

Piromellitik Asitle Lehimde Kurşun Tayini

Determination of Lead in Solder by The Use of Pyromellitic Acid

Mustafa TAŞTEKİN*

Esin CANEL*

* Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06100 Ankara-TÜRKİYE

ÖZET

Bu çalışmada lehimde kurşun tayini için yeni bir titrant kullanılmaya çalışılmış ve titrant olarak piromellitik asit seçilmiştir. Tayinler, pH 3,5' ta, 25°C sabit sıcaklıkta yapılmış, ortamın iyonik şiddeti sodyum nitrat ile ayarlanmıştır. Üç standart numune ve ticari bir lehim numunesinde yapılan kurşun tayinleri ile ilgili sonuçlar, bu titrantın kalay ve antimon içeren numunelerde kurşunun yüksek bir doğrulukla tayin edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca kurşunun titrasyonu için piromellitik asitin sülfürik asitten daha iyi bir titrant olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve sonuçların uyum içinde olduğu görülmüştür. Geliştirilen bu titrasyon yönteminin oldukça hızlı, sonuçların doğru ve tekrarlanabilir olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyon-seçici elektrot, potansiyometri, titrasyon, piromellitik asit, lehim, kurşun.

ABSTRACT

This study is concerned with the use of new titrant in the determination of lead in solder . The titrant chosen was pyromellitic acid. The titrations were carried out at pH 3.5 at 25⁰C constant temperature and the ionic strength of the medium was adjusted with sodium nitrate. The determinations carried out on three standard and one commercial solder samples, revealed that the determination of lead can be made with high accuracy by the use of this titrant . The data also show that pyromellitic acid is a much better titrant than sulfuric acid . The data obtained was found to be in good compliance with those obtained with atomic absorption spectrophotometry. This new titration method developed is highly rapid and the results were found accurate and repeatable.

Key Words : Ion selective electrodes , potentiometry , titration , pyromellitic acid , solder, lead

1. GİRİŞ

Çok değişik amaçlar için kullanılan ve toksik özelliğe sahip olan kurşunun, çevre ve insan sağlığı açısından analizi oldukça önemlidir. Günümüzde kurşun ve bileşikleri başlıca boya, akümülatör, seramik, porselen, vulkanize kauçuk, metal alaşımlarında (matbaa dizgisi, lehim, bronz gibi), kurşun boru yapımında; vuruntuyu önlemek için benzin katkı maddesi olarak (alkil kurşun bileşikleri); kabloların kaplanmasında; çatı kaplamada; böcek öldürücü ilaçların, pillerin, mermi çekirdeklerinin yapımında kullanılmaktadır (Dökmeci, 1994; Vural, 1996).

Bu çalışmada, özellikle lehimde bulunan kurşunun tayini için bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Lehim, uygulama alanlarına göre farklı oranlarda kurşun içerir (ISO 9453: 1990). Lehimdeki kurşunun doğru bir şekilde tayini lehimin kalitesi ve kullanım yeri açısından oldukça önemlidir.

Kurşun tayini için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Özellikle kurşun oranının yüksek olduğu numunelerde, gravimetrik ve titrimetrik yöntemlere sıklıkla rastlanmaktadır. Kurşun oranının çok düşük olduğu numunelerde ise, daha çok eser element analizleri için uygun olan spektrometrik yöntemler kullanılmaktadır (Li, vd. 1990, Vijan, vd. 1976, Madrid, vd. 1989).

Kurşun, çeşitli numunelerde iyon-seçici elektrotlar kullanılarak da tayin edilmektedir. Son 35 yıldan bu yana bu yöntem geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Özellikle de pek çok araştırmacı, hazırladıkları kurşun-seçici membran elektrotlar yardımıyla kurşun(II) iyonunun tayini için yöntem geliştirme ile ilgili çalışmalar yapmaktadırlar (Amini, vd. 1999, Rouholahi, vd. 1998, Mousavi, vd. 2000, Tavakkoli, vd. 1998).

Kurşunun titrimetrik olarak tayininde reaktif olarak, en çok etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmaktadır ve bu tayinle ilgili pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır (Amini, vd. 1999, 1998, Mousavi, vd. 2000, Tavakkoli, vd. 1998). Piromellitik asit dört farklı karboksilik grubu içerdiği için ($pK_{a1} = 1,92$; $pK_{a2} = 2,82$

$pK_{a3} = 4,49$ $pK_{a4} = 5,64$) çeşitli pH 'larda iki yüklü katyonlar için uygun bir kompleksleştirici ve çöktürücüdür (Ohta, vd. 1998, Ohta, vd. 1999, Ohta, vd. 2001, Xiong, vd. 1998). Bu amaçla reaktif olarak piromellitik asit seçilmiştir.

Bu çalışmada, piromellitik asit kullanılarak çeşitli bileşimlerdeki kurşun ve lehim numunelerinde kurşunun tayini için potansiyometrik bir titrasyon yöntemi geliştirilmeye çalışılmıştır. Dönüm noktasının belirlenmesi amacı ile ticari kurşun-seçici elektrot kullanılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Kullanılan Reaktifler ve Cihazlar

Çalışmada titrant olarak, Merck'den temin edilen analitik saflıkta piromellitik asit (1,2,4,5-benzen tetrakarboksilik asit dianhidrit) kullanıldı. Sudaki çözünürlüğü az olan piromellitik asitin çözeltisini hazırlamak amacıyla, 1 mol asite, 4 mol sodyum hidroksit olacak şekilde, piromellitik asit üzerine 0,10 M sodyum hidroksit çözeltisi ilave edildi. Bu şekilde tetra sodyum piromellitat oluşturuldu ve derişimi standart kurşun çözeltisi (Orion- 94-82-06) kullanılarak ayarlandı. Ortamın iyonik şiddeti ise, ortamda 0,2 M sodyum nitrat (Merck) olacak şekilde ayarlandı. Titre edilecek kurşun(II) çözeltilerinin pH' larını ayarlamak için nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanıldı.

Çalışmada kullanılan standart sertifikalı numuneler şunlardır: 127b Solder (% 60 Pb; % 40 Sn-National Bureau of Standarts) , 53e Lead-Base Bearing Metal (% 84 Pb ; % 10 Sb ; % 6 Sn, National Bureau of Standarts), Standard kurşun oksit (saf PbO- Spex Industries, Inc.), ticari lehim (% 60 Pb; % 40 Sn, Kurtel, Lehim San. ve Tic. Ltd. Şti.).

Çözeltilerin hazırlanmasında Elgastat-prima 2 ve Elgastat-maksima UF cihazından elde edilen ve iletkenliği $2,5 \times 10^{-6}$ Siemens olan deiyonize su kullanıldı.

Kurşun(II) çözeltilerinin ve standard numunelerdeki kurşun(II)' nin titrasyonu Orion 960 otomatik titratörü ile yapıldı. Dönüm noktalarının belirlenmesi için indikatör elektrot olarak kurşun-seçici elektrot (Orion 94-82), referans elektrot olarak ise Orion 90-02 çift temaslı referans elektrot kullanıldı.

Çözeltilerin pH'ları kombine cam pH elektrodu kullanılarak (INGOLD U 402-S7 / 120), Orion 420A pH-metre ile ölçüldü.

Numunelerdeki kurşun içeriği, ayrıca; Hitachi Z-8200 Polarize Zeeman Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre yardımı ile tayin edildi.

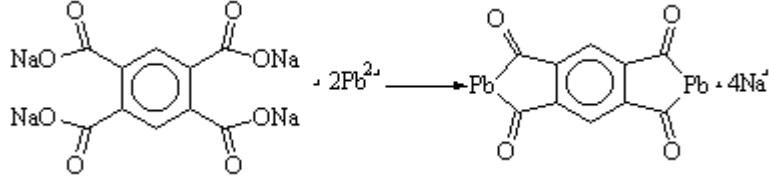
2.2. Numunelerin Hazırlanması ve Titrasyonu

Yukarıda bahsedilen kurşun numuneleri ve lehim numunesi derişik nitrik asit çözeltisinde çözüldü ve oluşan stannik asit, mavi bant süzgeç kağıdından (Whatman 42) süzüldü. Süzüntü, toplam hacmi 100 mL olacak şekilde deiyonize su ile seyreltildi. Hazırlanan stok çözeltiler kullanılarak her bir numunede kurşun(II) derişimi yaklaşık 0,1 M olacak şekilde çözeltiler hazırlandı. Bu numunelerden 1 mL' lik kısımlar alındı ve ortamın iyonik şiddeti, ortamda 0,2 M sodyum nitrat bulunacak şekilde ayarlandı ve toplam hacim 50,0 mL'ye deiyonize su ile tamamlandı. Çözeltilerin pH' ları sodyum hidroksit ve/veya nitrik asit kullanılarak 3,5'e ayarlandı. Her bir çözelti ayarlı piromellitik asitin sodyum tuzu ile 25°C 'ta titre edildi ve titrasyon eğrilerinin birinci türevlerinden dönüm noktaları belirlendi. En az 10 titrasyon sonucu kullanılarak her bir numune için kurşun yüzdeleri hesaplandı.

Söz konusu numunelerde kurşun tayini, atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle de yapıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

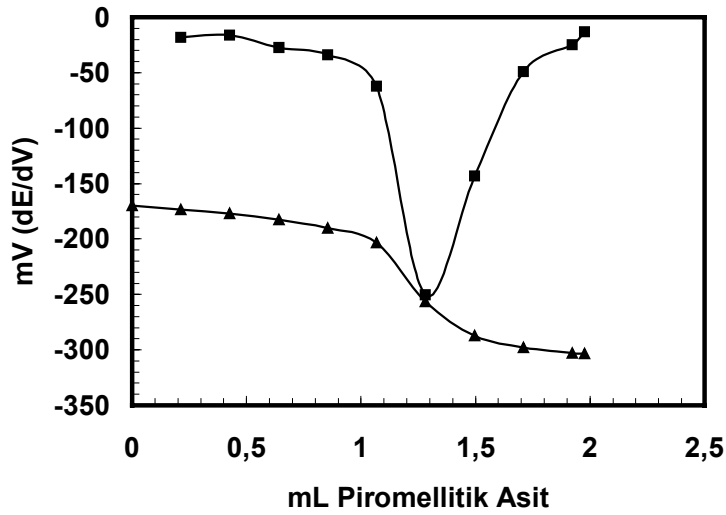
Piromellitik asit ile kurşun(II) arasındaki reaksiyonun stokiyometrisini belirlemek amacıyla standart kurşun(II) çözeltileri, piromellitik asit kullanarak titre edildi ve kurşun(II)' nin piromellitik asite stokiyometrik oranı 2:1 olarak bulundu. Kurşun(II) ile piromellitik asit arasında oluşan reaksiyon aşağıda verilmiştir.



En az 10 deney numunesinden elde edilen sonuçlar, bu reaksiyonun, potansiyometrik titrasyonlar için başarılı bir şekilde tekrarlanabilir olduğunu göstermiştir.

Çalışmada tekrarlanabilir sonuçlar, ancak ortamın pH' sı 3,0 - 4,5 aralığında olduğunda gözlemlendi ve çalışmalarda pH 3,5 olarak seçildi.

pH 3,5 da kurşun(II) iyonlarının piromellitik asitle titrasyonuna ait titrasyon eğrisi ve titrasyonun birinci türev eğrisi Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi dönüm noktasındaki sıçrama aralığının genişliği, piromellitik asitle kurşunun iyi bir şekilde tayin edilebileceğini gösterilmiştir. Aynı titrasyon kurşun(II) için yaygın bir titrant olan sülfirik asit ile yapılmış ve elde edilen dönüm noktasındaki sıçrama aralığının oldukça dar olduğu görülmüştür. Bu da, kurşun(II) iyonlarının titrasyonunda piromellitik asitin sülfirik asitten çok daha iyi bir titrant olduğunu ve önerilen titrant ile daha düşük derişimlerdeki kurşunun tayin edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 1. Standart kurşun(II) iyonlarının 0,0500 M piromellitik asit ile pH= 3,5'da, 0,20 M sodyum nitratlı ortamda ve 25°C'ta potansiyometrik titrasyonu (■) Titrasyon eğrisi, (▲) Birinci türev eğrisi

Kurşun(II) ile piromellitik asit arasındaki reaksiyon stokiometrisinin tekrarlanabilir olduğu görüldüğünden, piromellitik asit kullanılarak kurşun içeren çeşitli numunelerde kurşunun tayin edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Bu amaçla üç tane standart numune ve bir tane ticari lehim numunesindeki kurşun tayin edilmeye çalışıldı. Deneysel kısımda verildiği şekilde her dört numune de nitrik asitte çözüldü ve daha sonra gerekli işlemler yapılarak pH' ları 3,5'e ayarlanan deney çözeltileri, piromellitik asit ile titre edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgede yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle elde edilen sonuçlar da verilmiştir.

Çizelge 1. Standard referans maddelerde ve ticari lehimde kurşunun, kurşun-iyon seçici elektrot kullanarak potansiyometrik ve atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle elde edilen analiz sonuçları

Numune	Verilen Pb, %	Bulunan Pb, % (% 95 güven seviyesi)						$s_1^2/s_2^2 < F_{kritik}$
		Potansiyometrik yöntem			AAS yöntemi			
		$\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$	N ¹	Bağıl hata, %	$\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$	N ¹	Bağıl hata, %	
PbO	92,83	93,27 ± 0,62	10	+ 0,47	96,59 ± 1,31	5	+ 4,05	4,46 < 6,00
53e (84Pb-10Sb-6Sn)	84,00	84,79 ± 1,01	10	+ 0,94	88,59 ± 1,13	5	+ 5,46	1,24 < 6,00
127b (60Pb-40Sn)	60,00	60,71 ± 0,84	10	+ 1,18	60,84 ± 0,54	5	+ 1,40	2,48 < 6,00
Ticari lehim ² (40Pb-60Sn)	40,00	41,08 ± 1,59	10	+ 2,70	44,40 ± 0,69	5	+ 11,00	5,40 < 6,00

¹Numune sayısı

²Lehim imalatçısının ambalajında beyan ettiği anma değeri

On deney numunesinden elde edilen potansiyometrik deney sonuçları, % 95 güven seviyesinde hesaplandı. Potansiyometrik yöntemle elde edilen sonuçlarda bağıl hataların oldukça düşük olduğu (% 3'den küçük) görülmüş, bu da kalay ve düşük miktarlarda antimon ve benzeri metal içeren numunelerde, kurşunun piromellitik asit kullanılarak potansiyometrik titrasyon yöntemiyle yüksek bir doğrulukta tayin edilebileceğini göstermiştir.

Yöntemin doğruluğu, atomik absorpsiyon spektrofotometrik standart yöntemiyle elde edilen sonuçlar kullanılarak da gösterilmeye çalışılmıştır. Söz konusu numuneler için potansiyometrik yöntemin atomik absorpsiyon spektrofotometrik yönteminden daha iyi sonuçlar verdiği, Çizelge 1'deki verilerden görülmektedir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemiyle elde edilen sonuçların bağıl hataları, potansiyometrik olarak elde edilen sonuçların bağıl hatalarından oldukça büyük olduğu görülmektedir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemi ile elde edilen sonuçlardaki bağıl hataların büyüklüğü, çalışılan numunelerdeki kurşun miktarlarının yüksek olması ve numune hazırlanırken, fazla miktarda yapılan seyreltme işlemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İki yöntemin kesinliklerini karşılaştırmak amacıyla F-testi uygulanmış ve kesinlikler arasında herhangi bir farkın olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak piromellitik asitin pH 3,0 - 4,5 aralığında kurşun(II)'nin tayini için iyi bir titrant olduğu; geliştirilen titrasyon yönteminin kalay ve düşük miktarlardaki antimon gibi metaller içeren, benzer numunelere kolaylıkla uygulanabileceği söylenebilir. Ayrıca, geliştirilen yöntemin, sülfürik asitin titrant olarak kullanıldığı yöntemden daha uygun olduğu, hızlı, tekrarlanabilir sonuçlar verdiği ve analiz maliyetinin ucuz olan bir yöntem olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Dökmeci, İ. Toksikoloji Akut Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi. Nobel Tıp Kitapevi, 1994, 347-351, İstanbul.
- Vural, N. Toksikoloji. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayını, 1996, 541-552, Ankara.
- ISO 9453: 1990(E) (İnternasyonal Organization for Standardization).
- Li, J., Liu, Y. And Lin, T., Anal Chim Acta., 1990, 231; 151-155.
- Vijan, P.N. and Wood, G.R., Analyst, 1976, 101, 966-973.
- Madrid, Y., Bonilla, M and Cámara, C., J. Anal. Atom Spectrom., 1989, 4, 167-169.
- Amini, M.K., Mazloum, M., Ensafi, A. A., Fresenius, J. Anal. Chem., 1999, 364, 690.
- Rouholahi, A., Ganjali, M. R., Shamsipur, M., Talanta., 1998, 46, 1341.
- Mousavi, M. F., Shari, S., Alizadeh, N., Shamsipur, M., Analytica Chimica Acta., 2000, 414, 189.
- Tavakkoli, N., Khojasteh, Z., Sharghi, H., Shamsipur, M., Analytica Chimica Acta., 1998, 360, 203
- Ohta, K., Tanaka, K., Journal of Chromatographya A., 1998, 804, 87.
- Ohta, K., Tanaka, K., Journal of Chromatographya A., 1999, 850, 177.
- Ohta, K., Journal of Chromatographya A., 2001, 920, 69.
- Xiong, X., Li, S. F. Y., Journal of Chromatographya A., 1998, 822, 125.