

83517



BAKIR(II) TAYİNİNDE YENİ TİTRE
EDİCİLERİN KULLANILMASI

H. Elif KORMALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
1999

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAKIR(II) TAYİNİNDE YENİ TİTRE EDİCİLERİN KULLANILMASI

H. ELİF KORMALI

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
1999**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Esmâ Kılıç danışmanlığında, H. Elif Kormalı tarafından hazırlanan bu çalışma 12/10/1999 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

İmza :

Üye: Yrd. Doç. Dr. Esin CANEL

İmza :

Üye: Yrd. Doç. Dr. Orhan ÇAKIRER

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Esmâ KILIÇ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR(II) TAYİNİNDE YENİ TİTRE EDİCİLERİN KULLANILMASI

H. Elif KORMALI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Jüri: Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Yrd. Dr. Esin CANEL

Yrd. Dr. Orhan ÇAKIRER

Bu çalışma, bakır tayini için yeni bir kompleksometrik titrasyon metodu geliştirmek amacıyla yapıldı. Bu amaçla; standart bakır(II) çözeltileri (10^{-3} M- 10^{-5} M), titrant olarak N, N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan (Schiff bazı) ve dönüm noktası belirleyicisi olarak bakır(II)-iyon seçici elektrot kullanılmak suretiyle hem amonyum asetat hem de amonyak-amonyum klorür ile tamponlanmış ortamlarda potansiyometrik olarak titre edildi. Titrasyon reaksiyonunun stokiyometrisi ve bakırın titrasyonuna bazı metal iyonlarının bozucu etkileri tartışıldı. Bakır tayini için önerilen titrasyon metodu ve EDTA titrasyon metodu ile elde edilen sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğu görüldü. Schiff bazı metodunun doğruluğu ve kesinliği, hem standart bakır(II) çözeltileri hem de standart referans maddelerle yapılan beş tayin ile kontrol edildi. Pek çok metalin bozucu etkisi olmaksızın bazı alaşımlarda bakır yüzdesinin Schiff bazı metodu kullanılarak iyi bir şekilde tayin edilebileceği gösterildi.

1999, 82 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bakır, Schiff bazı, titrasyon, bakır(II)-iyon seçici elektrot

ABSTRACT

Master Thesis

USES OF NEW TITRANTS FOR DETERMINATION OF COPPER(II)

H. Elif KORMALI

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Esma KILIÇ

Jury: Prof. Dr. Esma KILIÇ

Asst. Prof. Dr. Esin CANEL

Asst. Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

This study was carried out to developed a new complexometric titration method for the determination of copper. For this purpose, the standard solution of copper(II) (10^{-3} M- 10^{-5} M) were potentiometrically titrated using N, N'-disalicylidene-1,3-diaminopropane (Schiff base) as titrant and copper(II)-selective electrode for end-point indication in both ammonium acetate and ammonia-ammonium chloride buffer media. The stoichiometry of the titration reaction and interferences of some metal ions on the titration of copper were discussed. There was a good agreement between the results obtained by the proposed titration method and EDTA titration method. The accuracy and precision of Schiff base method were tested by five successive determinations both on the standard solutions of copper(II) and the standard reference materials. The results indicated that the percentage of copper in alloys could be safely determined by using Schiff base method without interference from other many metal in alloys.

1999, 82 pages

Key Words: Copper, Schiff base, titration, copper(II)-ion selective electrode

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, numunelerin çözünürleştirilmesi işlemi Ankara Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAUM), Atomik Absorpsiyon Ünitesi Laboratuvarı'nda, deneysel çalışma ise Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Çalışma, Ankara Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından 97-05-04-03 No.lu Çeşitli iyon-seçici elektrotların yapılması ve uygulamaları projesi kapsamında desteklenmiştir.



TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu konuyu bana yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında deneyim ve bilgilerinden yararlandığım, her konuda yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Esmâ KILIÇ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'nın değerli elemanlarına verdikleri destek ve yardımları için teşekkür ederim.

Kaynak araştırmaları ve tezin yazımı esnasında çok büyük yardımlarını gördüğüm, Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Ziya KILIÇ'a, Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi öğretim üyelerinden, babam Sayın Prof. Dr. Suphi KORMALI'ya, değerli dostlarım Fırat ASYA'ya, Hakan ARGEŞO'ya, Mustafa YÜRÜKSOY'a ve MY Office çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca görevli bulunduğum, Ankara Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki çalışma arkadaşlarıma çalışmalarım sırasında gösterdikleri sabır ve yardımları nedeniyle teşekkür ederim.

H. Elif KORMALI

Ankara, Eylül 1999

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2. 1. Kompleks Oluşum Titrasyonları.....	2
2. 2. Kompleks Oluşum Titrasyonlarında Dönüm Noktasını Belirleme Yolları.....	9
2. 3. Bakır Tayini Metotları.....	12
2. 3. 1. Bakırın gravimetrik tayini.....	12
2. 3. 2. Bakırın titrimetrik tayini.....	13
2. 3. 3. Bakırın spektrofotometrik tayini.....	14
2. 4. Kaynak Araştırması.....	16
3. MATERYAL ve METOT.....	34
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	34
3.1.1. pH – İyonmetre ve Elektrotlar.....	34
3.1.2. Mikrodalga numune çözücü.....	34
3.1.3. Magnetik karıştırıcı.....	35
3.1.4. Deiyonize su sistemi.....	35
3.2. Kullanılan Düzenek.....	35
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	36
3.3.1. N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan.....	36
3.3.2. Su.....	36
3.3.3. Etanol.....	36
3.3.4. Standart bakır(II) çözeltisi.....	37
3.3.5. Amonyum asetat çözeltisi.....	37
3.3.6. Amonyak/amonyum klorür tamponu.....	37

3.3.7. İŞA çözeltileri.....	37
3.3.8. Schiff bazı çözeltileri.....	37
3.3.9. EDTA çözeltileri.....	37
3.3.10. Metal iyonu çözeltileri.....	38
3.3.11. Standart referans maddeler.....	38
4. DENEYSEL KISIM.....	40
4.1. Bakır(II)-İyon Seçici Elektrodun Performansının Kontrolü.....	40
4.2. Bakır(II)'nin Schiff Bazı ile Titrasyonu.....	41
4.3. Bakır(II)'nin EDTA ile Titrasyonu.....	42
4.4. Çeşitli Katyonların Varlığında Bakır(II)'nin Schiff Bazı ile Titrasyonu.....	42
4.5. Çeşitli Katyonların Varlığında Bakır(II)'nin EDTA ile Titrasyonu.....	45
4.6. Standart Referans Maddelerde Bakır(II) Tayini.....	45
4.6.1. Standart referans maddelerin çözünürleştirilmesi.....	46
4.6.2. Standart referans maddelerdeki bakır tayini.....	46
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	47
5.1. Bakır(II)'nin Schiff Bazı ile Titrasyonundan Elde Edilen Sonuçlar.....	47
5.2. Bakır(II)'nin EDTA ile Titrasyonundan Elde Edilen Sonuçlar.....	53
5.3. Schiff Bazı ve EDTA Metotlarının Kesinliklerinin Karşılaştırılması.....	54
5.4. Schiff Bazı ve EDTA Metotlarının Arasında Fark Olup Olmadığının Araştırılması.....	56
5.5. Bakır(II)'nin Schiff Bazı ve EDTA ile Titrasyonuna Çeşitli Katyonların Etkisi.....	58
5.6. Standart Referans Maddelerin Analizi.....	75
KAYNAKLAR.....	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ATP	Adenozin Trifosfat
CuH_nL	Protonlanmış Bakır Ligand Kompleksi
CuL	Protonlanmamış Bakır Ligand Kompleksi
Cu-İSE	Bakır İyon Seçici Elektrot
DCTA	trans-Diaminosiklohegzantetraasetik asit
DDTC	Dietilditiyokarbamat
DTTA	Dietilentriaminpentaasetik asit
E°	Standart Elektrot Potansiyeli
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
EDTP	Etilendiamintetrapropiyonik asit
EGTA	bis-(Aminoetil)glikoeter-N, N, N', N'-Tetraasetik asit
EMK	Elektro Motor Kuvveti
H	Entalpi
HDz	Ditizonat
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
K_{ol}	Oluşum Sabiti
MFE	Cıva Film Elektrot
mHATT	3-Metil-5-Hidroksi-5-(D-Arabino-Tetrahidroksibutil)tiiazolidin-2-tion
mV	Milivolt
N	Ölçüm Sayısı
NTA	Nitrilotriasetik asit
$(V_{tot}/V_o)(T_{1,0}/T_1)$	Paramagnetik Durulma Hızı
PAN	1-(2-piridilazo-2-naftol)
S	Entropi
s	Standart Sapma
s_b	Birleşik Standart Sapma
TEPA	Tetraetilenpentaamin
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı
μ	Gerçek Değer
\bar{x}	Ortalama Değer
W	Watt

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kompleks oluşum titrasyonları için eğriler.....	4
Şekil 2.2. (a) 10^{-3} M bakır(II)'nin, 10^{-3} M demir(III) (-x-), nikel(II) (-o-), kadmiyum(II) veya çinko(II) (-Δ-) ve mangan(II) (—) iyonlarıyla karışımlarının EDTA ile titrasyonunun teorik titrasyon eğrileri.....	22
(b) Değişik konsantrasyonlardaki bakır(II) ve çinko(II)'nin eşmolar karışımlarının EDTA ile titrasyonunun teorik titrasyon eğrileri (-o-) 10^{-3} M, (-Δ-) 10^{-4} M, (—) 10^{-5} M.....	22
Şekil 2.3. $V_0 = 10$ mL; $0,0195$ M Cu^{2+} 'nin $0,1$ M Na_2EDTA ile değişik ortamlardaki paramagnetik durulma hızı • Nötral ortam, □ Nötral ortam+ K_2SO_4 , O Asetat tamponunda, ■ Amonyaklı çözeltide.....	23
Şekil 2.4. Bakır(II)'nin salisilaldoksim çözeltisi ile kondüktometrik titrasyonu A- Metalin sudaki çözeltisinin ligandın etanoldeki çözeltisi ile B- Metalin etanoldeki çözeltisinin ligandın etanoldeki çözeltisi ile C- Metalin etanol-su karışımındaki çözeltisinin ligandın etanol-su karışımındaki çözeltisi ile.....	26
Şekil 3.1. Milestone MLS-1200 Mega mikrodalga fırın.....	34
Şekil 3.2. Bakır(II)'nin titrasyonunda kullanılan titrasyon düzeneği.....	35
Şekil 4.1. Bakır(II)-iyon seçici elektrodun potansiyelinin bakır(II) konsantrasyonu ile değişimi.....	40
Şekil 4.2. Bakır(II)'nin $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisinin Schiff bazı ile titrasyonu (a) Amonyum asetat ortamında (b) Amonyak/amonyum klorür ortamında.....	43
Şekil 4.3. Bakır(II)'nin $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisinin EDTA ile titrasyonu (a) Amonyum asetat ortamında (b) Amonyak/amonyum klorür ortamında.....	44
Şekil 5.1. Çeşitli konsantrasyonlarda bakır(II)'nin amonyum asetatlı ortamda Schiff bazı ile titrasyonu.....	49
Şekil 5.2. Çeşitli konsantrasyonlarda bakır(II)'nin amonyum asetatlı ortamda EDTA ile titrasyonu.....	53

Şekil 5.3. Bakır(II) – kadmiyum(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	60
Şekil 5.4. Bakır(II) – nikel(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	61
Şekil 5.5. Bakır(II) – kurşun(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	62
Şekil 5.6. Bakır(II) – kobalt(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	63
Şekil 5.7. Bakır(II) – çinko(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	64
Şekil 5.8. Bakır(II) – mangan(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	65
Şekil 5.9. Bakır(II) – magnezyum(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	66
Şekil 5.10. Bakır(II) – kalsiyum(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	67
Şekil 5.11. Bakır(II) – stronsiyum(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	68
Şekil 5.12. Bakır(II) – baryum(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	69
Şekil 5.13. Bakır(II) – demir(II) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	70
Şekil 5.14. Bakır(II) – alüminyum(III) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	71
Şekil 5.15. Bakır(II) – krom(III) karışımının titrasyon eğrisi	
(a) Schiff bazı, (b) EDTA ile.....	72
Şekil 5.16. Standart referans madde olan Messing XXI'in Schiff bazı ve EDTA ile titrasyon eğrileri.....	76
Şekil 5.17. Standart referans madde olan Aluminium Bronze VI'nin Schiff bazı ve EDTA ile titrasyon eğrileri.....	77
Şekil 5.18. Standart referans madde olan Messing XVIII'in Schiff bazı ve EDTA ile titrasyon eğrileri.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Yaygın olarak kullanılan bazı metal iyon indikatörleri.....	11
Çizelge 2. 2. Çalışmada bakır(II) tayinine ait sonuçlar ve standart sapmaları.....	16
Çizelge 2. 3. EDTA ile cıva elektrot kullanılarak tayin edilen iyonlar ve tayin şartları.....	17
Çizelge 2. 4. İndikatör kullanılan metotlarla Cu – EDTA metodunun karşılaştırılması.....	21
Çizelge 2. 5. Ligand – Cu(II)' nin metanol ortamındaki potansiyometrik titrasyonu.....	30
Çizelge 2. 6. Cu(II)' nin IV no.lu bileşik ile ekstraksiyonundan sonra spektrofotometrik tayinine çeşitli iyonların etkisi.....	33
Çizelge 3.1. Kullanılan standart referans maddeler.....	38
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	39
Çizelge 4.1. Bakır(II)'nin Schiff bazı ve EDTA ile titrasyonunda bozucu etkisi incelenen katyonlar ve mol oranları.....	45
Çizelge 4.2. Standart referans numunelerin çözünürleştirilmesinde kullanılan mikrodalga yakma programı.....	46
Çizelge 5.1. Çeşitli konsantrasyonlardaki bakır(II) çözeltilerinin amonyum asetatlı ortamda Schiff bazı ile titrasyonundan elde edilen sonuçlar.....	50
Çizelge 5.2. Çeşitli konsantrasyonlardaki bakır(II) çözeltilerinin EDTA ile titrasyonundan elde edilen sonuçlar.....	54
Çizelge 5.4. Değişik oranlarda bazı metal iyonlarının varlığında bakır(II)'nin Schiff bazı ile titrasyonunda bakırın yüzde geri kazanma verimleri.....	59
Çizelge 5.5. Standart referans maddelerin Schiff bazı ve EDTA ile titrasyonundan elde edilen bakır yüzdeleri.....	75

1. GİRİŞ

Kompleks oluşum titrasyonları, ligandların metal iyonları ile kararlı kompleks vermelerine dayanan metotlardandır. Ancak, günümüzde kullanılan pek çok ligand belirli şartlarda bir çok metal katyonu ile kompleks oluşturmaktadır. Dolayısıyla sadece tayin edilecek katyona seçici davranabilen veya zaman alıcı ön işlem gerektirmeden titrasyonlarda kullanılacak kompleks oluşturucuların belirlenmesi ve kullanılması önemli hale gelmektedir. Ayrıca günümüzde sayılamayacak kadar çok ligand sentezlenmektedir. Bu ligandların katyon tayinlerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi ve kompleks oluşum titrasyonlarında kullanılacak titrantların sayısının artırılması da oldukça büyük önem taşımaktadır.

Pek çok filiz, alaşım gibi numunelerde bakır bulunmakta ve bu numunelerdeki bakırın analizinde diğer iyonlar bozucu etki yapmaktadırlar. Bu sebeple, bakırın ya yanında bulunan bozuculardan ayrılarak tayin edilmesi ya da bakıra seçici davranan bir metodun kullanılması gerekmektedir.

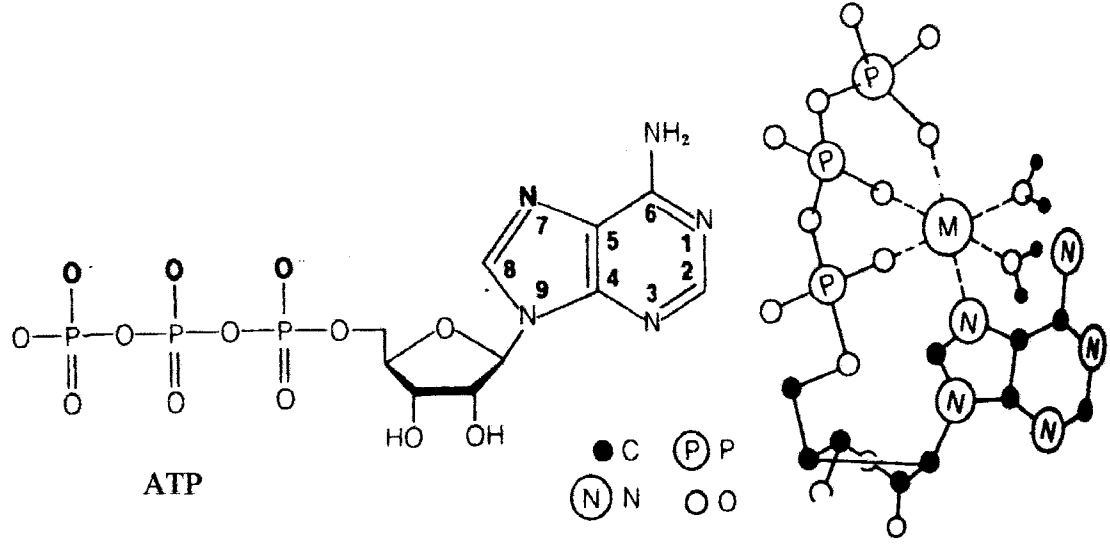
Çeşitli çalışmalar incelendiğinde bakır(II)-iyon seçici elektrot (Cu-İSE) kullanılarak bakırın titrimetrik tayininde en yaygın olarak kullanılan titrantın etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın amacı, bakır(II)'nin titrimetrik tayininde titrant olarak kullanılacak bir ligand araştırmak ve bu titrant ile Cu-İSE kullanılarak bakır(II)'yi potansiyometrik titrasyon metodu ile tayin etmektir. Çalışmada titrant olarak bakır(II) iyonları ile 1 : 1 stokiometride kompleks oluşturan N, N'- disalisiliden- 1, 3 - diaminopropan adlı Schiff bazı seçilmiştir. Bu Schiff bazının alkoldeki çözeltisi ile bakır(II)'nin sulu çözeltisinin titre edilmesi ve dönüm noktasının Cu(II)-İSE kullanılarak belirlenmesi planlanmıştır. Ayrıca seçilen titrantla bakır tayini üzerine çeşitli metal iyonlarının bozucu etki yapmadığının incelenmesi amaçlanmıştır. Önerilen titrasyon metodunun standart bir titrant olan EDTA'nın kullanıldığı titrasyon metodu ile karşılaştırılması ve söz konusu metodun doğruluğunun standart referans maddeler kullanılarak kontrol edilmesi de düşünülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2. 1. Kompleks Oluşum Titrasyonları

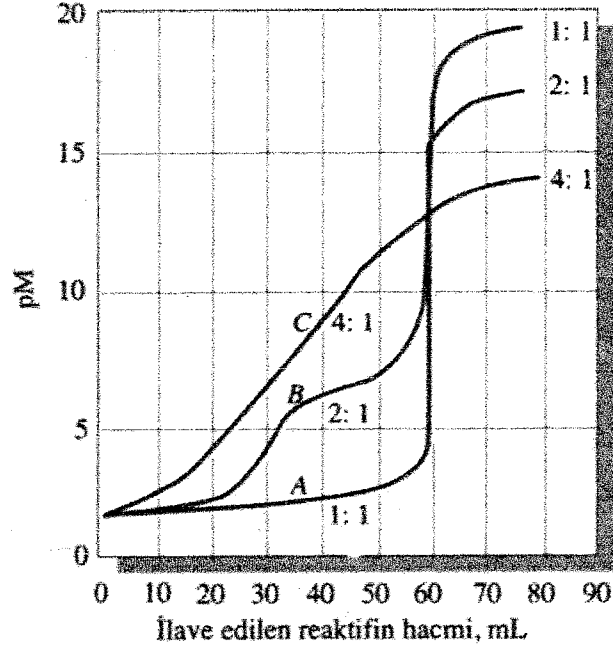
Kompleks oluşum reaksiyonlarına dayanan titrasyonlara, kompleks oluşum titrasyonları denir. Kompleks oluşturan maddeler pek çok kationun titrasyonunda oldukça sık kullanılmaktadır. Bu tip maddeler, metal iyonlarıyla çoklu kovalent bağ oluşturacak birkaç donör grubu içeren organik bileşiklerdir. Metal iyonları, koordinasyon bileşiklerini veya kompleksleri oluşturmak üzere bu organik bileşikler ile reaksiyona girerler. Ligand adı verilen elektron sunan tür, en az bir çift ortaklanmamış elektron bulundurmalıdır. En yaygın ligandlara örnek olarak H_2O , NH_3 gibi molekülleri ve Cl^- gibi iyonları verilebilir (Skogg vd 1996). Metal iyonları, Lewis bazı olan ligandlardaki elektron çiftlerini ortaklaşa kullanabilen Lewis asitleridir. Pek çok geçiş metal iyonu altı ligand atomu bağlamaya uygundur. Bir atomdan daha fazla atomuyla metal iyonuna bağlanan ligandlara çok dişli ligand adı verilir. Çok dişli ligandlar şelat oluşturuca ligand olarak da adlandırılabilirler (Harris 1980). Şelat bir kationun tek bir ligandda bulunan iki veya daha fazla elektron çifti sunan gruba bağlanmasıyla oluşan bir halkalı komplekstir. Bir kationun elektron sunabilen maddelerle oluşturduğu kovalent bağların sayısına metalin koordinasyon sayısı denir. Koordinasyon sayısı genellikle 2, 4 ve 6'dır. Koordinasyon bileşikleri elektrikçe pozitif, nötr veya negatif olabilirler. Dört koordinasyon sayısına sahip $Cu(II)$ 'in; amonyak ile oluşturduğu $Cu(NH_3)_4^{2+}$ elektrikçe pozitif, glisin ile oluşturduğu $Cu(NH_2CH_2COO)_2$ nötr, klorür iyonu ile oluşturduğu $CuCl_4^{2-}$ ise elektrikçe negatif koordinasyon bileşiklerine örnek verilebilir. Amonyak tek elektron çifti sunan gruba sahip, tek dişli bir ligandır. Glisin gibi kovalent bağ oluşturacak iki grubu bulunan liganda ise çift dişli ligand adı verilir. 3, 4, 5 ve 6 dişli ligandlar da bilinmektedir (Skoog vd 1996). Dört dişli ligandlara önemli bir örnek ATP (adenozin-trifosfat)'dır. Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} gibi +2 yüklü metal iyonlarına ATP altı koordinasyon pozisyonundan sadece dördünü kullanarak bağlanır. Beşinci ve altıncı pozisyonlar H_2O molekülleri tarafından işgal edilir. Mg^{2+} kompleksi biyolojik olarak aktiftir. ATP bazı metal iyonlarıyla kuvvetli metal kompleksleri oluşturmasına rağmen analitik amaçlarla kullanılamaz. Çünkü çok pahalı ve kararsız bir bileşiktir. Adenozin trifosfat'ın yapısı aşağıda verilmiştir (Harris 1980).



Bir kompleks oluşumunun titrimetrik amaçlarla kullanılabilmesi için kompleksin oluşum sabitinin büyük olması ve oluşan kompleksin tek cinsli olması gerekir .

Titrant olarak, özellikle dört veya altı elektron çifti sunan grup içeren çok dişli ligandların, benzer tek dişli ligandlara göre iki üstünlüğü vardır. İlki, böyle ligandların kationlarla genellikle tamamen reaksiyona girmeleri ve böylece daha keskin dönüm noktaları oluşturmalarıdır. İkincisi, genellikle metal iyonları ile tek basamakta reaksiyona girebilmeleridir. Oysa tek dişli ligandlarla kompleks oluşumu sırasında çoğunlukla iki veya daha çok ara tür oluşur.

Tek basamaklı reaksiyonun üstünlüğü Şekil 2. 1'de verilen titrasyon eğrilerinden kolayca görülebilir. Her bir titrasyon, toplam denge sabiti 10^{20} olan bir reaksiyona aittir. A eğrisi, koordinasyon sayısı dört olan metal iyonu M ile dört dişli ligand D'nin MD kompleksi oluşturduğu bir reaksiyon için elde edilmiştir. B eğrisi, M'nin hipotetik iki dişli ligand ile iki basamakta MB_2 oluşturduğu reaksiyona aittir. İlk basamak için oluşum sabiti 10^{12} ve ikinci basamak için 10^8 'dir. C eğrisi, basamak oluşum sabitleri sırasıyla 10^8 , 10^6 , 10^4 ve 10^2 olan dört basamakta MA_4 oluşturan tek dişli ligand A ile ilgilidir.

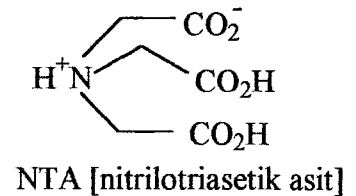
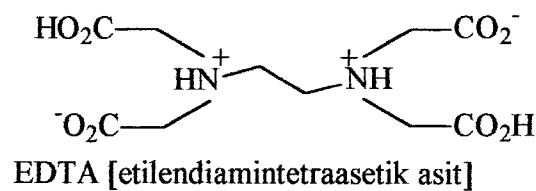


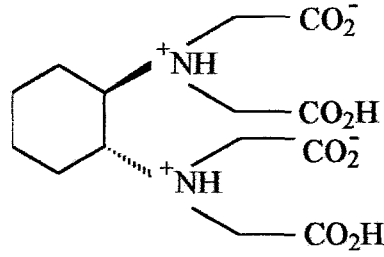
Şekil 2. 1. Kompleks oluşum titrasyonları için eğriler

Bu eğriler, tek basamakta oluşan bir reaksiyon için elde edilen dönüm noktasının çok daha keskin olduğunu gösterir. Bu sebepten, çok dişli ligandlar genellikle kompleks oluşum titrasyonlarında tercih edilirler (Skoog vd 1996).

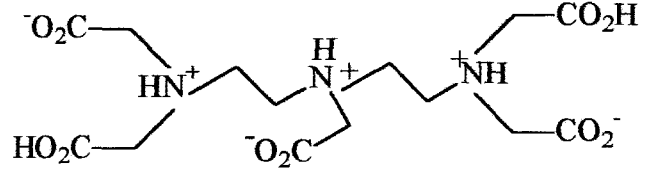
Karboksilik asit gruplarını da içeren tersiyer aminler pek çok metal iyonu ile önemli ölçüde kararlı bileşikler oluştururlar. İlk defa 1945'de Schwarzenbach, bu tip bileşiklerin analitik reaktif olarak kullanılabileceklerini görmüştür. Bu orijinal çalışmadan sonra, dünyanın her yerindeki araştırmacılar, periyodik çizelgedeki pek çok metalin tayini için bu bileşikleri kullanmışlardır (Ringbom ve Wanninen 1979, Pribil 1982).

Kompleks oluşum titrasyonlarında en çok kullanılan aminokarboksilik asitler aşağıda verilmiştir:

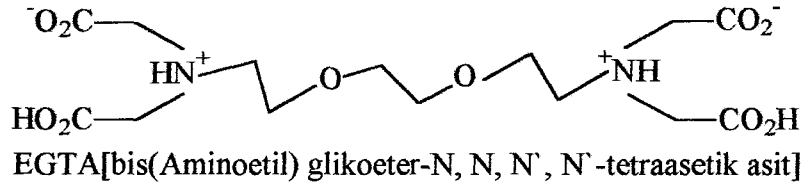




DCTA [trans-diaminosikloheksan tetraasetik asit]



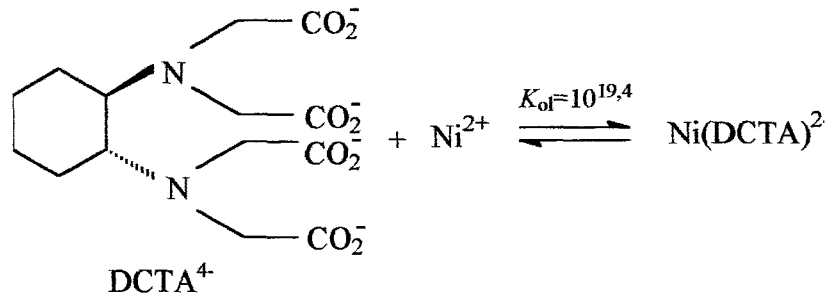
DTPA [dietilentriaminpentaasetik asit]



EGTA[bis(Aminoetil) glikoeter-N, N, N', N'-tetraasetik asit]

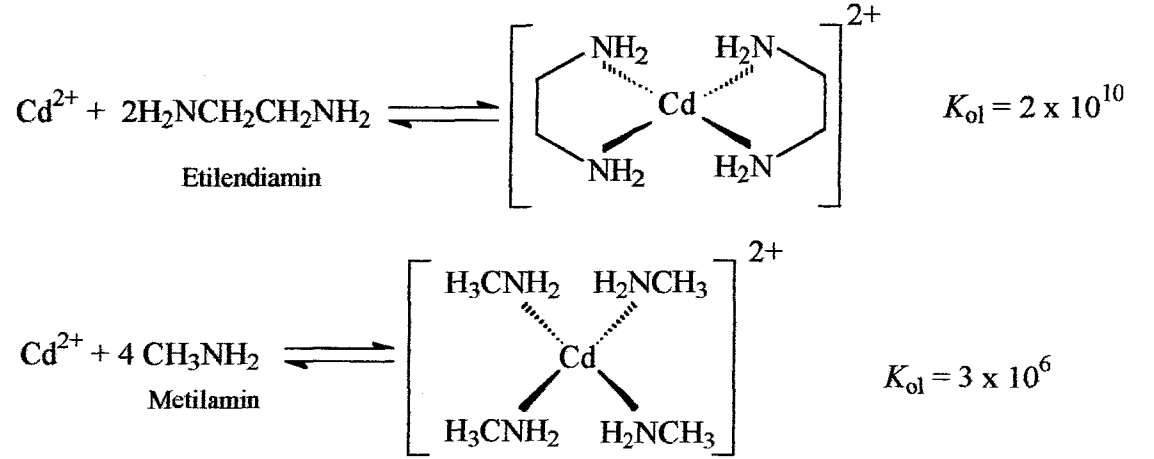
Yukarıda verilen ligandlar pek çok metal iyonu ile 1 : 1 kompleksler oluştururlar, bu nedenle de titrimetrik amaçlarla yaygın olarak kullanılırlar. Bu ligandlarla kuvvetli kompleksler oluşturmayan iyonlar sadece tek yüklü iyonlardır (Li^+ , Na^+ , K^+ vs).

Bir metal iyonunun bir ligand ile reaksiyonunun denge sabitine *oluşum sabiti* (K_{ol}) denir ve bazen *kararlılık sabiti* adı da kullanılır. Örneğin; trans-1, 2-diaminosikloheksantetraasetik asit (DCTA) ile Ni^{2+} arasındaki reaksiyona ait oluşum sabiti $10^{19,4}$ tür.



DCTA ve metal iyonları arasındaki reaksiyon stokiyometrisi 1 : 1'dir ve metalin yüküne bağlı değildir.

Çok dişli ligandlar, benzer tek dişli ligandlardan genellikle daha kuvvetli metal kompleksleri oluştururlar. Örneğin, Cd^{2+} 'nın iki molekül etilendiaminle olan reaksiyonunun denge sabiti dört molekül metilaminle olan reaksiyonunun denge sabitinden daha büyüktür.



Bu durum, termodinamik prensiplerle açıklanabilir. Kimyasal reaksiyonları yönlendiren iki eğilim, entalpinin azalması (negatif H , ısının açığa çıkması) ve entropinin artması (pozitif S , daha fazla düzensizlik)'dir. İki reaksiyonda da, dört Cd – N bağı oluşur ve H her iki reaksiyon için yaklaşık aynıdır. Bununla beraber, birinci reaksiyonda üç molekül (bir Cd^{2+} molekülü ve iki etilendiamin molekülü), ikinci reaksiyonda ise beş molekül (bir Cd^{2+} molekülü ve dört metilamin molekülü) biraraya gelmiştir. Beş moleküllü toplulukta üç moleküllüden daha fazla düzensizlik vardır. Her bir reaksiyonda entalpi değişimi yaklaşık aynı ise, entropi değişimi birinci reaksiyonu ikincisinden daha kolay kılacaktır.

Şelat etkisinden dolayı, çok dişli ligandlar, benzer tek dişli ligandlardan daha kararlı metal kompleksleri oluşturur. Çok dişli ligand komplekslerinin kararlılığı başlıca entropi değişimi ile ilgilidir. Şelat etkisi EDTA veya DCTA gibi ligandlar için oldukça önemlidir, bu ligandlar bir metal iyonunun altı koordinasyonunun hepsini karşılayabilirler.

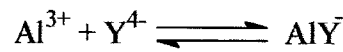
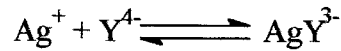
Şelat etkisinin önemli bir kullanım alanı Akdeniz anemisi hastalığının tedavisidir. Oksijen, dolaşım sisteminde demir içeren bir protein olan hemoglobin tarafından taşınır.

EDTA molekülü, bir metal iyonunu bağlayabilecek altı elektron – sunan gruba sahiptir. Bunlar dört karboksil grubu ve iki amin grubudur. Amin gruplarından herbiri bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Bu nedenle, EDTA altı dişli bir ligandır.

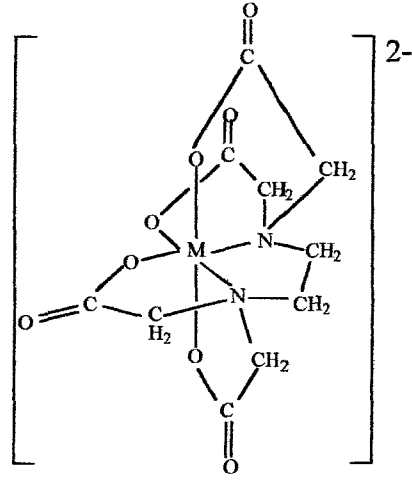
EDTA’da bulunan asidik gruplar için iyonlaşma sabitleri; $K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$, $K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$ ve $K_4 = 5,50 \times 10^{-11}$ dir. İlk iki sabitin büyüklüğünün aynı derecede olması, bu iki protonun oldukça uzun olan molekülün zıt iki ucundan iyonlaştığını gösterir. Protonların fiziksel olarak birbirinden uzak olmasının sonucu olarak, ilk iyonlaşma ile oluşan negatif yük, ikinci protonun molekülden uzaklaşmasını büyük ölçüde etkilemez. Diğer iki protonun iyonlaşması için de aynı şey söylenebilir, fakat bu iki proton, ilk iki protonun iyonlaşması sonucu oluşan negatif yüklü karboksilat iyonlarına çok daha yakındır.

Çeşitli EDTA türleri, genellikle H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ve Y^{4-} şeklinde gösterilir. H_2Y^{2-} türü orta derecede asidik bölgede (pH 3 – 6) başlıca türdür. Sadece 10’ dan büyük pH değerlerinde Y^{4-} çözeltinin ana bileşeni haline gelir.

EDTA kationunun yükü ne olursa olsun metal iyonlarıyla 1 : 1 stokiyometride kompleks oluşturur. Örneğin, gümüş ve alüminyum komplekslerinin oluşumu şöyledir:



EDTA sadece bütün kationlarla kompleks oluşturduğu için değil, aynı zamanda bu komplekslerin pek çoğu bir titrimetrik metodun esasını oluşturacak kadar kararlı olduğu için önemli bir reaktiftir. Bu büyük kararlılık, şüphesiz ki molekülde kationun etkin bir şekilde sarılması ve çözücü moleküllerinden izole edilmesiyle kafes bir yapının oluşmasına sebep olan birkaç kompleksleştirici merkezin bulunmasından kaynaklanır. Altı tane elektron – sunan atom iki yüklü metal iyonuna bağlandığında oluşan kompleksin yapısı aşağıda verilmiştir (Skoog vd 1996):



2. 2. Kompleks Oluşum Titrasyonlarında Dönüm Noktasını Belirleme Yolları

Kompleks oluşum titrasyonlarında dönüm noktasının belirlenmesi için kullanılan birkaç metot bulunmaktadır. Dönüm noktaları:

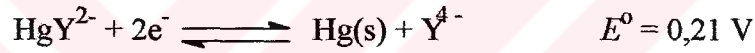
- 1 – Metal iyon indikatörleri ile,
- 2 – Civa elektrot ile,
- 3 – Cam pH elektrodu ile,
- 4 – İyon seçici elektrot ile.

belirlenebilir. Bunlardan en yaygın olanı metal iyon indikatörü kullanmaktır. Metal iyon indikatörü, metal iyonuna bağlandığında renk değiştiren maddedir. EDTA titrasyonlarında sıkça kullanılan birkaç indikatör Çizelge 2. 1’de verilmiştir.

Pek çok metal iyon indikatörü aynı zamanda asit – baz indikatörüdür. Bazı pK_A değerleri Çizelge 2.1’de yer almaktadır. Serbest indikatörün rengi pH’ya bağlı olduğundan pek çok indikatör sadece belirli pH aralığında kullanılabilir. Örneğin ksilenoranj pH 5,5 da metal iyonuna bağlandığında, rengi sarıdan kırmızıya döner. Bu, kolay gözlenen bir renk değişimidir. pH 7,5’da renk viyolede kırmızıya değişir ve daha zor farkedilir. Bir indikatörün renk değişimi spektrofotometre kullanılarak izlenebilir, fakat titrasyonlarda rengi kolay görülebilen bir indikatör kullanmak daha uygundur. Bazı metal iyon indikatörleri kararsızdır. Azo indikatörlerinin (- N = N – bağı içeren bileşikler) çözeltileri hızla bozunur ve böyle çözeltilerin her hafta yeniden hazırlanması

gerekir. Müreksit çözeltisi hergün taze hazırlanmalıdır. EDTA ile bir metalin titrasyonunda kullanılacak indikatör, metal iyonunu EDTA'ya vermelidir. Bir metal, indikatörden serbest kalacak şekilde ayrılamazsa, metalin indikatörü tuttuğu söylenir. Eriokrom siyahı T; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından tutulur. Eriokrom siyahı T bu metallerin herhangi birinin doğrudan titrasyonunda indikatör olarak kullanılamaz. Fakat geri titrasyonlarda kullanılabilir. Örneğin, standart EDTA'nın fazlası Cu^{2+} ya ilave edilebilir. Daha sonra indikatör ilave edilip, fazla EDTA, Mg^{2+} ile geri titre edilir (Harris 1980).

EDTA titrasyonlarında dönüm noktasını belirlemede kullanılan bir diğer metot da cıva elektrot kullanmaktır. Cıva, EDTA'nın anyonu Y^{4-} için ikinci sınıf bir indikatör elektrot olarak kullanılabilir. Örneğin Y^{4-} içeren çözeltiye az miktarda HgY^{2-} ilave edildiğinde, cıva katodundaki yarı – reaksiyon ve bunun potansiyeli şöyledir:



$$E_{\text{ind}} = 0,21 - (0,0592 / 2) \log (a_{\text{Y}^{4-}} / a_{\text{HgY}^{2-}})$$

HgY^{2-} 'nin oluşum sabiti çok büyüktür ($6,3 \times 10^{21}$), bu yüzden kompleksin konsantrasyonu Y^{4-} konsantrasyonu aralığında sabit kalır. Böylece Nernst eşitliği şöyle yazılabilir:

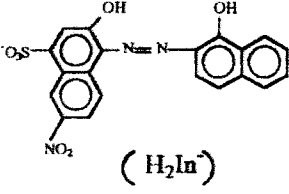
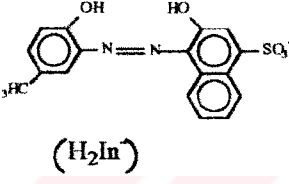
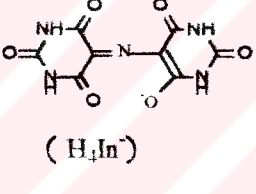
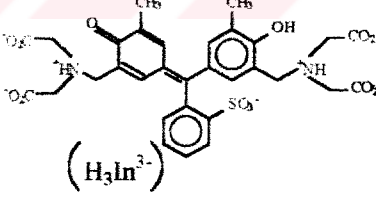
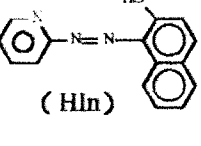
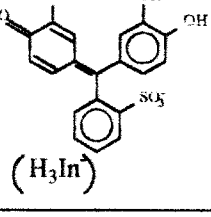
$$E = K - (0,0592 / 2) \log a_{\text{Y}^{4-}} = K + (0,0592 / 2) \text{pY}$$

Burada, $K = 0,21 - (0,0592 / 2) \log (1 / a_{\text{HgY}^{2-}})$ dir (Skoog vd 1996).

Kompleks oluşumu sırasında titranta proton bulunduğu durumlarda, protonun metal iyonuyla yer değiştirmesinden yararlanılarak, dönüm noktasını belirlemek amacıyla cam pH elektrodu da kullanılabilir.

Metal iyonlarına veya titranta seçici olarak davranabilen bir elektrodun bulunduğu durumlarda, böyle elektrotlar kompleks oluşum titrasyonlarında dönüm noktasını belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Çizelge 2. 1. Yaygın olarak kullanılan bazı metal iyon indikatörleri

İSİM	YAPI	pK_A	İndikatörün rengi	Metal iyon kompleksinin rengi
Eriokrom siyahı T	 (H_2In^-)	$pK_2 = 6,3$ $pK_3 = 11,6$	H_2In^- --- kırmızı HIn^{2-} --- mavi In^{3-} ----- turuncu	Sarap kırmızısı
Kalmagit	 (H_2In^-)	$pK_2 = 8,1$ $pK_3 = 12,4$	H_2In^- --- kırmızı HIn^{2-} --- mavi In^{3-} ---- turuncu	Sarap kırmızısı
Müresit	 (H_4In^-)	$pK_2 = 9,2$ $pK_3 = 10,9$	H_4In^- --- kırmızı-viyole H_3In^{2-} -- viyole H_2In^{3-} -- mavi	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ile sarı; Ca^{2+} ile kırmızı
Ksilenol oranj	 (H_3In^{3-})	$pK_2 = 2,32$ $pK_3 = 2,85$ $pK_4 = 6,70$ $pK_5 = 10,47$ $pK_6 = 12,23$	H_5In^- -- sarı H_4In^{2-} -- sarı H_3In^{3-} -- sarı H_2In^{4-} -- viyole HIn^{5-} -- viyole In^{6-} -- viyole	kırmızı
Pindilazo-naftol (PAN)	 (HIn)	$pK_A = 12,3$	HIn -- turuncu-kırmızı In^- -- pembe	kırmızı
Prokatesol-viyole	 (H_3In^-)	$pK_1 = 0,2$ $pK_2 = 7,8$ $pK_3 = 9,8$ $pK_4 = 11,7$	H_4In -- kırmızı H_3In^- -- sarı H_2In^{2-} -- viyole HIn^{3-} -- kırmızı-pembe	mavi

2. 3. Bakırın Tayin Metotları

Bakır çeşitli metotlarla tayin edilebilir. Bunlardan yaygın olarak kullanılan tayin metotları aşağıda verilmiştir.

2. 3. 1. Bakırın gravimetrik tayini

Etilendiamin ile tayini

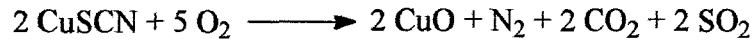
Bakır(II) iyonu içeren çözeltiye etilendiamin, NH_4NO_3 ve KI ilave edilerek, ısıtılır. Sıcak çözeltiye derişik, sıcak potasyumcıva(II)iyodür kompleksi ilave edilir. Oluşan çökelek soğutulur, cam krözeden süzülür, yıkanır ve vakumda kurutulur, $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ şeklinde sabit tartıma getirilir (Gündüz 1990).

Bakır(I)tiyosiyanat şeklinde tayini

Bakır(II) iyonu içeren çözeltiye birkaç damla HCl ve sülfüröz asit eklenerek Cu(II), Cu(I)'e indirgenir. Çözelti seyreltilerek, kaynama sıcaklığına kadar ısıtılarak, üzerine damla damla NH_4SCN çözeltisi ilave edilir. Oluşan beyaz renkli CuSCN çökeleği porselen veya cam krözeden süzülür ve yıkanır. CuSCN çökeleği iki şekilde sabit tartıma getirilebilir (Gündüz 1990) :

1- Yüksek sıcaklıkta ($105^\circ - 120^\circ \text{C}$) CuSCN şeklinde,

2- Düşük sıcaklıkta CuO şeklinde:



Benzoin- α -oksim ile tayini (kupron metodu)

Bakır(II)'nin amonyaklı sıcak çözeltisine, benzoin- α -oksim (kupron)' in %2' lik etanoldeki çözeltisi eklenir. Oluşan çökelek yıkanarak $105^\circ - 115^\circ \text{C}$ 'da $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})$ şeklinde sabit tartıma getirilir (Vogel 1991).

Salisilaldoksim ile tayini

Bakır(II) içeren çözeltiye salisilaldoksimin etanoldeki çözeltisi ilave edilir, oluşan çökelek yıkanır ve 100°– 105°C’da $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ olarak sabit tartıma getirilir(Vogel 1991).

2. 3. 2. Bakırın titrimetrik tayini

EDTA ile titrasyonu

Bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin pH’ları ortama piridin veya NH_3 ilave edilerek ayarlandıktan sonra Çizelge 2.1’ de verilen indikatörlerden uygun olanı seçilerek EDTA çözeltisi ile doğrudan titre edilerek bakır(II) tayin edilebilir (Gündüz 1990, Vogel 1991).

EDTA ile bakır tayini pek çok şekilde yapılabilir. Dönüm noktasının potansiyometrik olarak tayin edildiği birkaç metot literatürde bulunmaktadır.

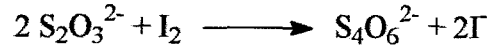
Seryum(IV)sülfat ile titrasyonu

Bakır(II), gümüş indirgeni ile 2 M HCl’li ortamda bakır(I)’e indirgenir. Çözelti, N-fenil antranilik asit veya ferroin indikatörü yanında $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile ayarlanmış seryum(IV)sülfat çözeltisi ile titre edilir (Vogel 1991).

İyodometrik titrasyonu

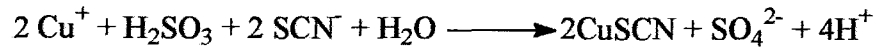
Bakır(II) iyonu içeren çözeltiye hafif yeşilimsi bir çökelek oluşuncaya kadar sodyum karbonat ilave edilir. Oluşan çökelek 1 – 2 mL asetik asit eklenerek çözülür. Çözeltiye KI ilave edilerek, açığa çıkan iyot nişasta indikatörü yanında ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir (Gündüz 1990, Vogel 1991). Reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibi verilebilir:



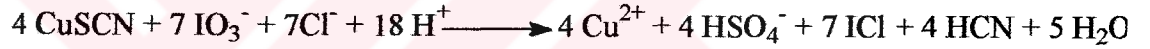


İyodat çözeltisi ile titrasyonu

Bakır(II) iyonu içeren çözeltiliye bol miktarda NH_4SCN eklendikten sonra ortamdan kürt dioksit gazı geçirilir. Böylece Cu^{2+} , Cu^+ ’e indirgenir ve oluşan Cu(I) ortamda bulunan SCN^- ile CuSCN halinde çöker:



Oluşan CuSCN süzülür, yıkanır ve 4 N HCl ’de çözülür. Çözelti üzerine karbontetraklorür ilave edilir ve organik faz mordan sarıya dönünceye kadar ayarlı iyodat çözeltisiyle titre edilir (Gündüz 1990):



2. 3. 3. Bakırın spektrofotometrik tayini

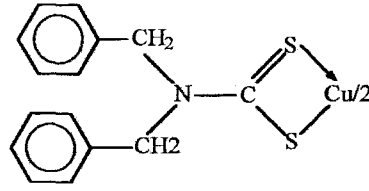
Ditizon metodu ile

Asidik ve fazlaca ditizon içeren ortamda, bakır(II), menekşe renkli bakır ditizonat $[\text{Cu}(\text{HDz})_2]$ oluşturur, bu da polar olmayan çözücülerde(CCl_4 , CHCl_3) çözünür ve bakırın spektrofotometrik tayini mümkün olur. Alkali ortamda renk şiddeti daha azdır, sarı–kahverengi renkli ikinci bir bakır ditizonat oluşur (Marczenko 1986). Bu nedenle asidik ortamda çalışmak uygundur. Bu metotla bakır(II)’nin tayini 550 nm’de yapılır. Bu dalga boyunda $[\text{Cu}(\text{HDz})_2]$ ’nin CCl_4 ’deki molar absorptivitesi $4,52 \times 10^4$ ’dür.

Ditiyokarbamat metodu ile

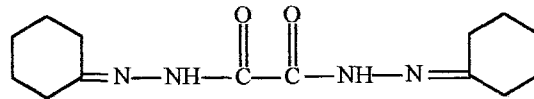
Sodyum dietilditiyokarbamat(DDTC)’in sulu çözeltisi, az miktarda bakır(II) iyonları içeren çözeltiliye (pH 4–11) ilave edilirse sarı – kahverengi, az çözünen, bu nedenle de koloidal süspansiyon oluşturan bakır 1:2 DDTC kompleksi oluşur. Bu reaktif bakırı iki

kükürt atomu ile koordine ederek dört üyeli halkalardan oluşmuş bir şelat formuna getirir. Bu oldukça nadir rastlanan bir yapıdır. Koruyucu kolloidler(arap zımkı vb.) bu yarı çözeltiyi(pseudo çözelti) kararlı hale getirir ve sulu fazda bakırın spektrofotometrik olarak tayin edilmesine imkan verir. Bakır dietilditiyokarbamatı CCl_4 , CHCl_3 , trikloroetilen, pentil asetat ve isopentil alkol gibi organik çözücülerle ekstrakte etmek daha büyük doğruluk ve duyarlığa ulaşılmasını sağlar. Oluşan kompleksin CCl_4 'de 436 nm'deki molar absorptivitesi $1,4 \times 10^4$ 'dür. Pek çok katyon bozucu etki yapar, ancak bu etkiyi giderme yolları literatürde verilmiştir (Marczenko 1986).



Kuprizon metodu ile

Renksiz bir madde olan kuprizon(bis-sikloheksanon-oksalildihidrazon) hafifce alkali ortamda(pH 8-9) bakır(II) ile suda çözünen mavi renkli bir kompleks verir. Bu kompleks oluşum reaksiyonu sulu fazda spektrofotometrik olarak bakır tayininde son derece seçimlidir. pH 6,5'un altında kompleks oluşmaz ve pH 12'nin üzerinde renk kaybolur. Bakır genellikle amonyaklı sitrat içeren ortamda tayin edilir ve bu ortamda metal iyonlarının çoğu çözültide bulunur. Sitratın varlığı renk oluşumunu geciktirir ise de, bakırkuprizon oluştuğu zaman renk sabit kalır. Bu metotla bakır tayininde, Ni, Co, Fe, Cr ve U bozucu etki yaparlar. Demir miktarı bakırın 500 katı bile olsa sitratlı ortamda bozucu etki yapmaz. Sitrat, tartarat ve oksalat girişim oluşturmaz, fakat siyanür oluşturur. Kompleksin sulu ortamda 600 nm' deki molar absorptivitesi $1,6 \times 10^4$ tür (Marczenko 1986).



2. 4. Kaynak Araştırması

Literatürde bakırın tayini ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda tarih sırasına göre kısaca özetlenmiştir.

Reilley vd. (1958), metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonunda potansiyometrik eşdeğerlik noktasını saptamada cıva elektrodun pM elektrodu olarak kullanılabilceğini göstermişlerdir. Bu metotla toprak alkaliler, nadir toprak metalleri, çok sayıda ağır metaller ve geçiş metallerinden 29 metal iyonu doğrudan ve geri titrasyon teknikleri kullanılarak EDTA ile ayrı ayrı titre edilmiştir. Titrasyonun doğruluğunun % 0,1 – 0,4 aralığında olduğu söylenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar ve standart sapmaları Çizelge 2. 1’de verilmiştir. Bu çalışmadaki titrasyonlardan elde edilen potansiyel – pH diyagramlarından metal iyonlarının EDTA ile potansiyometrik titrasyonu için bazı genel kurallar çıkarılmıştır. Titrasyon sırasında pH değişikliklerini engellemek için mutlaka tampon kullanılması, ancak tamponun aşırı miktarda kullanılmasından kaçınılması gerektiği vurgulanmıştır. Aksi halde eşdeğerlik noktasındaki potansiyel değişiminin keskinliğinin ortadan kalkacağı belirtilmiştir. 10^{-2} – 10^{-3} M’lık Hg – EDTA çözeltisinden bir damla ilave etmenin elektrot potansiyelindeki belirgin değişimi görmek için yeterli olacağı söylenmiştir. Halojenürler elektrot ile özellikle asidik ortamda şiddetle etkileşeceğinden, ortamda önemli ölçüde halojenür iyonlarının bulunmaması gerektiği ifade edilmiştir. Çizelge 2. 3’de bu metotla titre edilen çeşitli iyonlar, titrasyon tekniği ve titrasyon şartları verilmiştir.

Çizelge 2. 2. Çalışmada bakır(II) tayinine ait sonuçlar ve standart sapmaları

	Aranan (mg)	Bulunan (mg)	Sapma	
			(mg)	%
Cu ⁺⁺	7,97	8,00	+ 0,03	+ 0,4
		8,00	+ 0,03	+ 0,4
		8,01	+ 0,04	+ 0,5
	79,74	79,97	+ 0,23	+ 0,2
		79,97	+ 0,23	+ 0,2
		79,97	+ 0,23	+ 0,2

Çizelge 2. 3. EDTA ile cıva elektrot kullanılarak tayin edilen iyonlar ve tayin şartları

pH	Tampon	Titre edilebilen metal iyonları
4 – 5,5	Asetik asit veya heksametilentetramin	EDTA ile direkt titrasyon: Sc, Y, La, +3 yükseltgenme basamağın-ki nadir toprak metalleri VO ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi Cu, Zn, Cd, Hg veya Pb ile geri titrasyon: Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Ni, Al, Ga, In, Zr, Hf, Th, Sc, Y, La, +3 yükseltgenme basamağın-ki nadir toprak metalleri, VO ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi
8 – 10	Amonyak, trietanol amin, etanolamin	EDTA ile direkt titrasyon: Mg, Ca, Sr (Azot ortamında) Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Pb (tartarat eklenerek) Zn, Ca, Mg, Cu veya Cd ile geri titrasyon: Cr ³⁺ , Sc, Y, La, +3 yükseltgenme basamağındaki nadir toprak metalleri, Hg, Bi Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Tl

1959 yılında Martin ve Reilley metal iyonlarının kompleksometrik titrasyonlarında, eşdeğerlik noktasının gözlenebilirliğini mevcut yöntemlerdekinden daha iyi hale getirebilmek amacıyla Ca(II) ve Cu(II)' in EDTA ile titrasyonunda polarize cıva elektrot kullanmışlardır. Hg(II) – EDTA'nın amonyak tamponunda indirgenmesi akım-zaman eğrileri yardımıyla incelenmiş ve Ca(II) ve Cu(II)' in milimolar konsantrasyonlarının EDTA ile titrasyonunda eşdeğerlik noktası gözlenmiştir. Eşdeğerlik noktası gözlenmesinin ve bunun metal iyonlarının sürekli olarak izlenebilir olmasındaki avantajlar şöyle özetlenmiştir: Bu metot, EDTA ile daha başka metal iyonlarının titrasyonunun yapabileceğini ve hatta başka kompleks oluşturuçuların kullanılarak da titre edilebileceğini göstermektedir. Ca(II) ve Cu(II) iyonlarının titrasyonunda değişik indikatör sistemlerinin davranışları incelenmiştir, çünkü bu iki

iyon EDTA kompleksleri içinde kararlılığı en küçük ve en büyük olan iyonlardır. Eğer bu iki iyonun titrasyonunda eşdeğerlik noktalarını gözlemede genel bir metot bulunabilirse, kararlılığı bu iki sınır arasında olan diğer metal iyonlarının EDTA komplekslerinin eşdeğerlik noktaları da aynı metotla gözlenebilir. Titrasyonun optimum koşullarını sağlamak için, elektrot cevabına etki eden faktörler ayrıntılarıyla incelenmiştir. Bu çalışmada tek ve ikili elektrot sistemi ile amperometrik titrasyonlar yapılmış ve her iki metotla elde edilen sonuçların uyum içinde olduğu bildirilmiştir.

EDTA ile bakır ve çinkonun titrimetrik tayini 1960 yılında Minoru vd. tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada Cu – EDTA ve Zn – EDTA komplekslerinin oluşum sabitleri $10^{-18,80}$ ve $10^{-16,50}$ olarak rapor edilmiştir. Prokatesolviyole (I) metalokromik indikatörü pH > 5' de Cu^{2+} ile mavi renkli bir kompleks oluştururken pH = 7 olmadığı sürece Zn^{+2} ile kompleks oluşturmamaktadır. Bu farktan yararlanılarak sözkonusu titrasyon metodunun çinko içeren bakır alaşımlarının tayinine uygulanabildiği söylenmektedir. Bunun için önce çözeltinin pH' sı asetat tamponuyla 5,1 – 5,4 aralığında olacak şekilde ayarlanarak, indikatör (I) kullanılarak renk maviden sarıya dönünceye kadar EDTA ile titre edilerek bakırın tayini yapılmıştır. Daha sonra NH_3 / NH_4Cl tamponu ile pH, 9' a ayarlanarak renk maviden morumsu kırmızıya dönünceye kadar EDTA ile çinko titre edilmiştir.

1962 yılında Tomic ve Bernard, EDTA'nın Cu^{2+} ile kompleks vermesinden yararlanarak bakır tayininde hızlı ve basit bir metot geliştirmeyi amaçlamışlardır. Cu(II) sulu çözeltide EDTA ile reaksiyona girerek mavi renkli $(Cuen_2)^{2+}$ ve $(Cuen_3)^{2+}$ kompleksleri oluşturur. Bu komplekslerin sulu çözeltileri Beer kanuna uyarlar ve haftalarca kararlı kalabilirler. Açıklandığı şekliyle bu metot, 1 cm'lik hücre kullanarak, 20 – 1000 ppm konsantrasyon aralığında bakırı tayin etmek üzere tasarlanmıştır. Bakır(II) tayinine pH, organik çözücü, zaman, anyon ve katyonların etkisi araştırılmıştır. Bu metodun özellikle bakır konsantrasyonu yüzde seviyelerinde olan, cevher ve alaşım analizlerinde yararlı olduğu ileri sürülmüştür.

Yine 1962 yılında demir ve mangan içeren numunelerde bakırın kompleks oluşum titrasyonu ile tayini, Doornbos ve Faber tarafından yapılmıştır. Bakır, mangan ve demirin nitrat veya sülfatları 0,4 mg Cu / mL konsantrasyonunda olacak şekilde suda çözülmüş ve üzerine 2 mL, 4 M HNO_3 ve 0,5 mL, % 30' luk H_2O_2 ilave edilerek buhar

banyosunda ısıtılmıştır. Soğutulan çözeltiye çökme tamamlanincaya kadar doygun KF ilave edilmiştir. KF' ün biraz fazlasının eklendiği çözeltiye % 0,1' lik glisintimol mavisi indikatöründen 2 damla ve pH' sın 5,5' a getirmek için % 20' lik hegzamin konmuş, renk yeşil oluncaya kadar 0,1 M EDTA ile titre edilmiştir. Çözelti 80°-90°C' a ısıtılarak yukarıda anlatılan işlemler tekrarlanmıştır.

Kinson ve Belcher (1964), AAS ile % 0,001- 0,30 bakır içeren alaşım, demir ve çeliklerdeki bakırın tayini için bir metot önermişlerdir. Söz konusu örnekler H₃PO₄ - H₂SO₄ de çözülmüş ve hava – asetilen alevinde atomize edilmişlerdir. Bu metodun ön ayırma işlemi gerektirmediği, girişimsiz ve hızlı olduğu, standart numunelerle elde edilen sonuçların sertifika değerleriyle iyi uyum gösterdiği ileri sürülmüştür.

Fritz ve Garralda (1964), gümüş ve kalomel elektrot kullanarak metal iyonlarının EDTA ile doğrudan ve geri titrasyonu için bir metot önermişlerdir. Bu metotta gümüş elektrotla denge potansiyelinin kurulabilmesi için ortama eser miktarda Ag(I) iyonu eklenmiş ve Mg(II), Sr(II), Ca(II), Ba(II) iyonları pH 9 – 10,5' da EDTA ile doğrudan titre edilmiştir. Pek çok metal iyonu ise aynı sistemde EDTA' nın fazlasını ilave edip, sonra da Ca(NO₃)₂ ile geri titre ederek tayin edilmiştir. Bunun için metal iyonunu içeren çözeltiye; EDTA' nın metal iyonunun reksiyona gireceği miktardan biraz fazlası eklenip, borat tamponuyla pH yaklaşık olarak 9,2' ye ayarlanmış, AgNO₃' dan eser miktarda konularak EDTA' nın fazlası standart Ca(NO₃)₂ ile titre edilmiştir. pH 9,2' de geri titrasyonla Al³⁺, Bi³⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ga³⁺, In³⁺, Fe³⁺, La³⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Nd³⁺, Ni²⁺, Sm³⁺, Th⁴⁺, VO²⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Zn²⁺ iyonlarının başarıyla tayin edilebildiği ve geri titrasyon eğrilerinin tayini yapılacak metal iyonuna bağlı olarak çok az değişiklik gösterdiği ileri sürülmüştür.

1966 yılında Corbett tarafından, bakırın 3 –metil -5-hidroksi -5 - (D-arabino –tetra-hidroksi butil) tiazolidin – 2 – tion (MHATT) ile kompleks oluşturmasından yararlanılarak bakır tayini yapılmıştır. Kompleksin pH 4,5 – 7 arasında olduğu, 432 mμ' da maksimum absorbansa sahip olduğu ve molar absorptivitesinin 13,5×10³ olduğu rapor edilmiştir. Reaksiyon oldukça seçicidir ve 432 mμ' da reaktifin absorbansı ihmal edilebilmiştir. Bu spektrofotometrik metot; çeliklerde, alüminyum alaşımlarında, kurşun ve çinkodaki bakırın tayini için geliştirilmiştir.

Uzun zaman önce Siggia vd. (1955) gümüş ve cıva metal elektrotlarının, az miktarda gümüş ve cıva kompleksini indikatör olarak seçmekle, elektrodu olmayan metallerin tayininde kullanılabileceğini göstermişlerdir. Böyle bir metot, Reilley ve Schmid (1958) tarafından daha da geliştirilerek, basit bir metotla pH – potansiyel grafiklerinden titrasyon eğrileri elde edilmiş ve EDTA titrasyonunda cıva elektrodu kullanılmıştır. Her iki grup ta cıva ve gümüş metal elektrotları ile sınırlı olduklarından, indikatör – elektrot titrasyon yöntemi faydalı olmasına rağmen geniş ölçüde uygulanamamıştır. Bunun sebebi redoks girişim kaynaklarının varlığı, klorüre karşı duyarlılık ve bazı koşullarda azot atmosferinde çalışma gereğidir. Gümüş ve cıva metal elektrodu ile titrasyon teorisi daha sonra Hulanicki ve Troyanowicz (1969) tarafından daha da geliştirilmiştir. Ross ve Frant (1969)' ın yaptıkları çalışmada ise katı hal – membran elektrotları, özellikle de bakır(II) elektrodu aynı şekilde, fakat farklı kompleksleştiricilerle, basit laboratuvar aletleriyle çalışılarak, klorür ve redoks girişimlerinden fazla etkilenmeden kullanılabilmektedir. Bu çalışmada titrant olarak TEPA(Tetra etilen penta amin)' nın hidroklorürü kullanılmış ve 10^{-3} M'lık Cu(II) çözeltileri tek başına ve ortamda aynı konsantrasyonda Ni(II), Zn(II) iyonlarının bulunduğu durumlarda titre edilmiştir. Titrasyonlarda Ni(II)' in 1 : 1 oranında bozucu etki yaptığı gözlenmiştir. Bu metodun pirinç ve benzer alaşımların analizine doğrudan uygulanabileceği ileri sürülmüştür.

EDTA ile yapılan titrasyonlar metal iyonlarının tayininde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Fakat, kullanılabilecek indikatörlerin ve tamponların sayısının çok olması nedeni ile belli bir tayin işlemi için EDTA titrasyonlarında çok sayıda seçenek ortaya çıkar. Bu seçim zorluğu Yamamura tarafından farkedilmiş ve çözüm olarak da genel biçimde kullanılabilecek bir metot geliştirilmiştir. Bu metotta, sodyum – seryum EDTA, ksilenol oranj ve arsenazo indikatörleri kullanılmıştır. Ancak metot, kullanılan indikatör nedeni ile pH 6' nın altında EDTA ile kararlı kompleks oluşturan ve indikatörle tersinir olarak reaksiyon verebilen metal iyonları ile sınırlıdır; keza eşdeğerlik noktasının gözle görülebilir olması gerekmektedir. Daha geniş uygulama alanı olan ve eşdeğerlik noktasının gözle görülebildiği benzer bir metot Martin ve Reilley (1959) tarafından geliştirilmiş, cıva(II) – EDTA indikatörü ve polarize cıva elektrodu kullanılmıştır. Baumann ve Wallace (1969) tarafından verilen metotta ise, Cu(II) seçici elektrot kullanılarak, potansiyometrik metotla Cu(II) – EDTA kompleksinden yer değiştirilen Cu(II) iyonları tayin edilmiş ve özellikle lantanitlerin tayininde, Martin – Reilley

metoduna göre bazı üstünlükleri vurgulanmıştır. Bu metotta çözeltiler pH 5 – 10 'da titre edilmişlerdir. Bulunan sonuçlar Çizelge 2. 4' de verilmiştir ve indikatörlerle yapılan titrasyonlarla bu titrasyonlar arasında önemli bir fark bulunmamıştır.

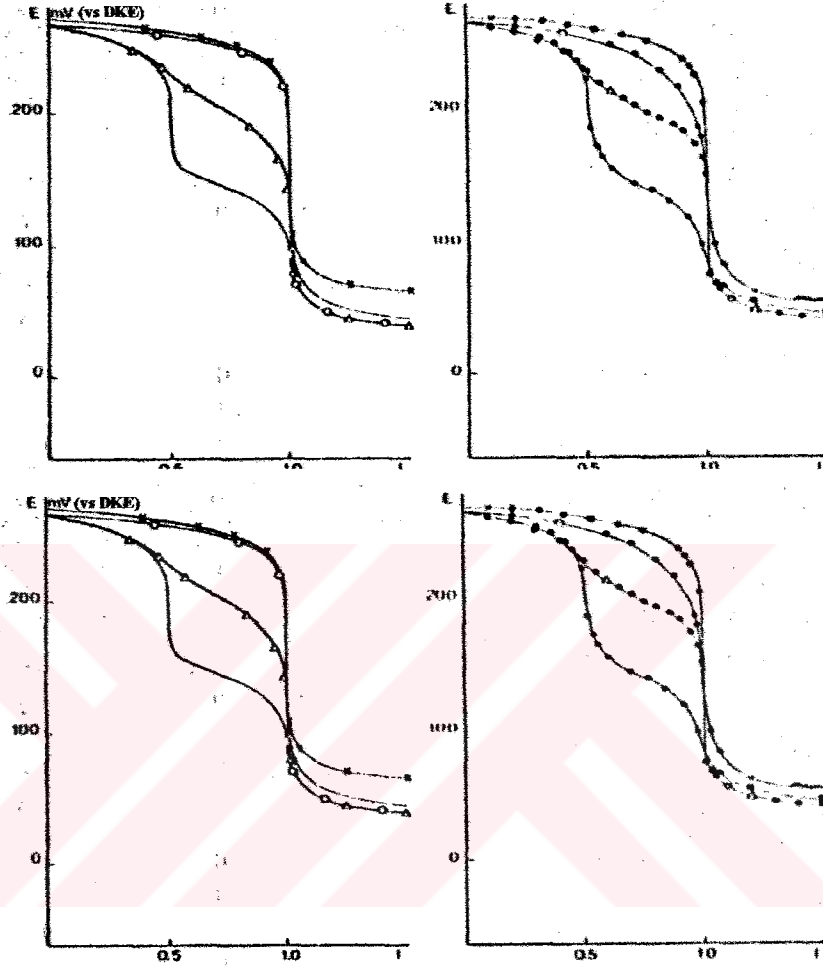
Çizelge 2. 4. İndikatör kullanılan metotlarla Cu – EDTA metodunun karşılaştırılması

Metal	Log K_M	İNDİKATÖR METODU		Cu – EDTA METODU		pH
		Konsantrasyon		Konsantrasyon		
		M	σ	M	σ	
Zr(IV)	20 – 25	0,1030	0,0001	0,1029	0,0002	5
Fe(III)	24	0,0975	0,0002	0,0970	0,0004	5
Th(IV)	23	0,2474	0,0002	0,2476	0,0017	5
Hg(II)	22	0,1373	0,0003	0,1391	0,0010	5
Cu(II)	18,7	
Sm(III)	16 – 17	0,1019	0,0003	0,1023	0,0008	5
La(III)	15	0,1238	0,0008	0,1242	0,0016	5
	15	0,1238	0,0008	0,1246	0,0011	10
Ca(II)	10	0,0990	0,0008	0,1004	0,0007	10

Bakır filizlerindeki bakırın kompleksometrik tayini ile ilgili bir diğer çalışma da Bhaduri tarafından 1970 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada indikatör olarak p- hidroksi-bifenilazosülfanilik asidin sodyum tuzu kullanılmıştır. Bakır, demirden; demir % 5'lik NH_4HF_2 çözeltisi ile maskelendikten sonra piridin varlığında fumarik asit ile bakırın çöktürülmesi ile ayrılmıştır. Çökelek 0,5 M HCl' de çözülmüş ve 0,01 M EDTA ile titre edilmiştir. Titrasyonda pH 5,5 – 6,5'a ayarlanmıştır. Bu pH' da indikatörün renginin pembeden açık yeşile dönüştüğü görülmüştür.

Van Der Meer ve diğerleri (1975)' nin yaptıkları çalışmada Cu(II) ve diğer metal iyonları karışımlarının Cu(II) – İSE kullanılarak EDTA ile kompleksometrik titrasyonu incelenmiştir. Metal iyonlarını içeren çözeltinin pH'sı asetat tamponuyla 4,75'e ayarlanmış ve EDTA ile titre edilmiştir. Elektroaktif yüzeylerde herhangi bir nedenle kalmış olabileceği düşünülen serbest Cu(II)' ı uzaklaştırmak için elektrotlar 10^{-3} M EDTA' da 24 saat şartlandırılmış ve elektriksel girişimden sakınmak için magnetik karıştırıcının motoru havayla döndürülmüştür. Elektrodun seçicilik faktörleri, tayin sınırlarına karşı grafiğe geçirilerek teorik titrasyon eğrileri elde edilmiştir. Deneysel

eğrilerle teorik eğrilerin uyum içinde olduğu ve 10^{-3} M – 10^{-5} M aralığında tayinlerin mümkün olduğu ileri sürülmüştür.



Şekil 2.2.

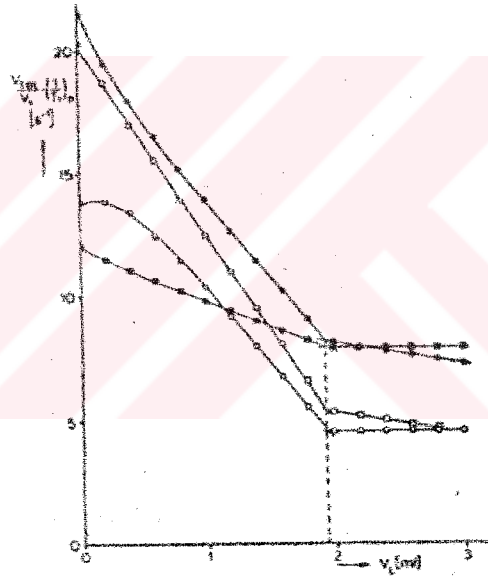
(a) 10^{-3} M bakır(II)'nin, 10^{-3} M demir(III)(-x-), nikel(II)(-o-), kadmiyum(II) veya çinko(II)(-Δ-) ve mangan(II)(—) iyonları ile karışımlarını EDTA ile titrasyonunun teorik titrasyon eğrileri.

(b) Değişik konsantrasyonlardaki bakır(II) ve çinko(II)'nin eşmolar karışımlarının EDTA ile titrasyonunun teorik titrasyon eğrileri. (-o-) 10^{-3} M, (-Δ-) 10^{-4} M, (—) 10^{-5} M

1976 yılında Devesa vd. tarafından, Cu^{2+} 'nin trimetildietilentriamin ile oluşturduğu 1:1 stokiyometrisindeki kompleksin pH 7,5' da ve 640 nm' de absorbansının ölçülmesi ile spektrofotometrik olarak bakır tayin edilmiştir. Kompleksin molar absorpsiyon katsayısı 147 olarak bulunmuş, 15 – 230 ppm bakır aralığında Beer kanununa uyduğu görülmüştür. Tl^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Co^{2+} ve Al^{3+} 'un

fazlasının bozucu etki yaptığı, 50 – 116 ppm bakır tayinindeki bağıl hatanın % 0,16 – 0,50 olduğu rapor edilmiştir. Metodun bakır filizlerindeki bakırın tayini için kullanılabilmesi ileri sürülmüştür.

Schlüter ve Weiss (1978)' in yaptıkları bir diğer çalışmada nükleer magnetik durulma titrasyonu, sulu çözeltide, kompleks oluşumu yolu ile geçiş metalleri iyonlarının tayinine uygulanmıştır. Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ve Ni^{2+} EDTA ile titre edilmiş; Cu^{2+} ve Mn^{2+} nin aynı anda tayininin mümkün olduğu ve NTA(nitritotriasetik asit) ile tekli ve çoklu iyon çözeltilerinin analiz edilebileceği öne sürülmüştür. Çalışmada, kinetik faktörlerin etkisi gösterilmiş ve denge sabiti oranlarının saptanması olasılığı tartışılmıştır. Bakırın çeşitli ortamlardaki titrasyonunda, paramagnetik durulma hızı (V_{tot} / V_0) ($T_{1,0} / T_1$), EDTA hacmine karşı grafiğe geçirilmiş ve keskin dönüm noktaları elde edilmiştir.



Şekil 2.3. $V_0 = 10 \text{ mL}$; $0,0195 \text{ M Cu}^{2+}$ 'nin $0,1 \text{ M Na}_2\text{EDTA}$ ile değişik ortamlardaki paramagnetik durulma hızı = Nötral ortam, \square Nötral ortam $+K_2\text{SO}_4$, \circ Asetat tamponunda, $<$ Amonyaklı çözeltide

Zaki ve Rizkalla (1979) tarafından yapılan bir çalışmada N, N, N', N' - etilendiamintetra (metilenfosfonik) asit, müreksit ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$) indikatörü ile Cu, Co, Ni' in doğrudan tayininde titrant olarak kullanılmıştır. Ag, Hg, Zn ve siyanürün analizi için dolaylı, Ag (veya Hg) ve Cu (Co veya Ni) analizi için de hem doğrudan hem de dolaylı titrasyon metotları tavsiye edilmiştir. Çalışmada reaksiyonun stokiyometrisi, bazı metal iyonlarının girişimleri ve kompleksleşme reaksiyonuna pH'nın etkisi tartışılmıştır. Protonlanmış CuH_nL ($n= 1,2,3,4$) ve protonlanmamış CuL komplekslerinin denge

sabitleri ölçülmüştür. Bu metotla Cu için yaklaşık %100 geri kazanma verimi elde edilmiştir.

Nasir ve Christy (1980)' nin Cu^{2+} nin spektrofotometrik tayini için yaptıkları çalışma pH 12' de Cu^{2+} ile biüretin kararlı, suda çözünen pembe renkli kompleks oluşturmasına dayanır. Bu kompleksin 508 nm' de maksimum absorpsiyon yaptığı, metal / ligand mol oranının 1:6 olduğu ve 1-19 mmol Cu / L aralığında Beer kanununa uyduğu bulunmuştur. Geçiş metal iyonlarının pek çoğu bakır iyonlarıyla birlikte bulunduğu bu pH'da çökelek oluşturmaktadırlar. Metodun bakır filizlerindeki ve pirinçteki bakırın tayininde kullanılmasının uygun olacağı ileri sürülmüştür.

1981 yılında (Przyborowski ve Hopkala) yapılan bir çalışmada Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} gibi birkaç metal iyonu potansiyometrik titrasyon metodu ile ve titrant olarak difenilditiokarbamat çözeltisi kullanılarak kantitatif olarak tayin edilmiştir. Bazı bozucu iyonların önceden uzaklaştırılması durumunda metodun analitik amaçlarla kullanılacak kadar kesin olduğu söylenmektedir. Bakırın tayini sırasında ortamda tartarat ve sitratların bulunmaması gerektiği vurgulanmıştır. Alkali ve toprak alkali metallerinin tayine bozucu etki yapmadıkları, ancak Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Bi^{3+} iyonlarının analizden önce uzaklaştırılması gerektiği belirtilmiştir.

Cu^{2+} iyonu ile alifatik diaminler ve poliaminlerin tayini Selig tarafından yapılmıştır (1982). Çalışmada Cu-seçici indikatör elektrot ve tek temaslı referans elektrot kullanılarak Cu^{2+} ile aminlerin reaksiyonu potansiyometrik olarak araştırılmıştır. Genel olarak Cu^{2+} nin vicdiaminlerin veya diğer tuzların 2 molü ile, tetraaza bileşiklerinin Cu^{2+} ile eşmolar reaksiyona girdiği tespit edilmiştir. Hem vicdiaminler hem de onların tuzları amonyak varlığında titre edilebilmişlerdir. Amonyak varlığında bu bileşiklerin Cu^{2+} ile karakteristik pembe / mor renk oluşturdukları görülmüştür. İki metilen grubundan daha fazla metilen grubu bulunduran diaminler amonyak varlığında tayin edilememiş ve mavi renk oluşturmuşlardır. Dörtten fazla metilen grubu bulunduran diaminlerin Cu^{2+} ile 1 : 1 mol oranında reaksiyona girdikleri ve bunların da mavi renk oluşturdukları tespit edilmiştir.

Raoot ve diğerlerinin (1983) yaptığı bir çalışmada bakırın da bulunduğu metal iyonları EDTA ile kompleksleştirilmiş ve pH 5,5'da ksilenoloranj indikatörü yanında EDTA'nın

fazlası çinko çözeltisi ile titre edilmiştir. EDTA'ya eşdeğer bakır, tioglikolik asit veya merkaptopropiyonik asit ile seçici olarak açığa çıkmış ve oluşan EDTA tekrar çinko çözeltisi ile titre edilmiştir. Çalışmaya çoğu katyonların ve anyonların bozucu etki yapmadıkları, ancak Pd(II), Hg(II), Mn(II) ve Sn(IV)'ın bozucu etki yaptıkları belirtilmiştir.

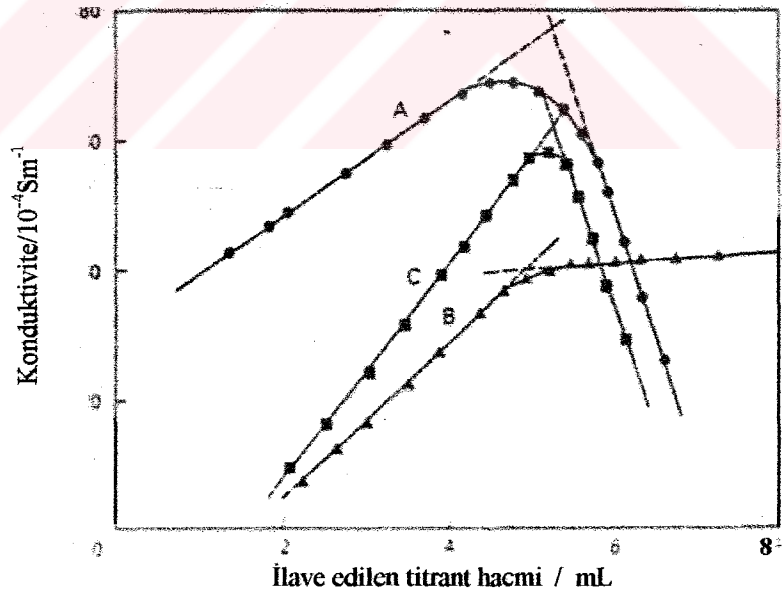
Luo (1983) tarafından yapılan bir çalışmada; alüminyum-demir bronzunda, mangan-kalay-kurşun pirinçlerinde ve bakır filizlerinde bulunan bakır, nitrilotris(metilenfosforik asit) (I) ile kompleksometrik olarak tayin edilmiştir. pH 5,3' te bakır, pek çok metalden ayırmaya gerek kalmaksızın indikatör olarak kromazural S kullanılarak % 0,40'dan daha küçük bir standart hata ile tayin edilmiştir. 10 mg Cu tayinine; 30 mg Mn, 25 mg Cd, 40 mg Ni, 2,5 mg Co, 0,33 mg Zn, 25 mg Pb, 40 mg Ca, 80 mg Mg, 8 mg Sb, 8 mg Bi, 80 mg As, 30 mg Mo, 160 mg NaH₂PO₄, 1000 mg NH₄F, 3500 mg NH₄NO₃, 2600 mg. K₂SO₄ ve 600 mg. NH₄Oac' ın bozucu etki yapmadığı gözlenmiştir. Ortamda 10 mL, % 10' luk NH₄F bulunduğunda ise 2,1 mg Fe, 5,4 mg Al, 25 mg Sn, 4 mg Ti, 5 mg W ve 4 mg Th' un bozucu etki yapmadığı söylenmektedir. % 88,94 Cu içeren alüminyum-demir bronzu örneğindeki Cu bu titrantla % 0,39 standart hata ile % 88,6 olarak bulunmuştur.

1984 yılında (Wang vd.) yapılan bir çalışmada Cu⁺² iyonları önce pH 4 – 8 aralığında difenilkarbazon (LH) ile az çözünen CuL₂ tuzu haline dönüştürülmüştür. Tartarik asit varlığında çökeleğin pH 8 dolaylarında pek çok başka iyondan etkilendiği görülmüştür. CuL₂ çökeleği süzülmüş, az miktarda HNO₃ – Me₂CO (1 : 9) çözeltisi ile çözülmüş ve çözeltinin pH' sı 4 – 7 aralığına ayarlandıktan sonra EDTA ile titre edilmiştir. 0,05 – 5 µg bakır içeren numunelerde uygun sonuçlar elde edilmiştir. Metodun alaşımlarda, çeliklerde, saf metallerde ve bakır filizlerindeki bakırın tayinine uygulanabileceği söylenmektedir.

Chen vd. (1985)'nin yaptıkları çalışma bakırın etilendiamintetrapropiyonik asit (EDTP) ile pH 4,5'ta kararlılık sabiti logK değeri 8 olan bir kompleks oluşturmasına dayanmaktadır. Bakır fotometrik olarak 640 nm'de EDTP ile dönüm noktası belirlenecek şekilde kompleksometrik olarak titre edilmiştir. Metodun duyarlı olduğu ve herhangi bir ön ayırma gerektirmediği iddia edilmektedir.

Trietilentetraamin ile filizlerdeki bakırın fotometrik tayini Song tarafından 1991 yılında yapılmıştır. Çeşitli demir filizlerinde ve bazı metallerdeki bakır; trietilentetraamin ile EDTA, tartarik asit ve KI varlığında pH 9,5' ta oluşan kompleksin 590 nm'de absorbansının ölçülmesiyle spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Kompleksin molar absorptivitesi 175 olarak bulunmuştur. Kompleksin 1 : 1 mol oranında olduğu ve 0 – 18 mg Cu / 50 mL aralığında Beer kanununa uyduğu bulunmuştur. Absorbansın sekiz hafta boyunca kararlı olduğu ve bu metotla elde edilen sonuçların, standart değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür

1991' de yapılan bir çalışmada (Sarkar) etanol – su karışımında salisilaldoksım kullanılarak Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Pd(II), Fe(III) ve Al(III) tayini için basit ve duyarlı konduktometrik bir metot verilmiştir. Çözücünün, titrasyon eğrisinin şekli üzerine etkisi ve deneysel verilerin istatistik incemesi bu metodun hem kesin hem de doğru bir metot olduğunu göstermiştir. Cu(II)'ın salisilaldoksım ile aşağıdaki reaksiyona göre oluşan konduktometrik titrasyonlarında keskin dönüm noktaları elde edilmiştir. Geri kazanma verimleri yaklaşık %100 olarak bulunmuştur.



Şekil 2.4. Bakır(II)'nin salisilaldoksım çözeltisi ile konduktometrik titrasyonu
A – Metalin sudaki çözeltisinin ligandın etanoldeki çözeltisi ile titrasyonu
B – Metalin etanoldeki çözeltisinin ligandın etanoldeki çözeltisi ile titrasyonu
C –Metalin etanol – su karışımındaki çözeltisinin ligandın etanol – su karışımındaki çözeltisi ile titrasyonu

1992 yılında (Ruiz ve diğerleri) yapılan bir çalışmada bazik çözeltide, thiaminin Cu(II) tarafından yükseltgenmesi ile fluoressan tiokrom'un elde edilmesi reaksiyonu, akış – enjeksiyon analizi ile tiamin tayinine adapte edilmiştir. 0,30 ve 6,02 µg/ mL arasında doğrusal kalibrasyon grafikleri, numune işleme hızı 50 numune / saat ve bağıl sapma % 0,53 olarak elde edilmiştir. Girişimlerin etkisinin araştırılması ve gerçek numunelerde yapılan analizler (ilaçlarda tiamin, cevher ve alaşımlarda bakır tayinleri), bu metodun hem tiamin hem de bakır tayinlerinde kullanılabilceğini göstermiştir.

Salisilaldehit ile sülfonamidler(sülfadiazin, sülfamerazin, sülfadimidin, sülfapiridin ve sülfametoksazol)' den oluşan Schiff bazlarının bakırın spektrofotometrik tayininde kullanıldığının gösterildiği bir çalışma 1994 yılında(abdel-Gawad ve al-Hamid) yapılmıştır.Bakırın kompleksometrik geri titrasyonu EDTA ile spektrofotometrik olarak da yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

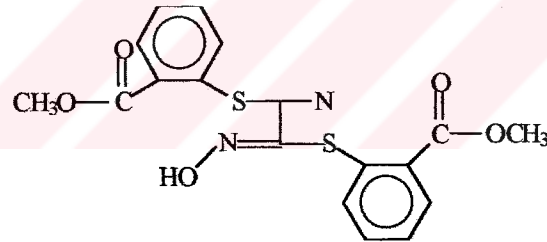
Huang ve Xie (1995)'nin yaptıkları çalışmada; bakır ve bazı metal iyonları pH 5,5 – 6 da EDTA ile kompleksleştirilerek, EDTA' nın fazlası ksilenoranj indikatörü yanında Zn²⁺ çözeltisi ile titre edilmiştir. Cu – EDTA kompleksindeki Cu(II) hidroksilamin hidroklorür ile Cu(I)' e indirgenip, KSCN ile Cu(I) çöktürülmüştür. Cu – EDTA kompleksinden açığa çıkan EDTA, Zn²⁺ çözeltisi ile titre edilmiştir.Bu metodun bakır tuzlarındaki bakırın tayinine uygulandığı ve sonuçların iyodometrinin sonuçlarıyla uyum içinde olduğu belirtilmiştir.

Kaplama çözeltilerindeki bakırın seçici kompleksometrik tayini Wang ve Li (1996) tarafından yapılmıştır. Metot, bakırın ve mevcut diğer metal iyonlarının EDTA ile kompleks oluşturmalarına ve sonra Cu – EDTA kompleksinin DL – sistein ile parçalanmasına dayanır. Açığa çıkan EDTA, Pb(II) standart çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonlarda ksilenoloranj – metiltimol mavisi – setilpiridinyumbromür karışımından oluşan bir indikatör kullanılmıştır. Titrasyonlardaki dönüm noktasının duyarlı ve elde edilen sonuçların doğru olduğu söylenmektedir. Çalışmada bazı metal iyonlarının bozucu etkileri de araştırılmıştır.

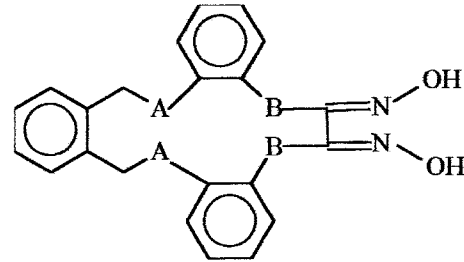
1996 yılında (Paama vd.) yapılan başka bir çalışmada süper iletken oksit olan YBa₂Cu₃O_{8-x}' in elementel bileşimi indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon (ICP - AES) ve kompleksometrik titrasyon metotları ile tayin edilmiştir. Numuneler seyreltik

HCl' de çözülmüş ve ölçümlerde Philips PU 7000 ICP – AES kullanılmıştır. Y , Ba ve Cu' dan gelen atom veya iyon emisyon hatları karşılaştırılmış, radyo frekans (RF) gücünün artırılmasıyla değişik spektral çizgilerin emisyon şiddetlerindeki etkileri incelenmiştir. RF gücü 0,8 – 1,2 kW arasında değiştirilerek emisyon çizgilerinin net şiddetlerindeki %'de değişim Cu(I) için 324,754 nm, Cu(II) için 224,700 nm, Ba(II) için 455,403 nm, Ba(II) için 493,409 nm, Y(II) için 371,030 nm ve Y(II) için 360,073 nm' de olduğu hesaplanmıştır. Ayrıca çalışmada Cu, Y, Ba kompleksometrik olarak tayin edilmiş, indikatör olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanılarak, farklı tampon ortamlarında çalışılmıştır. ICP – AES sonuçları ile kompleks oluşum titrasyonları ile ilgili sonuçları arasında istatistik olarak önemli sayılabilecek bir fark gözlenmediği ileri sürülmüştür.

Tüfekçi vd.'nin 1996 yılında yaptıkları çalışmada; Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının potansiyometrik titrasyon metodu ile kantitatif olarak tayini için, dikloro gliksim ile birleştirilen vic – dioksim içeren makrosiklikler kullanılmıştır. Potansiyometrik metot, susuz ortamda nötralizasyon titrasyonları kullanılarak uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan vic – dioksimlerin formülleri aşağıda verilmiştir.

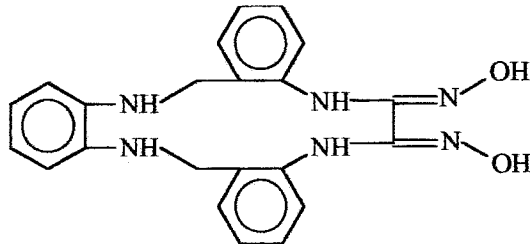


1-) S,S'-bis(2-karbometoksifenil)-ditiogliksim

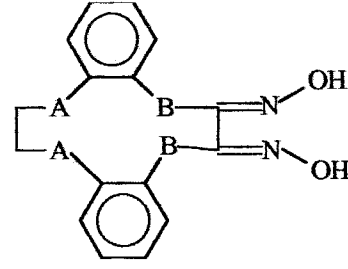


2-) 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hidroksiimi)-1,4-ditia-7,12diazosiklo-tetradekan
A : S , B : NH

3-) 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hidroksiimi)-1,4-diaza-7,12-ditiasiklo-tetradekan
A : NH , B : S



4-) 5,6:9,10:13,14-tribenzo-2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,8,11-tetraaza-siklotetradekan

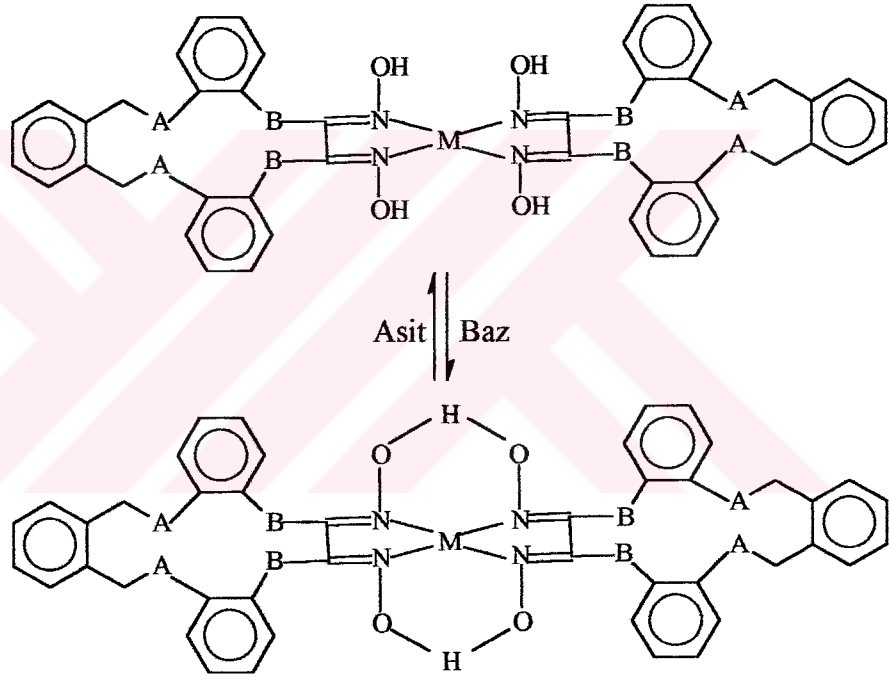


5-) dibenzo e,k -2,3-bis(hidroksiimino)-1,4-ditia-7,10-di-
-2,3,8,9-tetrahidro-siklododekan

A : NH , B : S

6-) dibenzo e,k -2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,7,10-tetratia-
2,3,8,9-tetrahidro-siklododekan

A = B : S



Çalışmada titrant olarak kullanılan CH_3ONa , benzoik asit ile ayarlanmış, Ni, Co, Cu stok çözeltileri, herbirinin 5 mL' si $2,5 \times 10^{-2}$ M, $1,67 \times 10^{-2}$ M, $1,25 \times 10^{-2}$ M metal iyonu içerecek şekilde hazırlanmıştır. Liganda 1: 2 oranında metal bağlanması için 25 mL metanol – ligand çözeltilisine 5 mL hacminde metal çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım, 0,01 M CH_3ONa standart çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon esnasında pH değerleri ve ilave edilen titrant hacmi düzenli olarak kaydedilmiştir. Dioksimlerle, Ni (II), Co(II) ve Cu(II)' nin 1: 2 metal – ligand oranında kompleks bileşikler oluşturduğu ve bu bileşiklerin düşük pH değerlerinde renkli çözeltiler şeklinde olduğu belirtilmiştir. Bu çözeltilerdeki düzenli bir pH artışının daha kararlı komplekslerin oluşumuna yol açtığı,

kompleksin kararlılığının da her bir mol oksim başına bir mol hidrojen iyonu çıkararak oksimler arasında hidrojen bağları oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada kullanılan ligandlar dört donör atomu olan bir siklik boşluk ve bir vic – dioksim grubu içermektedir. Sonuçta; metal iyonlarının, bu ligandlardaki makrosiklik boşluktan çok vic – dioksim grubuna bağlanma eğiliminde olduğu gözlenmiş, Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının kantitatif olarak tayin edilebildiği ileri sürülmüştür. Ligand – Cu(II)' nin metanol ortamındaki titrasyonuna ait sonuçlar, teorik miktarlar ve hata yüzdeleri Çizelge2. 5' de verilmiştir.

Çizelge 2. 5. Ligand – Cu(II)' ın metanol ortamındaki potansiyometrik titrasyonu

LİGAND	Titrant Hacmi (mL)	Standart çözeltideki miktar (mg)	Bulunan miktar (mg)	Bağlı hata (%)
I	16,80	5,29	5,33	0,77
I	25,25	7,94	8,01	0,88
I	12,50	3,97	3,97	0,00
II	16,70	5,29	5,30	0,18
II	25,00	7,94	7,94	0,00
II	12,50	3,97	3,97	0,00
III	16,85	5,29	5,34	0,92
III	25,20	7,94	8,00	0,76
III	12,50	3,97	3,97	0,00
IV	16,70	5,29	5,30	0,18
IV	25,20	7,94	8,00	0,76
IV	12,40	3,97	3,93	-1,02
V	16,50	5,29	5,24	-0,94
V	25,00	7,94	7,94	0,00
V	12,40	3,97	3,93	-1,02
VI	16,70	5,29	5,30	0,18
VI	25,00	7,94	7,94	0,00
VI	12,50	3,97	3,97	0,00

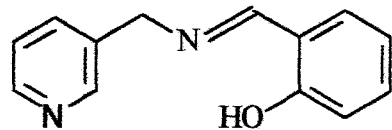
Xie ve Gratzl (1996) diffüzyonal mikrotitrasyon metoduyla, potansiyometrik eşdeğerlik noktası tayininde altın / civa amalgam mikro elektrodu kullanılarak EDTA ile milimolar ve makromolar çözeltilerde, 1 – 20 µL numunelerde kalsiyum, magnezyum, bakır ve çinko tayini yapmışlardır. Azot ile karıştırılan 20 µL'lik numunelerde tekrarlanabilirlik yaklaşık % 3 olarak bulunmuştur. Eser safsızlıklardan ileri gelen etkileri giderebilmek için tasarlanan indikatör elektrot 1 µL'lik numunelerde karıştırma yapılmaksızın denenmiş ve tekrarlanabilirliğin % 4 olduğu görülmüştür. 20 µL bakır, çinko ve

kalsiyum numuneleri ve 1µL bakır numuneleriyle geniş bir konsantrasyon aralığı için doğrusal kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. EDTA – metal komplekslerinin kararlılığının pH' ya bağlı olması nedeniyle, bakır düşük pH' lı ortamda magnezyum, kalsiyum ve diğer metaller yanında seçimli olarak tayin edilebilmiştir. pH' yı uygun şekilde ayarlayarak, musluk suyunun sertliği 20 µL lik numunelerde standart ekleme ve seyreltme tekniklerinin birarada kullanılmasıyla ölçülebilmektedir. Bu işlemler için geliştirilen düzenek son derece basit olmasına rağmen mikrolitrelik numunelerde metal iyonu tayini için pratik olduğu ileri sürülmüştür.

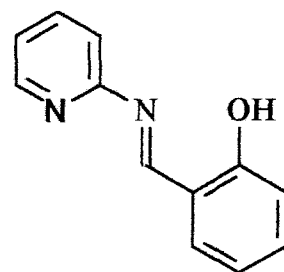
Murzina vd.' nin (1997) yaptıkları çalışmada, sülfür filizlerindeki bakırın potansiyometrik tayininde Cu – seçici kristalin membranlı kimyasal sensör kullanılmıştır. Doğrudan potansiyometrik metotla elde edilen sonuçlarla EDTA ve sodyumdietilkarbaminat ile elde edilen potansiyometrik titrasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Yongnion ve Yingliang (1997), metal iyonları karışımlarının tayininde kalibrasyonu çok değişkenli yeni bir kompleksometrik titrasyon metodu geliştirmiş ve doğrusal kompleksometrik titrasyon eşitliği türetmişlerdir. Çalışmada, potansiyometrik ölçümlerde indikatör elektrot olarak cıva film elektrot(MFE) ve referans elektrot olarak ta çift temaslı Ag / AgCl elektrot kullanılmıştır. Metal iyon karışımları EDTA ile titre edilerek, çok değişkenli kalibrasyon tekniğiyle klasik en küçük kareler ve kısmi en küçük kareler metotları kullanılarak seçilen potansiyellerdeki titrant hacmi kaydedilmiş, deneysel veriler toplanmıştır. Konsantrasyonları $1,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ den $1,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e kadar olan kurşun, bakır, çinko ve kobalttan ikili, üçlü ve dörtlü karışımları halinde yirmi adet sentetik numunenin analizinden kabul edilebilir sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir.

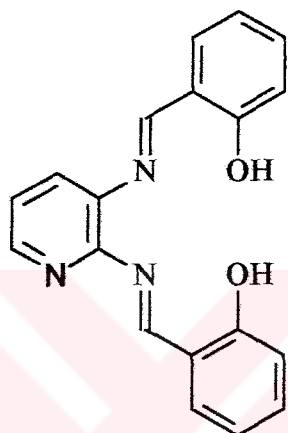
1997 yılında yapılan bir diğer çalışmada (Cimerman vd.) heteroaromatik Schiff bazlarının (bileşik I, II, III, IV, V, VI) analitik amaçlarla kullanılabilirliği araştırılmıştır.



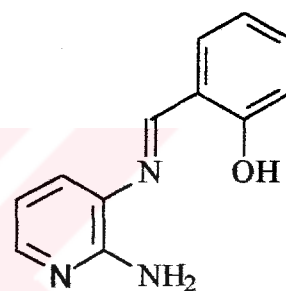
I
2-(3-piridilmetiliminometil)fenol



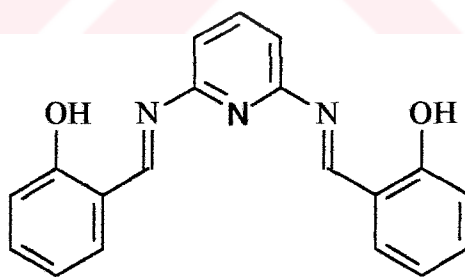
II
2-(2-piridiliminometil)fenol



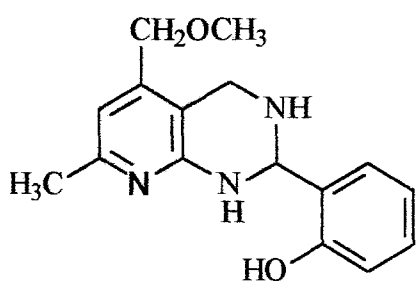
III
2-(2-amino-3-piridiliminometil)fenol



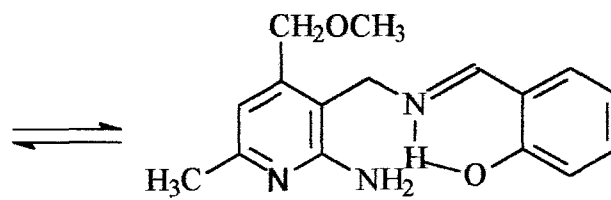
IV
N,N'-bis(salisiliden)-2,3-piridindiamin



V
N,N'-bis(salisiliden)-2,6-piridinamin



VI a
2-(2-amino-4-metoksimetil-6-metil-3-piridilmetiliminometil)fenol



VI b

Çalışmada, bakırın spektrofotometrik ve spektrofluorimetrik tayini için çözücü ekstraksiyonuna temel olan özellikler araştırılmıştır. Yapıları benzer olmasına rağmen sözkonusu Schiff bazları çözeltide farklı özellikler göstermiştir. II ve V no.lu bileşiklerin, çoğu çözücü içinde enolimino formunu tercih ettiği, I no.lu bileşik poliaçözücülerde kısmen ketoamin formunda, VI no.lu bileşiğin ise çoğu çözücüde siklik diammin ile enolimin formunun tautomerik karışımı halinde olduğu belirlenmiştir. Araştırılan tüm Schiff bazları, tüm geçiş metallerini kantitatif olarak kloroform fazına çekme yeteneği göstermişlerdir. Cu(II) için; IV no.lu bileşiğin pH 5 – 12 aralığında etkin bir ekstraktan olduğu, I ve VI no. lu bileşiklerin, pH 6 – 12 aralığında, II, III ve V no.lu bileşiklerin ise ancak alkali ortamda ve pH 9 civarında etkili oldukları gözlenmiştir. Cu(II)'nin ekstraksiyondan sonraki spektrofotometrik tayininin ise Cd(II) ve Pb(II)'ye göre çok daha duyarlı ve seçimli olduğu, en büyük duyarlılığın IV no.lu bileşik ile ($\epsilon_{430} = 2,1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$) gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu özelliğin iyi bilinen bakır reaktifleri ile karşılaştırıldığında daha uygun olduğu iddia edilmiştir. Schiff bazlarının fluoresansı, Cu(II), Mn(II), Fe(III), Ni(II) ve Cr(III) tarafından söndürüldüğünden, duyarlık ve seçicilik daha sonra spektrofluorimetrik işlemle iyileştirilmiştir. Diğer Cu(II) reaktiflerine göre bu bileşiklerin avantajları arasında hazırlanmalarının kolay olması ve denge ile ilgili detaylı bilginin varolması gösterilmiştir. Cu(II)'nin IV no.lu bileşik ile ekstraksiyonundan sonraki spektrofotometrik tayinine çeşitli iyonların etkileri Çizelge 2.6' da gösterilmiştir.

Çizelge 2. 6. Cu(II)'nin IV no.lu bileşik ile ekstraksiyonundan sonra spektrofotometrik tayinine çeşitli iyonların etkisi

Tolerans oranı [İyon] / [Cu(II)]	ANYONLAR	KATYONLAR
< 1	EDTA	Zn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Al(III)
10		Tl(I), V(IV), Sr(II), Ca(II), Mn(II)
100 1000	PO ₄ ³⁻ , C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ , F ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CH ₃ COO ⁻ , BO ₄ ³⁻ , SCN ⁻	Cd(II) Ba(II), Pb(II), Mg(II)

* Yüzde hata < %5

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. pH – İyonmetre ve Elektrotlar

Titrasyonlar sırasında hücrenin potansiyelini(EMK) ölçmek için Orion 420A model pH-iyonmetre kullanıldı. Potansiyel ölçümleri, 25°C’da Orion marka 9429 model bakır-iyon seçici elektrot ve Orion marka 90-02 model çift temaslı referans elektrot kullanılarak yapıldı. Çift temaslı referans elektroda iç-dolgu çözeltisi olarak Orion 900002, dış-dolgu çözeltisi olarak da Orion 900003 katalog numaralı çözeltiler dolduruldu. Bakır elektrot ve referans elektrot kullanılmadığı zaman el kitabında belirtildiği şekilde saklandı.

Titre edilen çözeltilerin pH’larını ayarlamak ve ölçmek için Ingold marka(10.402.3311) kombine cam-pH elektrodu kullanıldı. pH ölçümü için cihaz önceden çeşitli sulu tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandı.

3.1.2. Mikrodalga numune çözücü

Metodun doğruluğunu kontrol etmek amacı ile kullanılan standart referans materyalleri çözmek için Şekil 3.1’de görülen Milestone MLS-1200 Mega mikrodalga fırın kullanıldı.



Şekil 3.1. Milestone MLS-1200 Mega mikrodalga fırın

3.1.3. Magnetik karıştırıcı

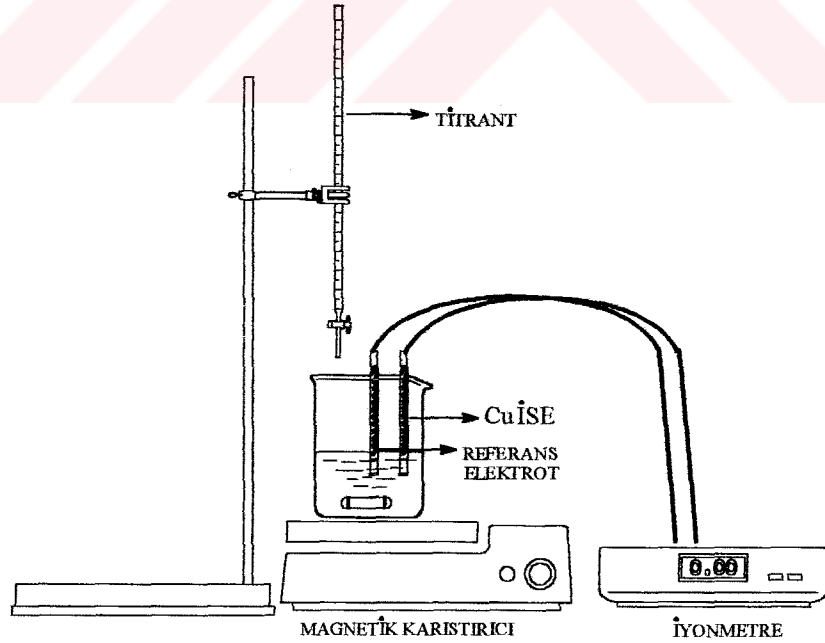
Titrasyonlarda, çözeltiyi iyi bir şekilde karıştırmak ve titrasyon reaksiyonunu hızlandırmak amacıyla magnetik karıştırıcı kullanıldı.

3.1.4. Deiyonize su sistemi

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan damıtılmış suyun deiyonize edilmesi için Elgestat-prima 2 ve Elgestat-maksima UF cihazları kullanıldı. Bu cihazlardan elde edilen suyun iletkenliği $2,5 \times 10^{-6}$ Siemens'dir.

3.2. Kullanılan Düzenek

Bakır iyon-seçici elektrot yardımıyla bakırın titrasyonunda, kullanılan titrasyon sistemi Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu sistemde 0,01 mL taksimatlı 1 mL'lik mikro büret kullanıldı. Titrasyon reaksiyonu 150 mL'lik beherde gerçekleştirildi. Potansiyel ölçümleri çözelti karıştırılırken potansiyellerin kararlı kaldığı durumda yapıldı.

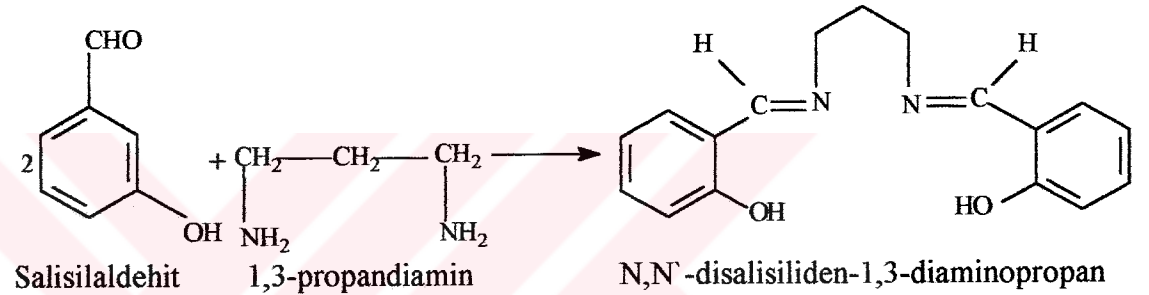


Şekil 3.2. Bakır(II)'nin titrasyonunda kullanılan titrasyon düzeneği

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

3.3.1. N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan

Bakır(II)'nin titrasyonunda titrant olarak kullanılan N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan, salisilaldehit ve 1,3-diaminopropanın kondensasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bu amaçla 2,47 g 1,3-propandiamin(75 g/mol)'in etanoldeki sıcak çözeltisi üzerine 8,13 g salisilaldehit(244 g/mol)'in etanoldeki sıcak çözeltisi damla damla, çözelti karıştırılarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan sarı renkli kristaller vakumda süzülerek, kurutuldu. Söz konusu Schiff bazının oluşum reaksiyonu aşağıda verilmiştir:



Sentezlenen Schiff bazının saflığı potansiyometrik titrasyon metodu ile kontrol edilmiş ve ayrıca elementel analiz yapılarak Kjeldahl metodu ile azot yüzdesi belirlenmiştir.

3.3.2. Su

Çözeltilerin hazırlanmasında ve titrasyonlarda Bölüm 3.1.4'de belirtilen sistemle elde edilen deiyonize su kullanıldı.

3.3.3. Etanol

N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan suda çözünmediğinden, bu Schiff bazından titrant hazırlamak için Tekel'den satın alınmış etil alkol CaO üzerinden iki defa damıtıldıktan sonra kullanıldı(Perrin 1992).

3.3.4. Standart bakır(II) çözeltisi

Çeşitli konsantrasyonlarda bakır(II) çözeltileri, Orion 942906 katalog numaralı 0,1 M'lık bakır(II)nitrat çözeltisi kullanılarak hazırlandı.

3.3.5. Amonyum asetat çözeltisi

Titre edilecek çözeltilerin pH'larını yaklaşık 7'ye ayarlamak için 5 M amonyum asetat çözeltisi hazırlandı ve uygun hacimlerde titrasyon ortamına ilave edildi.

3.3.6. Amonyak/amonyum klorür tamponu

Titre edilecek çözeltilerin pH'larını 9-10 arasında tutmak amacı ile amonyak bakımından 5 M olan tampon çözelti hazırlandı ve uygun miktarlarda ortama ilave edildi.

3.3.7. İŞA çözeltisi

Titrasyon ortamının iyonik şiddetini ayarlamak için 5 M NaNO₃ çözeltisi hazırlandı ve ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde titrasyon hücresine ilave edildi.

3.3.8. Schiff bazı çözeltisi

Bölüm 3.3.1'de anlatıldığı şekilde hazırlanan N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan'ın uygun miktarı saflaştırılmış etanolde çözülerek 0,02 M'lık stok çözelti hazırlandı ve titrant olarak kullanıldı. Titre edilecek çözeltideki bakır(II) konsantrasyonu azaldıkça stok titrant çözeltisi etanol ile seyreltilerek istenen konsantrasyonda titrant hazırlandı.

3.3.9. EDTA çözeltisi

Etilendiamintetraasetik asitin disodyum tuzu 80°C'da kurutuldu ve uygun miktarı deiyonize suda çözülerek, 0,02 M'lık çözelti hazırlandı(Skoog vd 1996).

3.3.10. Metal iyonu çözeltileri

Bakır(II)'nin; N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan'ın etanoldeki çözeltisi ile titrasyonuna kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II), kobalt(II), çinko(II), mangan(II), stronsiyum(II), baryum(II), magnezyum(II), kalsiyum(II), krom(III), demir(II) ve alüminyum(III) iyonlarının etkilerini incelemek amacıyla bu iyonların Çizelge 3.2'de verilen tuzları kullanılarak 0,25 M'lık sulu çözeltileri hazırlandı.

3.3.11. Standart referans maddeler

Önerilen titrasyon metodunun çeşitli numunelere uygulanabilirliğinin ve metodun doğruluğunun araştırılması amacı ile Dr. Hoefner's Substanz firmasından temin edilen Aluminium Bronze VI, Messing XXI, Messing XVIII standart referans maddeleri kullanıldı. Bu maddelerin bileşimi Çizelge 3.1'de verilmiştir. Söz konusu standart referans maddelerden alınan belirli miktardaki numuneler nitrik asit kullanılarak Bölüm 3.1.2'de belirtilen mikrodalga fırında çözüldü. Çözelti sodyum hidroksit ile nötralleştirildi ve ölçülü balonda belirli hacme seyreltildi.

Çizelge 3.1. Kullanılan standart referans maddeler

KULLANILAN STANDART	
ADI	BİLEŞİMİ, %
Messing XXI	Cu 85,56
	Pb 0,02
	Sn 0,02
	Fe 0,01
	Zn 14,39
Aluminium Bronze VI	Cu 80,17
	Al 8,84
	Ni 5,01
	Fe 3,94
	Mn 1,99
Messing XVIII	Cu 60,71
	Pb 0,11
	Sn 0,02
	Fe 0,01
	Zn 39,15

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma, katalog numaraları ve saflık dereceleri Çizelge 3.2’de toplu halde verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

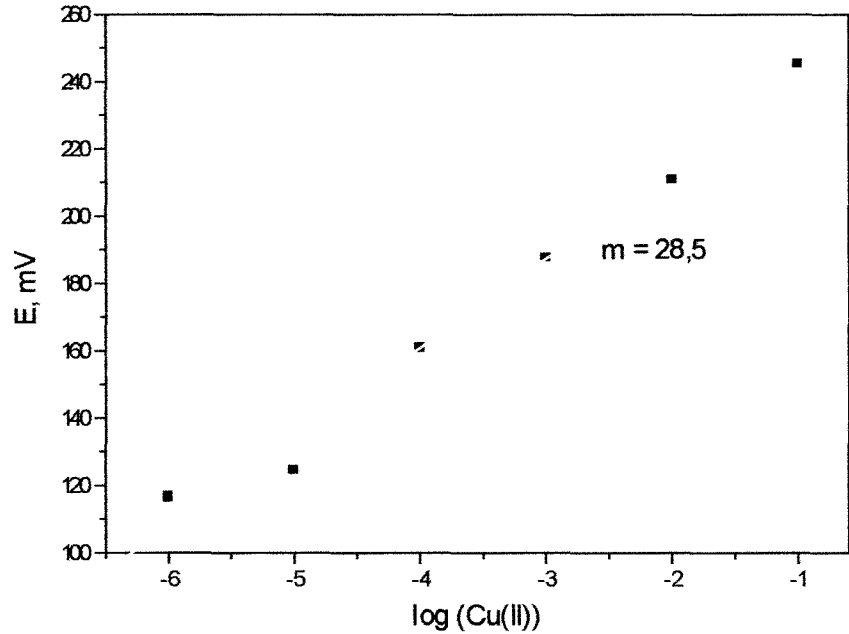
MADDE	FİRMA	KATALOG NO.	MOLEKÜL AĞIRLIĞI	SAFLIK DERECESESİ
Salisilaldehit (2-hydroxybenzaldehit)	Merck	800640	122,12 g / mol	%99
1,3 diaminopropan (Propilendiamin)	Merck	808272	74,13 g / mol	%99
Na ₂ EDTA (Titrplex III)	Merck	108418	372,24 g / mol	%99
HNO ₃	Merck	100452	63,01 g / mol	%65
NaOH	Merck	106495	40,00 g / mol	%99
NaNO ₃	Merck	106535	84,99 g / mol	%99
NH ₃	Merck	105426	17,03 g / mol	%32
NH ₄ CH ₃ COO	Merck	101115	77,08 g / mol	%96
NH ₄ Cl	Merck	101142	53,46 g / mol	% 99,5
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	102019	308,47 g / mol	% 99
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	106721	290,81 g / mol	% 99
Pb(NO ₃) ₂	Merck	107398	331,21 g / mol	% 99,5
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	102536	291,04 g / mol	% 99
ZnSO ₄ .H ₂ O	Merck	108882	179,45 g / mol	% 99 – 100,5
MnSO ₄ .H ₂ O	Merck	105963	169,02 g / mol	% 99 – 101
FeSO ₄ .7H ₂ O	Merck	103965	278,02 g / mol	%99,5
Sr(NO ₃) ₂	Merck	107872	211,63 g / mol	% 99
Ba(NO ₃) ₂	Merck	101729	261,32 g / mol	% 99
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck	105853	256,41 g / mol	% 99
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Merck	102121	236,15 g / mol	% 99 – 103
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	102481	400,15 g / mol	% 98
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Merck	101102	666,42 g / mol	% 99,03

4. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan(Schiff bazı)'ın bakır(II)'nin tayininde titrant olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bu amaçla sulu ortamda standart bakır(II) çözeltileri, etanolde hazırlanmış Schiff bazı çözeltisi ile bakır(II)-İSE eşliğinde potansiyometrik olarak titre edildi. Daha sonra bakır(II)'nin titrasyonuna ortamda bulunan çeşitli katyonların bozucu etki yapıp yapmadıkları incelendi. Metodun doğruluğunu kontrol etmek için aynı titrasyonlar EDTA ile de tekrarlandı ve seçilen titrantla standart referans maddelerdeki bakır(II) tayin edildi. Çalışma ile ilgili deneyler aşağıda verilmiştir.

4.1. Bakır(II)-İyon Seçici Elektrodun Performansının Kontrolü

Çalışmada titrasyonlara başlamadan önce bakır(II)-iyon seçici elektrodun iyi bir şekilde çalışıp çalışmadığı kontrol edildi. Bu amaçla 10^{-1} - 10^{-6} M aralığında bir seri standart bakır(II) çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltilerin potansiyelleri bakır(II)-iyon seçici elektrot/çift temaslı referans elektrot sistemi ile ölçüldü. Ölçülen potansiyeller bakır(II) konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiğe geçirildi ve elde edilen eğrilerin eğimleri belirlendi(Şekil 4.1). Hesaplanan eğim, elektrodun potansiyelinin iyi olduğunu gösterdi.



Şekil 4.1. Bakır(II)-iyon seçici elektrodun potansiyelinin bakır(II) konsantrasyonu ile değişimi

4.2. Bakır(II)'nin Schiff Bazı ile Titrasyonu

Bölüm 3.3.4'de belirtilen standart bakır(II) çözeltisinden uygun miktarlarda alınarak bakır(II) bakımından $1,0 \times 10^{-3}$ M olan çözeltiler hazırlandı. Bu titrasyon çözeltilerinin sodyum nitrat ile iyonik şiddetleri ve amonyum asetat ile pH'ları ayarlandı. Çözeltilerde sodyum nitrat ve amonyum asetatın analitik konsantrasyonu 0,1 M yapıldı. Titre edilen çözeltilerin pH'ları kombine cam-pH elektrodu yardımı ile ölçüldü. Böyle bir çözeltiden alınan 50,0 mL'lik kısım Şekil 3.2'de gösterilen 150 mL'lik behere kondu ve içine bakır(II)-iyon seçici elektrot ve çift temaslı referans elektrot daldırılarak Bölüm 3.3.8'de anlatıldığı gibi hazırlanan N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan'ın alkollü çözeltisi ile titre edildi. Her titrant ilavesinden sonra çözelti bir magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak potansiyellerin kararlı hale gelmesi için beklendi ve potansiyeller kaydedildi. Ölçülen potansiyeller Schiff bazı hacmine karşı grafiğe geçirildi ve keskin dönüm noktası veren titrasyon eğrileri elde edildi. Şekil 4.2a'da böyle bir titrasyona ait titrasyon eğrisi görülmektedir.

Ortamın pH'sı amonyak/amonyum klorür tamponu ile ayarlanarak da bakır(II) çözeltileri hazırlandı ve yukarıda anlatıldığı şekilde Schiff bazı ile titre edildi. Bu tip bir titrasyon eğrisi Şekil 4.2b'de verilmektedir.

Bakır(II) konsantrasyonunun titrasyon eğrilerindeki dönüm noktasının keskinliğine etkisi ve bu titrant ile tayin edilebilecek en düşük bakır(II) konsantrasyonunu belirlemek amacıyla bakır(II) bakımından $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-6}$ M olan çözeltiler diğer şartlar değiştirilmeksizin (pH ve iyonik şiddet) Schiff bazının uygun konsantrasyonlardaki alkollü çözeltileri ile titre edildi. Titrasyonlar hem amonyum asetatlı hem de amonyak/amonyum klorürlü ortamda en az beşer defa tekrarlandı.

Bütün titrasyonlarda elde edilen titrasyon eğrilerinin ikinci türev eğrilerinden yararlanarak dönüm noktasındaki titrant hacmi belirlendi ve reaksiyonun stokiyometrisinden yararlanarak ortama ilave edilen bakırın ne kadarının geri kazanıldı-

ğı tespit edildi.

Yukarıda belirtilen titrasyonların hepsinde, bakır(II) ile Schiff bazı arasında oluşan kompleks suda çözünmediğinden, ortama Schiff bazı ilave edildiğinde ortamda sarımsı-yeşil bir çökelek oluştuğu gözlemlendi.

4.3. Bakır(II)'nin EDTA ile Titrasyonu

Bölüm 4.2'de anlatılan titrasyonların her biri titrant olarak etilendiamintetraasetik asit'in disodyum tuzunun sulu çözeltisi kullanılarak en az beş defa yapıldı. EDTA ile amonyum asetat ve amonyak/amonyum klorür ortamındaki titrasyona ait bir örnek Şekil 4.3'de verilmiştir. Bu titrasyon eğrilerinin ikinci türevinden yararlanarak dönüm noktalarındaki EDTA sarfıyatı belirlenerek EDTA ile bakır(II) arasındaki kompleks oluşum reaksiyonundan, ortamda bulunan bakır(II)'nin geri kazanılma verimi hesaplandı.

4.4. Çeşitli Katyonların Varlığında Bakır(II)'nin Schiff Bazı ile Titrasyonu

Bakır(II)'nin Schiff bazı ile titrasyonuna çeşitli katyonların bozucu etki yapıp, yapmadıklarını araştırmak için, bakır(II) ile kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II), kobalt (II), çinko(II), mangan(II), stronsiyum(II), baryum(II), magnezyum(II), kalsiyum(II), demir(II), krom(III) ve alüminyum(III)'ün ikili karışımları, amonyum asetatlı ortamda bakır(II) / metal iyonu oranı 1 : 1; 1 : 10 ve 1 : 50 olacak şekilde ayarlanarak Schiff bazı ile titre edildi. Titrasyon ortamı Bölüm 4.2'deki ile aynı tutuldu. Her bir titrasyonda bakır(II) konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-3}$ M'a ayarlandı. Bütün titrasyon eğrileri çizilerek dönüm noktasındaki Schiff bazı hacminden bakır(II)'nin geri kazanılma oranı hesaplandı. Çizelge 4.1'de bozucu etkisi incelenen katyonlar ve bunların bakır(II)'ye mol oranları verilmektedir.

Çizelge 4.1. Bakır(II)'nin Schiff bazı ve EDTA ile titrasyonunda bozucu etkisi incelenen katyonlar ve mol oranları

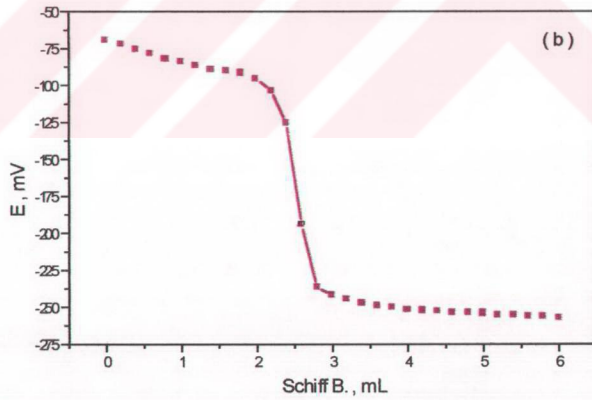
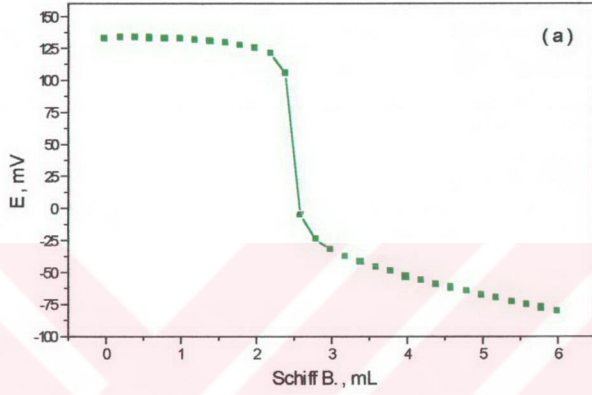
KATYON	Cu ⁺² / M ^{tn} ORANLARI		
Cd ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Ni ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Pb ²⁺	1 / 1	1 / 10	-----
Co ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Zn ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Mn ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Sr ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Ba ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Mg ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Ca ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Fe ²⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Cr ³⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50
Al ³⁺	1 / 1	1 / 10	1 / 50

4.5. Çeşitli Katyonların Varlığında Bakır(II)'nin EDTA ile Titrasyonu

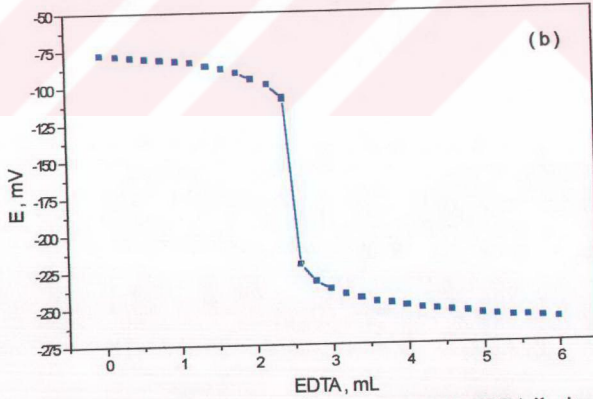
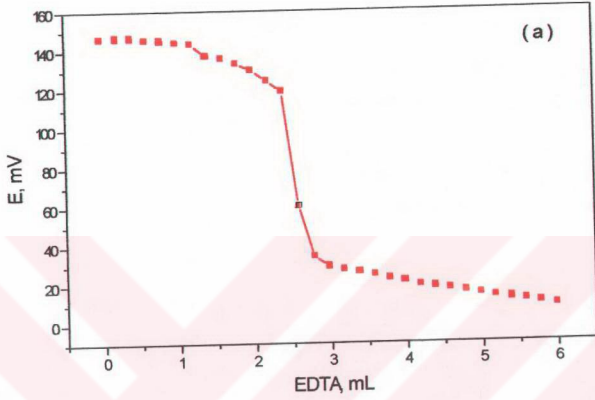
Bakır(II)'nin Schiff bazı ile titrasyonuna etkileri incelenen katyonlarla yapılan titrasyonlar; karşılaştırmak amacıyla Bölüm 4.4'deki şartlar aynı tutulmak kaydıyla EDTA ile de tekrarlandı. Dönüm noktasındaki EDTA sarfiyatlarından bakırın geri kazanılma oranı hesaplandı. Birbirine karşılık gelen titrasyonlardan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

4.6. Standart Referans Maddelerde Bakır(II) Tayini

Önerilen titrasyon metodunun doğruluğunu belirlemek amacıyla Çizelge 3.1'de bileşimi verilen standart referans maddeler; Messing XXI, Aluminium Bronze VI ve Messing XVIII'in bakır içeriği hem Schiff bazı hem de EDTA ile titre edilerek tayin edildi.



Şekil 4.2. Bakır(II)'nin $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisinin Schiff bazı ile titrasyonu
 (a) Amonyum asetat ortamında
 (b) Amonyak/amonyum klorür ortamında



Şekil 4.3. Bakır(II)'nin $1,0 \times 10^{-3} M$ 'lık çözeltisinin EDTA ile titrasyonu
 (a) Amonyum asetat ortamında
 (b) Amonyak/amonyum klorür ortamında

4.6.1. Standart referans maddelerin çözünürleştirilmesi

Messing XXI, Aluminium Bronze VI ve Messing XVIII'den sırasıyla 0,10211 g, 0,09827 g ve 0,13069 g tartılarak mikrodalga numune çözücünün numune kabına kondu ve her biri üzerine 5'er mL nitrik asit ilave edildi. Mikrodalga fırına yerleştirilen kaplar içindeki numuneler Çizelge 4.2'de verilen mikrodalga yakma programı kullanılarak çözünürleştirildi. Çözünmüş olan numunelerin her biri ölçülü balonlara alındı ve çözeltiler sodyum hidroksitle nötrleştirilerek, hacimleri 250 mL'ye tamamlandı.

Çizelge 4.2. Standart referans numunelerin çözünürleştirilmesinde kullanılan mikrodalga yakma programı

Aşama	Zaman (dakika)	Güç (W)
1	2	250
2	2	0
3	6	250
4	5	400
5	2	0
6	5	500

4.6.2. Standart referans maddelerdeki bakır tayini

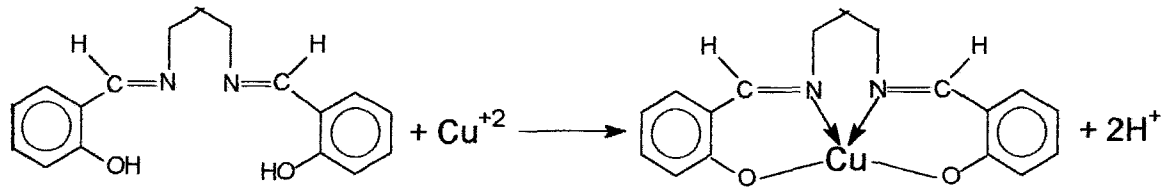
Bölüm 4.6.1'de anlatıldığı şekilde çözünürleştirilen standart referans maddelerin çözeltilerinden uygun hacimlerde alınarak bakır(II) bakımından $1,0 \times 10^{-3}$ M olan çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin iyonik şiddeti sodyum nitrat bakımından 0,1 M olacak şekilde ayarlandı ve pH amonyum asetat ile yaklaşık 7'ye ayarlanarak hem Schiff bazı hem de EDTA ile hazırlanan çözeltiler titre edildi. Titrasyon eğrileri çizildi ve ikinci türev eğrilerinden yararlanılarak dönüm noktalarındaki titrant hacimleri hesaplandı. Bu titrant sarfiyatlarından yararlanarak standart referans maddelerin her birindeki bakır yüzdeleri bulundu. Titrasyonların tümü 5'er defa tekrarlandı.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, bakır(II)'nin titrimetrik tayininde kullanılabilecek yeni bir titrant araştırıldı. N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan adlı Schiff bazının bu amaçla kullanılıp kullanılmayacağı incelendi. Dönüm noktasının potansiyometrik olarak belirlenmesinde bakır(II) iyon-seçici elektrot / çift temaslı referans elektrot sistemi kullanıldı. Önerilen metodun doğruluğunu kontrol etmek için bakır(II) nin titrimetrik tayininde standart metot olarak kabul edilen ve EDTA'nın titrant olarak kullanıldığı titrimetrik metotla titrasyonlar tekrarlandı. Ayrıca standart referans maddeler kullanılarak da metodun, hem doğruluğu hem de çeşitli alaşımlara uygulanabilirliği araştırıldı. Son olarak bakır(II)'nin titrimetrik tayinine çeşitli kasyonların etkileri tartışıldı. Bölüm 4'de anlatılan titrimetrik tayinlerden elde edilen sonuçlar ve bunlarla ilgili tartışmalar bu bölümde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

5.1. Bakır(II)'nin Schiff Bazı ile Titrasyonundan Elde Edilen Sonuçlar

Çalışmada, titrant olarak kullanılan N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan(Schiff bazı) ile bakır(II)'nin hangi stokiyometride reaksiyona girdiğini belirlemek amacıyla Bölüm 3.3.4'de belirtilen standart bakır(II) çözeltisi kullanılarak, yapılan titrasyonlardan yararlanıldı. Titrasyon eğrilerinin ikinci türevleri yardımı ile belirlenen dönüm noktalarındaki Schiff bazı sarfiyatı, bakır(II) ile Schiff bazı arasında 1 : 1 mol oranı stokiyometrisinde kantitatif bir reaksiyonun meydana geldiğini gösterdi. Söz konusu reaksiyonun aşağıdaki gibi olduğu düşünüldü:



Schiff bazı – bakır(II) kompleksinin katı haldeki yapısının X-ışınları tek kristal analizleri düşünülen yapıyı desteklemektedir (Drew vd 1985).

Ard arda yapılan çok sayıda yapılan titrasyonlardan elde edilen sonuçlar, bu reaksiyonun tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğunu gösterdi.

Çalışmada bakır(II) çözeltileri deiyonize suda, Schiff bazı çözeltileri ise etanolde hazırlandı. Bakır(II), Schiff bazı ile titre edilirken oluşan kompleks sulu ortamda çözünmediği için titrasyon ortamında Schiff bazı ilavesi ile sarımsı-yeşil bir çökelek oluştu. Bakır(II) çözeltisi hacimca %50 etanol içeren ortamda hazırlandığında ise, oluşan kompleksin bu ortamdaki çözünürlüğünün fazla olması nedeniyle, titrasyon süresince ortamda çökelek oluşmadı. %50 etanollü ortamda elde edilen sonuçlar da bakır(II)-Schiff bazı reaksiyonunun stokiyometrisinin 1 : 1 olduğunu gösterdi. Ancak, bakır(II) iyonlarının genellikle sulu çözeltilerde bulunacağı ve numune hazırlamanın daha kolay olacağı düşünülerek, titrasyonlarda kullanılan çözeltiler su ortamında hazırlandı.

İyon-seçici elektrotlarla sabit iyonik şiddetli ortamlarda çalışılması gerektiği için, ortamın iyonik şiddeti sodyum nitrat ile ayarlandı ve titre edilen çözeltilerdeki sodyum nitrat konsantrasyonu 0,1 M'da sabit tutuldu.

Schiff bazları ile bakır(II) arasında kompleks oluşum reaksiyonları genellikle nötral veya bazik ortamlarda kantitatif olmaktadır. Üzerinde çalışılan N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan molekülünde bulunan -OH gruplarındaki protonlar ile bakır(II)'nin yer değiştirerek kompleks oluşabilmesi için söz konusu protonların molekülden kolayca ayrılması gerekir. Protonların ayrılması asidik ortamda oldukça güç olmaktadır. Bu nedenle çalışmada, titrasyon çözeltilerinin pH'ları amonyum asetat tamponu kullanılarak yaklaşık 7 civarında tutuldu. Aynı bir seri deneyde ise titrasyon çözeltilerinin pH'ları amonyak / amonyum klorür tamponu ile 9 civarına ayarlandı. Çok bazik ortamda çalışmak, bakır(II)'nin hidroliz olması nedeniyle mümkün olmadı.

Schiff bazı kullanılarak titre edilebilecek en düşük bakır(II) konsantrasyonunu belirlemek amacıyla $1,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-6}$ M bakır iyonu içeren çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltiler 0,1 M sodyum nitratlı olacak şekilde hem amonyum asetatlı hem de amonyak / amonyum klorürlü ortamda titre edildi. Amonyum

Çizelge 5.1. Çeşitli konsantrasyonlardaki bakır(II) çözeltilerinin amonyum asetatlı ortamda Schiff bazı ile titrasyonundan elde edilen sonuçlar

Deney Sayısı	NH ₃ / NH ₄ Cl ortamında		NH ₄ CH ₃ COO ortamında					
	1,0×10 ⁻³ M Cu		1,0×10 ⁻³ M Cu		1,0×10 ⁻⁴ M Cu		1,0×10 ⁻⁵ M Cu	
	μ (mg)	x _i (mg)	μ (mg)	x _i (mg)	μ (mg)	x _i (mg)	μ (mg)	x _i (mg)
1	3,18	3,27	3,18	3,33	0,318	0,319	0,0318	0,0328
2	3,18	3,33	3,18	3,27	0,318	0,315	0,0318	0,0322
3	3,18	3,28	3,18	3,23	0,318	0,319	0,0318	0,0353
4	3,18	3,22	3,18	3,26	0,318	0,318	0,0318	0,0347
5	3,18	3,24	3,18	3,24	0,318	0,308	0,0318	0,0340
		$\bar{x} = 3,27$ $s = 0,05$		$\bar{x} = 3,27$ $s = 0,05$		$\bar{x} = 0,316$ $s = 0,005$		$\bar{x} = 0,0338$ $s = 0,0050$
		$t.s / \sqrt{N} = 0,10$ %99 G. S.'de		$t.s / \sqrt{N} = 0,10$ %99 G. S.'de		$t.s / \sqrt{N} = 0,006$ % 95 G. S.'de		$t.s / \sqrt{N} = 0,0062$ %95 G. S.'de

NH₄CH₃COO ortamında

1,0×10⁻³ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

1,0×10⁻³ M bakır(II) içeren çözeltilerde gerçek değer $\mu = 3,18$ 'dir. Çizelge 5.1'deki değerlerden yararlanılarak $\bar{x} = 3,27$ olarak bulundu. Buna göre $\bar{x} - \mu = 0,09$ olarak hesaplandı. Standart sapma,

$$s = \sqrt{[\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N] / (N - 1)} \quad (1)$$

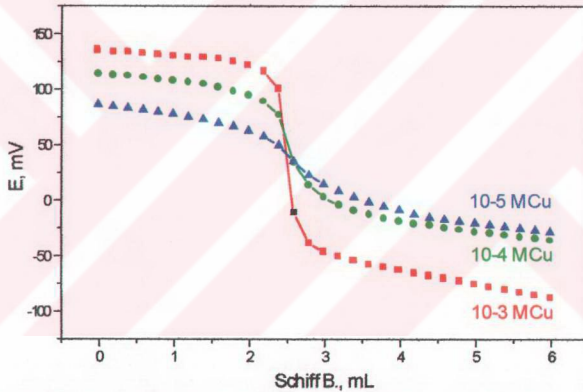
eşitliğinden aşağıdaki şekilde bulundu :

$$\sum x_i = 16,33 \quad , \quad \sum x_i^2 = 53,34 \quad , \quad (\sum x_i)^2 / N = 53,33 \quad ,$$

$$s = \sqrt{(53,34 - 53,33) / 4} = 0,05$$

%99 güven seviyesinde ve serbestlik derecesi 4'de $t = 4,60$ 'dır. Standart sapma ve t değerinden yararlanılarak;

asetatlı ortamda elde edilen titrasyon eğrileri Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekilde $1,0 \times 10^{-6}$ M’lık bakır çözeltisine ait eğri verilmemiştir. Çünkü bu titrasyonda herhangi bir dönüm noktası elde etmek mümkün olamadı. Şekil 5.1 incelendiğinde $1,0 \times 10^{-5}$ M bakır(II) içeren çözeltilere ait titrasyon eğrisinin dönüm noktasının pek belirgin olmadığı görülmektedir. Ancak ikinci türev eğrisinden elde edilen dönüm noktasındaki Schiff bazı sarfiyatları, bu konsantrasyonlarda da bakır(II)’nin söz konusu titrant ile kantitatif sonuç verecek şekilde titre edilebileceğini gösterdi. Sonuç olarak, N,N’-disalisiliden-1,3-diaminopropan ile $1,0 \times 10^{-5}$ M bakır(II) içeren çözeltilerde bakır tayini yapılabileceği söylenebilir yani önerilen titrasyon metodunda bakır(II)’nin tayin edilebileceği en düşük konsantrasyon yaklaşık $1,0 \times 10^{-5}$ ’dir.



Şekil 5.1. Çeşitli konsantrasyonlarda bakır(II)’nin amonyum asetatlı ortamda Schiff bazı ile titrasyonu

Çizelge 5.1’de 50,0 mL’lik $1,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-5}$ M bakır(II) içeren çözeltilerin Schiff bazı ile amonyum asetatlı ortamdaki beş titrasyonundan elde edilen sonuçlar verilmektedir.

Aşağıdaki verilerden yararlanılarak, deneysel olarak bulunan ortalama değer (\bar{x}) ile gerçek değer (μ) karşılaştırıldı ve metotta bir sapmanın olup, olmadığı araştırıldı. Her bir bakır(II) çözeltisi için aşağıdaki hesaplar yapıldı ve Çizelge 5.1’de verilen μ değerleri, standart çözeltilerdeki bakır miktarı olarak alındı.

$$t.s / \sqrt{N} = (4,60 \times 0,05) / \sqrt{5} = 0,10$$

olarak bulunur.

$$\bar{x} - \mu < t.s / \sqrt{N} \quad (2)$$

0,09 < 0,10 olduğundan, amonyum asetatlı ortamda bakır(II)'nin Schiff bazı ile titrasyonuna ait önerilen analiz metodunda %99 güven seviyesinde sistematik bir hatanın olmadığı söylenebilir.

1,0×10⁻⁴ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

1,0×10⁻⁴ M bakır(II) içeren çözeltilerde gerçek değer $\mu = 0,318$ 'dir. Çizelge 5.1'deki değerlerden yararlanılarak $\bar{x} = 0,316$ olarak bulundu. Buna göre $\bar{x} - \mu = 0,02$ olarak hesaplandı. Eşitlik (1)'den standart sapma aşağıdaki gibi bulundu:

$$\sum x_i = 1,579 \quad , \quad \sum x_i^2 = 0,4988 \quad , \quad (\sum x_i)^2 / N = 0,4987 \quad ,$$

$$s = \sqrt{(0,4988 - 0,4987) / 4} = 0,005' \text{ dir.}$$

%99 ve %95 güven seviyelerinde ve serbestlik derecesi 4'de t değerleri sırasıyla 4,60 ve 2,78'dir. Standart sapma ve t değerlerinden:

%99 güven seviyesi için

$$t.s / \sqrt{N} = (4,60 \times 0,005) / \sqrt{5} = 0,010$$

%95 güven seviyesi için

$$t.s / \sqrt{N} = (2,78 \times 0,005) / \sqrt{5} = 0,006$$

olarak bulunur. Her iki güven seviyesinde de $\bar{x} - \mu < t.s / \sqrt{N}$ olduğundan amonyum asetatlı ortamda 1,0×10⁻⁴ M bakır(II) içeren çözeltilerin Schiff bazı ile titrasyonuna ait önerilen analiz metodunda %95 güven seviyesinde sistematik bir hata olmadığı söylenebilir.

1,0×10⁻⁵ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

1,0×10⁻⁵ M bakır(II) içeren çözeltilerde gerçek değer $\mu = 0,0318$ 'dir. Çizelge 5.1'deki değerlerden yararlanılarak $\bar{x} = 0,0338$ olarak bulundu. Buna göre $\bar{x} - \mu = 0,0020$ olarak hesaplandı. Eşitlik (1)'den standart sapma aşağıdaki gibi bulundu:

$$\sum x_i = 0,1690 \quad , \quad \sum x_i^2 = 0,0058 \quad , \quad (\sum x_i)^2 / N = 0,0057 \quad ,$$

$$s = \sqrt{(0,0058 - 0,0057) / 4} = 0,005 \text{ dir.}$$

%99 güven seviyesi için

$$t.s / \sqrt{N} = (4,60 \times 0,005) / \sqrt{5} = 0,0103$$

%95 güven seviyesi için

$$t.s / \sqrt{N} = (2,78 \times 0,005) / \sqrt{5} = 0,0062$$

olarak bulunur. Her iki güven seviyesinde de $\bar{x} - \mu < t.s / \sqrt{N}$ olduğundan amonyum asetatlı ortamda 1,0×10⁻⁵ M bakır(II) içeren çözeltilerin Schiff bazı ile titrasyonuna ait önerilen analiz metodunda %95 güven seviyesinde sistematik bir hata olmadığı söylenebilir.

NH₃ / NH₄Cl ortamında

Amonyak / amonyum klorürlü ortamda sadece 1,0×10⁻³M bakır(II) iyonu içeren çözeltiler Schiff bazı ile titre edildi. 1,0×10⁻³M konsantrasyonu için gerçek değer 3,18'dir. Çizelge 5.1'deki değerlerden yararlanılarak $\bar{x} = 3,27$ olarak bulundu. Buna göre $\bar{x} - \mu = 0,09$ olarak hesaplandı.

$$\sum x_i = 16,34 \quad , \quad \sum x_i^2 = 53,41 \quad , \quad (\sum x_i)^2 / N = 53,40 \quad ,$$

$$s = \sqrt{(53,41 - 53,40) / 4} = 0,05$$

Çizelge 5.2’de 50,0 mL’lik $1,0 \times 10^{-3}$ M; $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-5}$ M bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin EDTA ile amonyum asetatlı ve amonyak / amonyum klorürlü ortamda beşer titrasyonundan elde edilen sonuçlar görülmektedir.

Bakır(II)’nin EDTA ile titrasyonu standart bir metot olmasına rağmen, Çizelge 5.2’deki verilerden yararlanılarak EDTA ile titrasyon metodunda sistematik bir hatanın olup, olmadığı Bölüm 5.1’deki gibi istatiki değerlendirme yapılarak incelendi. Hesaplamalar sonucunda; $1,0 \times 10^{-3}$ M bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin titrasyonu için %99 güven seviyesinde, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-5}$ M bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin titrasyonunda ise %95 güven seviyesinde önerilen analiz metodunda sistematik bir hatanın olmadığı sonucuna varıldı.

Çizelge 5.2. Çeşitli konsantrasyonlardaki bakır(II) çözeltilerinin EDTA ile titrasyonundan elde edilen sonuçlar

Deney Sayısı	NH ₃ / NH ₄ Cl ortamında		NH ₄ CH ₃ COO ortamında					
	1,0×10 ⁻³ M Cu		1,0×10 ⁻³ M Cu		1,0×10 ⁻⁴ M Cu		1,0×10 ⁻⁵ M Cu	
	μ (mg)	x _i (mg)	μ (mg)	x _i (mg)	μ (mg)	x _i (mg)	μ (mg)	x _i (mg)
1	3,18	3,27	3,18	3,23	0,318	0,323	0,0318	0,0324
2	3,18	3,33	3,18	3,26	0,318	0,333	0,0318	0,0341
3	3,18	3,24	3,18	3,24	0,318	0,325	0,0318	0,0328
4	3,18	3,33	3,18	3,36	0,318	0,329	0,0318	0,0328
5	3,18	3,18	3,18	3,23	0,318	0,301	0,0318	0,0332
	x = 3,27 s = 0,05		x = 3,26 s = 0,05		x = 0,322 s = 0,011		x = 0,0331 s = 0,0050	
	t.s / √N = 0,10 %99 G. S.’de		t.s / √N = 0,10 %99 G. S.’de		t.s / √N = 0,014 %95 G. S.’de		t.s / √N = 0,0062 %95 G. S.’de	

5.3. Schiff Bazı ve EDTA Metotlarının Kesinliklerinin Karşılaştırılması

Bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin N,N’-disalisiliden-1,3-diaminopropan ve EDTA ile aynı şartlarda titrasyonlarına ait titrimetrik analiz metotlarının kesinlikleri arasında bir fark olup olmadığı araştırıldı ve bu amaçla F testi uygulandı. Çizelge 5.1 ve 5.2’deki

verilerden yararlanılarak, herbir bakır(II) konsantrasyonu için aşağıdaki hesaplamalar yapıldı.

1,0×10⁻³ M bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin amonyak / amonyum klorürlü ortamda tayini için:

$s_1 = 0,05$ (EDTA ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$s_2 = 0,05$ (Schiff bazı ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$$F = (s_2)^2 / (s_1)^2 = (0,05)^2 / (0,05)^2 = 1$$

Serbestlik derecesi 4’de ve %5 olasılık seviyesinde $F_{\text{kritik}} = 6,39$ ’dur. Buna göre $F < F_{\text{kritik}}$ olduğundan, amonyak / amonyum klorürlü ortamda iki metodun kesinliği arasında önemli bir farkın olmadığı söylenebilir.

Amonyum asetatlı ortamda bakır(II)’nin çeşitli konsantrasyonlarda tayini için de F testi uygulandı ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1,0×10⁻³ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

$s_1 = 0,05$ (EDTA ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$s_2 = 0,05$ (Schiff bazı ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$$F = (s_2)^2 / (s_1)^2 = (0,05)^2 / (0,05)^2 = 1 \quad F_{\text{kritik}} = 6,39$$

$$F < F_{\text{kritik}}$$

1,0×10⁻⁴ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

$s_1 = 0,005$ (Schiff bazı ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$s_2 = 0,0112$ (EDTA ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$$F = (s_2)^2 / (s_1)^2 = (0,0112)^2 / (0,005)^2 = 5 \quad F_{\text{kritik}} = 6,39$$

$$F < F_{\text{kritik}}$$

$1,0 \times 10^{-5}$ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

$s_1 = 0,005$ (EDTA ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$s_2 = 0,005$ (Schiff bazı ile yapılan titrasyonlardan hesaplanan standart sapma)

$$F = (s_2)^2 / (s_1)^2 = (0,005)^2 / (0,005)^2 = 1 \quad F_{\text{kritik}} = 6,39$$

$$F < F_{\text{kritik}}$$

Yukarıda elde edilen sonuçların hepsinde $F < F_{\text{kritik}}$ olduğundan, her üç konsantrasyonda da bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin titrasyonu için geliştirilen iki metodun kesinliği arasında önemli bir fark olmadığı söylenebilir.

5.4. Schiff Bazı ve EDTA Metotları Arasında Fark Olup Olmadığının Araştırılması

Çalışmada Çizelge 5.1 ve 5.2'deki veriler kullanılarak her bir tampon ortamı ve her bir bakır(II) konsantrasyonu için Schiff bazının ve EDTA'nın titrant olarak kullanıldığı titrimetrik metotlar arasında bir fark olup, olmadığı araştırıldı. Bu amaçla çizelgelerdeki verilerden yararlanılarak aşağıdaki formül yardımıyla birleşik standart sapma (s_b) hesaplandı:

$$s_b = \left(\left[\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 \right] / (N_1 + N_2 - 2) \right)^{1/2} \quad (3)$$

Burada; x_i Schiff bazının titrant olarak kullanıldığı durumda her bir deneyde bulunan bakırın mg cinsinden miktarı, x_j EDTA titrant olarak kullanıldığı durumda her bir deneyde bulunan bakırın mg cinsinden miktarı, \bar{x}_1 Schiff bazı metodu ile elde edilen ortalama bakır miktarı(mg), \bar{x}_2 EDTA metodu ile elde edilen ortalama bakır miktarı (mg), N_1 Schiff bazı metodu ile yapılan titrasyon sayısı ve N_2 EDTA metodu ile yapılan titrasyon sayısıdır.

1,0×10⁻³ M bakır(II) içeren çözeltilerin amonyak / amonyum klorürlü ortamda tayini için:

$s_b = 0,054$ ve $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0$ olarak bulundu. %95 güven seviyesinde, serbestlik derecesi 8'de $t = 2,31$ olarak alındı.

Bu durumda,

$$t.s_b \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 2,31 \times 0,054 \sqrt{(5+5) / (5 \times 5)} \\ = 0,08$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0 < t.s_b \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 0,08$$

olduğundan %95 güven seviyesinde metot arasında anlamlı bir fark yoktur.

Amonyum asetatlı ortamda da aynı hesaplamalar yapıldı ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1,0×10⁻³ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

$s_b = 0,048$ ve $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,01$ olarak bulundu.

$$t.s_b \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 2,31 \times 0,048 \sqrt{(5+5) / (5 \times 5)} = 0,07$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,01 < t.s_b \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 0,07$$

1,0×10⁻⁴ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

$s_b = 0,0094$ ve $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,0066$ olarak bulundu.

$$t.s_b \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 2,31 \times 0,0094 \sqrt{(5+5) / (5 \times 5)} = 0,0137$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,0066 < t_{.s_b} \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 0,0137$$

1,0×10⁻⁵ M bakır(II) içeren çözeltiler için:

$s_b = 0,0010$ ve $\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,0007$ olarak bulundu.

$$t_{.s_b} \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 2,31 \times 0,0010 \sqrt{(5+5) / (5 \times 5)} = 0,0015$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,0007 < t_{.s_b} \sqrt{(N_1 + N_2) / (N_1 N_2)} = 0,0015$$

Bulunan bu sonuçlara göre üç farklı bakır(II) konsantrasyonunda da bakır(II) iyonu içeren çözeltilerin titrasyonu için EDTA metodu ile geliştirilen Schiff bazı metodu arasında %95 güven seviyesinde anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir.

Bölüm 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'den elde edilen istatistiki sonuçlardan, N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan'ın bakır(II) tayininde kullanılabilir iyi bir titrant olduğuna karar verildi.

5.5. Bakır(II)'nin Schiff Bazı ve EDTA ile Titrasyonuna Çeşitli Katyonların Etkisi

Tek başına bulunduğu sulu çözeltilerde bakır(II)'nin titrimetrik tayininde Schiff bazının iyi bir titrant olduğuna karar verdikten sonra, bu titrantla bakır tayinine bazı katyonların bozucu etki yapıp, yapmadıkları araştırıldı. Bu amaçla bakır(II) ile kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II), kobalt(II), çinko(II), mangan(II), kalsiyum(II), stronsiyum(II), baryum(II), magnezyum(II), demir(II), krom(III) ve alüminyum(III)'ün ikili karışımları amonyum asetatlı ortamda Schiff bazı ile titre edildi ve bakırın geri kazanma verimleri hesaplanarak Çizelge 5.4'de verildi. İkili karışımlarda incelenen metal iyonunun bakır(II) iyonuna mol oranı 1 : 1, 10 : 1 ve 50 : 1 olarak değiştirildi. Aynı mol oranlarında katyonların varlığında bakır(II) EDTA ile de titre edildi ve bakırın geri kazanma yüzdeleri Çizelge 5.4'de verildi. Söz konusu katyonların varlığında ve üç

farklı M^{n+} / Cu^{2+} oranları için titrant olarak hem Schiff bazı hem de EDTA kullanıldığında elde edilen titrasyon eğrileri Şekil 5.3 – 5.15’de görülmektedir.

Çizelge 5.4. Değişik oranlarda bazı metal iyonlarının varlığında bakır(II)’nin Schiff bazı ile titrasyonunda bakırın yüzde geri kazanma verimleri

M^{n+}	$M^{n+} : Cu^{2+}$ mol oranları					
	SCHIFF BAZI			EDTA		
	1 : 1 %GK	10 : 1 %GK	50 : 1 %GK	1 : 1 %GK	10 : 1 %GK	50 : 1 %GK
Cd^{2+}	103,5	98,7	101,9	102,8	-----	-----
Ni^{2+}	102,2	99,1	100,0	101,9	-----	-----
Pb^{2+}	108,2	108,2	-----	98,4	-----	-----
Co^{2+}	102,8	99,7	106,3	-----	-----	-----
Zn^{2+}	105,0	99,7	100,0	-----	-----	-----
Mn^{2+}	105,0	100,0	106,3	100,0	108,2	-----
Mg^{2+}	100,6	101,9	102,5	100,0	98,7	98,7
Ca^{2+}	102,2	102,8	105,9	100,0	99,1	99,1
Sr^{2+}	102,8	101,9	107,2	99,7	99,7	99,1
Ba^{2+}	101,6	102,8	101,9	100,0	98,7	99,7
Fe^{2+}	101,6	93,1	-----	95,6	97,5	-----
Al^{3+}	103,5	106,9	112,6	100,0	-----	-----
Cr^{3+}	101,6	107,6	109,1	97,8	97,8	100,0

*GK: Geri kazanma verimi

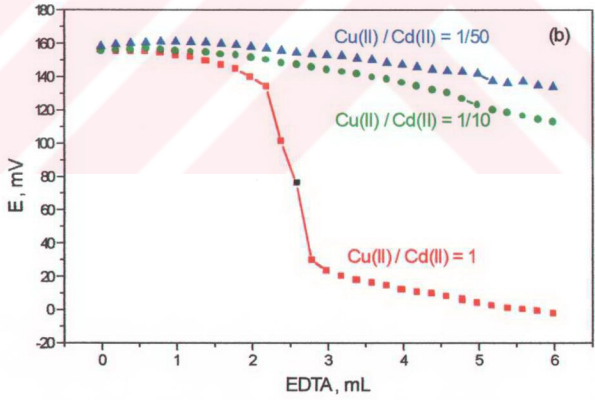
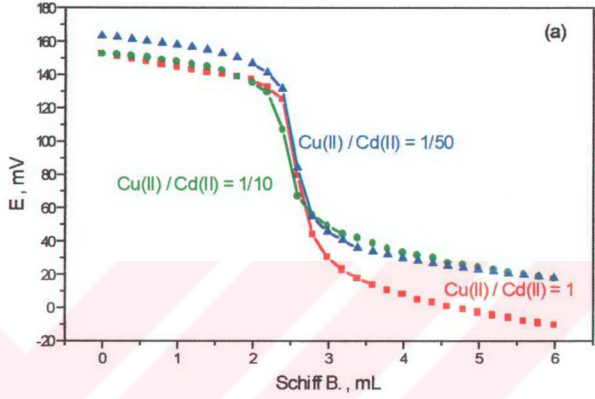
Çizelge 5.4'deki yüzde geri kazanma verimleri ve bakır(II) ile metal iyonlarının ikili karışımlarına ait titrasyon eğrileri incelendiğinde; kadmiyum(II), nikel(II), kobalt(II), çinko(II), mangan(II), magnezyum(II), kalsiyum(II), stronsiyum(II) ve baryum(II) iyonlarını içeren bakır(II) çözeltilerindeki bakır, söz konusu metal iyonlarının ortamdaki mol sayısı bakır(II) iyonlarının mol sayısının 50 katı olduğu durumda, amonyum asetatlı ortamda Schiff bazı ile kantitatif olarak tayin edilebileceğini göstermektedir.

Kurşun(II) ile bakır(II) karışımında geri kazanma verimi, kurşun(II) / bakır(II) mol oranı 1 : 1 ve 10 : 1 olduğu durumlarda %108,2 olarak bulunmuştur ve kurşun(II) / bakır(II) mol oranı 10 : 1'den fazla olduğunda ise uygun bir titrasyon eğrisi elde edilememiştir(Şekil 5.5 (a)). Bu ise yüksek bir doğrulukla olmasa da kurşunun mol sayısı bakırın mol sayısının 10 katı olduğu durumlarda bakırın kurşun yanında herhangi bir ön ayırmaya gerek kalmadan titre edilebileceğini göstermektedir.

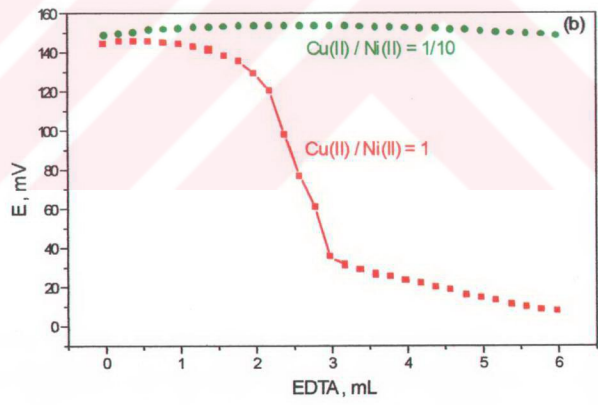
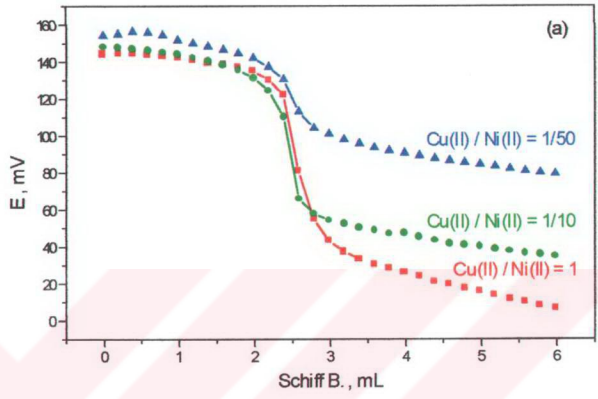
Krom(III) ve aluminyum(III) ile bakır(II) karışımlarında, bu iki katyonun bakır(II)'ye mol oranları 1 : 1 olduğu durumda; bakır, krom ve aluminyum yanında iyi bir geri kazanmayla titre edilebilirken, 10 : 1 ve 50 : 1 mol oranlarında düşük bir yüzde hata ile tayin edilebilmektedir.

Demir(II) ile bakır(II) karışımlarının Schiff bazı ile titrasyonu ancak demir(II)'nin bakır(II)'ye mol oranı 10 : 1 olduğunda mümkün olduğunu göstermektedir. Mol oranı 10 : 1'den büyük olduğunda ise uygun bir titrasyon eğrisi elde edilememiştir.

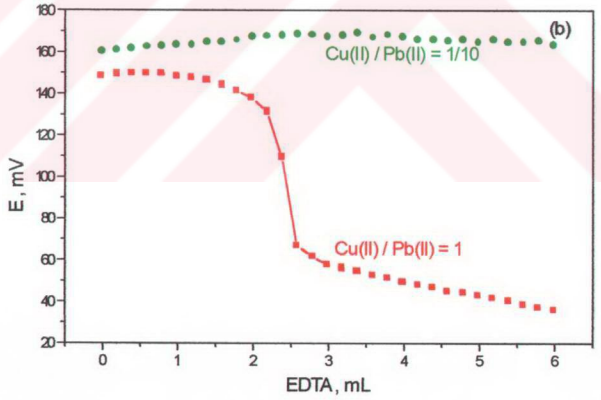
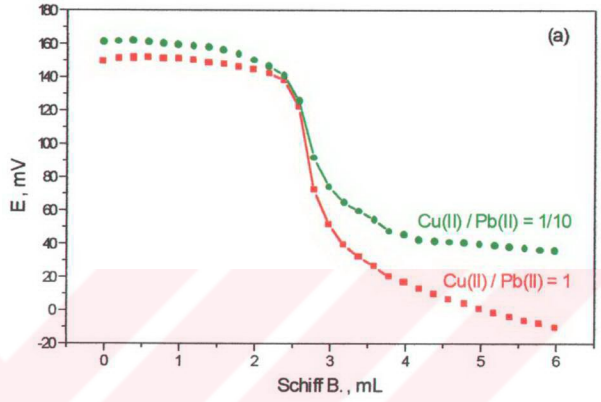
Bozucu etkisi incelenen katyonlarla bakır(II)'nin çeşitli oranlarda karışımının titrasyonlarında sadece magnezyum(II), kalsiyum(II), stronsiyum(II), baryum(II) ve krom(III) katyonları bulunan çözeltilerde herhangi bir ön ayırmaya gerek kalmaksızın bakır(II) iyi bir geri kazanma verimiyle EDTA ile titre edilebilmiştir. EDTA'nın söz konusu katyonlarla oluşturduğu komplekslerin, kompleks oluşum sabitleri incelendiğinde(Skoog vd 1996) bu katyonlar için kompleks oluşum sabitlerinin bakır(II) nin kompleks oluşum sabitinden çok daha küçük olduğu(yaklaşık 10^{10} kat) dolayısıyla EDTA ile bakır(II)'nin titrasyonunda bozucu etki yapmamasının normal olduğu söylenebilir.



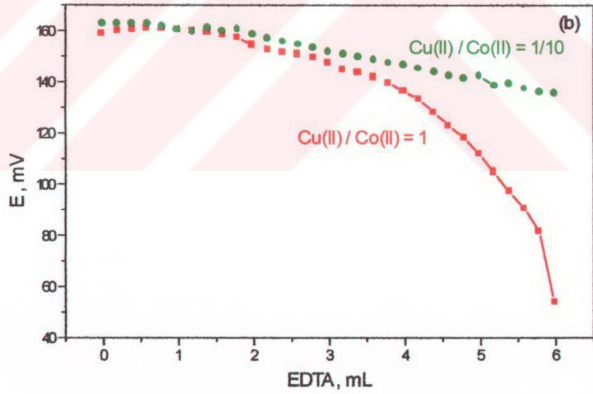
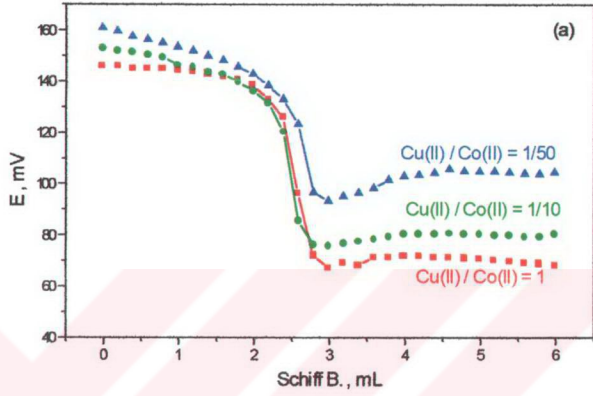
Şekil 5.3. Bakır(II) – kadmiyum(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile



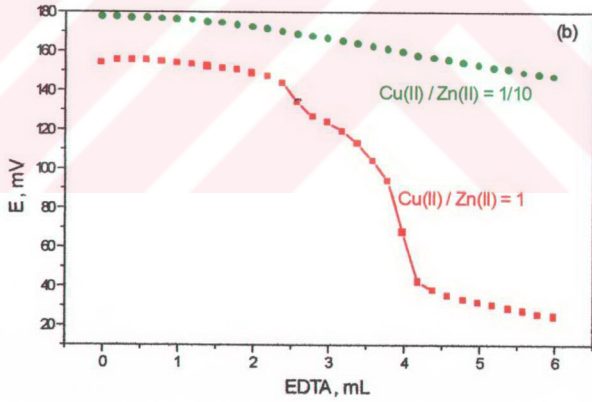
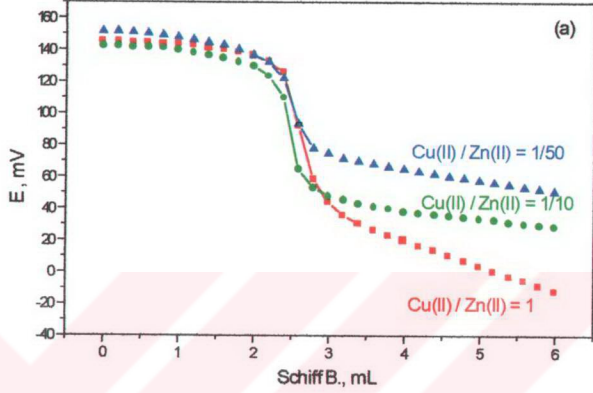
Şekil 5.4. Bakır(II) – nikel(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile



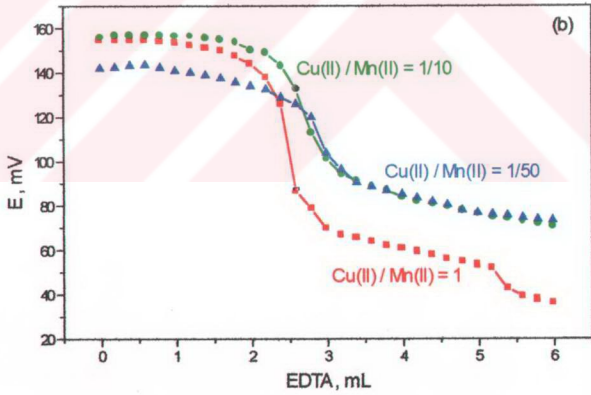
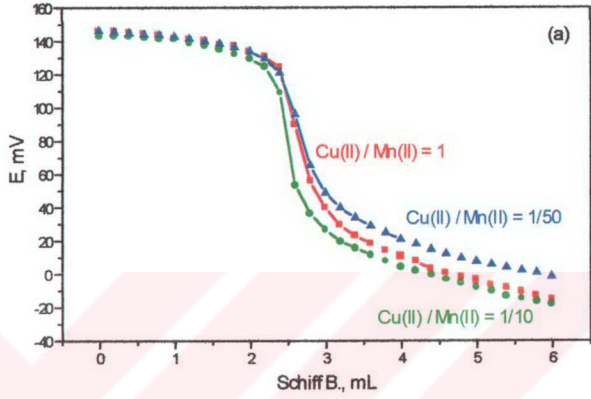
Şekil 5.5. Bakır(II) – kurşun(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazi,
 (b) EDTA ile



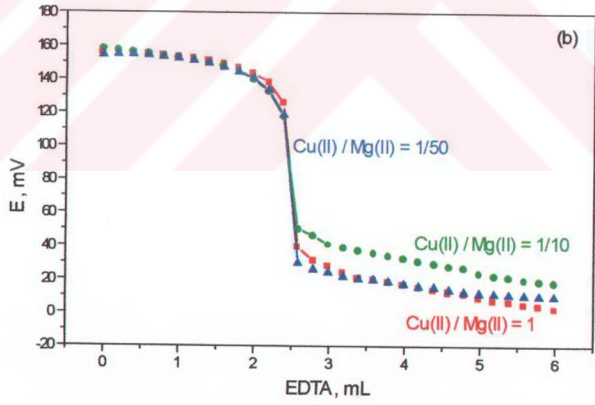
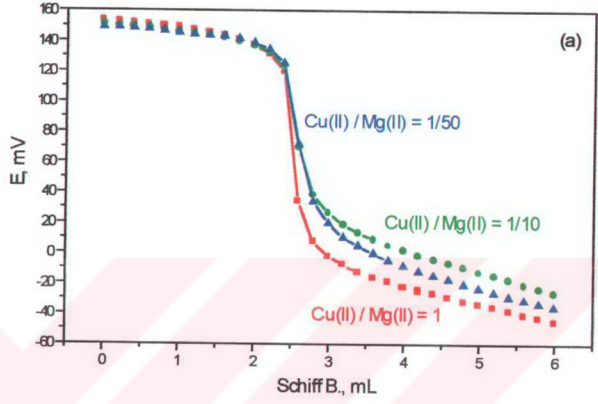
Şekil 5.6. Bakır(II) – kobalt(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile



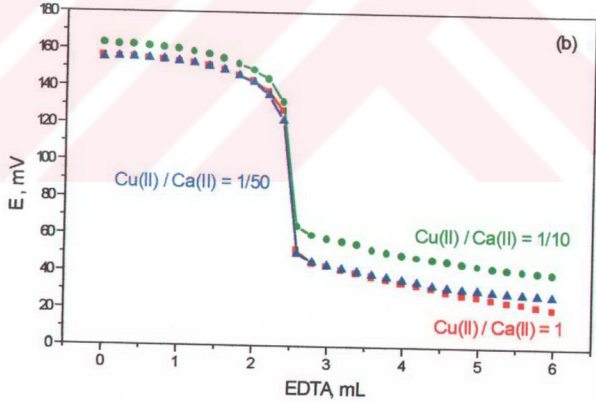
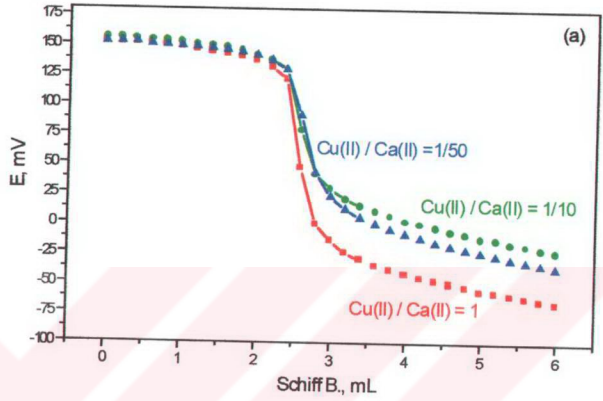
Şekil 5.7. Bakır(II) – çinko(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazi,
 (b) EDTA ile



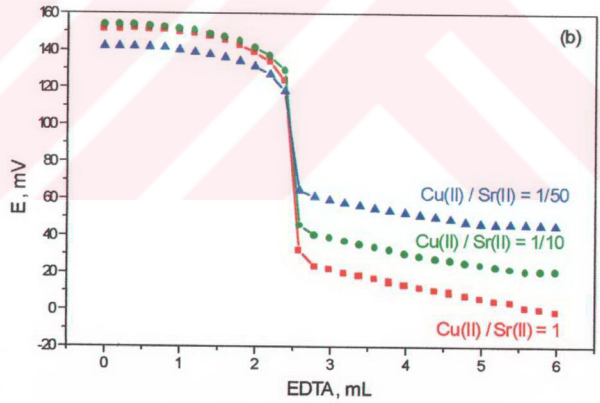
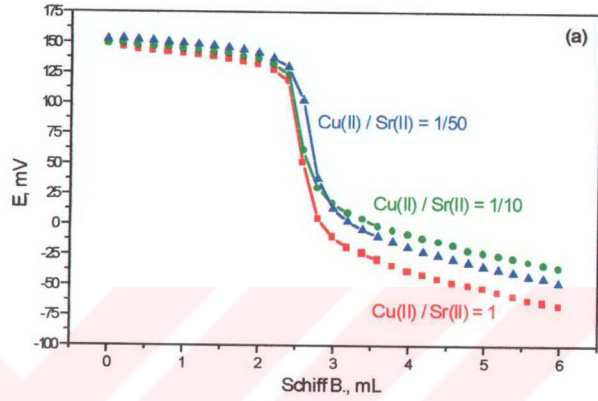
Şekil 5.8. Bakır(II) – mangan(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile



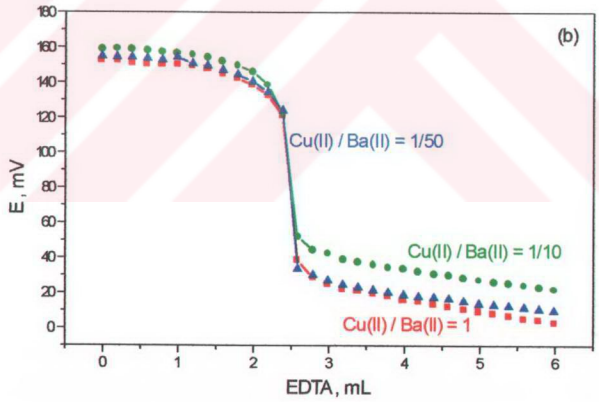
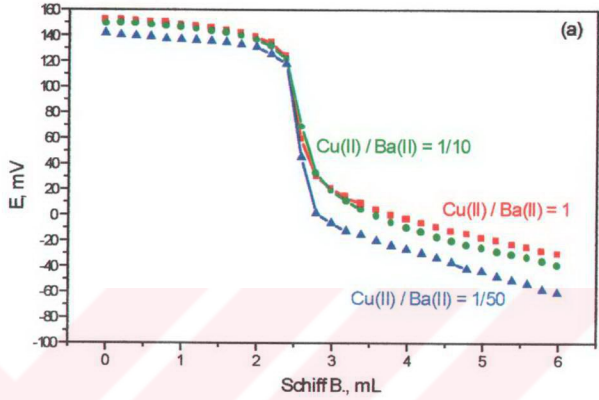
Şekil 5.9. Bakır(II) – magnezyum(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile



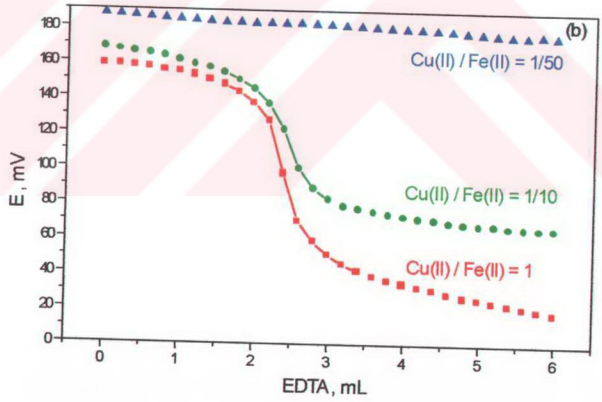
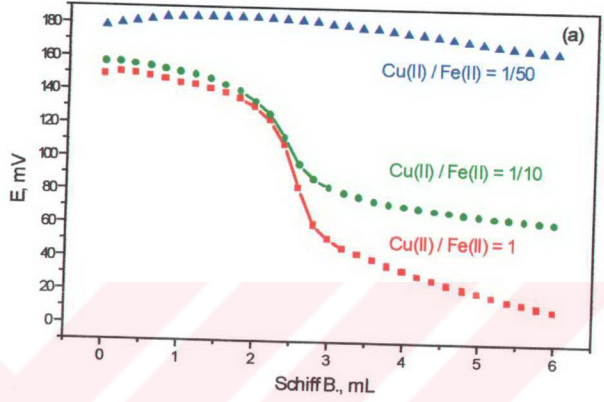
Şekil 5.10. Bakır(II) – kalsiyum(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile



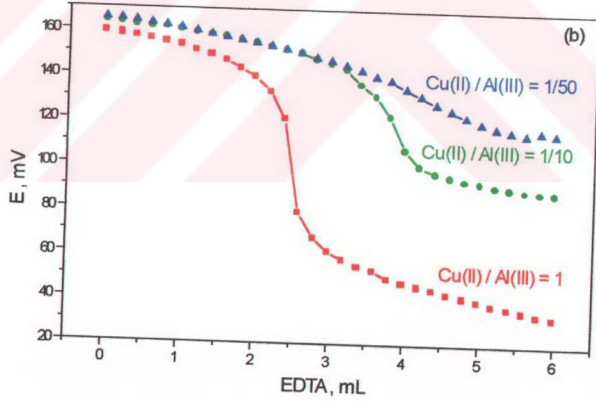
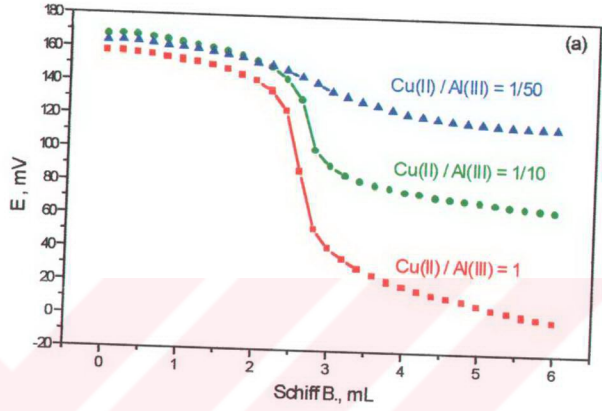
Şekil 5.11. Bakır(II) – stronsiyum(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazi,
 (b) EDTA ile



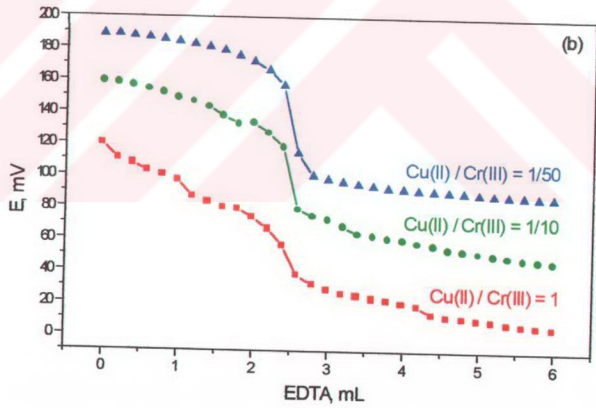
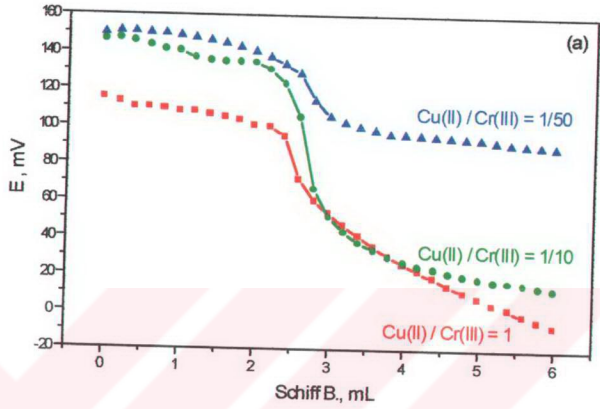
Şekil 5.12. Bakır(II) – baryum(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile



Şekil 5.13. Bakır(II) – demir(II) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazi,
 (b) EDTA ile



Şekil 5.14. Bakır(II) – alüminyum(III) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazi,
 (b) EDTA ile



Şekil 5.15. Bakır(II) – krom(III) karışımının titrasyon eğrisi
 (a) Schiff bazı,
 (b) EDTA ile

Mangan(II) ve demir(II) ile bakır(II) karışımlarının EDTA ile titrasyonunda ise kantitatif denilebilecek sonuçlar ancak bu katyonların mol sayısının bakır(II)'nin mol sayısının 10 katı olduğu durumda elde edilmiştir. Bunların EDTA ile kompleks oluşum sabitleri bakır(II)'nin kompleks oluşum sabitinden yaklaşık 10^4 kat daha küçüktür. Bu katyonlar ortamda yüksek oranda bulunduğu yarışmalı denge söz konusu olmaktadır.

Kadmiyum(II), nikel(II), kurşun(II) ve alüminyum(III)'ün EDTA ile kompleks oluşum sabitleri bakır(II)'nin kompleks oluşum sabitine oldukça yakındır. Ancak bakır(II)'nin kompleks oluşum sabiti bu katyonların kompleks oluşum sabitlerinden biraz daha büyüktür. Bu nedenle söz konusu katyonların mol sayısı bakır(II)'nin mol sayısına eşit olduğu ortamlarda Cu – İSE kullanılarak bakır %100'e yakın bir geri kazanma verimi ile tayin edilebilmektedir. Ancak bu katyonları daha yüksek oranlarda içeren çözeltilerde makul titrasyon eğrileri elde etmek, iki katyonun yarışmasından dolayı mümkün olmamıştır.

EDTA ile yapılan titrasyonlardan elde edilen titrasyon eğrileri ve EDTA ile söz konusu katyonların kompleks oluşum sabitleri, Schiff bazı ile yapılan titrasyonlardan elde edilen verilerle karşılaştırıldığında bakır(II)'nin Schiff bazı ile oluşturduğu kompleksin amonyum asetatlı ortamda oluşum sabitinin çalışmada incelenen bütün katyonların oluşum sabitinden oldukça büyük olduğu (yaklaşık 10^{10} kat) sonucu çıkarılabilir. Ayrıca Schiff bazının titrant olarak kullanıldığı durumlarda bakırın pek çok katyondan ön ayırmaya gerek kalmadan titre edilebileceği ve hatta çoğu durumda EDTA'dan çok daha iyi bir titrant olduğu söylenebilir. Özellikle kobalt(II) ve çinko(II) ile bakır(II) karışımlarındaki bakır, EDTA ile tayin edilemediği halde Schiff bazı ile herhangi bir ön ayırma işlemine gerek kalmadan tayin edilebilmektedir. Bu da Schiff bazı metodunun önemli bir üstünlüğü olarak kabul edilebilir. Bu durum Çizelge 5.3'deki verilerden ve Şekil. 5.3 – 5.15'deki titrasyon eğrilerinden kolayca görülebilir.

5.6. Standart Referans Maddelerin Analizi

Bu çalışmada Schiff bazı ile bakır(II)'nin titrasyonu için geliştirilen potansiyometrik titrasyon metodunun doğruluğunu kontrol etmek ve bu metodun çeşitli bileşimlerdeki alaşımlara uygulanıp uygulanamayacağını araştırmak amacıyla Bölüm 3.3.11'de bileşimi ve hazırlanışları verilen standart referans maddeler amonyum asetatlı ortamda Schiff bazı ile titre edilerek bakır yüzdeleri hesaplandı. Üzerinde çalışılan üç referans madde için elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Standart referans maddelerin Schiff bazı ve EDTA ile titrasyonundan elde edilen bakır yüzdeleri

Deney Sayısı	Schiff Bazı ile % Cu			EDTA ile % Cu		
	Messing XXI	Aluminium Bronze VI	Messing XVIII	Messing XXI	Aluminium Bronze VI	Messing XVIII
1	86,50	79,54	61,51	103,31	80,23	101,30
2	84,33	79,54	60,05	103,93	80,88	103,72
3	86,50	79,86	59,76	100,82	85,68	103,08
4	83,70	82,12	59,76			
5	83,70	82,80	61,46			
	$\bar{x}=84,95$ $\mu=85,56$	$\bar{x}=80,77$ $\mu=80,17$	$\bar{x}=60,51$ $\mu=60,71$	$\bar{x}=102,67$ $\mu=85,56$	$\bar{x}=82,26$ $\mu=80,17$	$\bar{x}=102,70$ $\mu=60,71$

Çizelge 5.5'deki verilerden %95 güven seviyesinde Schiff bazı ile titrasyonda: Messing XXI için $\bar{x}=84,95 \pm 1,79$; Aluminium Bronze VI için $\bar{x}=80,77 \pm 1,56$ ve Messing XVIII için $\bar{x}=60,51 \pm 1,12$ sonuçları elde edilmiştir. Söz konusu standart referans maddelerdeki bakırın etiket yüzdeleri sırasıyla %85,56; %80,17 ve %60,71 olarak verilmektedir.

Schiff bazı ile elde edilen sonuçlardan her bir standart numune için hesaplanan ortalama bakır yüzdesi ile etiketteki bakır yüzdesi arasındaki fark %95 güven seviyesi ve 4 serbestlik derecesi için $t.s / \sqrt{N}$ değerlerinden daha küçük olduğundan Schiff bazı metodunda sistematik bir hata olmadığını ve etiket değeri %95 güven seviyesinde orta-

Bu tezde yapılan çalışmalarda:

- N, N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan'ın kolayca elde edilip saflaştırılabileceği için primer standart bir madde olarak kabul edilebileceği,
- N,N'-disalisiliden-1,3-diaminopropan'ın bakır(II) için hem amonyum asetat hem de amonyak / amonyum klorürlü ortamda iyi bir titrant olduğu ve bakır(II)'nin potansiyometrik metotla tayininde bakır elektrodun başarılı bir şekilde kullanılabileceği,
- Schiff bazının, bakır(II) ile oluşturduğu kompleksin, M^{n+} ile oluşturabileceği komplekslerden yaklaşık çok daha kararlı olduğu,
- Önerilen metot ve standart metot olarak kabul edilen EDTA titrasyon metodunun kesinlikleri arasında bir fark olmadığı,
- Schiff bazı ile bakır(II)'nin titrasyonunda; ortamda bulunan kadmiyum(II), nikel(II), kobalt(II), çinko(II), mangan(II), magnezyum(II), kalsiyum(II), stronsiyum(II), baryum(II), alüminyum(III) ve krom(III) iyonlarının 1 : 50 mol oranına, kurşun(II) ve demir(II) iyonlarının ise 1 : 10 mol oranına kadar bozucu etki yapmadığı ve bu kationların etkisini gidermek için herhangi bir ön işlem yapmaksızın, bakır(II)'nin doğru bir şekilde tayin edilebileceği (EDTA metoduna göre avantaj),
- Schiff bazı metodunun EDTA ile bakırın doğrudan tayin edilemediği, özellikle çinko ve kobalt içeren çeşitli alaşımlardaki bakırın tayinine hiçbir ön ayırma işlemi yapmadan uygulanabileceği,
- Schiff bazı ile bakır(II)'nin titrasyonu sırasında çökelek oluşumu söz konusu olduğundan indikatörlerle titrasyon yapmanın mümkün olmayacağı, ancak potansiyometrik olarak titrasyon yapılabileceği (EDTA metoduna göre dezavantaj)

sonuçlarının çıkarılabileceği ileri sürüldü.

KAYNAKLAR

- abdel-Gawad, F. M. and al-Hamid, S. M. 1994. Spectrophotometric determination of Fe(III) and Cu(II) via their complexes with Schiff bases of sulfonamides. CA 1995, Vol. 124; 1378 (123:131401 n).
- Aoki, M., Kimura, H. And Yamauchi, T. 1960. Chelatometric titration. I. Titrimetric determination of copper and zinc with EDTA. CA 1962, Vol. 57; 9200 h.
- Baumann, E. W. And Wallace, R. M. 1969. Cupric-selective electrode with copper(II)-EDTA for end point detection in chelometric titrations of metal ions. Anal Chem, 41; 2072-2074.
- Bhaduri, B. P. And Jayaprakash, K. C. 1970. Rapid complexometric method for determination of copper in copper ores. CA 1971, Vol. 74; 457 (94072 c).
- Chen, H., Zhou, S., Yang, G. and Chen, Y. 1985. Photometric complexometric titration-use of EDTP in copper titration without adding indicator. CA 1986, Vol. 105; 758 (105:164057 m).
- Cimerman, Z., Galic, N. And Bosner, B. 1997. The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents. Anal Chim Acta, 343; 145-153.
- Corbett, J. A. 1966. 3-Methyl-5-hydroxy-5-(D-arabino-tetrahydroxy buthyl)thiazolidine-2-thione as a reagent for the spectrophotometric determination of copper. CA 1966, Vol. 65; 9725 a.
- Devasa, A. A., Cisneros, G., Carmen, M. and Grana, M. J. M. 1976. Analytical applications of chelating agents. Part LXXXVII. Spectrophotometric determination of copper with trimethyldiethylenetriamine(trimethyldien). CA 1977, Vol. 87; 620 (87:126597 q).
- Doornbos, D. A. and Faber, J. S. 1962. Complexometric titration of copper in the presence of iron and manganese. CA 1962, Vol. 57; 9199 i.
- Drew, M. G. B. , Prasad, R. N. and Sharma, R. P. 1985. Structures of (N, N'-Trimethylenedisalicylideneaminato)nickel(II) (1) and (N, N'-Trimethylenedisalicylideneaminato)copper(II) (2). Acta Cryst, C 41; 1755-1758
- Fritz, J. S. and Garralda, B. B. 1964. Potentiometric titration of metal ions using a silver electrode. Anal Chem, 36; 737-741.

- Gündüz, T. 1990. *Kantitatif Analiz Laboratuvarı Kitabı*. Bilge Yayıncılık, 312, Ankara.
- Harris, C. D. 1994. *Analitik Kimya*. Somer, G. editörlüğünde çeviri. Gazi Büro Kitabevi, 462, Ankara.
- Huang, D. and Xie, S. 1995. Selective releasing complexometric determination of copper. *CA* 1996, Vol. 124; 1378 (124:104918 a).
- Hulanicki, A., Kemula, W. and Trojanowicz, M. 1969. Choise of titration conditions in complexometry with silver indicator electrode. *Chem Anal-Warsaw*, 14; 481-490.
- Kinson, K. And Belcher, C. B. 1964. The determination of minor amounts of copper in iron and steel by atomic absorption spectrophotometry. *Anal Chim Acta*, 31; 180-183.
- Luo, Z. 1983. Nitrioltris(methylenephosphonic acid) as a selective chelating titrant for copper. *CA* 1983. Vol. 99; 659 (99:168561 b).
- Marczenko, Z. 1986. *Seperation and Spectrophotometric Determination of Elements*. Ellis Horwood Limited, 655, England.
- Martin, A. E. and Reilley, N. C. 1959. (Ethylenedinitrilo)tetraacetic Acid titration of metal ions. *Polarized Mercury Electrodes*. *Anal Chem*, 31; 992-1000.
- Murzina, Y. G., Ermolenco, Y. E. and Vlasov, Y. G. 1997. Potentiometric determination of Cu in sulfide copper ores. *CA* 1997, Vol. 127; 1478 (127:228929 m).
- Nasir, A. and Christy, M. 1980. Spectrophotometric determination of copper(II) with biuret. *CA* 1980, Vol. 93; 743 (93:106393 r).
- Paama, L., Peramaki, P. and Lajunen, L. H. J. Analysis of superconductor oxides $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and complexometric titration. *Anal Chim Acta*, 330; 259-263.
- Perrin, D. D. and Armarego, W. L. F. 1992. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon, Oxford.
- Przyborowski, L. and Hopkala, H. 1981. Potentiometric titration of some metal ions using diphenyldithiocarbamate. *CA* 1983, Vol 99; 665 (99:98387 y).
- Raoot, S., Raoot, K. N. and Desikan, N. R. 1983. A selective complexometric determination of copper in alloys and ores. *CA* 1983, Vol. 99; 569 (99:47190 w).
- Reilley, C. N. and Schmid, R. W. 1958. Chelometric titrations with potentiometric end point detection. Mercury as pM indicator electrode. *Anal Chem*, 30; 947-953.

- Reilley, N. C., Schmid, R. W. and Lamson, D. W. 1958. Chelometric titrations of metal ions with potentiometric end point detection (Ethylenedinitrilo)tetraacetic Acid. *Anal Chem*, 30; 953-957.
- Ringbom, A. and Wannien, E. 1979. In *Treatise on Analytical Chemistry*. 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part 1, 2, Chapter 11. Willey, New York
- Ross, J. W., Frant, J. R. And Frant, M. S. 1969. Chelometric indicator titrations with the solid-state cupric ion-selective electrode. *Anal Chem*, 41; 1900-1902.
- Ruiz, P. T., Lozano, M. C., Tomas, V. and Ibarra, I. 1992. Flow injection fluorimetric determination of thiamine and copper based on the formation of thiocrome. *Talanta*, 39; 907-911.
- Sarkar, M. 1991. Conductimetric determination of some metal ions using salicylaldoxime as the reagent. *Analyst*, 116; 537-539.
- Schluter, A. and Weiss, A. 1978. Nuclear magnetic relaxation rate as indicator in compleximetric titrations. *Anal Chim Acta*, 99; 157-166.
- Selig, W. 1982. Microdetermination of aliphatic diamines and polyamines with cupric ion. *CA* 1982, Vol. 96; 775 (96:173634 v).
- Siggia, S., Eichlin, D. W. and Rheinart, R. C. 1955. Potentiometric titrations involving chelating agents, metal ions and metal chelates. *Anal Chem*, 27; 1745-1749.
- Skoog, D. A., West, M. V. and Holler, F. J. 1996. *Analitik Kimya*. I. Cilt. Kılıç, E. ve Köseoğlu, F. editörlüğünde çeviri. *Bilim Yayıncılık*, 496, Ankara.
- Song, G. 1991. Photometric detrmiation of copper in ores with triethylenetetramine. *CA* 1991, Vol. 115; 970 (115:197086 e).
- Tomic, E. A. and Brenard, J. L. 1962. Spectrophotometric determination of copper with ethylenediamine. *Anal Chem*, 34; 632-635.
- Tüfekçi, M., Karaböcek, S., Gök, Y. and Karaböcek, N. 1996. Determination of nickel, cobalt and copper using some macrocyclic vic-dioximes with potentiometric titration. *Anal Lett*, 29; 2227-2237.
- Van der Meer, J. M., Den Boef, G. and Van der Linden, W. E. 1975. Solid-state ion-selective electrodes as end point detectors in compleximetric titrations. Part I. The titration of mixtures of two metals. *Anal Chim Acta*, 76; 261-268.

- Vogel. 1991. Textbook of Quatitative Chemical Analysis. 5th ed. Revised by Jeffery, G H., Bassett, j., Mendham, j. and Denney, R. C. Longman Scientific & Technical 877, England.
- Wang, C., Kong, Y., Li, X. and Men, R. 1984. Determination of copper with diphenylcarbazone and EDTA. CA 1984, Vol. 101; 673 (101:83182 p).
- Wang, X. and Li, Y. 1996. Selective chelatometric determination of Cu in plating solution and deposit. CA 1997, Vol. 126; 1478 (126:287260 p).
- Xie, F. and Gratzl, M. 1996. Diffusional titration of metal ions in microliter samples with potentiometric indication. Anal Chem, 68; 3665-3669.
- Yamamura, S. S. 1968. Use of sodium ceryum EDTA for titrimetric determination of metallic elements with Ethylenediaminetetraacetic Acid. Anal Chem, 40; 1898-1901.
- Yongnian, N. and Yingliang, W. 1997. Simultaneous determination of mixtures of metal ions by complexometric titration and multivariate calibration. Anal Chim Acta, 354; 233-240.
- Zaki, M. T. M. and Rizkalla, E. N. 1979. Metal chelates of phosphonate-containing ligans- III. Analytical applications of N, N, N', N'-Ethylenediaminetetra (methylenephosphonic)acid. Talanta, 27; 423-426.

ÖZGEÇMİŞ

9-12-1970'de ABD'de doğdu. İlk öğrenimini Ankara Ayşe Abla İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini Ankara Kocatepe Mimar Kemal Lisesi'nde tamamladı. 1987 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1993 yılında Kimyager ünvanıyla mezun oldu.

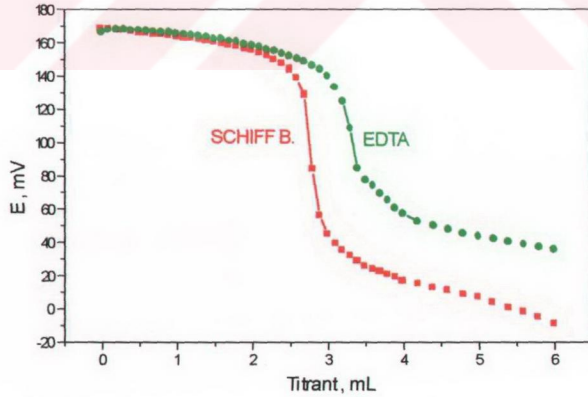
1994-1998 yılları arasında Çankaya Klinik Analiz Laboratuvarı(Ankara)'nda görev yaptı. Haziran 1998'de Ankara Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi(BİTAUM)'ne atanan H. Elif Kormalı halen BİTAUM GC, GC-MS, HPLC, Ultrasantrifüj Ünitesi'nde Uzman Kimyager olarak görevini sürdürmektedir.



lama değeri için hesaplanan bakır yüzdesi aralığına düştüğünden önerilen metodun doğru bir metod olduğunu söyleyebiliriz.

Hem Schiff bazı hem de EDTA için elde edilen titrasyon eğrileri 5.16 – 5.18’de verilmiştir.

Aynı şartlarda standart referans maddeler EDTA ile de titre edilmiş(Bölüm 5.5) ve sonuçlar Çizelge 5.5’de verilmiştir. Çizelgedeki verilerden ve titrasyon eğrilerinden de anlaşılacağı gibi bu bileşimlerdeki maddelerin bakır içeriği Schiff bazı ile titre edilerek, potansiyometrik olarak tayin edilebileceği halde EDTA ile sadece Aluminium Bronze VI’daki bakır yüzdesinin tayin edilebileceği görülmektedir. Messing XXI ve Messing XVIII’in bileşimlerinde(Bölüm 3.3.11) çinko bulunmaktadır. Çinko ve bakırın EDTA ile oluşturdukları komplekslerin oluşum sabitleri birbirine yakın olduğundan her EDTA ilavesinde bakır ve çinko birlikte titre edilmekte ve Çizelge 5.5’de verilen sonuçlar, bakırın ve çinkonun yaklaşık yüzdeleri toplamına eşit olmaktadır. Buradan çinko içeren alaşımlarda bakırın tayini için Schiff bazı metodunun çok uygun bir metod olduğu hiçbir ön ayırma gerekmeden çinko bulunan ortamda bakırın tayin edilebileceği söylenebilir.

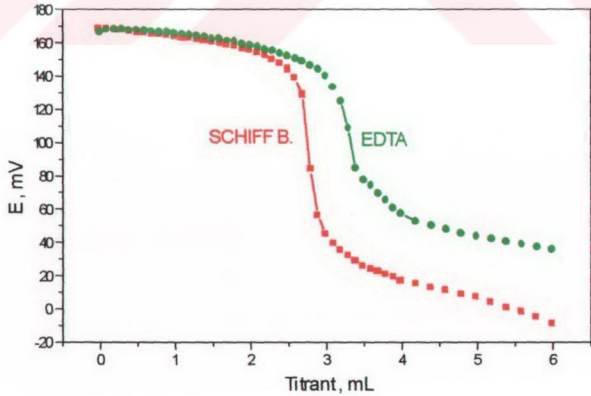


Şekil 5.16. Standart referans madde olan Messing XXI’in Schiff bazı ve EDTA ile titrasyon eğrileri

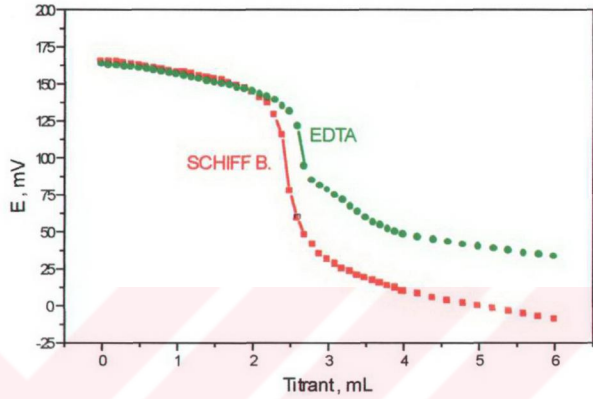
lama değeri için hesaplanan bakır yüzdesi aralığına düştüğünden önerilen metodun doğru bir metod olduğunu söyleyebiliriz.

Hem Schiff bazı hem de EDTA için elde edilen titrasyon eğrileri 5.16 – 5.18'de verilmiştir.

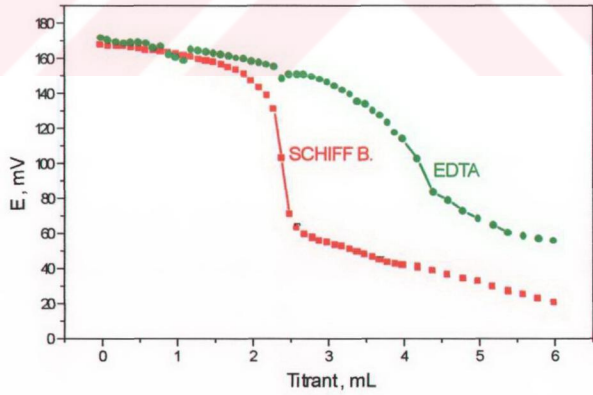
Aynı şartlarda standart referans maddeler EDTA ile de titre edilmiş(Bölüm 5.5) ve sonuçlar Çizelge 5.5'de verilmiştir. Çizelgedeki verilerden ve titrasyon eğrilerinden de anlaşılacağı gibi bu bileşimlerdeki maddelerin bakır içeriği Schiff bazı ile titre edilerek, potansiyometrik olarak tayin edilebileceği halde EDTA ile sadece Aluminium Bronze VI'daki bakır yüzdesinin tayin edilebileceği görülmektedir. Messing XXI ve Messing XVIII'in bileşimlerinde(Bölüm 3.3.11) çinko bulunmaktadır. Çinko ve bakırın EDTA ile oluşturdukları komplekslerin oluşum sabitleri birbirine yakın olduğundan her EDTA ilavesinde bakır ve çinko birlikte titre edilmekte ve Çizelge 5.5'de verilen sonuçlar, bakırın ve çinkonun yaklaşık yüzdeleri toplamına eşit olmaktadır. Buradan çinko içeren alaşımlarda bakırın tayini için Schiff bazı metodunun çok uygun bir metod olduğu ve hiçbir ön ayırma gerekmeden çinko bulunan ortamda bakırın tayin edilebileceği söylenebilir.



Şekil 5.16. Standart referans madde olan Messing XXI'in Schiff bazı ve EDTA ile titrasyon eğrileri



Şekil 5.17. Standart referans madde olan Aluminium Bronze VI'nın Schiff bazı ve EDTA ile titrasyon eğrileri



Şekil 5.18. Standart referans madde olan Messing XVIII'in Schiff bazı ve EDTA ile titrasyon eğrileri