{ M}$, $0.1 \mu\text{g/mL}$ Se(IV) ve $\text{pH} = 6.5$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ tamponu) 0.2-2.4 mL hacimleri arasında 3.0 M KNO_3 eklemek suretiyle incelenmiştir. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızları ile ortamın iyonik şiddeti arasındaki ilişki Şekil.3.11'de gösterilmektedir. Sonuçlar 0.3 M KNO_3 derişimine kadar hem katalizlenmiş hem de katalizlenmemiş tepkime hızının artan iyonik kuvvetle yavaşça azaldığını göstermektedir. Daha yüksek tuz derişimlerinde ise net tepkime hızının önemli oranda değişmediği görülmektedir.

3.3.2.5 ZAMANIN ETKİSİ



Şekil.3.12 İnerT Tuz Katılmamış Ortamda Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Zamanın Etkisi



Şekil.3.13 $\mu=0.05$ M KNO_3 Ortamında Optimum Koşullar Altında Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Tepkime Hızına Zamanın Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimenin hızına zamanın etkisi, optimum koşullar altında (10 mL'lik son hacim, 30°C sıcaklık, $[S^{2-}] = 0.006$ M, $[MB^+] = 2.08 \times 10^{-6}$ M, 0.1 µg/mL Se(IV) ve pH=6.5 Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 tamponu) inert tuz katılmamış ve $\mu = 0.05$ M KNO_3 tuz ortamında 0 ile 15 dakika aralığında incelenmiştir.

Tepkime zamanı ile katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızları arasındaki ilişki Şekil.3.12 ve Şekil.3.13'de ayrı ayrı gösterilmektedir. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızı ilk 15 dakikalık sürede zamanla artmaktadır. Ancak bu artış katalizlenmiş tepkime hızında biraz daha belirgindir. Daha uzun sürelerde katalizlenmemiş tepkimeye göre katalitik tepkime hemen hemen sonlanmaya yaklaştığı için absorbanstaki değişimi izlemek zorlaşmaktadır. Tepkime zamanı çok kısa olduğunda, doğru olarak belirlenecek yeterli bir absorbanstaki değişimi yoktur. Bu zaman aralığında duyarlık çok düşüktür. Tepkime zamanı çok uzunsa, katalitik tepkimenin sonlanması nedeniyle selenyumun katalitik etkisini gösterebilecek yeterli bir absorbanstaki değişimi yoktur.

3.3.3 ANALİTİK PARAMETRELER

Kalibrasyon grafiği seçilen optimum çalışma koşulları altında elde edilmiş ve $\lambda_{max} = 654$ nm'de sabitlenmiş-zaman yöntemi indikatör tepkimenin başlamasından sonra ilk $t = 0.5-4$ dakikalık zaman aralığında absorbanstaki değişime uygulanmıştır. Ölçümler, duyarlık, tepkime zamanı ve en iyi regresyonu sağlayacak biçimde tepkimenin başlamasından sonra ilk 4 dakikalık süre için yapılmıştır. Seçilen optimum koşullar altında ($[MB^+] = 1.39 \times 10^{-6}$ M, $[S^{2-}] = 0.005$ M reaktif derişimleriyle), 0.002-0.02 µg/mL Se(IV) derişim aralığında aşağıdaki regresyon eşitliği elde edilmiştir:

$$\Delta(AA) = 0.0124 + 5.3588 C_{Se(IV)}$$

(N=12 ölçüm sayısı, $r = 0.9954$, $S_r = 0.0015$, $S_a = 0.0045$ ve $S_b = 0.3618$ ile)

0.02-0.2 µg/mL Se(IV) derişim aralığında ise $[MB^+] = 2.08 \times 10^{-6}$ M ve $[S^{2-}] = 0.006$ M reaktif derişimiyle aşağıdaki regresyon eşitliği elde edilmiştir:

$$\Delta(AA) = 0.01336 + 0.54355 C_{Se(IV)}$$

(N=13 ölçüm sayısı, $r = 0.9968$, $S_r = 0.0073$, $S_a = 0.0029$ ve $S_b = 0.0177$ ile)

Burada S_a , S_b ve S_r sırasıyla her bir ayar eğrisi için kesim, eğim ve regresyon katsayılarındaki belirsizliktir. $\Delta(AA)$ ise net tepkime hızı veya katalitik tepkimenin absorbanstaki değişim, $C_{Se(IV)}$ ise katalizör olarak kullanılan analitin (Se(IV)) µg/mL olarak derişimidir.

Yöntemin N=12 için katalizörsüz boş tekime hızı ölçümü için deneysel (boş sinyale eşit bir sinyal veren derişim olarak, $3 \times SD_{\text{boş}}$) ve teorik (boş sinyal ve boş sinyalin standart sapmasının üç katına eşit bir sinyal veren derişim olarak, $S_{\text{boş, ort.}} + 3 \times SD_{\text{boş}}$) gözlenebilme sınırları sırasıyla 0.205 ng Se(IV)/mL ve 2.519 ng Se(IV)/mL olarak bulunmuştur. Çizelge.3.4, optimum koşullar altında geliştirilen kinetik-katalitik yöntemin doğruluğu ve kesinliğini gösterir.

0.004, 0.016, 0.04 ve 0.16 μg Se(IV)/mL'lik standart selenyum derişimlerinin 12 tekrarlanır belirlenmesi için bağıl standart sapması sırasıyla %2.27, %1.55, %1.51, ve %0.32'dir.

Çizelge.3.4 Katalitik Sistemin Doğruluğu Ve Kesinliği; Koşullar: (10 mL'lik son hacim itibariyle 30°C'de 2 mL 0.5 M pH=6.5 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 tamponu ve $[\text{MB}^+]=1.39 \times 10^{-6}$ M, $[\text{S}^{2-}]=0,005$ M reaktif derişimleri ile)

Eklenen Se(IV) ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Bulunan Se(IV) ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	% BSS (N=12)	%Bağıl Hata (N=12)
0.0040	0.0042	2.27	3.75
0.0160	0.0164	1.55	2.67
0.0400	0.0402	1.51	0.56
0.1600	0.1602	0.32	0.15

3.3.4 GİRİŞİM ÇALIŞMASI

Optimum koşullar altında 0.16 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Se(IV)'ün bu yöntemle belirlenmesine olası girişim etkileri için kırk kadar anyonik ve katyonik tür incelenmiştir. Katalitik tepkimenin analitik uygulaması için, sabitlenmiş-zaman yöntemi kullanılmıştır. 0.16 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Se(IV)'ün optimum koşullarda verdiği sinyalde \pm %5'lik bağıl hataya neden olan anyonik veya katyonik tür derişimi kabul edilebilir hoşgörü sınırı olarak değerlendirilmiştir. Yabancı türlerin etkisi öncelikle olası girişimci yabancı türün 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ K^{n+} veya A^{n-} 'lik derişimini kullanmak suretiyle araştırılmıştır. Girişim meydana gelmişse, hiçbir girişim meydana gelmeyinceye kadar (\pm %5'lik bağıl hatayla Se(IV) standardının verdiği sinyal elde edilinceye kadar) girişimci türün derişimi azaltılmıştır. 0.16 μg Se(IV)/mL'ün katalitik yöntemle belirlenmesinde

± %5'lik maksimum bağıl hata veren her bir girişimci iyonun tolerans miktarları aşağıda Çizelge.3.5'de verilmektedir.

Çizelge.3.5 Girişimci Türlerin Maksimum Hoşgörülebilir (± %5'lik bağıl hataya yol açan) Derişimleri (Koşullar: 30°C'de 0.16 µg/mL'lik Se(IV) derişimi ve optimum reaktif derişimleri ile)

Girişimci Türler [K ⁿ⁺ veya A ⁿ⁻]	Tolerans sınırı [W _{iyon} / W _{Se(IV)}]
Sitrat, Tartarat ve C ₂ O ₄ ²⁻	1250
EDTA	937.5
NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ ve W(VI)	312.5
Cl ⁻ ve Br ⁻	125
CH ₃ COO ⁻ ve F ⁻	93.75
Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Se(VI), I ⁻ ve SCN ⁻	62.5
ClO ₃ ⁻	50
Mg ²⁺ ve B ₄ O ₇ ²⁻	31.25
SO ₃ ²⁻	25
Ce(IV) ve Al(III)	12.5
CO ₃ ²⁻ ve Hg(II)	7.813
Zn(II), Cd(II) ve Cr(III)	1.562
BrO ₃ ⁻	1.25
Bi(III)	0.937
Sn(II) ve CrO ₄ ²⁻	0.625
Fe(III), V(V), IO ₃ ⁻ ve IO ₄ ⁻	0.156
Pb(II) ve Mo(VI)	0.078
Cu(II) ve Co(II)	0.047

En ciddi girişimci iyonlar ise Ni(II) > Mn(II) > As(III) > Sb(III) sırasında artmaktadır.

Sonuçlardan, en önemli girişimin metal katyonlarından, indirgen (SO_3^{2-} , sülfid) ve yükseltgen türlerden (IO_4^- , IO_3^- ve BrO_3^- gibi) ileri geldiği görülmektedir. İndirgen ve yükseltgen türlerin etkisi ya S^{2-} iyonuyla ya da indikatör maddeyle olan tepkimesinden ileri gelir. SO_3^{2-} iyonunun girişim etkisi, indikatör maddeye proton bağlayarak onu HMB^{+} ye indirgeyerek katalitik tepkimeyi hızlandırmasıyla açıklanabilir.

IO_4^- , IO_3^- ve BrO_3^- gibi yükseltgen iyonlar ise ya indikatör maddeye oksijen bağlayarak onu MBO^{+} ya ya da S^{2-} iyonu ile katalizörü (Se(IV)) oksitleyerek katalitik tepkimeyi bozması olasıdır. Metal katyonlarının yüksek derişimler de S^{2-} iyonuna olan (az çözünür tuzlar oluşturmak üzere) reaktivitesinden dolayı ölçümü bozacak yönde katalitik tepkimede çökeltme olmaktadır. Düşük derişimler de ise indikatör tepkimesinin sülfür ile indirgenmesini hızlandırarak katalitik etki yaptığı görülmektedir.

Metal katyonlarının olası girişim etkileri tepkime karışımına maskeleyici reaktif olarak 1 mL %5(w/v)'lik EDTA ilave etmekle veya Se(IV) ve istenen girişimci türü içeren bir dizi 10 mL'lik çözeltiyi kuvvetli katyon değiştirici reçineden (kuvvetli asidik Na^+ -tuzu biçiminde, Amberlite IR-120 plus, Sigma) geçirmekle uzaklaştırılmıştır. Her iki girişim uzaklaştırma yöntemiyle her bir girişimci katyon veya katyon çifti için hoşgörü sınırı önemli oranlarda artırılmıştır. Ayrıca katalitik yöntem etkinliğinin değerlendirilmesi için farklı örneklere uygulanmıştır. Doğal ve yapay örneklerde Se(IV) 'e eşlik eden metal katyonları veya bunların karışımları hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Bu yapay örneklerin belli hacimlerine standart Se(IV) ilave etmek suretiyle bir dizi (N=5) geri kazanım deneyleri de yapılmıştır.

Katyonların uzaklaştırılması için, kuvvetli katyon-değiştirici reçine aşağıdaki gibi kullanılmıştır:

Tolerans sınırı ($W_{\text{iyon}}/W_{\text{Se(IV)}}$) 250 veya 500 olacak biçimde girişimci katyonu ve 0.16 $\mu\text{g/mL}$ Se(IV) içeren bir dizi 10 mL'lik çözelti hazırlanmıştır. Her bir çözelti vakum altında katyon değiştirici reçine içeren 10-15 mL'lik kolondan geçirilmiştir. Kolon her bir 3 mL'lik çift destile suyla üç defa yıkanmış ve elüent 25 mL'lik bir balon jöjeye aktarılmıştır. Çözelti çift destile suyla çizgiye kadar tamamlanmış ve Se(IV) miktarı optimum koşullarda geliştirilen katalitik yöntemle belirlenmiştir. Her bir hoşgörü sınırıyla ilgili girişim uzaklaştırma sonuçları Çizelge.3.6, 7 ve 8'de gösterilmektedir.

Çizelge.3.6 Yapay Örneklerde Se(IV)'ün Katalitik Yöntemle Belirlenmesi İçin Girişimci İyonların Uzaklaştırılması (10 mL'lik son hacim itibariyle 30°C'de 0.25 µg K⁺ /mL girişimci katyon ve 0.004 µg Se(IV)/mL ve optimum reaktif derişimleri ile)

Türler (µg/mL)	Mevcut Se(IV) (µg/mL)	*Bulunan Se(IV) (µg/mL)	%BSS (N=5)	% Geri kazanım
Hg(II)+Cu(II)	0.0040	0.0041	2.22	101.4
Cd(II)+Fe(III)	0.0040	0.0041	2.60	103.1
Pb(II)+Ni(II)	0.0040	0.0041	1.50	102.0
Mn(II)+Cr(III)	0.0040	0.0041	1.54	101.5
Zn(II)+Co(II)	0.0040	0.0042	1.29	104.1

* 10 mL'lik standart bir balon jodede 1 mL %5(w/v)'lik EDTA çözeltisi varlığında katalitik yöntemle bulunan değeri gösterir.

Daha yüksek girişimci katyon derişimlerinde (>0.25 µg/mL) katalitik tepkime, absorbans ölçümünde hataya neden olacak biçimde çok hızlı sonlandığı için deneysel çalışmada dikkate alınmamıştır.

Bu optimum koşullar altında bu girişimci katyonlar için hoşgörü sınırı maskeleyici olarak 1 mL %5(w/w)'lik EDTA çözeltisinin ilavesiyle 62.5 oranında arttırılmıştır.

Çizelge.3.7 Yapay Örneklerde Se(IV)'ün Katalitik Yöntemle Belirlenmesi İçin Girişimci İyonların Uzaklaştırılması (10 mL'lik son hacim itibariyle 30°C'de 0.8 µg K⁺ /mL girişimci katyon ve 0.0032 µg Se(IV)/mL ve optimum reaktif derişimleri ile)

Türler (µg/mL)	Mevcut Se(IV) (µg/mL)	*Bulunan Se(IV) (µg/mL)	%BSS (N=5)	% Geri kazanım
Pb(II)	0.0032	0.0031	1.98	97.7
Cd(II)	0.0032	0.0031	2.81	97.6
Zn(II)	0.0032	0.0032	2.87	99.7
Hg(II)	0.0032	0.0031	8.48	97.1
Cu(II)	0.0032	0.0031	4.05	96.6
Fe(III)	0.0032	0.0030	2.11	94.1
Cr(III)	0.0032	0.0031	2.01	95.8
Ni(II)	0.0032	0.0032	2.40	102.3
Co(II)	0.0032	0.0032	2.35	100.8
Mn(II)	0.0032	0.0032	3.02	101.0

* 10 mL'lik standart bir balon jodede Amberlite IR-120 plus kuvvetli katyon-değişirici reçineyle uzaklaştırma sonrası katalitik yöntemle bulunan değeri gösterir.

Bu optimum koşullar altında bu girişimci katyonlar için tolerans sınırı Amberlite IR-120plus kuvvetli katyon-değişirici reçineyle uzaklaştırma sonrası katalitik yöntemle 250 oranında arttırılmıştır. Tolerans oranını daha da arttırmak için aynı koşullar altında katyon derişimleri iki katına çıkarılmıştır. Girişimci katyonların kuvvetli katyon-değişirici reçineyle uzaklaştırılması sonrası 0.0032 µg/mLSe(IV)'ün katalitik-kinetik yöntemle belirlenmesiyle ilgili sonuçlar Çizelge.3.7'de gösterilmektedir.

Çizelge.3.8 Yapay Örneklerde Se(IV)'ün Katalitik Yöntemle Belirlenmesi İçin Girişimci İyonların Uzaklaştırılması (10 mL'lik son hacim itibariyle 30°C'de 1.6 µg K⁺ /mL girişimci katyon ve 0.0032 µg Se(IV)/mL ve optimum reaktif derişimleri ile)

Türler (µg/mL)	Mevcut Se(IV) (µg/mL)	*Bulunan Se(IV) (µg/mL)	%BSS (N=5)	% Geri kazanım
Pb(II)	0.0032	0.0032	2.97	98.8
Cd(II)	0.0032	0.0031	0.84	96.7
Zn(II)	0.0032	0.0031	2.50	97.6
Hg(II)	0.0032	0.0032	2.54	99.3
Cu(II)	0.0032	0.0031	2.95	95.5
Fe(III)	0.0032	0.0032	3.31	99.0
Cr(III)	0.0032	0.0031	2.27	98.1
Ni(II)	0.0032	0.0031	2.53	96.7
Co(II)	0.0032	0.0032	2.00	99.9
Mn(II)	0.0032	0.0033	1.99	102.4

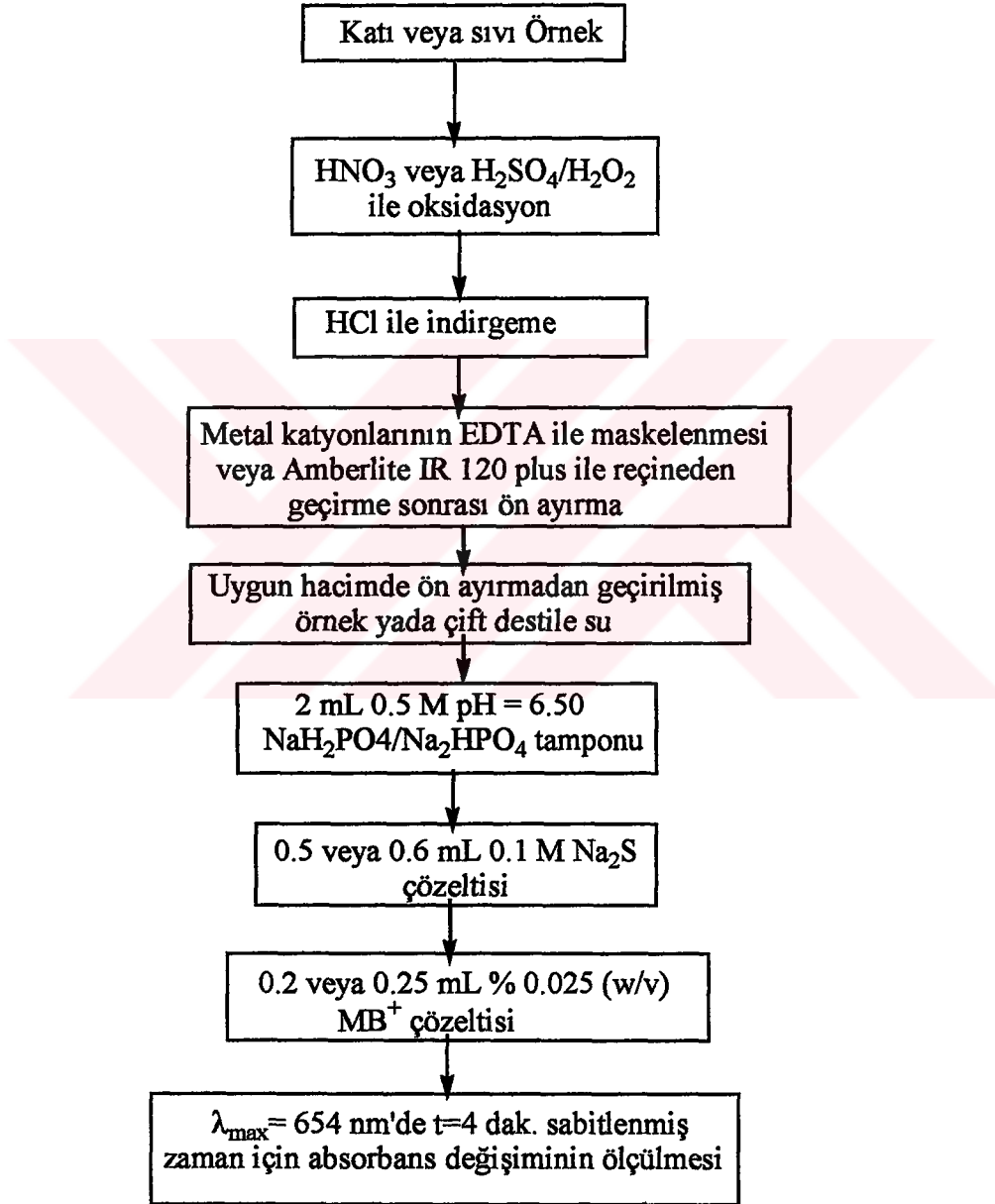
* 10 mL'lik standart bir balon jodede Amberlite IR-120 plus kuvvetli katyon-değişirici reçineyle uzaklaştırma sonrası katalitik yöntemle bulunan değeri gösterir.

Bu optimum koşullar altında bu girişimci katyonlar için tolerans sınırı ise Amberlite IR-120 plus kuvvetli katyon-değişirici reçineyle uzaklaştırma sonrası katalitik yöntemle 500 oranında artırılmıştır. Elde edilen nicel geri kazanım sonuçları, katalitik yöntemin benzer karmaşıklığıdaki örneklerin analizi için etkin olduğunu göstermektedir.

3.3.5 YÖNTEMİN ANALİTİK UYGULAMALARI

Yöntemin doğruluğu ve kesinliğini kontrol etmek ve analitik uygulanabilirliğini değerlendirmek için, geliştirilen yöntem eser düzeylerde selenyum içeren analitik reaktif saflıkta yapay örneklerdeki (Sodyum metabisülfid-Na₂S₂O₅, Antioksidan-S ve %2.5 SeS₂ içeren saçlarda kepeklenmeyi önleyen şampuan) ve doğal kaplıca suyu örneklerindeki selenyumun belirlenmesine uygulanmıştır. Doğal ve yapay örneklerdeki selenyumun belirlenmesi için katı örnekler uygun çözücü ya da çözücü karışımlarıyla çözülmüş ve ön ayırmaya bırakılmıştır. Bu örneklerde selenyuma eşlik eden olası katyonik girişimciler kuvvetli katyon-değişirici reçineyle uzaklaştırılmıştır.

Katyonic girişimci türlerin iyon-değiştirici reçine ile uzaklaştırılması sonrası örneklerdeki selenyum miktarları geliştirilen kinetik-katalitik yöntemle belirlenmiştir. Şekil.3.14 gerçek örneklerin kinetik-katalitik yöntemle analizi için izlenen basamakları özetlemektedir.



Şekil.3.14 Kinetik-Katalitik Yöntemi Kullanarak Gerçek Örneklerdeki Selenyumun Belirlenmesi İçin İzlenen Basamaklar

Kinetik-katalitik yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için, hazırlanan örneklerin belli hacimlerine bilinen derişimler de standart Se(IV) ekleme yapılmıştır.

Yapılan analizlerin doğruluk oranları standart ekleme yolu ile denetlenmiştir. Yöntemin kantitatif olup olmadığından ve doğruluğundan emin olabilmek için ölçümler standart ekleme öncesi ve sonrası en az N=5 defa tekrarlanmıştır. Her bir standart ekleme için geri kazanımlar belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge.3.9,10,11 ve 12'de gösterilmektedir.

Çizelge.3.9 Antioksidant-S Tabletlerindeki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (0.5847 g'lık bir tablet tartılmış ve 1:5 (v/v) oranında H₂SO₄/H₂O₂ ile geri soğutucu altında tamamen bozundurulmuş ve 250 mL'ye çift destile suyla tamamlanmıştır. Bu çözeltilerden 1 mL alınıp optimum koşullar altında analizi yapılmıştır.)

Eklenen Se(IV) (µg/mL)	Bulunan Se(IV) (µg/mL)	%BSS	%BH	%Geri kazanım
-	0.0044	1.83	11.05	-
0.0040	0.0081	0.77	-8.50	91.50
0.0080	0.0120	0.74	-3.87	94.80

Sonuç: $X_{d,ort} \pm SD = (11.105 \pm 0.203) \mu\text{g Se/Tablet}$

Rapor edilen Se-miktarı: 10 µg Se/Tablet

Çizelge.3.10 %2.5 SeS₂ İçeren Kepeklenmeyi Önleyen Selsun Şampuanındaki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (0.9343 g'lık bir suspansiyon halindeki şampuan örneği tartılmış ve 1:5(v/v) oranında H₂SO₄/H₂O₂ ile geri soğutucu altında tamamen bozundurulmuş ve 500 mL'ye çift destile suyla tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 1/25 oranında seyreltilmesi sonrası çözeltilerden 0.2 mL alınıp optimum koşullar altında analizi yapılmıştır.)

Eklenen Se(IV) (µg/mL)	Bulunan Se(IV) (µg/mL)	%BSS (N=5 ölçüm için)	%BH	%Geri kazanım
-	0.0213	1.84	3.40	-
0.0200	0.0407	1.73	-3.20	96.81
0.1000	0.1205	0.49	-0.87	99.13

Sonuç: $X_{d,ort} \pm SD = (14.276 \pm 0.549) \mu\text{g Se/g Selsun}$
Rapor edilen Se-miktarı: 13.808 µg Se/g Selsun

Çizelge.3.11 Eser Düzeylerde Selenyum İçeren Analitik Safılıktaki Na₂S₂O₅ Reaktifindeki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (%2(w/v)'lik Na₂S₂O₅ çözeltisinden alınan 25 mL'lik kısım (5+5) mL derişik HNO₃ ve derişik 3 mL HCl ile bozundurulmuş, 1 M NaOH ile pH'sı 6-8 arasına getirilmiş ve Amberlite IR-120 plus kation değiştirici reçineden geçirilmiştir. Girişimci kasyonların uzaklaştırılması sonrası çözelti çift destile suyla 50 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltilerden alınan 0.5 mL'lik kısımlar optimum koşullar altında analiz edilmiştir.)

Eklenen Se(IV) (µg/mL)	Bulunan Se(IV) (µg/mL)	%BSS (N=5 ölçüm için)	%BH	%Geri kazanım
-	0.0032	2.26	5.53	-
0.0040	0.0072	1.10	-0.25	99.75
0.0080	0.0111	0.53	-1.13	99.88

Sonuç: $X_{d,ort} \pm SD = (6.332 \pm 0.143) \mu\text{g Se/g Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
Rapor edilen Se-miktarı: 6 µg Se/g Na₂S₂O₅

Çizelge.3.12 Kangal Doğal Kaplıca Suyundaki Selenyumun Kinetik-Katalitik Yöntemle Belirlenmesi (Kaplıca suyundan alınan 25 mL'lik kısım (5+5) mL derişik HNO₃ ve derişik 3 mL HCl ile bozundurulmuş, 1 M NaOH ile pH'sı 6-8 arasına getirilmiş ve Amberlite IR-120 plus katyon değiştirici reçineden geçirilmiştir. Girişimci katyonların uzaklaştırılması sonrası çözelti çift destile suyla 50 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltiden alınan 0.1 mL'lik kısımlar optimum koşullar altında analiz edilmiştir.)

Eklenen Se(IV) (µg/mL)	Bulunan Se(IV) (µg/mL)	%BSS	%BH	%Geri kazanım
-	0.0068	0.82	5.05	-
0.0020	0.0087	1.25	-8.00	92.00
0.0060	0.0125	0.61	-4.83	95.17

Sonuç: $X_{d,ort} \pm SD = (1.366 \pm 0.011) \mu\text{g Se/mL Kaplıca suyu}$

*Rapor edilen Se-miktarı: 1.300 µg Se/mL Kaplıca suyu

* Matriks düzenleyici olarak Ni²⁺'nin kullanıldığı ETA-AAS ile bulunan analiz sonucudur(Akçay ve ark.; 1987).

4. TARTIşMA VE SONUÇ

Eser miktarlardaki selenyumun belirlenmesi için bir kinetik spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Selenyumun (Se(IV) olarak) Na₂S-MB⁺ arasındaki indikatör tepkimeye katalitik etkisi çok duyarlıdır ve bu tepkimeye dayanan yöntem 0.205 ngSe/mL kadar düşük bir seçme sınırına sahiptir, ve 0.002-0.2 µg Se(IV)/mL'lik bir analitik çalışma aralığına sahiptir. Önerilen yöntemi kullanmak suretiyle herhangi bir ön ayırma yöntemine gereksinim kalmaksızın 0.205 ng/mL kadar düşük düzeylerde selenyumunu belirlemek mümkündür. Yöntemi, sulu ortamdan birazcık farklı deneysel koşullar gerektiren ve Antioksidan-S ve Selsun gibi biyolojik matrisleri içeren, ve inorganik matris yapılı yapay ve doğal kaplıca suyu gibi farklı ortamlarda selenyumunu (Se(IV) olarak) belirlemek için kullanmak kolaydır. Geliştirilen kinetik-katalitik yöntem selenyumun belirlenmesine uygulanmadan önce, matriks etkisini en aza düşürmek için örnek çözeltiler katyon değiştirici reçineden geçirilmiştir. Ayrıca matriks etkisinden ileri gelen girişimi önlemek için standart ekleme yapılmış, ve yöntemin geri kazanımının analitik açıdan kantitatif olduğu görülmüştür.

Eşdeğer duyarlık ve seçme sınırına sahip üç ayrı atomik dedektörün kullanıldığı HPLC/HG-AAS, ICP-AES ve ICP-MS gibi birleşik arayüz sistemleri ayırma öncesi ve sonrası kolonların yıkanması, ön yükseltgeme, ön indirgeme ve uçucu hidrür (H_2Se) oluşturma adımları nedeniyle çok fazla çözücü ve reaktif kullanmalarından dolayı ek masraflar gerektirmektedir. Ayrıca bu ön işlemlerden ileri gelen kirlenme ve girişimler, yöntemin etkinliğini ve seçiciliğini zayıflatmaktadır. Selenyumun (selenit, $HSeO_3^-$ olarak) aromatik orto-2,3-diamino naftalen ve türevleriyle tepkimesiyle oluşan renkli floresan piarselenolün ölçümüne dayanan spektrofotometrik ve florimetrik yöntemlerde çok duyarlı ve seçici olmasına rağmen, pH'nın dikkatli kontrolünü ve oldukça zaman alıcı bir ekstraksiyon adımını gerektirmektedir. Yoğun emek, aşırı çözücü ve reaktif kullanımı ve özenli/disiplinli çalışma gerektiren HPLC/HG-AAS, ICP-AES ve ICP-MS birleşik arayüz sistemleri yerine ekonomik, basit hızlı, duyarlı ve bağıl olarak da seçici bir kinetik spektrofotometrik analiz yöntemi geliştirilmiştir.

Geliştirilen kinetik-katalitik yöntemin duyarlı, tekrarlanır, doğru ve bağıl olarak seçici olduğu bulunmuştur. Uygun çözücü veya çözücü karışımıyla bozundurma sonrası örnek çözeltilerin Amberlite IR-120 plus gibi bir kuvvetli katyon-değiştirici reçineden geçirilmesi selenyumun çok daha seçici biçimde belirlenmesine olanak sağlar. Bu yöntemi kullanmakla elde edilen hızlılık, basitlik ve seçicilik önerilen yöntemin herhangi bir zenginleştirme adımı olmaksızın farmasotik önemi olan yapay örneklerdeki ve doğal kaplıca sularındaki selenyumun rutin analizine uygulanabileceğini göstermektedir. Önerilen yöntem basitliği, hızlılığı, ucuzluğu, seçme sınırı ve bağıl olarak yüksek seçiciliği (düşük girişim olasılığı) (katyonik reçineyle uzaklaştırma sonrası) bakımlarından diğer kinetik-katalitik ve HG-AAS gibi aygıtsal yöntemlerle karşılaştırılabilir boyuttadır. Aynı zamanda önerilen yöntemin gözlenebilir sınırı, bir çok girişimlere maruz kalan HG-AAS (6.8 ng Se(IV)/mL) ve ICP-AES (30 ng Se(IV)/mL) yöntemleri ile elde edileninkinden daha düşük; ICP-MS (0.16 ng Se(IV)/mL) yöntemi ile elde edilen değerle ise karşılaştırılabilir boyuttadır.

5. KAYNAKLAR

- [1]. World Health Organisation (WHO), 1996, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva.
- [2]. J.E.Conde and M.Sanz Alaejos, 1997, Selenium Concentrations in Natural and Environmental Waters, Chem. Rew., 97, 1979-2003.
- [3]. P.D.Wanger, 1998, Metabolism of Selenium in Humans, T. J.Trace Elem.Exp. Med., 11: 227-240.
- [4]. M.Akçay ve ark.,1987, Kangal Balıklı Kaplıcanın Bazı Kimyasal ve Biyolojik Özelliklerinin Araştırılması, Fen Bilimleri Dergisi 5.Cilt Ek Sayısı, SİVAS.
- [5]. B.Arıkan, M.Tuncay ve R.Apak, 1996, Sensitivity Enhancement of Methylene Blue Catalytic-Spectrophotometric Method of Selenium (IV) Determination by CTAB, Anal. Chim. Acta, 335, 155-167.
- [6]. K. Pyrzyńska, August 1997 , Spectrophotometric Determination of Selenium with 1-Naphtyloamine-7-sulphonic Acid, Analytical Sciences, vol.13, 629-632.
- [7]. K. Johansson, Ö. Andersson and A. Olin, 1995, New Spectrofluorimetric Reagent, 2,3- Diamino-1,4-dibromonaphthalene for the Determination of Selenium in Biological Materials, Analyst, 120, 423-429.
- [8]. S.R.Crouch, T.F.Cullen, A.Scheeline and E.S.Kirkor, 1998, Kinetic Determinations and Some Other Kinetic Aspects of Analytical Chemistry, Anal. Chem., 70, 53-106.
- [9]. H.A Mottola and H.L Pardue, 1975, Critical Review, Anal. Chem., 4, 229-245.
- [10]. H.A.Mottola, 1975, Catalytic and Differential Reaction Rate Methods, CRC Critical Review, Anal. Chem., 4, 229-245.
- [11]. H.Muller, 1982, Catalytic Methods, CRC Critical Review, Anal. Chem., 13, 313-327.
- [12]. A.A.Ensafi and B.Dehaghi, 1995, Kinetic-Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Selenium with Catalytic Reduction of Galloxyanine by Sulfide, Anal. Lett., 28(2), 335-347.
- [13]. A.A.Ensafi, H.R.Mansour, M.K.Soltanie, 1997, Highly Sensitive Spectrophotometric Determination of Ultra Trace Amounts of Selenium, Anal. Lett., 30(5), 973-984.
- [14]. C.Martinez-Lozano, T.Perez-Ruiz, V.Tomas and C.Abellan, 1989, Flow Injection Spectrophotometric Determination of Selenium Based on the Catalysed Reduction of Toluidine Blue in the Presence of Sulphide Ion, Analyst, 114, 715-717.

- [15]. P.M.Shiunda and A.P.Wades, 1991, Development of Catalytic Photometric Flow Injection Methods for the Determination of Selenium, *Anal. Chem.*, 63, 692-699.
- [16]. W.C.Hawkes, 1986, Spectrophotometric Determinations of Traces of Selenium by Catalytic Reduction of Tetranitroblue Tetrazolium, *Anal. Chim. Acta*, 183, 197-205.
- [17]. A.Safavi, A.Afkhami and A.Massoumi, 1990, Spectrophotometric Catalytic Determination of Ultra-trace Amounts of Selenium Based on the Reduction of Resazurin by Sulphide, *Anal. Chim. Acta*, 232, 351-356.
- [18]. I.G.Gökmen and E.Abdelqader, 1994, Determination of Selenium in Biological Matrices Using a Kinetic-Catalytic Method, *Analyst*, 119, 703-708.
- [19]. A.Safavi, H.R.Shedghy, E.Shams, 1999, Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Selenium and Vanadium, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365, 504-510.
- [20]. T. Snehalatha, K.C. Rajanna and P.K. Saiprakash, 1997, Methylene Blue-Ascorbic Acid, An Undergraduate Experiment in Kinetics, *J. Chem. Edu.*, 74, 228-233.
- [21]. S.Mowry and P.J.Ogren, 1999, Kinetics of Methylene Blue Reduction by Ascorbic Acid, *J. Chem. Edu.*, 76, 970-974.
- [22]. S.B.Jonnalagadda and N.R.Gollapali, 2000, Kinetics of Reduction of Toluidine Blue with Sulfite-Kinetic Salt Effect in Elucidation of Mechanism, *J. Chem. Edu.*, 77, 506-509.
- [23]. K.B. Yatsimirskii, 1966, *Kinetic Methods of Analysis*, Oxford: Pergamon Press.
- [24]. P.Linares, M.D.L. de Castro and M. Valcarcel, 1986, Spectrophotometric Determination of Selenium (IV) and Selenium (VI) with Flow Injection, *Analyst*, 111, 1405-1407.
- [25]. P.W.West and T.V.Ramakrisna, 1968, A Catalytic Method For Determining Traces of Selenium, *Anal. Chem.*, 40(6), 966-969.
- [26]. A.A.Ensafi, 1997, Photometric Determination of Selenium with Ferrocene, *Indian J.Chem.*, 36A, 105-107.
- [27]. M.Kamaya, T.Murakami and E.Ishii, 1987, pH Control in the Fluorometric Assay for Selenium with 2,3-Diaminonaphthalene, *Talanta*, 34(7), 664-666.
- [28]. R.F.Bayfield and L.F.Romalis, 1985, Determination of Submicrogram Amounts of Selenium(IV) by Means of the Catalytic Reduction of 1,4,6,11-Tetraazanaphthalene, *Anal. Biochem.*, 144, 569-576.
- [29]. T. Kawashima and M. Tanaka, 1968, Determination of Selenium by Its Catalysis of The Reduction of 1,4,6,11-Tetra-azanaphthalene with Hypophosphorous Acid, *Anal. Chim. Acta*, 40, 137-143.

- [30]. J.M.G.Lafuente, M.L.Fernandez-Sanchez and A. Sanzmedel, 1996, Speciation of Inorganic Selenium and Selenoaminoacids by on-line Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography Focused Microwave Digestion-Hydride Generation Atomic Detection , *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 11, 1163-1169.
- [31]. J.M.Marchante-Gayon, J.M.Gonzalez, M.L.Fernandez, E.Blanco, A.Sanz-Medel, 1996, Selenium Speciation by Coupling Vesicle Mediated HPLC with off-line ETAAS and on-line Focused Microwave Digestion HG-AAS Dedection , *Fresenius J. Anal. Chem.*, 355, 615-622.
- [32]. S.B.Adeloju, A.M.Bond and M.H.Briggs, 1984, Critical Evaluation of Some Wet Digestion Methods for the Stripping Voltammetric Determination of Selenium in Biological Materials , *Anal. Chem.*, 56, 2397-2401.
- [33]. C.Sanchez-Pedreno, M.I.Albero, M.S.Garcia and A.Saez, 1991, Kinetic Determination of Selenium, Based on Inhibition of the Pd(II)-Catalysed Reaction Between Pyronine-G and Hypophosphite, *Talanta*, 38(6), 677-681.
- [34]. P.A.Rodriquez, and H.L.Pardue, 1969, Kinetics of the Iodide-Catalysed Reaction between Cerium (IV) and Arsenic (III) in Sulfuric Acid Medium, *Anal. Chem.*, 41, 1369-1376.
- [35]. P.R.Bontchev and A.A.Alexiev, 1970, Mechanism of Silver(I) Catalysed Sulphanilic Acid Oxidation by Persulphate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2237-2246.
- [36]. M.Phull and P.C.Nigam, 1981, Kinetics and Mechanism of Mercury (II)-Catalysed Replacement of Cyanide in Hexacyanoferrate (II) by p-Nitrosodiphenylamine, *Talanta*, 28, 591-597.
- [37]. M.Phull, H.C.Bajaj, and P.C.Nigam, 1981, Trace Element Determination in Environmental Pollution. A Kinetic Method For Mercury Estimation, *Talanta*, 28, 610-612.
- [38]. Yonehara, N.Kawasaki, H.Sakamoto, and K.Masakira, 1988, Spectrophotometric Determination of Traces of Bromide Based on Its Catalysis of the Pyrocatechol Violet/Hydrogen Peroxide Reaction, *Anal. Chim. Acta*, 206, 273-280
- [39]. M.C.Gutierrez, A.Gomez-Hens, and D.Perez-Bendito, 1988, Stopped-Flow Fluorimetric Determination of Theophylline in Pharmaceutical Preparations, *Analyst*, 113, 559-562.
- [40]. A.A.Ensafi, and A.Safavi, 1991, Sensitive Spectrophotometric Kinetic Determination of Osmium by Catalysis of the Pyrogallol Red-Bromate Reaction, *Anal. Chim. Acta*, 244, 231-238.

- [41]. M.Marquez, M.Silva and D.Perez-Bendito, 1988, Semi-automatic Catalytic Titration Method for the Analysis of Cystine-Cysteine Mixtures and Its Application to Urine Samples, *Microchem. J.*, 113, 1373-1376.
- [42]. M.Marquez, M.Silva and D.Perez-Bendito, 1991, Automated Kinetic Determination of Mercury (II) and Its Application to Urine Samples, *Microchem. J.*, 43, 229-236.
- [43]. D.Perez-Bendito, 1984, Inorganic Differential Kinetic Analysis, *Analyst*, 109, 891-899.
- [44]. D.Perez-Bendito, 1990, Approaches to Differential Reaction Rate Methods, *Analyst*, 115, 689-698.
- [45]. F.Garcia-Ochoa, A.Romero, V.E.Santos, C.Rodriguez, 1993, Studies of the Use of the Differential Method in the Determination of Kinetic Models for Complex Reactions, *Int. Chem. Eng.*, 33(4), 634-648.
- [46]. D.Perez-Bendito, and S.Manuel, 1996, Recent Advances in Kinetometrics, *Trends Anal. Chem.*, 15(6), 232-243.
- [47]. M.Endo, S.Abe, Y.Deguchi and T.Yotsuyanagi, 1998, Kinetic Determination of Trace Cobalt (II) by Visual Autocatalytic Indication, *Talanta*, 47, 349-353.
- [48]. J.F.Schindler, P.A.Naranjo, D.A.Honaberger, C.H.Chang, J.R.Brainard, L.A.Vanderberg, and C.J.Unkefer, 1999, Haloalkane Dehalogenases: Steady-State Kinetics and Halide Inhibition, *Biochem.*, 38, 5772-5778.
- [49]. M.M.Rosenberg, E.B.Brun and L.I.Kheifets, 1990, Physical Modeling for the Determination of Kinetic Constants, *Kinetika Kataliz (translated)* 31(1), 191-196.
- [50]. G.Lopez-Cueto and C.Ubide, 1995, On the Optimization of the Kinetic-Catalytic Methods of Determination, *Analytical Proceeding Including Analytical Communications*, 32, 235-237.
- [51]. T.Tomiyosu, 1995, Kinetic Spectrophotometric Determination of Traces of Tungsten (VI) by the Catalytic Reaction of Chlorpromazine with Hydrogen Peroxide. A Mechanistic Study, *Anal. Chim. Acta*, 312, 179-187.
- [52]. A.A.Ensafi, and S.Abbasi, 1997, Catalytic Kinetic Determination of Ultratrace Amounts of Silver with Spectrophotometric Detection, *Anal. Lett.*, 30, 2, 327-339.
- [53]. R.Polzius, E.Diebel, F.F.Bier, and U.Bilitewski, 1997, Real-Time Observation of Affinity Reactions Using Grating Couplers: Determination of the Detection Limit and Calculation of Kinetic Rate Constants, *Analy. Biochem.*, 248, 269-279.

- [54]. I.V.Pulyayeva, N.L.Yegorova, L.P.Experiandova and A.B.Blank, 1998, Determination of Microquantities of Thiosulfate by Kinetic Method, *Talanta*, 47, 213-221.
- [55]. N.V.Rao and V.V.S.Eswara Dutt, 1970, A New Spot Test for Palladium Using Triphenylmethane, Thiazine, and Azo Dyes, *Microchim. Acta*, 12, 512-515.
- [56]. D.Bejan, 1999, Kinetic-Catalytic Spectrophotometric Determination of Low Concentrations of Molybdenum in White Wines, *Anal. Chim. Acta*, 390, 255-259.



6. ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Adana'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adana'da tamamladı. 1985 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Kimyager olarak mezun oldu.

1987-1989 yılları arasında iki yıl süreyle Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı.

1990-1994 yılları arasında Sivas Merkezine bağlı Divriği İmam Hatip Lisesinde Kimya Öğretmeni olarak görev yaptı. 1994 Eylül'ünde Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans öğrenimine, hemen ardından Ocak 1995 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.

1997 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalından Uzman Kimyager olarak mezun oldu.

Evli ve iki çocuk sahibi olan Ramazan GÜRKAN, halen aynı kurumda Araştırma Görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.