

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIYANÜR TAYİNİ İÇİN YENİ BİR  
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ  
Yük. Kim. Gülçin GÜMÜŞ  
(509942015)**

112222

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Şubat 2001  
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Haziran 2001**

**Tez Danışmanı :**

**Doç.Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK**

**Diğer Jüri Üyeleri**

**Prof.Dr. Tülay TULUN (İ.T.Ü.)**

**Prof.Dr. Süleyman AKMAN (İ.T.Ü.)**

**Prof.Dr. Hüseyin AFSAR (Y.T.Ü.)**

**Prof.Dr. İzzet TOR (İ.Ü.)**

**HAZİRAN 2001**

## ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sırasında bana konu veren, laboratuvar imkanları sağlayan ve her zaman her konuda bana destek olan sayın hocam Doç. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK'e,

UV-VIS Spektrofotometrenin arıza yaptığı dönemlerde enstrümanlarını kullanmama izin vererek çalışmalarımın devamını sağlayan Anorganik Kimya Kürsüsüne ve sayın hocam Prof. Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmaya göstermiş olduğu ilgi ve değerli katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a,

Tez çalışmam boyunca daima desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Araş.Gör. Özgül SAĞLAM'a,

Her zaman göstermiş oldukları şefkat, anlayış ve sabırlarından dolayı ANNEM'e ve Aileme,

SONSUZ KERE TEŞEKKÜR EDİYORUM.

Haziran 2001

Gülçin GÜMÜŞ

## İÇİNDEKİLER

|                                                                           |      |
|---------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ                                                                     | ii   |
| TABLO LİSTESİ                                                             | vi   |
| ŞEKİL LİSTESİ                                                             | ix   |
| ÖZET                                                                      | x    |
| SUMMARY                                                                   | xiii |
| <br>                                                                      |      |
| 1. GİRİŞ                                                                  | 1    |
| <br>                                                                      |      |
| 2. GENEL BÖLÜM                                                            | 4    |
| <br>                                                                      |      |
| 2.1. Siyanür iyonu ve özellikleri                                         | 4    |
| 2.1.1. Siyanürlerin Gaz Ortamdaki Davranışı                               | 6    |
| 2.1.2. Siyanürlerin Sıvı Ortamdaki Davranışı                              | 6    |
| 2.1.3. Siyanürlerin Kullanım Alanları                                     | 9    |
| 2.1.4. Siyanürün Biyolojik Etkisi                                         | 10   |
| 2.1.5. Siyanür Tayininde Kullanılan Yöntemler                             | 11   |
| 2.1.5.1. Titrimetrik Yöntemler                                            | 11   |
| 2.1.5.2. Kromatografik Yöntemler                                          | 13   |
| 2.1.5.3. Elektrokimyasal Yöntemler                                        | 15   |
| 2.1.5.4. Florimetrik Yöntemler                                            | 17   |
| 2.1.5.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi                            | 18   |
| 2.1.5.6. Spektrofotometrik Yöntemler                                      | 19   |
| <br>                                                                      |      |
| 2.2. Tiyosiyanat iyonu ve özellikleri                                     | 24   |
| 2.2.1. Literatürdeki tiyosiyanat ve tiyosiyanat/siyanür analiz yöntemleri | 25   |
| <br>                                                                      |      |
| 2.3. Klor hakkında genel bilgi                                            | 28   |
| 2.3.1. Klorun suda bazı bileşiklerle reaksiyonu                           | 30   |
| 2.3.2. Klorun o-tolidin metoduyla spektrofotometrik tayini                | 31   |
| <br>                                                                      |      |
| 2.4. Amino reçineleri ve Plastikler hakkında genel bilgi                  | 31   |
| 2.4.1. Melamin hakkında genel bilgi                                       | 33   |
| <br>                                                                      |      |
| 3. DENEYSEL KISIM                                                         | 36   |
| <br>                                                                      |      |
| 3.1. Siyanür Tayini İçin Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi                   | 36   |
| 3.1.1. Kullanılan Alet ve Araçlar                                         | 36   |
| 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler                                       | 36   |
| 3.1.3. Kullanılan Ana Çözeltilerin Hazırlanması                           | 37   |

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.3.1. $1,0 \times 10^{-4}$ M Standart Klor Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması                              | 37 |
| 3.1.3.2. o-tolidin Çözeltisi ( 1 mg/ml )                                                                            | 37 |
| 3.1.3.3. $1,0 \times 10^{-3}$ M Siyanür Çözeltisi                                                                   | 38 |
| 3.1.4. Dalga Boyunun Seçimi ve $\text{Cl}_2\text{-CN}^-$ Reaksiyonunun İncelenmesi                                  | 38 |
| 3.1.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Çizimi                                                                             | 42 |
| 3.1.5.1. $\text{Cl}_2\text{-o-tolidine}$ Reaksiyonu İçin Kalibrasyon Grafiğinin Çizimi                              | 42 |
| 3.1.5.2. $\text{CN}^-$ İçin Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi                                                        | 44 |
| 3.1.6. Siyanür ve Klor Derişimleri Arasındaki Bağıntı                                                               | 46 |
| 3.1.7. $\text{Cl}_2 - \text{CN}^-$ arasındaki reaksiyon süresinin saptanması                                        | 51 |
| 3.1.8. Çalışma pH sınırın Seçimi                                                                                    | 52 |
| 3.1.9. $\text{Cl}_2\text{-CN}^-$ reaksiyonu üzerine NaOH derişiminin etkisi                                         | 52 |
| 3.1.10. $\text{CN}^-\text{-Cl}_2$ Reaksiyonunda İnterfere Edici Maddelerin Etkisi                                   | 54 |
| 3.1.10.1. Anyonların Etkisi                                                                                         | 54 |
| 3.1.10.2. Katyonların Etkisi                                                                                        | 56 |
| 3.1.11. Analiz Yönteminin İstatistiksel Değerlendirilmesi                                                           | 58 |
| 3.1.12. Yöntemin Tayin Sınırlarının Saptanması                                                                      | 59 |
| 3.1.13. Geliştirilen Yöntemin Standart Bir Yöntemle Karşılaştırılması                                               | 62 |
| 3.1.13.1. Standart Spektrofotometrik Siyanür Tayini                                                                 | 62 |
| 3.1.13.2. Standart Yöntemin Laboratuvar Şartlarında İncelenmesi                                                     | 62 |
| 3.1.13.3. Merck “Spectroquant 14800” Siyanür Analiz Yönteminin Kalibrasyon Grafiğinin Çizimi                        | 64 |
| 3.1.13.4. Merck “Spectroquant 14800” Yöntemi Ve Geliştirilen Yöntemle Siyanür Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması | 66 |
| 3.1.14. Analiz Yönteminin Gerçek Örneklerle Uygulanması                                                             | 68 |
| 3.2. Siyanür ve Tiyosiyanat İyonlarının Melamin Formaldehit Reçinesinde Ayrılması ve Spektrofotometrik Tayinleri    | 69 |
| 3.2.1. Reçinenin Hazırlanması                                                                                       | 69 |
| 3.2.2. Kolonun Hazırlanması                                                                                         | 69 |
| 3.2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması                                                                         | 71 |
| 3.2.3.1. Sodyum Siyanür Çözeltisinin Hazırlanması                                                                   | 71 |
| 3.2.3.2. Amonyum Tiyosiyanat Çözeltisinin Hazırlanması                                                              | 71 |
| 3.2.3.3. Demir III klorür Çözeltisinin Hazırlanması                                                                 | 71 |
| 3.2.4. Tiyosiyanatın Demir ile Kolorimetrik Analizi                                                                 | 71 |
| 3.2.5. Siyanür İyonlarının Reçine Üzerinde Tutulmasının İncelenmesi                                                 | 74 |
| 3.2.6. Tiyosiyanat İyonlarının Reçine Üzerinde Tutulmasının İncelenmesi                                             | 76 |
| 3.2.6.1. Tutulma Üzerine pH Etkisi                                                                                  | 77 |
| 3.2.6.2. Eluasyon Şartlarının İncelenmesi                                                                           | 78 |
| 3.2.6.3. Kolon Boyunun Etkisi                                                                                       | 79 |
| 3.2.6.4. Akış Hızının Etkisi                                                                                        | 79 |
| 3.2.7. Siyanür ve Tiyosiyanat İyonlarının Aynı Anda Reçineden Geçirilmeleri                                         | 80 |

|                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>                              | <b>82</b> |
| 4.1. Siyanür analizi için yeni bir spektrofotometrik yöntem | 82        |
| 4.2. Siyanür ve tiyosiyanatın yan yana analizi              | 87        |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                            | <b>90</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                             | <b>99</b> |



## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> 25°C’de Bazı Siyanür Komplekslerinin Disosiasyon Sabitleri.....                                                                                                               | 5  |
| <b>Tablo 3.1.</b> Farklı klor derişimlerinin o-tolidin ile oluşturduğu renkli<br>çözeltilerin absorpsiyon değerleri.....                                                                        | 42 |
| <b>Tablo 3.2.</b> Başlangıç derişimi $3,8 \times 10^{-5}$ M olan $\text{Cl}_2$ çözeltisinin farklı siyanür<br>miktarları ile reaksiyonu sonucu artan klorun ölçülen<br>absorbans değerleri..... | 44 |
| <b>Tablo 3.3.</b> Başlangıç derişimi $2,9 \times 10^{-5}$ M olan $\text{Cl}_2$ çözeltisinin farklı siyanür<br>miktarları ile reaksiyonu sonucu artan klorun ölçülen<br>absorbans değerleri..... | 45 |
| <b>Tablo 3.4.</b> Başlangıç derişimi $2,1 \times 10^{-5}$ M olan $\text{Cl}_2$ çözeltisinin farklı siyanür<br>miktarları ile reaksiyonu sonucu artan klorun ölçülen<br>absorbans değerleri..... | 45 |
| <b>Tablo 3.5.</b> $1,2 \times 10^{-5}$ M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağlı<br>Absorbans değerleri.....                                                                    | 46 |
| <b>Tablo 3.6.</b> $2,0 \times 10^{-5}$ M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağlı<br>Absorbans değerleri.....                                                                    | 48 |
| <b>Tablo 3.7.</b> $3,2 \times 10^{-5}$ M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağlı<br>absorbans değerleri.....                                                                    | 48 |
| <b>Tablo 3.8.</b> $4,0 \times 10^{-5}$ M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağlı<br>absorbans değerleri.....                                                                    | 49 |
| <b>Tablo 3.9.</b> $\text{Cl}_2\text{-CN}^-$ reaksiyon süresinin saptanması.....                                                                                                                 | 51 |
| <b>Tablo 3.10.</b> $\text{Cl}_2$ ve $\text{CN}^-$ reaksiyonu üzerine pH ın etkisi.....                                                                                                          | 52 |
| <b>Tablo 3.11.</b> $\text{Cl}_2$ ve $\text{CN}^-$ reaksiyonu üzerine NaOH derişiminin etkisi.....                                                                                               | 53 |
| <b>Tablo 3.12.</b> $\text{Cl}_2$ -o-tolidin reaksiyonu üzerine NaOH derişiminin etkisi.....                                                                                                     | 53 |
| <b>Tablo 3.13.</b> 13 µg siyanür analizinde bozucu anyonların etkisi.....                                                                                                                       | 54 |
| <b>Tablo 3.14.</b> 13 µg siyanür analizinde bozucu katyonların etkisi.....                                                                                                                      | 57 |

|                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 3.15.</b> Analiz yönteminin istatistiksel değerlendirilmesi için yapılan deney sonuçları ( $\text{Cl}_2$ başlangıç konsantrasyonu $3,0 \times 10^{-5}$ ).....             | 58 |
| <b>Tablo 3.16.</b> Geliştirilen yöntemin istatistiksel değerlendirilmesi.....                                                                                                      | 59 |
| <b>Tablo 3.17.</b> Geliştirilen yöntemin alt tayin sınırının hesaplanması.....                                                                                                     | 60 |
| <b>Tablo 3.18.</b> Başlangıç derişimi $8,0 \times 10^{-5}$ M olan klor çözeltisi ile yapılan deney sonuçları.....                                                                  | 61 |
| <b>Tablo 3.19.</b> Merck “Spectroquant 14800” yöntemine göre absorbansın siyanür derişimine göre derişimi.....                                                                     | 64 |
| <b>Tablo 3.20.</b> $1,2 \times 10^{-5}$ M ( $0,312 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) derişimindeki siyanür çözeltisinin standart yöntemle yapılan analizi sonucu elde edilen değerler .....   | 66 |
| <b>Tablo 3.21.</b> $1,2 \times 10^{-5}$ M ( $0,312 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) derişimindeki siyanür çözeltisinin geliştirilen yöntemle yapılan analizi sonucu elde edilen değerler ... | 67 |
| <b>Tablo 3.22.</b> Geliştirilen yöntemin standart bir yöntem ile karşılaştırılması.....                                                                                            | 67 |
| <b>Tablo 3.23.</b> Geliştirilen yöntemin gerçek örneğe uygulanması ve aynı örneğin klasik bir yöntem ile analizi yapılarak karşılaştırılması.....                                  | 68 |
| <b>Tablo 3.24.</b> Farklı derişimdeki tiyosiyanat iyonlarının demir çözeltisi ile oluşturduğu komplekslerin 480 nm dalga boyundaki absorpsiyonları.....                            | 72 |
| <b>Tablo 3.25.</b> Tez kapsamında geliştirilen yöntem ile Siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasının incelenmesi .....                                 | 75 |
| <b>Tablo 3.26.</b> Barbiturik asit spektrofotometrik siyanür tayini yöntemi ile siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasının incelenmesi .....           | 75 |
| <b>Tablo 3.27.</b> Siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasına kolon boyunun etkisi .....                                                                | 76 |
| <b>Tablo 3.28.</b> Siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasına akış hızının etkisi.....                                                                  | 76 |
| <b>Tablo 3.29.</b> Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasının incelenmesi.....                                                                     | 77 |
| <b>Tablo 3.30.</b> Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasına pH'nın etkisi.....                                                                    | 78 |
| <b>Tablo 3.31.</b> Geri kazanım üzerine eluasyon çözeltisinin derişim ve miktarının etkisi.....                                                                                    | 78 |

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 3.32.</b> Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde<br>pH 9’ da tutulmasına kolon boyunun etkisi..... | 79 |
| <b>Tablo 3.33.</b> Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde<br>pH 9’ da tutulmasına akış hızının etkisi.....  | 80 |
| <b>Tablo 3.34.</b> Karışım çözeltilerinin melamin-formaldehit reçinesi üzerinde<br>pH 9’ da tutulmasına akış hızının etkisi.....   | 80 |



## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Siyanür-Hidrosiyanik asit için pC-pH diyagramı.....                                                                                                                              | 8  |
| Şekil 2.2. Klor türlerinin dağılım diyagramı.....                                                                                                                                           | 29 |
| Şekil 3.1. Klor-o-tolidin-siyanür karışımlarının türev ve absorpsiyon spektrumları.....                                                                                                     | 41 |
| Şekil 3.2. Cl <sub>2</sub> -o-tolidin reaksiyonu için kalibrasyon grafiği.....                                                                                                              | 43 |
| Şekil 3.3. Farklı klor başlangıç derişimleri kullanılarak, siyanür için çizilen kalibrasyon grafikleri .....                                                                                | 47 |
| Şekil 3.4. 1,2x10 <sup>-5</sup> M; 2,0x10 <sup>-5</sup> M; 3,2x10 <sup>-5</sup> M ve 4,0x10 <sup>-5</sup> M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağı absorbans değerleri..... | 50 |
| Şekil 3.5. Cl <sub>2</sub> - CN <sup>-</sup> arasındaki reaksiyon süresinin saptanması.....                                                                                                 | 51 |
| Şekil 3.6. Standart yöntemde siyanürle oluşturulan polimethin boyar maddesinin absorpsiyon ve 1. türev spektrumları.....                                                                    | 63 |
| Şekil 3.7. Merck “Spectroquant 14800” yöntemine göre siyanür analizi için kalibrasyon grafiği.....                                                                                          | 65 |
| Şekil 3.8. Melamin-Formaldehit reçinesinin IR spektrumu.....                                                                                                                                | 70 |
| Şekil 3.9. Tiyosiyanat için kalibrasyon grafiği .....                                                                                                                                       | 73 |

## SİYANÜR TAYİNİ İÇİN YENİ BİR SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM

### ÖZET

Serbest veya metal kompleksi halinde bulunan siyanür, elektrolitik kaplama, metal parlatma, çelik, petrol, kimya ve maden işletmelerinden çevreye yayılabilir. Zehirli olması ve endüstride geniş kullanım alanına sahip olmasından dolayı düşük derişimlerdeki siyanür tayini önemlidir. Kuvvetli zehir etkisinden dolayı çevre koruma otoriteleri (ANZECC) tatlı sularda ve deniz suyundaki maksimum bulunabilme sınırını 5 µg/L olarak vermişlerdir. Bu yüzden çevre sağlığı açısından sudaki siyanürü saptamak oldukça önemlidir ve tayini önemli bir analitik problemidir.

Düşük konsantrasyonlardaki siyanür tayini için kromatografik, elektro analitik, fluorometrik, atomik absorpsiyon spektrofotometre ile ve spektrofotometrik birçok metot geliştirilmiştir. Bu aletlerle çalışıldığında yüksek maliyet, uzun analiz zamanı ve düşük secicilik problemleri ile karşılaşılır.

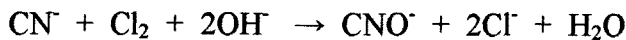
Bu çalışmanın amacı siyanür tayini için basit bir indirek spektrofotometrik yöntem geliştirmektir. Metot siyanürün klorla (Cl<sub>2</sub>) oksidasyonunu ve artan klorun o-tolidin (3,3-dimetil benzidin) ile renk reaksiyonunu temel alır. Metodun tüm reaksiyonları araştırılmadan önce klorür ve o-tolidin arasındaki reaksiyon incelendi. o-tolidin reaktifi kullanılarak Cl<sub>2</sub> un maksimum absorpsiyon dalga boyu 437 nm olarak belirlendi. Bu dalga boyunda, 0–4,0x10<sup>-5</sup> M derişim aralığındaki Cl<sub>2</sub>un kalibrasyon eğrisi aşağıdaki eşitliği vermiştir:

$$A_{437} = -0,0595 + 5,87 \times 10^4 C_{Cl_2} \quad (r = 0.9998)$$

Cl<sub>2</sub>/ 2Cl<sup>-</sup> nin standart potansiyeli (E° = 1,36 V), CNO<sup>-</sup>/ CN<sup>-</sup> nin bazik ortamda ki standart potansiyelinden (E° = 0,97 V) daha büyüktür. Bu durum, termodinamik olarak klorürün siyanürü siyanata okside edebileceğini gösterir. 3,8x10<sup>-5</sup> M sabit Cl<sub>2</sub> içeren çözeltilerde siyanür için çizilen kalibrasyon eğrisi aşağıdaki denklemi vermiştir:

$$A_{437} = 2,27 - 5,866 \times 10^4 C_{CN^-} \quad (r = -0.997)$$

Bu eşitlik 3,86x10<sup>-5</sup> M siyanür derişimi için 437 nm deki ölçülen absorbans değerinin sıfıra eşit olacağını ve aşağıdaki reaksiyona göre 1 mol Cl<sub>2</sub>' un 1 mol CN<sup>-</sup> ile reaksiyona girdiğini gösterir.



Cl<sub>2</sub>-o-tolidin metodu için hesaplanan molar absorptivitenin ( $\epsilon=5,87 \times 10^4$ ) siyanür için değişmediği, sadece A<sub>437</sub> değerleri ile CN<sup>-</sup> derişimleri arasında çizilen eğrinin eğiminin negatif olduğu görüldü. Redoks reaksiyonun siyanata dönüşme aşamasından daha ileriye gitmediği belirlendi.  $4,0 \times 10^{-5}$  M Cl<sub>2</sub> çözeltisinin o-tolidin ile 437 nm'deki absorbansı  $2,0 \times 10^{-5}$  M CN<sup>-</sup> ile yarıya düşerken,  $2,0 \times 10^{-5}$  M CNO<sup>-</sup> ile değişmedi.

Farklı Cl<sub>2</sub> başlangıç derişimleri için A<sub>437</sub> ye karşı çizilen C<sub>CN</sub> nin eğrilerinin eğimleri eşit bulundu. Aynı şekilde, farklı başlangıç derişimlerinde siyanür kullanılarak çizilen eğrilerin eğimi eşit ve daha önceki eğrilerin eğimlerinin mutlak değeri ile aynı bulunmuştur. Bu incelemeler geliştirilen metodun molar absorptivitesinin her iki bileşenin (Cl<sub>2</sub> veya CN<sup>-</sup>) başlangıç derişimlerine bağlı olmadığını göstermiştir.

$4,0 \times 10^{-5}$  M Cl<sub>2</sub> +  $2,0 \times 10^{-5}$  M CN<sup>-</sup> karışımının absorbansının 5 dakika sonra dengeye gelmesi, Cl<sub>2</sub> ve CN<sup>-</sup> arasındaki redoks reaksiyonunun oldukça hızlı olduğunu göstermiştir.

Redoks reaksiyonu üzerine pH'ın etkisi araştırıldı ve en uygun değer olarak pH 11 seçildi. Daha sonraki o-tolidin reaktifi ile renk oluşum reaksiyonu asidik ortamda pH 1,6 dadır.

13 µmol CN<sup>-</sup>'ün tavsiye edilen metotla analizi üzerine reaksiyonu bozabilecek iyonların etkisi araştırıldı. Siyanat anyonu spektroquant metodunu da içine alan bir çok siyanür tayin metodunda bozucu etki gösterirken, analiz sonucu geliştirilen metodun CNO<sup>-</sup> için yüksek toleransa (yani, 1300 µg) sahip olduğu görüldü. Kursun iyonlarının önemli bozucu etkisi görülmediği için, sülfür (S<sup>2-</sup>), Pb(II) ile PbS halinde çöktürülerek uzaklaştırıldı ve siyanürle aynı oranda sülfür içeren bir karışım da çöktürme reaktifi olarak Pb(II) kullanılmasıyla siyanür iyonu %99 geri kazanılmıştır. Sarı-renkli Fe(III) tuzlarının yüksek derişimleri Cl<sub>2</sub>-o-tolidin kompleksinin absorbans ölçümü sırasında analize zarar verebilir, bu yüzden yüksek derişimlerde ki demir(III) iyonları pirofosfat ile maskelenmelidir. Bozucu iyon olan tiyosiyanat(SCN<sup>-</sup>) melamin-formaldehit içeren bir kolon kullanılarak analiz ortamından uzaklaştırılmıştır. Bu metot ucuz ve birçok uygulama için pratiktir. Tiyosiyanat iyonu aynı zamanda Spektroquant metodu içinde ciddi bir interferenttir.

Geliştirilen metot, standart 1,3-dimetil barbiturik asit-piridin metodu (Merck spektroquant 14800) ile kıyaslandı. Aşağıdaki eşitliğe göre null hipotezi uygulandı ve t değeri, %95 güven aralığı için verilen 2,10 kritik değerinden daha küçük bir değer olan 1,75 bulundu.

$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = \pm ts [(N_1 + N_2)/N_1 N_2]^{1/2}$$

Sonuç olarak, iki metot % 95 güvenilirlik seviyesinde önemli bir fark olmaksızın kıyaslanabilir kesinliktedir .

Geliştirilen yöntem ve standart metot % 80 acı badem alkolası olan gerçek bir örneğe uygulandı. On adet analizin ortalama değeri 2,01 mg/L bulundu. Bu değer standart metotla bulunan 1,97 mg/L değeriyle kıyaslanabilir kesinliktedir. Gerçek örneğin her iki metot ile bulunan analiz sonuçlarına t- ve F-testleri uygulandı.

Geliştirilen metotta sistematik hata olmadığı ve standart (Spektroquant) metotla benzer doğrulukta olduğu görüldü.

Tiyosiyanat iyonu siyanür iyonu ile birlikte bulunabilen oldukça interfere bir maddedir, bu iki iyon birçok gerçek örnekte birlikte bulunabilir. Bu yüzden bu iki iyon için basit ve güvenli bir metot geliştirmek çevre analitik kimyanın önemli bir problemidir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında,  $\text{CN}^-$  ve  $\text{SCN}^-$  nin melamin-formaldehit reçinesi içeren kolonda yeni bir ayırma metodu önerilmiş ve kolonda ayrılan tiyosiyanat ve siyanür sırasıyla demir tuzu ve klorür-o-tolidin (tavsiye edilen metot) kullanılarak spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Ayrıca tiyosiyanattan ayrılan siyanür iyonları standart 1,3-dimetil barbiturik asit-piridin metodu ile de tayin edilmiştir. pH 9'da, siyanür iyonları reçine yüksekliği 20 cm'e kadar arttırıldığında ve akış hızı 3 mL/dak ya düşürüldüğünde bile kolonda tutulmadığı görülmüştür.

$\text{SCN}^-$  iyonu, kolonda tutulan ve 0,4 M NaOH ile elue edilen aynı miktardaki  $\text{SCN}^-$  ile 480 nm de aynı absorbans değerini verdi. Düşük pH'larda  $\text{CN}^-$ - $\text{SCN}^-$  karışımlarında, HCN gazı oluşabileceği için ( $\text{pK}_{\text{HCN}}=9,21$ ), çalışma pH'sı olarak pH 9 seçildi. Sonuç olarak,  $5,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CN}^-$  ve  $2,0 \times 10^{-2}$  M  $\text{SCN}^-$  içeren bir çözeltide pH 9'da 20 cm reçine yüksekliğindeki bir kolonda, optimal akış hızı 7 mL/dak ve 20 milimol NaOH eluasyon çözeltisi kullanılarak %100 ayırma sağlandı.

Sonuç olarak çalışmanın birinci kısmında siyanür tayini için basit, etkin ve bozucu iyonları tolere edebilen bir metot geliştirilmiştir. Geliştirilen metot Spektroquant (barbiturik asit-piridin) metodundan daha az zahmetlidir ve siyanata ( $\text{CNO}^-$ ) daha fazla tolerans gösterir. Çalışmanın ikinci kısmında, birçok analizde bozucu iyon olarak davranan, tiyosiyanat iyonu pH 9'da melamin-formaldehit reçine kolonunda ayrılarak uzaklaştırıldı ve analiz edildi.

Metodun molar absorptivitesi  $5,87 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  dir ve  $4,0 \times 10^{-5}$  M  $\text{CN}^-$  e kadar Beer kanununa uyar. Geliştirilen metotta sistematik hata olmadığı ve Spektroquant metoduna benzer doğrulukta olduğu görüldü. 25 mL çözeltideki  $13 \mu\text{g}$   $\text{CN}^-$ 'ün analizi için bulunan rölatif standart sapma (%0,12) bu metodun yüksek tekrarlanabilirliğini gösterir.

## A NEW SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF CYANIDE

### SUMMARY

Cyanide, either free or in metal-complexed form, may enter the environment from various activities such as electroplating, metal polishing, steel, petroleum and chemical industries, and mining operations. The high toxicity of cyanide and its widespread industrial applications make it necessary to determine it at low concentration levels. The essential toxic effect of cyanide in humans arises from its complexing ability of iron(III) in the respiratory enzyme cytochrome oxidase. Due to its acute toxicity, environmental protection authorities, e.g., ANZECC, issue guidelines allowing a maximum concentration of 5,0 µg/L of cyanide in fresh and marine water for protection of aquatic eco-systems. It is, therefore, very important to monitor aqueous cyanide for environmental health management, and cyanide determination in water is an important analytical problem.

Many methods have been reported for the determination of cyanide in water at the low concentration range, e.g., chromatography, electroanalysis, fluorimetry, atomic absorption spectrometry and spectrophotometry. Problems encountered with these devices include high cost, lengthy analysis time and poor selectivity.

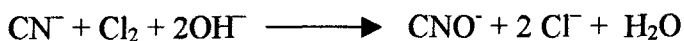
The aim of this work was to develop a simple indirect spectrophotometric method for determination of cyanide. The method is based on the oxidation of cyanide with chlorine ( $\text{Cl}_2$ ) and the residual chlorine is determined by the color reactions with o-tolidine (3,3-dimethyl benzidine). Prior to the investigation of such method all reaction between chlorine and o-tolidine was investigated. The maximum absorbance for  $\text{Cl}_2$  using the o-tolidine reagent is obtained at 437 nm. At this wavelength, the calibration curve for  $\text{Cl}_2$  (without  $\text{CN}^-$ ) gives the following equation for the  $\text{Cl}_2$  concentration between 0 and  $4,0 \times 10^{-5}$  M :

$$A_{437} = -0,0595 + 5,87 \times 10^4 C_{\text{Cl}_2} \quad (r = 0,9998)$$

The standard potentials of  $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$  couple is 1,36V, higher than that of  $\text{CNO}^-/\text{CN}^-$  couple in basic medium (i.e.,  $E^\circ = 0,97$  V), showing that chlorine can oxidize cyanide to cyanate with a thermodynamically favourable redox reaction. The calibration curve obtained for cyanide—using a fixed  $\text{Cl}_2$  concentration of  $3,8 \times 10^{-5}$  M is :

$$A_{437} = 2,27 - 5,87 \times 10^4 C_{\text{CN}^-} \quad (r = -0,997)$$

This last equation indicated that the concentration of cyanide should be  $3,86 \times 10^{-5}$  M in order to have an absorbance value equal to zero at 437 nm. This result showed that the reaction stoichiometry was 1:1 as shown in the following;



Thus, the molar absorptivity of the  $\text{Cl}_2$ -o-tolidine method ( $\epsilon = 5,87 \times 10^4$ ) would not change for  $\text{CN}^-$ , the only difference being the negative slope obtained when the  $A_{437}$  values are recorded against  $\text{CN}^-$  concentrations. The redox reaction would not go beyond the reaction step of the cyanate ( $\text{CNO}^-$ ) ion, as the  $A_{437}$  of  $4,0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Cl}_2$  solution (with o-tolidine) was halved with  $2,0 \times 10^{-5}$  M  $\text{CN}^-$ , but remained the same with  $\text{CNO}^-$  of  $2,0 \times 10^{-5}$  M.

It was observed that the slope of the  $A_{437}$  versus  $C_{\text{CN}^-}$  curves were equal for the different initial concentrations of  $\text{Cl}_2$ . In case of  $\text{CN}^-$  ion the slope of the curves were also equal, and identical in absolute value with that of the former curves. These observations confirmed that the molar absorptivity of the developed method is not dependent on the initial concentrations of either component ( $\text{Cl}_2$  or  $\text{CN}^-$ ).

The absorbance of  $4,0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Cl}_2$  +  $2,0 \times 10^{-5}$  M  $\text{CN}^-$  mixtures were stabilized after 5 min, showing that the redox reaction between  $\text{Cl}_2$  and  $\text{CN}^-$  is sufficiently rapid.

The effect of pH on the redox reaction was investigated at the pH value of 11 which was the optimal value. The subsequent color development with the o-tolidine reagent is in acidic medium of pH 1,6.

The effects of possible interferent ions for the analysis of 13  $\mu\text{mol}$   $\text{CN}^-$  by the recommended method were also investigated. The result of interference analysis showed that the developed method had a high tolerance for  $\text{CNO}^-$  (i.e., 1300  $\mu\text{g}$ ), which is the common interferent in most spectrophotometric methods including the conventional Spectroquant method. Since  $\text{Pb(II)}$  did not exhibit significant interference, sulfide ( $\text{S}^{2-}$ ) was precipitated by  $\text{Pb(II)}$  as  $\text{PbS}$ , and an equimolar mixture of  $\text{CN}^-$  and  $\text{S}^{2-}$  yielded 99% cyanide recovery. High levels of yellow-colored  $\text{Fe(III)}$  salts may interfere with the yellow  $\text{Cl}_2$ -o-tolidine complex during absorbance measurement, therefore such high concentrations of ferric ions should be masked with pyrophosphate. The interfering thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ), was proposed to be separated using a melamine-formaldehyde resin column that provides easy and inexpensive treatment. Thiocyanate is also a serious interferent in the conventional Spectroquant procedure.

The proposed method was compared with standart 1,3-dimethyl barbituric acid-pyridine method which is the conventional method of Merck spectroquant 14800. The Null hypothesis was applied according to the following equation, and t value was found to be 1,75 that was less than the critical value of 2,10 for the 95% confidence interval.

$$\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = \pm t_{\text{pooled}} \cdot [(N_1 + N_2) / N_1 N_2]^{1/2}$$

As a result, the two population means are of comparable precision so that means of the two methods did not differ significantly at the 95% confidence level.

The proposed and standard method was applied to a real sample that was the alcoholic extract of bitter almond in the concentration of 80%. The mean value of ten analysis was 2,01 mg/L being in comparable precision to that of barbituric acid method of which result was 1,97 mg/L. The T- and F- tests applied to the analysis of the real sample by both methods showed that the developed method is free from systematic errors, and is of similar precision to that of the standard (Spectroquant) method.

Thiocyanate ion is a troublesome interfering substance and always accompany with cyanide ion, and besides, these two ions can be found in many 'real world' samples. Therefore to develop a simple and safe method for these two co-existed ions is an important problem in the environmental analytical chemistry.

The second part of the present study consisted of the result of a newly proposed method in which  $\text{CN}^-$  and  $\text{SCN}^-$  ions tried to be separated on a column containing melamine-formaldehyde resin, and then the cyanide and thiocyanate were determined individually by above given recommended method and ferric method respectively. Cyanide was also determined by the standard method as the main interferent, thiocyanate, was separated prior to analysis. Although the height of the resin bed increased up to 20 cm and feed rate of influent was dropped down to 3 mL/min., cyanide ion did not retain in the column (pH 9).

The  $\text{SCN}^-$  yielded the same absorbance value at 480 nm with the same amount of  $\text{SCN}^-$  ion retained in the column of which was eluted by NaOH of 0,4 M from the column quantitatively. Due to the  $\text{CN}^-$  and  $\text{SCN}^-$  mixture generate toxic HCN gas at the smaller pH values, the optimum pH value was maintained at pH value of 9 ( $\text{pK}_{\text{HCN}} = 9,21$ ). As a result, uptake efficiency of 100% was achieved with the height of resin bed of 20 cm at pH value of 9 and the optimum feed rate of 7 mL/min, and with the NaOH of 20 millimole as eluting solution for the mixture containing  $\text{CN}^-$  of  $5,0 \times 10^{-3}$  M and  $\text{SCN}^-$  of  $2,0 \times 10^{-2}$  M.

As a consequence, In first part of present work a method of reproducible, simple, effective and tolerating of interferents was proposed for the  $\text{CN}^-$  ion. The given method was considered less laborious than the conventional spectroquant method and much tolerant to  $\text{CNO}^-$  ion as well. In the second part, a method was given for separating the common interferent,  $\text{SCN}^-$ , on the column containing melamine-formaldehyde resin at the pH value of 9.

The molar absorptivity of the method was determined as  $5,87 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and up to the  $\text{CN}^-$  concentration of  $4,0 \times 10^{-5}$  M, calibration curve obeyed the Beer's law. The method was free from systematic errors, and had a similar precision to that of the conventional one. The relative standard deviation of the analysis (0,12%) for the  $\text{CN}^-$  solution of  $13 \mu\text{g}$  in  $25 \text{ mL}^{-1}$  exhibited the high repeatability in case of the proposed method.

## 1. GİRİŞ

Siyanür kimyasal bir reaktif olarak birçok sanayi (kimya, metal, boya, ilaç, deri, tekstil) dalında, ve madencilik alanında kullanılmaktadır. Yılda üretilen 600.000 ton siyanürün yaklaşık %40'ı altın-gümüş madenciliğinde kullanılırken, %60'ı değişik sanayi dallarında (tekstil ve dericilik, metal kaplama, dezenfektan, naylon, plastik cam, hayvan yemi, ilaç) kullanılmaktadır. Bu kadar çok çeşitli alanda kullanılan siyanürün, canlılar için zehirli bir madde olduğu ve düşük miktarlarının bile ölüme neden olduğu bilinmektedir. Bu sanayi dallarında çalışılırken gerekli önlemlerin alınabilmesi için siyanürün öldürücü dozajı ve bulunduğu ortamlardaki miktarı kesin olarak bilinmelidir.

Sıvı halde siyanürün öldürücü etkisi vücut ağırlığı kg başına 1-3 mg olarak saptanmıştır. Siyanür gazının 300 ppm derişimleri birkaç dakika içinde, 150 ppm derişimleri ise 30 dakika sonunda ölüm olaylarına neden olur. Tüm dünyada geçerli olan alıcı ortamlara deşarj standardı ise atık suda 0,01 mg/L dir. Havada izin verilen maksimum değer ise 5 mg/m<sup>3</sup> tür.

Bu önemli nedenlerle siyanür analizi gerek araştırma laboratuvarlarında, gerekse endüstride önemli yer tutar ve günümüze kadar yeni ve duyarlı analiz yöntemleri geliştirmek için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların arasında duyarlı modern yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemler her laboratuvarın parasal olanaklarının yetemeyeceği düzeyde pahalı cihazlar gerektirmektedir.

Pahalı cihazlar gerektirmeyen ve diğer yöntemlere göre üstünlük taşıyan bir siyanür analiz yöntemi geliştirilmesi amacı ile bu çalışma yapılmıştır.

Çalışmalar sonunda siyanür analizi için, reaksiyon basamakları az, zehirli organik çözücüler gerektirmeyen, hassas, ucuz ve uygulaması kolay bir yöntem geliştirilmiştir.

Geliştirilen yöntemde, siyanür, derişimi bilinen aşırı klor çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Artan klor o-tolidin ile kolorimetrik olarak tayin edilir. Reaksiyona giren klor hesaplanarak, indirek olarak siyanür miktarı bulunur.

Çalışmanın ikinci kısmında ise, siyanür ve tiyosiyanat iyonlarının yanyana analizleri amaçlandı. Siyanür analiz metotlarının çoğunda bozucu etki gösteren tiyosiyanatın siyanürle birlikte analizi için basit ve güvenli bir spektrofotometrik metot geliştirmek çevre analitik kimyanın önemli bir problemidir, çünkü bu iyonlar birçok örnekte birlikte vardır. Siyanür kullanılarak yapılan maden zenginleştirilmesinde siyanür, ortamda bulunan sülfür, polisülfür ve tiyosülfat iyonları ile tiyosiyanata dönüşebilir. Bazı raporlara göre siyanürün tiyosiyanata dönüşerek kaybolması siyanür tüketimin %50'si kadardır.

Tiyosiyanatın bugüne kadar zehirsiz olduğu düşünöldüğünden maden yataklarında denetim altına alınmamıştır. Ancak ultraviöle ışınların etkisi ile tiyosiyanat iyonları siyanüre dönüşebilir ve sulu ortam için zararlı olabilir. Ayrıca kendisinde siyanür kadar olmasada su içindeki hayat için zehirlidir. Bu nedenle etkin atık kontrolü için tiyosiyanat miktarında tayin edilmesi önemlidir. Ayrıca, bazı sebzelerin sindiriminin bir sonucu olarak ve sigara dumanındaki bileşiklerin metabolik bozunma ürünü olarak, insan kanında, idrarında ve tükürüğünde bulunabilir. Tiyosiyanat derişimi sigara içenler ve içmeyenler arasında ayırım yapmak için iyi bir indikatör olabileceği düşünölr. Ayrıca tiroid düzensizliklerinde ve yüksek tansiyon tedavisinde ilaç olarak kullanıldığından tiyosiyanat analizleri önemlidir.

Siyanür iyonları tiyosiyanat analizlerini bozduğu gibi, tiyosiyanat iyonlarında siyanür analizlerini bozar. Bu nedenle literatürde siyanür ve tiyosiyanat iyonları için yanyana analiz yöntemleri geliştirilmiştir.

Bu çalışmada,  $CN^-$  ve  $SCN^-$  nin melamin-formaldahit reçinesi içeren kolonda basit bir ayırma metodu önerilmiştir. Kolonda ayrılan tiyosiyanat ve siyanür sırasıyla demir tuzu ve klorür-o-tolidin (geliştirilen metot) kullanılarak spektrofotometrik olarak tayin edildi. Ayrıca tiyosiyanat iyonlarından ayrılan siyanür iyonları standart 1,3-dimetil barbiturik asit-piridin metodu ile de tayin edildi.

Birçok siyanür analiz yönteminde bozucu iyon olarak davranan, ayrıca kendi analizi de önemli olan tiyosiyanat iyonu pH 9'da 20 cm'lik melamin-formaldehit reçine boyu olan kolonda siyanürden ayrıldı ve analiz edildi.

Sonuç olarak bu tez kapsamında önemli bir iyon olan siyanür iyonu için basit, etkin, siyanat ( $\text{CNO}^-$ ) iyonlarından etkilenmeyen bir yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca siyanürün analizlerinde bozucu iyon olarak davranan ve son yıllarda çevre için önemli kirletici olduğu belirlenen tiyosiyanat iyonlarının ayrılması için bir yöntem geliştirilerek, bu iyonların yanyana analizleri için metot önerilmiştir.



## 2. GENEL BÖLÜM

### 2.1. Siyanür İyonu ve Özellikleri

Karbonla azotun oluşturduğu (-1) değerlikli (-C-N-) siyanür iyonu ve türevleri, anorganik karbon kimyasının en önemli gruplarından birisidir. C ve N' tan oluşan diğer önemli gruplar ise, siyanat ve tiyosiyanat iyonlarıdır. Siyanür bileşikleri anorganik siyanürler ve organik siyanürler olarak ikiye ayrılır ve yapılarında bu grubu içerirler. Anorganik siyanür bileşikleri, basit ve kompleks siyanürler olarak sınıflandırılarak incelenebilir.

Basit siyanürler, genel olarak  $A(CN)_a$  formülü ile tanımlanan siyanür bileşikleridir. Bu formülde "A" sodyum, potasyum gibi alkaliler, amonyum veya metal katyonları olabilir. Bu katyonun değeri ise "a" olup, bu aynı zamanda bileşikteki siyanür iyonunun sayısıdır. Anorganik basit siyanür bileşiklerine örnek olarak sodyum siyanür ( $NaCN$ ) ve kadmiyum siyanür ( $Cd(CN)_2$ ) verilebilir. Çoğunlukla kullanılan siyanür bileşikleri alkali metal siyanürleridir. Alkali metal siyanürleri, hidrosiyanik asidin nötralizasyonu yoluyla üretilirler. Bu bileşikler sulu çözeltilerinde tamamen veya kısmen iyonlaşarak  $CN^-$  iyonu verirler.

Kompleks siyanür bileşiklerin oluşumu d-bloku geçiş elementleri ve onların komşuları olan Zn, Cd ve Hg elementleri ile sınırlıdır. Bu durum, siyanür komplekslerinin kararlılığında önemli olan metal-CN  $\pi$  bağının varlığını gösterir. Çeşitli formlere sahip olmakla birlikte, alkali-metal-kompleks siyanürlerini  $A_xM(CN)_y$  genel formülü ile tanımlayabiliriz. Bu formülde "A", x adet alkali metal iyonunu; "M", ağır metal iyonunu; y, siyanür gruplarının sayısını gösterir (x katı alınan A iyonunun değeri ile ağır metal iyonunun değeri toplamıdır). Bu çözünebilir alkali-metal-kompleks siyanürler sulu çözeltilerinde iyonlarına ayrışarak,  $[M(CN)_y]^{n-}$  genel formülü ile gösterilen anyonik gruplar oluşturur. Zayıf siyanür kompleksleri sulu ortamda basit veya serbest siyanürlere dönüşürler.

Kadmiyum ve nikel siyanür kompleksleri ( $K_2[Cd(CN)_4]$ ,  $Na_2[Ni(CN)_4]$ ) bu sınıfa örnek olarak verilebilir. Kuvvetli siyanür komplekslerine örnek olarak ferri siyanür ( $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ), ferrosiyanür ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ), tiyosiyanat ( $SCN^-$ ), hekzasiyanokobalt ( $[Co(CN)_6]^{3-}$ ) verilebilir [1]. Çeşitli metal iyonlarının siyanür komplekslerine ait dissosiasyon sabitleri Tablo 2.1. de verilmiştir [2].

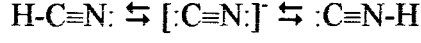
**Tablo 2.1.** 25°C’de Bazı Siyanür Komplekslerinin Disosiasyon Sabitleri

| M                 | L= CN <sup>-</sup>                                                                                                                                                       |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cd                | $K_1. K_2. K_3. K_4 = 7,8 \times 10^{-18}$<br>$K_1 = 6,6 \times 10^{-6} \quad K_2 = 3,8 \times 10^{-5} \quad K_3 = 4,8 \times 10^{-5} \quad K_4 = 6,5 \times 10^{-4}$    |
| Co <sup>II</sup>  | $K_1. K_2. K_3. K_4. K_5. K_6 = 2,0 \times 10^{-20}$                                                                                                                     |
| Co <sup>III</sup> | $K_1. K_2. K_3. K_4. K_5. K_6 = 1,0 \times 10^{-64}$                                                                                                                     |
| Cu <sup>I</sup>   | $K_1. K_2. K_3 = 5,0 \times 10^{-23} \quad K_1. K_2. K_3. K_4 = 1,0 \times 10^{-24}$<br>$K_3 = 2,6 \times 10^{-5} \quad K_4 = 2,0 \times 10^{-2}$                        |
| Au <sup>I</sup>   | $K_1. K_2 = 5,0 \times 10^{-39}$                                                                                                                                         |
| Fe <sup>II</sup>  | $K_1. K_2. K_3. K_4. K_5. K_6 = 1,0 \times 10^{-24}$                                                                                                                     |
| Fe <sup>III</sup> | $K_1. K_2. K_3. K_4. K_5. K_6 = 1,0 \times 10^{-31}$                                                                                                                     |
| Pb                | $K_1. K_2. K_3. K_4 = 5,0 \times 10^{-11}$                                                                                                                               |
| Hg <sup>II</sup>  | $K_1. K_2. K_3. K_4 = 3,0 \times 10^{-42}$<br>$K_1 = 1,0 \times 10^{-18} \quad K_2 = 2,0 \times 10^{-17} \quad K_3 = 1,5 \times 10^{-4} \quad K_4 = 1,05 \times 10^{-3}$ |
| Ni                | $K_1. K_2. K_3. K_4 = 1,0 \times 10^{-22}$                                                                                                                               |
| Ag                | $K_1. K_2 = 4,0 \times 10^{-22}$<br>$K_3 = 1,07 \times 10^{-1} \quad K_4 = 3,6$                                                                                          |
| Tl <sup>III</sup> | $K_1. K_2. K_3. K_4 = 1,0 \times 10^{-35}$                                                                                                                               |
| Zn                | $K_1. K_2. K_3. K_4 = 1,0 \times 10^{-19}$                                                                                                                               |

– CN grubu içeren organik bileşiklere nitriller denir. Başlıca örnekleri alifatik nitriller, aromatik nitriller, siyanohidrinler, β-siyano karbonil tipindeki bileşikler ve açıl siyanürlerdir.

### 2.1.1. Siyanürlerin Gaz Ortamdaki Davranışı

Siyanürün gaz haldeki bileşiği HCN'dir. Lineer bir molekül olan siyanür asidi iki tautomerik halde, hidrojen siyanür ve hidrojen izosiyanür halinde bulunabilir;



Denge hidrojen siyanür lehine olup, hidrojen izosiyanürün yaklaşık olarak %1 kadar olduğu tahmin edilmektedir. Hidrojen siyanür, acıbadem kokusunda renksiz bir gazdır. Kaynama noktası 25,6 °C ve erime noktası -13,4 °C dir [3]. Oldukça yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Koroziv (paslandırıcı) nitelikli olan HCN'nin sudaki çözünürlüğü yüksek olup, gazın kısmi basıncı, suyun sıcaklığı ve pH'sı bu çözünürlüğü belirler [4]. Etil alkol ve eter ile karışabilir.

Atmosferde doğal olarak bulunmayıp, bazı proseslerde baca gazı bileşiminde veya diğer siyanür bileşiklerinin asidik ortamda bozularak serbest hidrojen siyanürü oluşturması ile meydana gelir. Kok kömürü fırınlarından, havagazı ve benzin fabrikalarından atmosfere verilen gazlar siyanür içerir. CH<sub>4</sub>, CO ve NH<sub>3</sub> gibi karbon ve azot içeren gazlar 1000°C nin üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen siyanür oluşturabilir.

Siyanojen (CN)<sub>2</sub>, HCN gibi renksiz zehirli bir gazdır. Erime noktası -27,9°C, kaynama noktası -21,2 °C dir.

### 2.1.2. Siyanürlerin Sıvı Ortamdaki Davranışı

HCN gazı veya serbest siyanür bileşikleri sulu ortamda çözünür ve ayrılarak hidrojen ve siyanür iyonlarını oluşturur.



Yukarıdaki denklem bir denge reaksiyonu olup, ayrılan miktar, reaksiyona giren maddelerin derişimlerine ve ortamın kimyasal özelliklerine bağlıdır. 25°C de, hidrosiyanik asidin (HCN), K<sub>a</sub> iyonizasyon sabiti 6,2x10<sup>-10</sup> ve pK<sub>a</sub> değeri 9,21

olarak verilmektedir [5]. Hidrosiyanik asit ve su için aşağıdaki denge denklemleri yazılabilir.

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 6,2 \times 10^{-10} \quad (2.2)$$



$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (2.4)$$

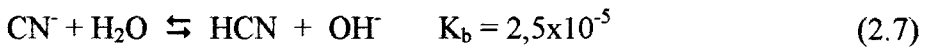
Kütle Dengesi için

$$C_{T,CN} = [HCN] + [CN^-] = 1 \times 10^{-3} \quad (2.5)$$

Proton Şartı (Yük Dengesi) için

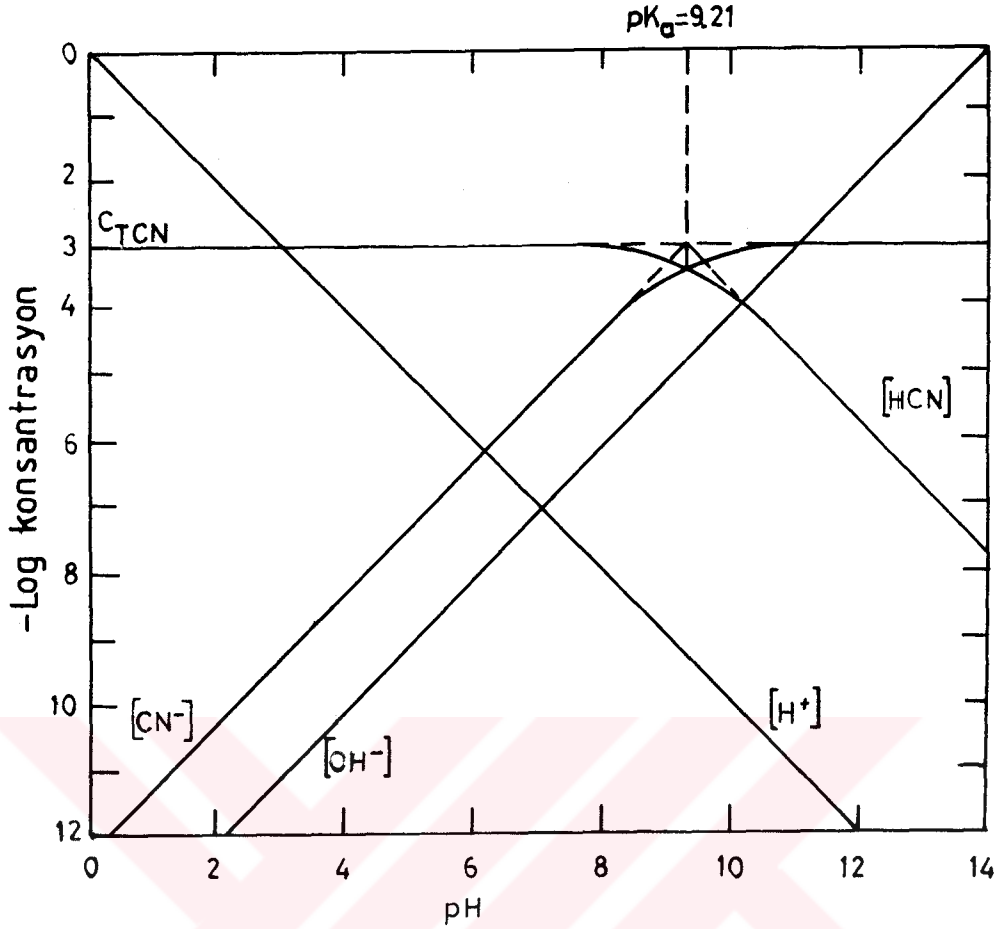
$$[H^+] = [CN^-] + [OH^-] \quad (2.6)$$

eşitlikleri yazılabilir. Denklem 2.2 de görüldüğü gibi HCN'nin sudaki ayrışması ortamın pH'sına bağlıdır. Bu eşitliklerin düzenlenmesi ile hesaplanan pC (-log derişim) ile pH arasında bir grafik çizilebilir (Şekil 2.1). Bu grafik yardımıyla, belli pH değerlerinde, sistemde var olan bütün türler ve derişimleri belirlenebilir [4]. HCN çok zayıf asit olduğundan, alkali tuzları sulu çözeltide hidrolize uğrar [6].



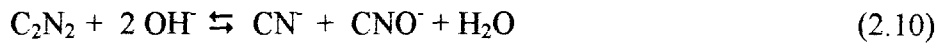
Derişik sulu siyanür çözeltilerinde  $CN^-$  iyonu  $OH^-$  fazlasıyla anodik oksidasyona uğrayarak siyanata oksitlenir.





Şekil 2.1. Siyanür-Hidrosiyanik asit için pC-pH diyagramı;  $C_{T,CN}=10^{-3}$  M,  $pK_a=9,21$  (25 °C)

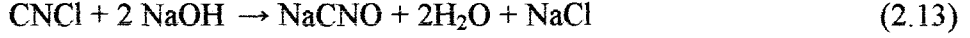
Seyreltik sulu siyanür çözeltileri bu oksidasyondan önemli derecede etkilenmezler. Bazı bilim adamları, nötral veya hafif bazik ortamda, siyanürden disiyan oluştuğunu ve oluşan siyanojenin hidrosit ile sonradan, siyanür ve siyanat vermek üzere reaksiyona girdiğini bildirmişlerdir [7].



Hidrojen siyanür ve tuzları kuvvetli indirgeme etkisine sahiptirler. Sulu çözeltilerde alkali ortamda, havanın oksijeni ile yükseltgenerek siyanat oluşturur [8].



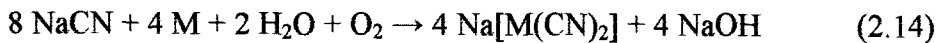
Siyanür iyonları klor ile oksitlenerek zehirli siyanojen klorür gazını oluşturur. Oluşan siyanojen klorür bazik ortamda siyanata dönüşür.



### 2.1.3. Siyanürlerin Kullanım Alanları

Siyanür, soy metallerin ekstraksiyonu, organik kimyasalların üretimi, elektrolitik kaplama (bakır, gümüş, altın vb. için alkali siyanür banyoları), çeliğin sertleştirilmesi ve yüzeyinin tavlama (karbonitridasyon) ve metal parlatma prosesi gibi çeşitli endüstriyel işletmelerde kullanılmaktadır. Hidrojen siyanür, plastik, poliamid ve polimetakrilat gibi yapay liflerin, etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve nitrilotriasetik asit (NTA) gibi kompleks yapıcı maddelerin, ayrıca tekstil, ilaç ve organik boyaların üretiminde kullanılır. Siyanürden elde edilen siyanoferratlar (heksasiyanoferrat(III) gibi) filmlerin ağartma banyolarında oksitleyici olarak kullanılır. Daha az miktarda olmak üzere, diğer anorganik siyanürlerin (berlin mavisi gibi) ve çeşitli organik bileşiklerin sentezi (laktik asit, ter-butilamin gibi) için kullanılır.

Alkali siyanürler altın ve gümüş cevherlerinin işlenmesinde (katı-sıvı ekstraksiyon) oldukça kullanılır [3]. Altın üretimi kaya madenciliğine dayanır. Altın-ıçeren kayalar toz haline getirilir veya Hg ile amalgam haline getirilerek ya da siyanür prosesi yoluyla ekstrakte edilir. Daha sonra Zn tozu eklenerek çöktürülür. %99,95 saflıkta altın elde etmek için elektrolitik arıtma kullanılabilir.



Hidrojen siyanür hastalık yapan bakterileri veya zararlı böcekleri temizlemek için yaygın olarak kullanılır. Özellikle yük gemileri ve ambar gibi binaları, meyve

bahçelerini ve yiyecek depolarını bakterilere ve zararlı beklere karşı dezenfekte etmekte kullanılan hızlı ve uygun bir yol hidrojen siyanür gazı geçirmektir. Kieselguhr zerine adsorbe olduğu zaman bek öldürücü olarak kullanılır. Cıva siyanür ve cıva oksisyanr antiseptik ve dezenfektandır. Cıva siyanür ayrıca damar yolu ile frengiye karşı kullanılmıştır [9].

#### **2.1.4. Siyanürün Biyolojik Etkisi**

Siyanür ( $CN^-$ ), ölümlere neden olan çok zehirli bir anyondur. Siyanrlar, sinir sistemi üzerine hemen etki eden ve deri yoluyla da absorbe edilebilen oldukça zehirli maddelerdir. Siyanrların uzun süre düşük miktarlarına maruz kalındığında halsizlik, bulantı, kas krampları, kol ve bacaklarda fel, isteksizlik ve psikolojik durumun bozulmasına neden olur [10]. Hidrojen siyanür ve siyanrların zehir etkisi, sitokrom oksidaz enzimindeki üç değerlikli demir ile kompleks oluşumuna bağlanabilir. Çünkü  $Fe(III)$ 'n  $Fe(II)$ 'ye indirgenmesine ve sitokrom enziminin oksidasyonuna engel olur. Böylece kandan dokuya (oksihemoglobin  $\rightleftharpoons$  hemoglobin) oksijenin geçişi engellenerek "i boğulma etkisi" yapar. Türk standartları enstitüsünün öngördüğü içilebilir sular için maksimum siyanür miktarı 0,01 mg/L dir [11]. Dünya Sağlık rgt 0,01 ppm den daha fazla siyanür içeren suların kullanılmamasını tavsiye etmektedir [9]. ldrc doza yakın veya az üstünde meydana gelen sindirim, solunum veya deri absorbsiyonu zehirlenmelerinde, 5-10 dakika içinde çeşitli belirtiler görülür. Ölüm, birkaç saat içinde vukubulur. Metal zehirlerin aksine öldürücü dozun altında alındığında hızla bozularak zehirsiz bir türe dönüştürülür ve böbrekler tarafından atılır [12]. Ülkemizde, bu maddeyle çalışılan işyerleri için ilgili tüzükte, 8 saat müddetle çalışılabilecek maksimum izin verilen miktar, 10 ppm veya 11 mg/m<sup>3</sup> olarak verilmiştir [13]. Siyanürün %98'i eritrositlerle bağ yaptığından, insanlar için, siyanür tayini genellikle tüm kanda yapılır [14]. Balıklar için en st tolere edilebilir miktar 0,1 ppm  $CN^-$  olarak verilmiştir. 0,3 ppm siyanür içeren biyolojik sularda mikroorganizma aktivitesi kalmaz [15].

### 2.1.5. Siyanür Tayininde Kullanılan Yöntemler

Siyanür iyonu çok düşük derişimlerde bile yüksek toksik etkiye sahiptir. Aynı zamanda siyanürün yaygın endüstriyel kullanıma sahip olması bu anyonun tayinini önemli hale getirmektedir. Bu nedenle siyanür iyonlarının tayini için birçok metot geliştirilmiştir. Bu metodlar volumetrik, kromatografik, elektrokimyasal, florimetrik, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve spektrofotometrik yöntemler olarak sınıflandırılarak ele alınacaktır.

#### 2.1.5.1. Titrimetrik Yöntemler

Siyanürlerin tayini için kullanılan en eski yöntemlerden biri Liebig tarafından 1851 yılında tanımlanmıştır. Bu yöntem, siyanür iyonlarının gümüş nitrat çözeltisi ile titrasyonuna dayanır. Siyanür iyonu içeren bir çözeltiye gümüş nitrat çözeltisi katıldığında önce beyaz renkli bir çökelti ( $\text{AgCN}$ ) oluşur. Fakat karıştırma ile kararlı bir siyanür kompleksi ( $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ) oluşturarak çözünür.



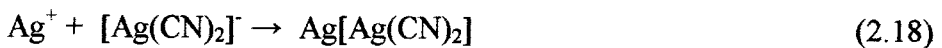
veya



Ortamda siyanür iyonu bulunduğu sürece yukarıdaki çözünme reaksiyonu yürür. Ortamdaki siyanürün tümü bu yolla bağlandıktan sonra, eşdeğer noktada katılan gümüş nitrat aşırısı ile çözünmeyen  $\text{AgCN}$  veya gümüş argentosiyandır çökeltisi ( $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ) oluşur.



veya



Reaksiyonun son noktası sürekli bir çökelti veya bulanıklığın oluşması ile belirlenir.

Keskin bir son noktası elde edilmesindeki tek güçlük, bazı durumlarda eşdeğer nokta öncesinde yerel olarak ortaya çıkan aşırı  $\text{Ag}^+$  derişimi nedeniyle oluşan çökeltinin çok yavaş çözünmesi ve bunun sonucu olarak titrasyonun çok zaman almasından kaynaklanır. Yöntem 20 ppm üzerinde siyanür içeren çözeltilerin tayini için kullanılır. Yöntemin dezavantajlarının önlenmesi için iki yol vardır.

1) Liebig yönteminin Deniges tarafından yapılan uyarlamasında (1893) ortama amonyak katılarak gümüş argentosiyanürün titrasyonun son noktasında çökmesi önlenir.



Titrasyonun başlamasından önce ortama katılan potasyum iyodür, son noktaya ulaşıldığında az çözünen bir tuz olan ve amonyakta çözünmeyen gümüş iyodür oluşturarak titrasyonun son noktasını belirler.  $\text{AgI}$ , iri taneli olup kolaylıkla farkedilebilir ve gümüş siyanürden daha az çözünür.



Titrasyon sırasında son noktasına ulaşılmadan önce çözeltide siyanür aşırısı bulunduğuundan oluşan  $\text{AgI}$  çözünür.



Son noktaya ulaşıldığında ortamda oluşan gümüş iyodürü çözmeye yetecek kadar siyanür kalmadığından amonyaklı çözeltide çözünmeyen  $\text{AgI}$  çöker. Çökelti en iyi siyah bir zemin üzerinde gözlenir [16].

2) İkinci yöntemde son noktanın belirlenmesinde adsorbsiyon indikatörü olarak difenilkabazid kullanılır. Seyreltik çözeltilerde (yaklaşık 0,01N) son noktada opalesans görülmeden önce kollaidal çökelti üzerindeki pembe renk açık menekşeye dönüşür. Daha derişik çözeltilerde (yaklaşık 0,1N) renk değişimi gümüş

argentosiyandır çökeltisi üzerinde gözlenir. Sülfür hariç bütün gümüş tuzları alkali siyanür çözeltisinde çözündüğünden klorür, bromür ve iyodür iyonları girişimi yoktur. Klor gibi oksitleyiciler, sülfürler, aldehytler, tiyosiyanat ve sülfür içeren diğer bileşikler siyanür analizinde girişim yaparlar [16].

Hewitt ve Austin endüstriyel atıklardaki siyanür tayini için titrasyon metodu önermişlerdir. Bu metotta, kompleks siyanürler ve sülfürlerin bozunmasını önlemek amacıyla çinko ve kurşun asetatların varlığında ve asidik ortamda örnek destillenir. Serbest hidrojen siyanür sodyum hidroksit içinde toplanır. Daha sonra siyanür miktarı, 4-dimetilaminobenzil-idenerodamin kullanılarak standart gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilerek hesaplanır [17].

#### 2.1.5.2. Kromatografik Yöntemler

Anyon ve katyonların ayrılması ve tayini için iyon kromatografi tekniği güçlü bir yöntem olmakla birlikte, siyanür iyonu için iyi bir yöntem değildir. Çünkü siyanür iyonunun disosiasyon sabiti düşük olduğundan, iyon kromatografinin kondüktivite dedektörü ile saptanamaz. Siyanür iyonunun tayini için kullanılan diğer elektrokimyasal dedektörler ise duyarlı ve seçici olmalarına karşın fiyatları çok yüksektir.

Nonomura kondüktivite dedektörü kullanarak, serbest siyanür ve metal siyanür komplekslerinin tayini için iyon kromatografi metodu geliştirerek [18] kaplama çözeltilerine ve atık-sulara uygulamıştır [19]. Bu metod siyanür iyonunun sodyum hipoklorit ile siyanat iyonuna oksidasyonu temeline dayanır. Oluşan hidrojen siyanatın disosiasyon sabiti oldukça yüksek olduğundan ( $pK=3,66$ ) kondüktivite dedektörü kullanılarak tayin edilmiş ve siyanür indirekt olarak ölçülmüştür. Ancak, bu metotta oldukça büyük klorür piki gözlenmiştir ve kolon içindeki reçine analiz sırasında zarar görmüştür. Daha sonra, sodyum hipoklorit yerine daha zayıf bir oksitleme reaktifi olan kloramin-T ile yapılan oksidasyonda kolondaki reçine daha az zarar görmüştür [20].

Duval ve diğ., Beran ve diğ.,'nin [21] siyanür için geliştirdikleri pnömatikamperometrik tayin yöntemini modifiye ederek kromatografik bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu metotta analiz edilen iyon iyodürdür. İyodürün ( $I^-$ ) son

derişimi, siyanürün başlangıç derişimi ile orantılı olduğundan dolayı olarak siyanür tayin edilir. Çözeltideki aşırı iyot ( $I_2$ ), XAD-4 reçinesi içeren kısa bir kolon içinde adsorplanarak uzaklaştırılır [22].

Bond ve diğ., iyon kromatografisinde elektrokimyasal dedektör kullanarak, sülfür ve siyanürün aynı anda tayini için bir metot geliştirmiştir [23].

Rocklin ve Johnson, iyon kromatografisi ile siyanür, sülfür, iyodür ve bromürü ayırmış ve gümüş çalışma elektrodu kullanarak elektrokimyasal olarak tespit etmişlerdir [24].

Wang-nang ve diğ., siyanür ve sülfür iyonlarını iyon kromatografisi ile ayırdıktan sonra iyon-selektif elektrot kullanarak tayin etmişlerdir [25].

Thompsen ve Carel, çeşitli kobalt siyanür komplekslerini iyon kromatografisi ile ayırıp, iletkenlik ölçerek tanımlamışlardır [26].

Otu ve diğ., altın ve diğer metal siyano komplekslerini anyon-değiştirici reçinede iki ayrı eluent kullanarak ayrılmasını sağlamışlar ve ultraviyole (UV) dedektör ile tanımlamışlardır [27].

Gamoh ve Imamichi, siyanür iyonunu post kolon likit kromatografi ile ayırdıktan sonra bir amino asit varlığında o-ftalaldehit veya naftalendikarboksilaldehit ile türevlendirmesinden sonra florimetrik dedeksiyon ile tayin etmişlerdir [28].

Hilton ve Haddad, metal siyano kompleksleri oluşturarak, bu metal iyonlarının zıtfaz iyon-etkileşimli HPLC ile ayrılmaları için bir prosedür tanımlamışlardır [29].

Utleý, antiklorinesteraz zehirlenmesinin önlenmesinde kullanılan pralidoksim tuzlarının bozunma ürünleri olan siyanür ve hidroksilaminin aynı anda tayini için flow injeksiyon sistemi kullanmış ve bu iyonları amperometrik yöntem ile tespit etmişlerdir [30].

Funazo ve diğ., sulu ortamdaki siyanür iyonunu anilin, sodyum nitrit ve bakır sülfat ile reaksiyona sokarak benzonitrile dönüştürmüş ve oluşan benzonitril kloroform ile ekstrakte edildikten sonra alev iyonizasyon dedektörlü gaz kromatografi ile tayin edilmiştir [31].

Funazo ve diğ., atık sularındaki siyanürü anilin, bakır(II) sülfat ve sodyum nitrit ile benzonitril türevine dönüştürdükten sonra benzen ile ekstraktını alev termoiyonik gaz kromatografi ile tayin etmişlerdir [32].

Nota ve Improta kok fırını atık sularındaki siyanürü gaz kromatografi ile tayin etmişlerdir. Bu metotta örnek önce bromür ile işleme sokulur ve oluşan siyanojen bromür elektron tutucu dedektörlü gaz-katı kromatografi ile tayin edilir [33].

### 2.1.5.3. Elektrokimyasal Yöntemler

Nascimento, biyolojik sıvılarda eser seviyedeki siyanür tayini için polarografik bir metot geliştirmiştir. Metot amonyaklı çözeltide, siyanür ve nikel iyonlarının hızla reaksiyona girerek stabil  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (tetrasiyanonikelat) anyon kompleksini oluşturması temeline dayanır. Nascimento, bu kompleksi civa elektrodlu diferansiyel-puls polarografisinde tayin etmiştir [13].

Miller ve diğ., lityum hidroksit içindeki oldukça düşük derişimlerdeki siyanür iyonunu, direkt ve kendiliğinden cevap veren, hızla dönen altın elektrot ile tayin etmişlerdir [34].

Fogg ve Alonso, amperometrik siyanür tayini için bir flow injeksiyon analiz metodu geliştirmişlerdir. Bu çalışmada oksidasyon elektrokimyasal ön işlemleri glassy karbon elektrotların üzerinde gerçekleşmiştir [35].

Spohn ve diğ., siyanür ve amonyumu ( $\text{NH}_4^+$ ) gaz dializ membran hücresinde ayırıp, kulometrik titrasyonda biamperometrik dedektör kullanarak tayin etmişlerdir [36].

Beran ve Bruckenstein, pH 2 ile 7 arasında kantitatif olarak yürüyen, iyodür ile siyanür arasındaki aşağıdaki reaksiyonu temel alan bir metot geliştirmiştir.



Bu yöntemde reaksiyon sonunda artan iyot, azot gazı ile uzaklaştırıldıktan sonra, iyodür ve ICN içeren ortama perklorat asidi ( $\text{HClO}_4$ ) katılarak tekrar iyot oluşumu

sağlanmıştır. Siyanüre eşdeğer oranda oluşan iyot pnömatikamperometrik yöntemle tayin edilmiştir [21].

Durst, asitlendirilmiş örnek çözeltisinden hidrojen siyanürün ayrılmasını ve gaz-geçirgen membrana doğru difüzyonunu temel alan bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemde alkali indikatör çözeltilerinde absorplanan siyanür, iyon-selektif elektrot kullanarak indirek yolla analiz edilmiştir [37].

Langmaier ve Janata, metal grupları ile anilini elektrokimyasal olarak polimerize ederek polianilin film tabakası oluşturmuşlardır. 0,31-20 ppm derişimlerdeki HCN gazı için duyarlı olan bu tabakada tutulan siyanür, elektrokimyasal yolla tespit edilmiştir [38].

Nagy A. ve Nagy G., serbest siyanürü amperometrik tayin etmek için hava boşluklu hücre (potansiyometredeki uygulamasından esinlenerek) geliştirmişlerdir. Bu hücre, mikro boyutta gümüş diskten oluşan bir çalışma elektrodu ile gümüş/gümüş klorür referans elektrot içerir. Film ile kaplanan probun düz yüzeyine ölçüm için üçlü-elektrot yerleştirilir. Çözeltide bulunan siyanür tartarik asit ilavesiyle serbest bırakılır. Hava boşluğuna difüze olan hidrojen siyanür gazı, film içinde toplanarak ölçülür [39].

Owerbach, alkali çözelti içindeki siyanürün tayini için iyon-selektif elektrotların kullanılabileceğini belirtmiştir. Sülfür iyonu bu metotta da interfere etki göstermiştir. Sülfürün bu etkisi kadmiyum nitrat ilavesiyle uzaklaştırılmıştır. Siyanür tayini için gümüş-gümüş sülfür elektrodunun (Orion 94-16), gümüş iyodür-gümüş sülfür elektrodundan daha duyarlı olduğu belirtilmiştir. Fakat sonuçların kadmiyum iyonundan etkilendiği belirtilmiştir [40].

Pihlar ve diğ. endüstriyel atıklardaki siyanür tayini için amperometrik bir metot geliştirmişlerdir. Metot, gümüşün disiyoargentat(I)a oksidasyonundan meydana gelen difüzyon akımının ölçümünü temel alır [41].

Fleet ve Von Strop siyanür iyonunun tayininde, Ag- siyanür sistemlerinin potansiyometrik titrasyon eğrilerini kullanmışlardır. Bu metot Ag-siyanür kompleksleri ile dengedeki  $Ag^+$  ün indirek ölçümüne dayanır [42].

Cusbert, elik yapımı efluentleri içindeki siyanürü iyon selektif elektrotla tayin etmiştir. Bu çalışmada kompleks demir siyanürleri ve sülfürleri içeren atık sulardaki siyanür tayininde karşılaşılan problemler tartışılmış ve sülfür iyonu pH 11'in üzerinde kurşun karbonat veya kadmiyum karbonat ile uzaklaştırılmıştır [43].

Hofton, nehir sularındaki ve atıklardaki 0,01-1g/L serbest siyanürün sürekli tayini için gümüş iyon selektif elektrot kullanmıştır. Bu metotta da serbest siyanür tayin edilmeden önce sülfür ortamdan uzaklaştırılmalıdır [44].

Gregorowicz ve Gorke endüstriyel atıklardaki siyanürü potansiyometrik olarak tayin etmişlerdir. Bu metotta fenol, akrilonitril, üre interfere değildir, sülfür ve tiyosiyanat interfere eder [45].

Frant ve diğ. atık sulardaki düşük derişimlerdeki serbest siyanürün tayini için bir indikatör elektrot tekniği tanımlamışlardır. 30g/Lden daha düşük derişimlerdeki siyanürü,  $Ag^+$  selektif elektrot ve indikatör zltisi olarak 10mol/L  $Ag(CN)_2^-$  kullanarak tayin etmişlerdir. Örnekteki bakır ve nikelin interfere etkisi EDTA ile maskelenerek engellenmiştir. Sülfür kurşun iyonlarının ilavesiyle ortadan kaldırılmıştır. Amonyak interfere değildir [46].

Rubio ve diğ., siyanürü mikrodifüzyon tekniği ile ayırdıktan sonra potansiyometrik metotla tayin etmişlerdir. Bu metodun gözlenebilme sınırı 0,018 mg/L siyanürdür[47].

#### 2.1.5.4. Florimetrik Yöntemler

Sano ve diğ., siyanür iyonunu taurin varlığında naftalendikarboksil aldehit (NDA) ile izoindol türevine dönüştürerek likit kromatografisinde ayırmış ve florimetrik yöntemle tespit etmişlerdir [48].

Gamoh ve Sawamoto, siyanür iyonunu, glisin varlığında 2,3-naftalendikarboksialdehit ile 1-cyanobenz[f]izoindol türevine dönüştürdükten sonra florimetrik dedektörlü HPLC ile ayırarak tayin etmişlerdir [49].

Chen ve diğ., siyanür tayini için florimetrik bir metot önermişlerdir. Bu metot siyanürün piridoksal-5-fosfat ile reaksiyonuna dayanır. rnek ve reaktif aynı anda

enjekte edilir ve taşıyıcı sistem boyunca reaksiyon oluşumu sağlanır. Reaksiyon ürünü kuvvet içindeki anyon değiştiricide alikonularak, 318 nm dalga boyunda uyarılarak, emisyonu 455 nm’de ölçülmüştür [50].

McKinney ve diğ. maden sularındaki siyanürün tayini için florimetrik bir metot tanımlamışlardır. Metot, 25°C ve pH 8 de siyanür ile  $\text{Pd}_2\text{I}_2\text{Cl}_2$  reaktifinin reaksiyonu ile nafto(2, 3-c)(1, 2, 5)selenadiazolün oluşumunu temel alır. Daha sonra, naftol(2, 3-c)(1, 2, 5)selenadiazol hekzan ile ekstrakte edilir ve floresansı 520 nm de ölçülür. Ekstinksiyon dalga boyu 377 nm’dir [51].

#### **2.1.5.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi**

Esmadı, arsenit/siyanür ve karbonat/siyanür içeren ikili karışımları atomik absorpsiyon spektrometre (AAS) kullanarak analiz etmiştir. Akış sistemine verilen örnekler, aynı sisteme verilen gümüş iyonları ile çöktürülür. Bu arada ince cam boncuklarla dolu küçük bir tüpte zenginleştirme yapılır. Önce asit kullanılarak gümüş arsenit veya gümüş karbonatın çözünmesi sağlanır. Daha sonra amonyakla gümüş siyanür çözülür. İlk sinyal arsenit veya karbonatın derişimi ile, ikinci sinyal ise siyanür derişimi ile orantılıdır [52].

Chattaraj ve Das, serbest siyanür tayini için atomik absorpsiyon spektrofotometrik metot geliştirmişlerdir. Siyanür,  $\text{Cu(II)}$ , 2-benzoilpiridin ve tiosemikarbazon (BPTC) ile alkali çözeltilerde stabil bir kompleks oluşturur. Bu kompleks, izobutil metil keton–izopentil alkol karışımı ile ekstrakte edilir. Ekstrakt içindeki  $\text{Cu(II)}$ , alev AAS ile tayin edilir.  $\text{Cu(II)}$  miktarı siyanür derişimi ile orantılıdır [53].

Razmilic, siyanürü atomik absorpsiyon spektrometresi ile indirek olarak tayin etmiştir. Önerilen metotta, toprak, kumaş, maden filizi gibi katı örnekler içindeki siyanür, oksijen varlığında metalik altının alkali siyanür çözeltisi ile reaksiyonu yoluyla tayin edilmiştir [54].

Manahan ve Kunkel 20  $\mu\text{mol/L}$  siyanürden daha küçük miktarları indirek olarak AAS ile tayin etmişlerdir. Örnek içindeki siyanür, sodyum karbonat ve bilinen miktardaki aşırı bakır sülfat ile reaksiyona sokularak bakır siyanür olarak çöktürülmüştür. Daha sonra filtrattaki aşırı bakır atomik absorpsiyon spektrometri

ile tayin edilmiş ve böylece örneğin içindeki siyanür miktarı hesaplanmıştır. Lağım sularından siyanürün kantitatif geri kazanılması bu prosedür ile yapılmıştır [55].

Ramseyer ve Janauer sudaki kompleks demir siyanürlerin tayini için reaktif iyon değişimi kullanarak bir metot tanımlamışlardır. Bu metotta, siyanür kompleksleri, bakır(II) formundaki sülfonlanmış katyon-değiştirici reçine içeren ön zenginleştirme kolonlarında bakır hekzasianoferrat II veya bakır hekzasianoferrat III çökeltileri olarak tutulmuştur. Kirlilik oluşturan diğer demir türleri hidroklorik asit ile elue edilmiştir. Hekzasianoferrat bakır amin kompleksleri amonyak çözeltisi ile elue edilmiştir. Sonuç olarak siyanür komplekslerin tayini, eluasyondaki demirin atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmesi ile yapılmıştır [56].

#### **2.1.5.6. Spektrofotometrik Yöntemler**

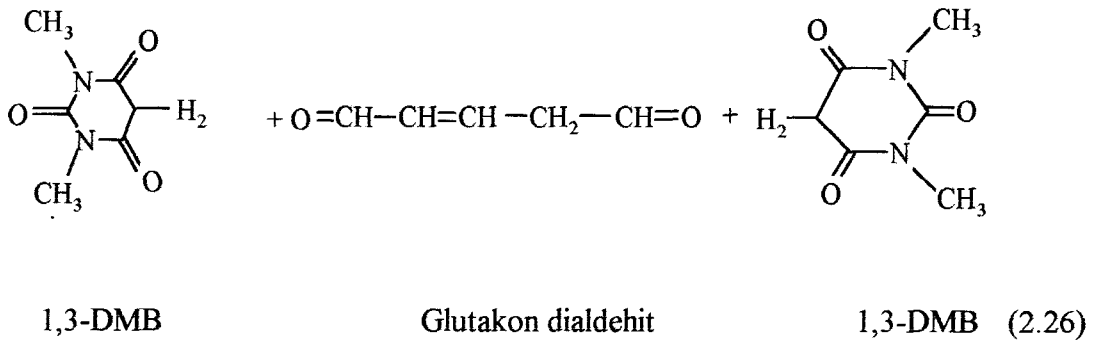
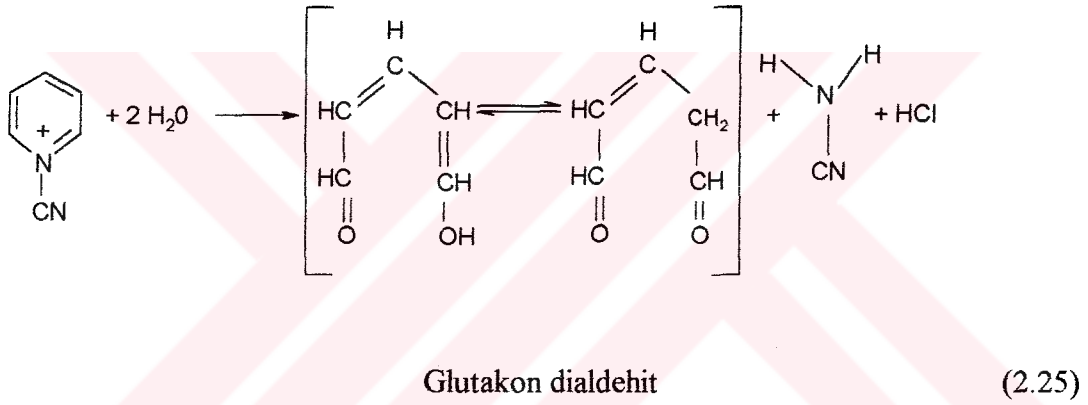
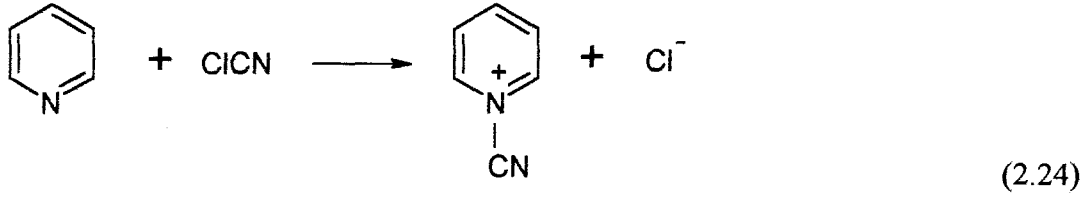
Boya sentezinde kullanılan glutakonik aldehit elde etmek için piridinle siyanojen halojenürlerin reaksiyonu ilk olarak König tarafından verilmiştir [57]. König reaksiyonu olarak isimlendirilen bu reaksiyondan faydalanarak Aldridge, siyanür analizi için kolorimetrik analiz metodu geliştirmiştir [58]. Aldridge, kırmızı boya elde etmek için benzidin kullanmıştır. Aldridge yönteminde yüksek derişimlerde lineerlikten sapma ve benzidinin kanserojenik etkisi gibi negatif yönleri gidermek amacıyla, 1947’ de Epstein piridin-pirazolan karışımı kullanarak mavi boya elde ederek yöntemi geliştirmiştir [59]. Bu yöntemde de renk oluşumu için 20 dakika gibi bir bekleme süresine ihtiyaç vardır. Daha sonraki çalışmalar, daha az zararlı kimyasallar kullanmaya ve daha az bekleme süresi için yapılmıştır. Asmus ve Garschagen [60] barbiturik asit kullanarak Amerikan ve Alman standartlarının (APHA, ASTM ve DEV) [61, 62, 63] temelini oluşturan, uygulanabilirliği geniş bir metot geliştirmişlerdir. Daha sonra bu metot 1,3-dimetil barbiturik asit (1,3-DMB) kullanarak bekleme süresini 5 dakikaya indirecek şekilde modifiye edilmiştir [64].

Aşağıda denklemleri verilen ve standart yöntem olarak literatüre geçen bu metot, bu çalışmada geliştirilen yöntemle karşılaştırılmak için kullanılmıştır.

Bu renk reaksiyonun ilk adımı siyanürden siyanojen klorür oluşumudur.



Siyanogen klorür ile piridin halkasının açılması yeni bir reaksiyon adımını oluşturur ve 1-siyanopiridin ara iyonu oluşur:



Daha sonra, hidrolizle glutakon dialdehit oluşarak -NCN grubu bu yapıdan uzaklaşır. Oluşan glutakon dialdehit bir primer amin veya reaktif metilen hidrojen ( $RH_2$ ) içeren bileşiklerle kondense olarak polimetin boyası oluşturur.

Eğer reaksiyon sırasına göre 1,3-DMB piridinden sonra katılırsa, renk reaksiyonu tamamlanamaz. Glutakon dialdehit bu reaksiyon ortamında (hipoklorit varlığından dolayı) stabil değildir ve boya oluşum reaksiyonu stabil değildir. Boya oluşum reaksiyonu sadece 1,3-DMB başlangıçta olduğu zaman tamamlanır. Renk önce sarı, kısa zamanda oranja ve daha sonra kırmızıya ve son olarakta viole polimetin boyasına dönüşür. Klorun yetersiz kalması siyanojen klorürün oluşumunu engellerken, fazlasıda boyanın bozunmasına neden olur. Ayrıca tiyosiyanat iyonuda klorla reaksiyon verdiğiinden bu yöntemde bozucu iyon olarak davranır.

Lambert ve diğ., König reaksiyonunda oksitleyici olarak aşırı süksinimid ile stabilize olan N-klorosüksinimid çözeltisinin kullanımını ve etkileşme bileşeni olarak hidantoin, 2,5-piperazindion, 2,4-quinolinediol, piridin-stabilize barbiturik asitin kullanımını rapor etmişlerdir [65].

Upadhyay ve Gupta ise siyanürü brom ile siyanojen bromüre dönüştürdükten sonra, piridin ile reaksiyona sokmuşlardır. Bu reaksiyon sonucu oluşan glutakonik aldehit antranilik asit ile, siyanür derişimi ile orantılı absorpsiyon veren sarı-turuncu bir bileşik oluşturur [9].

Nagashima sudaki siyanürün spektrofotometrik tayini için piridin-pirazalon ve piridin-barbiturik asit reaktiflerinin kullanımını tartışmıştır [66].

Schilt, siyanür iyonları ile tris(1,10-fenantrolin)demir(II) arasında yer değiştirme reaksiyonu ile oluşan nötral disiyano-bis(1,10-fenantrolin)demir(II) kompleksinin ekstraksiyonuna dayanan spektrofotometrik bir metot önermiştir. Ferroin ve siyanür iyonları arasındaki reaksiyon oda sıcaklığında yaklaşık 20 saat alırken, 100 °C de kaynayan bir su banyosunda tutulduğunda 10 dakikadan daha az bir süreye kısaltılmıştır. 597 nm dalga boyunda ölçülen absorbans ile 0-10 ppm arasındaki siyanür iyonu derişimi arasında çizilen eğride, siyanürün tam olarak geri kazanılamadığı görülmüştür. Gözlenen bu nonlinearlik ve kalibrasyon eğrisinin

başarısızlığı ekstraksiyon işlemine bağlanmıştır. Bakır ve kobalt iyonları, siyanürün geri kazanılmasında interferedir [67].

Lambert ve Manzo, siyanür iyonunun tris(1,10-fenantrolin)demir(II)iyodür ile reaksiyonunu temel alan spektrofotometrik bir metot önermişlerdir. Fakat bu reaksiyonu gerçekleştirmek zahmetlidir ve 2-3 gün gibi oldukça uzun bir reaksiyon süresine ihtiyaç vardır [68].

Scoggins'in geliştirdiği yöntemde destillenen uçucu HCN, içinde absorplandığı çözelti ile (amonyaklı nikel klorür) reaksiyona girer ve ultraviole spektrofotometre ile ölçülebilen tetrasiyanonikelat(II) kompleksini oluşturur. Maksimum absorpsiyon dalga boyu 267 nm'dir. Bu yöntemde, eğer örnek çözeltide hidrojen sülfür varsa nikel iyonu ile çökecektir. Bu metotda sülfür iyonu, destilasyondan önce permanganat iyonu ile oksidasyon yoluyla veya civa iyonu ile çöktürülerek örnekten uzaklaştırılmıştır [69].

Sulistyarti ve diğ., bu metodu gaz difüzyon flow injeksiyon (GDFI) sistemine adapte etmiştir. Gözlenebilme sınırı 0,1mg/L olarak tayin edilmiştir. Ancak akış hızı azalması ve/veya örnek hacminin artmasıyla bu değerin düşebileceği söylenmiştir. Kalibrasyon eğrisi 100 mg/L ye kadar siyanür derişimleri için lineer bulunmuştur [70].

Ishii ve Kohata, indirek spektrofotometrik metot geliştirmişlerdir. Bu metot gümüş iyonları ile üç ayrı katyonik porfirinin kompleks oluşturmaya dayanır. Oluşan kompleksler alkali ortamda siyanür ile engellenir ve absorbandsındaki azalma siyanür derişimi ile orantılıdır. Kadmiyum, bakır, cıva, çinko, iyodür ve sülfür iyonları analizi bozarlar [71].

Zhu ve Fang, otomatik flow-injeksiyon sistemi içinde, atık sulardaki toplam siyanürü gaz-difüzyon sistemi ile ayırarak ve önzenginleştirme yaptıktan sonra spektrofotometrik dedektör ile tanımlamışlardır [72].

Ohno, yüzey sularındaki toplam siyanürün tayini için spektrofotometrik bir metot geliştirmiştir. Metot, kısa dalga boylu ultraviole (UV) ışığa maruz bırakılması yoluyla kompleks siyanürün serbest siyanüre bozunmasını temel alır. Daha sonra serbest siyanür König reaksiyonunu temel alan bir metot ile analiz edilir [73].

Nascimento ve Schwedt, siyanür tayini için farklı metotlar önermişlerdir. Birinci önerileri amonyak çözeltisi içinde oluşan stabil nikel-siyano kompleksinin karakteristik spektrum vermesine dayanan spektrofotometrik bir yöntemdir [60]. Ayrıca, oluşan nikel-siyano kompleksi sulu çözeltide -1350 mVda (Ag/AgCl'e karşı) aktif olmasından dolayı polarografik olarak tayin edilmiştir. Geliştirdikleri diğer yöntemde ise aynı kompleksi organik faza çektikten sonra, atomik absorpsiyon spektrometresi ile (AAS) tayin etmişlerdir [74].

Montgomery ve diğ., siyanür iyonunun 1:1:1 trikloroetan ile sudan ekstraksiyonunu temel alan bir metot geliştirerek, nehir suları içindeki serbest siyanürü tayin etmişlerdir. Ekstrakte edilen siyanür, sodyum pirofosfat çözeltisi içine alındıktan sonra doymuş sulu bromür, sodyum arsenit ve p-fenilen diamin ile muamele edilmiş ve spektrofotometrik olarak 508 nm de tayin edilmiştir. Bu metotla 0,01mg/L den daha az hidrojen siyanür tayin edilebilmiştir [75].

Hangos ve diğ., sudaki düşük derişimlerdeki siyanürü otomatik bir prosedürle ayırmışlar ve tayin etmişlerdir. Ayırma izotermal destilasyon yoluyla yapılmıştır. Flow tip otomatik analizör içinde siyanür tayini için, pikrik asit ve Aldridge metotları kıyaslanmış ve Aldridge metodu ile izotermal destilasyonun bir kombinasyonunu temel alan otomatik spektrofotometrik yöntem tavsiye edilmiştir [76].

Fonong, su ve serum örnekleri içindeki mikro miktarlardaki siyanürün spektrofotometrik tayini için enzimatik bir metot geliştirmişlerdir. Metot, siyanürün enzim-katalizli reaksiyon sonucu tiyosiyanat oluşturmaya ve oluşan tiyosiyanatın demir(III) ile verdiği kompleksin spektrofotometrik olarak ölçümüne dayanır. Rodanaz enzimi siyanür iyonu ile tiyosülfat arasındaki reaksiyonu katalizler ve stokiyometrik oranda tiyosiyanat oluşur. Çok az miktardaki enzim reaksiyon için yeterlidir. Hem su hem de serum örneklerinde 0-20 mg/L siyanür için lineer kalibrasyon grafiği çizilebilir. Metodun kesinliği % 2.5 dan daha iyidir, rölatif standart sapma 5 mg/L siyanürdür. 1 mg/L den düşük siyanür iyonunun tayininde asetat, askorbat, sitrat ve iyodür iyonlarının on-kat fazla derişimlerinin interfere olduğu bulunmuştur [77].

Thielemann, endüstriyel atıklardaki siyanürün kolorimetrik tayini için renk verebilen reaktif olarak dimetilaminobenzilidenrodamin kullanmıştır [78].

Fu-Sheng ve diğ., atık sulardaki mikro miktarlardaki serbest siyanürün spektrofotometrik tayini için bakır-cadion 2B-Triton A-100 reaktifini kullanmışlardır [79].

Nagashima ve Ozawa, reaktif olarak izonikotinic asit ve barbiturik asit kullanarak sulu örneklerdeki siyanürü spektrofotometrik yöntemle tayin etmişlerdir. Siyanürün kloramin-T ile reaksiyonundan sonra reaktif ilave edilerek, 600 nm de ölçülebilen menekşe-mavi ürün oluşturulmuştur. 25°C da 15 dakikada maksimum absorbans oluştuğu ve 30 dakika sabit kaldığı belirtilmiştir [80].

Özellikle çimen, meyve çekirdekleri, bakliyat ve keten tohumu gibi birçok bitkide, eser miktarda siyanür bulunmuştur. Harris ve diğ. p-fenilendiamin-piridin kullanarak spektrofotometrik olarak ve siyanürü siyanojen bromüre dönüştürerek gaz kromatografisi yoluyla bu materyallerde siyanür tayini yapmışlardır. Bitkilerden siyanür fosforik asit ile ekstrakte edilmiştir. Geri kazanma, spektrofotometrik metotta %96-99 ve gaz kromatografik metotta %90-96 oranlarındadır [81].

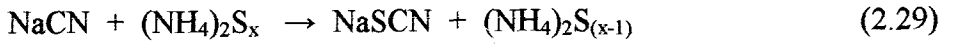
Kodura ve Lada, ferroin kullanarak spektrofotometrik olarak lağım sularında siyanür tayin etmişlerdir. 1 g/L kadar derişimlerde demir, bakır sülfür, akrilonitril, fenol, metanol, formaldehit, üre, tiyoüre, kaprolaktam veya hekzamin interfere değildir [82].

Broderius, doğal ve endüstriyel atık sulardaki serbest siyanürü ayırdıktan ve derişiklendirdikten sonra kloramin-T metodu ile spektrofotometrik olarak tayin etmiştir [83].

## 2.2. Tiyosiyanat iyonu ve özellikleri

Siyanür kullanılarak yapılan maden zenginleştirilmesinde siyanür tiyosiyanata dönüştüğünden dolayı siyanür kaybına neden olur. Bazı raporlara göre siyanürün tiyosiyanata dönüşerek kaybolması siyanür tüketimin %50'si kadardır [84].

Siyanürleme sırasında tiyosiyanat oluşumunun mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Sülfür minerallerinin bozunması ile açığa çıkan sülfür iyonlarının siyanürle reaksiyonu sonucu oluşabilir [85]. Aynı zamanda tiyosülfat ve polisülfür bileşikleri ile siyanür tiyosiyanata dönüşür [86].



Tiyosiyanatın bugüne kadar zehirsiz olduğu düşünüldüğünden maden yataklarında denetim altına alınmamıştır. Ancak ultraviole ışınların etkisi ile tiyosiyanat iyonları siyanüre dönüşebilir ve sulu ortam için zararlı olabilir [87]. Ayrıca kendisinde siyanür kadar olmasada su içindeki hayat için zehirlidir. Etkin atık kontrolü için tiyosiyanat miktarında tayin edilmesi önemlidir [88].

Bazı sebzelerin sindiriminin bir sonucu olarak ve sigara dumanındaki bileşiklerin metabolik bozunma ürünü olarak, insan kanında, idrarında ve tükürüğünde bulunabilir [89]. Tiyosiyanat derişimi sigara içenler ve içmeyenler arasında ayırım yapmak için iyi bir indikatör olabileceği düşünülür. Sigara içmeyenler için tükürükte 1mmol/L [90], idrarda 0,3 mmol/L [91] ve kanda 0,05 mmol/L [92] olduğu, sigara içenlerde bu değerlerin 2 veya 4 katı daha fazla bulunduğu rapor edilmiştir. Ayrıca tiroid düzensizliklerinde ve yüksek tansiyon tedavisinde ilaç olarak kullanıldığından tiyosiyanat analizleri önemlidir.

### 2.2.1. Literatürdeki tiyosiyanat ve tiyosiyanat/siyanür analiz yöntemleri

Literatürde yer alan en önemli tiyosiyanat tayin yöntemlerinden biri, demir(III) iyonları ile verdiği koyu kırmızı renkli komplekslerin kolorimetrik olarak ölçülmesine dayanır. Suda çözünen demir kompleksleri için birkaç yapı formülü verilmiştir.  $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$  şeklindeki anyonik yapı yanında  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}$  ve  $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$  gibi katyonik yapıdaki kompleks oluşumlarından söz edilmektedir. Ancak aşırı

demir(III) ile asidik ortamda  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  kompleksi oluşur. Tiyosiyanat miktarına bağlı olarak oluşan bu kompleksin absorpsiyonunun ölçülmesi ile tayin yapılır [93].

Yukarıda verilen yöntem, ancak siyanür yokluğunda yapılabilir. Siyanür iyonları tiyosiyanat analizlerini bozduğu gibi, tiyosiyanat iyonlarında siyanür analizlerini bozar. Bu nedenle literatürde siyanür ve tiyosiyanat iyonları için yanyana analiz yöntemleri geliştirilmiştir.

Chinaka ve diğ., kanda siyanür ve tiyosiyanatın aynı anda tayini için iyon-kromatografi metodu geliştirmişlerdir. Su ve metanol ile kan ekstrakte edildikten sonra, siyanür 2,3-naftalendialdehit ve taurin ile floresans verebilen bir ürün olan 1-siyanobenz[f]izindol'e türevlendirilmiştir. Bu bileşik florimetri ile tiyosiyanat ise UV-VIS spektrofotometre ile saptanmıştır. Gözlenebilme sınırları siyanür için 3,8  $\mu\text{mol/mL}$  ve tiyosiyanat için 86  $\mu\text{mol/mL}$ dir, kandan geri kazanımı sırasıyla %83 ve %100 dir [94].

Sun ve Noller, serbest siyanür ve tiyosiyanatın aynı anda tayini için stopped-flow spektrofotometrik metot önermişlerdir. Önerilen metotta siyanür ve tiyosiyanat tayini iki adımda gerçekleşir. Birinci adımda siyanür ve tiyosiyanat karışımı, tampon, kloramin-T, 1,3-dimetil barbiturik asit/isonikotinik asit ile karıştırılarak spektrofotometrik olarak tayin edilir. İkinci adımda serbest siyanür formaldehit ile maskelendikten sonra aynı işlemlerle tiyosiyanat tayin edilir. Birinci adımdan ikinci adımın sonuçları çıkarılarak siyanür derişimi hesaplanır. Siyanür ve tiyosiyanatın renk reaktifi ile oluşturduğu kompleks, 600 nm de maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptir. Absorbans ve 0-500  $\mu\text{L}$  oranlarındaki siyanür derişimleri arasında lineer bir bağıntı vardır [64].

Nota ve diğ., sulardaki 0,1-100 ppm siyanür ve tiyosiyanatın aynı zamanda tayini için bir gaz-katı kromatografik metot tanımlamışlardır. Bu metotta çözelti asitlendirilerek siyanür hidrojen siyanüre dönüştürülür, gaz-katı kromatografi ile hidrojen siyanür ayrılır ve bir azot fosfor dedektörü ile selektif olarak gözlenir [95].

Alexander ve diğ., flow-injeksiyon sisteminde indikatör elektrot olarak bakır elektrot kullanarak pirofosfat, tripolifosfat, siyanür, sülfid, klorür, iyodür ve tiyosiyanat anyonlarını tayin etmişlerdir [96].

Rueda ve diğ., tiyosiyanat varlığında küçük derişimlerdeki siyanürün tayini için kinetik spektrofotometrik metot geliştirmişlerdir. Bu metot  $\text{CN}^-$  ve  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$  iyonları arasındaki reaksiyonu temel alır.  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$  nin su içindeki absorpsiyon spektrumu 384 nm de ( $\epsilon = 1,63 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) karakteristik bir band göstermektedir. Siyanür varlığında  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$  ,  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$  a dönüştüğünden bu bandın şiddetinde azalma görülür.  $\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$  540 ve 344 nm de ( $\epsilon = 23$  ve  $1151 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) iki band vermektedir. Bu özellikler kullanılarak yaklaşık 2700:1 oranında tiyosiyanat:siyanür içeren örneklerde siyanür tayin edilmiştir. Yöntemde  $\text{SCN}^-$  tayini yapılmamıştır [97].

Meeussen ve diğ., suda toplam siyanür, demir-siyanür kompleksleri, serbest siyanür ve tiyosiyanatın spektrofotometik tayini için bir metot önermişlerdir. Bu metot üç aşamadan oluşur; A) Toplam siyanür ve tiyosiyanat derişimi UV ışıması ile örneğin yapısının bozulmasından ve pH 3,8'de sitrik asit ile destilasyonundan sonra 1,3-dimetil barbiturik asit-izonikotinik asit reaktifi ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. B) Serbest siyanür ve tiyosiyanat derişimi, UV ışıması ve destilasyon işlemleri uygulanmadan aynı spektrofotometrik metot ile tayin edilmiştir. C) Tiyosiyanat derişimi, serbest siyanürü formaldehit ile maskeledikten sonra metot B ile tayin edilmiştir. Bu üç metodun sonuçlarından, siyanürün toplam derişimi (A-C), serbest siyanür (B-C) ve demir-siyanür komplekslerinin (A-B) toplam derişimini hesaplamışlardır [87].

Kage ve diğ. ekstraktif bir alkilasyon tekniğı kullanarak kanda siyanür ve tiyosiyanat tayini için bir metot geliştirmişlerdir. Alkilleme reaktifi olarak pentaflorobenzil bromür kullanılmış ve faz-transfer katalizörü olarak tetradesildimetil benzil amonyum klorür kullanılmıştır. Elde edilen türevler gaz kromatografi-kütle spektrometre ile ve elektron-yakalama dedektörlü bir gaz kromatografi ile kantitatif olarak analiz edilmiştir. Siyanür ve tiyosiyanat için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,01 ve 0,003  $\mu\text{mol/mL}$  dir. Her iki bileşiğın geri kazanılması %80 dir [98].

Tanaka ve diğ. siyanür ve tiyosiyanatın aynı anda tayini için flow-injeksiyon sistemi tanımlamışlardır. Bu sisteme bir membran yerleştirilerek farklı pH'lar uygulanmıştır. pH 6,0'da, siyanür ve tiyosiyanatın yüzde geçişleri sırasıyla %68 ve %59dur. pH 8,1'de siyanür %19 transfer olmuştur. Transfer olan siyanür ve

tiyosiyanat piridin/barbiturik asit metoduyla tayin edilir. pH 8,1'de tiyosiyanat kloramin-T ile çok yavaş reaksiyona girdiğinden, siyanür tiyosiyanatın bozucu etkisi olmadan tayin edilebilir. Toplam siyanür ve tiyosiyanat pH 6,0'da tayin edilir. Gözlenebilme sınırı pH 6,0'da 0,3  $\mu\text{M}$  siyanür ve 0,3  $\mu\text{M}$  tiyosiyanat, pH 8,1'de 5  $\mu\text{M}$  siyanürdür. Bromür hem pH 6,0 hem de pH 8,1'de siyanür ve tiyosiyanat tayinini bozar. Hekzasiyanoferrat(II) ve Hekzasiyanoferrat(III) pH 8,1'de tayini bozar, fakat pH 6,0'da bozucu iyon etkisi göstermez. Siyanat, okzaloasetat, okzalot, tartarat, albumin, globulin ve lizozim tayini bozucu etki göstermez [99].

### 2.3. Klor hakkında genel bilgi

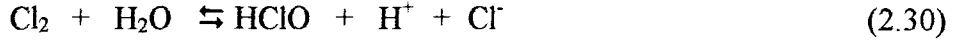
Gaz halindeki  $\text{Cl}_2$  ilk olarak Scheele tarafından 1775 de elde edilmesine rağmen ancak 1810 yılında Davy tarafından element olarak tanınmıştır. Klor kimyasal bileşikler halinde bütün silikat taşlarında az miktarda bulunur. Asıl olarak NaCl halinde deniz suyuunda bulunur.

$\text{Cl}^-$  iyonunun biyolojik rolü önemlidir. Bu iyon bütün canlı hücrelerde özellikle hayvansal hücrelerde bulunur. İnsan kanı % 0,36  $\text{Cl}^-$  iyonu içerir.  $\text{Cl}^-$  iyonları hücrelerdeki osmotik basıncın oluşum ve devamında önemli bir rol oynar. Mide öz suyuunda % 0,4-0,5 kadar serbest HCl vardır.

Klor, boğucu, keskin kokulu zehirli bir gazdır.  $-34^\circ\text{C}$  de yoğunlaşır. Suda çözünür ve kimyasal olarak çok aktiftir. Klor alkali metalleriyle çok düşük ısılarda bile birleşir. Kütle halinde bulunan demir kuru klordan etkilenmez. Bundan dolayı sıvı haldeki klor çelik bombalarda saklanır.

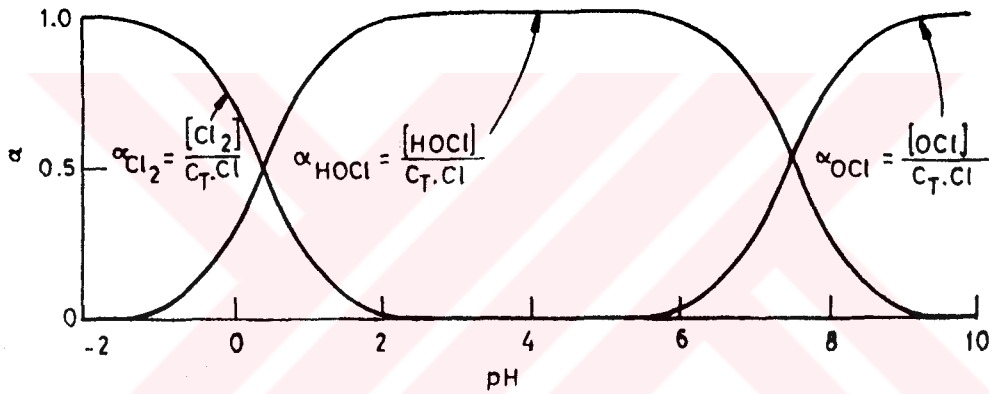
Su kaynaklarının klorlanması yaklaşık 1850'den beri uygulanmaktadır. Bazı hastalıkların su yoluyla taşındığı kesinlikle kanıtlandıktan sonra, salgın hastalıklar sırasında hipokloritlerle su iyileştirilmesi oldukça yaygınlaşmıştır. Son yıllarda, klorlamanın trihalometanları ve sağlıkla ilgili problemlere neden olabilecek diğer klorlu organik maddeleri oluşturduğu bulunmuştur. Trihalometanların içme sularında kabul edilebilecek maksimum seviyeleri 100  $\mu\text{g/L}$  olarak verilmiştir. Bu nedenle klor yerine ozon gibi alternatif dezenfektanlar kullanılmaktadır [85].

Bileşiklerinde en fazla 7 değerlik alabilen klorun oksijenle yaptığı  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  ve  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  olmak üzere dört bileşiği bilinmektedir [100]. Klorun suda çözünmesiyle, hipoklorit asidi oluşur.



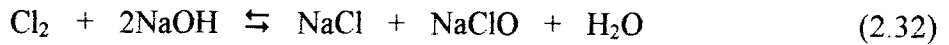
$$\frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HClO}]}{[\text{Cl}_2]} = 4 \times 10^{-4} \quad (25^\circ\text{C de}) \quad (2.31)$$

Bu denge için klor türlerinin pH'ya bağlı olarak dağılımı şekil 2.2 de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Klor türlerinin dağılım diyagramı, 25°C,  $[\text{Cl}^-] = 10^{-3}$

Klor gazı sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilirse sodyum klorür ve sodyum hipoklorit çözeltisi meydana gelir.



Hipoklorit asidi zayıf bir asittir. pH 6'dan daha düşük pH'larda oldukça yavaş dissosiyasyon olur.



$$\frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} = 2.7 \times 10^{-8} \quad (20^\circ\text{C de}) \quad (2.34)$$

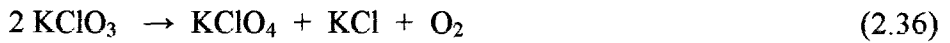
Halojenlerin bütün oksijenli asitleri gibi bu asit de kuvvetli bir oksidasyon maddesidir. Atık su ve içme sularını dezenfekte etmek için kullanılır. Ayrıca hipokloritler, organik boyar maddeleri yükseltgeme veya klorlama yolu ile bunlara renk veren çifte bağları ortadan kaldırarak renksiz bir hale getirirler. Bu özelliklerinden dolayı tekstil ve kağıt endüstrisinde beyazlatıcı madde olarak kullanılır.

Yalnız sulu çözeltide bulunabilen klorit asidi ( $\text{HClO}_2$ ) zayıf bir asittir. Tuzlarına kloritler denilir. Bu asit kuvvetli bir oksidasyon maddesidir; yağ ve tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak kullanılır.

$\text{HClO}_3$ , orta kuvvette ve yükseltgen bir asittir. Tuzları dayanıklıdır, bunlara kloratlar denir. Kloratlar sulu hipoklorit çözeltilerinin ısıtılmasıyla elde edilir.

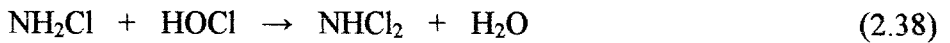
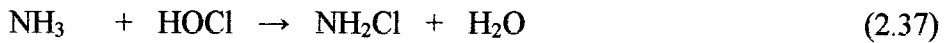


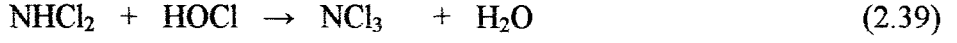
Perkloratlar; potasyum klorat'ın  $400^\circ\text{C}$  nin üzerinde ısıtılmasıyla bir redoks reaksiyonu sonucunda oluşurlar.



### 2.3.1. Klorun suda bazı bileşiklerle reaksiyonu

Klor veya hipoklorit asit amonyakla monokloramin, dikloramin ve trikloraminleri oluşturmak üzere aşağıdaki gibi reaksiyona girer.





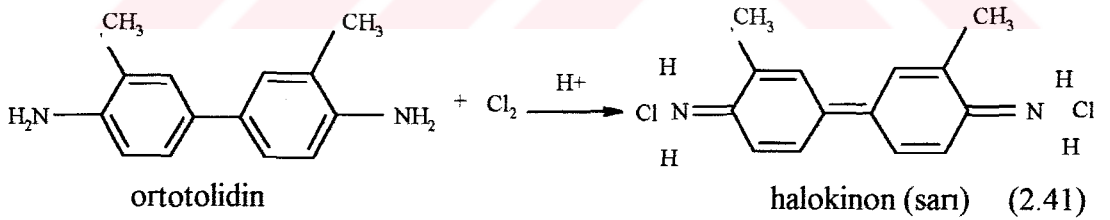
Hidrojen sülfür ile klor arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Su kaynaklarındaki klorla reaksiyona girebilecek diğer inorganik indirgenlere örnek olarak  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{NO}_2^-$  verilebilir. Doymamış bağlı organik bileşiklerde hipoklorit aside katılarak reaksiyon verir. Klor fenollerle reaksiyona girerek suya tat ve koku veren mono-, di- veya triklorofenolleri oluşturur [101].

### 2.3.2. Klorun o-tolidin metoduyla spektrofotometrik tayini

1909'da Phelps, klorun tayini için kolorimetrik bir indikatör olarak o-tolidin kullanımını önermiştir [102]. 1913'de Ellms ve Hauser, kantitatif test yapmışlar ve laboratuvarında kullanılmaya uygun renkli cam ve renkli sıvı standartları hazırlamışlardır [103]. o-tolidin asidik ortamda klorür, kloramin ve diğer oksitleme reaktifleriyle sarı renkli bir bileşik veren aromatik organik bir bileşiktir [104].



Oluşan halokinon 1,8'den daha az pH değerlerinde sarıdır ve sarı rengin şiddeti derişimle orantılı olarak artar. Beer kanununa uyar ve kantitatif ölçümler için uygundur.

### 2.4. Amino reçineleri ve Plastikler hakkında genel bilgi

Amino reçinelerinin kimyasının temeli 1908'li yıllarda kurulmasına rağmen ilk ticari ürün 1925'de Rossiter tarafından İngiltere'de kalıp dökme bileşiği olarak patent edilmiştir. Bu reçine, üre ve tiyoürenin ekimolar karışımından elde edilmiş

ve saf selüloz lifleri ile kuvvetlendirilmiştir. 1930 yılında benzer bir kalıp dökme bileşiği Amerika Birleşik Devletleri'nde de ticari olarak isimlendirilmiştir.

Amino reçineleri endüstride geniş kullanım alanına sahiptirler. Yapıştırıcılar en büyük pazara sahiptir ve kontrplak, sıkıştırılmış inşaat malzemesi, bıçkı tozu tahtası yapmak için kullanılır. Diğer tipleri ince tahta kirişler, parke döşemesi ve mobilya montajı için kullanılır.

Bazı amino bileşikler diğer materyallerin özelliklerini modifiye etmek için katkı maddesi olarak kullanılır. Örneğin, tekstil fabrikalarında az miktarda amino reçinelerinin ilavesi gömlek ve elbiselere yıkamaya dayanıklılık özelliği verir. Otomobil lastikleri, lastik şeride kauçuğun yapışmasını sağlamak için amino reçineleri ile kuvvetlendirilirler. Dacron poliesterden yapılmış yelkenler amino reçineleri ile işlem gördüğü zaman daha dayanıklı hale gelirler. Amino reçineleri, suya karşı kağıdın dayanıklılığını arttırabilir.

Amino reçinelerinin en önemlileri üre-formaldehit ve melamin-formaldehit reçineleridir. Formaldehit, diğer aminler, amidler veya aminotriazinlerle de reaksiyon vermesine rağmen, sadece bir kaç ticari olarak kullanılır ve üre-formaldehit ve melamin-formaldehit reçinelerine kıyasla daha az önemlidirler. Formaldehit kondenzasyon polimerleri, vinil polimerler ve kopolimerler arasında bir köprü oluşturur. Tiyoürenin kullanımı cila ve su direncini arttırmış, fakat çelik kalıplarda kirlenmeye neden olmuştur. Amino reçinelerinin teknolojisinin gelişmesiyle tiyoüre kullanımı elimine edildi. Pollak ve Ripper üre-formaldehit reçinelerinin güzel, temiz, ışığı geçiren tabakalar halinde kalıplanabildiğini keşfettiler ve bu yeni sentetik materyalin organik bir cam olarak kullanılabileceğini önerdiler. Fakat sentetik cam pazarı polistiren ve polimetilmetakrilat gibi yeni termoplastik materyaller tarafından ele geçirilmiştir.

Melamin reçineleri kalıp dökme bileşiği olarak kullanımından yaklaşık on yıl sonra gelişti. Almanya'da Henkel 1936 yılında melamin reçinesi için bir patent yayınladı. Melamin reçineleri hızla gelişerek tabaka haline getirme ve zincirleme formülasyonlarında, tekstil ve kağıt işlemlerinde kullanılmıştır. Simetrik triazin zincirlerinin dayanıklılığı bu ürünleri kimyasal değişikliklere karşı dirençli hale getirmiştir.

Termoplastiklerin hızla yayılmasından önce, amino plastikleri büyük oranda kullanılmışlardır. Bu pazarlara daha yeni ve daha esnek termoplastik materyallerin girmesiyle, amino reçineleri bazı spesifik özelliklerin istendiği uygulamalarda giderek daha az kullanılmışlardır. Melamin kalıplama bileşikleri, oldukça sert, su ve lekeye dayanıklı olduğundan dolayı başlıca yemek kabı üretiminde kullanılır. Melamin-formaldehit en kuvvetli ticari plastik materyaldir.

#### **2.4.1. Melamin hakkında genel bilgi**

Melamin ilk kez 1834 yılında Liebig tarafından sentezlenmiş ve melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) olarak isimlendirilmiştir [105]. Yaklaşık 350°C de buharlaşarak eriyen, suda çok az çözünen beyaz kristal bir katıdır. Melamin organik kimyanın gelişmesinin ilk aşamalarında sentez edilmiştir, fakat amino bileşiklerinin yararları bulunana kadar sadece teorik olarak ilgilenilmiştir. Melamin ilk olarak ticari şekilde disiyanamidden yapılmıştır. Daha sonraları, ucuz bir başlangıç maddesi olan üreden yapılmıştır. Melamin başlıca amino reçineleri ve plastik yapımında kullanılır. Melamin-formaldehit reçineleri, en kullanışlı tekstil-sonlandırıcı reçineleridir. Selülozik fabrikalar için yıkama ve giyim özellikleri sağlarlar ve alev-geciktiren sonlandırıcıların yıkama dayanıklılığını artırır. Yüzey tabakalarında kullanılan butillenmiş melamin-formaldehit reçineleri, tekstil boya-mürekkebi formülasyonlarında da kullanılabilir. Dimetil eter trimetilolmelamin tipik bir tekstil melamin reçinesidir.

Üre ve melamin-formaldehit reçineleri düşük zehir etkiye sahiptir. İşlem görmemiş amino reçineleri sakıncalı olabilen serbest formaldehit içerir. Kalıplanmış plastik veya tekstil ve kağıtta kullanılan işlenmiş reçinenin zehirli olmadığı düşünülebilir. İşlenmiş reçinelerin yanma veya termal bozunmasıyla formaldehit, hidrojen siyanür ve azot gibi zehirli gazlar yayılabilir.

Melamin reçinesi elde etmek için çeşitli patentler geliştirilmiştir. Almanyada Henkel (1934), Avrupa ve Kanada'da CIBA (1937), ve Fransa'da I.G.Farben (1937) bunlara örnek olarak verilebilir. Amerikan Siyanamid kuruluşuna göre melamin Niagara şelalesinden çıkartılan kalsiyum karbitten elde edilmiştir. Reaksiyon sırasına göre önce kalsiyum siyanamid, siyanamid ve disiyanamid elde edildikten sonra disiyanamid basınç altında melamine dönüşür. Melaminin elde edilmesiyle

yaklaşık aynı zamanda melamin-formaldehit reçineleri üretilmiş ve plastikler bulunmuştur.

Melamin reçineleri üretiminde ilk adım metilasyon işlemidir. Bu reaksiyon sonucu trimetilol bileşikleri oluşur. Daha sonra hidroksimetilasyon işlemi sonucu heksametilol melamin ürünü oluşur. Denklem 2.42 de görüldüğü gibi, oluşan heksametilol melamin bileşikleri kondenzasyon polimerizasyonu ile melamin-formaldehit reçinesini oluşturur.

Başarılı bir üretimin temeli reaksiyonun yönünün, hızının ve derecesinin tam kontrolüne bağlıdır. Reaktanların mol oranları, katalizörler, reaksiyon karışımının pH'sı, reaksiyon zamanı ve sıcaklık önemli faktörlerdir. Amino reçineleri genellikle batch prosesi ile üretilir. Formaldehit ve diğer reaktanlar kazana doldurulur, pH ayarlanır ve ısıtılır. Genellikle formaldehitin pH'sı diğer reaktanlar ilave edilmeden önce ayarlanır. Kullanım için en uygun olanı ve en düşük maliyetli olanı sulu formaldehitin kullanılmasıdır.



### **3. DENEYSEL KISIM**

#### **3.1. Siyanür Tayini İçin Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi**

##### **3.1.1. Kullanılan Alet ve Araçlar**

Absorpsiyon ölçümleri için Unicam 8700 Model UV-VIS Spectrofotometre (band aralığı 2,0 nm, tarama hızı 2000 nm/min) ve Unicam UV2 Model UV-VIS Spectrofotometre, Unicam model yazıcı ve ışık yolu 1cm olan kuvars hücre kullanıldı.

pH ölçümleri Jenway 3040 model kombine elektrodlu pH metre ile yapıldı.

Örnek alma işlemleri için, 100-1000µl arası için ayarlanabilir Eppendorf marka ve 5-50 µl arası için ayarlanabilir Genex Beta marka mikro pipetler kullanıldı. 200 µl, 400 µl, 1000 µl'ler için sabit hacimli Brand Trasferpette marka mikro pipetler kullanıldı.

Çalkalama işlemleri Edmund Bühler 7400 Tübingen marka çalkalayıcıda yapıldı.

IR spektrumları Nattson 1000 FTIR spektrofotometresi ile alındı.

##### **3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Sodyum siyanür (NaCN, Merck, 95%, Art. 6437),

Sodyum siyanat (NaCNO, Merck, 98%, Art. 822104),

Sodyum hidroksit (NaOH, Merck, pro analysi, Art.101564),

o-tolidin (Merck, pro analysi, Art.8311),

Ayrıca analitik saflıkta potasyum iyodür (KI), gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>), amonyum tiyosiyanat (NH<sub>4</sub>SCN), sodyum sülfür (Na<sub>2</sub>SxH<sub>2</sub>O), sodyum nitrat (NaNO<sub>3</sub>), potasyum nitrat (KNO<sub>3</sub>), sodyum nitrit (NaNO<sub>2</sub>), sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),

sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sodyum asetat ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), sodyum florür ( $\text{NaF}$ ), sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ), sodyum bromür ( $\text{NaBr}$ ), potasyum ferri siyanür ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), potasyum ferro siyanür ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), amonyum nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), kalsiyum nitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), bakır nitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), çinko sülfat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), kadmiyum asetat ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), kurşun nitrat ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), aluminyum nitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), demir klorür ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ve sodyum tiyosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) kullanıldı.

### 3.1.3. Kullanılan Ana Çözeltilerin Hazırlanması

#### 3.1.3.1. $1,0 \times 10^{-4}$ M Standart Klor Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

20 dakika süre ile soğukta klor gazı geçirilen 500 mL 1 M NaOH çözeltisinden 25 mL alınarak destile su ile 250 mL ye seyreltilti. Bu çözeltideki klor derişimini belirlemek için alınan 25 mL üzerine 25 mL destile su ve 20 mL taze hazırlanmış %10 luk potasyum iyodür çözeltisi katıldı. Bu karışım 5 mL buzlu asetik asit ile asitlendirildikten sonra 10 dakika karanlıkta bekletildi. Açığa çıkan iyot, nişasta indikatörlüğünde, 0,10 N sodyum tiyosülfat (merck-titrosol) çözeltisi ile titre edildi [16]. Yapılan titrasyon sonucu çözeltinin derişimi 0.11 M olarak bulundu. Hazırlanan stok klor çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak  $1,0 \times 10^{-4}$  M derişiminde klor çözeltisi hazırlandı. Klor çözeltisinin derişimi ayrıca o-tolidin reaktifi kullanılarak spektrofotometrik yöntemle de kontrol edildi. Hazırlanan ve derişimi belirlenen klor çözeltisi deneylerde kullanılmak üzere koyu renkli cam şişede saklandı.

Klor çözeltisi, kullanıldığı gün taze hazırlandı. Spektrofotometrik yöntemle kontrol edildikten ve gerekirse yeniden yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanarak kullanıldı.

#### 3.1.3.2. o-tolidin Çözeltisi ( 1 mg/ml )

0,1g o-tolidin, 15 mL %37 lik klorür asidi ve bir miktar destile su ile sıcakta çözüldü. 100 mL'lik balon-jojeye alındıktan sonra destile su ile 100 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözelti koyu renkli cam şişede saklandı.

### 3.1.3.3. $1,0 \times 10^{-3}$ M Siyanür Çözeltisi

2,45 g NaCN 0,1 M sodyum hidroksit içinde çözülerek 500 mL'ye tamamlandı. Ayarlanması için iki yöntem kullanıldı.

1.Yöntem : Hazırlanan siyanür çözeltisinden 25 mL alındı. Destile su ile yaklaşık 100 mL olacak şekilde seyreltilti. 6 mL 6 N  $\text{NH}_3$  çözeltisi ve 2 mL 10% luk KI çözeltisi ilave edildi. 0,099 M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile titre edildi. Siyanür çözeltisinin derişimi 0,10 M ( $F=0.998$ ) olarak belirlendi.

2.Yöntem : Hazırlanan çözeltinin 25 mL si 250 mL lik bir erlene alındı ve difenilkarbazid indikatörü kullanılarak 0.099M  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile titre edildi [16]. Siyanür çözeltisinin derişimi 0,10 M ( $F=1,002$ ) olarak belirlendi.

Yöntem 1 ve Yöntem 2 ile 0,10M olduğu belirlenen siyanür çözeltisinden gerekli seyreltmelerle derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan siyanür çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan son siyanür çözeltisinin derişimi piridin-1,3 dimetil barbiturik asit reaktiflerinin kullanıldığı (E.Merck Spectroquant 14 800 kiti) siyanür tayin yöntemiyle kontrol edildi.

### 3.1.4. Dalga Boyunun Seçimi ve $\text{Cl}_2\text{-CN}^-$ Reaksiyonunun İncelenmesi

10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisi, 1 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CN}^-$  çözeltisi ve 2 mL 1mg/mL o-tolidin çözeltisi ayrı ayrı 25 mL'lik balon-jojelere alınarak 25 mL ye destile su ile seyreltilti.

Hazırlanan çözeltilerin, 350-520 nm dalga boyları arasındaki absorpsiyon spektrumları, 1cm kalınlığındaki kuvars küvetlerde, referans suya karşı alındı. Bu çözeltilerin çalışılan dalga boyları arasında absorpsiyon yapmadıkları görüldü.

$1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisinin 10 mL si üzerine 2 mL 1mg/mL o-tolidin çözeltisi katıldı. Stabil bir renk eldesi için ortamın pH'sının 1,6 olması gerektiğinden çözeltinin pH'sı kontrol edildi. Destile su ile 25 mL ye tamamlandıktan sonra çözeltinin pH'sı tekrar kontrol edildi. Referans olarak destile su ve 2 mL o-tolidin çözeltisi (1 mg/mL) 25 mL'ye seyreltilerek kullanıldı. Oluşan sarı renkli çözelti oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra, absorpsiyon spektrumu, 350-520 nm

dalga boyları arasında, hazırlanan her iki referansa karşı ayrı ayrı alındı (Şekil 3.1a, Şekil 3.1a\*). Absorpsiyon spektrumlarının birbirinin aynı olduğu görüldü. Bu nedenle yapılan bütün deneylerde referans çözeltisi olarak destile su kullanıldı.

Aynı çözeltinin referans suya karşı 1.türev spektrumu aynı dalga boyları arasında alındı (Şekil 3.1c). Bu spektrumlardan (absorpsiyon ve 1.türev) maksimum absorpsiyon dalga boyu 437 nm olarak saptandı. Bu dalga boyunda derişimi  $4,0 \times 10^{-5}$  M olan klor çözeltisi için absorbans değeri 2,212 olarak belirlendi.

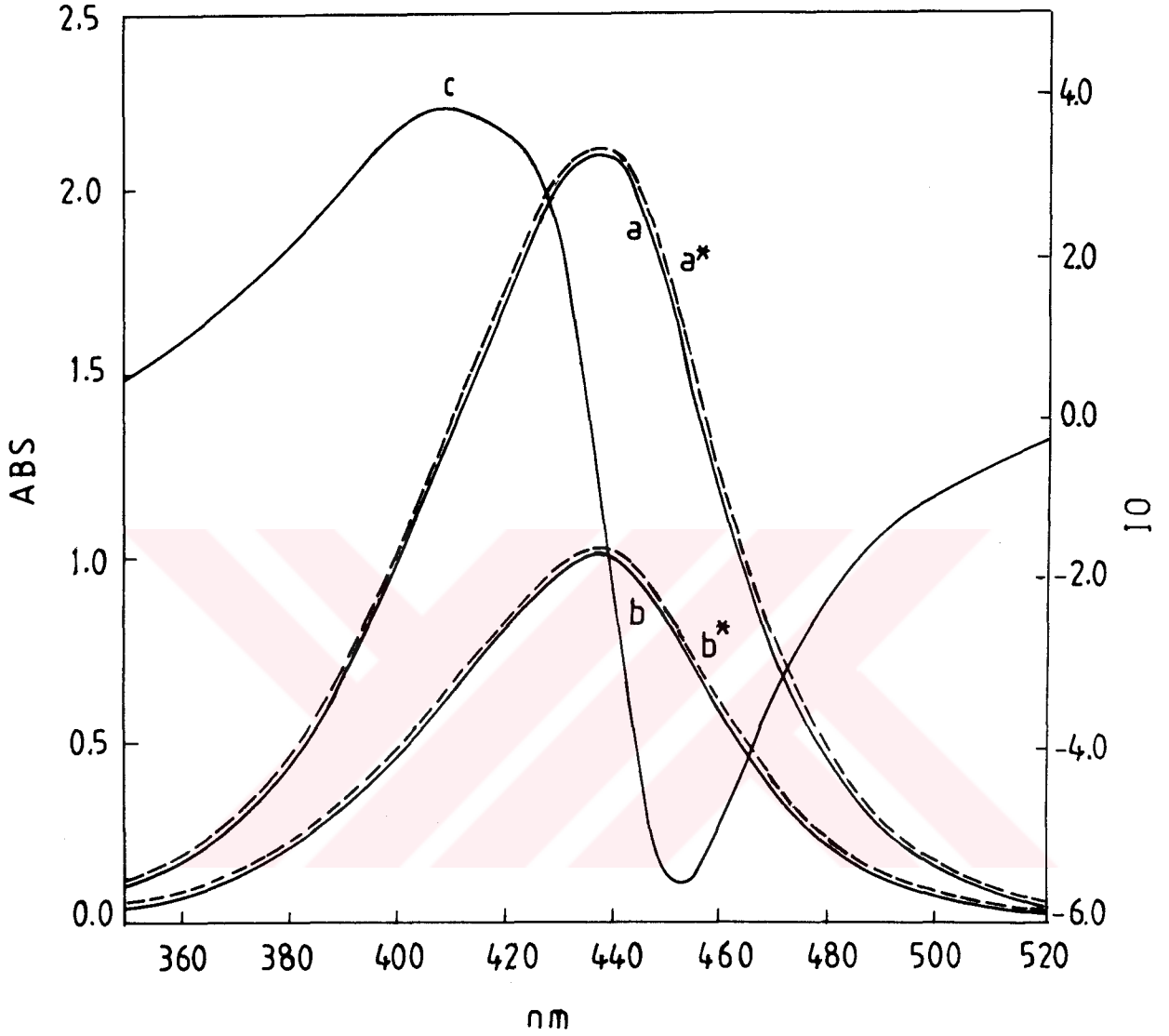
Klor çözeltisinin siyanür iyonu ile reaksiyonundan sonra dalga boyunun değışip değışmediğini kontrol etmek amacıyla  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisinden 10 mL alındı ve üzerine 0,5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M siyanür çözeltisi katıldı. Ortamın pH sı 0,1 M NaOH çözeltisi ile 11 olacak şekilde ayarlandı. Cam kapaklı 25 mL lik balon-jojede 5 dakika  $350 \text{ dak}^{-1}$  hızla çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi katıldı. Destile su ile 25 mL ye tamamlandı. pH kontrol edildikten sonra, 350-520 nm dalga boyları arasındaki spektrumları suya ve o-tolidin çözeltisine karşı alındı (Şekil 3.1b, Şekil 3.1b\*). Alınan bu spektrumdan siyanür katıldıktan sonra maksimum absorpsiyon veren dalga boyunun değışmediğı fakat absorpsiyon değerinin azaldığı görüldü. Siyanür katılmadan önceki çözeltinin 2,212 olan absorbans değerinin, siyanür katıldıktan sonra 1,098'e düştüğü görüldü. Başka bir deyişle siyanür iyonunun başlangıç absorpsiyon değerini yarıya düşürdüğü söylenebilir. Bu durumda ortama katılan 0,5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M siyanür çözeltisi, 10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M klor çözeltisinin yarısını indirgemiş olmalıdır.

Klor ve siyanür arasındaki reaksiyonun hangi kademeye kadar yürüdüğünü anlamak amacıyla bir seri deneme yapıldı. pH'sı 11 olan 10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisi 25 mL' lik balon jojeye alındı. 0,5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M siyanür çözeltisi ilave edildi. 2 saat  $350 \text{ dak}^{-1}$  hızla çalkalandıktan sonra üzerine 2 mL o-tolidin çözeltisi eklendi. Destile su ile 25 mL'ye seyreltildi. Oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra 437 nm de absorpsiyon değeri 1,097 olarak ölçüldü. 2 saat bekleme süresinin absorpsiyon değerinde bir değışiklik olmadığı görüldü. Tekrar pH'sı 11 olan 10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisi 25 mL' lik balon jojeye alındı. Üzerine 0,5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M siyanat çözeltisi ilave edildi. 2 saat  $350 \text{ dak}^{-1}$  hızla çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi ilave edildi. Destile su ile 25 mL'ye seyreltildi. Oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra 437 nm de absorpsiyon değeri ölçüldü.

$4,0 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinin o-tolidin reaktifi ile verdiği bileşiğin absorpsiyonu 2,215 iken,  $2,0 \times 10^{-5}$  M siyanat çözeltisi içeren  $4,0 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinin absorpsiyonunun 2,211 olduğu görüldü. Yani siyanat varlığında klor çözeltisinin absorpsiyonunda azalma görülmedi.

Ayrıca pH'sı 11 olan 10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisinin üzerine 0,5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M siyanür çözeltisi ve 0,2 mL 0,1 M siyanat çözeltisi ilave edildi. 5 dakika çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi ilave edildi. pH kontrol edilerek destile su ile 25 mL ye tamamlandı. Oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra 437 nm de absorpsiyonu ölçüldü.  $8,0 \times 10^{-4}$  M siyanat anyonunun klor-siyanür reaksiyonunu etkilemediği görüldü. 10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  - 0,5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M siyanür durumunda absorpsiyon 1,098 iken,  $8,0 \times 10^{-4}$  M siyanat içeren aynı çözeltinin absorpsiyonunun 1,102 olduğu görüldü.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, reaksiyonun siyanürün siyanata dönüşme aşamasında kaldığı ve siyanatın klor ile reaksiyona girmediği söylenebilir.



**Şekil 3.1. a :**  $4,0 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinin o-tolidin ile verdiği renkli bileşiğin suya karşı absorpsiyon spektrumu  
**a\*:**  $4,0 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinin o-tolidine ile verdiği renkli bileşiğin o-tolidin çözeltisine karşı absorpsiyon spektrumu  
**b :**  $4,0 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinin  $2,0 \times 10^{-5}$  M siyanür varlığında o-tolidin ile verdiği renkli bileşiğin suya karşı absorpsiyon spektrumu  
**b\*:**  $4,0 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinin  $2,0 \times 10^{-5}$  M siyanür varlığında o-tolidin ile verdiği renkli bileşiğin o-tolidin çözeltisine karşı absorpsiyon spektrumu  
**c :**  $4,0 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinin o-tolidin ile verdiği renkli bileşiğin suya karşı çizilen 1. türev spektrumu

### 3.1.5. Kalibrasyon Grafiklerinin Çizimi

#### 3.1.5.1. Cl<sub>2</sub>-o-tolidin Reaksiyonu İçin Kalibrasyon Grafiğinin Çizimi

1,0x10<sup>-4</sup> M Cl<sub>2</sub> çözeltisinden 1-10 mL alınarak 25 mL'lik balon-jojelere kondu. Üzerlerine 2 mL o-tolidin (1 mg/mL) çözeltisi ilave edildi. pH kontrol edilerek 1,6'ya ayarlandı. Destile su ile 25 mL ye tamamlandı. Elde edilen çözeltiler 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm dalga boyunda absorpsiyonları ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.1' de verilmiştir.

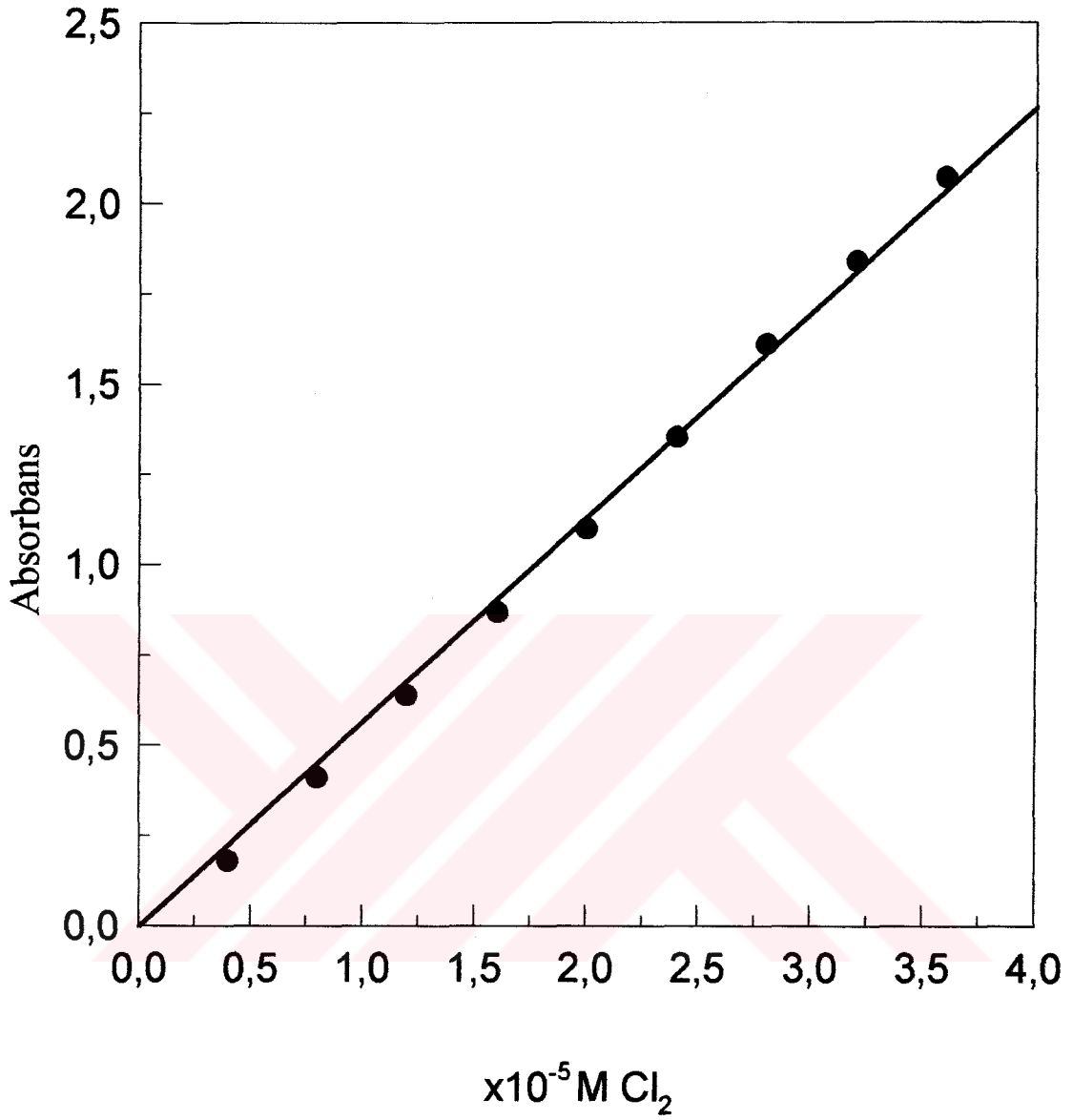
**Tablo 3.1.** Farklı klor derişimlerinin o-tolidin ile oluşturduğu renkli çözeltilerin absorpsiyon değerleri

| [Cl <sub>2</sub> ]    | Absorbans (λ=437 nm) |
|-----------------------|----------------------|
| 0,4 x10 <sup>-5</sup> | 0,180                |
| 0,8x10 <sup>-5</sup>  | 0,411                |
| 1,2 x10 <sup>-5</sup> | 0,637                |
| 1,6x10 <sup>-5</sup>  | 0,868                |
| 2,0x10 <sup>-5</sup>  | 1,098                |
| 2,4x10 <sup>-5</sup>  | 1,353                |
| 2,8 x10 <sup>-5</sup> | 1,609                |
| 3,2x10 <sup>-5</sup>  | 1,840                |
| 3,6 x10 <sup>-5</sup> | 2,071                |
| 4,0x10 <sup>-5</sup>  | 2,232                |

Ölçülen absorpsiyon değerleri ve Cl<sub>2</sub> derişimleri arasında kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 3.2). Şekilde görüldüğü gibi elde edilen grafik 0-4,0x10<sup>-5</sup> M Cl<sub>2</sub> derişimleri arasında bir doğru olup, denklemi aşağıda verilmiştir:

$$A_{437} = -0,0595 + 5,87 \times 10^4 C_{Cl_2} \quad (r^2 = 0,9998) \quad (3.1)$$

Bu doğrunun eğiminden molar absorpsiyon katsayısı 5,87x10<sup>4</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2.  $\text{Cl}_2$ -o-tolidin reaksiyonu için kalibrasyon grafiği ( $r^2 = 0,9997$ )

Literatürde, klorun o-tolidinle oluşturduğu renkli bileşiğin absorpsiyonları 5 cm'lik küvetlerde 440 nm dalga boyunda ölçülerek molar absorptivitesi  $2,8 \times 10^4$  ve relatif standart sapması ise 100 mL'de  $5 \mu\text{g}$  klor için  $\pm 5\%$  olarak verilmiştir [106].

### 3.1.5.2. CN<sup>-</sup> İçin Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi

25 mL lik 11 adet balon-jojeye pH' sı 11 olan  $9,5 \times 10^{-5}$  M klor çözeltisinden 10'ar mL konulduktan sonra üzerlerine sıra ile 0,0 mL; 0,1 mL; 0,2 mL; 0,3 mL; 0,4 mL; 0,5 mL; 0,6 mL; 0,7 mL; 0,8 mL; 0,9 mL ve 1 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M siyanür çözeltisi eklendi. Balon jojelerin kapakları kapatılarak 5 dakika çalkalayıcıda ( $350 \text{ dak}^{-1}$ ) de çalkalandıktan sonra üzerlerine 2 mL asidik o-tolidin çözeltisi ilave edildi. Çözeltilerin pH sı kontrol edilerek 1,6 olduğu görüldü ve destile su ile 25 mL ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin, 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra, 437 nm dalga boyunda absorpsanları ölçüldü. Klor ve siyanür başlangıç derişimleri ile ölçülen absorpsan değerleri Tablo 3.2'de görülmektedir.

Aynı işlemler başlangıç derişimleri  $2,9 \times 10^{-5}$  M ve  $2,1 \times 10^{-5}$  M olan klor çözeltileri için tekrarlandı. Elde edilen absorpsan değerleri Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'de görülmektedir.

**Tablo 3.2.** Başlangıç derişimi  $3,8 \times 10^{-5}$  M olan  $\text{Cl}_2$  çözeltisinin belirli derişimlerdeki siyanür çözeltisi ile reaksiyonu sonucu artan klor ile o-tolidin kompleksinin 437 nm dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değerleri

| [ $\text{Cl}_2$ ]    | [ $\text{CN}^-$ ]    | Absorbans ( $\lambda=437\text{nm}$ ) |
|----------------------|----------------------|--------------------------------------|
| $3,8 \times 10^{-5}$ | $0,0 \times 10^{-5}$ | 2,290                                |
| ”                    | $0,4 \times 10^{-5}$ | 2,061                                |
| ”                    | $0,8 \times 10^{-5}$ | 1,821                                |
| ”                    | $1,2 \times 10^{-5}$ | 1,584                                |
| ”                    | $1,6 \times 10^{-5}$ | 1,319                                |
| ”                    | $2,0 \times 10^{-5}$ | 1,053                                |
| ”                    | $2,4 \times 10^{-5}$ | 0,821                                |
| ”                    | $2,8 \times 10^{-5}$ | 0,568                                |
| ”                    | $3,2 \times 10^{-5}$ | 0,324                                |
| ”                    | $3,6 \times 10^{-5}$ | 0,125                                |
| ”                    | $4,0 \times 10^{-5}$ | 0,081                                |

**Tablo 3.3.** Başlangıç derişimi  $2,9 \times 10^{-5}$  M olan  $\text{Cl}_2$  çözeltisinin belirli derişimlerdeki siyanür çözeltisi ile reaksiyonu sonucu artan klor ile o-tolidin kompleksinin 437 nm dalga boyunda ölçülen absorbens değerleri

| $[\text{Cl}_2]$      | $[\text{CN}^-]$      | Absorbans ( $\lambda=437$ nm) |
|----------------------|----------------------|-------------------------------|
| $2,9 \times 10^{-5}$ | $0,0 \times 10^{-5}$ | 1,740                         |
| ”                    | $0,4 \times 10^{-5}$ | 1,510                         |
| ”                    | $0,8 \times 10^{-5}$ | 1,283                         |
| ”                    | $1,2 \times 10^{-5}$ | 1,053                         |
| ”                    | $1,6 \times 10^{-5}$ | 0,770                         |
| ”                    | $2,0 \times 10^{-5}$ | 0,540                         |
| ”                    | $2,4 \times 10^{-5}$ | 0,341                         |
| ”                    | $2,8 \times 10^{-5}$ | 0,090                         |

**Tablo 3.4.** Başlangıç derişimi  $2,1 \times 10^{-5}$  M olan  $\text{Cl}_2$  çözeltisinin belirli derişimlerdeki siyanür çözeltisi ile reaksiyonu sonucu artan klor ile o-tolidin kompleksinin 437 nm dalga boyunda ölçülen absorbens değerleri

| $[\text{Cl}_2]$      | $[\text{CN}^-]$      | Absorbans ( $\lambda=437$ nm) |
|----------------------|----------------------|-------------------------------|
| $2,1 \times 10^{-5}$ | $0,0 \times 10^{-5}$ | 1,261                         |
| ”                    | $0,4 \times 10^{-5}$ | 1,045                         |
| ”                    | $0,8 \times 10^{-5}$ | 0,800                         |
| ”                    | $1,2 \times 10^{-5}$ | 0,565                         |
| ”                    | $1,6 \times 10^{-5}$ | 0,323                         |
| ”                    | $2,0 \times 10^{-5}$ | 0,070                         |

Tablo 3.2, 3.3 ve 3.4’ de verilen absorbens değerleri ile siyanür derişimleri arasında çizilen grafikler Şekil 3.3 de görölmektedir. Grafiklerde de görüldüğü gibi siyanür derişiminin artması ile absorbens değerleri lineer olarak azalmaktadır. Klor başlangıç derişimi  $3,8 \times 10^{-5}$  M olan eğrinin, absisi kestiği noktada siyanür derişiminin  $3,8 \times 10^{-5}$  M olduğu görölmektedir. Ayrıca diğer eğrilerin  $2,9 \times 10^{-5}$  M

klor derişimi için,  $2,9 \times 10^{-5}$  M siyanüre ve  $2,1 \times 10^{-5}$  M klor derişimi için  $2,1 \times 10^{-5}$  M siyanüre karşılık gelen noktalarda absisi kestiğı görölmektedir. Bu değerler başlangıç klor derişimine eşittir. Bu da klor ile siyanür arasındaki reaksiyonun 1:1 mol oranında yürüdüğünü gösterir. Farklı klor başlangıç derişimleri ile çizilen bu üç kalibrasyon eğrisi için eğimler hesaplanarak molar absorpsiyon katsayısı  $5,87 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

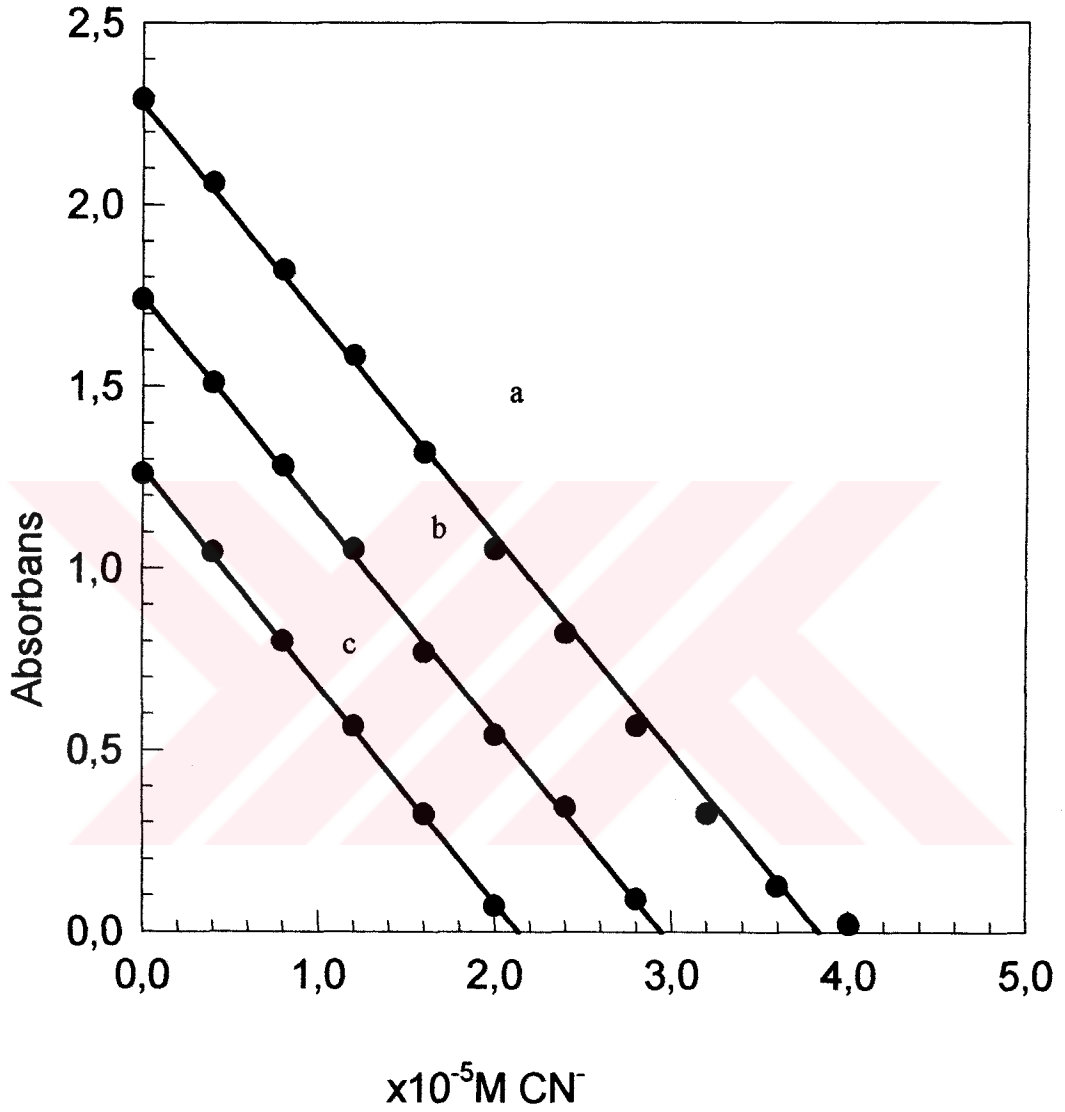
$$A_{437} = 2,27 - 5,866 \times 10^4 C_{\text{CN}} \quad (3.2)$$

### 3.1.6. Siyanür ve Klor Derişimleri Arasındaki Bağntı

Siyanür ve klor derişimleri arasındaki bağntıyı incelemek amacı ile gittikçe artan miktarlardaki klor çözeltilerine sabit miktarda siyanür çözeltileri katıldı. Bu amaçla  $2 \times 10^{-5}$  M -  $7,6 \times 10^{-5}$  M arasında olacak şekilde gittikçe artan miktarlarda klor içeren 4 çözelti serisi hazırlandı. Her seri üzerine sabit miktarda siyanür çözeltileri katıldı. Bu miktarlar  $1,2 \times 10^{-5}$  M,  $2,0 \times 10^{-5}$  M,  $3,2 \times 10^{-5}$  M ve  $4,0 \times 10^{-5}$  M siyanür olacak şekilde seçildi. 5 dakika 350 dak<sup>-1</sup>de çalkalandıktan sonra, çözeltilere 2mL o-tolidin reaktifi katıldı. 25 mL ye seyreltildi. Oda sıcaklığında 10 dakika bekletildikten sonra, 437 nm de absorbans değerleri ölçüldü (Tablo 3.5; 3.6; 3.7 ve 3.8).

**Tablo 3.5.**  $1,2 \times 10^{-5}$  M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağı absorbans değerleri

| mL Cl <sub>2</sub><br>( $1,0 \times 10^{-4}$ M) | mL CN <sup>-</sup><br>( $1,0 \times 10^{-3}$ M) | mL<br>o-tolidin | mL<br>H <sub>2</sub> O | [Cl <sub>2</sub> ]   | [CN <sup>-</sup> ]   | A<br>( $\lambda=437\text{nm}$ ) |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------|
| 5                                               | 0,3                                             | 2               | 17,7                   | $2,0 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 0,379                           |
| 6                                               | 0,3                                             | 2               | 16,7                   | $2,4 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 0,611                           |
| 7                                               | 0,3                                             | 2               | 15,7                   | $2,8 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 0,834                           |
| 8                                               | 0,3                                             | 2               | 14,7                   | $3,2 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 1,127                           |
| 9                                               | 0,3                                             | 2               | 13,7                   | $3,6 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 1,329                           |
| 10                                              | 0,3                                             | 2               | 12,7                   | $4,0 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 1,575                           |
| 11                                              | 0,3                                             | 2               | 11,7                   | $4,4 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 1,823                           |
| 12                                              | 0,3                                             | 2               | 10,7                   | $4,8 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 2,015                           |
| 13                                              | 0,3                                             | 2               | 9,7                    | $5,2 \times 10^{-5}$ | $1,2 \times 10^{-5}$ | 2,198                           |



**Şekil 3.3.** Siyanür analizi için kalibrasyon grafikleri

- a) Klor başlangıç derişimi  $3,8 \times 10^{-5} \text{ M}$  ( $r^2 = 0,9995$ )  
b) Klor başlangıç derişimi  $2,9 \times 10^{-5} \text{ M}$  ( $r^2 = 0,9987$ )  
c) Klor başlangıç derişimi  $2,1 \times 10^{-5} \text{ M}$  ( $r^2 = 0,9996$ )

**Tablo 3.6.**  $2,0 \times 10^{-5}$  M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağı absorbands değerleri

| mL Cl <sub>2</sub><br>( $1,0 \times 10^{-4}$ M) | mL CN <sup>-</sup><br>( $1,0 \times 10^{-3}$ M) | ML<br>o-tolidin | mL<br>H <sub>2</sub> O | [Cl <sub>2</sub> ]   | [CN <sup>-</sup> ] | A<br>( $\lambda=437\text{nm}$ ) |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|
| 7                                               | 0,5                                             | 2               | 15,5                   | $2,8 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 0,251                           |
| 8                                               | 0,5                                             | 2               | 14,4                   | $3,2 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 0,485                           |
| 9                                               | 0,5                                             | 2               | 13,5                   | $3,6 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 0,775                           |
| 10                                              | 0,5                                             | 2               | 12,5                   | $4,0 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 1,003                           |
| 11                                              | 0,5                                             | 2               | 11,5                   | $4,4 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 1,215                           |
| 12                                              | 0,5                                             | 2               | 10,5                   | $4,8 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 1,468                           |
| 13                                              | 0,5                                             | 2               | 19,5                   | $5,2 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 1,694                           |
| 14                                              | 0,5                                             | 2               | 8,5                    | $5,6 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 1,925                           |
| 15                                              | 0,5                                             | 2               | 7,5                    | $6,0 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$ | 2,152                           |

**Tablo 3.7.**  $3,2 \times 10^{-5}$  M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağı absorbands değerleri

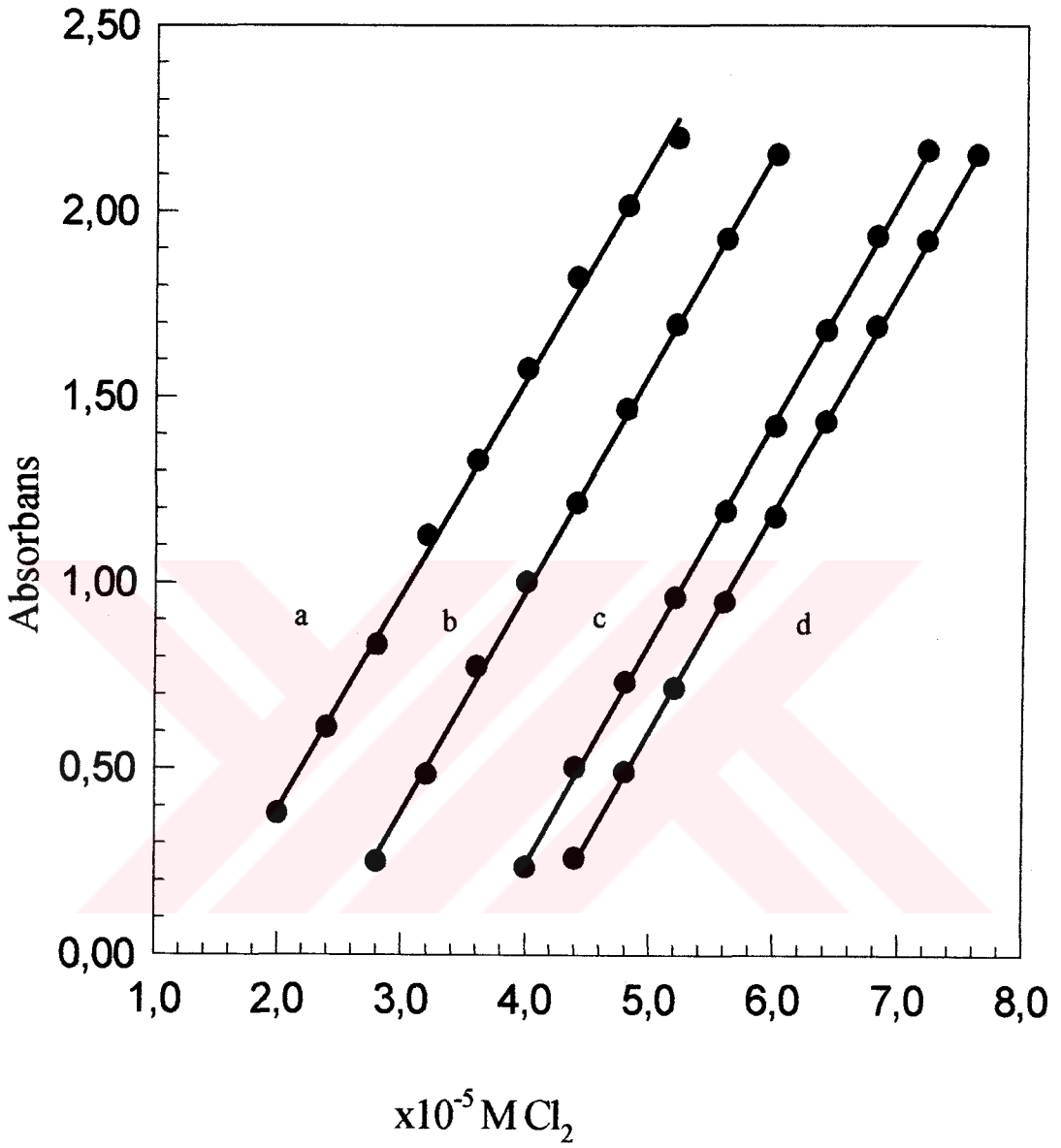
| mL Cl <sub>2</sub><br>( $1 \times 10^{-4}$ M) | mL CN <sup>-</sup><br>( $1 \times 10^{-3}$ M) | mL<br>o-tolidin | mL<br>H <sub>2</sub> O | [Cl <sub>2</sub> ]   | [CN <sup>-</sup> ]   | A<br>( $\lambda=437\text{nm}$ ) |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------|
| 10                                            | 0,8                                           | 2               | 10,2                   | $4,0 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 0,236                           |
| 11                                            | 0,8                                           | 2               | 11,2                   | $4,4 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 0,504                           |
| 12                                            | 0,8                                           | 2               | 10,2                   | $4,8 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 0,734                           |
| 13                                            | 0,8                                           | 2               | 9,2                    | $5,2 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 0,961                           |
| 14                                            | 0,8                                           | 2               | 8,2                    | $5,6 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 1,192                           |
| 15                                            | 0,8                                           | 2               | 7,2                    | $6,0 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 1,422                           |
| 16                                            | 0,8                                           | 2               | 6,2                    | $6,4 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 1,680                           |
| 17                                            | 0,8                                           | 2               | 5,2                    | $6,8 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 1,933                           |
| 18                                            | 0,8                                           | 2               | 4,2                    | $7,2 \times 10^{-5}$ | $3,2 \times 10^{-5}$ | 2,164                           |

**Tablo 3.8.**  $4,0 \times 10^{-5}$  M sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişime bağı absorbans değerleri

| mL Cl <sub>2</sub><br>( $1,0 \times 10^{-4}$ M) | mL CN <sup>-</sup><br>( $1,0 \times 10^{-3}$ M) | ML<br>o-tolidin | mL<br>H <sub>2</sub> O | [Cl <sub>2</sub> ]   | [CN <sup>-</sup> ] | A<br>( $\lambda=437\text{nm}$ ) |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------|
| 11                                              | 1                                               | 2               | 11                     | $4,4 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 0,261                           |
| 12                                              | 1                                               | 2               | 10                     | $4,8 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 0,492                           |
| 13                                              | 1                                               | 2               | 9                      | $5,2 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 0,718                           |
| 14                                              | 1                                               | 2               | 8                      | $5,6 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 0,949                           |
| 15                                              | 1                                               | 2               | 7                      | $6,0 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 1,179                           |
| 16                                              | 1                                               | 2               | 6                      | $6,4 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 1,434                           |
| 17                                              | 1                                               | 2               | 5                      | $6,8 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 1,690                           |
| 18                                              | 1                                               | 2               | 4                      | $7,2 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 1,921                           |
| 19                                              | 1                                               | 2               | 3                      | $7,6 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ | 2,152                           |

Başlangıç klor derişimleri ile elde edilen absorbans değerleri arasında grafikler çizildi (Şekil 3.4). Grafiklerden sabit miktarda siyanür içeren çözeltilerde klor miktarı arttıkça absorbansın lineer olarak arttığı görülmüştür. Elde edilen bu eğrilerin eğimlerinin aynı olduğu görülmektedir. Eğimin aynı olması, klor derişimlerindeki değişim başına absorbansdaki değişimin siyanür derişimine bağı olmadığını göstermektedir.

Bu denemeler sonucu geliştirilen metot için molar absorptivitenin siyanür ve klorun başlangıç derişimlerine bağı olmadığını söyleyebiliriz.



**Şekil 3.4.** Sabit siyanür içeren klor çözeltilerinin derişimine bağı absorpsiyon değişimi

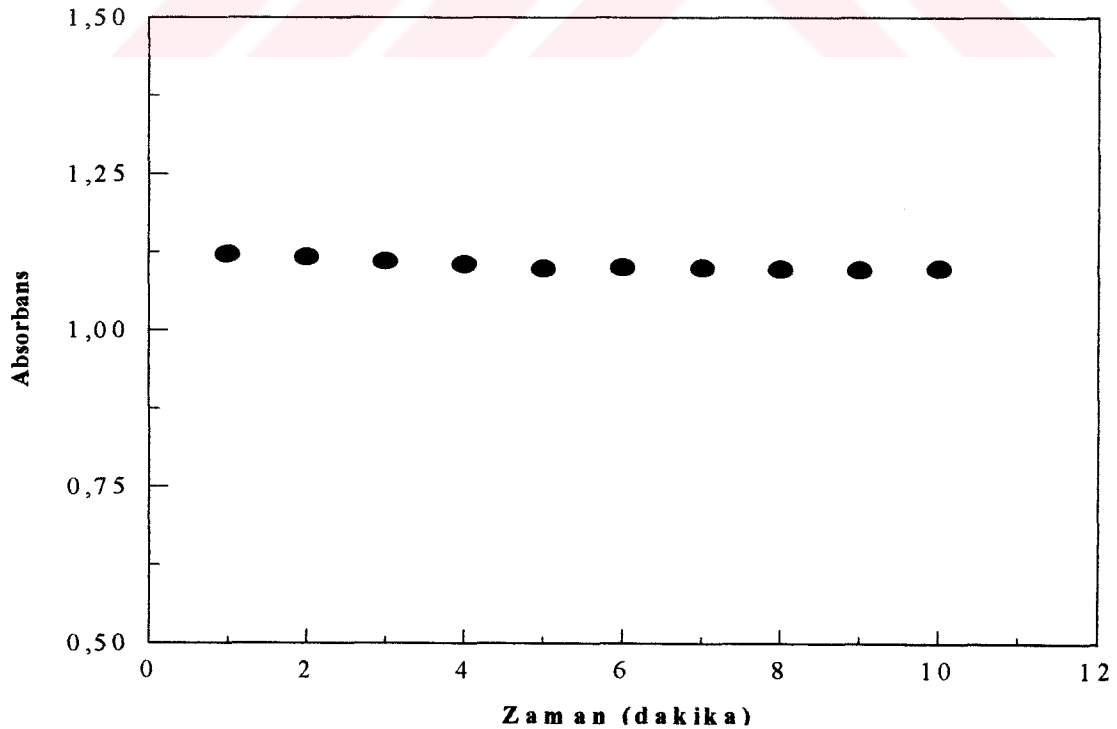
- |                                       |                  |
|---------------------------------------|------------------|
| a) $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M CN}^-$ | $(r^2 = 0,9988)$ |
| b) $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M CN}^-$ | $(r^2 = 0,9992)$ |
| c) $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M CN}^-$ | $(r^2 = 0,9996)$ |
| d) $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M CN}^-$ | $(r^2 = 0,9997)$ |

### 3.1.7. $\text{Cl}_2$ - $\text{CN}^-$ arasındaki reaksiyon süresinin saptanması

Klor ve siyanür iyonu arasındaki reaksiyon süresini saptayabilmek için, 10 mL  $1 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltileri 25 mL'lik balon jojelere alındı. 0,1 M NaOH ile pH'sı 11'e ayarlandı ve üzerlerine 0,5 mL  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{CN}^-$  çözeltisinden konuldu. Çözeltiler 1,2.....10 dakika çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi ilave edildi. Destile su ile 25 mL ye seyreltildi. 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm de absorbansları ölçüldü. Ölçülen absorbans değerleri Tablo 3.9' da görülmektedir. Elde edilen değerlerle çizilen grafikten görüldüğü gibi reaksiyon 5 dakika gibi kısa bir sürede dengeye gelmektedir (Şekil 3.5). Bu nedenle yapılan çalışmalarda çalkalama süresi 5 dakika tutulmuştur.

**Tablo 3.9.**  $\text{Cl}_2$ - $\text{CN}^-$  reaksiyon süresinin saptanması

| Zaman (dakika)                       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbans ( $\lambda=437\text{nm}$ ) | 1,122 | 1,118 | 1,111 | 1,106 | 1,099 | 1,101 | 1,100 | 1,097 | 1,098 | 1,099 |



**Şekil 3.5.**  $\text{Cl}_2$  -  $\text{CN}^-$  arasındaki reaksiyon süresinin saptanması

### 3.1.8. Çalışma pH sının Seçimi

Çalışma pH sının seçimi için  $9,0 \times 10^{-5}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisinden 10'ar mL alınarak pH'ları 9,0; 9,5; 10,0; 10,5; 11,0; 11,5 ve 12 olacak şekilde ayarlandı. Her örnek kabına pH'sı  $\text{Cl}_2$  çözeltisinin pH'sına eşit olan  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CN}^-$  çözeltisinden 0,5 mL ilave edildi. 5 dakika çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi katıldı. pH kontrol edildi. Gerekirse seyreltik HCl ile pH ayarlandıktan sonra destile su ile 25 ml ye seyreltildi. 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm de absorbansları ölçüldü (Tablo 3.10).

**Tablo 3.10.**  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{CN}^-$  reaksiyonu üzerine pH ın etkisi

| <b>PH</b>                                                | 9,0   | 9,5   | 10,0  | 10,5  | 11,0  | 11,5  | 12,0  |
|----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Absorbans<br/>(<math>\lambda=437\text{nm}</math>)</b> | 1.262 | 1,116 | 1.060 | 1,055 | 1.053 | 1,053 | 1.052 |

pH 9'dan daha düşük pH larda siyanür asidi oluşacağı ve reaksiyonun kantitatif olarak gerçekleşmeyeceği dikkate alınarak çalışılmamıştır. Tablo 3.10'da da görüldüğü gibi pH 9'da reaksiyon tam olarak gerçekleşmemiştir. Ancak 10'dan daha yüksek pH'larda reaksiyon tamamlanmıştır. Yapılan deney sonucu ve siyanür-siyanür asidi için pC-pH diyagramı (Şekil 2.1., sayfa 8) göz önüne alınarak çalışma pH'sı 11 olarak seçilmiştir.

### 3.1.9. $\text{Cl}_2$ - $\text{CN}^-$ reaksiyonu üzerine NaOH derişiminin etkisi

pH'sı 11 olan 10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltisi 6 ayrı 25 mL'lik balon jodelere konduktan sonra, üzerlerine sırayla 0,25; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5 ve 10 mmol NaOH ilave edildi. Her balon jodeye 0,5 mL  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CN}^-$  çözeltisinden eklendikten sonra 5 dakika çalkalandı. Daha sonra üzerlerine 2 mL o-tolidin çözeltisi ilave edildi. Çözeltilerin pH'sı gerekirse 10%'luk HCl çözeltisi ile 1,6 ya ayarlandı. Çözeltiler destile su ile 25 mL ye tamamlandı. 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm de absorbansları ölçüldü. Elde edilen değerler Tablo 3.11'de görülmektedir.

**Tablo 3.11.**  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{CN}^-$  reaksiyonu üzerine NaOH derişiminin etkisi

| NaOH<br>(mmol)                            | 0     | 0.25  | 0.5   | 2.5   | 5.0   | 7.5   | 10    |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbans<br>( $\lambda=437 \text{ nm}$ ) | 1.104 | 1.097 | 1.075 | 0.492 | 0.469 | 0.235 | 0.173 |

Elde edilen sonuçlardan ortamda bulunan NaOH derişimi arttıkça sabit siyanür ve klor içeren çözeltilerin absorpsiyonunun düştüğü görüldü. Bunun üzerine NaOH derişimindeki artışın, gerçekte siyanür-klor arasındaki reaksiyona etki edip etmediği araştırıldı.

Bu amaçla pH'sı 11 olan  $8,33 \times 10^{-5} \text{ M}$   $\text{Cl}_2$  çözeltisinden 10'ar mL, 25 mL'lik balon jöjelere konduktan sonra üzerlerine sırayla 0,25; 0,5; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 20 ve 25 mmol NaOH çözeltisi ilave edildi. 5 dakika çalkalandıktan sonra, 2 mL o-tolidin çözeltisi ilave edildi. Her çözeltinin pH'sı %10'luk HCl çözeltisi kullanılarak 1,6'ya ayarlandı. Destile su ile 25 mL'ye seyreltildi. 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm de absorbansları ölçüldü. Elde edilen değerler Tablo 3.12'de görülmektedir.

**Tablo 3.12.**  $\text{Cl}_2$ -o-tolidin reaksiyonu üzerine NaOH derişiminin etkisi

| NaOH<br>(mmol)                            | 0     | 0,25  | 0,5   | 2,5   | 5,0   | 7,5   | 10    | 15    | 20    | 25    |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbans<br>( $\lambda = 437\text{nm}$ ) | 1,957 | 1,938 | 1,822 | 1,725 | 1,519 | 1,267 | 1,260 | 0,994 | 0,434 | 0,148 |

Tablo 3.12'de görüldüğü gibi, siyanür içermeyen klor çözeltilerinin önce NaOH derişimi arttırılıp, sonra asitlendirildiklerinde absorpsiyonlarında azalma görülmüştür. Bu durumda aşırı yüksek bazik çözeltilerde çalışılmaması önerilir.

### 3.1.10. CN<sup>-</sup>-Cl<sub>2</sub> Reaksiyonunda İnterfere Edici Maddelerin Etkisi

#### 3.1.10.1. Anyonların Etkisi

pH'sı 11 olan 10 mL 1,0x10<sup>-4</sup> M Cl<sub>2</sub> çözeltileri üzerine 13 µg CN<sup>-</sup> ilave edildi. Çözeltilere siyanür tayinini bozabilecek anyonların çeşitli miktarları ilave edilerek 5 dakika çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi ilave edildi. Destile su ile 25mL ye tamamlandı. 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm de ölçüm yapıldı (Tablo 3.13 ).

**Tablo 3.13.** 13 µg siyanür analizinde bozucu anyonların etkisi

| İyon                                 | Katıldığı şekil                                         | Katılan miktar<br>(µg) | Bulunan siyanür<br>(µg) | Geri kazanma<br>% |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------|
| CNO <sup>-</sup>                     | NaCNO                                                   | 6 500                  | 7,06                    | 54,3              |
|                                      |                                                         | 3 250                  | 11,2                    | 85,9              |
|                                      |                                                         | 1 300                  | 12,5                    | 95,8              |
| SCN <sup>-</sup>                     | NH <sub>4</sub> SCN                                     | 380                    | 24,9                    | 191               |
|                                      |                                                         | 38                     | 20,4                    | 157               |
|                                      |                                                         | 7,60                   | 16,2                    | 125               |
|                                      |                                                         | 3,80                   | 13,0                    | 100               |
| [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> | K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].3H <sub>2</sub> O | 42,2                   | 14,5                    | 111               |
|                                      |                                                         | 25,3                   | 13,5                    | 104               |
|                                      |                                                         | 21,1                   | 13,4                    | 103               |
|                                      |                                                         | 16,9                   | 13,3                    | 102               |
| [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]                   | 1320                   | 11,6                    | 88,9              |
|                                      |                                                         | 987                    | 11,8                    | 90,5              |
|                                      |                                                         | 658                    | 12,1                    | 93,1              |
|                                      |                                                         | 329                    | 12,3                    | 94,6              |
| S <sup>2-</sup>                      | Na <sub>2</sub> SxH <sub>2</sub> O                      | 7 800                  | 25,7                    | 198               |
|                                      |                                                         | 15,6                   | 20,3                    | 156               |
|                                      |                                                         | 7,80                   | 16,8                    | 129               |
|                                      |                                                         | 3,90                   | 13,3                    | 102               |
|                                      |                                                         | 1,56                   | 13,2                    | 101               |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>         | NaNO <sub>2</sub>                                       | 2 760                  | 20,6                    | 158               |
|                                      |                                                         | 4,83                   | 14,3                    | 109               |
|                                      |                                                         | 4,14                   | 13,6                    | 105               |
|                                      |                                                         | 3,45                   | 13,2                    | 101 →             |

|                           |                                                     |           |      |      |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|-----------|------|------|
| $\text{CO}_3^{2-}$        | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                            | 21 200    | 12,5 | 95,8 |
|                           |                                                     | 15 900    | 13,0 | 100  |
| $\text{NO}_3^-$           | $\text{NaNO}_3$                                     | 425000    | 13,8 | 106  |
|                           |                                                     | 340000    | 13,4 | 103  |
|                           |                                                     | 255000    | 13,2 | 102  |
|                           |                                                     | 170000    | 13,0 | 100  |
| $\text{SO}_3^{2-}$        | $\text{Na}_2\text{SO}_3$                            | 63        | 16,4 | 126  |
|                           |                                                     | 37,8      | 14,5 | 111  |
|                           |                                                     | 12,6      | 13,6 | 105  |
|                           |                                                     | 6,3       | 13,1 | 101  |
| $\text{SO}_4^{2-}$        | $\text{Na}_2\text{SO}_4$                            | 213 000   | 14,1 | 108  |
|                           |                                                     | 142 000   | 13,6 | 105  |
|                           |                                                     | 71 000    | 13,4 | 103  |
|                           |                                                     | 35 500    | 13,1 | 101  |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1 000 000 | 14,4 | 110  |
|                           |                                                     | 900 000   | 14,4 | 110  |
|                           |                                                     | 801 200   | 13,6 | 105  |
|                           |                                                     | 680 000   | 13,2 | 102  |
| $\text{F}^-$              | $\text{NaF}$                                        | 105 000   | 13,5 | 104  |
|                           |                                                     | 84 000    | 13,1 | 101  |
| $\text{Cl}^-$             | $\text{NaCl}$                                       | 146 250   | 14,0 | 107  |
|                           |                                                     | 117 000   | 13,8 | 106  |
|                           |                                                     | 87 750    | 13,5 | 103  |
|                           |                                                     | 14 625    | 13,1 | 101  |
| $\text{Br}^-$             | $\text{NaBr}$                                       | 51,5      | 15,3 | 118  |
|                           |                                                     | 30,9      | 14,0 | 107  |
|                           |                                                     | 10,3      | 13,7 | 105  |
| $\text{I}^-$              | $\text{KI}$                                         | 83        | 17,0 | 131  |
|                           |                                                     | 49,8      | 15,1 | 116  |
|                           |                                                     | 16,6      | 13,2 | 102  |

Siyanür ve klor arasındaki reaksiyonu bozabilecek anyonlarla yapılan çalışma sonucu, sülfür, nitrit, sülfat, brom, iyot ve tiyosiyanat iyonlarının bozucu anyon olarak davrandıkları görülürken, doğal sularda da bulunabilen anyonlardan karbonat, sülfat, klorür, nitrat, asetat, florür ve klorür gibi anyonların kayda değer bozucu etkisi görülmedi. Siyanat anyonu bir çok siyanür tayininde bozucu etki gösterirken, bu çalışmada ancak çok yüksek miktarlarda “1300 µg’ın üzerinde” bozucu iyon olarak davrandığı görüldü.

Sülfür iyonunun bozucu etkisini gidermek amacıyla, 1 mL 0,1 M siyanür çözeltisi alındı. Üzerine 1 mL 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$  ve 2 mL 0,1 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ilave edilerek destile su ile 100 mL ye seyreltildi. Oluşan koyu kahve renkli çökelti ( $\text{PbS}$ ) süzüldü. Süzüntünün 0,5 mL’inde geliştirilen yöntemle siyanür tayini yapıldı. Yapılan siyanür tayini sonucu siyanür iyonunun % 99 oranında geri kazanıldığı görüldü.

Tiyosiyanat iyonunun interfere etkisi ise bölüm 3.2’ de anlatıldığı şekilde yeni bir ayırma yöntemi geliştirilerek giderilmiştir.

#### **3.1.10.2. Katyonların Etkisi**

pH’sı 11 olan 10 mL  $1,0 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2$  çözeltileri üzerine 13 µg  $\text{CN}^-$  ilave edildi. Çözeltilere siyanür tayinini bozabilecek katyonların çeşitli miktarları ilave edilerek 5 dakika çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi ilave edildi. Destile su ile 25 mL ye tamamlandı. 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm de ölçüm yapıldı (Tablo 3.14 ).

Tablo 3.14’de görüldüğü gibi katyonlarla yapılan çalışma sonucu, katyonların kayda değer bozucu etkisi görülmemiştir. Yapılan incelemede 2-10 ppm arasındaki demir (III) iyonlarının analize zarar vermediği görülmüştür. Fazla miktardaki demir (III) iyonları ise klorürlü çözeltide sarı renginden dolayı,  $\text{Cl}_2$ -o-tolidin kompleksiyle aynı dalga boyunda absorpsiyon yaptığından, analize negatif etki yapmıştır. Bu durumda ortama sodyum pirofosfat katılarak demirin bozucu etkisi önlenebilir. Demir (II) iyonları ise klor tarafından yükseltgendiği için analize pozitif hata vermiştir.

**Tablo 3.14.** 13 µg siyanür analizinde bozucu katyonların etkisi

| İyon                         | Katıldığı şekil                                         | Katılan miktar<br>( µg ) | Bulunan siyanür<br>( µg ) | Geri kazanma % |
|------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|
| K <sup>+</sup>               | KNO <sub>3</sub>                                        | 10 100                   | 12,9                      | 99,2           |
|                              |                                                         | 8 080                    | 12,9                      | 99,2           |
|                              |                                                         | 7070                     | 13,0                      | 100            |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                         | 40 000                   | 13,4                      | 103            |
|                              |                                                         | 24 000                   | 13,0                      | 100            |
|                              |                                                         | 16 000                   | 13,0                      | 100            |
| Fe <sup>2+</sup>             | FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                    | 1 390                    | 17,8                      | 137            |
|                              |                                                         | 556                      | 15,4                      | 119            |
|                              |                                                         | 278                      | 13,9                      | 107            |
|                              |                                                         | 83,4                     | 13,4                      | 103            |
| Mg <sup>2+</sup>             | MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                    | 123 240                  | 14,1                      | 108            |
|                              |                                                         | 73 944                   | 13,8                      | 106            |
|                              |                                                         | 24 648                   | 13,1                      | 101            |
| Ca <sup>2+</sup>             | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O    | 23 615                   | 12,9                      | 99,2           |
| Cu <sup>2+</sup>             | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O    | 9 660                    | 15,8                      | 121            |
|                              |                                                         | 2 415                    | 13,0                      | 100            |
| Zn <sup>2+</sup>             | ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                    | 86 265                   | 13,6                      | 105            |
|                              |                                                         | 57 510                   | 13,4                      | 103            |
|                              |                                                         | 28 755                   | 13,3                      | 102            |
| Cd <sup>2+</sup>             | Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O | 56 882                   | 13,2                      | 102            |
|                              |                                                         | 28 441                   | 13,0                      | 100            |
| Pb <sup>2+</sup>             | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                       | 66 246                   | 15,0                      | 116            |
|                              |                                                         | 26 498                   | 14,3                      | 109            |
|                              |                                                         | 23 186                   | 13,9                      | 107            |
|                              |                                                         | 19 874                   | 13,5                      | 104            |
|                              |                                                         | 16 561                   | 13,0                      | 100            |
| Al <sup>3+</sup>             | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O    | 75 026                   | 14,5                      | 111            |
|                              |                                                         | 37 513                   | 13,6                      | 105            |
|                              |                                                         | 26 259                   | 13,3                      | 102            |
| Fe <sup>3+</sup>             | FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O                    | 1 000                    | 10,9                      | 84,0           |
|                              |                                                         | 750                      | 11,4                      | 87,8           |
|                              |                                                         | 250                      | 12,4                      | 95,5           |
|                              |                                                         | 50                       | 13,0                      | 100            |

### 3.1.11. Analiz Yönteminin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Analiz yönteminin istatistiksel değerlendirilmesi için,  $5,0 \times 10^{-4}$  mmol (13 µg) siyanür içeren 10 ayrı örneğin, yöntemde anlatıldığı gibi aynı derişimlerde klor ve o-tolidin içeren çözeltiler kullanılarak 437 nm dalga boyunda absorbanları ölçüldü. Her örnekteki siyanür miktarı aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplandı.

$$A_{437} = 1,713 - 5,866 \times 10^4 \times C_{CN} \quad (3.3)$$

Sonuçlar Tablo 3.15’de görülmektedir. Bu değerlerden ortalama değer, standart sapma, bağıl standart sapma ve 95% güvenilirlik düzeyinde güven aralığı hesaplandı (Tablo 3.16).

**Tablo 3.15.** Analiz yönteminin istatistiksel değerlendirilmesi için yapılan deney sonuçları (  $Cl_2$  başlangıç konsantrasyonu  $3,0 \times 10^{-3}$  )

| Ölçülen “A”<br>( $\lambda = 437$ nm ) | Bulunan siyanür<br>(mol/L) | Bulunan siyanür<br>(µg/mL) | $ X_I - X_{ort} $ | $(X_I - X_{ort})^2$ |
|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| 0,539                                 | $2,001 \times 10^{-5}$     | 13,01                      | 0,02              | $4 \times 10^{-4}$  |
| 0,542                                 | $1,996 \times 10^{-5}$     | 12,98                      | 0,01              | $1 \times 10^{-4}$  |
| 0,541                                 | $1,998 \times 10^{-5}$     | 12,99                      | 0,00              | 0                   |
| 0,540                                 | $2,000 \times 10^{-5}$     | 13,00                      | 0,01              | $1 \times 10^{-4}$  |
| 0,539                                 | $2,001 \times 10^{-5}$     | 13,01                      | 0,02              | $4 \times 10^{-4}$  |
| 0,540                                 | $2,000 \times 10^{-5}$     | 13,00                      | 0,01              | $1 \times 10^{-4}$  |
| 0,543                                 | $1,995 \times 10^{-5}$     | 12,97                      | 0,02              | $4 \times 10^{-4}$  |
| 0,540                                 | $2,000 \times 10^{-5}$     | 13,00                      | 0,01              | $1 \times 10^{-4}$  |
| 0,543                                 | $1,995 \times 10^{-5}$     | 12,97                      | 0,02              | $4 \times 10^{-4}$  |
| 0,542                                 | $1,996 \times 10^{-5}$     | 12,98                      | 0,01              | $1 \times 10^{-4}$  |

**Tablo 3.16.** Geliştirilen yöntemin istatistiksel değerlendirilmesi

|                                             |                       |
|---------------------------------------------|-----------------------|
| Ortalama değer                              | 12.99 µg              |
| Standart Sapma                              | 0,015                 |
| % Bağlı Standart Sapma                      | % 0,12                |
| Minimum değer                               | 12,97 µg              |
| Maksimum değer                              | 13,01 µg              |
| Varyans                                     | $2,25 \times 10^{-4}$ |
| Ölçüm Sayısı (N)                            | 10                    |
| Güven Aralığı ( % 95 güvenilirlik seviyesi) | $12,99 \pm 0,01$      |

### 3.1.12. Yöntemin Tayin Sınırlarının Saptanması

Analizin duyarlılığı, normal bir spektrofotometrede 0,01 absorbansın okunabileceği esas alınarak aşağıda verildiği gibi hesaplandı.

$$0,01/5,87 \times 10^4 = 1,7 \times 10^{-7} \text{ M} ; 4,42 \times 10^{-6} \text{ g/L} ; 4,42 \text{ ppb}$$

Analizin alt tayin sınırı istatistik olarak hesaplandı. Bunun için 10 tane 25mL'lik balon jojeye  $1,0 \times 10^{-4}$  M klor çözeltisinden 8 mL konulduktan sonra üzerlerine 2 mL o-tolidin çözeltisi katılarak birbirinin aynı on örnek hazırlandı. Bu siyanür içermeyen “kör” çözeltilerin absorbansları 437 nm dalga boyunda ölçüldü ve bu sonuçların standart sapması hesaplandı. IUPAC komisyonunun önerdiği gibi, hesaplanan bu standart sapmanın üç katı molar absorpsiyon katsayısına bölünerek, yöntemin alt tayin sınırı 5,54 ppb olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.17' de verilmiştir.

**Tablo 3.17.** Geliştirilen yöntemin alt tayin sınırının hesaplanması

| Deney No | Absorbans<br>( $\lambda = 437 \text{ nm}$ ) | İstatistik veriler                                   |
|----------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1        | 1,879                                       | $X = 1,8779$                                         |
| 2        | 1,878                                       | $S_t = 4,1486 \times 10^{-3}$                        |
| 3        | 1,877                                       | $3 \times S_t = 0,0125$                              |
| 4        | 1,871                                       |                                                      |
| 5        | 1,881                                       | $C_L = 3 S_t / m \quad (\text{IUPAC})$               |
| 6        | 1,885                                       |                                                      |
| 7        | 1,872                                       | $C_L = 0,0125 / 5,866 \times 10^4$                   |
| 8        | 1,878                                       | $= 2,13 \times 10^{-7} \text{ M} ; 5,54 \text{ ppb}$ |
| 9        | 1,877                                       |                                                      |
| 10       | 1,881                                       |                                                      |

Üst tayin sınırı ise Lambert Beer yasası göz önüne alınarak 2 absorbans biriminin üzerine çıkılmayacak şekilde hesaplandı. Siyanür içermeyen klor çözeltisi için bu değer  $3,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  dir. Başlangıç olarak bu klor çözeltisi kullanıldığında maksimum ölçebileceğimiz siyanür miktarı da ( $\text{Cl}_2$  ile siyanür iyonları bire bir mol oranında reaksiyona girdiklerinden)  $3,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  olur. Buna göre analizin üst tayin sınırı

$$3,4 \times 10^{-5} \text{ M}; 8,86 \times 10^{-4} \text{ g/L}; 0,886 \text{ ppm}$$

olarak hesaplanır.

Klor çözeltisinin derişimi kesin olarak biliniyor ise, yani siyanür içermeyen klor çözeltisinin başlangıç absorpsiyon değerini bilmemiz gerekmiyorsa üst tayin sınırı daha yüksek değerlere çekilebilir. Çünkü analiz klor ve siyanür arasındaki reaksiyon sonucunda ortamda kalan klorun okunması ile yapıldığından, klor derişimi yükseldikçe, siyanür derişimini buna bağlı olarak yükseltebiliriz.

Bu durumu incelemek için yapılan deneyde derişimi kesin olarak bilinen  $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\text{Cl}_2$  çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 10 mL alınarak 25 mL'lik balon jodelere konuldu. Bu çözeltilerin üzerine sıra ile 1,0; 1,2 ; .....; 2 mL  $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'lık siyanür çözeltisinden konuldu. Çalışma şeklinde anlatıldığı gibi gerekli işlemler yapıldıktan sonra, çözeltilerin absorbansı okundu. Absorbans ve siyanür derişimi arasında

Çizilen eğrinin bu durumda da lineer olduğu ve bu eğrinin absisi kestiği noktada siyanür derişiminin, başlangıçta alınan klor derişimine eşit olduğu görüldü. Elde edilen değerler Tablo 3.18’de grlmektedir.

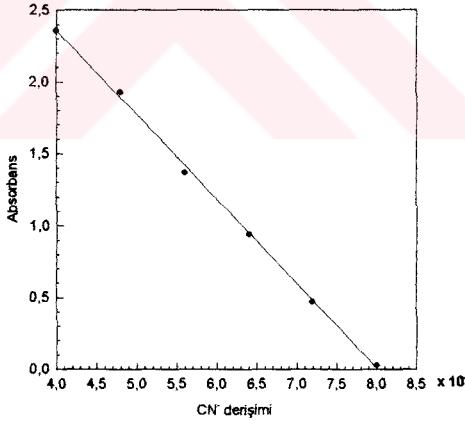
Bu deney sonucuna göre siyanür için st tayin sınırı

$$8 \times 10^{-5} \text{ M}; 2,08 \times 10^{-3} \text{ g/L}, 2,08 \text{ ppm}$$

olarak hesaplandı.

Bu sonuçlara göre tayin sınır aralığını 5,54 ppb–2,08 ppm olarak verebiliriz. Bu değer daha da genişletilebilir. Bu da seyreltme yapmadan geniş bir aralıktaki çalışma olanağı verdiğinden yöntemin diğer bir avantajıdır.

**Tablo 3.18.** Başlangıç derişimi  $8,0 \times 10^{-5}$  M olan klor zltisi ile yapılan deney sonuçları

| [CN <sup>-</sup> ]   | Absorbans<br>( $\lambda = 437 \text{ nm}$ ) | Kalibrasyon grafiği                                                                  |
|----------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| $4,0 \times 10^{-5}$ | 2,358                                       |  |
| $4,8 \times 10^{-5}$ | 1,928                                       |                                                                                      |
| $5,6 \times 10^{-5}$ | 1,368                                       |                                                                                      |
| $6,4 \times 10^{-5}$ | 0,939                                       |                                                                                      |
| $7,2 \times 10^{-5}$ | 0,469                                       |                                                                                      |
| $8,0 \times 10^{-5}$ | 0,029                                       |                                                                                      |
|                      |                                             | $y = -58754 x + 4,707 \quad (r^2 = 0,9988)$                                          |

### 3.1.13. Geliştirilen Yöntemin Standart Bir Yöntemle Karşılaştırılması

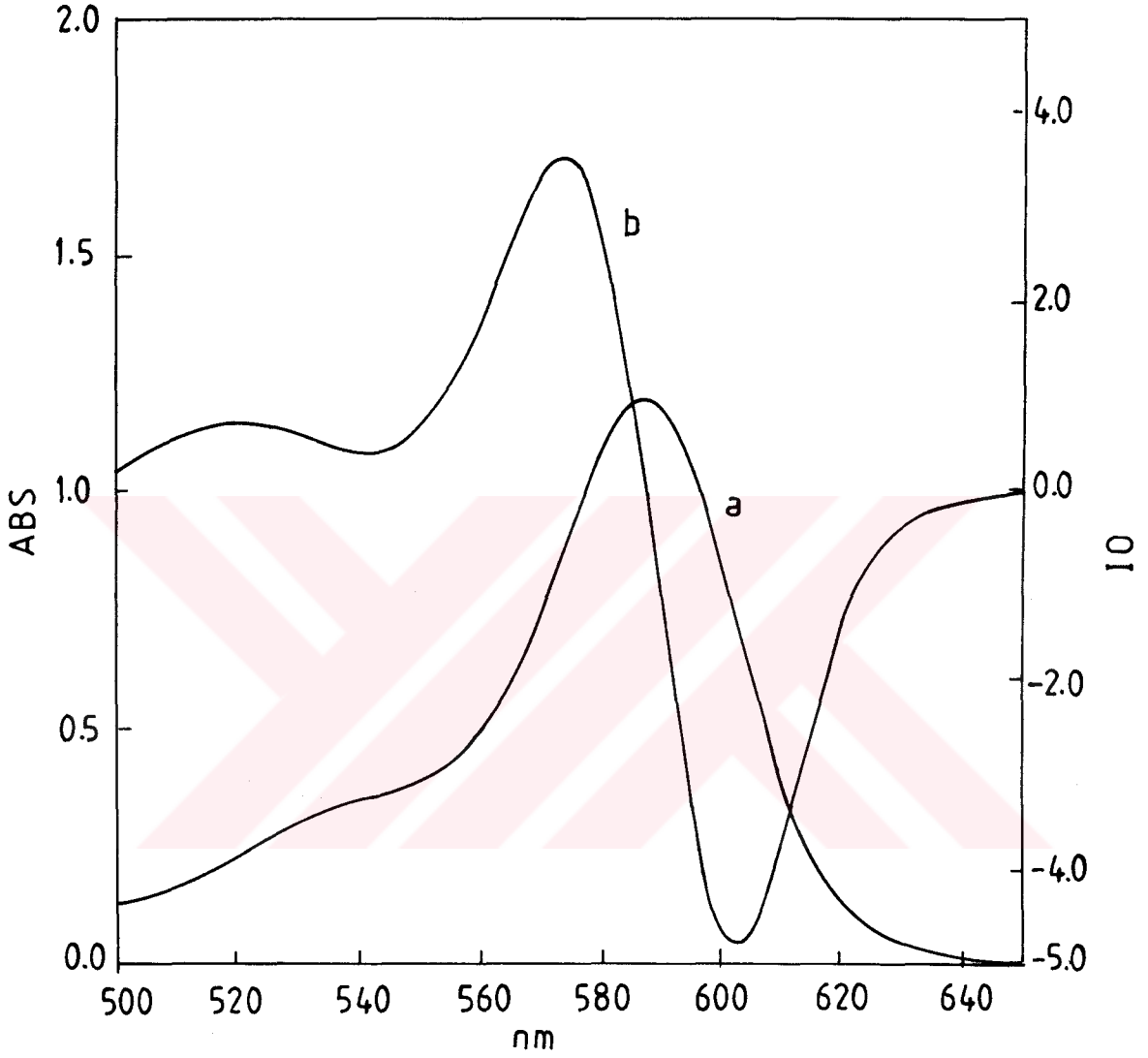
Aldridge yöntemini, benzidin yerine 1,3-dimetil barbiturik asit kullanarak reaksiyon süresini azaltacak şekilde modifiye edilerek, E.Merck, Darmstadt tarafından kit halinde verilen (Spectroquant 14800) spektrofotometrik yöntem, standart yöntem olarak ele alınmış ve geliştirilen yöntemle karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

#### 3.1.13.1. Standart Spektrofotometrik Siyanür Tayini

Bu yöntemde siyanür iyonları önce klor çözeltisi ile siyanojen klorüre dönüştürülür. Sonra piridin ile reaksiyona sokularak glutakondialdehid(2-pentendial) oluşturulur. Oluşan glutakondialdehidin 1,3-dimetil barbiturik asitle kondensasyonu sonucu viole renkli polimetin boyar maddesi meydana gelir. Bu boyar maddenin 585 nm dalga boyunda absorpsiyonunun okunması ile siyanür tayin edilir. Bu yönteme göre 0,005-0,5 mg/L siyanür içeren çözeltiler analiz edilebilir. Çalışma ortamının ideal pH'sı 1,3-dimetil barbiturik asit katıldıktan sonra 3,0-5,0 ve piridin katıldıktan sonra 5,7-6,0 arasındır. Yüksek asitli ve alkali ortamlar nötralize edilmelidir. Bu yönteme göre reaksiyonun kantitatif yürümesi için 1,3-dimetil barbiturik asidin piridin katılmasından önce ortamda bulunması gereklidir.

#### 3.1.13.2. Standart Yöntemin Laboratuvar Şartlarında İncelenmesi

5 mL  $1,2 \times 10^{-5}$  M siyanür çözeltisi, 32,1 mg (özel ölçü kabı ile alınan) klor ile siyanogen klorüre dönüştürüldü. Sonra 25,5 mg (özel ölçü kabı ile alınan) 1,3-dimetil barbiturik asit eklendi. 50  $\mu$ L piridin ile siyanogen klorürden glutakondialdehid oluşturuldu. Oluşan glutakondialdehidin ortamda bulunan 1,3-dimetil barbiturik asitle kondensasyonu sonucu viole renkli polimethin boyar maddesi meydana geldi. Referans suya karşı 500-650 nm dalga boyları arasında spektrumu çizildi. Maksimum absorpsiyon dalga boyu 587,5 nm olarak belirlendi (Şekil 3.6. a). Kesin dalga boyu saptamak amacıyla alınan türev spektrumunda da maksimum dalga boyu 587,5 nm olarak tespit edildi (Şekil 3.6. b). Merck tarafından siyanürün spektroquant ile tayini için verilen çalışma prosedüründe maksimum dalga boyu 585 nm olarak verilmiştir. Aletlerin farklılıkları göz önüne alınarak maksimum absorpsiyon dalga boyu 587,5 nm seçilmiştir.



**Şekil 3.6.**

- a)**  $1,2 \times 10^{-5}$  M siyanürden Merck “Spectroquant 14800” yöntemine göre elde edilen polimethin boyar maddesinin referans suya karşı absorpsiyon spektrumu
- b)**  $1,2 \times 10^{-5}$  M siyanürden Merck “Spectroquant 14800” yöntemine göre elde edilen polimethin boyar maddesinin referans suya karşı 1.türev absorpsiyon spektrumu

### 3.1.13.3. Merck “Spectroquant 14800” Siyanür Analiz Yönteminin Kalibrasyon Grafiğinin Çizimi

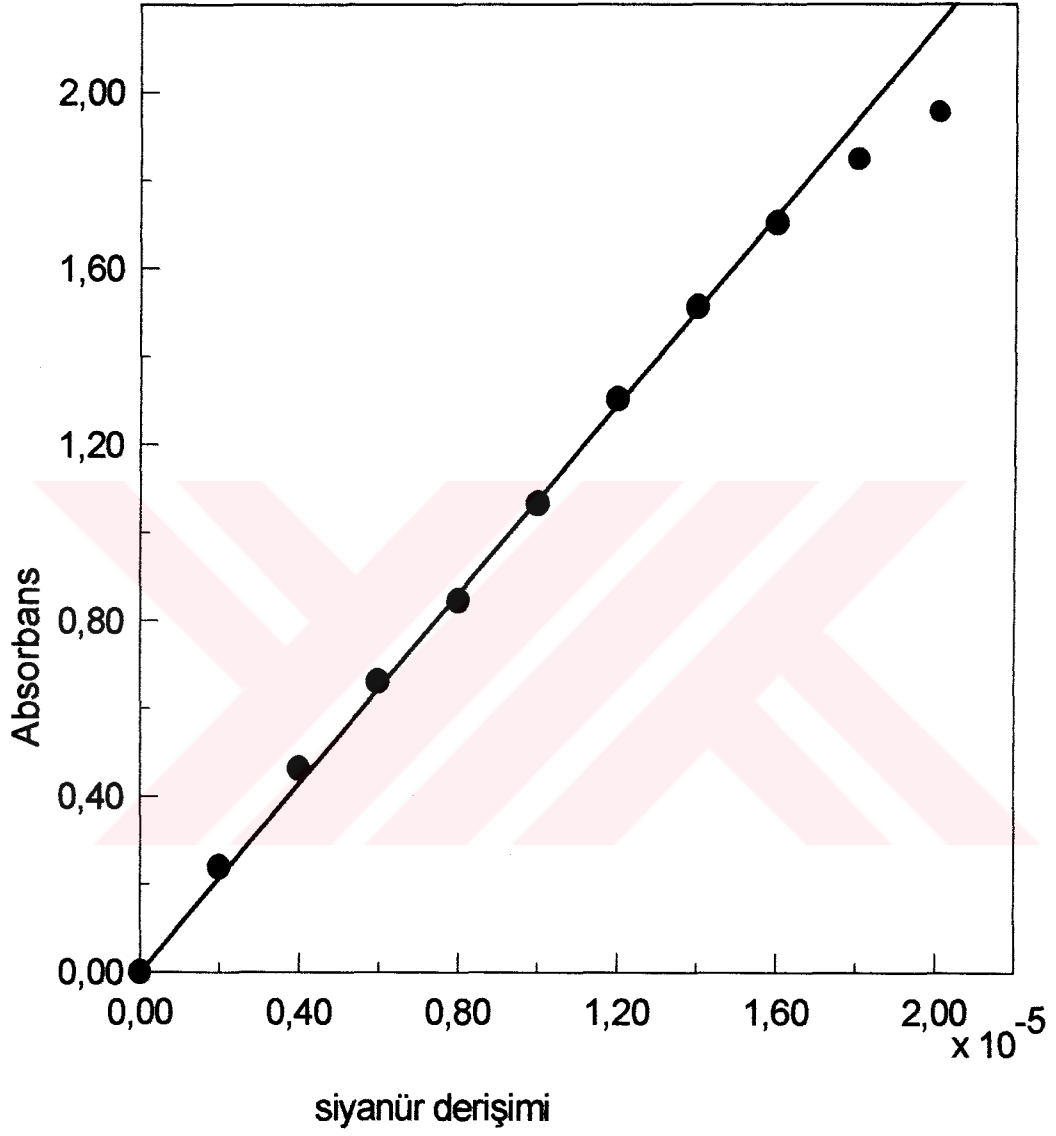
Yukarıdaki yöntemde anlatıldığı gibi 5 mL  $(0,0-2,0) \times 10^{-5}$  M derişim aralığındaki siyanür çözeltilerinde, viole renkli polimethin boyar maddesi oluşturulduktan sonra, bu çözeltilerin 587,5 nm dalga boyunda referans suya karşı absorbensları ölçüldü (Tablo 3.19). Elde edilen absorbens değerleri ordinata ve siyanür derişimleri absise konularak kalibrasyon grafiğı çizildi (Şekil 3.7).

**Tablo 3.19.** Merck “Spectroquant 14800” yöntemine göre absorbensın siyanür derişiminine göre değışimi

| [CN <sup>-</sup> ]   | Absorbans ( $\lambda = 587,5$ nm ) |
|----------------------|------------------------------------|
| $0,0 \times 10^{-5}$ | 0,000                              |
| $0,2 \times 10^{-5}$ | 0,239                              |
| $0,4 \times 10^{-5}$ | 0,464                              |
| $0,6 \times 10^{-5}$ | 0,662                              |
| $0,8 \times 10^{-5}$ | 0,845                              |
| $1,0 \times 10^{-5}$ | 1,067                              |
| $1,2 \times 10^{-5}$ | 1,299                              |
| $1,4 \times 10^{-5}$ | 1,512                              |
| $1,6 \times 10^{-5}$ | 1,703                              |
| $1,8 \times 10^{-5}$ | 1,852                              |
| $2,0 \times 10^{-5}$ | 1,957                              |

Şekil 3.7’da görülen, siyanür için çizilen kalibrasyon grafiğinin eğiminden 587,5 nm dalga boyunda molar absorpsiyon katsayısı  $\epsilon = 1,03 \times 10^5$  Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> ( $r^2 = 0,9947$ ) olarak bulundu.

Kit prosedüründe band genişliğı 4 nm olan çift yollu spektrofotometre ( DS-SF4 : Digital double-beam grating spectrophotometer) kullanılarak 10 mm lik küvetlerde yapılan ölçümler için molar absorpsiyon katsayısı 585 nm’de 131000 olarak verilmiştir.



**Şekil 3.7.** Merck “Spectroquant 14800” yöntemine göre siyanür analizi için kalibrasyon grafiğı ( $r^2 = 0,9947$ )

### 3.1.13.4. Merck “Spectroquant 14800” Yöntemi ve Geliştirilen Yöntemle Siyanür Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması

Merck Spectroquant 14800 yöntemi ile geliştirilen yöntemi karşılaştırmak için yöntemlerde verilen işlem basamakları sırayla takip edilerek siyanür analizi yapıldı. Her iki yöntemde de son çözeltideki siyanür derişimleri  $1,2 \times 10^{-5}$  M olacak şekilde ayarlandı. Prosedürlerdeki işlemler yapılarak hazırlanan çözeltilerin absorpsiyonları ölçüldü. Ölçülen absorpsiyonlardan siyanür miktarları hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 3.20 ve Tablo 3.21’de verilmiştir. Bu değerlerden her iki yönteminde ortalama değer, standart sapma v.b. istatistik değerleri hesaplanarak elde edilen sonuçlar Tablo 3.22’de verilmiştir.

**Tablo 3.20.**  $1,2 \times 10^{-5}$  M ( 0,312  $\mu\text{g/mL}$  ) derişimindeki siyanür çözeltisinin standart yöntemle yapılan analizi sonucu elde edilen değerler (  $X_{\text{ort}} = 0,311 \mu\text{g/mL}$  )

| Merck Spectroquant yöntemi                      |                          |                                              |                          |                            |
|-------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Ölçülen “A”<br>( $\lambda = 587,5 \text{ nm}$ ) | Bulunan siyanür<br>mol/L | Bulunan siyanür<br>$\mu\text{g} / \text{mL}$ | $ X_I - X_{\text{ort}} $ | $(X_I - X_{\text{ort}})^2$ |
| 1,268                                           | $1,213 \times 10^{-5}$   | 0,315                                        | 0,004                    | $1,6 \times 10^{-5}$       |
| 1,233                                           | $1,179 \times 10^{-5}$   | 0,307                                        | 0,004                    | $1,6 \times 10^{-5}$       |
| 1,243                                           | $1,189 \times 10^{-5}$   | 0,309                                        | 0,002                    | $0,4 \times 10^{-5}$       |
| 1,233                                           | $1,198 \times 10^{-5}$   | 0,311                                        | 0,000                    | 0                          |
| 1,254                                           | $1,199 \times 10^{-5}$   | 0,312                                        | 0,001                    | $0,1 \times 10^{-5}$       |
| 1,259                                           | $1,204 \times 10^{-5}$   | 0,313                                        | 0,002                    | $0,4 \times 10^{-5}$       |
| 1,262                                           | $1,206 \times 10^{-5}$   | 0,314                                        | 0,003                    | $0,9 \times 10^{-5}$       |
| 1,257                                           | $1,202 \times 10^{-5}$   | 0,313                                        | 0,002                    | $0,4 \times 10^{-5}$       |
| 1,248                                           | $1,193 \times 10^{-5}$   | 0,310                                        | 0,001                    | $0,1 \times 10^{-5}$       |
| 1,239                                           | $1,185 \times 10^{-5}$   | 0,308                                        | 0,003                    | $0,9 \times 10^{-5}$       |

**Tablo 3.21.**  $1,2 \times 10^{-5}$  M ( $0,312 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) derişimindeki siyanür çözeltisinin geliştirilen yöntemle yapılan analizi sonucu elde edilen değerler (  $X_{\text{ort}} = 0,3125 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , başlangıç  $\text{Cl}_2$  derişimi:  $2,0 \times 10^{-5}$  M, başlangıç  $A_{437} = 1,241$  )

| Geliştirilen Yöntem                           |                          |                                     |                          |                            |
|-----------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Ölçülen "A"<br>( $\lambda = 437 \text{ nm}$ ) | Bulunan siyanür<br>mol/L | Bulunan siyanür<br>$\mu\text{g/mL}$ | $ X_i - X_{\text{ort}} $ | $(X_i - X_{\text{ort}})^2$ |
| 0,535                                         | $1,204 \times 10^{-5}$   | 0,3130                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,537                                         | $1,200 \times 10^{-5}$   | 0,3120                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,536                                         | $1,202 \times 10^{-5}$   | 0,3130                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,535                                         | $1,204 \times 10^{-5}$   | 0,3130                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,538                                         | $1,198 \times 10^{-5}$   | 0,3120                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,538                                         | $1,198 \times 10^{-5}$   | 0,3120                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,535                                         | $1,204 \times 10^{-5}$   | 0,3130                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,536                                         | $1,202 \times 10^{-5}$   | 0,3130                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,537                                         | $1,200 \times 10^{-5}$   | 0,3120                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |
| 0,538                                         | $1,198 \times 10^{-5}$   | 0,3120                              | $5 \times 10^{-4}$       | $2,5 \times 10^{-7}$       |

**Tablo 3.22.** Geliştirilen yöntemin standart bir yöntem ile karşılaştırılması

|                                | Spectroquant Yöntemi           | Geliştirilen Yöntem       |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Ortalama değer                 | $0,311 \mu\text{g / mL}$       | $0,3125 \mu\text{g / mL}$ |
| Standart Sapma                 | $2,66 \times 10^{-3}$          | $5,27 \times 10^{-4}$     |
| Minimum değer                  | 0,307                          | 0,312                     |
| Maksimum değer                 | 0,315                          | 0,313                     |
| Varyans                        | $7,08 \times 10^{-6}$          | $2,78 \times 10^{-7}$     |
| Ölçüm Sayısı (N)               | 10                             | 10                        |
| t-Test<br>(% 95 güven aralığı) | $1,75 < 2,10$<br>null hipotezi |                           |

Bu iki yöntemin karşılaştırılması için aşağıda verilen eşitlik kullanılarak 'null hipotezi' uygulanmıştır :

$$\overline{X_1} - \overline{X_2} = \mp t_{s.} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \cdot N_2}} \quad (3.4)$$

't' değeri bu denklem yardımıyla hesaplandı ve 1,75 bulundu. Bu değer, %95 güven aralığı için verilen 2,10 kritik değerinden daha küçüktür. Bu yüzden, hesaplanan ortalamalar kıyaslanabilir kesinliktedirler, yani iki metot arasında %95 güvenilirlik seviyesinde önemli bir fark yoktur. Bu sonuçlara göre geliştirilen yöntemin siyanür analizi için uygun bir yöntem olduğu %95 güvenilirlikle söylenebilir.

### 3.1.14. Analiz Yönteminin Gerçek Örneğe Uygulanması

80% acı badem alkolasındaki siyanür miktarını belirlemek için geliştirilen metot ve spektroquant yöntemi aynı zamanda uygulandı. Geliştirilen metot ile CN<sup>-</sup> derişimi ortalama 2,01 mg/L ve barbiturik asit metodu ile CN<sup>-</sup> derişimi ortalama 1,97 mg/L bulundu. Gerçek örneğin her iki metot ile bulunan analiz sonuçlarına t- ve F-testleri uygulandı. Geliştirilen metot da sistematik hata olmadığı ve Spektroquant metoduna benzer doğrulukta olduğu görüldü (Tablo 3.23).

**Tablo 3.23.** Geliştirilen yöntemin gerçek örneğe uygulanması ve aynı örneğin klasik bir yöntem ile analizi yapılarak karşılaştırılması

|                                        | Spectroquant Yöntemi                                                                      | Geliştirilen Yöntem   |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>Ortalama değer</b>                  | 2,01 mg/L                                                                                 | 1,97 mg/L             |
| <b>Standart Sapma</b>                  | 0,036                                                                                     | 0,057                 |
| <b>Varyans(S<sup>2</sup>)</b>          | 1,30x10 <sup>-3</sup>                                                                     | 3,25x10 <sup>-3</sup> |
| <b>Ölçüm Sayısı (N)</b>                | 10                                                                                        | 10                    |
| <b>t-Test<br/>(% 95 güven aralığı)</b> | 1,98 < 2,10<br>null hipotezi                                                              |                       |
| <b>F-Test<br/>(% 95 güven aralığı)</b> | (s <sup>2</sup> <sub>1</sub> / s <sup>2</sup> <sub>2</sub> )<F. <sub>95</sub> (2,51<3,18) |                       |

### **3.2. Siyanür ve Tiyosiyanat İyonlarının Melamin Formaldehit Reçinesinde Ayrılması ve Spektrofotometrik Tayinleri**

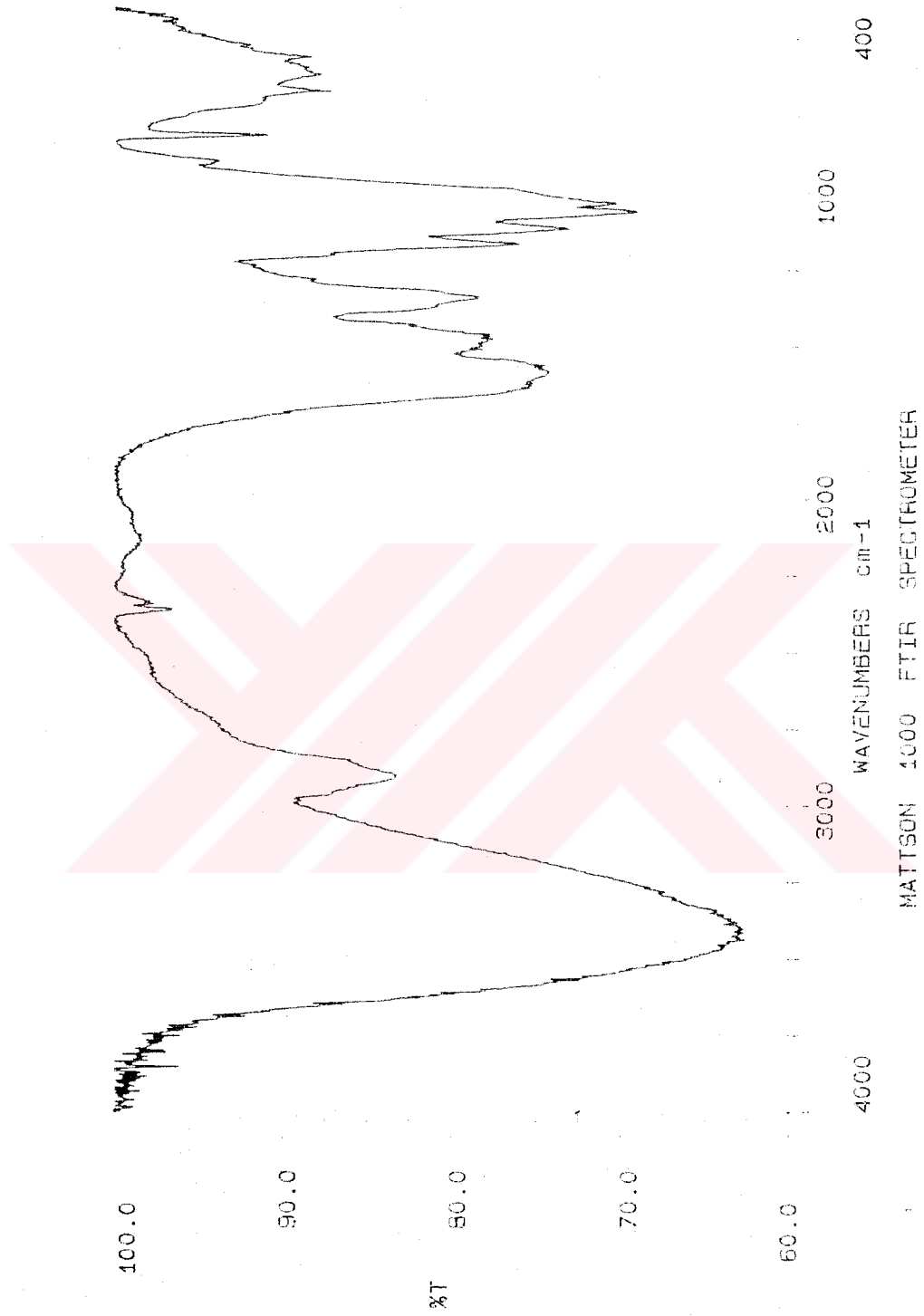
Geliştirilen siyanür tayin yönteminde tiyosiyanat iyonu bozucu iyon etkisi göstermektedir (Tablo 3.13). Piridin-barbiturik asit metodu [60] veya piridin-pirazolon metodunun [59] uygulandığı König reaksiyonu yoluyla siyanürün spektrofotometrik tayininde  $SCN^-$  nin önemli bir pozitif hataya neden olduğu bilinmektedir. Siyanür ve tiyosiyanat iyonlarını birlikte tayin edebilmek ve tiyosiyanatın siyanür tayinlerindeki bozucu iyon etkisini ortadan kaldırabilmek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde siyanür ve tiyosiyanat iyonları melamin-formaldehit reçinesi kullanılarak birbirlerinden ayrılması sağlanmıştır. Siyanür ve tiyosiyanat iyonlarının birbirinden ayrıldıktan sonra analizlerinde, siyanür tayini için bu tez kapsamında geliştirilen yöntem ve Merck Spectroquant 14800 standart yöntem kullanılırken, tiyosiyanat tayini için demir ile verdiği kırmızı renkli kompleksin absorpsiyonunun ölçülmesinden yararlanıldı.

#### **3.2.1. Reçinenin Hazırlanması**

335 g %30 luk formaldehit çözeltisinin pH'ı NaOH ile 8,5'a ayarlandı ve üzerine karıştırılarak 126g melamin ilave edildi. Karışım 80-100°C arasında 5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı [107]. Ele geçen katı ürün su ile iyice yıkandı. 100°C de etüvde kurutulduktan sonra elde edilen reçinenin Nattson 1000 FTIR spektrofotometre ile IR spektrumu alındı (Şekil 3.8) ve literatürdeki spektrum ile karşılaştırıldı [108]. Hazırlanan reçinenin IR spektrumu, literatürde verilen spektrumdaki gibi 1346, 1061, 3346-3360 ve 1500-1580  $cm^{-1}$  e karşılık gelen -OH, C-OH, -NH bantlarını içerdiği görülmüştür. Hazırlanan reçine elenerek 841-350 mikron arası denemelerde kullanılmak üzere ayrıldı.

#### **3.2.2. Kolonun Hazırlanması**

Kolon olarak 1 cm iç çapında, 25 cm uzunluğunda cam kolonlar kullanıldı. Reçinenin kullanıma hazır hale gelebilmesi için yıkama işlemleri yapıldı. Önce bir beher içerisine alınan reçine 0,4 N NaOH çözeltisi ile dekantasyon yoluyla birkaç



**Şekil 3.8.** Sentezlenen Melamin-formaldehit reçinesinin IR spektrumu

defa yıkandıktan sonra yıkama suyu nötral oluncaya kadar destile su ile yıkandı. Daha sonra 1 N HCl çözeltisinde bekletildi.  $\text{AgNO}_3$  ile kontrol edilerek  $\text{Cl}^-$  iyonları kalmayıncaya kadar destile su ile yıkandı. Yıkama işlemleri tamamlanan reçine destile su içinde saklandı. Bu şekilde hazırlanan reçine kolona yükleme yoluyla dolduruldu ve her kullanımdan sonra aynı işlemler tekrarlandı.

### **3.2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması**

#### **3.2.3.1. Sodyum Siyanür Çözeltisinin Hazırlanması ( $5,0 \times 10^{-3}$ M )**

Bölüm 3.1.3.3 'de hazırlanan 0,1 M NaCN çözeltisinden seyreltme yoluyla  $5,0 \times 10^{-3}$  M'lık siyanür çözeltisi hazırlandı.

#### **3.2.3.2. Amonyum Tiyosiyanat Çözeltisinin Hazırlanması ( $2,0 \times 10^{-2}$ M )**

0,1 M Merck standart (titrisol) çözeltisinden seyreltme yoluyla hazırlandı.

#### **3.2.3.3. Demir III klorür Çözeltisinin Hazırlanması ( 1 M )**

27,03 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  destile su ile çözülerek üzerine 20 mL derişik klorür asidi katıldı ve su ile 100 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan demir çözeltisinde 0,01 M ayarlı EDTA çözeltisi ile demir analizi yapılarak çözeltinin 1 mL sinde 55,84 mg demir bulunduğu saptandı. Ölçümler sırasında ana çözelti olarak kullanılmak üzere saklandı.

### **3.2.4. Tiyosiyanatın Demir ile Kolorimetrik Analizi**

Fe-SCN kompleksinin çalıştığımız koşullarda maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu saptandı. Bunun için  $2,0 \times 10^{-3}$  M tiyosiyanat çözeltisinden 2mL alınarak üzerine 2 mL demir çözeltisi katıldı ve destile su ile 10 mL'ye tamamlandı (pH=1). Referans olarak 2 mL demir çözeltisinin 10 mL'ye tamamlanması ile elde edilen çözelti kullanıldı. Örnek çözeltinin, bu referansa karşı 350-600 nm dalga boyları arasında spektrumu alındı. Bu spektrumdan maksimum absorpsiyon dalga boyu 480 nm olarak bulundu. Maksimum absorpsiyon dalga boyu bulunduktan sonra, kalibrasyon grafiğinin çizilmesi için  $2,0 \times 10^{-3}$  M tiyosiyanat çözeltisinin 0,5 ile 3,0

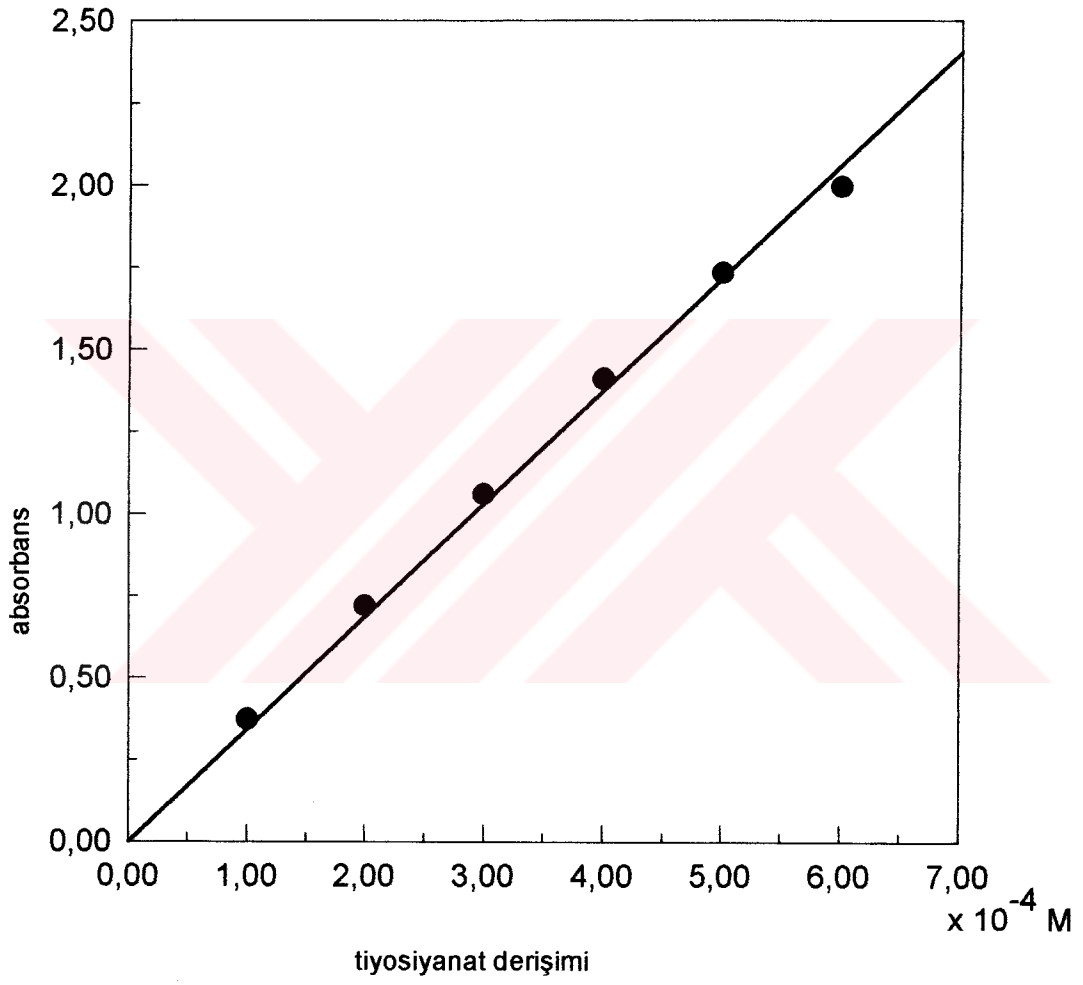
mL arasında değişen farklı miktarları, 20 mL'lik deney tüplerine kondu. Üzerlerine 2 mL demir çözeltisi katıldıktan sonra, destile su ile 10 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbansları referansa karşı 480 nm dalga boyunda ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.24 de verilmiştir. Elde edilen absorbans değerleri ordinata, tiyosiyanat derişimleri absise konularak kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 3.9). Şekilde elde edilen eğrinin  $1-6 \times 10^{-4}$  M tiyosiyanat derişimleri arasında lineer olduğu görölmektedir. Bu eğrinin eğiminden molar absorpsiyon katsayısı

$$\epsilon = 3380 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (r^2 = 0,998)$$

olarak bulundu.

**Tablo 3.24.** Farklı derişimdeki tiyosiyanat iyonlarının demir çözeltisi ile oluşturduğu komplekslerin 480 nm dalga boyundaki absorpsiyonları

| mL Fe <sup>3+</sup> | mL SCN <sup>-</sup> | mL H <sub>2</sub> O | [ SCN <sup>-</sup> ] | A (λ =480 nm ) |
|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------|
| 2                   | 0,5                 | 7,5                 | $1 \times 10^{-4}$   | 0,373          |
| 2                   | 1,0                 | 7,0                 | $2 \times 10^{-4}$   | 0,720          |
| 2                   | 1,5                 | 6,5                 | $3 \times 10^{-4}$   | 1,059          |
| 2                   | 2,0                 | 6,0                 | $4 \times 10^{-4}$   | 1,411          |
| 2                   | 2,5                 | 5,5                 | $5 \times 10^{-4}$   | 1,734          |
| 2                   | 3,0                 | 5,0                 | $6 \times 10^{-4}$   | 1,996          |



**Şekil 3.9.** Tiyosiyanat için kalibrasyon grafiğı ( $r^2 = 0,998$ )

### 3.2.5. Siyanür İyonlarının Reçine Üzerinde Tutulmasının İncelenmesi

Yukarıda anlatıldığı gibi kullanıma hazır hale getirilen 5,9 gr melamin-formaldehit reçinesi kolona yükleme yoluyla dolduruldu. Kolon içindeki reçine yüksekliği 10cm olarak ölçüldü. pH'sı 9 olan 5 mL  $5,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CN}^-$  çözeltisi kolona yüklendikten sonra bir peristaltik pompa ile akış hızı 7 mL/dak olacak şekilde destile su geçirilerek kolonda sürüklenmesi sağlandı. Kolondan çıkan çözelti 8 mL 2 N sodyum hidroksit çözeltisi içine, son hacim 50 mL oluncaya kadar toplandı. Kolon destile su ile yıkandıktan sonra 0,4 N sodyum hidroksit çözeltisi ile aynı hızda elue edildi. Eluasyon çözeltisi 50 mL olana kadar reçineden sodyum hidroksit çözeltisi geçirilmeye devam edildi.

Siyanür iyonunun melamin-formaldehit reçinesinde tutulup tutulmadığını analiz edebilmek amacıyla standart siyanür çözeltisinde, efluent ve eluasyon çözeltilerinde siyanür analizleri tez kapsamında geliştirilen yöntem ve Merck Spectroquant 14800 yöntemleri kullanılarak yapıldı.

Tez kapsamında geliştirilen yöntem ile çalışılırken  $5,0 \times 10^{-4}$  M siyanür çözeltisi karşılaştırma çözeltisi olarak kullanıldı.  $1,0 \times 10^{-4}$  M (0,9467 F) 10mL klor çözeltileri 25 ml'lik balon jojelere kondu. Birinci balon jojeye sadece o-tolidin konurken, ikinci balon joje'ye  $5,0 \times 10^{-4}$  M siyanür çözeltisinden 1mL , üçüncüye efluent çözeltiden 1mL ve dördüncü balon-joje'ye 1 mL eluasyon çözeltisi katıldı. 5 dakika çalkalandıktan sonra 2 mL o-tolidin çözeltisi katıldı ve bütün balon-jojeler saf su ile 25 mL'ye tamamlandı. Oluşan sarı renkli bileşiklerin absorpsansları 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra 437 nm dalga boyunda ölçüldü. Elde edilen değerler Tablo 3.25'de görülmektedir.

Barbiturik asit yöntemi ile yapılan siyanür tayininde ise  $5,0 \times 10^{-4}$  M standart siyanür çözeltisinden, kolondan geçen (efluent) ve eluasyon çözeltilerinden 120  $\mu\text{L}$  alınarak, üzerine bölüm 3.1.13.2'de anlatıldığı gibi gerekli reaktifler sırasıyla katıldıktan sonra 5 mL'ye tamamlandı. Elde edilen çözeltilerin absorpsiyonu 587,5 nm dalga boyunda ölçüldü. Sonuçlar Tablo 3.26'de verilmiştir.

**Tablo 3.25.** Tez kapsamında geliştirilen yöntem ile siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasının incelenmesi (pH 9, akış hızı 7 mL/dak, kolon boyu 10 cm)

| Cl <sub>2</sub> çöz. (10 <sup>-4</sup> M)<br>mL | CN <sup>-</sup> (5x10 <sup>-4</sup> M)<br>mL | Efluent çöz.<br>mL | Eluasyon çöz.<br>mL | o-tolidin<br>mL | Absorbans<br>(437 nm) |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|
| 10                                              | 0                                            | 0                  | 0                   | 2               | 2,223                 |
| 10                                              | 1                                            | 0                  | 0                   | 2               | 1,072                 |
| 10                                              | 0                                            | 1                  | 0                   | 2               | 1,077                 |
| 10                                              | 0                                            | 0                  | 1                   | 2               | 2,227                 |

**Tablo 3.26.** Barbiturik asit spektrofotometrik siyanür tayini yöntemi ile siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasının incelenmesi (pH 9, akış hızı 7 mL/dak, kolon boyu 10 cm)

| Tayin yapılan çözeltiler                          | Absorbans ( 587,5 nm) |
|---------------------------------------------------|-----------------------|
| 1- 5x10 <sup>-4</sup> M CN <sup>-</sup> çözeltisi | 1,253                 |
| 2- efluent çözeltisi                              | 1,245                 |
| 3- eluent çözeltisi                               | 0,001                 |

Her iki yöntemle de yapılan siyanür tayinlerinde siyanür iyonunun reçine üzerinde tutulmadığı ve efluent çözeltisine geçtiği görüldü. Reçinenin anyon tutma özelliği göz önüne alınarak düşük pH' larda çalışılması gerekse de, HCN' nin pK<sub>a</sub> değerine (9,21) bakıldığında pH 9'un altına düşülmemelidir. Daha yüksek pH'lar da ise eluasyon söz konusu olduğu için çalışma pH'sı olarak 9 seçilmiştir. Bu nedenle kolon boyunun ve akış hızının etkisinin araştırılması pH 9'da yapılmıştır.

Kolon boyunun araştırılması için reçine boyu 12, 15 ve 20 cm olan kolonlar hazırlandı. Bu kolonlardan 7 mL/dak akış hızı ile aynı miktarda siyanür iyonu geçirildi. Yapılan analizler sonucu ( her iki yöntemle de) kolon boyunun artmasının siyanürün tutulması için yeterli olmadığı ve kolona yüklenen siyanürün efluent çözeltisine geçtiği görüldü (Tablo 3.27).

**Tablo 3.27.** Siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasına kolon boyunun etkisi ( pH 9, akış hızı 7 ml/dak)

| Kolon boyu (cm) | % tutulma |
|-----------------|-----------|
| 10              | 0,0       |
| 12              | 0,0       |
| 15              | 0,1       |
| 20              | 0,3       |

**Tablo 3.28.** Siyanür iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasına akış hızının etkisi (pH 9, kolon boyu = 20 cm)

| Akış hızı ml/dak | % tutulma |
|------------------|-----------|
| 3                | 0,2       |
| 7                | 0,0       |

Bu denemelerden görüldüğü gibi siyanür iyonu reçine üzerinde tutulmamaktadır. Kolon boyu 20 cm ve akış hızı 3 ml/dak olarak çalışıldığında bile siyanür iyonlarının tutulmadığı görüldü.

### 3.2.6. Tiyosiyanat İyonlarının Reçine Üzerinde Tutulmasının İncelenmesi

Reçine tiyosiyanat çözeltisi geçirilmek üzere kullanıma hazır hale getirildi. Stok 0,1M tiyosiyanat çözeltisi 1 mL destile su ile 5 mL'ye seyreltilerek 5 mL 0,02 M  $\text{SCN}^-$  çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin pH'sı 6-7 olarak ölçüldü ve 10 cm'lik kolona yükleme yoluyla verildi. Kolon akış hızı 7 mL/dak. olan peristaltik pompa yardımıyla destile su ile beslendi. Kolondan çıkan çözelti hacmi 50 mL oluncaya kadar su geçirilmesine devam edildi. Kolon bir miktar daha destile su ile yıkandıktan sonra 0,4 N sodyum hidroksit çözeltisi ile elue edildi. Eluasyon çözeltisi 50 mL olana kadar reçineden sodyum hidroksit çözeltisi geçirilmeye devam edildi.

Tiyosiyanat iyonunun melamin-formaldehit reçinesinde tutulup tutulmadığını analiz edebilmek için reçineden geçen tiyosiyanat derişiminde ( $2,0 \times 10^{-3}$  M) yeni bir tiyosiyanat çözeltisi karşılaştırma çözeltisi olarak hazırlandı. Bu çözeltinin,

kolondan geçen çözeltinin ve eluasyon çözeltilerinin aynı anda analizleri yapıldı. Bunun için tiyosiyanat iyonlarının Fe(III) ile verdiği kırmızı renkli kompleksten yararlanıldı. Bu amaçla 1 M Fe(III) çözeltisinden 2 mL alınarak 20 mL'lik tüplere kondu. Birinci tüpe karşılaştırma çözeltisi olarak  $2,0 \times 10^{-3}$  M tiyosiyanat çözeltisinden 2 mL konurken, ikinci tüpe kolondan geçen çözeltiden 2 mL ve üçüncü tüpe 2 mL eluasyon çözeltisi katıldıktan sonra bütün tüpler saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. Oluşan kırmızı renkli bileşiklerin absorbansı 480 nm dalga boyunda, 2 mL Fe(III) çözeltisinin 10 mL'ye tamamlanması ile hazırlanan referans çözeltisine karşı ölçüldü (Tablo 3.29).

**Tablo 3.29.** Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasının incelenmesi

| Fe(III) çöz. (0,1 M)<br>mL | SCN <sup>-</sup> çöz ( $2 \times 10^{-3}$ M)<br>mL | Efluent çöz.<br>mL | Eluasyon çöz.<br>mL | Absorbans<br>(480 nm) |
|----------------------------|----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 2                          | 2                                                  | 0                  | 0                   | 1,412                 |
| 2                          | 0                                                  | 2                  | 0                   | 0,001                 |
| 2                          | 0                                                  | 0                  | 2                   | 1,391                 |

Elde edilen sonuçlardan pH = 6-7 olan SCN<sup>-</sup> çözeltisinin 10 cm'lik kolondan 7 mL/dak hızla geçirilmesiyle tiyosiyanatın reçine üzerinde 98,5% oranında tutulduğu görüldü.

### 3.2.6.1. Tutulma Üzerine pH Etkisi

Tiyosiyanat anyonunun reçine üzerinde tutulmasına pH etkisi araştırıldı. Bu amaçla çeşitli pH'lardaki (2, 4, 5, 7, 8 ve 10) 5 mL 0,02 M NH<sub>4</sub>SCN çözeltisi 10 cm reçine yüksekliğindeki kolondan 7 mL/dak hızla geçirildi. pH' sı 2, 4 ve 5 olan çözeltilerde tiyosiyanat iyonlarının 10 cm reçine yüksekliğindeki kolonda % 100 tutulduğu ve geri kazanıldığı görülürken yüksek pH'larda tutulma oranının düştüğü görüldü (Tablo 3.30).

**Tablo 3.30.** Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde tutulmasına pH'nın etkisi

| pH | % tutulma | % geri kazanma |
|----|-----------|----------------|
| 2  | 100       | 100            |
| 4  | 100       | 100            |
| 5  | 100       | 100            |
| 7  | 98,5      | 100            |
| 8  | 83,5      | 100            |
| 9  | 77,0      | 100            |
| 10 | 70,0      | 100            |

### 3.2.6.2. Eluasyon Şartlarının İncelenmesi

pH sı 3-4 olan 5 mL 0,02 M tiyosiyanat çözeltileri 10 cm yüksekliğindeki reçinelerden yükleme yoluyla geçirildi. Daha sonra kolon peristaltik pompa yardımıyla 7 mL/dak hızla destile su ile beslendi. Efluent çözeltileri 50 mL olana kadar toplandı. Efluent çözeltilerinin her birinde  $SCN^-$  tayini yapılarak efluent çözeltide  $SCN^-$  nin olmadığı ve reçine üzerindeki tutulmanın %100 olduğu görüldü. Kolonda tutulan tiyosiyanat iyonlarının geri alınması için kolondan aynı hızla 0,1 M NaOH çözeltisi son hacim 25 mL olana kadar geçirildi. Eluasyon çözeltide yapılan  $SCN^-$  tayininde  $SCN^-$  nin %100 geri kazanılamadığı görüldü. Geri kazanma verimini arttırmak için daha derişik çözeltilerle ve hacim arttırılarak çalışıldı. 50 mL 0,4 M NaOH çözeltisinin  $SCN^-$  geri kazanımı için uygun olduğu görüldü ( Tablo 3.31).

**Tablo 3.31.** Geri kazanım üzerine eluasyon çözeltilisinin derişim ve miktarının etkisi

| Eluasyon çözeltilisinin |              | % geri kazanım |
|-------------------------|--------------|----------------|
| Derişimi (M)            | Miktarı (mL) |                |
| 0,1                     | 25           | 50,4           |
| 0,2                     | 25           | 73,8           |
| 0,4                     | 25           | 90,8           |
| 0,4                     | 35           | 96,0           |
| 0,4                     | 50           | 100            |

### 3.2.6.3. Kolon Boyunun Etkisi

Tiyosiyanat iyonunun asidik çözeltilerde reçine üzerinde daha iyi tutulduğu görülmüştür (Tablo 3.31). Ancak bu çalışmada amaç siyanür iyonu ile tiyosiyanat iyonunu melamin-formaldehit reçinesi üzerinde ayırmaktır. 9 dan daha düşük pH larda  $CN^- + SCN^-$  karışımlarında zehirli HCN gazının oluşacağı ve bu durumun siyanür tayininde hatalara neden olabileceği göz önüne alınarak çalışma pH sı 9 olarak seçildi. Fakat bu pH da 10 cm reçine yüksekliğindeki kolonda tiyosiyanat iyonunun tutulması %100 değildir.

Tiyosiyanat iyonunun reçine üzerinde tutulmasını iyileştirebilmek amacıyla kolon boyunun uzatılması üzerinde çalışıldı. pH'sı 9 olan 5 mL 0,02 M tiyosiyanat çözeltisi 12, 15 ve 20 cm'lik kolonlardan yükleme yoluyla 7 mL/dak hızla geçirildi. Kolon destile su ile beslendi. Efluent çözelti 50 mL oluncaya kadar toplandı. Kolondan bir miktar daha destile su geçirildikten sonra 0,4 M NaOH çözeltisi ile eluasyon çözeltisi 50 mL oluncaya kadar yıkandı. Efluent ve eluasyon çözeltilerinde  $SCN^-$  tayini yapıldı (Tablo 3.32). Elde edilen sonuçlardan 20 cm yüksekliğindeki kolonda tutulmanın daha iyi olduğu görülmüştür.

**Tablo 3.32.** Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde pH 9' da tutulmasına kolon boyunun etkisi

| Kolon boyu cm | % tutulma | % geri kazanma |
|---------------|-----------|----------------|
| 10            | 77        | 100            |
| 12            | 84        | 100            |
| 15            | 95        | 100            |
| 20            | 100       | 100            |

### 3.2.6.4. Akış Hızının Etkisi

Kolon boyu 20 cm olarak belirlendikten sonra pH 9 da tiyosiyanat iyonlarının reçine üzerinde tutulması için gerekli akış hızının belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. 5 mL 0,02 M  $SCN^-$  çözeltisi 20 cm reçine yüksekliğindeki kolonlardan peristaltik pompa yardımı ile akış hızı 3 mL/dak ile 23 mL/dak. arasında olacak şekilde geçirilerek optimum akış hızı belirlenmeye çalışıldı (Tablo 3.33).

Elde edilen sonuçlardan 7 mL/dak' dan daha yüksek akış hızlarında çalışıldığında tiyosiyanat anyonunun reçine üzerinde tutulmasında azalma görülmüştür.

**Tablo 3.33.** Tiyosiyanat iyonlarının melamin-formaldehit reçinesi üzerinde pH 9' da tutulmasına akış hızının etkisi

| Akış hızı ml/dak | % tutulma |
|------------------|-----------|
| 3                | 100       |
| 7                | 99,8      |
| 9                | 99,0      |
| 12               | 96,0      |
| 15               | 90,0      |
| 23               | 59,5      |

### 3.2.7. Siyanür ve Tiyosiyanat İyonlarının Aynı Anda Reçineden Geçirilmeleri

Tekrar kullanıma hazır hale getirilen 20 cm yüksekliğindeki kolona bu defa 0,1 M siyanür çözeltisinden 250 µL ve 0,1 M tiyosiyanat çözeltisinden 1 mL alınarak hazırlanan karışım (pH 9) 5 mL'ye seyreltildikten sonra yüklendi. Karışım çözeltisi 3 mL/dak, 7 mL/dak, 9 mL/dak akış hızları ile yukarıda anlatıldığı şekilde geçirildi ve elue edildi. Aynı şekilde siyanür ve tiyosiyanat iyonlarının analizleri yapıldı (Tablo 3.34).

**Tablo 3.34.** Karışım çözeltilerinin melamin-formaldehit reçinesi üzerinde pH 9'da tutulmasına akış hızının etkisi

| Akış hızı mL/dak | % tutulma SCN <sup>-</sup> | % tutulma CN <sup>-</sup> |
|------------------|----------------------------|---------------------------|
| 3                | 100                        | 0                         |
| 7                | 99.7                       | 0                         |
| 9                | 98.9                       | 0                         |

Karışım çözeltilerinde yapılan çalışmalar sonucunda karışımdaki siyanür ve tiyosiyanatın, yalnız siyanür ve tiyosiyanat ile yapılan çalışmalar ile benzer sonuçlar verdiği görüldü. Yapılan deneyler sonucunda 5 mL-  $5 \times 10^{-3}$  M  $\text{CN}^-$  + 0,02 M  $\text{SCN}^-$  içeren bir karışımındaki (pH= 9) siyanür ve tiyosiyanatın 20 cm yüksekliğindeki melamin formaldehit reçinesi üzerinden 7 mL/dak akış hızı ile geçirilmesiyle ayrılabilirdiği ve her iki iyonun kantitatif tayininin yapılabilirdiği görülmüştür.



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Siyanür analizi için yeni bir spektrofotometrik yöntem

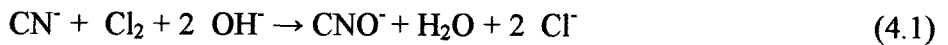
Serbest veya metal kompleksi halinde bulunan siyanür, elektrolitik kaplama, metal parlatma, çelik, petrol, kimya ve maden işletmelerinden çevreye yayılabilir. Siyanür, yüksek zehir etkisinden dolayı temel kirleticilerdendir. İnsanlar üzerindeki zehir etkisi, solunum enzimindeki (cytochrome oxidase) üç değerlikli demir ile kompleks oluşturmaya bağlıdır. Bu kuvvetli zehir etkisinden dolayı çevre koruma otoriteleri (ANZECC) tatlı sularda ve deniz suyundaki maksimum bulunabilme sınırını 5 µg/L olarak vermişlerdir [109]. Bu nedenle çevre sağlığı açısından sudaki siyanürü saptamak çok önemlidir ve tayini önemli bir analitik problemidir. Bu güne kadar siyanür analizi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu araştırmada da diğer yöntemlere göre avantajları olan bir yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen yöntemin, uygulaması kolay, deney süresi kısa, hassasiyeti yüksek, masrafsız, uçucu organik çözücüler ve ekstraksiyon gibi işlemler gerektirmeyen yönleriyle diğer siyanür analiz yöntemlerine göre avantajları vardır. Duyarlılık yönünden de diğer analiz yöntemleri ile rahatlıkla kıyaslanabilir.

Bu araştırma sonunda ortaya çıkarılan siyanür analiz yöntemi, siyanürün klor ile siyanata yükseltgenmesinden sonra, ortamda kalan klorun o-tolidin ile verdiği sarı renkli bileşiğin absorpsiyonunun ölçülmesine dayanmaktadır.

Siyanürlü atık suların arıtılmasında klorun kullanılması ile ilgili çalışmalar uzun yıllardan beri yapılmaktadır. Klorla siyanür arasındaki reaksiyondan yararlanılarak geliştirilen analiz yöntemleri de mevcuttur. Bu yöntemlerde bu reaksiyon sonucu oluşan CNCl bileşiğinden renkli bileşikler oluşturma yoluna gidilmiştir. Ancak, siyanürün klorla reaksiyona girdikten sonra, artan klorun analiz edilerek, dolaylı olarak siyanür tayin edilmesi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır.

Siyanür analiz yöntemi geliştirmek için yapılan deney sonuçlarına göre:

- a) Klor çözeltisinin o-tolidin çözeltisi ile verdiği sarı renkli bileşiğin referans suya ve o-tolidin çözeltisine karşı alınan spektrumlarının birbirinin aynı olduğu görüldüğünden yapılan bütün deneylerde referans çözeltisi olarak destile su kullanıldı.
- b) Klor çözeltisinin o-tolidin ile verdiği sarı renkli bileşiğin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu, absorpsiyon spektrumu ile 1.türev spektrumundan 437 nm olarak saptandı.
- c) Klor çözeltisinin siyanür iyonu ile reaksiyonundan sonra maksimum absorpsiyon veren dalga boyunun değişmediği, ancak absorpsiyon değerinin azaldığı görüldü.
- d) Klor ile siyanür arasındaki reaksiyonun siyanürün siyanata dönüşme aşamasında kaldığı ve siyanatın klor ile reaksiyona girmediği görüldü.
- e) Literatürde, klorun o-tolidin reaksiyonu için verilen molar absorpsiyon katsayısı, 5 cm'lik ışık yolu ve 440 nm dalga boyu için  $28 \times 10^3$  dir (ancak aynı literatürde verilen absorbans derişim grafiğinden molar absorpsiyon katsayısı  $56000 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmaktadır). Laboratuvarımızda yapılan deneyler sonucunda maksimum absorpsiyon dalga boyu 437 nm ve molar absorpsiyon katsayısı  $58700 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur.
- f) Farklı klor başlangıç derişimleri kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinin değişmediği görülmüş, yöntemin molar absorpsiyon katsayısı  $5,87 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Siyanür derişimleri ve absorbanslar arasında çizilen kalibrasyon grafiklerinde, eğrinin absisi keştiği noktada ki siyanür derişimi başlangıç klor miktarına eşittir. Bu da klor ile siyanür arasındaki reaksiyonun 1:1 mol oranında yürüdüğünü gösterir.



- g) Klor ve siyanür derişimlerinin etkisini incelemek için yapılan deneyler sonucu, metodun molar absorptivitesinin siyanür ve klorun başlangıç derişimlerine bağlı olmadığı görülmüştür.

h)  $\text{Cl}_2\text{-CN}^-$  arasındaki reaksiyon süresini saptamak için yapılan deney sonucu elde edilen değerler reaksiyonun 5 dakika gibi kısa bir sürede dengeye geldiğini göstermiştir.

ı) Çalışılacak pH seçilirken, klor/o-tolidin ve klor/siyanür arasında olmak üzere iki ayrı reaksiyon göz önüne alınmalıdır. Klor ile o-tolidin arasındaki reaksiyon, literatürde verilen bilgilere göre farklı pH'larda farklı olarak yürümektedir. Verilen bilgilere göre klor ile o-tolidin arasındaki reaksiyon sonucu en sağlam bileşik pH 1-1,8 arasında oluşmaktadır. Bu nedenle klor ve siyanür arasında bazik ortamda yapılan reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamın pH'sı 1,6'a düşürülerek artan klor ile o-tolidin reaksiyona sokulmalıdır.

j) Klor ve siyanür arasındaki reaksiyon ise bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu olup, reaksiyon bu bileşiklerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Her iki iyonunda redoks potansiyeli pH ile değişir. Klorun nötral, asidik ve bazik alandaki standart potansiyelleri ve siyanürün asidik ve bazik alandaki standart potansiyelleri göz önüne alındığında



reaksiyonlarının oluşacağı görülür.  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  nin standart potansiyeli ( $E^\circ=1,359 \text{ V}$ ),  $\text{CNO}^-/\text{CN}^-$  nin bazik ortamda ki standart potansiyelinden ( $E^\circ=0,97 \text{ V}$ ) daha büyüktür. Bu durum, termodinamik olarak uygun bir redoks reaksiyonu ile klorürün siyanürü siyanata okside edebileceğini gösterir (Denklem 4.1).

Siyanürün oksidasyon basamakları sırayla  $\text{CN}^-$ ,  $(\text{CN})_2$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{N}_2$  olup, ortam bazik olduğu sürece siyan oluşumu görülmez. Eğer pH ayarlanmazsa,

siyanojen klorür 2.23. nolu denkleme göre oluşur ve gaz halinde açığa çıkar. Böylece siyanür analizinde negatif hataya sebep olurken, zehirli olması nedeniyle de zararlıdır.

k) Yapılan deneyler sonucu 4.1 nolu reaksiyonun 10'dan daha yüksek pH'larda tamamlandığı görülmüştür.

Literatürde klor ile yapılan oksidasyon reaksiyonlarında ortamın olabildiğince bazik olması önerilirken yapılan deneylerde bunun geliştirilen metotta kantitatif tayin için uygun olmadığı görülmüştür. Klor ve siyanür içeren reaksiyon ortamının pH'sı 11 olarak hazırlandıktan sonra, ortama gittikçe artan miktarlarda baz katılarak yapılan deney sonucu, absorbanlarda düşüş görülmüştür. Bu absorpsiyon düşüşünün nedenini araştırmak üzere yapılan deneylerde, pH 11 olarak hazırlanan klor çözeltilerine siyanür ve siyanat ilave edilmeden gittikçe artan miktarlarda baz eklenmiştir. Yapılan bu deney sonucunda, aşırı alkali klor çözeltisinin tekrar asitlendirilerek o-tolidin ile reaksiyonunda renkli bileşiği vermediği görülmüştür.

Sonuç olarak çalışma pH'sı öncelikle siyanür ve klor arasındaki reaksiyonun yeter hızda yürüyebileceği şekilde "pH 11" olarak seçilmiştir.

l) Siyanür ve klor arasındaki reaksiyonu bozabilecek anyon ve katyonlarla yapılan çalışma sonucu, sülfür, nitrit, sülfid ve tiyosiyanat iyonlarının bozucu anyon olarak davrandıkları görülürken, katyonların kayda değer bozucu etkisi görülmemiştir. Siyanat anyonu bir çok siyanür tayininde bozucu etki gösterirken, bu çalışmada ancak çok yüksek miktarlarda "1300 µg'ın üzerinde" bozucu iyon olarak davrandığı görülmüştür. Geliştirilen klorür-o-tolidin metodu standart metottan daha fazla siyanat (CNO<sup>-</sup>) toleransına sahiptir. Bu iyonlardan sülfürün etkisi, kurşun iyonlarının bozucu bir etkisi görülmediği için ortama kurşun iyonlarının katılması ile giderilmiştir. Tiyosiyanatın bozucu iyon etkisi ise melamin-formaldehit reçinesinde yeni bir ayırma yöntemi geliştirilerek giderilmiştir. Fe(III) iyonları 2-10 ppm arasında analize zarar vermez. Fazla miktardaki demir (III) iyonları ise klorürlü çözeltide sarı renginden dolayı, Cl<sub>2</sub>-o-tolidin kompleksiyle aynı dalga boyunda absorpsiyon yaptığından, analize zarar verir. Bu durumda ortama sodyum pirofosfat katılarak demirin bozucu etkisi önlenabilir. Fe(II) iyonları ise klor tarafından yükseltgeneceği için analize zarar verir.

m) Analiz yönteminin istatistiksel değerlendirilmesi için,  $5,0 \times 10^{-4}$  mmol (13 µg) siyanür içeren 10 ayrı örneğin geliştirilen yöntem ile analizi yapıldı. Bu değerlerden ortalama değer 12.99 µg, standart sapma 0,015, bağıl standart sapma % 0,12 olarak hesaplanmıştır.

n) Analizin alt tayin sınırı, istatistik hesaplarla (IUPAC) 5,54 ppb olarak hesaplanmıştır.

o) Üst tayin sınırı ise, Lambert-Beer yasası göz önüne alınarak hesaplandı ve 886 ppb olarak bulundu.

p) Klor çözeltisinin derişimi kesin olarak biliniyor ise, yani siyanür içermeyen klor çözeltisinin başlangıç absorpsiyon değerini bilmemiz gerekmiyorsa üst tayin sınırı daha yüksek değerlere çekilebilir. Çünkü analiz klor ve siyanür arasındaki reaksiyon sonucunda ortamda kalan klorun absorpsiyonunun ölçülmesi ile yapıldığından, klor derişimi yükseldikçe, siyanür derişimini buna bağılı olarak yükseltebiliriz. Bu durumda reaksiyon sonucu artan klorun 2 absorbans değerinin üzerine çıkmamasına dikkat edilmelidir. Bu durum göz önüne alınarak yapılan deneyler sonucu üst tayin sınırı 2,08 ppm'e kadar çıkartılmıştır.

Bu sonuçlara göre tayin sınır aralığını 5,54 ppb –2,08 ppm olarak verebiliriz. Bu değer daha da genişletilebilir. Buda seyreltme yapmadan geniş bir aralıkta çalışma olanağı verdiğinden yöntemin diğeri bir avantajıdır.

r) Geliştirilen siyanür analiz yönteminin uygulanabileceği optimum koşullar saptandıktan sonra, standart bir yöntemle karşılaştırılarak geçerliliği araştırılmıştır. Bu amaçla E.Merck, Darmstadt tarafından kit haline getirilerek sunulan (Spectroquant 14800) spektrofotometrik yöntem standart yöntem olarak seçilmiş ve her iki yöntem istatistik olarak karşılaştırılmıştır. Null hipotezine göre 't' değeri 1,75 olarak bulunmuştur. Bu değer, %95 güven aralığı için verilen 2,10 kritik değerinden daha küçüktür. Bu yüzden, her iki yöntemle hesaplanan ortalamalar kıyaslanabilir kesinliktedirler, yani iki metot arasında %95 güvenilirlik seviyesinde önemli bir fark yoktur. Bu sonuçlara göre geliştirilen yöntemin siyanür analizi için uygun bir yöntem olduğu %95 güvenilirlikle söylenebilir.

s) Geliştirilen ve geçerliliği saptanan bu yöntem gerçek örneğe uygulandı. 80% acı badem alkolasındaki siyanür miktarı geliştirilen metot ve spektroquant yöntemi ile analiz edildi. Geliştirilen metot ile 2,01 mg/L ve standart metot ile 1,97 mg/L siyanür bulundu. Sonuçlara t- ve F-testleri uygulanarak geliştirilen metot da sistematik hata olmadığı ve Spektroquant metoduna benzer doğrulukta olduğu görüldü.

#### **4.2. Siyanür ve Tiyosiyanat İyonlarının Melamin Formaldehit Reçinesinde Ayrılması ve Spektrofotometrik Tayinleri**

Siyanür tayini için en bilinen reaksiyon piridin-barbiturik asit metodudur. Bu yöntem, siyanürün önce halojenlerle (brom), daha sonra renkli boya oluşturmak amacıyla piridin ve benzidin karışımı ile reaksiyonuna dayanır. Literatürde bulunan diğer yöntemler genellikle bu metodun modifikasyonları olarak, piridin, benzidin ve bromun daha az zehirli ekivalentleri ile yer değiştirmesine dayanır. Bu yöntemlerin ve bizim geliştirdiğimiz yöntemin ilk basamağı olan halojenle siyanürün reaksiyonunu ortamda bulunan tiyosiyanat iyonu bozmaktadır. Tiyosiyanat, standart spektroquant metodu içinde ciddi bir bozucu anyondur. Bu nedenle tiyosiyanat içeren çözeltilerde siyanür analizi yapabilmek için tiyosiyanatın ortamdan uzaklaştırılması gerekir.

Literatürde ki çalışmalarda tiyosiyanatın etkisini gidermek için membran kullanılmıştır. Farklı difüzyon hızları ve pH duyarlılıklarından yararlanarak ayrılan bu iyonlar piridin-barbiturik asit yöntemiyle tayin edilmişlerdir. Verilen metotlarda ayrılmanın belli yüzdelere içinde gerçekleştiği, tam ayrılmanın sağlanmadığı rapor edilmiştir.

Literatürde siyanürün formaldehit ile maskelenerek siyanür ve tiyosiyanatın yanyana tayinleri için verilen metotlarda örneklerin bir gece bekletilmesi veya 50°C da 15 dakika ısıtılması tavsiye edilmektedir. Bu her iki iyonun sürekli tayini için hızlı değildir ve yöntemin güvenilirliğini azaltmaktadır.

Türevlendirme ve maskeleye olmaksızın her iki iyonu tayin edebilen diğer yöntemlerde ise GS-MS gibi oldukça pahalı ve özel analitik aletler kullanılmaktadır.

Siyanürün 2,3-naftalendialdehit ve taurin ile floresans veren ürünün analizi için bir florimetreye ihtiyaç vardır.

Literatürde bulunan çoğu fotometrik metotlar sadece  $\text{SCN}^-$  veya  $\text{CN}^-$  nin miktar tayinini yapabilir. Sarı renkli yük-transfer kompleksinin ( $\text{I}_2\text{SCN}^-$ ) oluşumuna dayanan spektrofotometrik  $\text{SCN}^-$  tayini metodunda zehirli susuz bir çözücü olan asetonitril kullanılır[110]. Siyanür tayininde siyanürün  $\text{Ni(II)}$  ile oluşturduğu kompleksin kullanıldığı bir metotta,  $\text{SCN}^-$  için bir ayırma önerilmektedir. Fakat sınırlı duyarlılığa sahip olduğu belirtilmiştir[111].

Siyanür ve tiyosiyanatın aynı anda analizi için basit ve güvenli bir yöntem geliştirmek, çevre analitik kimyanın önemli bir problemidir. Bu çalışmada, tiyosiyanat iyonlarının siyanür iyonlarından melamin formaldehit reçinesi üzerinde tutularak basit bir ayırımı ve sırayla demir(III) iyonları ve o-tolidin reaktifleri kullanarak spektrofotometrik tayinleri yapılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda:

- a) Tiyosiyanat ile demir iyonlarının oluşturduğu kırmızı renkli kompleksin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyu 480 nm ve molar absorpsiyon katsayısı  $\epsilon = 3380 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi.
- b) Yapılan deneylerde siyanür iyonunun reçine üzerinde tutulmadığı ve efluent çözeltisine geçtiği görüldü. Kolon boyu 20 cm ve akış hızı 3 ml/dak olarak çalışıldığında bile siyanür iyonlarının tutulmadığı görüldü.
- c) Tiyosiyanat anyonunun reçine üzerinde tutulmasına pH etkisi araştırıldığında pH'ı 2, 4 ve 5 olan çözeltelerde tiyosiyanat iyonlarının 10 cm reçine yüksekliğindeki kolonda %100 tutulduğu ve geri kazanıldığı görülürken yüksek pH'larda tutulma oranının düştüğü görüldü. Bu durum muhtemelen reçinenin  $-\text{NH}_2^+\text{R}$  gruplarının deprotonlanmasından dolayıdır.

d) Kolonda tutulan tiyosiyanat iyonunun geri kazanılması için kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin derişimi minimum 0,4 M olmalıdır.

e) Tiyosiyanat iyonunun reçine üzerinde tutulması için düşük pH'lar gerekse de, bu çalışmada amaç siyanür ile aynı ortamda bulunan tiyosiyanatı reçine üzerinde ayırmaktır. CN<sup>-</sup>'ün çözelti ortamında dayanıklı olduğu pH 9 ve üstü olduğu için ( $pK_{HCN} = 9,21$ ) pH 9'un altına düşölmemelidir. Daha yüksek pH'lar da ise eluasyon söz konusu olduğu için PH' 9 un üstüne de çıkılmamalıdır. Bu nedenle çalışma pH'sı olarak 9 seçilmiştir.

f) pH'sı 9 çözeltilerde tiyosiyanat iyonunun 10 cm reçine yüksekliğindeki kolonda tutulması %100 değıldir. Tiyosiyanat iyonunun reçine üzerinde tutulmasını iyileştirebilmek amacıyla kolon boyunun uzatılması üzerinde çalışıldı. Elde edilen sonuçlardan bu pH'da 20 cm yüksekliğindeki kolon boyunun tutulma için yeterli olduğu görüldü.

g) Kolon boyu 20 cm ve pH 9 olarak ayarlandıktan sonra, gerekli akış hızının belirlenmesi için çalışmalar yapıldığında, 7 mL/dak' dan daha yüksek akış hızlarında tiyosiyanat anyonunun reçine üzerinde tutulmasında azalma görölmüştür. Bu nedenle iyi bir ayırma için optimum şartlar kolon boyu 20 cm, pH 9 ve akış hızı 7 ml/dak olarak tespit dilmiştir.

h) Karışım çözeltilerinde yapılan çalışmalar sonucunda karışımdaki siyanür ve tiyosiyanatın, yalnız siyanür ve tiyosiyanat ile yapılan çalışmalar ile benzer sonuçlar verdiği görüldü. Yapılan deneyler sonucunda 5 mL –  $5 \times 10^{-3}$  M CN<sup>-</sup> + 0,02 M SCN<sup>-</sup> içeren bir karışımındaki (pH=9) siyanür ve tiyosiyanatın 20 cm yüksekliğindeki melamin formaldehit reçinesi üzerinden 7 mL/dak akış hızı ile geçirilmesiyle ayrılabilirdiği ve her iki iyonun kantitatif tayininin yapılabildiği görölmüştür. Tiyosiyanatın, reçine üzerinde siyanüre göre tercihli tutulması, iyonların iyonik büyüklükle ilgili seçimlilik sırasıyla açıklanabilir [112].

## KAYNAKLAR

- [1] **Şengül, F., Müezzinoğlu, A.**, İzmir 1993, Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No 228, 125-131.
- [2] **Edited by Wilson, C.L., and Wilson, D.W.**, 1960. Comprehensive Analytical Chemistry, Classical Analysis, Elsevier Publishing Co., New-York, Vol. 1 B, 501.
- [3] **Greenwood N.N. and Earnshaw, A.**, 1984. Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 339.
- [4] **Snoeyink, V.L., Jenkins D.**, 1980. Water Chemistry, NewYork; Wiley, 114.
- [5] **Lurie, J.**, 1975. Handbook of Analytical Chemistry, Translated from the 1971 Russian edition by Nicolas Bobrov, Mir Publishens, Moscow, 1<sup>st</sup> ed., 276-277.
- [6] **Cotton, F.A. and Wilkinson, G.**, 1966. Advanced Inorganic chemistry A Comprehensive Text, New York: Interscience Publishers, 2<sup>nd</sup> ed., 310-315.
- [7] **Hofseth, C.S. and Chapmann, T.W.**, 1992. Indirect Electrochemical Processes at a Rotating Disk Electrode: Catalytic Alkaline Cyanide Oxidation, Journal of Electrochemical Society, 139, 2525.
- [8] **Blok, N.I.**, 1958. Qualitative Analyse, VDW Press, Berlin, 417.
- [9] **Upadhyay, S. and Gupta, V.K.**, 1984. Spectrophotometric Method for the Determination of Cyanide and its Application to Biyological Fluids, Analyst, 109, 1619-1620.
- [10] **Sax N.I.**, 1975. Dangerous Properties of Industrial Materials, Van Nostrand Reinhold Company, New York, Fourth Edition, 587.
- [11] **TS 266/Haziran 1984**; Türk Standartları Enstitüsü, Ankara UDK 662.6:543, 2.
- [12] **Baykut, F., Aydın, A. ve Baykut, S.**, 1987. Çevre Sorunları ve Korunma, İ.Ü. Yayınları, No 3449, 153.
- [13] **T.C. Çalışma Bakanlığı**, Parlayıcı, Patlayıcı, Tehlikeli ve Zararlı Maddelerle Çalışılan İşyerlerinde Alınması Gereken Güvenlik Tedbirleri Hk. Tüzük, I. çizelge

- [14] **Nascimento, P.C., Bohrer, D. and Carvalho, L.M.**, 1998. Cyanide Determination in Biological Fluids Using a Microdiffusion Method with a Flow System and Polarographic Detection, *Analyst*, 123, 1151-1154.
- [15] **American Public Health Association (APHA)**, 1971. Standard methods for the examination of water and wastewater, 13th Ed., Washington, 397-406.
- [16] **Vogel, A.I.**, 1971. *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis* Third edition, Longmans, London, 271.
- [17] **Hewitt, P.J. and Austin, H.B.**, 1972. Determination of cyanide in industrial effluents, *Water Pollution Control*, 71(4), 381-385.
- [18] **Nonomura, M.**, 1987. Indirect Determination of Cyanide Compounds by Ion Chromatography with Conductivity Measurement, *Analytical Chemistry*, 59, 2073-2076.
- [19] **Nonomura, M.**, 1987. Ion Chromatographic Analysis of Cyanide, *Metal Finishing*, 85, 15-17.
- [20] **Nonomura, M., and Hobo, T.**, 1989. Ion Chromatographic Determination of Cyanide Compounds by Chloramin-T and Conductivity Measurement, *Journal of Chromatography* 465, 395-401.
- [21] **Beran, P. and Bruckenstein, S.**, 1980. Pneumatoamperometric Determination of Nanogram Amounts of Cyanide, *Analytical Chemistry*, 52, 1183-1186.
- [22] **DuVal, D.L., Firtz, J.S. and Gjerde, D.T.**, 1982. Indirect Determination of Cyanide by Single-Column Ion Chromatography, *Analytical Chemistry*, 54, 4, 830-832.
- [23] **Bond, A.M., Heritage, I.D., Wallece, G.G. and McCormick, M.J.**, 1982. Simultaneous Determination of Free Sulfide and Cyanide by Ion Chromatography with Electrochemical Detection, *Analytical Chemistry*, 54, 582-585.
- [24] **Rocklin, R.D. and Johnson, E.L.**, 1983. Determination of Cyanide, Sulfide, Iodide, and Bromide by Ion Chromatography with Electrochemical Detection, *Analytical Chemistry*, 55, 4-7.
- [25] **Wang-nang, W., Chen, Y., and Wu, M.**, 1984. Complementary Analytical Methods for Cyanide, Sulfide, Certain Transition Metals and Lanthanides in Ion Chromatography, *Analyst*, 109, 281-286.

- [26] **Thompson, J.C. and Carel, A.B.**, 1989. Ion Chromatographic Separation of Cobalt Cyanide Complexes, *Analyst*, , 114, 1197-1200.
- [27] **Otu, O.E., Robinson, C.W. and Byerley, J.J.**, 1992. Anion-Exchange Chromatography of Mixed Cyano Complexes: Separation and Determination of Dicyanoaurate (I), *Analyst*, 117, 1145-1149.
- [28] **Gamoh, K. and Imamichi, S.**, 1991. Postcolumn Liquid Chromatographic Method for the Determination of Cyanide with Fluorimetric Detection, *Analytica Chimica Acta*, 251, 255-259.
- [29] **Hilton, D.F. and Haddad, P.R.**, 1986. Determination of Metal-Cyano Complexes by Reversed-Phase Ion- Interaction High-Performance Liquid Chromatography and Its Application to the Analysis of Precious Metals in Gold Processing Solutions, *Journal of Chromatography*, 361, 141-150.
- [30] **Utley, D.**, 1990. Simultaneous Determination of Hydroxylamine and Cyanide in Formulations Containing Proloxime Salts by Flow Injection, *Analyst*, 115, 1239-1242.
- [31] **Funazo, K., Kusano, K., Tanaka, M. and Shano, T.**, 1980. Determination of Cyanide Ion by Derivatization-Gas Chromatography, *Analytical Letters*, 13, 751-757.
- [32] **Funazo, K., Kusano, K., Wu, H.L., Tanaka, M. and Shano, T.**, 1982. Trace Determination of Cyanide by Derivatization and Flame Thermionic Gas Chromatography, *Journal of Chromatography*, 245, 93-100.
- [33] **Nota, G. and Improta, C.**, 1979. Determination of  $CN^{-n}$  ions in coke-oven waste water, *Water Research*, 13, 177-179.
- [34] **Miller, G.W., Long, L.E., George, G.M. and Sikes, W.L.** 1964. Submicromicrogram Determination of Cyanide by a Polarographic Method, *Analytical Chemistry*, 36, 6, 980-983.
- [35] **Fogg, A.G. and Alonso, R.M.**, 1987. Oxidative Amperometric Flow Injection Determination of at Electrochemically Pre-treated Glassy Carbon Electrode, *Analyst*, 112, 1071-1072.
- [36] **Spohn, U., Nagy, G. and Pungor, E.**, 1986. Gas Diffusion Membrane Separation in Triangle-Programmed Coulometric Titrations, *Analytical Sciences*, 2, 431-437.
- [37] **Durst, R.A.**, 1977. Continuous Determination of Free Cyanide by means of Membrane Diffusion of Gaseous HCN and an Electrode Indicator Technique, *Analytical Letters*, 10, 12, 961-978.

- [38] **Langmaier, J. and Janata, J.**, 1992. Sensitive Layer for Electrochemical Dedection of Hydrogen Cyanide, *Analytical Chemistry*, 64, 523-527.
- [39] **Nagy, A. and Nagy, G.**, 1993. Amperometric Air Gap Cell for the Measurement of Free Cyanide, *Analytica Chimica Acta*, 283, 795-802.
- [40] **Owerbach, D.**, 1980. Analysis and sample stability of cyanides in industrial effluents, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 52, 2647-2654.
- [41] **Pihlar, B., Kosta, L. and Hristovski, B.**, 1979. Amperometric Determination of Cyanide by Use of a Flow-Through Electrode, *Talanta*, 26, 805-810.
- [42] **Fleet, B. and Von Storp, H.**, 1971. Determination of Low Lewels of Cyanide Ion Using a Silver Responsive Ion Selective Electrode, *Analytical Letters*, 4, 425-435.
- [43] **Cusbert, P.J.**, 1976. The Determination of Cyanides in Steelwoks Effluents with a Cyanide-selective Electrode, *Analytica Chimica Acta*, 87, 429-435.
- [44] **Hofton, M.E.**, 1976. Continuous determination of free cyanide in effluents using silver ion selective electrode, *Environmental Science Technolgy*, 10, 277-280.
- [45] **Gregorowicz, Z. and Gorka, P.**, 1971. Methods for Determination of Cyanide Ions, *Chemia Analit*, 16, 703-715.
- [46] **Frant, M.S., Ross, J.W. and Riseman, J.H.**, 1972. Electrode Indicator Technique for Measuring Low Levels of Cyanide, *Analytical Chemistry*, 44, 2227-2230.
- [47] **Rubio, R., Sanz, J. and Rauret G.**, 1987. Determination of Cyanide Using a Micro diffusion Technique and Potentiometric Measurement, *Analyst* 112, 1705-1708.
- [48] **Sano, A., Takezawa, M. and Takitani, S.**, 1985. Florimetric Determination of Cyanide with 2,3-Naphthalenedialdehyde and Taurine, *Talanta*, 34, 8, 743-744.
- [49] **Gamoh, K. and Sawamoto, H.**, 1988. Determination of Cyanide Ion by High Performance Liquid Chromatography with Florimetric Dedection, *Analytical Sciences*, 4, 665-666.
- [50] **Chen, D., Luque de Castro, M.D. and Valcarcel, M.**, 1990. Flow-through Sensor for the Flourimetric Determination of Cyanide, *Talanta*, 37, 11, 1049-1055.

- [51] **McKinney, G.E., Lau, H.K.Y. and Lott, P.F.**, 1972. Rapid Fluorometric Determination of Cyanide, *Microchemical Journal*, 17, 4, 375-379.
- [52] **Esmadi, F.T.**, 1996. Sequential Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Arsenite-Cyanide and Carbonate-Cyanide Mixtures Using an On-Line Preconcentration Technique in a Flow-System, *Microchemical Journal*, 54, 154-162.
- [53] **Chattaraj, S. and Das, A.K.**, 1991. Indirect Determination of Free Cyanide in Industrial Waste Effluent by Atomic Absorption Spectrometry, *Analyst*, 116, 739-741.
- [54] **Razmilic, B.**, 1989. Indirect determination of free cyanide by atomic absorption spectroscopy, *Atomic Spectroscopy*, 10, 74-76.
- [55] **Manahan, S.E. and Kunkel, R.**, 1973. Atomic absorption analysis of strong heavy metal chelating agents in water and waste water, *Analytical Letters*, 6, 547.
- [56] **Ramseyer, G.O. and Janauer G.E.**, 1975. Selective Separations by Reactive Ion Exchange, Part II. Preconcentration and Determination of Complex Iron Cyanides in Waters, *Analytica Chimica Acta*, 77, 133-143.
- [57] **König, W.**, 1913. Constitution of the Cyanine Dyes, *Journal für Praktische Chemie* 86, 166-174.
- [58] **Aldridge, W.N.**, 1944. A new method for the Estimation of Micro Quantities of cyanide and thiocyanate, *Analyst*, 69, 262-265.
- [59] **Epstein, J.**, 1947. Estimation of Microquantities of Cyanide, *Analytical Chemistry* 19, 272-274.
- [60] **Asmus, E. and Garschagen, H.**, 1953. Use of Barbituric Acid for the Photometric Determination Cyanide and Thiocyanate, *Zeitschrift für Analytische Chemie* 138, 414-422.
- [61] **American Public Health Association (APHA)**, 1971. Standard methods for the examination of water and wastewater, 13th Ed., Washington, 397-406.
- [62] **Annual Book ASTM Standards**, 1975. American Society for testing and materials, Philadelphia D 2036-75 Method C, 506-507.
- [63] **Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung (DEV)**, 1960. Verlag Chemie, Weinheim D 13.
- [64] **Sun, B. and Noller B.N.**, 1998. Simultaneous Determination of Trace Amounts of Free Cyanide and Thiocyanate by a Stopped-Flow Spectrophotometric Method, *Water Research*, 32, 3698-3704.

- [65] **Lambert, J.L., Ramasay J. and Paukstelis J.V.**, 1975. Stable Reagents for the Colorimetric Determination of Cyanide by Modified König Reactions, *Analytical Chemistry*, 47, 6, 916- 918.
- [66] **Nagashima,S.**, 1983. Simultaneous reaction rate spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate by use of the pyridine-barbituric acid method, *Water Research*, 17, 833.
- [67] **Schult, A.A.**, 1958. Colorimetric Determination of Cyanide, *Analytical Chemistry*, 30, 8, 1409-1411.
- [68] **Lambert J.L. and Manzo D.J.**, 1968. Spectrophotometric Determination of Cyanide Ion with tris(1,10-Phenanthroline)Iron(II)-Triiodide Ion Association Reagent, *Analytical Chemistry*, 40, 8, 1354-1355.
- [69] **Scoggins, M.W.**, 1972. Ultraviolet Spektrophotometric Determination of Cyanide Ion, *Analytical Chemistry*, 44, 7, 1294-1296.
- [70] **Sulistiyarti, H., Cardwell, T.J. and Kolev, S.D.**, 1997. Determination of Cyanide as Tetracyanonickelate(II) by flow injection and Spectrophotometric Dedection, *Analytica Chimica Acta*, 357, 103-109.
- [71] **Ishii, H. and Kohata K.**, 1991. Indirect Spectrophotometric Determination of Trace Cyanide with Cationic Porphyrins, *Talanta*, 38, 511-514.
- [72] **Zhu, Z. And Fang, Z.**, 1987. Spectrofotometric Determination of Total Cyanide in Waste Waters in a Flow-Injection System with Gaz-Diffusion Separation and Preconcentration, *Analytica Chimica Acta*, 198, 25-36.
- [73] **Ohno, T.**, 1989. Spectrofotometric Determination of Total Cyanide in Surface Waters Following Ultraviolet Induced Photodecomposition, *Analyst*, 114, 857- 858.
- [74] **Nascimento, P.C. and Schwedt, G.**, 1993. Comparative Studies of the Determination of Cyanide at low Concentration Levels in Waste Waters, *Analytica Chimica Acta*, 283, 755-761.
- [75] **Montgomery, H.A.C., Gardiner, D.K. and Gregory, J.G.G.**, 1969. Determination of free Hydrogen Cyanide in River Water by a Solvent-Extraction Method, *Analyst*, 94, 284.
- [76] **Hangos, M., Pungor, E. and Kuznetsov, V.V.**, 1985. Determination of Cyanide Pollutant in Water, *Analytica Chimica Acta*, 178, 289.
- [77] **Fonong,T.**, 1987. Enzyme Method for the Spectrophotometric Determination of Micro-Amounts of Cyanide, *Analyst*, 112, 1033-1035.

- [78] **Thielemann, H.**, 1972. Comparative studies on the quantitative determination of cyanide with dimethylaminobenzylidenerhodanine and by the Liebig method in waste water from a gas works, *Microchim Acta*, 1, 28.
- [79] **Fu-Sheng, W., Bai, H. and Nai-kui, S.**, 1984. Application of the copper-Cadion 2B-Triton X-100 system to the spectrophotometric determination of microamounts of cyanide in wastewater, *Analyst*, 109, 167.
- [80] **Nagashima, S. and Ozawa, T.**, 1981. Spectrophotometric determination of cyanide with isonicotinic acid and barbituric acid, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 10, 99.
- [81] **Harris, J.R., Merson G.H.J., Hardy, M.J. and Curtis, D.J.**, 1980. Determination of Cyanide in Animal Feeding Stuffs, *Analyst*, 105, 974-980.
- [82] **Kodura, I. And Lada, Z.**, 1972. Modified Method of the Colorimetric Determination of Cyanides in Sewage by means of Ferroin, *Chemia Analit.*, 17, 871.
- [83] **Broderius, S.J.**, 1981. Determination of Hydrocyanic acid and Free Cyanide in Aqueous Solution, *Analytical Chemistry*, 53, 1472-1477.
- [84] **Byerley, J.J., and Enns, K.**, 1984. Electrochemical Regeneration of Cyanide from Waste Thiocyanate for Cyanidation. *CIM Bulletin*, 77, 87.
- [85] **Soto, H., Nava, F., Leal, J., and Jara, J.**, 1995. Regeneration of cyanide by ozone oxidation of thiocyanate in cyanidation tailings, *Minerals Engineering*, 8 (3), 273-281.
- [86] **Arthur, P., and Smith, O.M.**, 1952. *Semimicro Qualitative Analysis*, McGraw- Hill Book Company, Inc., London, 253.
- [87] **Meeussen, J.C.L., Temminhoff, E.J.M., Keiser, M.G: and Novozamsky, I.**, 1989. Spectrophotometric Determination of Total Cyanide, Iron-Cyanide Complexes, Free Cyanide and Thiocyanate in Water by a Continuous-Flow System, *Analyst*, 114, 959.
- [88] **Staden, J.F. and Botha, A.**, 2000. Spectrophotometric determination of thiocyanate by sequential injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 403, 279-286.
- [89] **Pinillos, S.C., Vicente, I.S., Bernal, J.G., and Asensio, J.S.**, 1996. Determination of thiocyanate by carbonyl sulphide (OCS) generation and gas-phase molecular absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 318, 377-383.

- [90] **Bendtsen, A.B., and Hansen, E.H.**, 1991. Spectrophotometric Flow-Injection Determination of Trace Amounts of Thiocyanate Based on Its Reaction with 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol and Dichromate Assay of the Thiocyanate Level in Saliva from Smokers and Nonsmokers, *Analyst*, 116, 647-651.
- [91] **Densen, P.M. Dawidow, B., Bass, H.E., and Jones, E.V.**, 1967. A Chemical Test for Smoking Exposure, *Archives of Environmental Health*, 14(6), 865-874.
- [92] **Butts, W.C., Kuehneman, M. and Widdowson, G.M.**, 1974. Automated Method for Determining Serum thiocyanate to Distinguish smokers from nonsmokers, *Clinical Chemistry*, 20(10), 1344-1348.
- [93] **Marczenko, Z.**, 1976. Spectrophotometric Determination of Elements. Ellis Horwood Limited, Chichester, 194.
- [94] **Chinaka, S., Takayama, N., Michigami, Y. And Ueda, K.**, 1998. Simultaneous Determination of Cyanide and Thiocyanate in Blood by Ion Chromatography with Fluorescence and Ultraviolet Detection, *Journal of Chromatography B: Biomedical Science Application*, 713, 353-359.
- [95] **Nota, G., Miraglia, V.R., Improta, C. and Acompora, A.**, 1981. Determination of Cyanides and Thiocyanates in Water by Headspace Gas Chromatography with a Nitrogen-Phosphorus Detector, *Journal of Chromatography*, 207, 47-54.
- [96] **Alexander, P.W., Haddad, P.R. and Trajanowicz, M.**, 1984. Potentiometric Flow-Injection Determination of Copper Complexing Inorganic Anions With a Copper Wire Indicator Electrode, *Analytical Chemistry*, 56, 13, 2417-2422.
- [97] **Rueda, F.J.M.V., Diez L.M.P. and Perez R.P.**, 1988. Kinetic-Spectrophotometric Determination of Low Cyanide Concentrations in the Presence of Large Amounts of Thiocyanate, *Analyst*, 113, 573-575.
- [98] **Kage, S., Nagata, J. and Kudo, K.**, 1996. Determination of Cyanide and Thiocyanate in blood by Gas Chromatography and Gas Chromatography Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography B-Biomedical Applications*, 675, 27-32.
- [99] **Tanaka, A., Mashiba, K. And Deguchi, T.**, 1988. Simultaneous Determination of Cyanide and Thiocyanate by the Pridine/Barbituric Acid Method After Diffusion Through a Microporous Membrane, *Analytica Chimica Acta*, 214, 259.
- [100] **Breusch, F.L. çeviri Ulusoy, E.**, 1981. Genel ve Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul

- [101] **Sawyer, C.N., Mc Carty, P.L. and Parkin G.F.**, 1994. Chemistry for Environmental Engineering, McGraw Hill, Inc., 499.
- [102] **Phelps, E.B.**, 1950. Public health engineering: a textbook of the principles of enviromental sanitation, John Wiley, New York, 479.
- [103] **Ellms, J.W. and Hauser S.J.**, 1913. O-Tolidine As A Reagent For The Colorimetric Estimation Of Small Quantities Of Free Chlorine, Journal of Industrial Engineering Chemistry, 5, 915-917.
- [104] **Sawyer, C.N., Mc Carty, P.L. and Parkin G.F.**, 1978. Chemistry for Environmental Engineering, Mc Graw Hill, Inc., 395-396.
- [105] **Travis, A.S.**, 2000, Amino Plastics and the Melamin Story, Education in Chemistry, 37(1), 16-19.
- [106] **Fries, J. and Getrost, H.**, 1977. Organic Reagents for Trace Analysis, E.Merck, Darmstadt, 98-99.
- [107] **Gams, A., Widmer, G. and Fisch, W.**, 1941. Melamine-formaldehyde condensation products. Helvetica Chimica Acta, 24, 302-319.
- [108] **Edited by Snell, F.D. and Hilton, C. L.**, 1965. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol 5. John Wiley & Sons, New York, 284.
- [109] **Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC)**, 1999, Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality, 35.
- [110] **Ashour, S.**, 1999. Spectrophotometric Microdetermination of Thiocyanate and Azide Anions in Acetonitrile Using Iodine, Journal of Analytical Chemistry, 54, 538.
- [111] **Sweileh, J.A.**, 1989. Determination of Cyanide and Thiocyanate by a Spectrophotometric Flow-Injection Method, Analytica Chimica Acta, 220, 65-74.
- [112] **Clearfield, A.**, 1981. Inorganic Ion Exchanger Materials, CRC Press, Boca Raton, 222

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** : Gülçin Gümüş  
**Doğum yeri ve tarihi** : İstanbul, 1966  
**İş Adresi** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya  
Anabilim Dalı, 80626-Maslak  
**Telefon** : 0212 285 31 50  
**Faks** : 0212 285 63 86  
**E-mail** : ggumus@itu.edu.tr

### Diplomalar

**Lise** : İstanbul, Davutpaşa Lisesi, 1983  
**Üniversite** : İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, 1990  
**Yüksek Lisans** : İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, 1994

**Yabancı Dil:** İngilizce

**Bilgisayar Bilgisi** : Word ve Excel programlarının kullanımı

**Yüksek Lisans Tezi ; G. Gümüş**  
"Eser miktardaki Cu(II) iyonunun zenginleştirilmesi ve tayini "(1994)

### Projeler

1. Spektrofotometrik Arsenik Tayini için yeni bir yöntem  
Son rapor İTÜ Araştırma Fonu Yönetim kurulunun 28.3.1997 günlü 140. toplantısında kabul edildi.
2. Siyanürün tayini için yeni bir spektrofotometrik yöntem  
Doktora Tez projesi olarak İTÜ Araştırma Fonu Saymanlığı tarafından desteklenmiştir.

### Üyelikler

- Türk Kimya Derneği üyesi

## Yayınlar

### **A. Makaleler**

- 1- Spectrophotometric determination of Hydrogen Peroxide  
B.Demirata, H.Afşar, **G.Gümüş**, and I.Tor  
Chimica Acta Turcica, 23(2),(1995), 131-134
- 2- Spectralphotometrische bestimmungen von Bi(III) und Zn  
B.Demirata, I.Tor und **G.Gümüş**  
Chimica Acta Turcica, 23(2), (1995), 131 -134
- 3- Preconcentration of copper ion in aqueous phase on methacrylate polymers  
B.Demirata, **G.Gümüş**, A.Koç and H.Giz  
J.Appl. Polym.Sci. Vol.62, (1996) 613-614
- 4- Separation and preconcentration of Iron(II) and Iron(III) from natural water on a melamine formaldehyde resin  
H.Filik, B.Demirata, M.Doğutan, **G.Gümüş**, R.Apak  
Talanta 44, (1997), 877-884
- 5- Simultaneous spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate after separation on a melamine-formaldehyde resin  
**G.Gümüş**, B.Demirata and R.Apak  
Talanta 53(2), (2000), 305-315
- 6- The effect of the order of reagent addition on the settling rate of aluminium hydroxide in the Al(III)-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> system  
B. Demirata, R. Apak, **G. Gümüş** and H. Afsar  
Water, Air, and Soil Pollution (baskıda)

### **B. Kongreler**

- 7- Settling Characteristics of Precipitates from the Hydrolysis of Aluminum Salts  
H.Afşar, B.Demirata and **G.Gümüş**  
**IX.National Chemistry Congress (1993) 595**
- 8- Determination and preconcentration of trace amount Cu(II) ions  
**G.Gümüş** and B.Demirata  
X.National Chemistry Congress (1994) 14
- 9- The new method for the spectrophotometric determination of Arsenic  
B.Demirata, H.Afşar and **G.Gümüş**  
X.National Chemistry Congress (1994) 44
- 10- Determination of Arsenic in Water With Thioglicolic Acid  
**G.Gümüş**, B.Demirata and H.Afşar  
Euroanalysis IX (1996) Fr P 111( Bologna-İtalya)

- 11- Separation, preconcentration and determination of Fe(II) and Fe(III) on Melamin-Formaldehid resin.  
H.Filik, B.Demirata, **G.Gümüş**, M.Doğutan, R.Apak  
Euroanalysis IX (1996) Fr P 120 ( Bologna, İtalya)
- 12- A Computer Method For the Spectrophotometric Analysisi of Multicomponent Systems and its Application to the derivatives of Salicylic Acid.  
İ.Tor, **G.Gümüş**, B.Demirata-Öztürk  
36 th IUPAC Congress (1997) AC-A7 ( Geneva, İsviçre)
- 13- Indirect Spectrophotometric Determination of microamounts of Cyanide  
**G.Gümüş**, B.Demirata-Öztürk  
Chimia 52 (1998) Nr.7/8, sayfa 383 (Euroanalysis 10- Basel, İsviçre)
- 14- Simultaneous Spectrophotometric Determination of Cyanide and Thiocyanate after Separation on a Melamine-formaldehyde resin  
**G.Gümüş**, B.Demirata, R.Apak  
Ion Exchange at the Millennium 2000 (Cambridge, İngiltere )

### C. Atıflar

- 15- Atıf edilen yayın  
Talanta 44, (1997), 877-884  
Atıf eden yayın  
ANAL SCI 16: (7) 751-756 JUL 2000
- 16- Atıf edilen yayın  
Talanta 44, (1997), 877-884  
Atıf eden yayın  
ANAL CHEM 71: (12) 257R-292R JUN 15 1999
- 17- Atıf edilen yayın  
Talanta 44, (1997), 877-884  
Atıf eden yayın  
J AUTOM METHOD MANAG 21: (1) 11-15 JAN-FEB 1999
- 18- Atıf edilen yayın  
J.Appl. Polym.Sci. Vol.62, (1996) 613-614  
WATER ENVIRON RES 69: (4) 444-462 JUN 1997