

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme Yoluyla Bakırın UV-VIS Spektrofotometrik Tayini

Cemalettin UYAN¹, Yusuf ALTUN²

¹*Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Bölümü, Sivas - TÜRKİYE*
²*Anadolu Tıp Teknolojileri A.Ş. Organize Sanayi Bölgesi, Sivas - TÜRKİYE*

Received:19.10.2011 , Accepted: 09.02.2012

Özet. Bu çalışmada bakır tayini için bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Yöntem, sodyumdodesilsülfat (SDS) miseli ortamında 8-hidroksikinolin (oksin) ile kompleksleşmeyi içine almakta ve bunu doğrudan 399 nm dalga boyunda absorbans ölçümü takip etmektedir. Çalışmada pH, ligant ve sürfaktan derişimleri, absorbansı etkileyen kritik etkenler olup bunların optimizasyonu yapılmıştır. Yöntemin pH 5,3 ve 399 nm dalga boyunda molar absorplama katsayısı $3,4 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Sandell duyarlılığı $1,8 \times 10^{-3} \text{ µg/mL, g/cm}^2$, gözlenebilme sınırı 0,2 µg/mL, niceleme sınırı 0,8 µg/mL, çalışma aralığı 0,8- 6 µg/mL'dir. Yöntem, pirinç alaşımı örneğine bakır tayini için uygulandığında % 2,9 ve daha iyi bağıl standart sapma değerleri elde edilmiştir. Yöntemin doğruluğu biri standart ekleme, diğeri AAS ile karşılaştırma yöntemiyle belirlenmiş, sırasıyla % 99 ve % 94 geri kazanım elde edilmiştir.

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

Determination of Copper by UV-VIS Spectrophotometre via Complexion with 8-Hydroxyquinoline in Sodiumdodecilsulphate Micellar Medium

Abstract. It has been proposed an UV-VIS spectrophotometric method for copper determination. The methods is based upon formation the copper – 8-hydroxyquinoline complex in a sodium dodecil sulphate (SDS) micellar medium and measurment of absorbance of the complex at 399 nm. The critical parameters of absorbans of the complex hence the method were optimized such as surfactant concentration, ligant concentration and pH. The molar absorptivity of the complex was $3,4 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at the optimum pH 5,30. The Sandell's sensivity, limit of dedection, limit of quantitation and dynamic range were $1,8.10^{-2} \text{ µg /cm}^2$, 0,2 µg/mL, 0,8 µg/mL, 0,8-6,6 µg/mL respectively. The methods was applied for determination of copper in brass alloy with about 2,3 % RSD and about 4 % relative error.

Keywords : Copper analys, UV-VIS spectrophotometric method, 8-hydroxyquinoline (oxin), sodyumdodecilsulphate (SDS), micellar medium

Corresponding authors. *Email address:* cuyan@cumhuriyet.edu.tr

<http://dergi.cumhuriyet.edu.tr/ojs/index.php/fenbilimleri> ©2011 Faculty of Sciences, Cumhuriyet University

1. GİRİŞ

Bakır analizlerinin endüstri, çevre, klinik, besin gibi çok çeşitli alanlarla ilişkili olması bakımından süregelen bir önemi vardır. Endüstriyel alanla ilişkili bakır analizleri için öncelikle akla gelenler cevherlerde, proses çözeltilerinde, pirinç alaşımı ve diğer bazı ürünlerdeki bakır tayinleridir. Bakır kirliliği metal kirliliğinin bir türü olup doğal ve atık sularda bakır düzeyleri çevre açısından önemlidir. Avrupa topluluğu rakamlarına göre içme sularındaki bakır düzeyinin 2 mg/L'den az olması gerekmektedir [1]. Bakır insanlar ve hayvanlar için gerekli bir iz elementtir. Bilim adamları halen daha bakırın vücuttaki işlevleri hakkında yeni bilgiler araştırmaktadırlar. Hem aşırısı hem de fazlası çeşitli zararlara yol açar. Bu nedenlerle bakır tayinleri klinik alan da yer alır. Besin alanıyla ilişkili olan bakır tayinleri çeşitli yiyecek, baharat ve bitki örnekleri ile bira, damıtılmış likörler, süt, serum, çay, şarap gibi içeceklerde yapılır. Tavsiye edilen günlük alım miktarını Avrupa Birliği 1,15 mg/gün olarak belirlemiştir [2].

Element tayini için, özellikle metal iyonu tayini için akla gelen en iyi yöntem atomik absorpsiyon spektrofotometrik (AAS) yoldur. Fakat bu aygıtın pahalı olması, rutin analiz yapan yerlerin bir kısmında UV-VIS Spektrofotometriyi hatta bunun basiti fotometriyi veya kolorimetriyi tercih edilir hale getirir.

Bakırın veya metal iyonlarının geleneksel UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinlerinde metal iyonu bir ligantla kompleksleştirilir. Yine tayinlerde çoğunlukla sıvı-sıvı ekstraksiyonu yer alır. Analitik yöntemlerde ölçümün doğrudan sulu ortamda yapılması her zaman tercih edilen, istenen bir durumdur. Ne yazık ki bu ortam seçicilik ve duyarlık taleplerini karşılayamadığı için analizcileri sıvı-sıvı ekstraksiyonuna yöneltmiştir. Fakat bir hayli organik çözücünün kullanıldığı bu yol 1) Çevreye zararlı olma, 2) Bu çözücülerin pahalı olmaları nedeniyle analiz maliyetini artırma, 3) Analiz süresini ve zorluğunu artırma gibi dezavantajları da beraberinde getirir. Son yıllarda analitik iyileştirmeyi organik çözücüsüz ortamda sağlayan miselli ortam yolu daha fazla ilgi çekmektedir. İyi seçilen bir sürfaktan veya sürfaktanlı sistem, sulu ortamda yetersiz olan seçicilik ve duyarlığa ait talebi karşılamada sıvı-sıvı ekstraksiyonuna karşı iyi bir alternatiftir. Üstelik sıvı-sıvı ekstraksiyonunun dezavantajlarını taşımaz. Bu yol çevre dostudur; sürfaktanlar organik çözücüler gibi uçucu ve toksik değildir; deney atıkları suyla karışınca er veya geç mikroorganizmalar tarafından bozunmaya uğrarlar. Ayrıca sürfaktanların seyreltik çözeltileri kullanıldığı için bu yol düşük maliyetlidir. Bir ayırma gerekmediği için yöntem daha kısa süreli ve kolaydır.

Miselli ortamın spektrofotometrik tayinlerde iyileşmeye neden olması şu durumlar nedeniyle: 1) Kompleksin çözünürlüğünü artırarak çökmesini engeller; metal kompleksleri

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme

Çizelge 1.1. Bakırın misel ortamda UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinleri

Ligant	Sümfaktan	pH	λ_{maks} (nm)	Tespit Sınırı	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ M ⁻¹ cm ⁻¹	LKA	Örnek	Kaynak
PAN	Triton X 100	1-9	555 (türev spek)	4,0 ng/mL	5,2	0,08-4,00 µg/mL	Biyolojik ve standart alaşım örnekleri.	[5]
Fenilfloron	BDH	9,0	562	0,42 µg/mL	9,3	-	Propellant	[6]
DDTC	SDS	8	430	0-286 µmol/mL	-	-	Bakır alaşımları (bronz, para sikkeleri, arganin, constantan)	[7]
1-nitroso-2-naftol	Tween 80	9,0	483.5	0,023 µg/mL	1,9	0,50-2,50 µg/mL	Pirinç, çelik	[8]
APDC	Tween 80	7,0	299	0,0393 µg/mL	-	0,05-8,0 µg/mL	Pirinç alaşımı, su buharı suyu	[9]
Bizmutiol- II	Triton X 114	5	395	0,03 µg/mL	-	0,05-1,2 mg/L	Şarap, gıda maddeleri, kuru üzüm	[10]
1-nitroso-2-naftol	Triton-X 100	4	408	0,040 µg/mL	1,9	0,05-6 µg/mL	Pirinç alaşımı ve buhar suyu	[11]
2-merkaptobenzotiyazol	CTAB	9,0	600	2,1 ng/mL	1,6	3,17-317 ng/mL	Pirinç alaşımı ve dere suyu	[12]
PAN	Tween 80	6,5	555	3,9 ng/mL	1,6	0,5 – 3,0 ng/mL	Endüstriyel atık su, farmasötik örnekler	[13]
MTB (türev spek)	CTAB	6	587,7	0,48 µg/mL	1,0	0,5-5,0 µg/mL	Pirinç ve monel alaşımları, deniz ve kaynak suyu, ceviz örnekleri.	[14]
DAMO	CTAB	8.0	-	1,3 ng/mL	-	0,1-22,0 µg/mL	Sebze, kan, toprak, nehir	[15]

BDH: Benzildimetiltetradekilamonyum klorür, Bismuthiol II: 5-Merkapto-3-fenil-1,3,4-tiyodiazol-2-thione, CTAB: Setilmetilamonyum bromür, DDTC: Dietilditiyokarbamat, DAMO: Dasetilmonooksim, MTB: Metiltimol mavisi, PAN: 1-(2-piridilazo)-naftol-2, SDS: Sodyumdodesilsülfat, Triton X-100: Polioksietilen (9,5)-t-oktilfenol, Triton X-114: Polioksietilenglikol- ter- oktil fenil eter, Tween 80: Polioksietilen (20)sorbitol mono oleat

genellikle suda çözünmezler. Miselli ortamda çözünürlüğün artması ayırma yapma gereğini kaldırır. Ayrıca çözünürlük artışı duyarlılığı artıran nedenlerden biridir. 2)Pik şiddetini artırarak duyarlılığı artırır. 3) Daha dar pik vererek seçiciliği artırır [3]. Duyarlık ve seçicilikle ilgili üç

Cemalettin UYAN, Yusuf ALTUN

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

Sinyal ölçümü yapılacak türün mikroçevresi açısından spektrofotometrik yollar üçe ayrılabilir: 1) Sulu ortam 2) Organik çözücülü ortam (sıvı-sıvı ekstraksiyonlu) 3) Miselli ortam. Bunlardan bakıra ait miselli ortam tayin yöntemleri ve bunlara ait parametrik bilgiler Çizelge 1’de verilmiştir.

Bu çalışmada bakır tayini için, oksin ligandı ile SDS sürfaktanının birlikte kullanıldığı misel ortamlı bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bakırın spektrofotometrik tayinlerinde oksin ligandı kullanılmış olsa da, o yöntemde sıvı-sıvı ekstraksiyonu yer almakta olup ölçüm ortamı kloroform fazıdır [4]. Çizelge 1’de de görüldüğü gibi misel ortamlı bakır tayinlerinde oksin –SDS çifti hiç kullanılmamıştır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Araç ve Gereçler

Spektrofotometre: UNICAM UV/VIS Spectrometer UV 2

pH metre: Docu-pH meter Sartorius

2.2. Reaktifler

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

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

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

3) *pH 5,3 Fosfat tamponu:* 2,30 mL, 1/15 M Na₂HPO₄ alınıp 1/15 M KH₂PO₄ ile 100 mL’e tamamlandı [4].

4) *100 µg/mL Cu²⁺ standardı:* 0,3929 g CuSO₄5H₂O (Merck) katısı 100 mL’de çözüldü.

5) *Derişik nitrik asit:* %65’lik (Merck).

2.3. Önerilen Yöntem

Her biri 10 mL olan bir dizi balon joje alınır. Balonlar biri kalibrasyon (ayar eğrisi), diğeri örnek için olmak üzere iki grup yapılır. Her iki gruptaki balonların her birine şu reaktifler, sırası, hacmi ve derişimleri şu şekilde olacak şekilde eklenir: 3 mL Oksin (doymuş), 2 mL SDS (%5 a/h), 1 mL pH 5,3 fosfat tamponu. Kalibrasyon için olanlara 100 µg/mL Cu²⁺ standardından sırayla 0,1 mL artırarak 0,1-0,6 mL eklenir. Balonlardakilerin hacimleri 10 mL’ye damıtık suyla

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme

tamamlanır. Diğer gruptaki en az üç balona, hazırlanmış durumdaki örnekten (2.4'teki C çözeltisinden) alınan her biri 4 mL üç eşdeğer kısım diğer reaktiflerin yanına eklenir. Son eklemeden 10 dk sonra balondaki çözeltilerin 399 nm'de absorbands ölçümü kuvars hücrede yapılır.

2.4 Örnek Hazırlama

Kalın bir telden ibaret pirinç alaşımı örneği küçük parçalara kesilip asetonla yıkanmış ve etüvde kurutulduktan sonra örnekten $0,9061 \pm 0,0001$ gramlık tartım alınmıştır. Bu örnek yaklaşık 20 mL derişik nitrik asitte çözülmüş ve bu çözelti balona aktarılarak su ile 100 mL'e tamamlanmıştır (A çözeltisi). Bu çözeltilerden 1,0 mL alınıp 100 mL'ye seyreltilmiştir (B çözeltisi). Bundan alınan 20 mL çözelti üzerine 0,1M NaOH eklenerek pH 5,35'e ayarlanmış ve bunun hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır (C çözeltisi). 2.3'deki işlemler için kullanılacak olan hazırlanmış örnek bu C çözeltisidir.

C çözeltisinden alınan kısımlar 10 mL'lik ölçüm balonuna (F balonuna) diğer reaktiflerin yanına aktarılır. Karışım 10 mL'e tamamlanır. Ölçüm bu çözeltilerden yapılır (F veya final çözeltisi). Yöntemin uygulanması sonucu F balonundaki final çözeltilde belirlenen bakır derişiminden orijinal örnekteki bakır yüzdesini bulmak için yukarıda bilinen değerler kullanılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir:

$$\%Cu = \frac{55,181547}{V_{CF}} c_{fin} \quad [2.1]$$

Burada

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

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

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

3. BULGULAR

3.1 Reaktif Ekleme Sırası

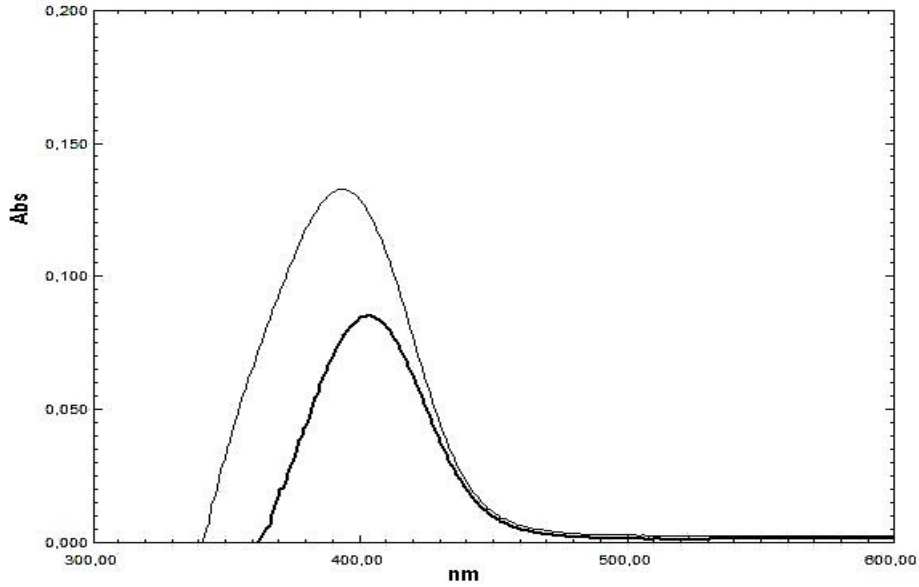
Reaktiflerin aşağıdaki sıraya göre eklenmesinin en uygun olduğu belirlenmiştir:

Ligant	Süfaktan	Tampon	Standart veya Örnek
--------	----------	--------	---------------------

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

3.2. Sürfaktan Seçimi

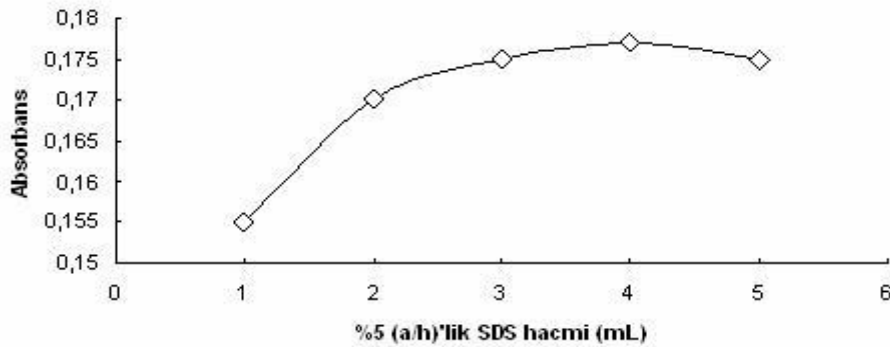
Uygun sürfaktan birkaç sürfaktan arasında deneme –yanılma yoluyla seçilmiştir. Her birinin ortamında Cu-oksin kompleksi oluşturulup bunların spektrumları tek tek alınmış ve bunlar arasında sadece SDS’li olanın analize elverişli pik verdiği görülmüştür (Şekil 3.1). Şekildeki bantların daha geniş ve büyük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



Şekil 3.1. SDS’li ortamda Cu-Oksin kompleksinin UV- VIS spektrumu. Büyük bant pH 11’de, içteki koyu olanı pH 5,3’te alınmıştır. Her iki ortamda diğer bileşenler: Oksin: seyrelmiş halde, SDS: %1(a/h), Cu(II): 2 µg/mL

3.3. SDS Derişimi Etkisi

Ekleneyecek SDS’nin başlangıç derişimi %5 (a/h) alınmıştır. SDS’nin kritik misel derişimi %0,23 (a/h) veya $8,1 \cdot 10^{-3} M$ ’dir (Pramaura ve Pelizetti 2008). Başlangıç derişimi diğer eklemelerle on



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

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme

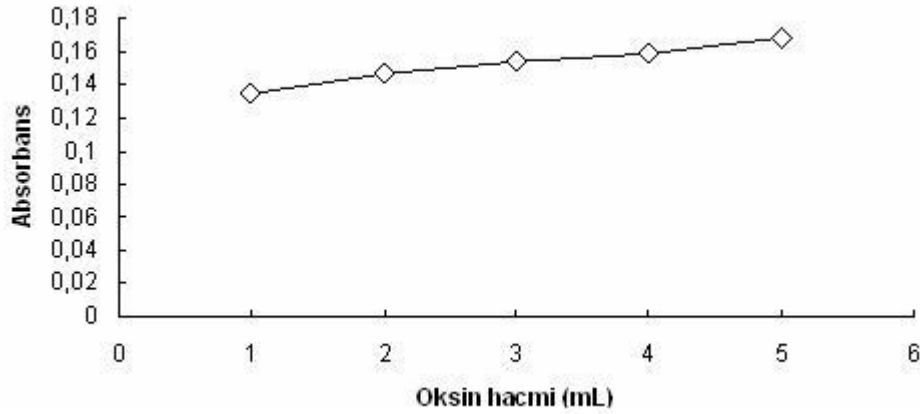
kattan fazla seyrelmeyeceğinden final derişimi, SDS'nin kritik misel derişiminin yine üzerinde kalır. Böylece miselli bir ortam elde edilmiş olur.

Optimum SDS hacmini belirlemek için, her biri 10 mL'lik bir dizi balon joje alınmış ve her birine daha önce belirlenen optimum sırada olmak üzere reaktifler Şekil 3.2 de belirtildiği gibi eklenmiş, referans olarak boş deneme (Cu yok, SDS 5 mL, diğerleri aynı) alınıp çözeltilerin 399 nm'de absorbans değerleri ölçülerek bu değerler SDS hacmine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.2). Grafikte 2 mL'den sonra absorbans artışı önemsiz olduğundan (%5 a/h) SDS'nin optimum hacmi olarak 2 mL alınmıştır.

3.4. Ligant Derişiminin Etkisi

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

Optimum oksin derişimini belirlemek için eklemeler veya ortam içeriği ve oksin hacmine karşı okunan absorbans değişim grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir. Bu grafikte 3 mL'nin üzerinde hacim artışının absorbans değerinde önemli bir artışa neden olmadığı görülmektedir. Uygun hacim olarak 3 mL değeri seçilmiştir.



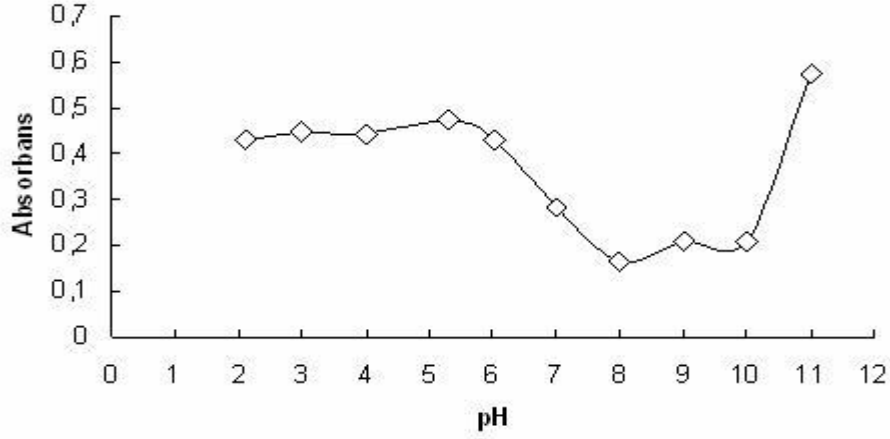
Şekil 3.3. Oksin hacminin absorbansa etkisi. Ortam içeriği: Oksin: doymuş çözeltileri 1-5 mL hacim aralığında), SDS:%2 a/h (ekleme sonrası), pH: 8 (başlangıç ve borat tamponu), Cu (II): 2µg/mL (ekleme sonrası)

3.5 pH Etkisi

Optimum pH' belirlemek için izlenen eklemeler veya ortam içeriği Şekil 2.4'te verilmiştir.

Cemalettin UYAN, Yusuf ALTUN

Eklenen tamponların başlangıç pH'lerine karşı okunan absorbanslar grafiğe geçirildiğinde elde edilen eğri yine Şekil 2.4'de görülmektedir.

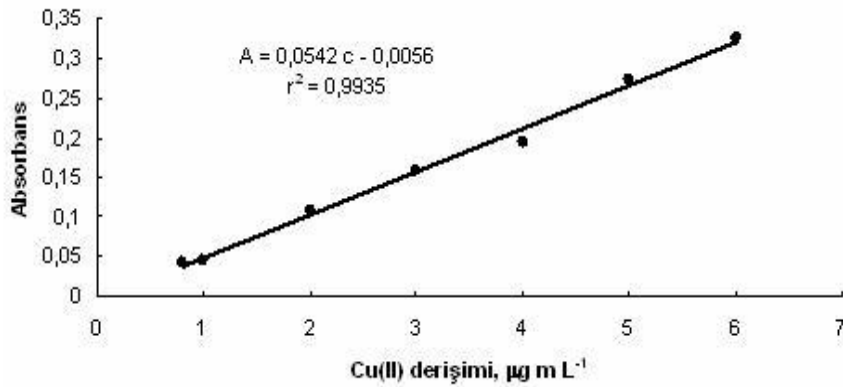


Şekil 3.4. PH-Absorbans ilişkisi. Ortamdaki diğerleri: Oksin: Doymuşu ekleme sonrası 3/10 oranında seyrelti, SDS: %1,5 a/h (ekleme sonrası), tamponlar 2-11 pH aralığında, Cu(II): 2µg/mL (ekleme sonrası)

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

3.6. Ayar Eğrisi ve Özellikleri

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



Şekil 3.5. Ayar eğrisi

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme

Çizelge 3.1. Ayar eğrisinin özellikleri

Analitik Özellikler	pH 5,3'teki ayar eğrisine ait	pH 11'deki ayar eğrisine ait
Lineer regresyon eşitliği	$A = 0,0542 c - 0,0056$	$A = 0,0718c + 0,0086$
Korelasyon sabiti / r^2	0,9935	0,9572
Ölçüm/pik dalga boyu λ_{maks} (nm)	399	399
Molar absorplama kats. ϵ ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)	$3,4 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$
Sandell's duyarlılığı* ($\mu g/cm^2$)	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Gözlenebilme sınırı 3s/m ($\mu g/mL$) ($n_{boş}=20$)	0,2	-
Nicelleme sınırı 10s/m ($\mu g/mL$)	0,8	0,4
Kullanılır aralık ($\mu g/mL$)	0,8-6	0,4-3

*Işın Yolu 1 cm olan bir spektrofotometrede absorbansta 0,001 değerinde artışa neden olan derişim artışı [16]

3. 7. Analitik Uygulamalar

3.7.1. Yöntemin Kesinliğı

Her bir balon hacmi 10 mL olacak şekilde biri kalibrasyon için, diğeri paralel denemeler için olmak üzere iki grup balon joje alınmış, bunlara 2.3'te açıklanan yöntem uygulanmak üzere her bir balon jojeye 3 mL ligant, 2 mL sürfaktan, 1 mL tampon eklenmiştir. Kesinlik için ikinci gruptaki balonlara 2.4'te tanımlanan C çözeltisinden alınan her biri 3 mL olan 5 eşdeğer kısım eklenmiştir. Kalibrasyon için alınan diğeri gruptaki balonlara ise C yerine bakır standardı 1-
□□□g/mL derişim aralığını verecek şekilde uygun hacimlerde eklenmiştir. Sonra her iki gruptaki balonların hepsi çift damıtık su ile 10 mL'ye tamamlanmış ve hepsinin sırayla 399 nm'de absorbans ölçümü yapılmıştır. Daha sonra C'den F'ye aktarılan hacim 2 mL, eşdeğer kısım 3 tane olacak şekilde ve aktarılan kısım 1,5 mL yine 3 tane olmak üzere yukarıdaki işlemler ve her bir halde kalibrasyon işlemleri tekrarlanmıştır.

Absorbans ölçümlerinin standart sapması ve sinyalin yüzde bağıl standart sapması hesaplanarak sinyal kesinliğı bulunmuştur. Ölçüm sırasında yapılan kalibrasyona ait lineer

Cemalettin UYAN, Yusuf ALTUN

regresyondan faydalanarak her bir sinyale karşılık gelen final derişimleri ve bu derişimlerin standart sapması ile bağıl standart sapması yüzde olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan final derişimi Eşitlik 2.1’de yerine konularak orijinal örnekteki bakır yüzdesi ve bir de orijinal örneğe ait güven aralığı % 95 güven düzeyinde hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Yöntemin kesinliği ve %95 güven düzeyinde güven aralığı. n: C’den alınan eşdeğer kısım veya ölçüm sayısı, V_{CF} : C’den F’e aktarılan hacim (2.4’te tanımlanan). V_F (final hacim) 10 mL

n	V_{CF} (mL)	Sinyal standart sapması	Sinyal bağıl standart sapması %BSS	Derişim standart sapması	Derişim %BSS	F çözeltilisinde Cu(II) derişimi ($\mu\text{g/mL}$) $\bar{c}_{fin} \pm \%BSS$	Alaşım örneğinde Cu oranının güven aralığı $\% \text{Cu} \pm ts / \sqrt{n}$
5	3	0,0030	1,6	0,0593	1,6	3,60 \pm % 1,6	66,14 \pm 1,36
3	2	0,0032	2,7	0,064	2,7	2,38 \pm % 2,7	65,76 \pm 4,41
3	1,5	0,0025	2,8	0,0503	2,9	1,72 \pm %2,9	63,31 \pm 4,60

3.7.2. Yöntemin Doğruluğu

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

Standart ekleme yöntemine göre

Bunun için yine her biri 10 mL hacme sahip altı tane balon joje alınmış ve aynı hacimlerde bir grup balon da kalibrasyon için alınmıştır. Her iki gruptaki balonların her birine ligant, sürfaktan ve tampon 2.3’te belirtildiği gibi 3 mL ligant, 2 mL sürfaktan, 1 mL tampon eklenmiştir. Altılı gruptakilerin her birine C çözeltilisinden 2 mL eklenmiştir. Bundan sonra altılı grubu kendi içinde üçlü olmak üzere ikiye ayırıp her birindekilere $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ lik Cu(II) standardı şu şekilde eklenmiştir: İlk üçüne Cu standardı konmamış, ikinci üçlü gruptakilerin her birine 1 mL eklenmiştir. Kalibrasyon için olan gruptaki balonlara $1-5 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişim aralığını verecek standart eklenmiş, sonra tüm balonlardakiler çift damıtık su ile 10 mL’ye tamamlanmıştır. Boş deneme referans alınarak her zamanki dalga boyunda balondaki çözeltilerin absorbanları ölçümü sonrası altılı gruba ait balondaki çözeltilerin derişimleri bulunmuştur.

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme

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

$$\% R = \frac{(\Delta m)_{deneyse}}{(\Delta m)_{dogru}} \times 100 \quad [3.1]$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Standart ekleme yoluyla yöntemin doğruluğu (n, V_{CF} Çizelge 3.2'de veya 2.4'te tanımlandığı gibi)

n	V _{CF} (mL)	Eklenen Cu (µg)	Bulunan Cu (µg)	% Geri Kazanım	%Hata
3	2	0	23,84±6,44	-	-
3	2	10	33,70±2,33	98,6	-1,4

AAS verileriyle karşılaştırma yolu

Bu yol için yine her bir balon hacmi 10 mL olacak şekilde biri AAS kalibrasyonu, diğeri yine AAS için olmak üzere iki grup balon joje alınmıştır. AAS için olanlara C çözeltilerinden her biri

Çizelge 3.4. AAS verileri ile karşılaştırma yoluyla yöntemin doğruluğu

Yönteme göre* %Cu ± s _{bir}	AAS'ye göre** %Cu	%Geri kazanım	%Hata
65,26 ± 1,50	69,53 ± 2,46	93,9	-6,1

*%Cu : Çizelge 3.2'deki %Cu'ların ağırlıklı ortalaması ($\bar{c} = (\sum n_i c_i) / n_{top}$) (c=%Cu)

s_{bir}= Birleşik standart sapma (Çizelge 3.2'deki veriler esas alınarak hesaplanmış)

** n=3, V_{CF}=2 mL

Cemalettin UYAN, Yusuf ALTUN

2 mL olan üç eşdeğer kısım aktarılmıştır. Kalibrasyon için olan diğer balonlara 1-5 µg/mL aralığına karşılık gelecek şekilde Cu standardı eklenmiştir. AAS'ye önce standart çözeltiler verilerek kalibrasyon oluşturma sonrası diğer gruptaki çözeltilerin AAS'deki absorbanları okunup derişimleri belirlenmiştir. AAS'nin verdiği derişim değerleri ile yöntemin verdikleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

3.8. Girişimler

Bir iyonun tolerans sınırını belirlemek için 10 mL'lik balonların her birine reaktifler yine 2.2.3'teki gibi 3 mL oksin, 2 mL SDS, 1mL tampon, her balona eşit hacimde Cu standardı (hepsinde final 2 g/mL olacak şekilde) eklenerek bundan sonra girişimi incelenecek türün standart çözeltisi eklenmiştir. Girişimcinin standardı balonlara değişen hacimlerde, derişimi bakırıncinden düşük yapacak değerden başlayıp sonra onunkini geçecek şekilde eklenmiştir.

Çizelge 3.5. Bazı iyonların tolerans sınırları (absorbansı \pm %5 değiştiren girişimci /analit oranları, ppm/ppm veya kütle/kütle olarak)

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

a: pH 11'de ; b: pH 12'de

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme

Sonra tüm balonlar final hacim 10 mL olacak şekilde seyreltilmiş ve Cu ve girişimcinin olmadığı boş deneme çözeltisi referans alınarak çözeltilerin absorbansları 399 nm’de ölçülmüştür. *Tolerans sınırı* olarak analite ait absorbansı \pm %5 değiştiren girişimci/analit oranı (ppm/ppm veya a/a) olarak alınmış, sonuçlar Çizelge 3.6’da gösterilmiştir.

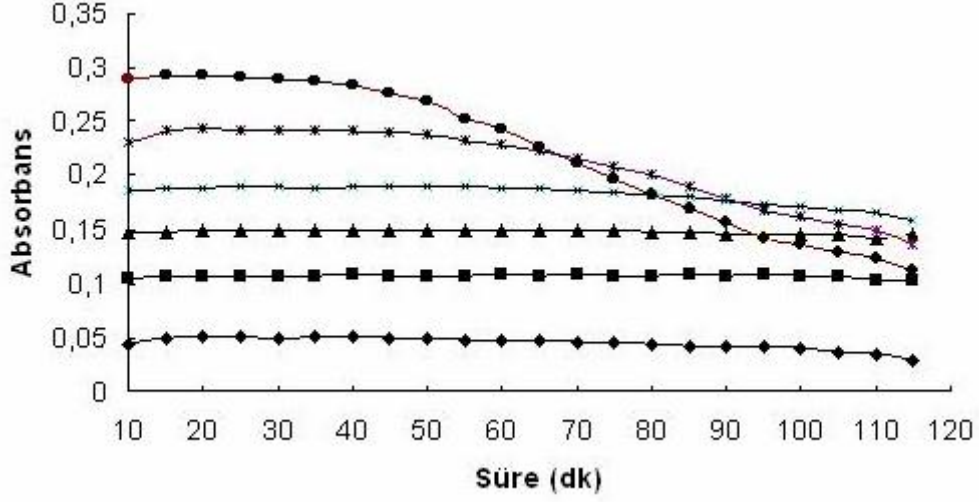
3.9. Kararlılık

Absorbansın zamanla değişimi, son reaktifi ekledikten sonra geçen süre içinde eşit zaman aralıklarında absorbanslar ölçülerek belirlenmiştir. Bunun için 1-6 $\mu\text{g/mL}$ Cu(II) standartları alınarak bu standartlara yöntem uygulanmıştır. Son reaktifin ilk balona eklenmesinden yaklaşık 10 dakika sonra ölçümlere başlanmış ve her bir derişime ait ölçüm her beş dakikada bir olacak şekilde absorbans değerleri ölçülmüştür. Beş dakika arayla elde edilen verilerden elde edilen lineer regresyon eşitlikleri Çizelge 3.6’da gösterilmiştir. Ayrıca absorbansın zamana göre değişimi Şekil 3.6’da, elde edilen eşitliklere ait korelasyon sabiti r^2 nin zamanla değişimi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.

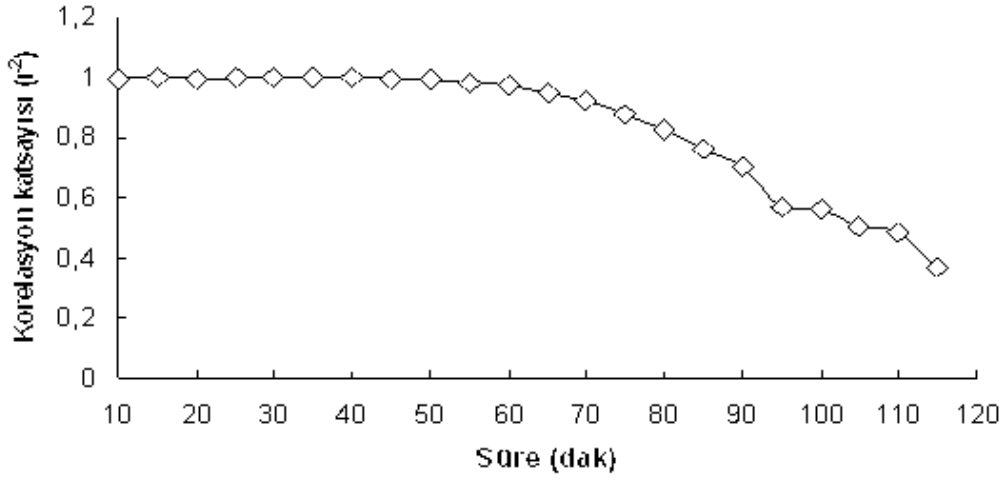
Çizelge 3.6. Zamana göre lineer regrasyon eşitliği

Süre /dk	Lineer Regrasyon eşitliği	Korelasyon sabiti / r^2	Süre /dk	Lineer Regrasyon eşitliği	Korelasyon sabiti / r^2
10	$A= 0,0467 c + 0,0036$	0,9948	65	$A= 0,0366c + 0,0284$	0,9499
15	$A= 0,0475 c + 0,0048$	0,9975	70	$A= 0,0340c + 0,0337$	0,9199
20	$A= 0,0465c + 0,0081$	0,9957	75	$A= 0,0312c + 0,0392$	0,8789
25	$A= 0,0470c + 0,0070$	0,9978	80	$A= 0,0289c + 0,0431$	0,8277
30	$A= 0,0470c + 0,0069$	0,9976	85	$A= 0,0259c + 0,0489$	0,7630
35	$A= 0,0464c + 0,0083$	0,9976	90	$A= 0,0233 c + 0,0531$	0,7062
40	$A= 0,0457c + 0,0106$	0,9970	95	$A= 0,019c + 0,0613$	0,5603
45	$A= 0,0449c + 0,0115$	0,9965	100	$A= 0,0196c + 0,0588$	0,5696
50	$A= 0,0436c + 0,0145$	0,9941	105	$A= 0,0180c + 0,0606$	0,5001
55	$A= 0,0413c + 0,0185$	0,9827	110	$A= 0,0180c + 0,0561$	0,4830
60	$A= 0,0396c + 0,0224$	0,9742	115	$A= 0,0149c + 0,0622$	0,3661

Cemalettin UYAN, Yusuf ALTUN



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



Şekil 3.7. Korelasyon katsayısı r^2 'nin zamanla değişimi

Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yöntemde ölçülen sinyal Cu(II) türünden elde edilir. Spektroskopik özelliği farklı Cu(I) ile ilgili bir sorun burada yaşanmaz. Çünkü pirinç örneği bir yükseltgen olan derişik nitrik asitte çözülürken bu iyon oluşmaz. Cu(I) iyonu yükseltgenli ortamda hemen Cu(II)'ye yükseltgeneceğinden bulunmaz.

Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi çinkonun tolerans sınırı yeterince yüksektir. Yani pirinç örneğinde çinko yüzdesi bakırın sekiz katına kadar girişim yapmaz. Bir bakır- çinko alaşımı olan pirinç alaşımında çinko oranı bakırın altındadır. α ve β pirincinin üretimindeki sıcaklık 450°C 'de çinkonun bakırdaki çözünürlüğü bakır oranının altındadır. γ pirincinin (beyaz pirinç) üretimi ise daha yüksek sıcaklıklarda olduğundan çinkonun bakırdaki çözünürlüğü artsa bile hiçbir zaman bakırın sekiz katına çıkmadığı faz diyagramlarında görülmektedir [17]. Alaşımında diğer metallerin olması da girişime neden olmaz; çünkü oranları bakırinkinden düşük olacaktır. En düşük tolerans sınırı 1'dir. Bu tolerans sınırına sahip bir metalin girişim yapması için alaşımdaki oranının en az bakır kadar olması gerekir. Yöntemin pirinç örneğine uygulanabileceği teorik fikri burada deneysel olarak doğrulanmıştır. Doğrulukla ilgili elde edilen yüzde geri kazanım değerleri Çizelge 3.3'de gösterilen standart ekleme yoluna göre üç eşdeğer örnekten alınan ölçüm için % 98,6, Çizelge 3.4'te gösterilen AAS sonuçlarıyla karşılaştırma yoluna göre % 94'dir. Bu değerler yöntemin yeterince doğru olduğunu bize göstermektedir.

Pirinç örneğine uygulama sonrası eş örneklere ait ölçümlerin bağıl standart sapması beş eşdeğer ölçüm için % 1,6, üç eşdeğer ölçümlü iki grup için % 2,7 ve % 2,9'dur (Çizelge 3.2). Eşdeğer ölçüm sayısının artması kesinliği artırmıştır. Bu değerler karşılaştırma yöntemi AAS'nin Çizelge 3.4'te verilen %3,5 olan %BSS değerinden daha düşüktür. Bu nedenle bu yöntemin kesinliğinin iyi olduğu söylenebilir.

Kararlılık ile ilgili Çizelge 3.6 ve Şekil 3.6 dan son reaktifi ekledikten 15 dakika sonra absorbansın maksimuma ulaştığı, fakat bu artışın hızı 10. ve 15. dakika arasında çok az olduğu gözlenmiştir. Bu bize kompleks oluşumunun ilk on dakikada hemen hemen tamamlandığını göstermektedir. Çizelge 3.6'da 25 dakika sonra korelasyon sabiti r^2 nin maksimum değer aldığı görülmektedir. Zamanla absorbans sinyalinde azalma görülmekte, bu azalma 6 ppm Cu'da en hızlı olmakta, 5'te belirgin, 3, 2, 1'de ise önemsiz görünmektedir. Buna rağmen 55. dakikada r^2 0,9800'in üzerindedir. Bu durumda analiz için son reaktif eklendikten sonra ilk 10 dakika beklenmeli ve 55 dakikayı geçmeyecek şekilde okuma yapılabilir ve 60. dakikada r^2 nin değeri 0,9742'ye düşmektedir; r^2 için bu değer olumlu veya yeterli kabul edilirse son reaktif

Cemalettin UYAN, Yusuf ALTUN

eklendikten sonra en geç ilk 1 saate kadar okumanın yapılabileceği söylenebilir. Hatta lineer regresyon için 6 µg/mL değeri çıkarılırsa bu sürenin kabulü için daha makul bir neden elde edilmiş olur; 6 µg/mL çıkarılırsa 60. dakikada $r^2 = 0,9906$ elde edilir.

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

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

KAYNAKLAR

- [1]. Arslan, H. ve Hasdemir, E., *G. Ü. Journal of Science* 2004, 17 (1): 49-58
- [2]. Ussel, A. *Natural Care Vitamins & Minerals Handbook*, Dorling Kindersley, London, 2001. isbn 80-89179-01-0.
- [3]. Pramaura, E. and Pelizetti, E. *Surfactants in Analytical Chemistry*, Chapter 4, Hardbound, last update: 22 apr 2008, 203-211p.
- [4]. Lurie, J. *Handbook of Analytical Chemistry*, 1975, MIR publishers, Moskow.
- [5]. Agnihotri, N. K., Singh, K.V. and Singh ,H.B. *Talanta*, 1997, 45 , 331- 341
- [6]. Tarek, M., Zakit, M. and Attiya M. S. *Analytical Sciences*, 1990, August, VOL.6, 579-583.
- [7]. Zareh, K.M., Massoumi, A. and Tavallali,H. *Microchemical Journal*, 1999, 63, 257-265.
- [8]. Yun, J. and Choi, H. *Talanta*, Vol. 2000, 52 , 893-902.
- [9] . Lee, K. S. and Choi, H.S. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2001, Vol. 22, No. 5, 463.
- [10]. Giokas, D.L., Paleologos, K.E., Veltsistas, G.P. and Karayannis M.I. *Microchim. Acta*, 2002, 140, 81-86.
- [11]. Abdollah, H.,Panahi, M.S. and Khoshayan, M.R. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 2003, 207-212.
- [12]. Choi, S.Y., and Choi, S. H.*Bull. Korean Chem. Soc.*, 2003, Vol. 24, No.2, 222-224.
Sodyumdodesilsülfat Miseli Ortamında 8-hidroksikinolin ile Kompleksleştirme
- [13]. Shar, G. A. and Soomro, G. A. *Jour. Chem. Soc. Pak.* 2005, Vol. 27, No.5.
- [14]. Pouredal, H.R. and Rafat,A. M. *Journal of The Chinese Chemical Society*, 2007, 54, 157-164.
- [15]. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Ekrampour, F. and Aghaei, R. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2009, 23(3), 337-345.
- [16]. Bode, H. *Fresenius J Anal Chem.*, 1991, 339: 898.
- [17]. Karaarslan, A. *Mühendislik Alaşımları için Faz Diyagramları*, 2010, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 304s.