

T. C.  
EGE ÜNİVERSİTESİ  
FEN FAKÜLTESİ  
KİMYA BÖLÜMÜ

MECA-OYUK İÇİNDE OLUŞTURULAN  
ALEV YÖNTEMİYLE AMONYUM, NİTRİT  
VE NİTRAT TAYİNİ

(DOKTORA TEZİ)

ALİ ÇELİK

Yöneten: Doç. Dr. Emür HENDEN

T. C.	
EGE ÜNİVERSİTESİ	
FEN FAKÜLTESİ	
KİMYA BÖLÜMÜ	
Yayın No	0040964
Yayın Tarihi	540/ÇEL
Yayın Yılı	1987

İZMİR -- 1987

## ÖZET

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  uygun tepkimelerle uçucu türlere dönüştürüldükten sonra gaz fazında MECA alev içeren oyuğa gönderildiğinde, NO-O sürekli yayımını verirler. Bu yayımın şiddeti 640 nm ' de ölçülerek amonyum, nitrit ve nitrat tayini yapıldı.

$\text{NH}_4^+$  tayini için, bir uçuculaştırma sisteminin tepkime kabında bulunan NaOH peletleri üzerine  $\text{NH}_4^+$  çözeltisi enjekte edildi. Oluşan  $\text{NH}_3$ , azot gazı ile MECA alev içeren oyuğa taşındı ve yayım şiddeti ölçüldü. Çalışma grafiği 1-10  $\mu\text{g}$   $\text{NH}_4^+$  -azotu için doğrusal olup, bağıl standart sapma, 8  $\mu\text{g}$  azot için % 4,9 ve 4  $\mu\text{g}$  azot için % 5,9 dur. 0,3  $\mu\text{g}$   $\text{NH}_4^+$  azotu belirtilebilmektedir.

$\text{NO}_2^-$  tayini için aynı uçuculaştırma sistemi kullanıldı. Tepkime kabında bulunan KI çözeltisi (asidik ortamda) üzerine  $\text{NO}_2^-$  çözeltisi enjekte edildi. Oluşan NO, azot gazı ile oyuğa taşındı ve yayım şiddeti ölçüldü. Çalışma grafiği 0,2-4,0  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2^-$  -azotu için doğrusaldır. Standart sapma 2,5  $\mu\text{g}$  azot için % 4,6 olup belirtme sınırı 0,05  $\mu\text{g}$  nitrat azotudur.

$\text{NO}_3^-$  tayini ise; nitratın kadmiyum kolonunda nitrite indirgenmesinden sonra yapıldı.

$\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  karışımlarının tayini için; indirgemenen  $\text{NO}_2^-$ , indirgedikten sonra  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  toplamı ölçüldü.

Geliştirilen MECA-alev içeren oyuk yöntemi, içme sularında ve et mamüllerinde  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  tayinlerine uygulandı. Bulunan sonuçların, standart yöntemle bulunan sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü.

Bu yöntemle sularda  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  tayin ederken  $\text{CO}_2$  ve aşırı olarak bulunabilecek  $\text{S}^{2-}$  den gelebilecek spektral girişimler oyuk önüne yerleştirilmiş,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  'lı pamuk,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ve  $\text{KOH}$  ile doldurulmuş, tuzak kullanarak önlendi.

## SUMMARY

Ammonia and nitrogen monoxide give NO-O continuum emission in the MECA-flame containing cavity. By measuring the emission intensity at 640 nm the determination of ammonium and nitrate were carried out.

For the determination of ammonium, ammonia generated by injecting ammonium solution on to sodium hydroxide pellets in a reaction vessel was swept by nitrogen gas into the MECA-flame containing cavity and the emission intensities were measured. The calibration graph was found to be linear for 1-10  $\mu\text{g}$  of ammonium nitrogen, and the relative standard deviations were found to be 4.9 % and 5.3 % , respectively, for 8  $\mu\text{g}$  and 4  $\mu\text{g}$  of ammonium nitrogen. 0.3  $\mu\text{g}$  of ammonium nitrogen could be detected.

Nitrite was reduced to nitrogen monoxide by injecting on to potassium iodide the reaction vessel, and the generated nitrogen monoxide was swept by nitrogen gas into the flame containing cavity. A linear calibration graph was obtained for 0.2- 4.0  $\mu\text{g}$  of nitrite nitrogen. The relative standard deviation for 2.5  $\mu\text{g}$  of nitrite nitrogen was 4.6 %, 0.05  $\mu\text{g}$  of nitrite nitrogen could be detected.

Nitrate was determined after conversion to nitrite by passing through a cadmium column.

For the determination of nitrite and nitrate in binary mixtures, nitrite was determined before reduction with cadmium column, and the total of nitrite and nitrate nitrogen was determined after the reduction with cadmium column.

The MECA technique developed was applied to the determination of nitrite and nitrate in drinking waters and meat products. The results agreed well with the results obtained using the standard methods.

In the determination of nitrite and nitrate in water, the interferences from carbondioxide and excess amounts of sulphides were eliminated by a trap containing glass wood impregnated with lead acetate, barium hydroxide and potassium hydroxide. The trap was placed before the cavity.

## İÇİNDEKİLER

I.	GİRİŞ	1
II.	GENEL BİLGİLER	2
II.1	MECA' nın Tanıtımı	2
II.2	MECA' da Alev ve Oyuk Yapısı	3
II.3	Konvansiyonel MECA, MECA-VAP ve MECA ile Bera- ber Uçuculaştırma Sistemlerinin Kullanılışı	8
II.4	Oyuk İçinde Oluşturulan Alevde Yayım Ölçümleri	10
II.5	MECA Uygulamaları	11
II.5.1	Konvansiyonel MECA Uygulamaları	11
II.5.2	MECA- VAP Uygulamaları	12
II.5.3	Gaz Kromatografi Dedektörü Olarak MECA	13
II.6	Atomik Spektroskopik ve Diğer Yöntemlerle, Amonyum, Nitrit ve Nitrat Azotu Tayinleri	14
II.7	Bu Çalışmanın Amacı	15
III.	DENEYSEL KISIM	16
III.1	Alet ve Deney Sistemi	16
III.1.1	Oyuk ve Oyuk Desteği	16
III.1.2	Uçuculaştırma Sistemi	18
III.2	Reaktifler	20
III.3	Denemeler ve Bulgular	21
III.3.1	Amonyum Azotu	21
III.3.2	Azot Bileşiklerinin Yayımı	21
III.3.3	Gaz Hızlarının Optimizasyonu	23
III.3.4	Amonyum Azotu Tayini İçin Kalibrasyon Grafiği	27
III.3.5	Nitrit Azotu Tayini	29
III.3.5.1	İşlem	29
III.3.5.2	Bulgular	30
III.3.6	Nitrit-Azotu Tayini İçin Kalibrasyon Grafiği	31
III.3.7	Nitrit Azotu Tayini	34
III.3.8	Çözelti pH'ın Nitrat'ın İndirgenme Verimine Etkisi	36
III.3.9	Nitrat Azotu Tayinine İlişkin Kalibrasyon Grafiği	37

## I- GİRİŞ

Bu bölümde moleküler yayım oyuk spektrofotometresi (MECA) ve özel bir şekli olan oyuk içinde oluşturulan alev yayım yöntemi tanıtılacak, yöntemi geliştirmek için yapılan çalışmalardan bahsedilecektir.

Bu yöntemi kullanarak  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  azotu tayini için yapılan çalışmalara değinilecektir.

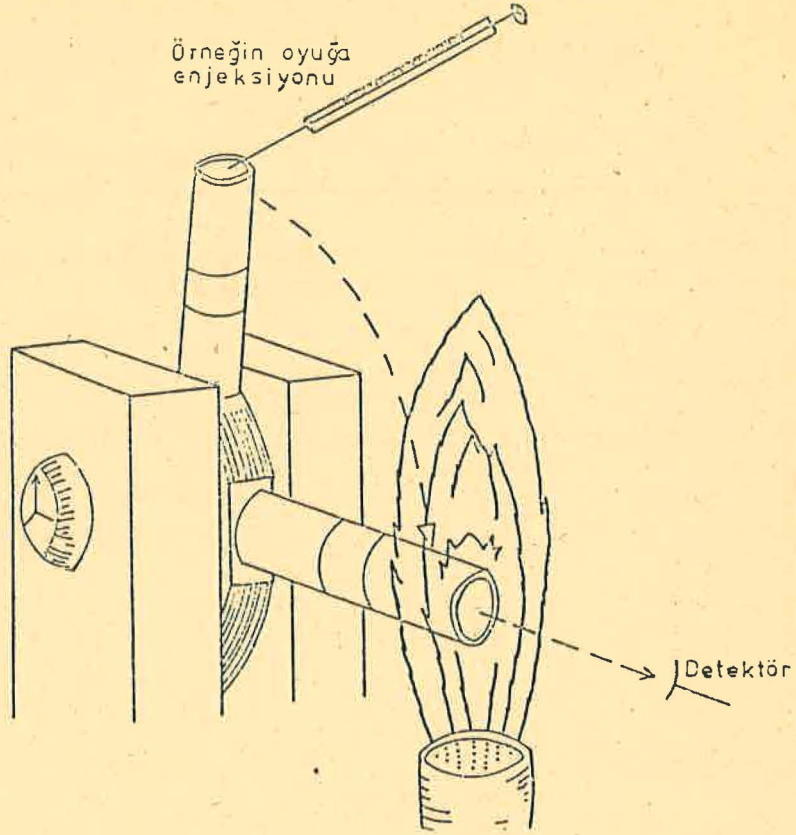
## II- GENEL BİLGİLER

### II-1 MECA' nın Tanıtımı<sup>1,2</sup>

Moleküler yayım oyuk spektrofotometresi, bir oyuk içindeki soğuk bir alevde oluşan moleküler yayımların (Örneğin,  $\text{S}_2$  ve  $\text{BO}_2$  gibi) ölçülmesine dayanan alev spektrofotometrik bir tekniktir. Bu nedenle atomik spektraya dayanan, daha konvansiyonel analizlerin ihtiyaç duyduğu yüksek ayırma güçlü monokromatörlere ve daha yüksek sıcaklık veren uyarma kaynaklarına gereksinim duymaz. Pratikte, görünür ve mor ötesi (U.V.) bölgede moleküler yayım yapan ve rezonans çizgileri vakum U.V. bölgede bulunan elementlerin tayininde (Örneğin; kükürt ve azot) atomik spektroskopik analizlerden üstün olduğu bulunmuştur.

Analiz edilecek örneğin oyuğa verilmiş şekline göre iki MECA yöntemi geliştirilmiş olup, ilki orijinal buluşa benzerliği nedeniyle konvansiyonel MECA olarak bilinir. Bu yöntemde mikrolitre veya miligram ölçüsünde örnek, bir çubuğun ucundaki küçük bir oyuğa yerleştirilir.

Oyuk desteği genellikle döndürülmek suretiyle hareket ettirilerek oyuk istenilen pozisyonda ve tekrarlanabilir olarak alev sokulur (Şekil 1)<sup>3</sup>.

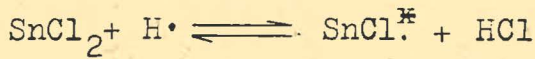


Şekil-1 : Döndürülebilir oyuk desteği yardımıyla oyuğun alevde verililişi.

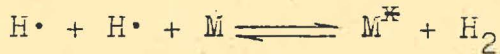
İkinci yöntem MECA-VAF (MECA-Uçuculaştırma Sistemi) olarak bilinir. Bu metotta birkaç mililitre veya birkaç gram örnek, uçuculaştırma sisteminin tepkime kabında gaz haline dönüştürülür. Bu gaz, taşıyıcı bir inert gaz tarafından alevde sabit konumda tutulan oyuğa sürüklenir. Her iki yöntemde de oyuk alevde tekrarlanabilir olarak girip çıkarılabilecek bir şekilde yerleştirilir. Oyuk içinde üretilen süreksiz yayımlar konvansiyonel bir alev yayım spektrofotometresi ile ölçülür. Ölçülen yayımlar moleküler olduğu için etkin spektral band genişliği büyük tutulur (3-100 nm) ve yayım şiddetleri uygun bir potansiyometrik kaydedici ile kaydedilir.

## II-2 MECA' da Alev ve Oyuk Yapısı

MECA' da kullanılan alevler oldukça soğuk, hidrojen zengin, genellikle azot ilavesiyle daha kararlı hale getirilen ve daha da soğutulan hidrojen-hava alevleridir<sup>3</sup>. Bu alevlerde sıcaklık, atmosferden aleve diffüzlener oksijen nedeniyle dış kenarda en yüksektir. Alevin bileşimi, alevin genişliği boyunca değişir, merkez yanmamış moleküller ve atomik hidrojen en zengin, kenar OH ve H<sub>2</sub>O gibi oksijen içeren türlerce zengindir. Bu alevlerde oluşturulan yayımlar gerçekte kemilüminesanstır. Çoğu yayım, hidrojen atomları ile doğrudan etkileşmeyle açıklanabilir. Örneğin, SnCl<sup>\*</sup> yayımı ;



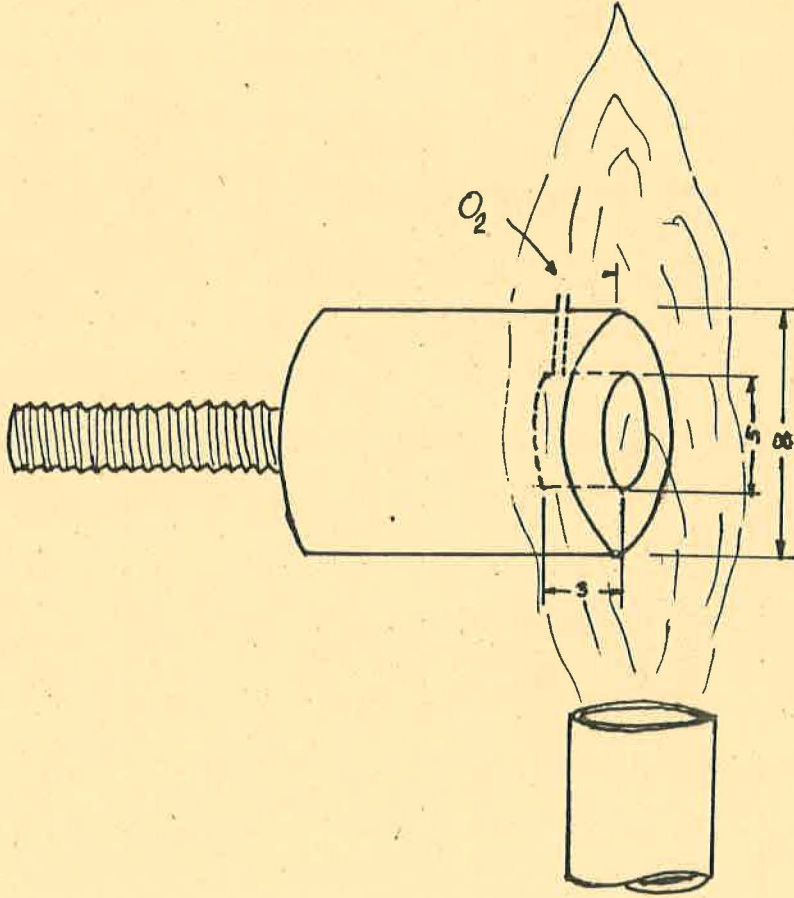
yada hidrojen atomlarının yeniden birleşmesi için üçüncü bir tanecik etkisi ile açıklanabilir.



Arsenik, antimon, kalay, bor ve silisyum gibi elementler oyuk üzerinde, alevin kenarında bir yayım verirler. Bu yayım yapıcı türün oksijen içerdiğini belirtir. Bu yayımlar normal olarak uyarılan ve alevin kenarındaki yüksek enerji bölgesinde yaşayabilecek kadar kuvvetli bağlara sahip moleküller ve ayrıca, muhtemelen oksijen atomu içeren aşağıdaki gibi tekrar birleşmelerden oluşan sürekli yayımları' da içerir.



Bu yayımlar paslanmaz çelikten kapiler bir boru vasıtasıyla oyuğa çok düşük hızda (30-100 ml/dak) oksijen göndererek oyuk içine hapsedebilir ve kuvvetlendirilebilir. Oksi oyuğu<sup>4</sup> olarak bilinen bu değişiklik, MECA' nın çok sayıda yarı metal tayinine uygulanmasını sağlamıştır(Şekil2).



Şekil 2: MECA Oksi Oyuğu ( Ölçüler mm cinsindedir).

Oyuk desteginin ve özellikle oyuk çeperinin bileşimi birkaç etkiye göre seçilir. Örneğin oyuk, In X yayımlarını oluşturarak halojenürlerin ( $X^-$ ) tayininde kullanılan indiyum kaplı oyukta olduğu gibi<sup>5</sup>, yayım yapıcı türün oluşumu için uygun bir madde ile kaplanabilir. Oyuğa kuvvetli asidik halojenür çözeltileri enjekte edildiği zaman, paslanmaz

çelik ve çoğu metal oyuklarda, metal-halojenür yayımları oluşur. Böyle durumlarda karbon<sup>6</sup>, silisyum kaplı çelik oyuk<sup>7</sup> veya alüminyum gibi yayım yapmayan maddelerden yapılmış oyuk destekleri kullanılır.

Oyuk içinde oluşan yayımların bir bölümü oyuğun arka yüzeyinden dedektöre yansır. Bu yansıma ile MECA yanıtının artması beklenebilir. Belli bir dalga boyunda yansırılık, sıcaklığın bir fonksiyonudur ve ölçülen yayım şiddetine etkisi oldukça karmaşık olabilir. 384 nm' de yansımadaki değişme uçucu bir kükürt bileşiğinden ölçülen S<sub>2</sub> yayım şiddetindeki değişmeyle doğru orantılıdır<sup>3</sup>. Ölçülen yayım şiddetindeki azalma, yüksek derecede oksitlenmiş oyukta % 50 kadardır. Bu yüzden, tekrarlanabilir MECA ölçümleri almak için kullanılan tüm oyukların aynı yansırılığa sahip olması gerekir. Yansırılık değişimlerinden meydana gelen etkiler, her oyuk için koşullar (özellikle alevde ısıtma süresi) aynı tutularak azaltılır.

Oyuk sıcaklığının iki etkisi, oyukta yayımın artması ile ilgilidir. Bunlar, oyuk çeperinin yüksek sıcaklık nedeniyle ışın yayması (inkandesans) ve Salet olayıdır.

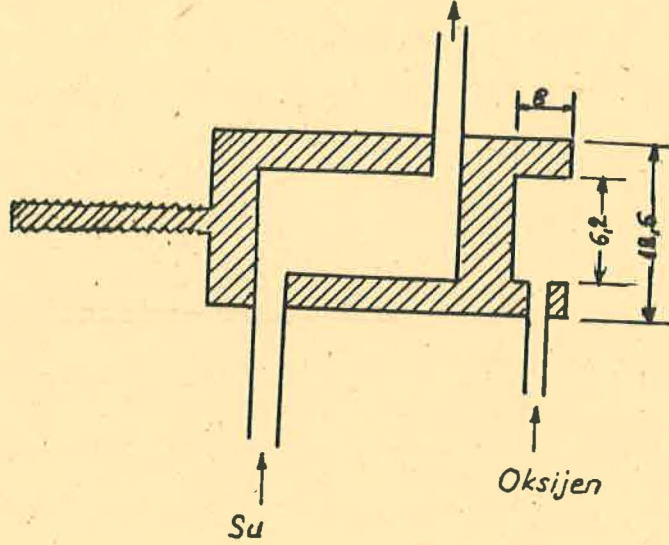
Belli bir sıcaklıkta oyuk maddesinin inkandesans şiddeti dalga boyu arttıkça artar. Bu nedenle, kısa dalga boylarında ve oyuk sıcaklığının sabit olduğu MECA-VAP' ta, sıcaklık kontrol edildiğinden, inkandesans çok küçüktür veya sabit bir şiddet kazanmıştır.

Inkandesans, konvansiyonel MECA' da buharlaşması güç ve uzun dalga boylarında yayım yapan bir maddenin tayininde önem kazanır. Bu durumda paslanmaz çelikten daha az inkandesans yapan bir karbon oyuğu kullanılabilir.

Bir kükürt bileğinin hidrojen alevinde verdiği mavi renkli  $S_2$  yayımının, alevin soğuk olan iç bölgelerinde daha şiddetli olması Salet olayı olarak yorumlandı. Aleve sokulan su soğutmalı platin bir tüpün<sup>8</sup> yüzeyinde  $S_2$  yayımının arttığı gözlenmiş ve tüp yüzeyinin ince bir tabaka kükürt ile kaplanmış olduğu belirtilmiştir.  $S_2$  (ve  $HPO$ ) gibi yayımların soğuk cisimler tarafından arttırılması Salet olayı olarak bilinir.

Salet olayı kolayca buharlaşan bileşikler için önemli olup az uçucu bileşikler üzerinde daha az etkilidir. Bu farklılığı önlemek için MECA-VAP da olduğu gibi uçuculaştırma işlemi ve yayım işlemi fiziksel olarak ayrılabilir. Uçuculaştırma işlemi kontrollü kimyasal bir olayla gerçekleştirilir ve gazlar Salet olayını arttırmak (yani düşük bir sıcaklık) veya oksit yayımlarını arttırmak (yani, sıcak bir oyuk) için optimal sıcaklıktaki bir oyuğa gönderilir. Sıcaklık, oyuğu su ile soğutarak veya yüksek ısısal iletkenliği olan bir oyuk maddesi kullanarak azaltılabilir. Oyuk sıcaklığı ise alev sıcaklığı arttırılarak yada hidrojen akışı arttırılıp alev büyütülerek arttırılabilir.

Sıcaklık artma hızının yavaş olması veya oyuk sıcaklığının düşük ve sabit kalması istendiğinde su soğutmalı bir oyuk<sup>3</sup> kullanılabilir (Şekil-3).



Şekil-3 : Su-soğutmalı, paslanmaz çelik veya alüminyum alaşımı oyuk (Ölçümler mm çinsindedir).

Bir oyuğun en iyi boyut ve şekli, kullanılan alevin boyutu, bileşimi ve şekli ile, dolayısıyla yakıcı sistemle ilgilidir. Ayrıca oyuğu aleve takdim etme açısına, alevdeki yatay ve dikey pozisyonuna da bağlıdır. Bundan başka, oyuğun dedektör tarafından etkin biçimde görülmesi sağlanmalıdır. Bu kadar çok değişkenin etkisi sonucu optimal bir oyuk boyutu veya şekli önermek oldukça zordur. Normal halde kullanılan oyuk, 5 mm çapında, 50 µl hacminde bilinen bir matkapla delinerek şekil verilmiş bir oyuktur<sup>3</sup>. Osibanjo<sup>9</sup>, 8 mm çapında 5 mm derinliğindeki oyuk boyutlarını Evans Electroselenium

240 spektrometre beki (yayım beki) için önermektedir.

Sonuç olarak, MECA' da kullanılacak alev bileşimi ve sıcaklığının, oyuk yapısı ve oyuk maddesinin, kullanılacak örnek veya örneklerin türüne göre seçilmesi, oyuk şeklinin ve duruşunun maksimum yayımı verecek şekilde ayarlanması gerekir. Bunları optimize ederken yukarıda sözü edilen yayımı etkileyen etkenler de göz önüne alınmalıdır.

### II-3 Konvansiyonel MECA , MECA-VAP ve Uçuculaştırma Sistemlerinin Kullanılışı:

Konvansiyonel MECA, sıvı veya katı örneklerin oyuğa doğrudan verilmesi için dizayn edilmiş bir sistemdir.

MECA-VAP ise tayin edilecek maddenin kapalı bir tepkime kabında uçucu hale dönüştürüldükten sonra taşıyıcı inert bir gaz ile (genellikle azot) oyuğa taşındığı sistemdir.

Konvansiyonel MECA' da kullanılan oyuk Şekil-1 de gösterildiği gibidir. Oyuk istenilen pozisyonda ve tekrarlanabilir bir şekilde, oyuk desteğinin hareket ettirilmesi ile aleve takdim edilir.

MECA-VAP' ta ise oyuk dedektörle aynı doğrultuda ve sabit bir konumdadır.

Her iki yöntemde de, isteğe bağlı olarak oyuğa oksijen gönderilmesi ve/veya soğutma için oyuk dışından suyun geçirilmesi sağlanabilir.

Konvansiyonel MECA' da alev içindeki oyuk sıcaklığı zamanla derece derece artar. Artma hızı ve son sıcaklığı; alev koşullarına, oyuğun alev içindeki konumuna, oyuk desteğinin boyut ve bileşimine, oyuk desteğini tutucunun bir ısı küve-

ti olarak etkinliğine bağlıdır. Kaynatma, süblimasyon veya ısısal ayırıştırma ile buharlaştırılarak tayin edilecek maddeler için, oyuk aleve sokulduktan sonra maksimum yayım şiddetine ulaşıncaya kadar geçen süre ( $t_m$ ) doğrudan maddenin kaynama, süblimasyon ve ısısal ayrışma sıcaklıklarına bağlıdır. Dolayısıyla aynı yayımı yapan değişik bileşikler yanyana belirtilebilirler.

MECA-VAP' ta ise sıcaklık kontrol altına alınmıştır. Oyuk sıcaklığı sabittir.

Konvansiyonel MECA' da örnekler az uçucu bileşenler (Örneğin, alkali metal tuzları) içerdikleri zaman, genellikle oyukta tortu kalması sorunu çıkarabilir. Bu ise oyuk yüzeyinin yansırılık özelliğini değiştirir, dolayısıyla yayım şiddetini etkiler ve uçuculaştırmayı geciktirir. Bu nedenle tortular uzaklaştırılmalıdır. Paslanmaz çelik oyuklarda yüzeye zarar vermeden bunu yapmak güçtür, bu konuda karbon oyuklar daha uygundur. MECA, bir çözeltiye uygulanırken çözücü yayım görüldüğünde buharlaşıyorsa yayımı etkileyebilir. Örneğin; organik çözücüler, organofosfor bileşiklerinin yayımlarını azaltabilir. Bu nedenle çözücü seçerken bu konuya dikkat etmek gerekir.

MECA-VAP' ta bu gibi sorunlar yoktur. Çünkü oyuğa giden madde gaz halindedir ve verdiği yayım spesifikdir.

Her iki yöntemde de oyuk içinde oluşan yayımlar uygun bir alev yayım spektrofotometresi ile ölçülür.

MECA-VAP' ta, konvansiyonel MECA ile yapılan tayin seçimliliğine yeni yeni ulaşılmaktadır ve bu alan hala gelişmektedir<sup>10</sup>. Ancak MECA-VAP' ın da konvansiyonel MECA'ya

göre üstünlükleri, özellikle girişimler ve matriks etkisi yönünden vardır.

Hidrojen diffüzyon alevlerinde sıcaklığın düşük olması (1000°C) nedeni ile, bu aleve sudaki çözeltilerin püskürtülmesi<sup>11</sup>, yada bu alev içerisindeki MECA oyuğuna çözelti enjeksiyonu ile yapılan tayinlerde yatak maddelerinin ve tayin edilecek elementi içeren bileşiğin kimyasal yapısının sonuçlar üzerine önemli etkileri vardır. Bu etkileri ortadan kaldırmak için uygulanacak yollardan biri, tayin edilecek elementin seçimli bir kimyasal reaksiyonla uçucu bir yapıya dönüştürüldükten sonra inert bir gazla yayım yapabileceği aleve taşımaktır. Bu şekilde MECA, uçuculaştırma sistemleriyle birlikte kullanılır<sup>12</sup>.

MECA uçuculaştırma sistemleri ile beraber kullanıldığı gazlaştırılan elementler, alev içindeki oyuğa ince delikli (0,8 mm ) paslanmaz çelik bir borudan inert bir gazla taşınır<sup>13</sup>. Oksit yayımlarını ölçebilmek için oyuğa ikinci bir borudan az miktarda oksijen gönderilir. Oyuk, alevde ısınarak spektral girişim yapabilecek parlamasını önlemek için, genellikle su ile soğutulur.

#### II-4 Oyuk İçinde Oluşturulan Alevde Yayım Ölçümleri<sup>11,14,15</sup>

Konvansiyonel MECA ve MECA-VAP' ta kullanılan oksijen oyuğu, oyuğa oksijen gönderilerek elde edilmektedir. Oyuğa oksijen gönderilmesinden esinlenerek oyuğa hidrojen de gönderip alevin tamamı oyuk içinde elde edilmiştir. Ayrıca bir bek alevi kullanılmamaktadır.

Bu yöntemde hidrojen ve oksijen gazları oyuğa yandan giren paslanmaz çelik borularla (0,3-0,8 mm iç çapında ) gönderilir ve oyuk içinde yakılır. Oyuk maddesi olarak paslanmaz çelik ve duralimün denenmiştir<sup>15</sup>.

Oyukta kararlı bir alev elde edebilmek için oksijen ve hidrojen borularının oyuğa teğet olarak girmesi gerekmektedir. Böylece oluşan alev oyuk içinde girdap şeklini alır. Üçüncü borudan uçucu hale getirilen tayin edilecek madde ile birlikte taşıyıcı azot gazı geçer.

Hidrür oluşturarak yapılan ön denemeler arsenik, antimon ve kalayın bu oyukta, MECA oksijen oyuğunda verdikleri yayım şiddetlerine çok benzer yayım şiddetleri verdiklerini göstermiştir<sup>15</sup>.

## II-5 MECA Uygulamaları

### II-5.1 Konvansiyonel MECA Uygulamaları

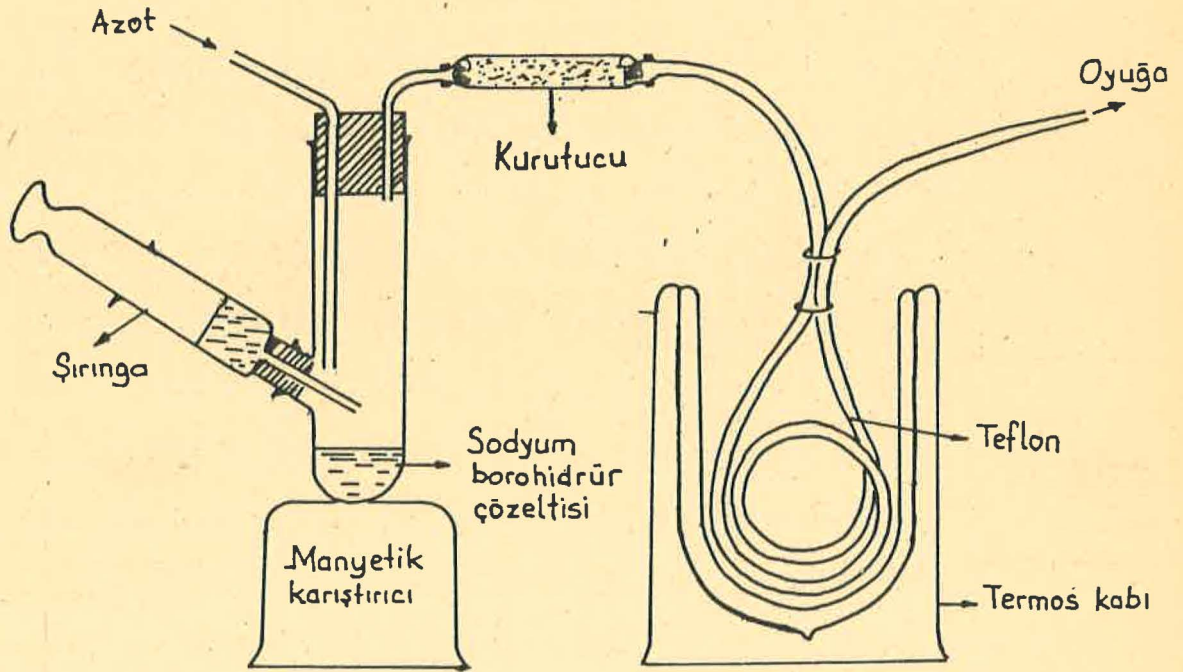
Konvansiyonel MECA, çözeltilere ve katı örneklerle uygulanabilir. Çözelti halinde tayin edilebilen bileşikler şunlardır: Kükürt bileşikleri, fosfor bileşikleri<sup>3,11,16</sup>, selenyum ve tellur<sup>11,17</sup>, halojenürler<sup>3,11,16</sup>, kalay<sup>11,18</sup>, bor, indiyum, galyum, germanyum, bakır, margan(II), kobalt(II), nikel(II) ve kurşun(II) dir.

Konvansiyonel MECA' nın uygulanabildiği katı örneklerden bazıları; tablet halindeki ilaçlarda kükürdün doğrudan tayini<sup>6</sup>, kömürde kükürt tayini<sup>3</sup>, katılarda sülfid ve sülfat tayini<sup>19</sup>, dış tozlarında doğrudan kükürt tayinidir<sup>20</sup>.

## II-5.2 MECA-VAP Uygulamaları

Tayin edilecek maddenin uçucu bir türe dönüşümü için kimyasal bir reaksiyon kullanıldığında bazı koşullar yerine getirilmelidir. Girişim yapabilecek başka ürün meydana gelmemeli yada bu tür ürünler, tayin edilecek üründen ayrılabilmelidir. Ayrıca ölçülecek türün oluşum verimi yüksek olmalı ve oyuğa girmeden önce çalışma koşullarında bozunmamalıdır.

MECA-VAP' ta kullanılabilen bir uçuculaştırma sistemi Şekil-4 ' de görülmektedir.



Şekil-4 : Uçuculaştırma Sistemi.

Uçuculaştırma sistemleri kullanarak tayin edilen elementler yayım yapan tür'e göre iki sınıfa ayrılabilir<sup>3</sup> :

1- Oksit yayımı yapan türü oluşturan elementler (Örneğin; bor<sup>4</sup> , arsenik ve antimon<sup>21</sup> , kalay<sup>22</sup> , silikon<sup>23</sup> ve azottur<sup>22,24</sup> .

2- Diğer yayım yapıcıları oluşturan elementler : Örneğin; selen ve tellür,  $Se_2$ ,  $SeO$ ,  $Te_2$  yayımları<sup>25</sup>, kükürt;  $S_2$ <sup>2</sup>, karbon;  $CH$  ve  $C_2$  yayımı<sup>26</sup> ve halojenürler;  $InX$ <sup>27</sup> yayımlarını oluştururlar.

Arsenik, antimon<sup>4,28</sup>, kalay<sup>4,22,28</sup>, germanyum<sup>28</sup> hidrürleri şeklinde ; bor, matil borat<sup>4</sup> ; silikon, silikon tetraflorür<sup>3</sup>; azot<sup>24</sup>, amonyak veya azot monoksit; karbonatlar, karbondioksit<sup>12</sup>, selen<sup>25</sup>, tellür ve kükürt hidrojenli bileşikleri<sup>12</sup> şeklinde uçucu hale geçirilirler.

### II-5.3. Gaz Kromatografi Dedektörü Olarak MECA

Arsenik ve antimon hidrülerinin verdikleri oksit yayım spektrumları 330-550 nm arasında olup üst üste çakıştıkları için yanyana tayinlerinde spektral girişim yaparlar. Her iki maddenin hidrülerinin bir gaz kromatografik kolon ile ayrılmasından sonra, aynı dalga boyunda tayinleri yapılmıştır<sup>13</sup>. Ayırma için 3 mm iç çapında 25 cm boyunda Teflon bir kolon. % 10 Silicone Gum Rubber E-301 ile kaplı 30-60 meş Porapak-Q ile doldurulmuş ve 16°C de çalışılmıştır.

Gaz kromatografik olarak ayrılan germanyum, arsenik, kalay ve antimon hidrülerin 490 nm'de MECA-oyuk içinde oluşturulan alev yöntemiyle tayinleri yapılabilmektedir<sup>11,28</sup>.

Nanogram düzeylerindeki organik kükürt, fosfor bileşik-leri ve ayrıca silis ve kimi azotlu bileşiklerin gaz kromatografik olarak ayrıldıktan sonra MECA ile tayinleri yapılmıştır<sup>29</sup>.

## II-6 Atomik Spektroskopik ve Diğer Yöntemlerle Amonyum, Nitrit ve Nitrat Azotu Tayinleri.

Azotun temel rezonans çizgilerinin vakum U.V. bölgede olması nedeniyle amonyakın doğrudan tayini Atomik absorpsiyon yöntemi ile mümkün değildir. Atomik absorpsiyon tekniği ile azot oksidül-asetilen alevinde 360.1 nm deki zirkonyum absorpsiyonunun, amonyak tarafından arttırılmasından yararlanarak indirek  $\text{NH}_3$  ölçümü ( $1 \times 10^{-4}$  -  $5 \times 10^{-3}$  M ) yapılmıştır<sup>30</sup>. Ancak yöntem duyarlık ve seçicilik bakımından yetersizdir. Amonyak, hava-asetilen alevinde gümüş absorpsiyonunu arttırmaktadır. Buna dayalı olarak ta amonyak ölçülmüştür<sup>31</sup>.

Nitrat, Cu (neokuproin)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> [bis (2,9-dimetil-1,10-fenantrolin)-bakır(I) nitrat] şeklinde ekstrakte edilip hava asetilen alevine püskürtülerek ve bakır absorpsiyonunu ölçerek tayin edilebilmiştir<sup>32,33</sup>. Çalışma aralığı  $1 \times 10^{-5}$  -  $7 \times 10^{-5}$  M metrebesindedir.

Plazma spektroskopisi ile ( 0,1-2000 mg/l ) amonyak tayin edilebildiği belirtilmiştir. Yöntem, hipopromid'le  $\text{NH}_4^+$  iyonlarının elementel azota yükseltgenmesi esasına dayanır. Azot gazı 27 MHz de indiktiv olarak çalışan plazma kaynağı içerisine gönderilir. Oluşan NH yayımı ölçülür<sup>34</sup>.

Amonyak tayini için gaz fazı moleküler absorpsiyonu da kullanılmıştır<sup>35,36,37</sup>. Burada örnek çözeltisindeki amonyak serbest hale dönüştürmek için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Bu yöntemle mg/l mertebesinde  $\text{NH}_3$ ' ın tayin edilebildiği rapor edilmiştir.

Nitrat'ta benzer şekilde  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ ' la bazik çözeltide  $\text{NH}_3$ 'a indirgendikten sonra tayin edilebilmiştir<sup>38</sup>.

MECA ile aminlerin ve kükürt içermeyen aminoasitlerin-  
 tayin edilebildiği rapor edilmiştir<sup>39</sup>. Diğer alev yayım yön-  
 temleride azot bileşikleri tayinlerine uygulanmıştır. Nitrit  
 ve Nitrat için, 389,3 nm' de CN yayımı ölçülerek 250 µg/ml'-  
 lik bir duyarlılıkla azot tayin edilebilmiştir<sup>40</sup>. Hidrojen-ha-  
 va alevinde 236 nm' de nitrat asidi tayini yapılmış olup<sup>41</sup>  
 belirtme sınırı 14 µg/ml azottur.

Belcher ve arkadaşları klasik MECA yöntemini kullanarak  
 amonyum azotu tayini yapmışlardır<sup>24</sup>. Amonyum içeren örnek çö-  
 zelti NaOH ile tepkimeye sokulup oluşan NH<sub>3</sub> oksi-oyuğuna ta-  
 şınır. Bu yöntemle 1 µgN ml<sup>-1</sup> belirtme sınırı ile 10-2000 µg  
 çalışma aralığında azot tayin edildiği belirtilmektedir.

Daha sonra Z.Al.Zamil ve A. Townshend benzer bir MECA  
 yöntemi uygulayarak nitrit ve nitrat tayini üzerine çalış-  
 mışlardır<sup>42</sup>. Belirtme sınırı 0,5 µg N ml<sup>-1</sup> olup, kalibrasyon  
 grafiğinin, 0-100 µg N ml<sup>-1</sup> arasında doğrusal olduğu belir-  
 tilmektedir.

Çözeltide absorpsiyon ölçüleriyle de amonyum, nitrit  
 ve nitrat tayinleri yapılmaktadır. Bu yöntemler genel kay-  
 naklarda<sup>43</sup> bulunabilir.

## II-7 Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada; MECA' nın özel bir türü olan "Oyuk.İçinde  
 Oluşturulan Alev Yönteminin" amonyum, nitrit ve nitrat azotu  
 tayinlerine uygulanabilmesi için optimum koşulların araştır-  
 masını ve geliştirilecek yöntemin gerçek örneklerde (içme su-  
 ları ve et ürünlerine) amonyum, nitrit ve nitrat azotu tayin-  
 lerine uygulanmasını amaçladık.

### III- DENEYSEL KISIM

#### III- 1 Alet ve Deney Sistemi

Ölçümlerde dedektör olarak yayım modunda çalıştırılan Pye-Unicam Sp 90 A atomik soğurma spektrofotometresi ve sinyal kaydı için Varian-G-2500 kaydedici kullanıldı. Spektrofotometre silika prizma monokromatörlü olup, 400 nm'deki spektral band genişliği 0,1 mm slit için 3,2 nm'dir. Çalışmalar sırasında kazanç(gain) 7'ye ve yarık(slit) 1,4 mm'ye ayarlandı.

Kaydedicinin tüm skalayı sapma süresi 0,5 s olup sinyal şiddetine göre 10-50 mV arası skalalar kullanılmıştır.

Ölçümler geniş slit ile görünür bölgede yapıldığından gün ışığının dedektörde oluşturabileceği sinyali önlemek için, dedektöre gün ışığı düşüren aralıklar siyah bez ile kapatılmıştır.

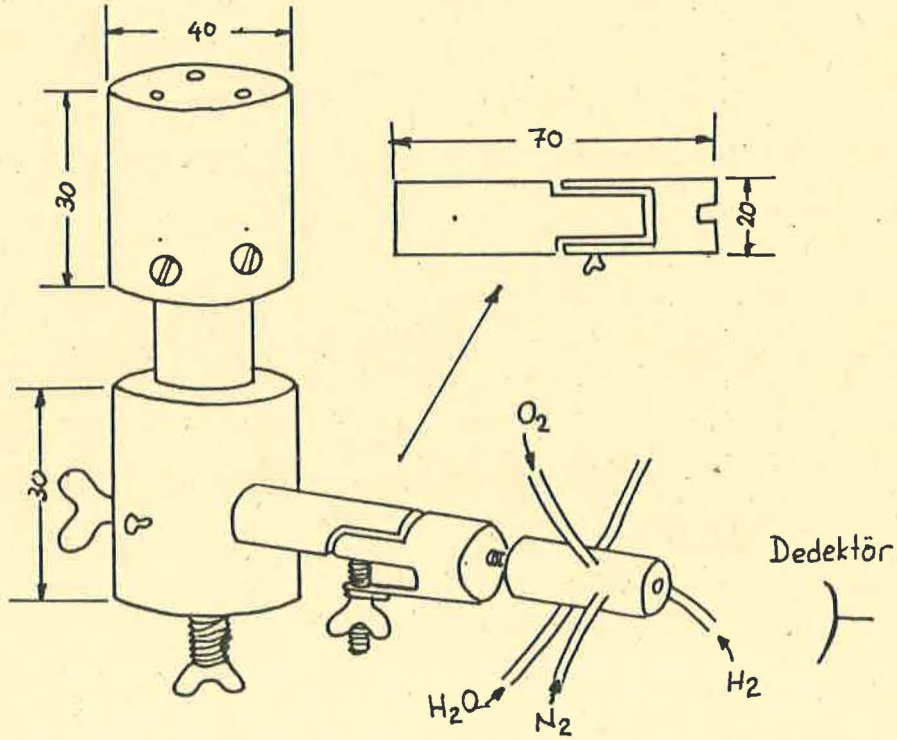
#### III.1.1. Oyuk ve Oyuk Desteği

Oyuk desteği Şekil 5 de görüldüğü gibi oyucu dedektörle aynı doğrultuya getirebilecek şekilde yapılmış olup; spektrofotometrenin üst kapasına monte edilmiş durumdadır. Oyuk desteği dikey ve yatay yönlerde hareket ettirilerek en iyi sinyal alabilecek duruma getirilir.

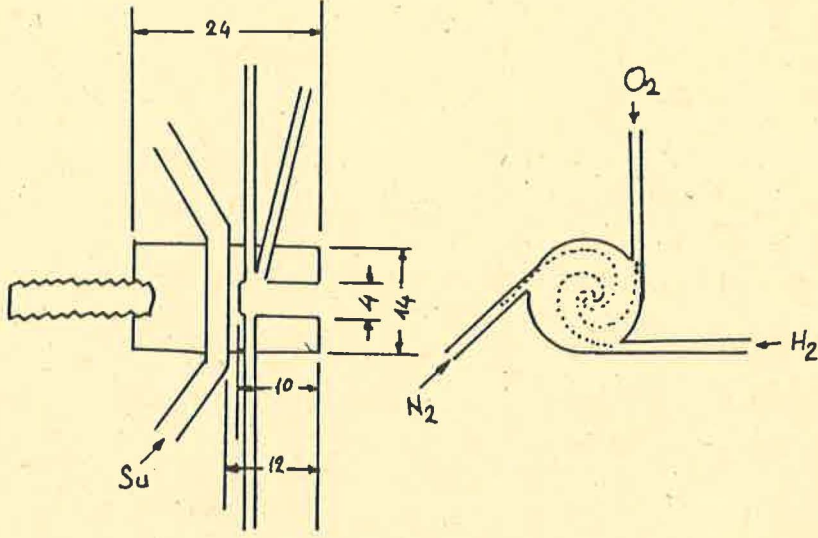
Şekil 6 da görülen oyuk, 14 mm çap ve 45 mm boyunda paslanmaz çelik bir çubuğun ucuna 4mm çapında ve 10 mm derinliğinde bir oyuk açılarak yapılmıştır. Bu oyuca, oyuk bitiminden 1-2 mm önce ve oyuk yüzeyi ile teğet olacak şekilde ikisi 0,3 mm ve biride 0,8 mm iç çapında olan üç

çelik boru sokuldu. Borular, oyuga giren ucu oyugun 1 mm gerisinde olacak şekilde, dışarıdan gümüş kaynağı ile sabitleştirildi. Oyugun 3 mm gerisinden, soğutma suyu borusu için 6 mm çapında bir delik açıldı ve içinden bakır soğutma su borusu geçirildi.

Oyuk, çalışma süresince sabit kalacak şekilde oyuk desteğine yerleştirildi.



Şekil- 5 : Oyuk Desteği (Boyutlar mm cinsindedir).



Şekil 6 :Kullanılan oyuk (Boyutlar mm cinsindedir).

### III- 1.2 Uçuculaştırma Sistemi

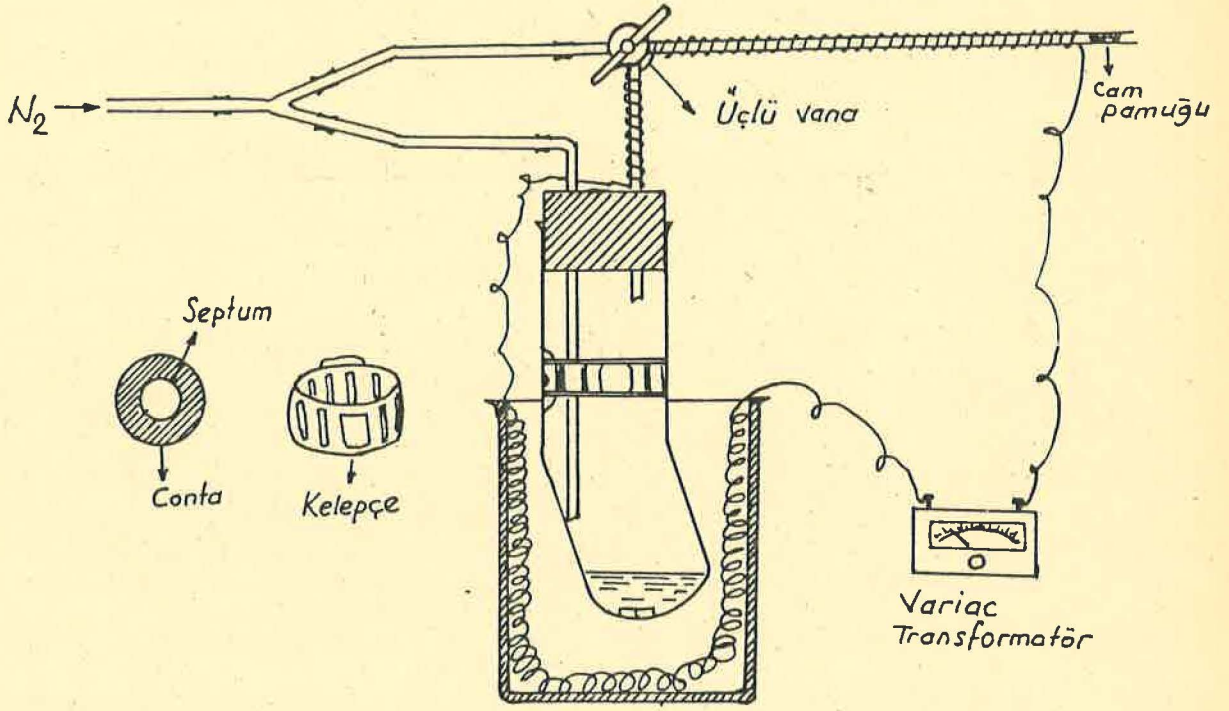
Çalışmalarda Şekil 7' de görülen uçuculaştırma sistemi kullanıldı. Tepkime kabı olarak 55 mm boyunda ve 17 mm dış çapında cam bir tüp alındı ve bu tüpe kapalı ucundan 32 mm uzaklıkta, 2 mm çapında enjeksiyon deliği açıldı. Enjeksiyonu tüpün dibine kadar yapabilmek için; tüp, deliğin 10 mm altından, karşı yöne doğru  $25^{\circ}\text{C}$  eğik yapıldı. Tüpün ağzı mantar kaymasını önlemek için buzlandırıldı. Enjeksiyon deliği, klingirit bir conta içine yerleştirilmiş 10 mm çapında ve 2 mm kalınlığında silikon bir septum ile kapatıldı. Septum delikli bir kelepçe ile sıkıldı. Tüpün ağız kısmı iki delikli silikon lastik bir tıpa ile kapatıldı.

Bu deliklerden birine taşıyıcı gazın girmesi, diğerinden taşıyıcı gazın tepkime ürünleri ile birlikte çıkması .

için 2 mm iç çapında Teflon borular takıldı. Taşıyıcı gaz giriş borusu tepkime kabının kapalı ucuna 20-22 mm, çıkış borusu ise mantar iç yüzeyinden 5 mm dışarıda olacak şekilde ayarlandı. Taşıyıcı gaz çıkış borusu 50 mm sonra üçlü Teflon vana sistemi ile birleştirildi. Üçlü vana sistemin-den oyuğa kadar olan yaklaşık 50 cm uzaklık içinde Teflon boru kullanıldı. Teflon borunun oyuğa yakın tarafının içine taşıyıcı gaz ve ürünlerinin oyuğa düzenli ulaşması için cam pamuğu kondu. Tüm bağlantılar gaz sızmayacak şekilde yapıldı. Gerekli olan yerlerde Teflon bant kullanıldı ve bakır tellerle sıkılarak gaz kaçağı olmamasına özen gösterildi. Tepkime kabından oyuğa kadar olan Teflon boru üzerine asbest boru içinden geçirilmiş nikel-krom direnç teli sarılarak ısıtma yapıldı. Isıtıcı borunun diğer ucu tepkime kabının gireceği ölçüde cam bir kap içine örgü şeklinde sarılarak tepkime kabının da ısıtılması sağlanmış oldu. Isıtıcı telden geçen akım, Variac transformotör ile kontrol edilerek borular 80-90°C ye ısıtıldı.

Örnek çözeltilerinin enjeksiyonunda 1 ml hacimli, paslanmaz çelik iğneli cam bir şırınga kullanıldı.

Oksijen ve azot gaz hızları iğneli vanalar ve bilyalı flowmetreler ile, hidrojen gaz hızı ise civalı U-borusu tipi bir manometre ile kontrol edildi.



Şekil 7 : Uçuculaştırma Sistemi.

### III-2 Reaktifler

Çalışmalarda analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı.

1000 mg/l azot içerecek şekilde standart stok  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  çözeltileri hazırlamak amacı ile analitik reaktif kalitedeki Merck  $\text{NH}_4\text{Cl}$  den 0,3821 g,  $\text{NaNO}_2$ ' den 0,4926 g ve  $\text{NaNO}_3$  dan 0,6068 g alınarak damıtık suda çözüldü ve hacim damıtık su ile 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözeltiler her hafta yeniden hazırlandı.

Çalışma standartları ve 1 M KI çözeltisi hergün taze hazırlandı.

Ayrıca analitik reaktif kalitede Merck NaOH ve KOH pelet-

leri kullanıldı.

Kullanılan damıtık su, reçineden geçirildikten sonra buharlaştırılıp, yoğunlaştırılarak elde edildi.

### III-3 Denemeler ve Bulgular

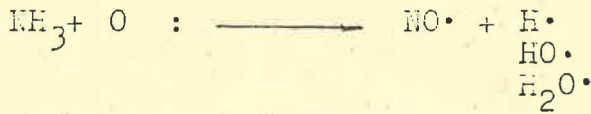
Denemelerde Şekil 7 de görülen uçuculaştırma sistemi kullanıldı.

#### III-3.1 Amonyum Azotu Tayini

Uçuculaştırma sisteminin tepkime kabına üç adet ( $\approx 0,5g$ ) sodyum hidroksit peleti koyduktan sonra tepkime kabı sisteme bağlanır. Üçlü vana çevrilerek sistemdeki hava 15-20 saniye süreyle azot geçirilerek kovulur. Üçlü vana, azot gazı tepkime kabına girmeden oyuğa gidecek şekilde çevrilir ve 0,2 ml amonyum çözeltisi enjekte edilir. İki dakika tepkime süresi sonunda oluşan amonyak, üçlü vananın tepkime kabı yönüne çevrilmesiyle, azot gazı tarafından oyuğa taşınır. Oluşan yayımın şiddeti 640 nm de pik boyu ile ölçüldü.

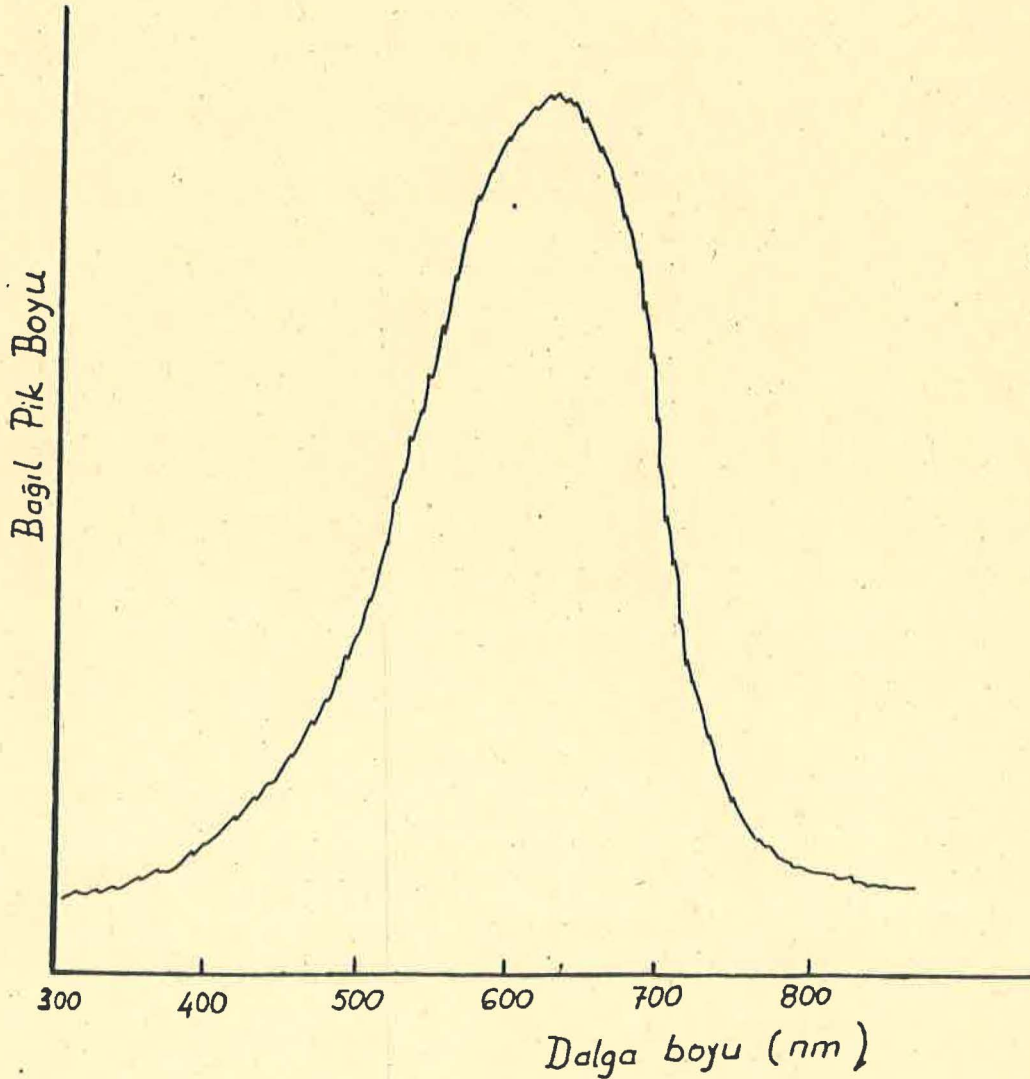
#### III-3.2 Azot Bileşiklerinin Yayımı

$NH_3$  Hidrojen alevinde,



tepkimesi ile oluşan NO-O sürekli yayımı olduğu sanılan beyaz bir yayım<sup>46</sup> vermektedir. MECA-Oksi oyuğu ile yapılan çalışmalarda da amonyak , NO-O sürekli yayımına yorumlanan bir yayım spektrumu vermiştir<sup>24</sup>. Yaptığımız çalışmanın koşullarında amonyakın spektrumu alındığında, 640 nm dalga boyunda maksimum

şiddette bir pik elde edilmiş (Şekil 8) ve bu dalga boyunda çalışılmıştır. Spektrum almak için; çalışma koşullarında, tepkime kabına derişik amonyak çözeltisi kondu. Amonyak gazı tepkime kabından geçen azot gazı ile sürekli olarak oyuğa taşınarak sürekli bir yayım elde edildi ve bu anda belirli bir hız da dalga boyu taranarak spektrum alındı. Elde edilen yayımın spektrumu MECA-oksi oyuğunda elde edilen yayımın spektrumuna benzediği için yayım yapan taneciklerinde aynı olduğu sanılmaktadır.



Şekil 8 : Amonyaga ait spektrum.

### III.3.3 Gaz Hızlarının Optimizasyonu

Alev gaz hızları; alevin şeklini, hacmini, bileşimini, sıcaklığını ve maddenin oyukta kalma süresini etkilemektedir. Yayım şiddeti de bu değişimler sonunda değişmektedir.

Kararlı ve şiddetli bir sinyal elde etmek için oyuk içinde oluşturulan mavimsi beyaz alevin oyuk dışına taşmamasına ve oyuk içinde girdap oluşturacak şekilde olmasına dikkat etmelidir.

NaOH peletleri üzerine  $NH_4^+$  çözeltileri enjekte ederek yapılan amonyum tayinlerinde, sabit azot hızında (N=77 ml/dak) hidrojen ve oksijen gazı hızlarının sinyallere etkisi Çizelge 1 ve Şekil 9 da verilmiştir.

Çizelge-1 :  $NH_4^+$  azotu (100 mg/l) yayım şiddetinin oksijen ve hidrojen gaz hızları ile değişimi.

Azot hızı : 77 ml/dak.

Azot hızı : 77 ml/dak.

Oksijen : 65 ml/dak.

Oksijen : 55 ml/dak.

Hidrojen (ml/dak)	Yayım Şiddeti (mV)		Hidrojen (ml/dak)	Yayım Şiddeti (mV)	
	Zemin	Amonyum		Zemin	Amonyum
145	5,6	7,3	135	6,8	7,2
135	5,0	8,6	125	6,2	8,5
125	4,5	8,8	115	4,4	9,0
115	3,8	6,7	105	3,6	9,1
105	2,7	5,0	95	2,3	7,1
			85	1,5	6,1

Azot hızı : 77 ml/dak.

Azot hızı : 77 ml/dak.

Oksijen : 45 ml/dak.

Oksijen : 30 ml/dak.

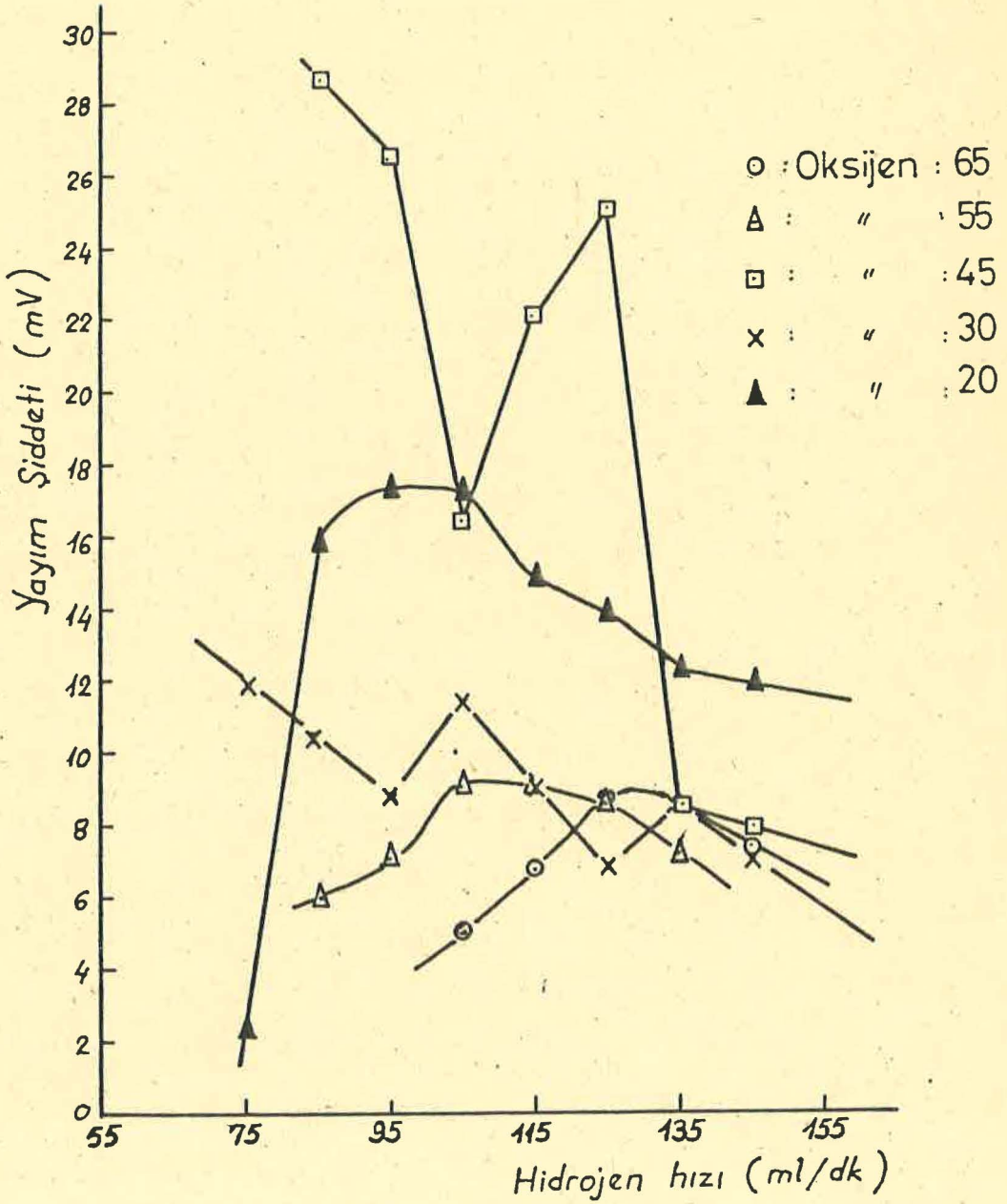
Hidrojen (ml/dak)	Yayım Şiddeti(mV)	
	Zemin	Amonyum
145	3,7	7,9
135	5,2	8,5
125	6,7	25,0
115	7,1	22,1
105	6,9	16,4
95	5,8	26,6
85	4,6	28,7

Hidrojen (ml/dak)	Yayım Şiddeti(mV)	
	Zemin	Amonyum
145	2,3	7,0
135	2,0	8,4
125	1,8	6,8
115	1,4	9,0
105	2,7	11,5
95	2,9	8,8
85	4,2	10,4
75	2,5	12,0

Azot hızı : 77 ml/dak.

Oksijen : 20 ml/dak.

Hidrojen (ml/dak)	Yayım Şiddeti(mV)	
	Zemin	Amonyum
145	2,3	12,0
135	2,2	12,4
125	2,0	13,9
115	1,5	14,8
105	1,3	17,2
95	1,0	17,3
85	2,1	15,8
75	2,5	10,6



Şekil 9 :  $\text{NH}_4^+$  -azotu (100 mg/l) yayım şiddetinin Oksijen ve Hidrojen gaz hızları ile değişimi.

Şekil 9 ve Çizelge 1 de görüldüğü gibi 95-105 ml/dak. hidrojen ve 20 ml/dak. oksijen ile oluşan alevde zemin yayımı düşük olup hidrojen hızı değişimden az etkilenmektedir. Ancak bu koşullarda oluşan alev, deney anında üçlü vananın açılıp kapanması sırasında sık sık söndüğü için kullanılamamıştır. Bunun yerine; sönmeyen yayım şiddeti oldukça yüksek ve daha az kararlı olarak gözlenen oksijen 45 ml/dak , hidrojen 115-125 ml/dak. arasında gaz hızları seçildi. Bundan sonraki çalışmalarda da bu gaz hızları kullanıldı.

Analizlenecek çözelti hacminin, yayım şiddeti üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaç için, 0,5 g NaOH üzerine farklı hacimlerde örnek enjekte edilmiştir. 0,2 ml den büyük çözelti hacimleri amonyakın suda çözünmesi nedeniyle kısa ve yaygın pikler oluşmasına neden olmuştur. Daha küçük hacimlerin enjeksiyonunda taşıyıcı gaz giriş borusunun çözelti ile temas etmediği gözlenmiştir. NaOH miktarı 0,5 g dan fazla alındığında analiz sonunda tepkime kabında katı NaOH kaldığı, daha az alınması halinde' de beklenenden az  $NH_3$  yayımı olduğu gözlenmiştir. Bu nedenlerle deneylerde 0,5 g (3 pelet) NaOH ve 0,2 ml örnek hacmi kullanıldı. Bu koşullarda pik taban genişliği 90 saniyedir.

Klasik MECA ile daha önce yapılan çalışmalarda girişimler incelenmiştir<sup>24</sup>. Buna göre; Co(II), Cd(II), Cr(III), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II), Hg(II), Fe(II), Fe(III), Ag(I),  $SO_4^{2-}$  ,  $NO_3^-$  ve Ürenin dokuz kat ( mevcut amonyumun) aşırısının bile bir etki yapmadığı belirtilmiştir. Ürenin bir etki yapacağı düşünülse de aşırı NaOH ile 75 dakikada ancak %17 sinin hidroliz olduğu belirtilmiş, 2 dak. gibi kısa bir sürede önemli bir etki yapmadığı saptanmıştır.

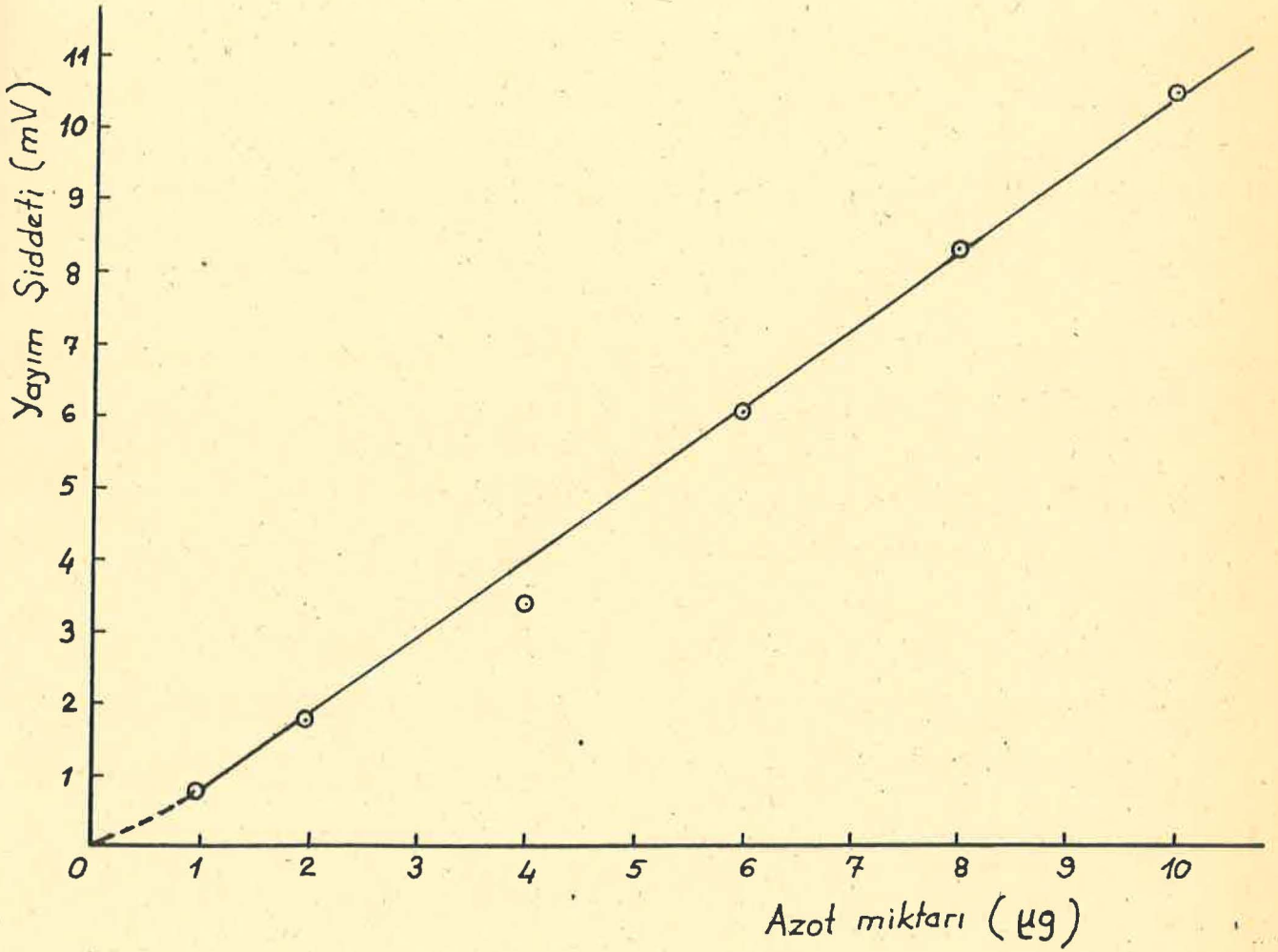
III-3.4 Amonyum Azotu Tayini İçin Kalibrasyon Grafiği

Kalibrasyon grafiğini elde etmek için stok  $\text{NH}_4^+$  çözeltisi kullanarak 5-50  $\mu\text{g/ml}$   $\text{NH}_4^+$  azotu içerecek şekilde çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerden 0,2' şer ml enjekte edilerek yayım şiddetleri ölçüldü. Ölçümler sırasında Variac transformator ile voltajı ayarlanarak tepkime kabı ve taşıyıcı gaz çıkış borusu 80-90°C'ye ısıtıldı (Tepkimeyi hızlandırmak ve taşıyıcı gaz borularında suyun yoğunlaşmasını önlemek için). İki dakika tepkime süresi sonunda oluşan  $\text{NH}_3$  gazı oyuğa taşındı ve oluşan yayım şiddeti pik boyu ile ölçüldü. Sonuçlar iki ölçümün ortalamasıdır.

Elde edilen yayım şiddetleri Çizelge 2 ve kalibrasyon grafiği Şekil 10 da görülmektedir. Çalışma grafiği 1-10  $\mu\text{g}$  amonyum azotu için doğrusaldır.

Çizelge 2 : Bazı  $\text{NH}_4^+$  -azotu derişimleri için elde edilen yayım şiddetleri.

Amonyum-Azotu ( $\mu\text{g}$ )	Yayım Şiddeti (mV)
0,0	0.0
1.0	0.7
2.0	1.7
4.0	3.3
6.0	6.0
8.0	8.3
10.0	10.4
20.0	20.3



Şekil 10 : Amonyum azotu için kalibrasyon grafiği.

Standart sapmanın tayini için; 4 µg ve 8 µg  $\text{NH}_4^+$ -azotu içeren iki ayrı standart çözelti ile ard arda yedişer deneme yapılarak yayım şiddetleri ölçüldü. Pik boyu ölçümleriyle standart sapma 8 µg azot için %4,9 ve 4 µg  $\text{NH}_4^+$ -azotu içeren standart çözelti için % 5,9 olarak bulundu.

Bu yöntemle yapılan amonyum tayininde belirtme sınırı (zemin salınımının iki katı sinyal veren madde miktarı ) 0,3 µg amonyum azotu olarak bulundu.

NaOH peletleri kullanılarak yapılan denemelerde arada parazit olayları gözlenmiştir. Bunun, oyuğa kadar taşınabile-

cek sodyum zerrelere ileri gelebileceği düşünöldü. Bunun için NaOH yerine aynı deneyleri KOH ile yaptık ancak piklerin genişlemesi ve belirtme sınırının daha yüksek olması nedeniyle NaOH tercih edildi. Oyuktan hemen önce taşıyıcı gazın geçtiği Teflon borunun  $\cong$  4-5 cm lik bölümüne cam yünü doldurulduğunda NaOH'din aleve taşınmasının engellendiği gözlenmiştir.

### III-3.5 Nitrit Azotu Tayini

Nitrit-azotu tayini için aşağıdaki temel teptimedenden yararlanılmıştır.



İyodür indirgeme yöntemi olarak bilinen bu tepkime sonunda oluşan NO gazı, azot gazı ile "Alev içeren Oyuğa" taşındığında beyaz bir yayım elde edilir. Bu yayımın şiddeti  $\text{NH}_4^+$  da olduğu gibi 640 nm dalga boyunda ölçülerek tayin yapılır.

III-3.5.1 İşlem: Eşit hacimde 1 M KI ve 1 M HCl karıştırılır (Her üç saatte bir taze hazırlanır). Bu karışımdan tepkime kabına 0,5 ml alınır. Tepkime kabına küçük bir manyetik bar konur. Sistem kapatılır. Bu arada sistem Variac transformator yardımıyla 80-90°C arasında ısıtılmaktadır. 15-20 saniye süreyle ortamda bulunan hava, azot akımı ile kovulur. Üçlü vana yardımıyla azot tepkime kabına girmeden oyuğa gönderilir. Daha sonra nitrit standardında 0,5 ml enjekte edilir. 1 dak.'lık tepkime süresi kadar beklenir, üçlü vananın tepkime kabı yönü açılarak oluşan NO gazı oyuğa taşınır ve yayım şiddeti pik boyu olarak ölçülür. Kullanılan sistem Şekil 7 deki gibidir.

### III-3.5.2 Bulgular

Tepkime süresi ile analizlenecek örnek ve indirgen karışım (KI+HCl) hacminin yayım şiddeti üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar Çizelge 3 ve 4 de görülmektedir.

#### Çizelge 3 : Tepkime Sürelerinin Yayım Şiddetine Etkisi

Nitrit azotu : 1,0 µg  
İndirgen Çözelti hacmi : 0,5 ml  
Örnek hacmi : 0,5 ml

#### Tepkime Süresi(Dak.). Yayım Şiddeti (mV)

0.0	1.0 Pik kuyruk yapıyor
1.0	10.5
1.5	10.5
2.0	10.5
3.0	10.4

#### Çizelge 4 : Çözelti hacimlerinin yayım şiddetine etkisi

Nitrit azotu : 1.0 µg  
Tepkime süresi : 1.0 dak.

<u>İndirgen Karışım Hacmi (ml)</u>	<u>Örnek Hacmi (ml)</u>	<u>Yayım Şiddeti (mV)</u>
0,2	0,5	9,5 -3,5-4,7-7,8 Kararsız
0,5	0,5	10,2 -10,2
1,0	0,5	7,6 -8,0
0,5	0,2	7,8-9,5-9,1
0,5	0,5	10,2 - 10,1
0,5	1,0	7,0 -7,7

Çizelge 3 de görüldüğü gibi, kullandığımız sistemde nitritin indirgenmesibir dakikalık sürede tamamlanmıştır. İdeal indirgen karışım ve örnek hacminin ise, tekrarlanabilir ve en yüksek bağıl yayım şiddeti veren 0,5 ml'lik hacimler olduğu görülmektedir. Bundan sonraki çalışmamızda, bu değerler kullanıldı. Bu koşullarda pik taban genişliği 12-13 saniyedir.

Klasik MECA ile yapılan çalışmalarda<sup>42</sup> girişimler incelenmiş olup, Co(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II), SCN<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> ve Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>'ün iki kat aşırısının bir etki yapmadığı, ancak Cr(III), Fe(III) ve Cu(II) nin yayımı % 10 , MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> in %34, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> % 52 ve Ce(IV) 'ün de % 100 olarak yayım şiddetini azalttığı belirtilmektedir. Bu azalma nitritin nitrat'a yükseltgenmesinden ileri gelmektedir. Bunun dışında nitriti azota çeviren üre, sülfanik asit ve amonyum klorür gibi bileşikler de ortamda bulunmamalıdır. Ancak bu girişimler MECA ölçüm tekniği ile ilgili girişimler olmayıp, indirgenme tepkimesi öncesinde oluşan tepkimelerle ilgilidir, bu nedenle diğer tayin yöntemlerinde de gözlenecektir.

### III 3.6 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> Azotu Tayinine ait Kalibrasyon Grafiği

---

Stok NaNO<sub>2</sub> (1000 µg/ml NO<sub>2</sub><sup>-</sup> azotu) çözeltisi kullanılarak 0,5-60 µg/ml arası NO<sub>2</sub><sup>-</sup> azotu içeren standart çözeltiler hazırlandı. Deneye başlamadan önce gaz hızları optimal değerlerine ayarlandı. 10-15 dak. süreyle oyuk içindeki alevin kararlı hale gelmesi için beklendi ve Şekil 7 deki

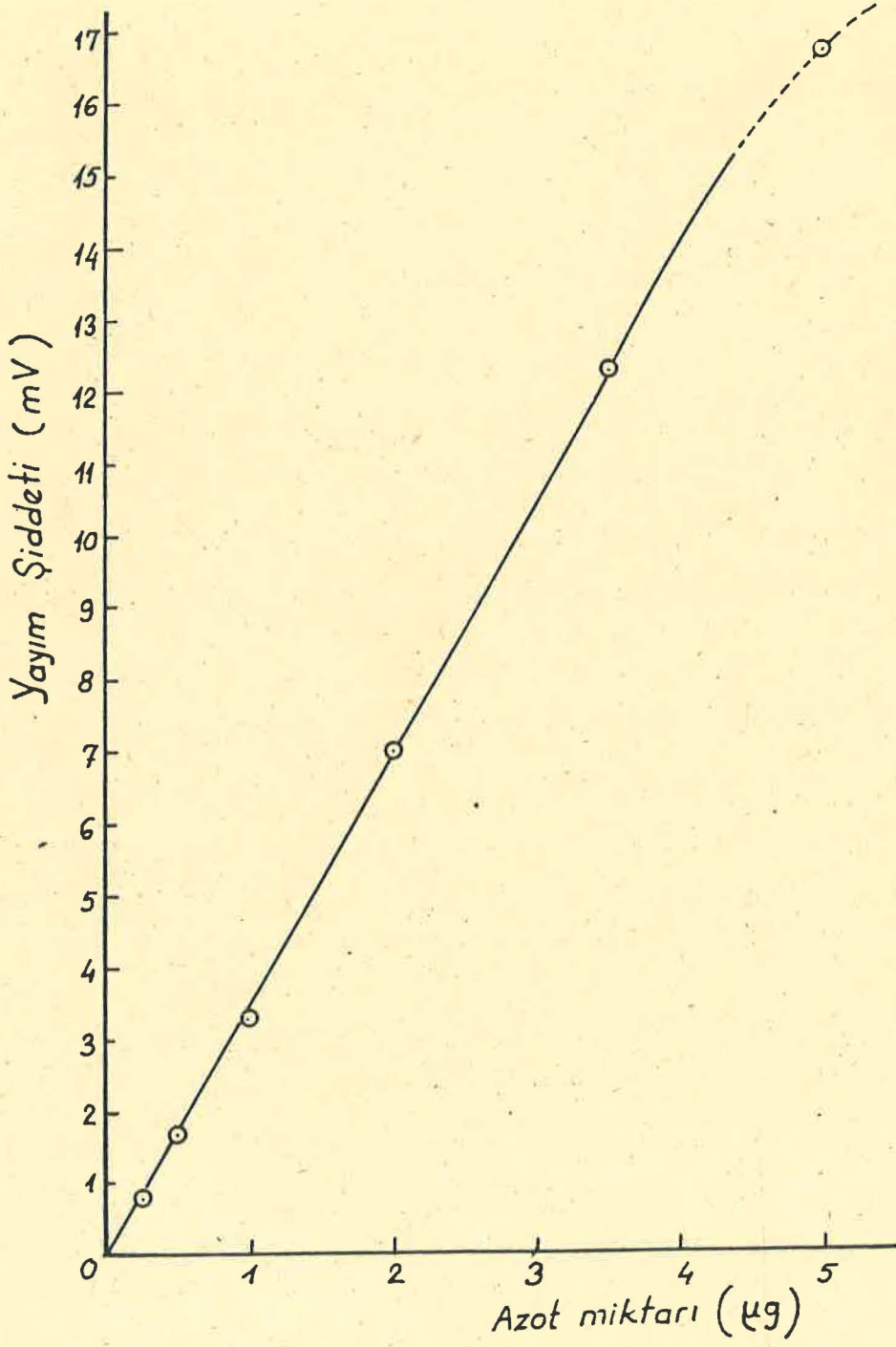
uçuculaştırma sistemi kullanarak daha önce anlatıldığı şekilde ölçümler yapıldı. Elde edilen veriler (en az iki deneyin ortalamasıdır) Çizelge 5 ve buna ilişkin kalibrasyon grafiği Şekil 11 'de görülmektedir.

Çalışma grafiği 0-4,0  $\mu\text{g}$  nitrit azotu için doğrusaldır. Daha büyük derişimlerde doğrusallıktan sapma gözlenmektedir.

Çizelge 5 :  $\text{NO}_2^-$  azotu kalibrasyon grafiği için elde edilen yayım şiddetleri .

Nitrit-azotu Derişimi( $\mu\text{g}$ )	Yayım Şiddeti(mV)
0,00	0,0
0,25	0,8
0,50	1,7
1,00	3,3
2,00	7,0
3,50	12,3
5,00	16,7
10,00	28,3
30,00	36,0

2,5  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2^-$  -azotu içeren standart çözelti için ard arda yedi deneme yapılarak yayım şiddetleri ölçüldü ve pik boyu ölçümüyle bağıl standart sapma % 4,6 olarak bulundu. Belirtme sınırı (zemin salımının iki katı sinyal veren maddede miktarı ) 0,05  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2^-$ -azotu olarak saptandı.



Şekil 11 :  $\text{NO}_2^-$ -azotu kalibrasyon grafiği.

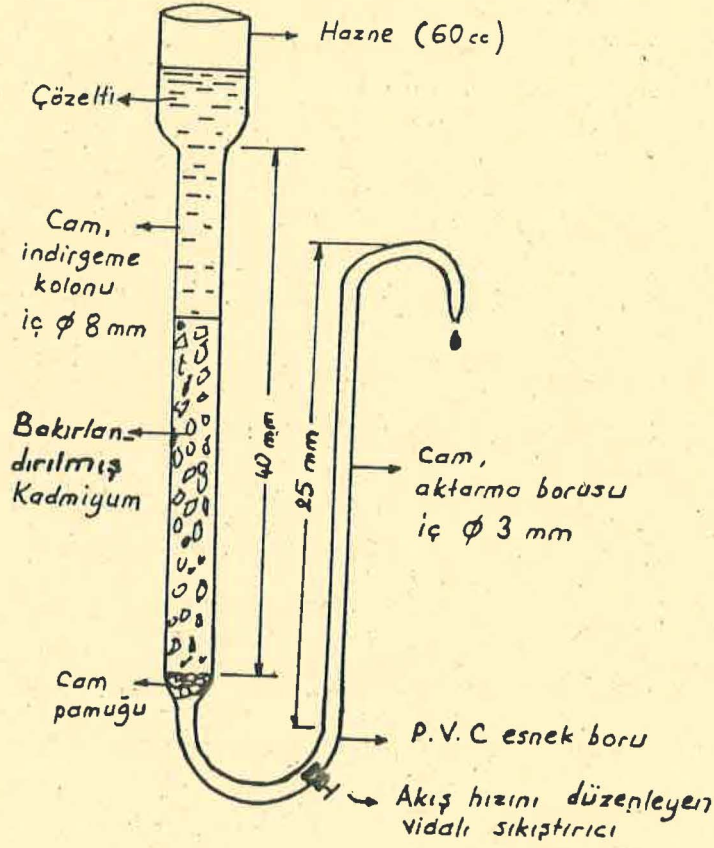
### III-3.7 Nitrat Azotu Tayini

MECA ile Nitrat azotu tayini yapabilmek için, azotun uçucu bir yapıya dönüştürülmesi gerekir. Bunun için nitrat'ın  $NH_3$  yada  $NO$  'e indirgenerek, alev içeren oyukta verdiği yayım şiddeti ölçülür.

Nitrat, Devarda alaşımı (%50 Cu, % 45 Al ve % 5 Zn) ile bazik ortamda amonyağa indirgendikten sonra klasik MECA ile tayin edilebilmiştir<sup>24</sup>. Devarda alaşımı ile nitratın indirgenmesi anında hidrojen gazıda çıkar, buda alevin zemin yayımını değiştirir. Ayrıca MECA ile amonyak ölçümü duyarlık bakımından düşük görülmektedir.

Biz yaptığımız çalışmalarda, nitratı MECA' nın daha duyar olduğu  $NO_2^-$  basamağına indirgeyip oluşan nitriti iyodür yöntemiyle  $NO$  'e dönüştürerek tayin yapmayı amaçladık.

Nitratı, nitrite indirgemek için değişik standart yöntemler vardır. Bunlar : 1- Hidrazin - $CuSO_4$  yöntemi<sup>44</sup>. Yaptığımız ön çalışmalarda nitrat'ın düşük derişimlerde 24 saatte ancak %50-60 verimle nitrite dönüştüğünü gözledik. Ayrıca yöntem çok zaman alıcı görüldüğü için tercih edilmemiştir. 2- Nitrat, Chow ve Johnston prosedürü vasıtasıyla nitrite indirgeyip iyodür yöntemi ile tayin edilebilir<sup>42</sup>. Burada indirgeyici reaktif olarak alkali çözeltide metalik çinko kullanılmıştır. Tepkimeyi katalizlemek için  $Mn(IV)$  kullanılır. Burada verimin % 84-90 olacağı bildirilmektedir<sup>42</sup>. 3- Kadmiyum kolonunda yapılan indirgeme<sup>45,46,47,48</sup>. Biz yaptığımız çalışmalarda nitrat'ı nitrite indirgemek için kadmiyum kolonunu seçtik. Şekil 12' de Nitrat indirgeme kolonu görülmektedir.



Şekil 12 : Nitrat İndirgeme Kolonu.

Bakırlandırılmış kadmiyum kolonunu hazırlamak için; 0,3 - 0,8 mm çapında 40 - 60 g kadar kadmiyum tartılıp bir erlene alınır. Bunun üzerine örtülünceye kadar 2M HCl ilave edilir ve birkaç dakika karıştırılır. Çözelti kısmı başka bir kaba aktarılır ve erlenin içindeki kadmiyum ortamda klorür kalmayınca kadar su ile yıkanır. Kadmiyum granülleri üzerine (1 g kadmiyum için 2,5 ml olacak şekilde)  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi (20 g/l) ilave edilir. 1 dak. döndürülerek karıştırılır. Çözelti kısmı başka bir kaba alınır ve bakır-

landirilmis kadmiyum derhal su ile yikanir. Her yıkamada kadmiyum üzerinin su ile örtülmesine dikkat edilir. Yıkama işlemine, yıkama suyunda bakır kalmayincaya kadar devam edilir. Bakırlandırılmış kadmiyumun konacağı cam kolonun altına cam pamuğundan bir tapa konur ve cam kolon su ile doldurulur. Bundan sonra, bakırlandırılmış kadmiyum hava ile en az düzeyde temas edecek şekilde cam kolona aktarılır. Bakırlandırılmış kadmiyumun kolondaki yüksekliği 15-20 cm olmalıdır. Kolondaki sıvı seviyesinin kadmiyumun üst yüzeyinden aşağı düşmemesine dikkat etmelidir. İndirgenecek çözeltinin 8 mm çaplı bu kolondan dakikada 6 ml yi geçmeyecek bir hızda akıtılması sağlanır.

Kolon verimi her gün kontrol edilmelidir. Verim % 95'in altına düşünce kolon **rejenere** (yeniden kullanılır hale getirilme ) edilmelidir. Bunun için; 100 ml suya 5 ml EDTA çözeltisi (33,5 g/l) ve 2 ml 0,1 M HCl çözeltisi ilave edilerek hazırlanan karışımın yaklaşık 10 ml/dak. akış hızında kolondan geçirilmesi gerekir. Daha sonra 0,1 M HCl ve su ile ortamda klorür kalıncaya kadar yikanır. Bu şekilde rejenere edilen kolon hala yeterli etkinlik göstermiyorsa **kadmiyum granülleri yeniden bakırlandırılarak işlemler tekrarlanır.**

### III- 3.8 Çözelti pH'nın $\text{NO}_3^-$ 'ın İndirgeme Verimine Etkisi

Bakırlanmış kadmiyum kolonunun indirgeme veriminin pH'a bağımlılığı incelendi. 10  $\mu\text{g/ml}$   $\text{NO}_3^-$  -azotu içeren değişik pH' larda, borik asit /boraks tamponu kolona tatbik edildi, elde edilen veriler Çizelge 6 da görülmektedir.

Çizelge 6 : Nitratın kolonda indirgenme veriminin pH'a bağımlılığı.

pH	Yayım Şiddeti(mV)
5,3	17,7
6,0	18,1
7,0	18,1
8,0	17,3
9,0	17,1
9,6	17,9

Çizelgeden görüldüğü gibi indirgeme verimi pH'la çok az değişmekte olup pH= 7 civarında en yüksek verim elde edilmektedir. Bu nedenle, indirgeme anında çözelti pH'nın 7 civarında olmasına dikkat edildi.

Nitrite indirgenen, nitrat azotunun tayini için nitrit tayininde olduğu gibi çalışıldı.

### III-3.9 Nitrat-azotu tayinine ilişkin kalibrasyon grafiği

İşlem: Stok  $\text{NaNO}_3$  (1000  $\mu\text{g/ml}$   $\text{NO}_3^-$  - azotu) çözeltisi kullanarak 0,5-10,0  $\mu\text{g/ml}$  arasında,  $\text{NO}_3^-$  azotu içeren 50 ml standart çözeltiler hazırlandı. Daha önce anlatıldığı şekilde hazırlanan kadmiyum indirgeme kolonuna bu standartlar seyreltik olandan başlanarak tatbik edildi. Kolondan ilk önce gelen 15 ml'lik kısım seyrelmelerden gelebilecek hataları ortadan kaldırmak için atıldı, kolondan daha sonra gelen çözelti toplandı. Bu şekilde indirgenen standartlar,  $\text{NO}_2^-$  -azotu tayini için kullandığımız iyodür indirgeme yöntemi ile  $\text{NO}'$  e dönüştürülerek, alev içeren oyukta verdiği bağıl yayım şiddeti,

pik boyu olarak ölçüldü. Burada,  $\text{NO}_2^-$ -azotu tayini için kullanılan çalışma koşulları aynen uygulandı. Çizelge 7 de standart  $\text{NO}_2^-$  ve indirgenmiş  $\text{NO}_3^-$ - azotu çözeltileri için ölçülen yayım şiddetleri ve nitratın, nitrite indirgenme verimi görülmektedir.

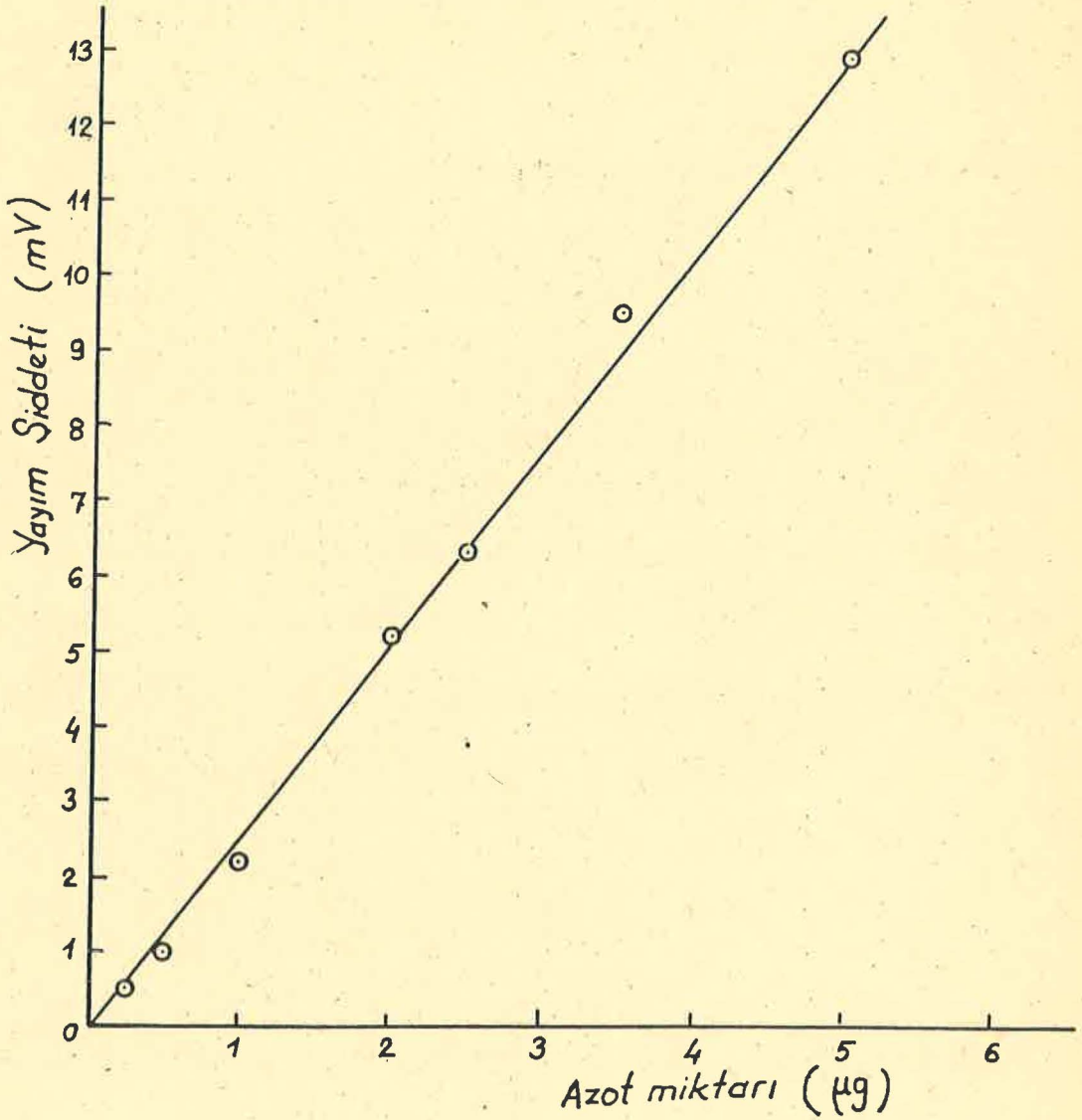
Nitratın nitrite kadmiyum kolon yöntemi ile indirgenme verimini bulmak için aynı derişimde azot içeren nitrit ve nitrat çözeltileri hazırlandı. Nitrat çözeltilerinin indirgendikten sonra ölçülen yayım şiddetleri, aynı derişimdeki nitrit çözeltilerinin verdiği yayım şiddetlerine oranlandı. Çizelge 7 de görüldüğü gibi verim % 95-100 arasında olup yüksektir.

$\text{NO}_3^-$  için kalibrasyon grafiğı, 0-5,0  $\mu\text{g}$  nitrat azotu için doğrusaldır. Üst sınır  $\text{NO}_2^-$  tayini için verilenden daha yüksektir. Bunun nedeni, bu çalışma yapıldığı sırada deney koşullarının istenildiğı gibi tam ayarlanamaması sonucu yayım şiddetlerinin daha düşük olması ve öz soğurmanın daha yüksek derişimlerde başlaması olabilir.

Çizelge 7 :  $\text{NO}_3^-$ - azotu derişimine göre yayım şiddetlerinin değerleri ve bakırlandırılmış kadmiyum kolonunun nitrattı indirgeme verimi değerleri.

Azot miktarı ( $\mu\text{g}$ )	Yayım Şiddetleri (mV)		% İndirgeme Verimi
	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	
0,00	0,0	0,0	--
0,25	0,5	0,5	100
0,50	1,0	1,05	95
1,00	2,2	2,3	96
2,00	5,2	5,4	96
2,50	6,3	6,5	97
3,50	9,5	9,6	99
5,00	12,9	13,4	96

2,5  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_3^-$  azotu içeren çözelti için ard arda sekiz deneme yapılarak yayım şiddetleri ölçüldü ve pik boyu ölçümüyle standart sapma % 3,9 olarak bulundu. Belirtme sınırı 0,05  $\mu\text{g}$   $\text{NO}_3^-$  azotudur.



Şekil 13 :  $\text{NO}_3^-$  - azotu için kullanılan kalibrasyon grafiği.

#### IV UYGULAMALAR

Et Ürünü, İçme Suları ve Endüstriyel Anorganik Bir Karışımda Yapılan Nitrit ve Nitrat Azotu Tayini:

Bu çalışmada amaç, geliştirilen bu yöntemin kimi örnek-lere uygulanabilirliğini araştırmaktır. Bunun için İzmir'in

değişik semtlerinde kullanılan sularla, Gıda Fakültesinin pilot tesislerinde hazırlanan ve piyasaya sürülen sucuk örnekleri ve ticari olarak kullanılan endüstriyel bir karışım kullanıldı.

Bilindiği gibi et ve mamüllerinin bakteriyolojik bozunmalarını önlemek için, sodyum ve potasyum nitrit ve nitratlar çok kullanılmaktadır. Nitrit ve nitratlar ortamda genellikle birlikte bulunur. Zira, bakteriler tarafından nitratlar, nitrite çevrilirler. Birçok toksikolojik çalışma nitrit ve nitratların sınırlı kullanılmaları gerektiğini ortaya koymuştur. Dünya Sağlık teşkilatına göre bu sınır değerler et mamüllerinde nitrit için, 50 mg/kg, nitrat için 200 mg/kg olarak verilmektedir. Türk gıda mevzuatına göre bu değerler nitrit için; 125 mg/kg, nitrat için 500 mg/kg olarak belirtilmiştir. MECA yöntemi tüm bu derişimlerin tayinlerine uygulanabilir.

Sulardaki nitrat ve nitrit'in asıl kaynağını organik maddeler, azotlu gübreler ve tabiattaki bazı mineraller teşkil etmektedir. Məskun yerlerde bulunan sulardaki nitrat ve nitrit'in çoğunlukla artık organik maddelerden geldiği bilinmektedir. Nitekim bu iyonların yüksek miktarda bulunması suların kirlenmiş olduğuna işaret sayılmaktadır. Amonyak ve benzerleri bakteriler tarafından nitrit ve nitrat'a yükseltgenirken, nitrat da gene bakteriler tarafından nitrite indirgenebilmektedir.

İçme sularında nitrit ve amonyumun bulunması istenmez. Dünya sağlık teşkilatına göre 10 mg/l'ye kadar nitrat azotu içeren sular tehlikeli sayılmaktadır. Türk standartlarına göre

re bu değer 45 mg/ l nitrat azotuna çıkmaktadır. Bu derişim-  
ler MECA ile ölçülebilir derişimlerdir.

#### IV.1 rneklerin Analize Hazırlanması

##### IV.1.1 Sucuk rneklerinin Hazırlanması

Sucuk rneklerinin analize hazırlanması TS' na göre ya-  
pıldı<sup>47,48</sup>. Bunun için örnek, et kıyıcıda iyice kıyılır ve  
homojen bir karışım elde edilir. Bu karışımdan 0,001 g du-  
yarlılıkla 10 g deney rneği tartılır. Tartım bir erlene konur.  
zerine 5 ml doymuş boraks zltisi ve 75 ml sıcak su (70°C  
den az olmamalıdır) katılır ve su banyosunda belirli aralık-  
larla çalkalanarak 15 dak. ısıtılır. Daha sonra kendi hali-  
ne bırakılarak oda sıcaklığına kadar soğutulur. Proteinler  
ktrlp (asidik ortamda,  $K_4Fe(CN)_6$  ve  $Zn(CH_3COO)_2$  ile )  
kıvrımlı süzgeç kağıdından süzülür ve su ile 100 ml'ye ta-  
mamlanır. Nitrit-azotu tayini bu zltiden alınarak MECA  
ile yapıldı. Nitrat-azotu tayini ise bu zltinin kadmiyum  
kolonunda nitrit'e indirgenmesinden sonra MECA ile yapıldı.

##### IV.1.2 İçme Suyu rneklerinin Analiz'e Hazırlanması

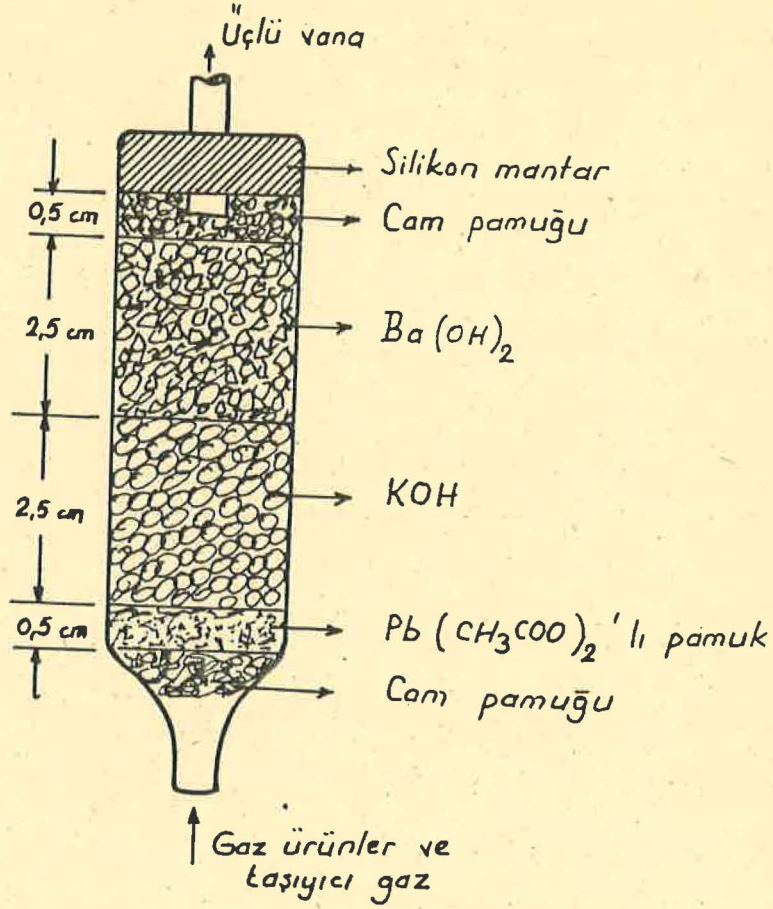
Doğal sularda nitrit ve nitrat azotu (Kadmiyum kolonun-  
da indirgendikten sonra) tayininde, nitrit ve nitratı tepkime  
kabında azotmonoksite dönüştürürken ortamın asidik olması ne-  
deniyle sularda bulunan karbonat da karbondioksite dönüşmekte  
ve azotmonoksitle birlikte oyuğa taşınarak yayım verdiği için  
girişim yapmaktadır. Bu girişimin önlenmesi karbonatın ya n-  
ceden ayrılması yada sisteme tepkime kabından sonra eklene-  
cek bir  $CO_2$  tuzadı ile oluşan  $CO_2$ 'in tutulması ile mümkün  
olacaktır. Biz alışmamızda her iki yolu da denedik ve olum-  
lu sonuç aldık.

İçme suyu örneklerindeki karbonat,  $BaCO_3$  şeklinde çöktürülerek ayrıldı. Çöktürme verimini artırmak için su örneklerinin pH'ı 0,1 M KOH ile 9-10 olacak şekilde ayarlandı. Yapılan işlem kısaca şu şekildedir. 25 ml su örneği üzerine, pH=9-10 olacak şekilde 0,1 M KOH (genellikle 3-4 damla yetmektedir) katıldı, üzerine 5 ml 0,1 M  $BaCl_2$  ilave edilerek karbonat,  $BaCO_3$  halinde çöktürüldü. Saf su ile 50 ml' ye (Seyrelme oranı 1/1 olacak şekilde) tamamlandı. Oluşan çökelek süzüldü ve bu su örneğinde nitrit-azotu daha önce anlatıldığı şekilde tayin edildi.

Nitrat-azotu tayini için karbonatı çöktürülerek ayrılan su örneği, kadmiyum kolonundan geçirilerek nitratlar nitrite indirgenmiştir. Bu indirgenen örnekte nitrit ve nitrat azotu toplamı tayin edildi.

Doğal sularda nitrit ve nitrat-azotu tayininde karbonat girişimini önlemek amacıyla ikinci bir yöntem olarak  $CO_2$  tuzluğu kullanıldı. Bunun için su örneğinde karbonat ön ayırması yapılmadı. Bunun yerine Şekil 14 de görülen tuzak tepkime kabından hemen sonra sisteme eklenerek kullanıldı.

Kirli sularda bulunabilecek sülfür'de çalışma koşullarında hidrojen sülfür haline geçebilir. Hidrojen sülfürün, kullanılan oyukta düşük derişimlerde (mg/l) sinyal vermesi beklenmektedir. Ancak kirli sularda bulunabilecek daha fazla sülfürün girişimini önlemek için oluşan hidrojen sülfürün tutulması gerekir. Bu amaçla karbondioksit tuzğunun ilk bölümüne kuşun asetatlı pamuk yerleştirilmiştir.



Şekil 14 : Karbondioksit tuzakı.

Çizelge 8 de görüldüğü gibi KOH,  $Ba(OH)_2$  ve  $Pb(CH_3COO)_2$  ile hazırlanan karbondioksit tuzakı kullanıldığında 0,01 M  $CO_3^{2-}$  dan belirli bir sinyal alınmamaktadır. Tuzak kullanılmadığında ise 0,01 M  $CO_3^{2-}$  dan elde edilen sinyal 5,23 mV dur. (0,01 M  $CO_3^{2-}$   $CaCO_3$  olarak alınırsa 100 Fransız sertliğine karşı gelir). Kullanılan tuzak, 0,05 M ve daha fazla  $CO_3^{2-}$  in sinyalini tamamen önleyememektedir.

Karbonat'ın tuzaklı sistemde nitrit sinyallerine etkisini incelemek için 0,25 -5,0  $\mu g$  nitrit azotunun sinyal şiddet-

leri karbonatsız ve 0,01 M  $\text{CO}_3^{2-}$  yanında ölçüldü. Çizelge 8. de verilen sonuçlardan görüldüğü gibi  $\text{CO}_3^{2-}$  yanında nitrit' den elde edilen sinyallerde istatikselsel olarak önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 8 :  $\text{CO}_2$  tuzağı bağlanmış sistemde 0,01 M  $\text{CO}_3^{2-}$  'ın nitritten elde edilen yayım şiddetlerine etkisi.

$\text{NO}_2^-$ -azotu miktarı(µg)	Yayım Şiddetleri (mV)		Geri kazanım %
	Karbonatsız ortamda	0,01 M Karbonat yanında	
0,25	1,6	1,5	94
1,00	7,2	7,3	101
2,00	14,6	14,8	101
3,50	23,3	23,5	101
5,00	28,0	28,3	101

#### IV.1.3 Endüstriyel Anorganik Karışım Örneğinin Analize Hazırlanması

Ana maddeleri  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ,  $\text{NaF}$  ve  $\text{SiO}_2$  olan karışımda nitrat azotu tayini yaptık.

Toz halindeki bu karışımdan 0,0001 g duyarlılıkla 1 g tartıldı. Bir erlene alınan bu örnek 1 M HCl ile 70-80°C sıcaklıkta çözüldü( $\text{SiO}_2$  çözünmeden kaldı). Çözelti aynı bir behere alındı ve KOH ile pH' ı 9,5-10 civarına ayarlandı. Bir süre beklendikten sonra çözelti süzüldü ve su ile 100 ml'e tamamlandı. Bu örnekten 5 ml alınıp 250 ml'e seyreltildi. Bu çözeltilerde, karbonatın  $\text{BaCO}_3$  şeklinde ayrılmasından sonra, kadmi-

yum kolonunda nitratı nitrite indirgeyerek nitrat azotu MECA ile tayin edildi. Örnekte bulunabilecek ve çözünme basamağında bozunmadan kalan nitrit azotu miktarı örnek kolondan geçirilmeden tayin edildi ve toplam azot miktarından çıkarıldı.

#### IV. 2 Örneklerde Bulgular

Gıda Fakültesinin pilot tesislerinde üretilen iki ayrı kod'lu sucuk örneğinin daha önce anlatıldığı şekilde yapılan ekstraksiyonu ile elde edilen çözeltide, indirgenmeden önce nitrit, indirgendikten sonra nitrat azotu normal grafik kullanılarak MECA yöntemi ile tayin edildi.

Çözelti bileşiminin sonuçlara etkisini kontrol için standart katma ile geri kazanımlar hesaplandı. Bu amaçla 10g sucuk örneği üzerine, 1,25 ve 0,10 mg nitrit azotu olacak şekilde standart nitrit çözeltisi katıldı. Ekstraksiyondan sonra daha önce anlatıldığı şekilde ölçüm yapıldı ve geri kazanım hesaplandı. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 9 da görülmektedir.

Çizelge 9 : Sucuk örneklerinde nitritin geri kazanımları.  
Örnek 10,0 g.

Sucuk örneği	Normal grafik yöntemi ile örnekte bulunan nitrit azotu (mg)	Katılan nitrit azotu (mg)	Geri kazanılan nitrit azotu (mg)	Geri Kazanım %
T5 - M1	0,063	1,25	1,29	98
T5 - L5	0,026	0,10	0,12	95

MECA ile yapılan analiz sonucunda T5-M1 kodu ile gelen sucuk örneğinde 20,7 mg/kg, T5-L5 kodu ile gelen sucuk örneğinde ise 8,5 mg/kg oranında nitrit bulundu.

Nitrat tayini için ekstraksiyon ve indirgeme basamağı TS'na uygun şekilde standart yöntemle kadmiyum kolonunda yapıldı<sup>48</sup>. Kolondan alınan çözeltilerde MECA ile yapılan tayinde nitrit ve nitratın toplamı ölçüldü. Daha önce bulunan nitrit miktarı toplamdan çıkarılarak nitrat miktarı bulundu. T5-M1 kodlu örnekte 16,6 mg/kg, T5-L5 kodlu örnekte ise 10,6 mg/kg nitrat bulundu.

Daha sonra yapılan çalışmalarda sucukta MECA ile yapılan nitrit tayininde proteinlerin çöktürülmesinin zorunlu olmadığı gözlenmiştir. Protein çöktürerek T5-M1 kodlu sucuk örneğinde 20,7 mg/kg  $\text{NO}_2^-$  bulunmuştu; aynı örnekte çöktürmeden yapılan tayinde ise 19,8 mg/kg  $\text{NO}_2^-$  bulundu. Sonuçlar arasında % 4 gibi bir fark görülmektedir. Nitrat tayininde ise kolon veriminin düşmemesi için proteinlerin çöktürülmesi zorunludur.

İzmir'in değişik semtlerinden alınan çeşme suyu örneklerinde MECA ve Diazolandırma<sup>43,49</sup> (sülfanilik asit ve N-1-nitrosetilen diamin hidroklorür) ile spektrofotometrik olarak nitrit ve nitrat tayini yapıldı. Diazolandırma yöntemi renk şiddetine dayanmaktadır. İçme sularında bulunan klor renk artırıcı etki gösterdiğinden uzaklaştırılması gerekir. Bunun için  $\text{Na}_2\text{AsO}_2$  (1,83 g/l) çözeltisi kullanılır. Bu çözeltiden her 0,05 mg/l klor için 0,1 ml hesabı ile katılır.

Nitrit ve nitratın MECA ile yapılan tayin koşullarında klordan (25 mg/l sodyum hipoklorit kullanıldı) herhangi bir MECA yayımı gözlenmemiştir. Bu nedenle spektral girişimi önlemek için klor giderici kullanmaya gerek yoktur.

Her iki yöntemlede yapılan ölçümlerde yöntemlerin duyarlılık sınırları içinde içme suyu örneklerinde nitrite rastlanmadı.

Aynı su örneklerinde ölçülen nitrat azotu miktarları Çizelge 10 da görülmektedir.

Çizelge 10 : İzmir'in değişik semtlerinden alınan su örneklerinde bulunan  $\text{NO}_3^-$  azotu derişimleri.

Su örnekleri	MECA ile bulunan $\text{NO}_3^-$ -azotu (mg/l)	Standart yöntemle bulunan $\text{NO}_3^-$ -azotu(mg/l)
Bayraklı	1,40	1,30
Hatay	1,52	1,48
D-Blok	6,80	6,80
Işıkkent	5,20	5,20
Yeşildere	1,72	1,68

Çizelgeden görüldüğü gibi her iki yöntemlede bulunan sonuçlar uyum içindedir. Bu ise geliştirmeye çalıştığımız ve bu örneklerle uyguladığımız MECA yönteminin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Endüstriyel örnekte nitrat tayini; hem standart katma, hem de doğrudan kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak MECA ile yapıldı. Doğrudan kalibrasyon grafiğı kullanarak örnekte %3,76 nitrat ve standart katma yöntemi kullanarak % 3,59 nitrat bulundu. Bu iki değerin uyumlu olması örnek bileşiminin sonuçlara etki etmediğini göstermektedir.

## W GÖRÜŞ VE ÖNERİLER

MECA Oyuk İçinde Oluşturulan Alev Yöntemi kullanarak  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  azotu tayinleri oldukça hızlı ve duyar olarak yapıldı.

$\text{NH}_4^+$ -azotu tayininde elde edilen pikler genişleyerek kuyruk yapmakta ve duyarlığı düşürmektedir. Bunun nedeni, uçuculaştırma anında amonyağın tepkime kabı çeperlerinde yoğunlaşan su ve çözelti fazında kısmen çözünmesi olabilir. Özellikle tepkime kabı çeperlerinde suyun yoğunlaşması önlenirse duyarlık daha da arttırılabilir. Ayrıca düşük alev gaz hızlarında daha yüksek yayım şiddetleri elde edilmiş, ancak kullanılan oyukta alev sık sık söndüğü için bu koşullarda çalışılmamıştır. Tepkime kabından sonra dört yön vana kullanılırsa, oyuktaki alev taşıyıcı gaz basınç değişimlerinden daha az etkilenecek ve alev sönmeye önlenektir. Böylece duyarlık arttırılabileceği gibi, ölçümlerin standart sapması da düşürülebilir. Ayrıca gaz hızlarının daha iyi kontrol edilebilmesi halinde yöntemin tekrarlanabilirliği de artacaktır.

Kullanılan yöntemle sularda ve et ürünlerinde  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  tayininde bulunan sonuçlar, standart yöntemle bulunanlarla uyum içinde olup yöntemin hızlı ve ekonomik oluşu bir üstünlüktür.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  ve  $\text{NO}_3^-$  tayininde MECA , diğer alev yöntemlerine göre daha duyar görünmektedir. Ayrıca diğer spektrofotometrik yöntemlerden farklı olarak MECA yönteminde örnek çözeltinin renkli veya bulanık olmasının sonuçlar üzerine bir etkisi yoktur.

KAYNAKLAR

- 1- S.L. Bogdanski - Ph.D.thesis, Birmingham Univ., Birmingham, U.K., 1973.
- 2- R.Belcher, S.L. Bogdanski, A. Townshend-Anal. Chim. Acta, 67(1973) 1.
- 3- S.L. Bogdanski, M. Burguera, A.Towshend-CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, December 1985,185.
- 4- R. Belcher, S.A. Ghonain, A. Townshend-Anal. Chim. Acta, 71 (1974) 225.
- 5- R.Belcher, S.L.Bogdanski, Z.M. Kassir, D.A.Stiles, A.Townshend-Anal. Lett. 7 (1974) 751.
- 6- M.Q. Al-Abachi-Ph.D.Thesis, Birmingham Univ., Birmingham, U.K., 1977.
- 7- R.Belcher, S.L. Bogdanski, D.J. Knowles, A.Townshend-Anal. Chim.Acta,77 (1975) 53.
- 8- G. Salet-Bull.Soc. Chim. Fr. 14 (1870) 182.
- 9- O. Osibanjo-Ph.D.Thesis, Birmingham Univ., Birmingham, U.K., 1976.
- 10- I.M.A. Shakir -Ph.D.Thesis, Birmingham Univ., Birmingham, U.K., 1980.
- 11- E.Henden-MECA Oyuk İçinde Oluşturulan Alev Yöntemiyle Germanyum, Arsenik, Kalay ve Antimonun Birarada Tayinleri-E.Ü. Kimya Fak. Kimya Böl. , Doçentlik Tezi, İZMİR, 1981.
- 12- E.Henden, N.Pourreza, A.Townshend -Prog. analyt. atom. Spectrosc, 2(1979) 355.

- 13- R. Belcher, S.L. Bogdanski, E.Henden, A.Townshend-  
Anal.Chim. Acta, 92(1977) 33.
- 14- E.Henden -Ph.D.Thesis, Birmingham Univ., Birmingham,  
U.K., 1976.
- 15- S.L. Bogdanski, E.Henden, A.Towshend-Anal.Chim.  
Acta 116 (1980) 93.
- 16- E.Henden -Spektroskopi Dergisi IV/1 (1978) 1.
- 17- R. Belcher, T.Koumtzis, A.Townshend-Anal. Chim.Acta,  
68 (1974) 297.
- 18- C.D. Akpofure, R. Belcher, S.L. Bogdanski, A.Townshend,  
Anal. Lett. 8 (1975) 921.
- 19- S.A.Shubert, J.W.Clayton, Q.Fernando-Anal.Chem.  
51(1979) 1297.
- 20- M. Niezart-Ph.D.Thesis, Leibig Univ., Giesen,  
W.Germany, 1977.
- 21- R.Belcher, S.L. Bogdanski, S.A.Ghonaim, A. Townshend,  
Anal. Chim. Acta, 72 (1974) 183.
- 22- I.Z.Al - Zamil - Ph.D.Thesis, Birmingham Univ.,  
Birmingham, U.K., 1978.
- 23- M. Burguera- Ph.D. Thesis, Birmingham Univ., Birmingham,  
U.K. , 1979.
- 24- R.Belcher, S.L. Bogdanski, A.C. Calokerinos,  
A. Townshend, Analyst, 106 (1981) 625.
- 25- R.Belcher, S.L. Bogdanski, E.Henden, A. Townshend-  
Anal.Chim. Acta, 113 (1980) 13.
- 26- R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon-The Identification of  
Molecular Spectra, 4 th. Ed., Chapman and Hall,  
London, 1974.

27- S. SARDA, Yüksek Lisans Tezi E.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü- Bornova-İZMİR , 1985.

28- E.Henden -Anal. Chim. Acta, 173 (1985) 89.

29- R.Belcher, S.L. Bogdanski, M. Burguera, E.Henden, A. Townshend- Anal. Chim. Acta, 100 (1978) 525.

30- A.M. Bond, and J.B. Willis-Anal.Chim., 40 (1968) 2087.

31- T.Mitsui, Y. Fujimaru - Bunseki Kagaku, 23 (1974) 449.

32- T. Kumamaru, E. Tao, N.Okamoto, Y.Yamamoto- Bull.Chem. Soc. Jpn., 38 (1965) 2204.

33- Y.Yamamoto, T.Kumamaru, Y.Hayashi, Y. Otani- Bunseki Kagaku, 18 (1969) 353.

34- J.F. Alder, A.M. Gum, G.F. Kirkbright, Anal. Chim. Acta, 92 (1977) 43.

35- M.S. Cresser, P.J. Isaacson- Talanta, 23 (1976) 885.

36- M.S. Cresser - Anal. Chim. Acta, 85 (1976) 253.

37- M.S. Cresser - Lab. Prack., 26 (1977) 19.

38- M.S. Cresser - Analyst, 102 (1977) 99.

39- S.A. Al-Tamrah, R. Belcher, S.L. Bogdanski, A.Calokerinos, A.Townshend-Anal. Chim. Acta, 105 (1979) 433.

40- M. Honma, C.L. Smith -Anal. Chem. , 26 (1954) 458.

41- P.T. Gilbert, Proceedings x<sup>th</sup> Colloguium Spectroscopicum International, Spantan Books, Ed. E.R. Lippincott M. Margoshes, Washington, 1963.

42- Z.Al. Zamil, A. Townshend, Anal. Chim. Acta, 142 (1982)151.

43- I.M. Kolthoff. P.J. Elving, E.B. Sandell-Treatise On Analytical Chemistry, Part II, Vol.5, Interscience, New York- London, 1961.

- 44- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., A. Practical Handbook of Seawater, 167, Ottawa, 1972.
- 45- A. Henrikson, A.R. Selmer-Olsen Analyst 95 (1970) 514.
- 46- H.P. Braida, H.I. Schiff, T.M. Sugden, Trans. Faraday Soc., 57 (1961) 259.
- 47- TSE -Et ve Et Mamüllerinde Nitrit Miktarı Tayini (Referans Metot) , TS 3137 / Nisan 1978.
- 48- TSE- Et ve Et Mamüllerinde Nitrat Miktarı Tayini (Referans Metot), TS 3138 / Nisan 1978.
- 49- ASTM Book of Standards, American Society for Testing Materials, Part 31, Water, Easton, 1982.