

29387

Y I L D I Z T E K N İ K Ü N İ V E R S İ T E S İ

F E N B İ L İ M L E R İ E N S T İ T Ü S Ü

ANILIN VE NİTROBENZEN KARIŞIMININ
YÜKSEK DERECELİ TÜREV
SPEKTRESKOPİSİ İLE SİMÜLTANE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYAGER BENŞEN AVUNCAN

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İSTANBUL - 1993

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Süheyla Uzman'a ve deneysel çalışmalarda bana yardımcı olan değerli asistan arkadaşım Fatma Turak'a teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışma yüzey sularında kirletici olarak bulunan Anilin ve Nitrobenzen'in eser miktarda ve birlikte bulunması halinde ön ayırmaya gerek kalmaksızın hızlı ve doğru bir şekilde türev spektroskopisi yöntemi ile tayin edilmesini hedef almaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında Anilin ve Nitrobenzen'in sularda düşük konsantrasyonlarda tek ya da bir arada bulunması halinde türev spektrumlarının yardımıyla tespit edilme yöntemleri araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında Anilin ve Nitrobenzen'in birlikte, musluk sularında interferans bulunması halinde saptanması araştırılmıştır.

Kullanılan yöntemde her iki bileşiğin de birinci, ikinci ve üçüncü derece türev spektrumları alınarak birinci derece türev spektrumunda 258.9 nm' de Nitrobenzen'in, ikinci derece türev spektrumunda 233.7 nm'de Anilin'in tayin edilebileceği saptanmıştır.

SUMMARY

The objectives of this work is the simultaneous determination of trace amounts of Aniline and Nitrobenzen present in surface waters by the derivative spectroscopic method.

The first section covers the determination of Aniline and Nitrobenzen present in waters in low concentration.

The second section is on the determination of Aniline and Nitrobenzen in tap waters.

In the method used, 258.3 nm of the first derivative of the Nitrobenzen spectrum, 233.7 nm of the second derivative of the Aniline spectrum have been found to be suitable for determination.

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

1.	GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
1.1.	Anilin Hakkında Genel Bilgi	2
1.1.1.	Anilinin Fiziksel Özellikleri	2
1.1.2.	Anilinin İnsan Sağlığına Etkisi	5
1.1.3.	Anilinin Tanınma ve Miktar Tayini Yöntemleri	5
1.2.	Nitrobenzen Hakkında Genel Bilgi	9
1.2.1.	Nitrobenzenin Fiziksel Özellikleri	9
1.2.2.	Nitrobenzenin İnsan Sağlığına Etkisi	12
1.2.3.	Nitrobenzenin Tanınma ve Miktar Tayini Yöntemleri	12
2.	ULTRAVİYOLE - GÖRÜNÜR BÖLGE TÜREV SPEKTROFOTOMETRİSİ	
2.1.	Türev Spektrumları	14
2.2.	Kantitatif Analizler için Türev Spektrumlarının Değerlendirilmesi	17
2.3.	Ultraviyole - Görünür Bölge Türev Spektrofotometri sinin Avantajları ve Kullanım Alanları	
2.3.1.	λ_{max} . 'un Kesin olarak Belirlenmesi	18
2.3.2.	Rezolüsyonda Artış	19
2.3.3.	İdentifikasyon	19
2.3.4.	Saflık Kontrolü	20
2.3.5.	Eser Analiz	20
2.3.6.	Karışımların Simultane Analizi	20
2.3.7.	Bulanık Çözeltilerde Kantitatif Analiz	20
2.3.8.	Matriks Etkisinin Giderilmesi	21

2.4.	Ultraviyole - Görünür Bölge Türev Spektrofotometri sinin Uygulamaları	
2.4.1.	İlaç Maddeleri	21
2.4.2.	Klinik Analizler	21
2.4.3.	Besin Analizleri	21
2.4.4.	Boyalar	22
2.4.5.	Makromoleküller	22
3.	DENEYSEL BÖLÜM	
3.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler	23
3.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.3.	Standard Çözeltiler	23
3.4.	Analiz Koşullarının Saptanması	23
3.5.	Anilinin Ölçü Eğrisi	24
3.6.	Nitrobenzenin Ölçü Eğrisi	25
3.7.	Çeşme Suyunda Anilin ve Nitrobenzen Tayini	25
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	27
ŞEKİLLER		
Şekil 3.1.	1 - 5 ppm Anilin Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumları	29
Şekil 3.2.	1 - 5 ppm Nitrobenzen Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumları	30
Şekil 3.3.	4 ppm Anilin Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumu	31
Şekil 3.4.	4 ppm Nitrobenzen Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumu	32
Şekil 3.5.	4 ppm Anilin ve Nitrobenzen Çözeltilerinin Birinci Derece Türev Spektrumları	33

Şekil 3.6. 4 ppm Anilin ve Nitrobenzen Çözeltilerinin	
İkinci Derece Türev Spektrumları	34
Şekil 3.7. 4 ppm Anilin ve Nitrobenzen Çözeltilerinin	
Üçüncü Derece Türev Spektrumları	35
Şekil 3.8. Anilin çözeltisinin ölçü eğrisinin hazırlanması	
için alınan absorpsiyon spektrumları	36
Şekil 3.9. Anilin çözeltisinin ölçü eğrisinin hazırlanması	
için alınan ikinci derece türev spektrumları ..	37
Şekil 3.10. Nitrobenzen çözeltisinin ölçü eğrisinin	
hazırlanması için alınan absorpsiyon	
spektrumları	38
Şekil 3.11. Nitrobenzen çözeltisinin ölçü eğrisinin	
hazırlanması için alınan birinci derece	
türev spektrumları	39
Şekil 3.12. Anilin çözeltisine ait ölçü eğrisi	40
Şekil 3.13. Nitrobenzen çözeltisine ait ölçü eğrisi	41
Şekil 3.14. Çeşme suyunda aniline ait ölçü eğrisinin	
hazırlanması için alınan absorpsiyon	
spektrumları	44
Şekil 3.15. Çeşme suyunda nitrobenzene ait ölçü eğrisinin	
hazırlanması için alınan absorpsiyon	
spektrumları	45

TABLolar

Tablo 3.1. Anilin çözeltisinin ölçü eğrisinin $^2\bar{D}_{233.7}$	
değerleri ve regresyon analizleri	42
Tablo 3.2. Nitrobenzen çözeltisinin ölçü eğrisinin $^1\bar{D}_{258.9}$	
değerleri ve regresyon analizleri	43

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Günümüzde endüstriyel bazda kaydedilen gelişmeler çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Atıkların kontrolsüz bir şekilde çevreye dağılması doğanın ekolojik dengesini bozmaktadır.

Sıvı atıkların başlıca kaynağı endüstri kuruluşları ve kentlerdeki kanalizasyon sistemleridir. Bu kaynakların atıklarının alıcı su ortamına verilmesi su çevrelerinde bazı mikroorganizmaların ve alglerin sayıca istenilenden çok yüksek düzeye erişmesine ve bazı kalıcı organik bileşiklerin alıcı suda birikmesine neden olur. Sudaki dirençli maddeler suyun insanlar tarafından çeşitli amaçlarla kullanılmasını kısıtlamış olur.

Bu çalışmanın amacı organik kirleticiler sınıfında yer alan ANİLİN ve NİTROBENZEN'in suda eser miktarda birarada bulunması halinde türev spektrofotometrik yöntem ile aynı anda ön ayırmaya gerek kalmaksızın hızlı ve doğru olarak tayin edilmesidir.

1.1 Anilin Hakkında Genel Bilgi

Anilin benzen halkasındaki bir hidrojen yerine bir radikal geçmesiyle türeyen aromatik amindir. İlk olarak 1826 yılında Unverdorben tarafından indigonun kuru kuruya damıtılmasıyla elde edilmiştir. 1840'ta Fritsche indigonun potas ile ısıtılmasıyla elde ettiği yağımsı sıvıya anilin adını vermiştir. 1843'te Hoffman araştırmaları sonunda nitrobenzenin indirgenmesi ile anilinin elde edildiğini kanıtlamıştır (1,2).

Anilin saf haldeyken mavimsi fluoreseans özellik gösterir, ancak hava ve ışığa maruz kaldığında kahverengiye dönüşür. Anilin ve anilin türevleri endüstride çok çeşitli maddelerin hazırlanmasında başlangıç materyali olarak önem taşımaktadır.

1.1.1 Anilinin Fiziksel Özellikleri

Anilinin fiziksel özellikleri Tablo 1.1 de gösterilmiştir.

Tablo 1.1 - Anilinin Fiziksel Özellikleri (3)

Kaynama noktası, °C

mm-Hg	°C
760	184.4
600	175.0
400	162.0
300	151.0
200	139.0
100	119.0
50	102.0
33	92.0
15	77.0
9	71.0

Donma noktası, °C

-6.02

1 atm havada ateşleme
sıcaklığı, °C

700

Yoğunluk, d (gr/cm³)

20/4 °C'de	1.02173
15/15 °C'de	1.02680
20/20 °C'de	1.02200

Buharlaştırma görünmez ısı, °C 114.9

Parlama noktası (kapalı kapta) °C 76.0

Viskozite, 20 °C'de, Poise 4.423

İyonlaşma Potansiyeli, ev 7.70

Dipol moment, 25 °C'de, μ 1.56

Spesifik ısı, 20-25 °C'de 0.518

Dielektrik sabiti, E

25 °C	6.987
20 °C	7.060

Gizli buharlaştırma ısı, J/g 476.3

cal/g 113.9

Buhar basıncı

mm-Hg	°C
600	175.0
500	169.0
400	162.0
300	151.0
200	139.0
100	119.0
50	102.0
15	77.0

Çözünürlük

Sıcaklık, °C	% Anilin/Su	% Su/Anilin
25	3.5	5.0
90	6.4	9.9

Anilinin alkol, eter, asetik asit, karbontetraklorür gibi organik çözücülerdeki çözünürlüğü sonsuzdur.

Molekül ağırlığı

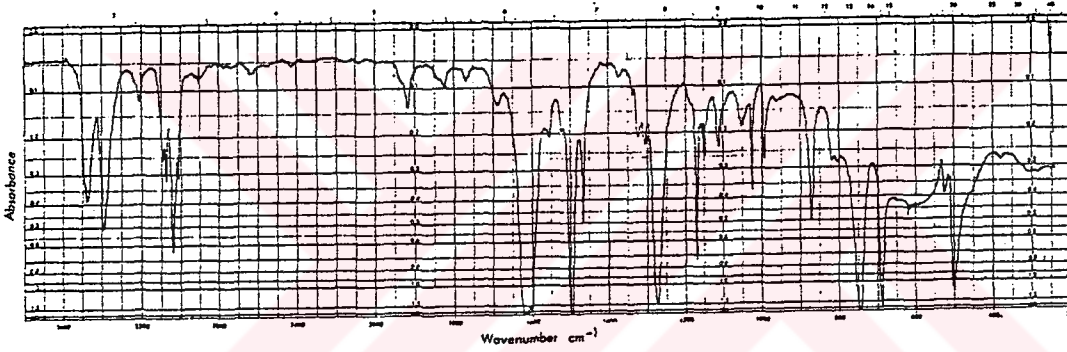
mol/gr

93

Anilinin IR spektrumu :

Anilinin IR spektrumu Şekil 1.1 de verilmiştir.

Benzenamine Aniline		4834
<chem>Nc1ccccc1</chem>	PREP. 10% solution vs. solvent	NSRDS-COBLTZ CLASS III structure verified
	PATH REGION SOLVENT	
	.12mm 3800-1300 cm^{-1} CCl_4	
	.11mm 1300- 650 cm^{-1} CS_2	
	CeBr cell	STATE
	.10mm 650-250 cm^{-1} CCl_4	M.P. B.P.
	SPECTROMETER	CONTRIBUTOR
	Perkin-Elmer 521. Filters at	Dow Corning Corp.
	3150, 2500, 2000, 1150, 700, 410.	DATE RECORDED 1.14.66
	Grating changes: 2000, 630.	



Şekil 1.1 Anilinin IR Spektrumu

1.1.2 Anilinin İnsan Sağlığına Etkisi

Anilin yutulduğunda veya teneffüs edildiğinde bünyeye oldukça zarar verir. Anilinin deri tarafından absorplanması hemoglobinin metoglobine dönüşmesine ve bu dönüşümle hemoglobinin oksijen iletim çevriminin dışında kalmasına neden olur.

Anilinin yutulması yada buharının uzun süre teneffüs edilmesi, kandaki metoglobin miktarını belirli bir düzeyin üzerine çıkaracağından kişinin hayati tehlikeye girmesine neden olacaktır (4).

Anilin akut zehirlenmede baş ağrısı, baş dönmesi, göz kararması, kulak uğultusu, halsizlik, boğulma duygusu, hafif nabız, koma; kronik zehirlenmede ise anemi, sinir sistemi bozuklukları, zayıflama, deri döküntüleri, mesane kanserleri meydana getirmektedir.

Bu tehlikeli etkilerine rağmen gerekli önlemler alınırsa elle çalışma yapılabilir.

1.1.3 Anilinin Tanınma ve Miktar Tayini Yöntemleri

Atık sularda anilin ve türevlerinin analizinde tercih edilen yöntemlerin, spektrofotometri, ekstraksiyon - floresans spektrofotometrisi, kolorimetri, gaz kromatografisi, uv - türev spektrofotometrisi ve yüksek performans sıvı kromatografisi teknikleri olduğu belirtilmiştir.

Anilinin suda spektrofotometrik yöntemle tayini, yapılan çalışmalar arasında yer almaktadır. Örneğin absorbansının ölçüldüğü 275 ± 0.02 ve 264 ± 0.02 nm dalga boylarında, sıcaklığın $40 - 50^\circ\text{C}$ arasında olması, tayinin duyarlılığını ve doğruluğunu artırır (5).

Atık sularda anilinin tayininde kullanılan spektrofotometrik yöntemde filtre edilmiş atık suya asetik asit ve p - dimetilaminobenzaldehitin asetik asit içindeki çözeltisi ilave edilerek seyreltilir.

Bu çözeltinin absorbanası onbeş dakika sonra 413 nm'de tespit edilir. 0.02 - 1 ppm konsantrasyon aralığında Beer kanununa uyar (6).

Diğer bir çalışmada suda anilin tayininde kullanılan spektrofotometrik yöntemde reaktif olarak α - naftol tercih edilmiştir. 4 - 10 ppm arası anilin konsantrasyonlarında % 95'ten büyük başarıya ulaşılmıştır. 0 - 1.4 ppm arası anilin konsantrasyonlarında pH 3 - 6 arasında 490 nm'deki sonuçlar Beer kanununa uyar. Diazolama 10 - 15 dakikayı alır.

Atık sulardaki anilin çeşitli türevlerine dönüştürülerek spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. p-kloroanilin ve p-nitroanilin dışında klor, nitro ve metil substituentli anilinler negatif sapma göstermektedirler (7).

Kolorimetri yönteminde ise anilinin 4 - aminoantipirin kullanılarak ve amonyumpersülfat ile reaksiyona sokularak kompleksi oluşturulur. Anilin tayin limiti 0.15 - 1.5 ppm'dir. Başarı yüzdesi % 97 ve bağlı standart sapma $\pm$ % 1.6 dır (8).

Atık sulardaki anilin tayininde kullanılan yeni bir yöntem de uv - türev spektroskopisi yöntemidir. Anilin içeren standart çözeltiler 2.5 -10 ppm aralığında analiz edilebilir, n = 20 değeri için kabul edilen ortalama oran % 101 $\pm$ 3.9 dur. Anilin için en duyarlı sonuç ikinci türevde bulunmuştur (9).

Atık sudaki anilin analizinde kullanılan başka bir yöntem de aktive edilmiş karbon tekniğidir. Bu yöntemde karbon tarafından adsorblanmış anilin miktarı, çözeltinin pH'ına ve anilinin şekline bağlıdır. Anilin 2.3 - 12 pH değerleri arasında adsorblandığında sonuçlar Freudlich adsorbsiyon eşitliği ile aynıdır. pH 2.3'den az olduğunda sonuçlar Langmuir adsorbsiyon eşitliğine uyar. Kolon adsorbsiyon ve desorbsiyon

üzerinde elde edilen deneysel sonuçlar granüler veya toz haline getirilmiş aktive edilmiş karbon tarafından adsorblanan anilin miktarının aynı olduğunu göstermiştir. Anilin hızla desorbe olur ve desorbe edilen çözeltideki anilin için ayırma faktörü 65.4'e eşit veya 65.42'ten küçüktür (10).

Sudaki anilin tayininde en çok kullanılan yöntemlerden biri de gaz kromatografisi yöntemidir. Kromatografik tayin için sudaki eser miktarda on polar organik maddenin ayrılmasında kullanılan likid - membran yönteminin bağıl standart sapması % 10'dan küçüktür. Likid - membran, heksan poliamid ve likid parafinin sodyum hidroksit ya da hidroklorik asit ile karışmasıyla elde edilir. Fenoller pH 5 - 6'da organik asitler pH 2 - 3'te ve anilin pH 10 - 11'de ayrılabilir. Sudaki anilinın membran ayırma - gaz kromatografisi yönteminde geri kazanılma yüzdesi % 60'tan küçük ya da % 60'a eşittir (11).

Bu içinde anilin ön ayırmadan sonra alkalilenmiş örneklerden benzenin uçurulması ve tuz çıkarılması ile gaz kromatografisi tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. Ayırma SE - 30 polietilenglikol - 20 em piezon N ya da ov - 1 kolon alev iyonizasyon detektörü kullanılmak sureti ile bileşiklerin elusyonundan yapılır. Hata düzeyi $\pm$ % 18 civarındadır (12).

Anilinler ve benzidinler gibi belirli subetitue edilmiş aromatik aminler yüksek toksikoloji potansiyeline sahip bileşikler olarak bilinmektedir. Bunlar ilaçlar, pestisitler ve boyaların sentezi için kimya endüstrisinde kullanılmak üzere büyük miktarlarda üretilen, sudaki çözünürlükleri yüksek derecede olması nedeniyle klasik çevre kirleticileri olarak bilinirler. Bu bileşiklerin en az otuzbir tanesinin suda ppb mertebesinde daha düşük düzeyde tayini için bir

metod geliştirilmiştir. Kapiler kolon gaz kromatografisinde alev iyonizasyon detektörü kullanılır (13).

İçme ve yüzey su örneklerinde onüç substitue edilmiş anilinin tayini için de bu yöntem tercih edilir. Bu yöntemde karbon-terc faz maddesi, etil asetat elusyonu soğuk kolon enjeksiyonu ve azot spesifik detektörüne gerek duyulur. Kazanılan kısımlar sulara ilave edilen anilinlerin herbiri için hassas olarak % 70 - 80 düzeyinde tespit edilmiştir. Tayin limiti takriben 0.025 ppb 'dir. Seviyelerin 2 - 5 ppb üzerinde olması halinde fenilüre herbisitler interferans yapabilir (14).

Eser miktarda anilin (% 0.00011) ticari nitelikte o-kloro anilin içinde metil alkol - su (60:40) mobil fazı kullanılarak HPLC tekniği ile tayin edilebilir. Anilin tayini için kullanılan dalga boyu 232 nm'dir ve kromatografi pik alanı tayin için kullanılmıştır (15).

Anilin ve benzotiazol içeren atık sular ön ayırmayı yapmadan Zorbax C kolon ve metanol - su (68:32) mobil fazı, uv detektörü kullanılarak 220 nm'de yüksek performans sıvı kromatografisi ile tayin edilmiştir. Bu çalışmada anilin için tayin limiti 0.01 ppm dir. Anilin 6×10^{-5} - 1×10^{-2} konsantrasyon aralığında Beer kanununa uyar (16).

1.2 Nitrobenzen Hakkında Genel Bilgi

Benzen türevleri arasında önemli bir yer teşkil eden nitrobenzen donuk sarı renkli yağmsı bir sıvıdır. Bu özelliğinden dolayı mirban yağı diye isimlendirilmiştir. Sıvının spesifik rengi donuk sarıdır, rengi bileşiğin saflığına göre donuk sarıdan sarımsı kahverengiye kadar değişir. Karakteristik kokusu bademin kokusunu andırır buharı zehirlidir (17).

İlk defa 1834'te Mitscherlich tarafından benzene dumanlı nitrik asit ilave edilerek nitrobenzen elde edilmiş ve bu yöntemle üretimine 1856'da İngiltere'de başlanmıştır.

1.2.1 Nitrobenzenin Fiziksel Özellikleri

Nitrobenzenin fiziksel özellikleri Tablo 1.2 de gösterilmiştir.

Tablo 1.2 - Nitrobenzenin Fiziksel Özellikleri (18).

Kaynama noktası, °C	mm-Hg	°C
	760	210.9
	400	184.5
	100	139.9
	50	120.2
	30	108.2
	20	99.8
	10	85.4
	5	71.6
	1	53.1
Ergime noktası, °C		5.7
Yoğunluk, d	gr/cm ³	
	d ₄ ^{1.5}	1.3440
	d ₄ [°] (aşırı soğutulan sıvıya uygulanan değerler)	1.2229
	d ₄ ⁴ (aşırı soğutulan sıvıya uygulanan değerler)	1.2193

d_4^{10}		1.2125
d_4^{18}		1.2050
d_4^{25}		1.1986
Kırılma indisi, n		1.55296
Özgöl ısı, 15-20°C'de	cal/g	0.3399
Kriyoskopi sabiti		70.0
Parlama noktası (kapalı kapta) °C		87.8
Dipol moment, 25°C'de	μ	4.3
Viskozite, 15°C'de	CP	0.0217
Yüzey gerilim 20°C'de	dyn/cm	43.35
Dielektrik sabiti, 25°C'de		34.99
Spesifik ısı, 30°C'de	cal/g	1.3388
Gizli buharlaşma ısısı	cal/g	79.08
Gizli ergime ısısı	cal/g	22.38
Yanma ısısı	kcal/mol	
	sabit basınçta	734.65
	sabit hacimde	734.8
Buhar yoğunluğu hava = 1		4.25
Patlama sınırı (93.5°C'de hava içinde hacim yüzdesiyle)		1.8
Buhar basıncı		

mm-Hg	°C
600	199.5
500	192.5
400	184.5
300	174.5
200	160.5
100	139.9
50	120.2
10	84.9
1	44.4

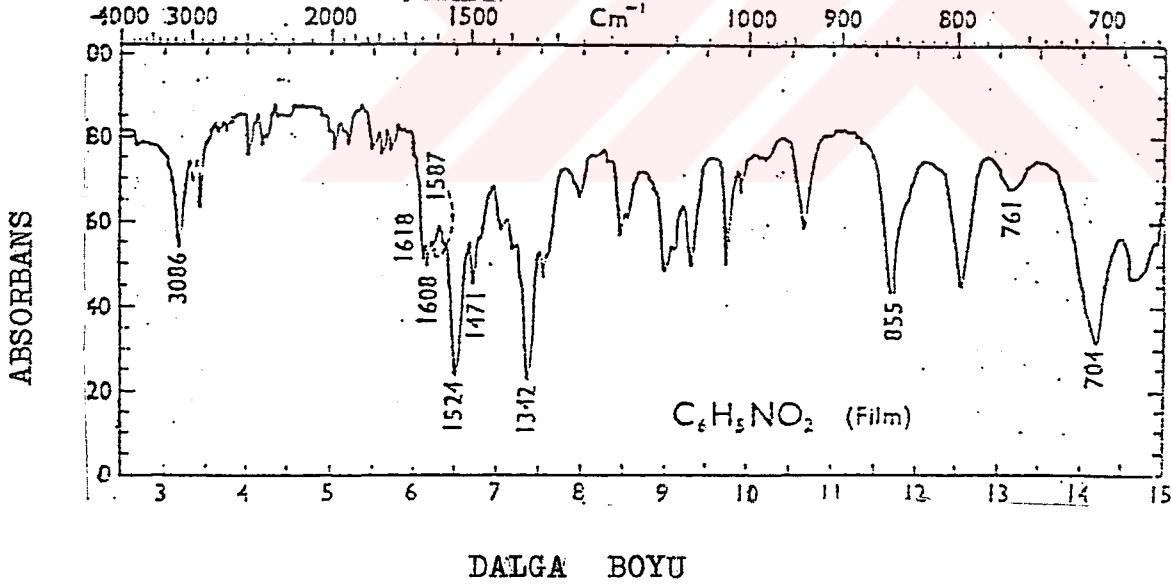
Çözünürlük

Sıcaklık, °C	%
20	0.19
100	1.0

Nitrobenzen sudan ağırdır ve suda çok az çözünür (20°C'de suyun 100 kısmında 0.19 kısım ve 100°C'de 1 kısım). Nitrobenzen etanol dietileter ve benzen gibi birçok organik çözünücülerle karışabilir. Nitrobenzenin kendisi de iyi bir organik çözücüdür. Alüminyumklorürü çözme özelliğinden dolayı Friedel Crafts reaksiyonları için çözücü olarak kullanılır.

Nitrobenzenin IR spektrumu :

Nitrobenzenin IR spektrumu Şekil 1.2 de verilmiştir.



Aromatik bileşiklerde nitro grubunun infra-red absorpsiyon bölgesi 1550-1510 $cm^{-1}(s)$ ve 1365-1335 $cm^{-1}(s)$ dir. Bu suretle aromatik nitro bileşikleri alifatiklerden ayrılabilir.

1.2.2 Nitrobenzenin İnsan Sağlığına Etkisi

Nitrobenzen diğer nitroaromatik bileşikler gibi son derece zehirlidir ve deri yoluyla kolayca vücuda girebilir. Nitrobenzenin en önemli etkisi hemoglobinin metoglobine dönüşmesine neden olmasıdır. Klinik olarak derinin mavimsi renk alması metoglobin oluşumu ile nitrobenzenin akut zehirlenmelerinde belirgin bir semptomdur (4).

Nitrobenzene fazla maruz kalındığında kusma, kendini kaybetme, solunum bozuklukları meydana getirmektedir. Vücuda alındığında dudak, burun, parmak uçları koyu mavi, deri gri, kan, koyu kahverengi renk almaktadır. Kanda hemoglobin azalır, lökosit artar. Akut zehirlenmelerin arkasından anemi ve sinirsel bozukluklar uzun süre devam eder. Kronik zehirlenmelerde ise karaciğer bozuklukları kanda bozukluklar ve deride yaralar görülür.

Alkol alınması nitrobenzenin zehirlilik etkilerini arttırma eğilimi gösterir. Bu nedenle zehirlenme durumunda veya etkisi altında kalındıktan sonra birkaç gün içinde ne şekilde olursa olsun alkol alınmamalıdır.

Nitrobenzene maruz kalındığında deri ılık ve sabun ile iyice yıkanmalıdır. Yüksek konsantrasyonlu yerlerde (> 1 ppm) gaz maskeleri kullanılmalı gerekiyorsa koruyucu elbiseler giyilmelidir.

1.2.3 Nitrobenzenin Tanınma ve Miktar Tayini Yöntemleri

Test karışımlarda ve suda nitrobenzen nitro- ve nitroso- organik bileşikler gibi gaz kromatografisi / kütle spektroskopisi, laser iyonizasyon yöntemi uv/visible spektroskopi veya yüksek performans sıvı kromatografisi teknikleri ile tayin edilebilir.

Nitrobenzenin ve bazı organik maddelerin kantitatif analizi gaz kromatografisi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada

plastikte ve silikondaki nitrobenzen metil silikon durucu fazı ve helyum mobil fazı, alev iyonizasyon detektörü kullanılarak tayin edilmiştir. Araştırmalar kolon uzunluğu, kolon içi çapı, kolon iç yüzey alanı, kolon sıcaklığında çözünen konsantrasyonu, sulu çözeltilerin iyonik gücü ve çözeltilerin kapilerden akış hızlarının yöntemin verimini etkileyen parametreler olduğunu göstermiştir (19).

Atık sulardaki nitrobenzen headspace gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Bu yöntemde tayin limiti 0.5 mg/l ve bağıl standart sapma % 8.3'ten küçüktür. Tercih edilen bu yöntemle nitrobenzen çok hızlı analiz edilmiştir (20).

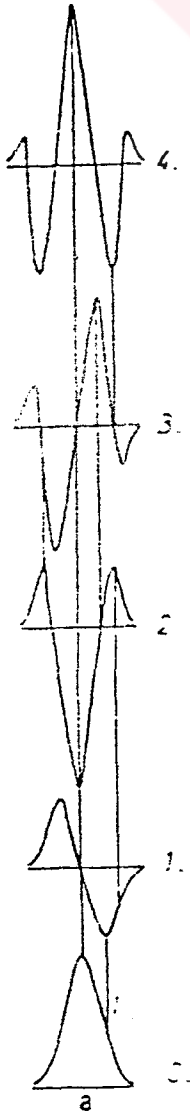
Atık sulardaki nitrobenzenin ve diğer nitroaromatiklerin gaz kromatografisi - kütle spektroskopisi yöntemi ile de analizi yapılmıştır. Bu bileşiklerin sudan ayrılması için kloroform ve Amberlite XAD - 2, - 4 ve - 8 reçineleri kullanılmıştır. Ayrılan bu bileşikler elektron yakalama detektörü kullanılarak gaz kromatografisi ile ve elektron fırlatma ile oluşan pozitif ve negatif iyonlar kütle spektroskopisi ile tayin edilmiştir (21).

2. ULTRAVİYOLE - GÖRÜNÜR BÖLGE TÜREV SPEKTROFOTOMETRİSİ

Ultraviyole - görünür bölge türev spektrofotometrisi, spektroskopinin nispeten yeni bir uygulamasıdır. Analitik kimyada kullanımı 1970'li yılların sonlarına doğru başlamıştır. Kalitatif ve kantitatif amaçla kullanılan bu yöntemle günümüze değin yapılmış olan uygulamalar çeşitli alanlara yayılmış olmakla birlikte, farmasötik analizlerde yoğunlaştığı görülmektedir. Türev spektrofotometrisinin prensibi klasik absorpsiyon spektrumlarının yerine türev spektrumlarının kullanılmasıdır (22)

2.1 Türev Spektrumları

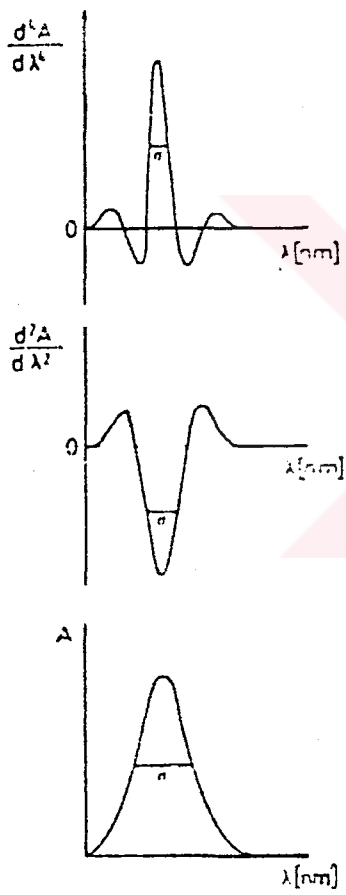
Bir fonksiyonun herhangi bir noktasındaki türev dy/dx dir. Absorpsiyon spektrumları söz konusu olduğunda ise türev $dA/d\lambda$ olacaktır.



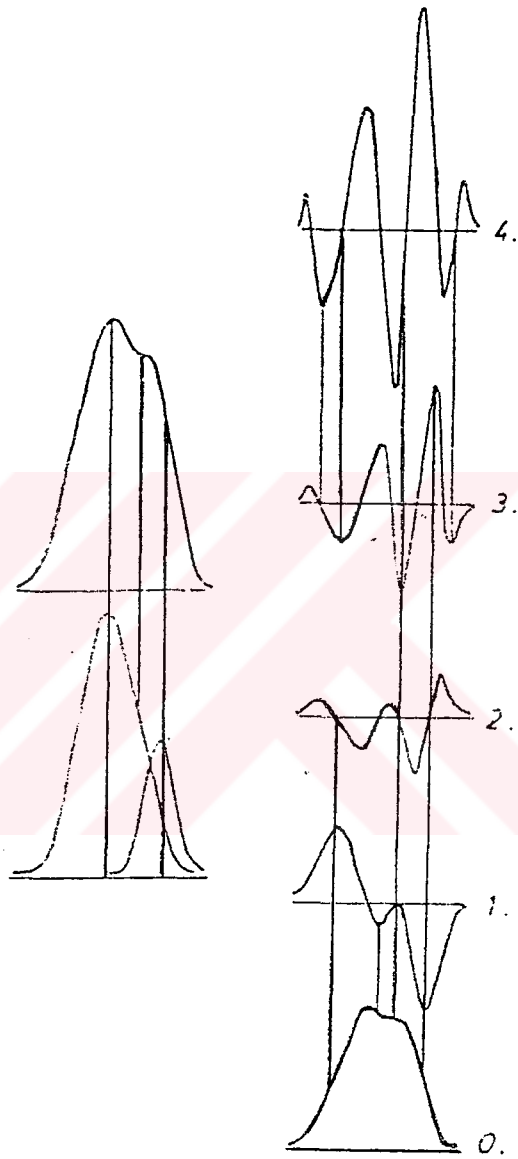
Spektrumun herhangi bir noktasındaki türev değerleri hesaplanıp dalga boyunun fonksiyonu olarak grafik edildiğinde 1.türev absorpsiyon spektrumu elde edilir. Buna benzer şekilde 2. 3.,, n. türev spektrumları sırasıyla $d^2A/d\lambda^2$, $d^3A/d\lambda^3$,, $d^nA/d\lambda^n$ değerleri ile dalga boyu arasında oluşturulabilir. Şekil 2.1 de basit bir pikin 1. - 4. türev spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi bir pikin bir derece türevi alındığında yükselen bölgeler pozitif, inen bölgeler negatif pikler oluşturmakta, orjinal pikteki ekstremumların karşılığı olan dalga boylarında ise türev eğrisi sıfırdan geçmektedir. Orjinal spektrumdaki bir pike

Şekil 2.1 Türev spektrumları

karşılık n . türev spektrumunda $n + 1$ adet pik oluşmakta türevin derecesi arttıkça pikler keskinleşmekte ve daralmaktadır. Orjinal spektrumda absorpsiyon maksimumunun bulunduğu dalga boyunda 2. türev spektrumunda bir minimum, 4. türev spektrumunda bir maksimum ortaya çıkmakta, 1. ve 3. türev spektrumları ise bu dalga boyunda sıfırdan geçmektedir. Türev derecesi arttıkça piklerin keskinleşmesi ve daralmasıyla rezolüsyon artmaktadır. Bundan spektrumların ince yapısının aydınlatılmasında yararlanılır ki bu durum saflık testleri ve identifikasyonda önemlidir. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi orjinal absorpsiyon pikinin yarı genişliği % 30 - 40 oranında azalmaktadır. Orjinal spektrumda bulunan omuzlar tek sayılı türev spektrumlarında ekstremumlara dönüşmektedir. Bundan çakışan piklerin çözülmesinde yararlanılır (Şekil 2.3). Şekilde görüldüğü gibi iki maddenin absorpsiyon pikleri üstüste geldiği zaman orjinal spektrumda küçük pik omuz şeklinde görülür. Bu omuzdan tek dereceli türev spektrumlarında oluşan ekstremumlar her iki maddenin diğerinin etkisi olmaksızın kantitatif tayinine olanak sağlar . Bu durum eser analizlerde önemlidir.



Şekil 2.2



Şekil 2.3

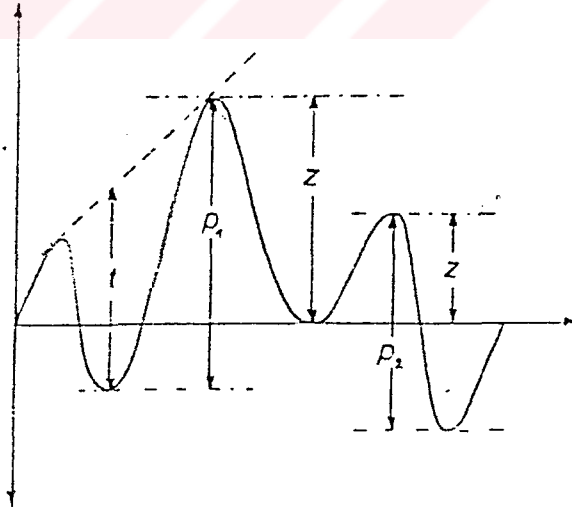
2.2 Kantitatif Analizler için Türev Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Absorbsiyon spektrumunda herhangi bir dalga boyunda Lambert - Beer Yasası geçerli ise ($A = \epsilon bc$) n. dereceden türev spektrumunda türev genliği ya da türev absorbansı D_n aşağıdaki eşitlik ile verilebilir :

$$D_n = d^n A / d\lambda^n = (d^n \epsilon / d\lambda^n) bc$$

Görüldüğü gibi Lambert - Beer Yasasının geçerli olması koşulu ile türev absorbans değeri ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki vardır. Türev spektrofotometrisiyle kantitatif analizin temelini bu eşitlik oluşturur. Konvansiyonel spektrofotometride konsantrasyon ile absorbans arasında oluşturulan standart eğriler türev spektrofotometrisinde , standart çözeltilerin konsantrasyonu ile karşılık olan türev absorbans değerleri arasında hazırlanır.

Türev absorbans değerlerinin ölçülmesinde çeşitli teknikler uygulanmaktadır (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 Türev ölçüm Teknikleri

Tanjant Tekniği : Birbirini izleyen iki maksimum ya da iki minimuma ortak teğet çizilir. Bu teğetin aradaki ekstremuma olan uzaklığı ordinata paralel olarak ölçölür. Bu teknik doğrusal bir zemin olduğu zaman daha tatminkar sonuçlar verir ve zeminin nonspesifik etkilerinin elimine edilmesinde ya da azaltılmasında yararlıdır.

Pik - Pik Tekniği : Birbirini izleyen iki ekstremum arasındaki uzaklık, ordinata paralel olarak ölçölür. (P_1 ya da P_2). Bu teknik genellikle zemin absorbandsının giderilmesinde ve mültikomponent karışımaların kantitatif analizinde kullanılmaktadır.

Pik - Sıfır Tekniği : Peak - zero ya da zero crossing tekniği olarak adlandırılan bu teknik pik tepesinin apsise olan uzaklığının ordinata paralel olarak ölçölmesidir. Mültikomponent karışımaların analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Pik - Pik Oranı Tekniği : Birbirine komşu iki pikin oranı alınır ($P_1 : P_2$). Bu teknik ikili karışımaların kantitatif analizinde kullanılmıştır. Ölçü eğrisi yapay karışımaların bağıl konsantrasyonları ile pik - pik oranları arasında hazırlanmıştır.

2.3 Ultraviyole Görünür Bölge Türev Spektrofotometrisinin

Avantajları ve Kullanım Alanları

2.3.1 λ_{max} 'un Kesin olarak Belirlenmesi

Özellikle geniş absorbsiyon bantlarının bulunduğu absorbsiyon spektrumlarında absorbsiyonun maksimum olduğu dalga boyunun kesin bir şekilde saptanmasında 1. türev spektrumu çok yararlıdır. Orjinal spektrumda λ_{max} 'un bulunduğu dalga boyunda 1. türev eğrisi sıfırdan geçeceği için bu dalga boyu çok daha kesin bir şekilde kolayca saptanabilir.

2.3.2 Rezolüsyonda Artış

Türev spektrumlarının ikinci bir avantajı da orjinal spektrumda zor görülebilen ince yapının ortaya çıkması yani rezolüsyonun artmasıdır. Bunun için çift sayılı türev spektrumları daha avantajlıdır. Çünkü orjinal spektrumda bulunan maksimum ve minimumlar bu spektrumlarda yine aynı dalga boylarında birer ekstremum halinde ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde türev spektrumlarının alınması ile ince yapının netleştirilmesi identifikasyon, saflık testleri ve eser analizde çok yararlı olmaktadır.

2.3.3 Identifikasyon

Özellikle absorbsiyonu görünür bölgede olan renkli maddelerin absorbsiyon spektrumları geniş bantlar halinde olduğu için bu spektrumlar maddenin karakterizasyonu ve identifikasyonunda önem taşımaz. Buna karşın orjinal spektrumdaki omuzların türev spektrumunda özellikle yüksek dereceli olanlarda ekstremum haline dönüşmesi, piklerin sayısının artması ve keskinleşmesi ile spektrumun ince yapısı ortaya çıkar ve adeta infrared parmak izi spektrumlarına benzeyen spesifik spektrumlar elde edilir. Bu şekilde absorbsiyon spektrumları birbirine çok benzeyen benzer kimyasal yapıdaki bileşiklerin türev spektrumlarının alınması bunların farklılaştırılmasına olanak sağlar.

Türev spektrumları ile oluşturulan bir spektral arşiv organik maddelerin identifikasyonunda kolaylık sağlayabilir. Ancak burada gözardı edilmemesi gereken nokta, bu arşivin enstrümantel parametrelerden bağımsız olması için spektrumların kaydedilmesi sırasında çözücünün yanında tarama hızı gibi parametrelerinde aynı olması gerektirdiğidir.

Kimyasal yapıları çok yakın olan bileşiklerin türev spektrumlarında

bulunan piklerin dalga boylarının da birbirine yakın olduğu durumlarda ekstremumların dalga boylarının değeriendirilmesi, bu maddelerin farklılandırılmasında yeterli olmayabilir.

2.3.4 Saflık Kontrolü

Türev spektrumlarındaki spektral ayrıntılar maddelerin saflık testlerinde de avantaj sağlamaktadır. Eser miktardaki safsızlıklara ait küçük absorbsiyon pikleri türev spektrumlarında daha kolay saptanabilen pikler haline dönüşür. Bu spektrumların, saf maddenin aynı koşullarda kaydedilen türev spektrumlarıyla karşılaştırılmasıyla ham madde, ara ürün ve nihai ürünlerde saflık kontrolü yapılır.

2.3.5 Eser Analiz

İlaç maddeleri, besinler vb. maddelerde bulunabilen eser miktardaki safsızlıkların saptanması ve miktarlarının tayin edilmesi de türev spektrofotometrisinin bir başka uygulama alanıdır.

2.3.6 Karışımların Simultane Analizi

Türev spektrofotometrisinin oldukça yaygın bir kullanım alanı da absorbsiyon bantları çakışan ve bu sebeple konvansiyonel absorbsiyon spektrofotometrisi ile ön ayırma yapmaksızın tayin edilemeyen karışımların simultane analizidir. Bu analizlerde pik - sıfır, pik - pik ve pik - pik oranı teknikleri kullanılmaktadır. Her üç teknikte de standart eğriler konsantrasyon ile bu parametrelerden biri arasında hazırlanır. Burada önemli nokta standart ve bilinmeyen çözeltilerin spektrumlarının aynı enstrümantel parametrelerle alınmasıdır.

2.3.7 Bulanık Çözeltilerde Kantitatif Analiz

Bulanık çözeltiler ve süspande ya da emülsifiye katı ve ya sıvı maddeler içeren çözeltilerle spektrofotometrik ölçümlerin yapılması zordur. Özellikle ultraviyole alanda ışın saçılması sebebiyle analitin

spektrumu kuvvetli ya da zayıf bir zemin absorpsiyonu ile çakışır. Bulanıklığın sebep olduğu zemin absorpsiyonu dalga boyu ile yavaş bir değişim gösterir. Türev spektrumlarındaki uygun pik - pik uzaklıkları değerlendirilerek bulanıklığın spektrum üzerindeki bu olumsuz etkisi yok edilebilir.

2.3.8 Matrike Etkisinin Giderilmesi

Türev spektrumları alınması ile orjinal spektrumdaki keskin spektral özellikler kuvvetlenmekte ve keskinleşmekte, buna karşın geniş ve yaygın bantlar daha da basıklaşmaktadır. Bu özellik analitik piki ile çakışan değişken zemin absorpsiyonunun düzeltilmesine ve bu şekilde matriks etkisinin giderilmesine olanak sağlar.

2.4 Ultraviyole Görünür Bölge Türev Spektrofotometrisinin Uygulamaları

2.4.1 İlaç Maddeleri

Uygulamaların çoğunluğunu ticari preparatlarda birarada bulunan ilaç etken maddelerinin simultane analizi oluşturmaktadır. Bu analizlerde genellikle pik - sıfır tekniği kullanılmıştır.

2.4.2 Klinik Analizler

Türev spektrofotometrisi biyolojik ortamlarda yapılan analizlerde karışımların simultane analizi ve ya zemin absorpsiyonu ve ışın saçılması gibi etkilerin giderilmesi amacıyla kullanılmıştır.

2.4.3 Besin Analizleri

Türev spektrofotometrisi limonatada sakkarin, sütte protein(23) meyve sularında benzoik ve sorbik asidler(24) ve kinin sülfat(25) tayinlerinde ve bira türlerinin ayırt edilmesinde kullanılmıştır.

2.4.4 Boyalar

Türev spektrofotometrisi boyaların identifikasyonu, saflık testleri ve karışımlarının kantitatif analizine uygulanmıştır.

2.4.5 Makromoleküller

Türev spektrofotometrisi kullanılarak yapay polimerlerin bozunma kinetikleri incelenmiş, içerdikleri monomer kalıntılarının miktarı saptanmış , polimer bileşimi ve katkı maddeleri tayin edilmiştir(26). Ayrıca proteinler, nükleik asitler ve nükleotitler gibi doğal makromoleküller ve yapay makromoleküller karakterize edilmiştir(27).

Diğerleri : Atık sularda fenol ve anilin, içme suyunda pentakloro fenol(28), su örneklerinde nitrat(29), petrol fraksiyonlarında alkil naftalenler(30), kömür katranında antrasen, piren ve naftalen(31), alkolde eser benzen tayinleri(23) ile amino asit karışımlarının ve n -butanol/isobutanol, n - propanol/isopropanol, o - ksilen/p - ksilen gibi izomer bileşiklerin karışımlarının analizi(23) türev spektrofotometrisinin uygulamaları arasındadır.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan araç ve gereçler

Alet : Philips 8700 model uv/vıs türev spektrofotometre

Kaydedici : Philips plotter

Küvet : Hellma marka kuvars küvetler

Otomatik pipet : Rudolph Brand GMBH, 60

3.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmalarda destillenmiş anilin ve nitrobenzen ile bidistile su kullanıldı.

3.3 Standart çözeltiler

Anilin ve nitrobenzenin suda 1 g/l konsantrasyonundaki stok çözeltileri hazırlandı.

3.4 Analiz koşullarının saptanması

1 g/l konsantrasyonundaki stok anilin çözeltisinden 100, 200, 300, 400 ve 500 µl anilin 100 ml'lik balon jojelere alınarak su ile hacmine seyreltildi. Bu çözeltilerin 190 - 400 nm aralığında band genişliği 2.0 düzeltme orta, hız 250 nm/dak da absorbsiyon spektrumları alındı. 220 - 290 nm aralığındaki piklerin analiz için kullanılabileceği düşünüldü. Şekil 3.1 de bu çözeltilerin absorbsiyon spektrumları gösterilmiştir.

1 g/l konsantrasyonundaki stok nitrobenzen çözeltisinden 100, 200, 300, 400 ve 500 µl nitrobenzen 100 ml'lik balon jojelere konularak su ile hacmine seyreltildi. Bu çözeltilerin 190 - 400 nm aralığında band genişliği 2.0 düzeltme orta, hız 250 nm/dak da absorbsiyon spektrumları alındı. 220 - 290 nm aralığındaki piklerin analizi için kullanılabileceği düşünüldü. Şekil 3.2 de bu çözeltilerin absorbsiyon spektrumları gösterilmiştir.

4 µg/ml anilin ve nitrobenzen çözeltilerinin 220 - 290 nm

aralığında band genişliği 2.0 düzeltme orta, hız 250 nm/dak da absorpsiyon spektrumları alındı. Şekil 3.3 ve 3.4'te 4 µg/ml anilin ve nitrobenzenin absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir.

Anilin ve nitrobenzenin absorpsiyon spektrumları çakıştığından dolayı bu iki maddenin birarada miktar tayininin, absorpsiyon spektrofotometrik olarak yapılamayacağı görülmüştür. Bu sebeple 4 µg/ml anilin ve nitrobenzenin 1., 2., 3. türev spektrumları alındı. 1. derece türev spektrumunda 258.9 nm'de anilinin türev absorbansı sıfır, 2. derece türev spektrumunda ise 233.7 nm'de nitrobenzenin türev absorbansı sıfırdır. Bu bulgulara göre nitrobenzenin kantitatif analizi I. türevde 258.9 nm'de, anilinin kantitatif analizi ise II. türevde 233.7 nm'deki türev piklerinden yararlanılarak yapılabilir. Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7'de 4 µg/ml anilin ve nitrobenzenin 1. 2. ve 3. türev spektrumları gösterilmiştir.

3.5 Anilinin Ölçü Eğrisi

100 ml'lik balon jojelere stok anilin çözeltisinden 300, 400, 500 600, 700, 800 µl ve herbirine stok nitrobenzen çözeltisinden 400 µl ilave edilerek su ile hacmine tamamlandı. Bu çözeltilerin 220 - 290 nm aralığında ikinci derece türev spektrumları alındı ve 233.7 nm'deki türev pik yükseklikleri saptandı. Şekil 3.8 ve 3.9'da bu çözeltilerin absorpsiyon ve ikinci türev spektrumları gösterilmiştir. 233.7 nm'deki ikinci türev pik yükseklikleri ile 3 µg/ml - 8 µg/ml konsantrasyonları arasında grafik çizildi ve bu grafiğe ait doğru denklemi en küçük kareler yöntemine göre hesaplandı. Şekil 3.12'de aniline ait ölçü eğrisi gösterilmektedir. Tablo 3.1'de anilinin $\bar{\nu}_{233.7}$ deki regresyon analizleri gösterilmektedir.

3.6 Nitrobenzenin Ölçü Eğrisi

100 ml'lik balon jojelere stok nitrobenzen çözeltisinden 300, 400, 500, 600, 700, 800 µl ve herbirine stok anilin çözeltisinden 400 µl ilave edilerek su ile hacmine tamamlandı. Bu çözeltilerin 220 - 290 nm aralığında 1. derece türev spektrumları alındı ve 258.9 nm'deki türev pik yükseklikleri saptandı. Şekil 3.10 ve 3.11'de bu çözeltilerin absorpsiyon ve birinci türev spektrumları gösterilmiştir. 258.9 nm'deki birinci türev pik yükseklikleri ile 3 µg/ml - 8 µg/ml konsantrasyonları arasında grafik çizildi ve bu grafiğe ait doğru denklemi en küçük kareler yöntemine göre hesaplandı. Şekil 3.13'de nitrobenzene ait ölçü eğrisi gösterilmektedir.

Tablo 3.2'de nitrobenzenin $\lambda_{258.9}$ deki regresyon analizleri gösterilmektedir.

3.7 Çeşme suyunda anilin ve nitrobenzen tayini

Anilin ve nitrobenzenin çeşme suyunda 1 g/l konsantrasyonundaki stok çözeltileri hazırlandı.

a) Anilin tayini

Stok anilin çözeltisinden 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 µl alınarak 100 ml'lik balon jojelere konuldu ve herbirine stok nitrobenzen çözeltisinden 400 µl ilave edilerek su ile hacmine tamamlandı. Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı. Şekil 3.14'te bu çözeltilere ait absorpsiyon spektrumları gösterilmiştir. Şekil 3.14'de görüldüğü gibi bu çözeltilerin absorpsiyonlarının aşırı yükseldiği görüldüğünden türev spektrumları alınmıştır ve çeşme suyunda anilinin tayininin yapılamayacağı tespit edilmiştir.

b) Nitrobenzen tayini

Stok nitrobenzen çözeltisinden 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 µl alınarak 100 ml'lik balon jojelere konuldu ve herbirine stok anilin çözeltisinden 400 µl ilave edilerek su ile hacmine tamamlandı. Bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı. Şekil 3.15'te bu çözeltilere ait absorpsiyon spektrumları gösterilmiştir. Şekil 3.15 de görüldüğü gibi bu çözeltilerin absorpsiyonlarının aşırı yükseldiği görüldüğünden türev spektrumları alınmamıştır ve çeşme suyunda nitrobenzenin tayininin yapılamayacağı tespit edilmiştir.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

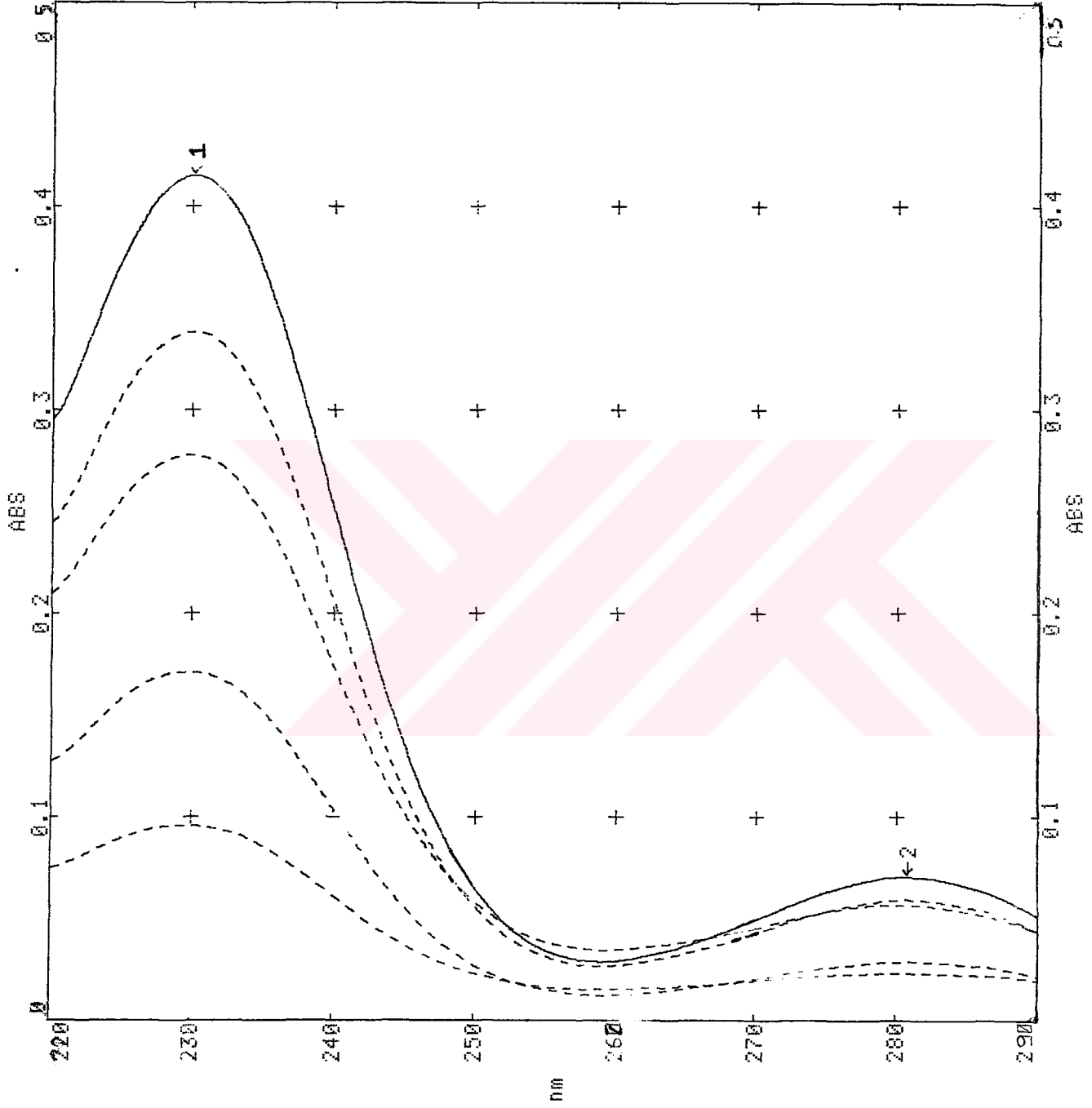
Bu çalışmada anilin ve nitrobenzenin birarada bulunması halinde ön ayırma yapmaksızın çabuk ve hassas bir yöntem olarak bilinen türev spektrofotometrik yöntemin uygulanabilmesi için optimum koşulların saptanması amaçlanmıştır.

Anilin ile nitrobenzenin UV absorpsiyon spektrumları alındığında bu iki maddenin absorpsiyon spektrumları çakıştığından dolayı maddelerin kantitatif analizini absorpsiyon spektrofotometri yöntemi ile yapamayız. Bu sebeple anilin ve nitrobenzenin bidestile sudaki 1.,2., 3. derece türev spektrumları alındı. Anilinin kantitatif analizi için 2. derece türev spektrumunda 233.7 nm'deki türev pik yüksekliğinden yararlanıldı. Bu dalga boyunda ölçü eğrisinin lineer olduğu, Lambert -Beer kanununa uyduğu ve nitrobenzenin etkisinin olmadığı saptanmıştır. Nitrobenzenin kantitatif analizi için ise 1. derece türev spektrumunda 258.9 nm'deki türev piki kullanıldı. Nitrobenzen için hazırlanan ölçü eğrisinin lineer olduğu ve Lambert - Beer kanununa uyduğu ayrıca anilinin analize etkisi olmadığı saptanmıştır.

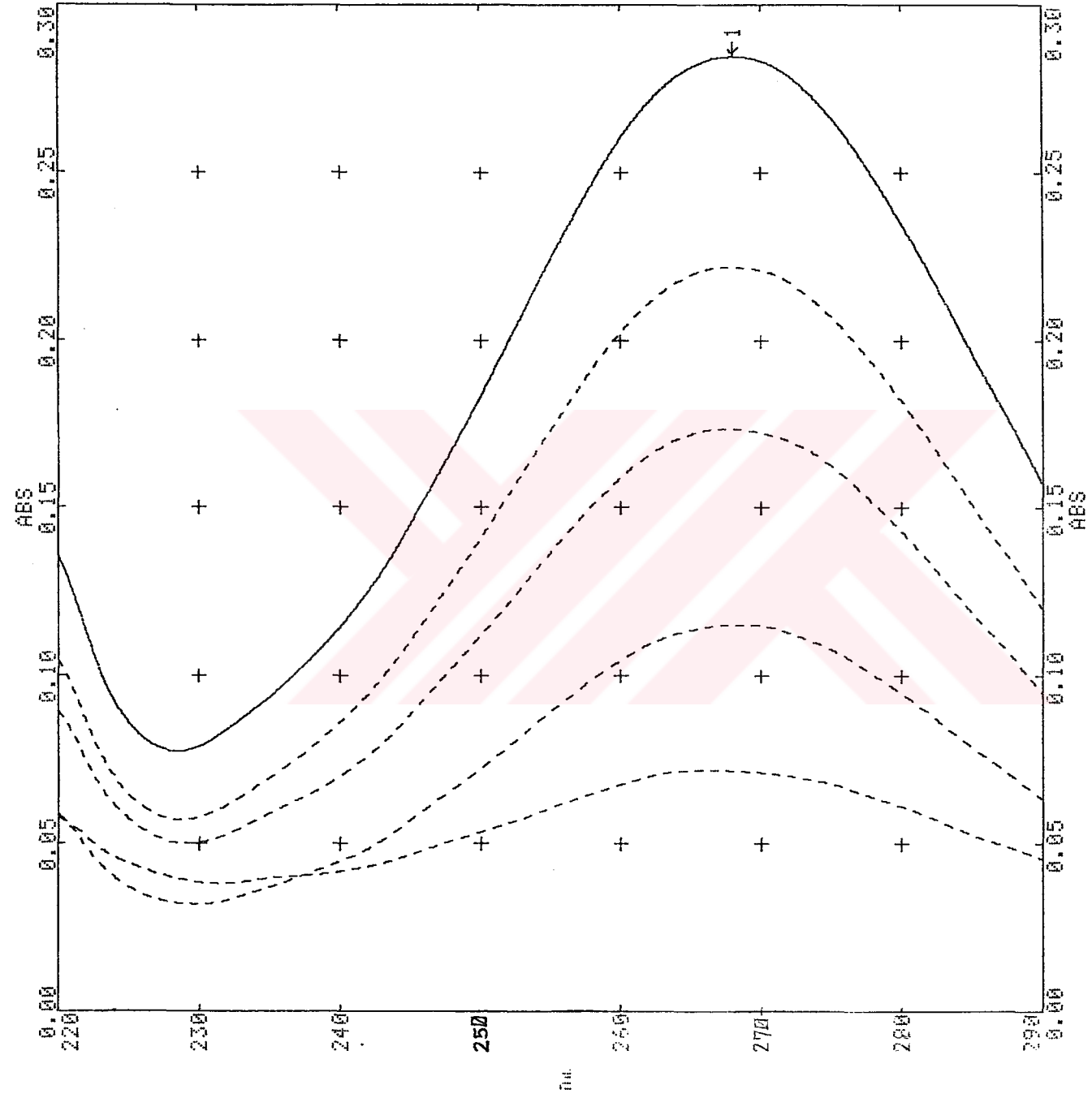
Bidistile suda anilin ve nitrobenzenin kantitatif analizinin zero - crossing türev tekniği kullanılarak yapılabileceği saptandı. Daha sonra çeşme suyunda anilin ve nitrobenzenin bulunması halinde bu maddelerin birarada miktar tayininin yine bu yöntemle yine bu yöntemle yapıp yapılamayacağı araştırıldı. Bu amaçla bidestile su ile yapılan deneysel çalışmalar çeşme suyunda uygulandı. Ancak elde edilen sonuçlarda hem anilin hemde nitrobenzen için alınan absorpsiyon spektrumlarında absorban değerlerinin aşırı yükseldiği ve ve spektrumların şeklinin bidestile su ile elde edilen spektrumlardan farklı olduğu görüldü. Bu sebeple çeşme suyunda anilin ve nitrobenzenin analizinin bu yöntemle yapılamayacağı anlaşıldı.

Sonuç olarak saf suda anilin ve nitrobenzenin bulunması halinde herhangibir n ayırma yapmaksızın çabuk ve hassas bir şekilde,anilinin 2. derece türev spektrumunda 233.7 nm’de, nitrobenzenin 1. derece türev spektrumunda 258.9 nm’de tayin edilebilirliği, türev spektroskopisinin temiz su kaynakları için uygun bir yöntem olduğunun gstergesdir. Referans 9 da türev spektrofotometrik yöntem ile yapılan çalışmada da anilinin sudaki tayini için 2. derece türev spektrumundan yararlanıldığı belirtilmiştir. Bu alışma sonuçlarının, elde ettiğimiz verilerle aynı olduğu görülmüştür.

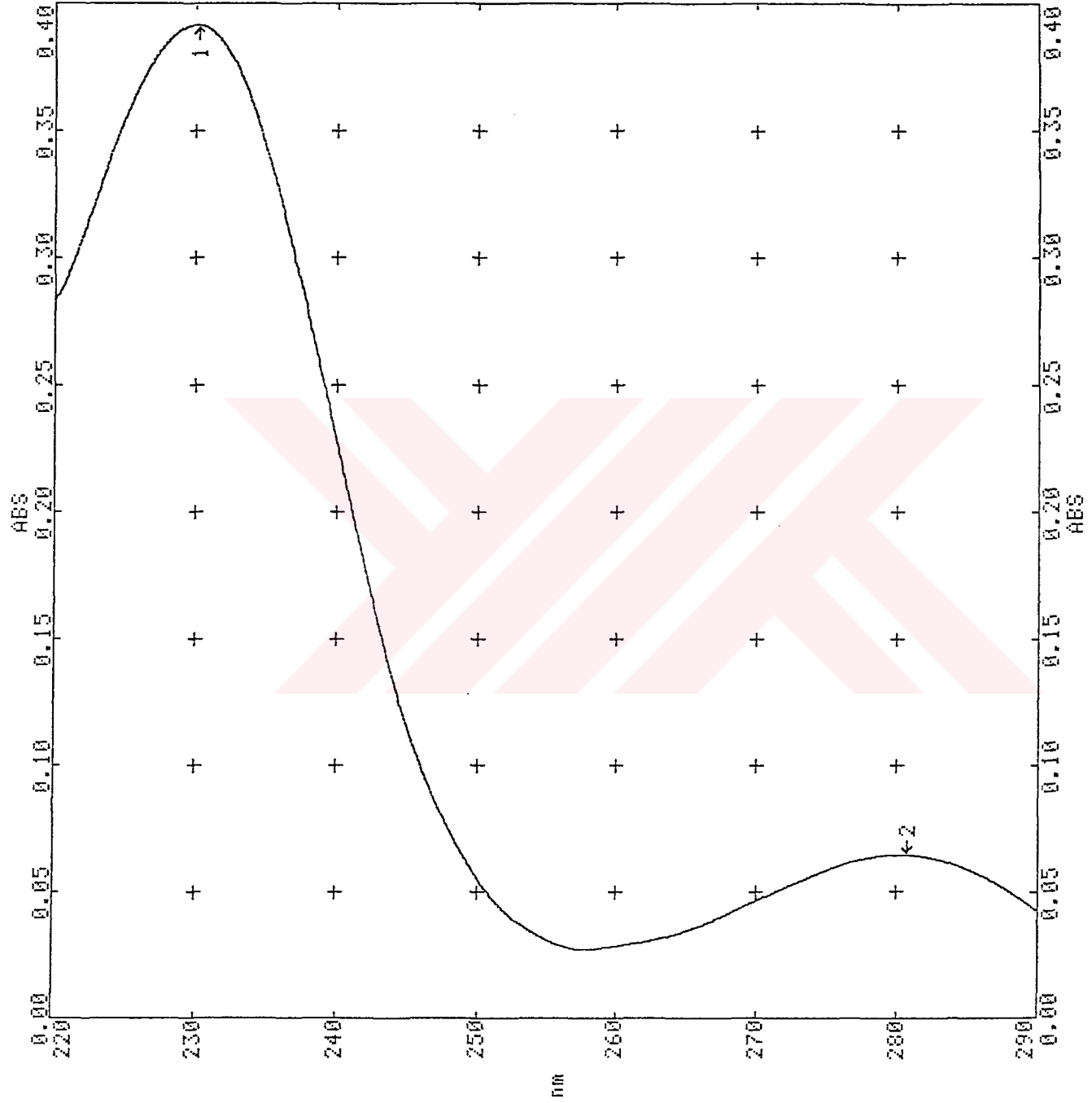
eşme suyunda ise anilin ve nitrobenzenin aynı anda tayin edilemeyeceği ve sonuçların saf sudaki sonuçlara göre farklılık göstermesinin eşme suyunda interferans olarak bulunan klordan ileri geldiği düşünülmüştür.



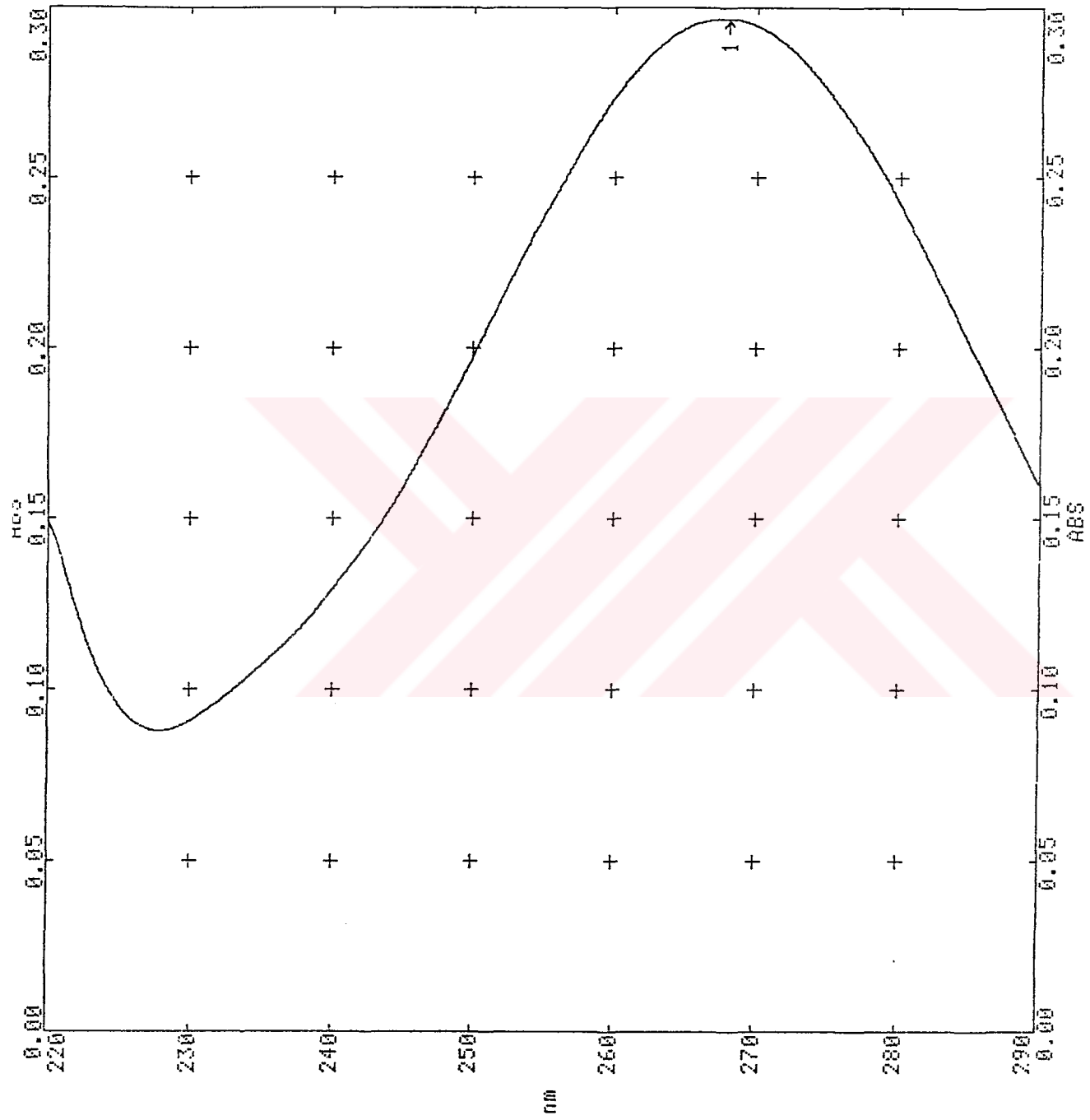
Şekil 3.1 1 - 5 ppm Anilin Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumları



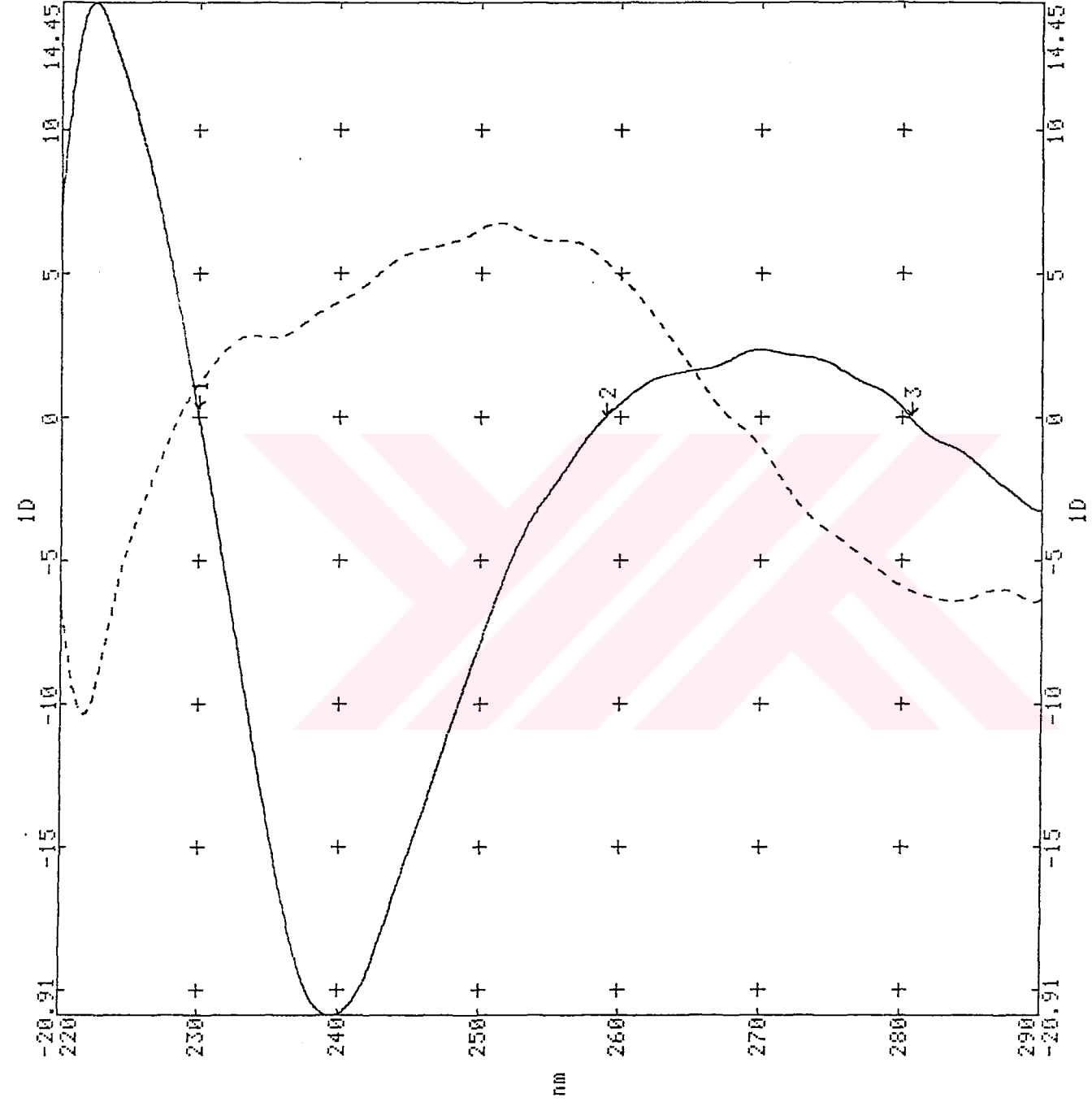
Şekil 3.2 1 - 5 ppm Nitrobenzen Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumları



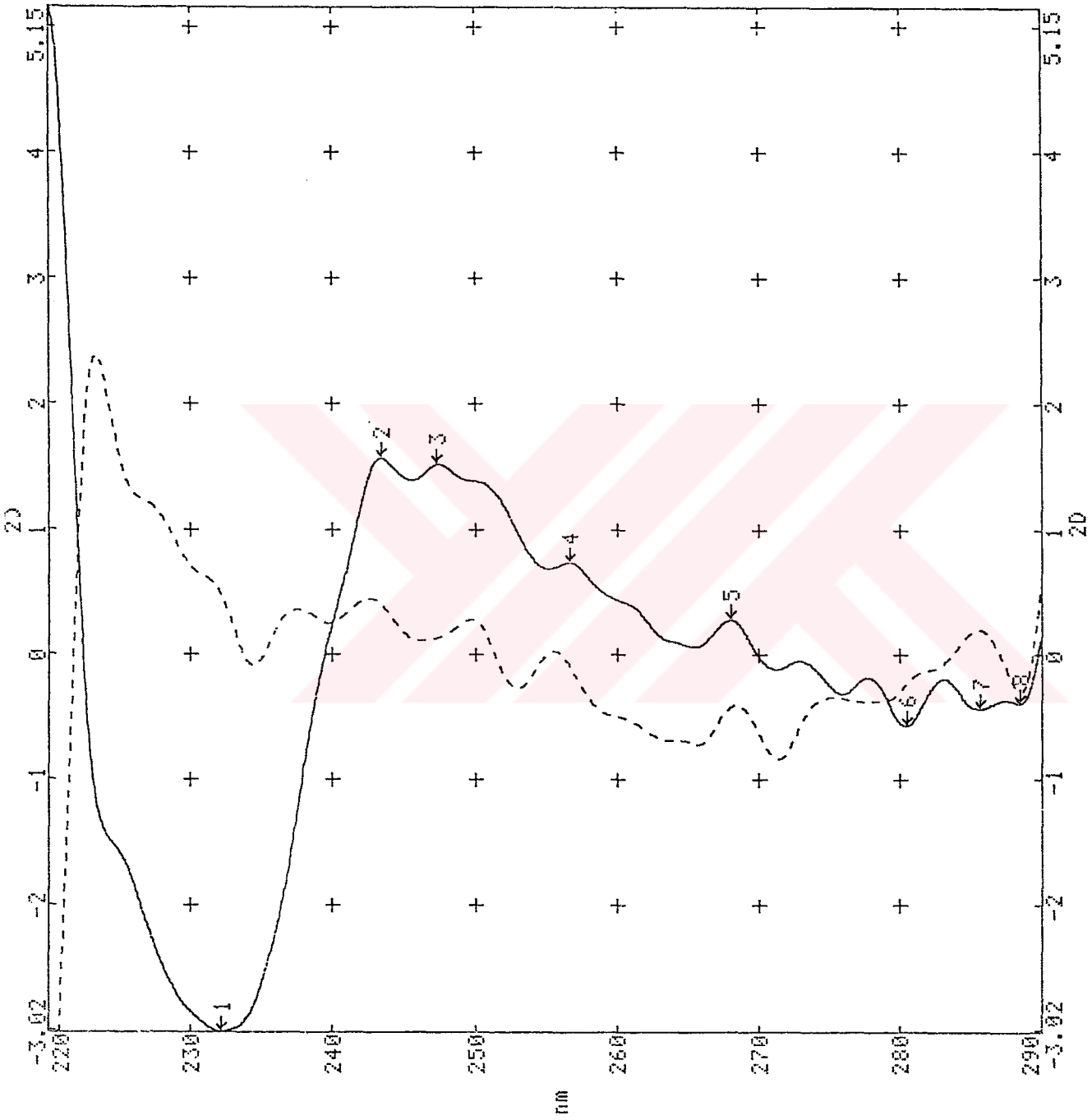
Sekil 3.3 4 ppm Anilin Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumu



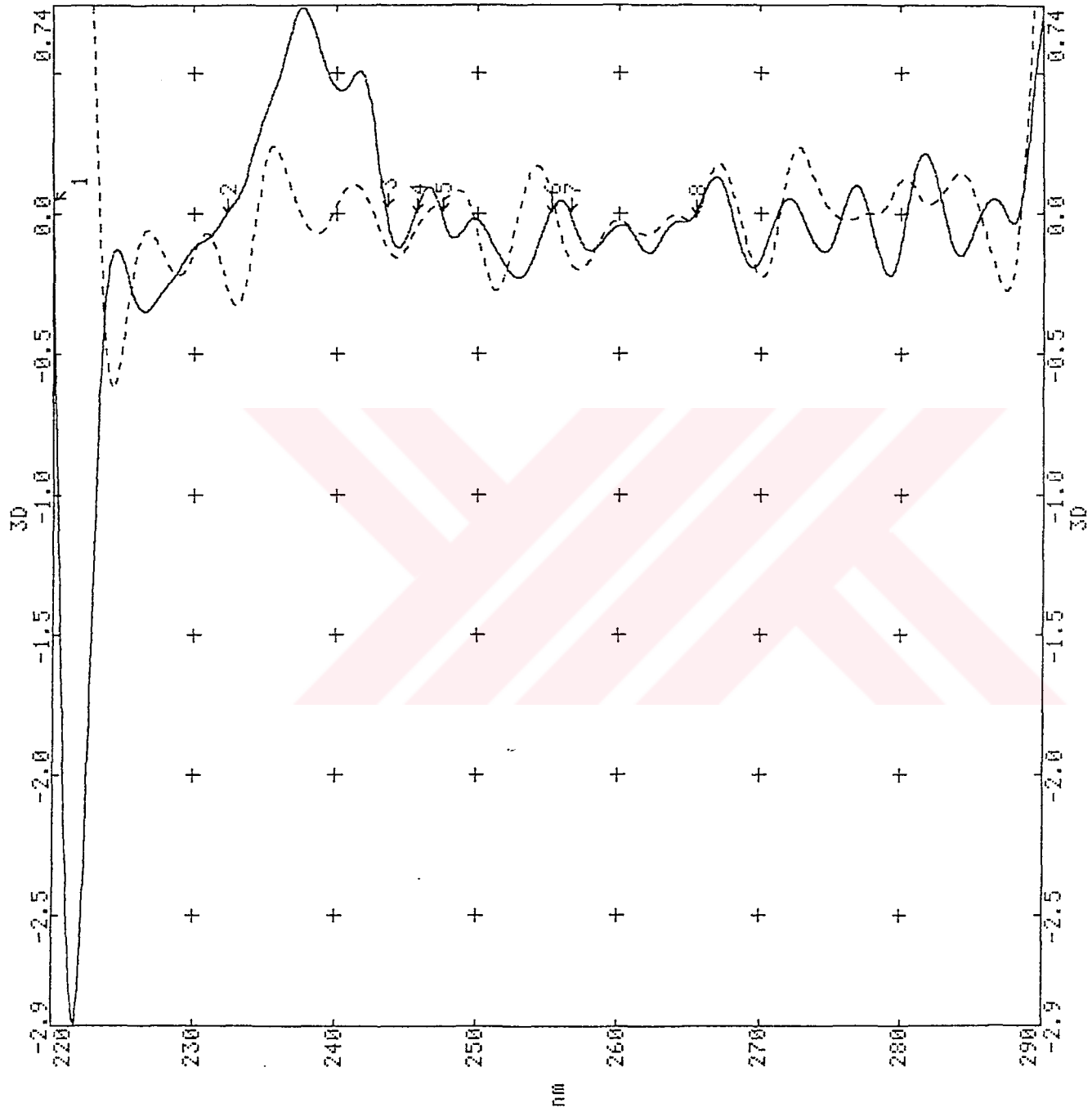
Şekil 3.4 4 ppm Nitrobenzen Çözeltisinin Absorbsiyon Spektrumu



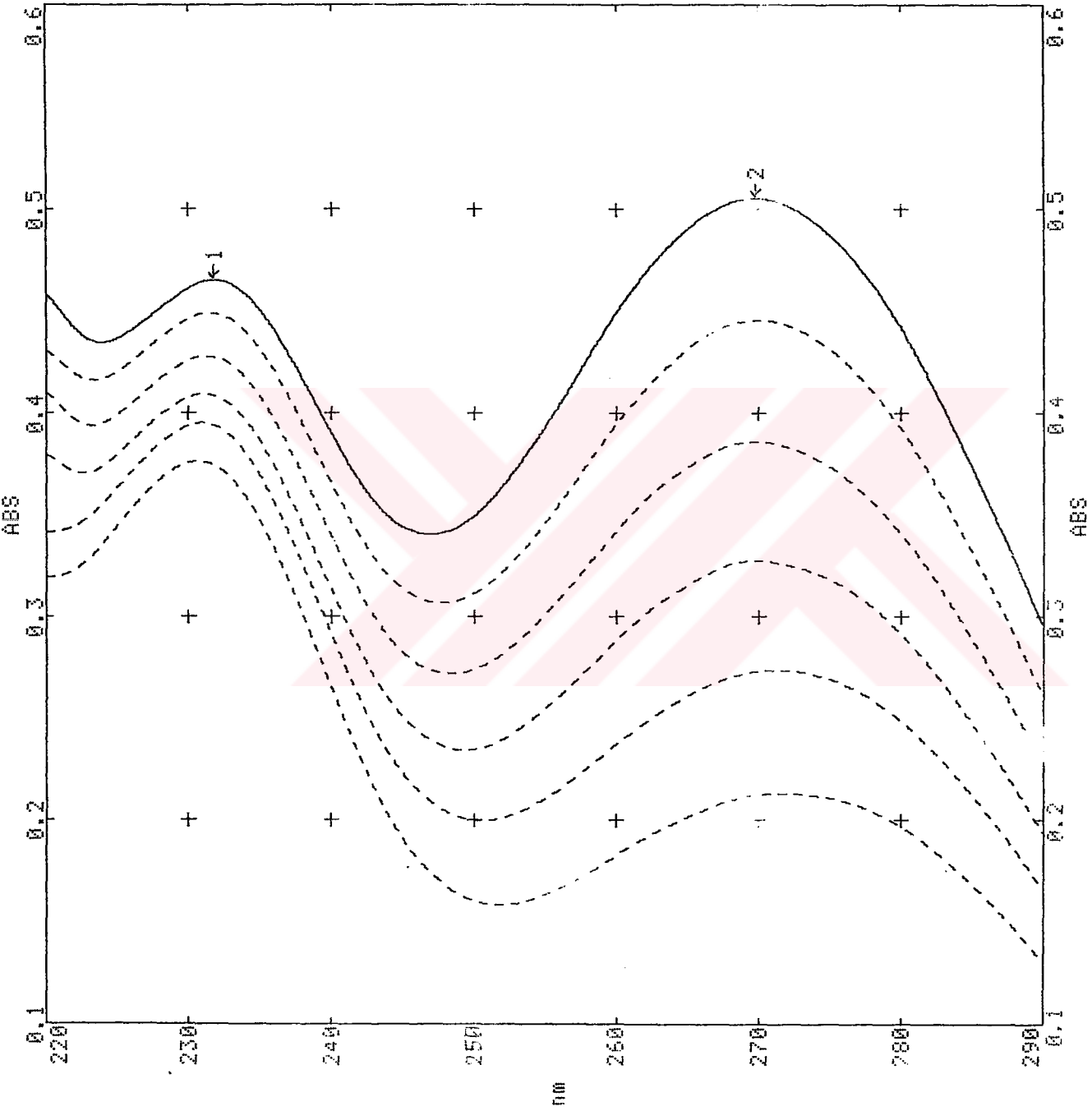
Şekil 3.5 4 ppm Anilin (—) ve Nitrobenzen (---)
Çözeltilerinin 1. Derece Türev Spektrumları



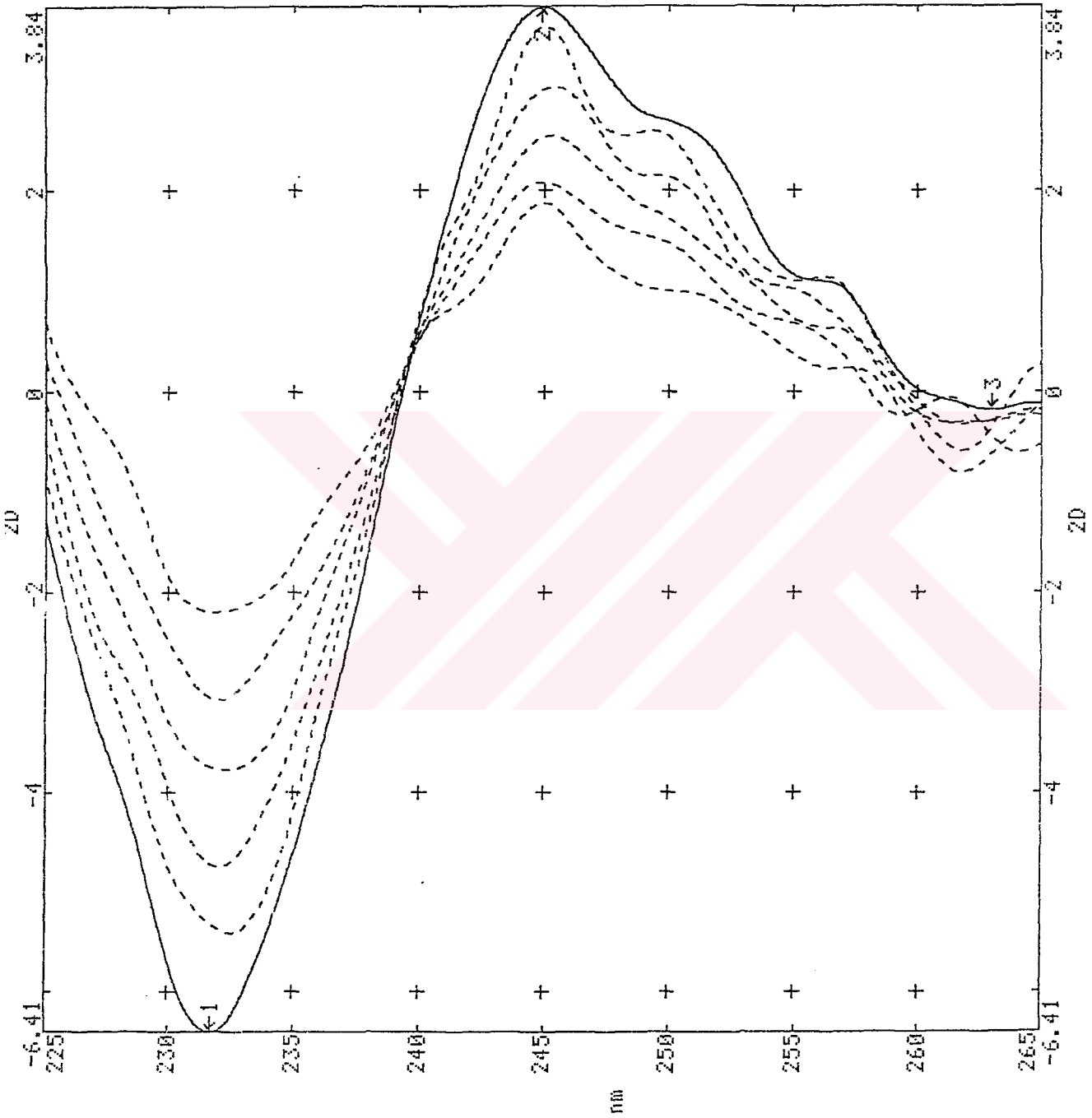
Sekil 3.6 4 ppm Anilin (—) ve Nitrobenzen (---)
Çözeltilerinin 2. Derece Türev Spektrumları



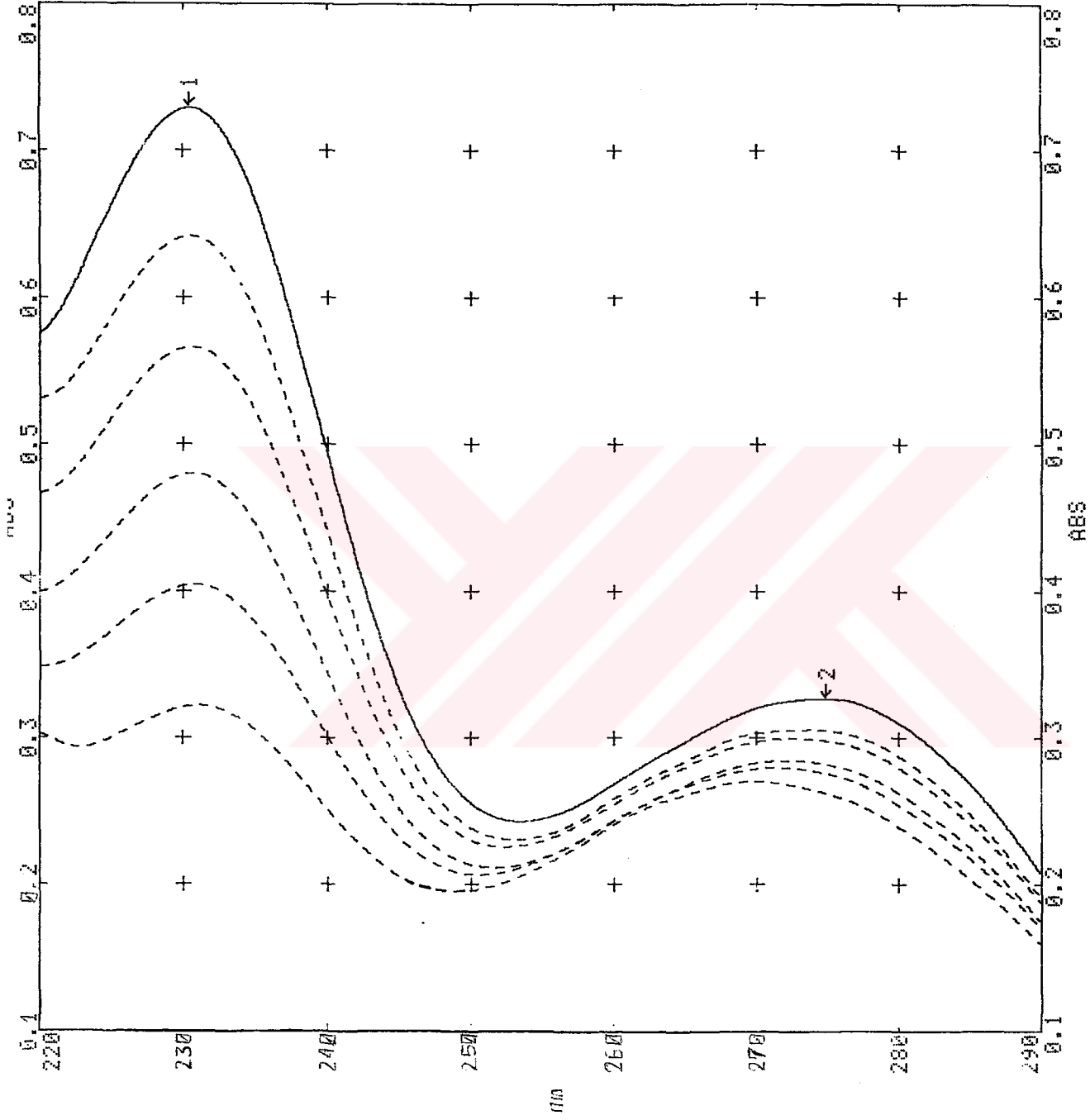
Şekil 3.7 4 ppm Anilin (—) ve Nitrobenzen (---)
Çözeltilerinin 3. Derece Türev Spektrumları



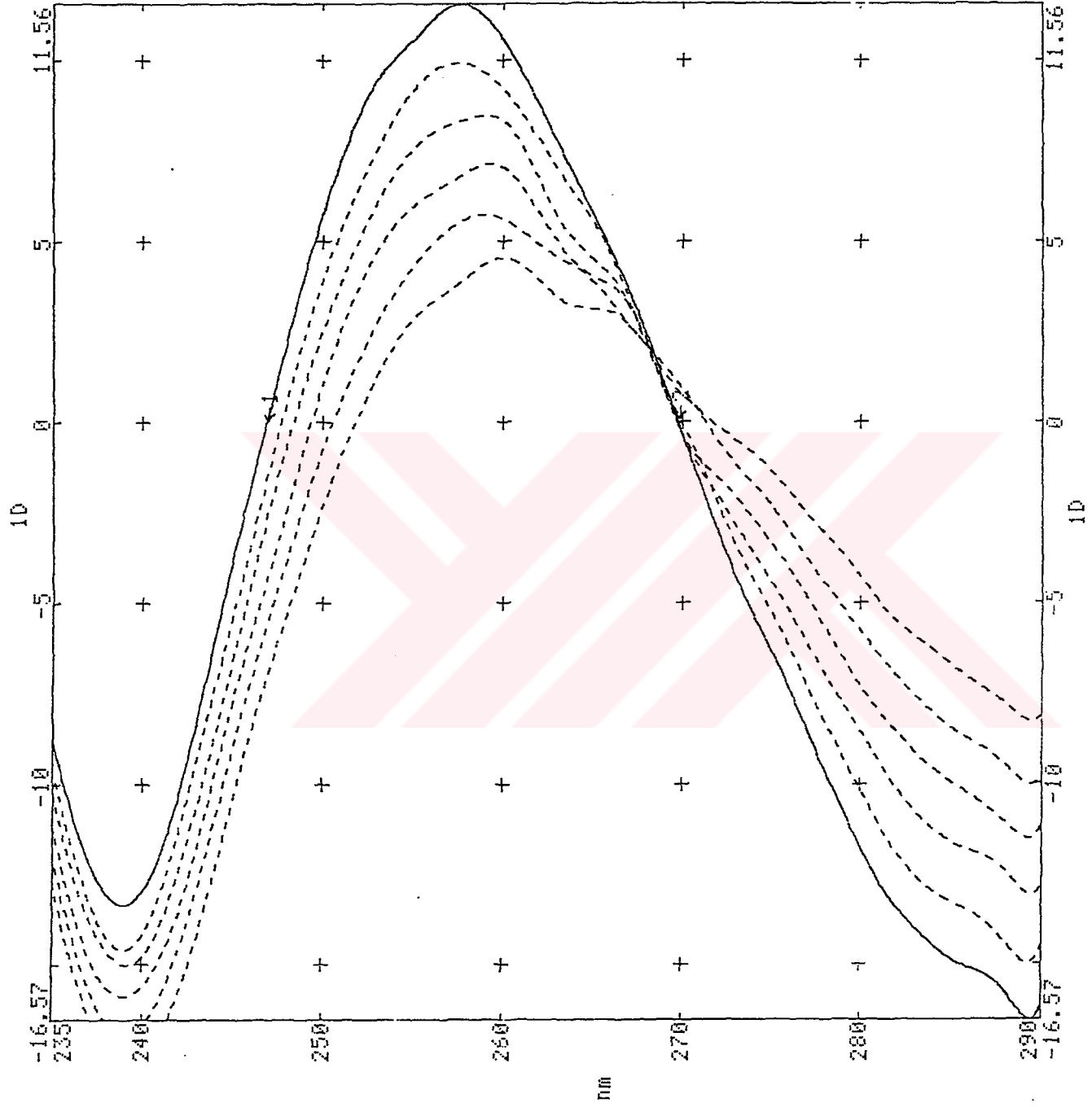
Sekil 3.8 Anilin çözeltisinin ölçü eğrisinin hazırlanması için alınan absorpsiyon spektrumları



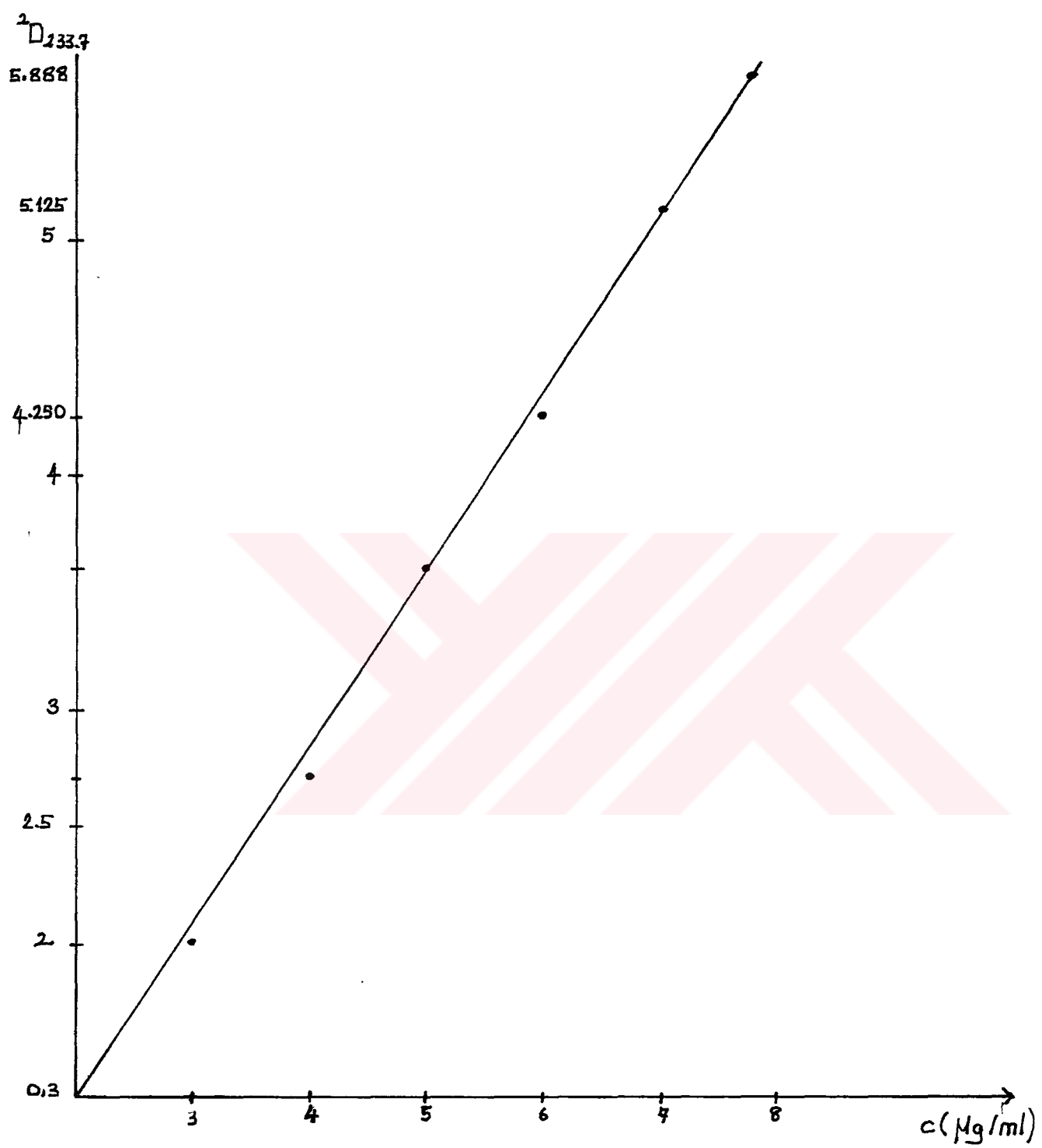
Şekil 3.9 Anilin çözeltisinin ölçü eğrisinin hazırlanması için alınan 2. derece türev spektrumları



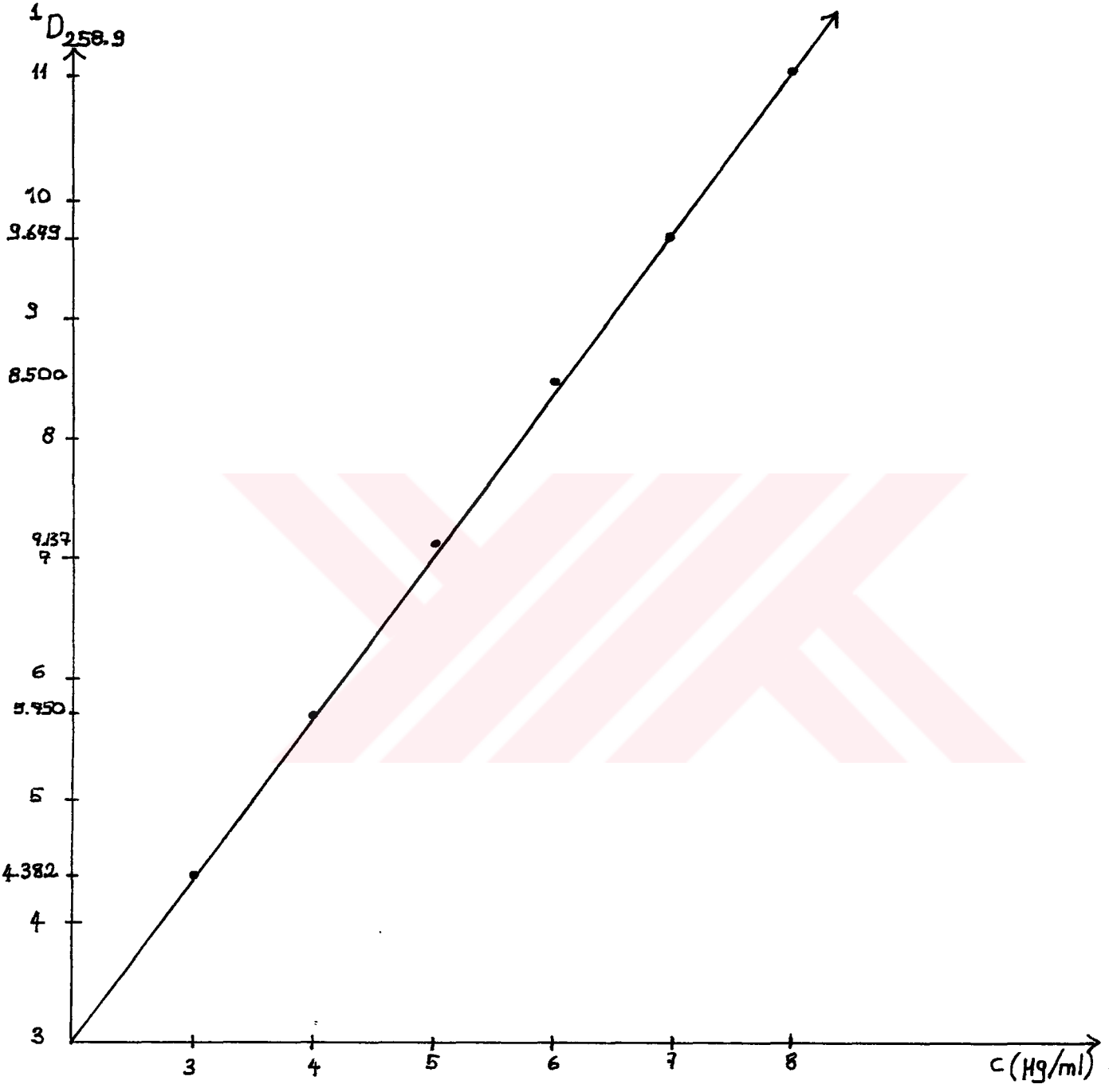
Şekil 3.10 Nitrobenzen çözeltisinin ölçü eğrisinin hazırlanması için alınan absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.11 Nitrobenzen çözeltisinin ölçü eğrisinin
hazırlanması için alınan 1. derece türev
spektrumları



Şekil 3.12 Anilin çözeltisine ait ölçü eğrisi



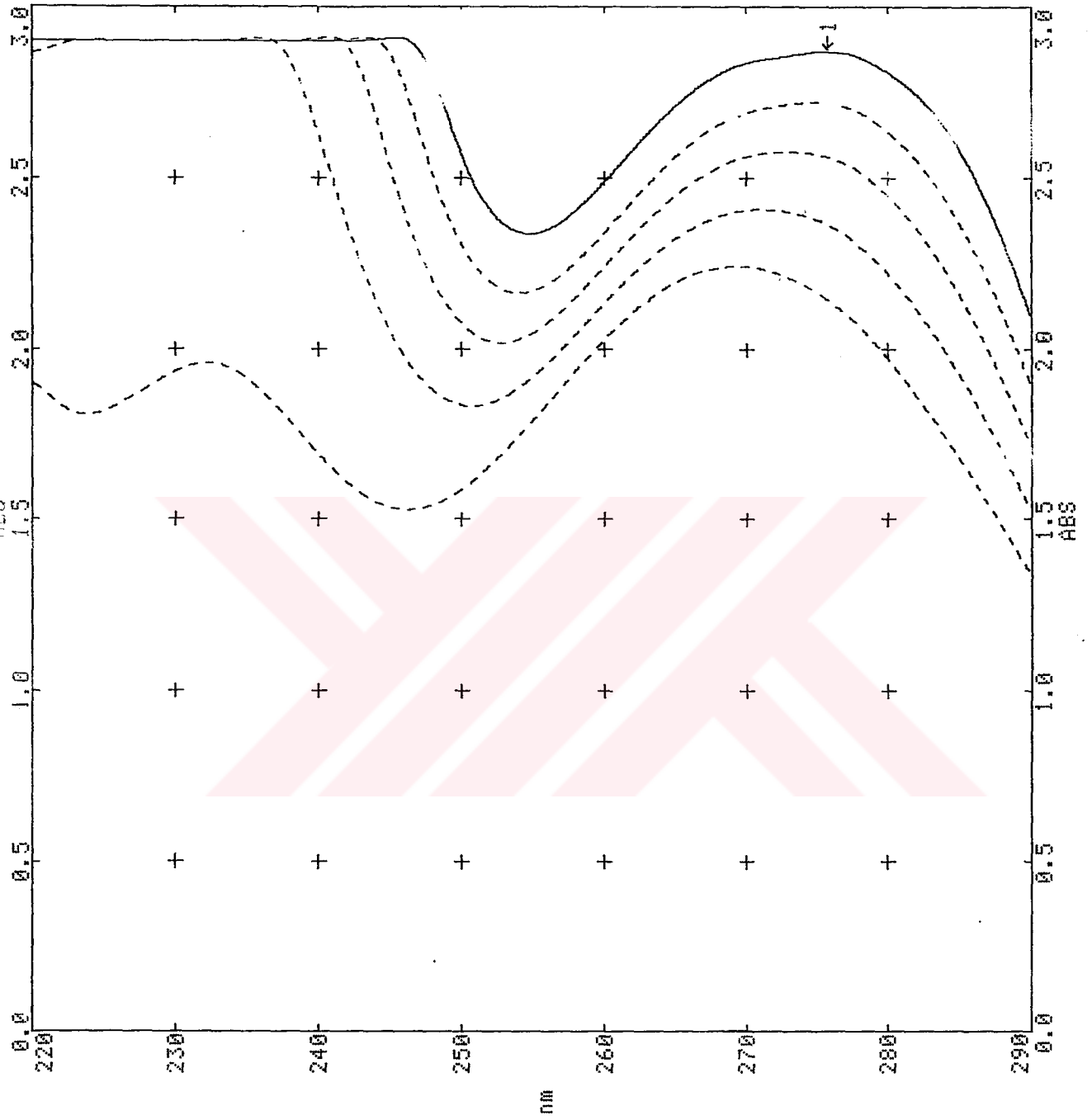
Şekil 3.13 Nitrobenzen çözeltisine ait ölçü eğrisi

örnek No	1	2	3	4	5	6
C µg/ml	3	4	5	6	7	8
$^2\bar{D}_{233.7}$	-2.041	-2.701	-3.606	-4.252	-5.128	-5.888
$^2\bar{D}_{233.7} = 0.332 - 0.776 c$ $r = 0.9992$						

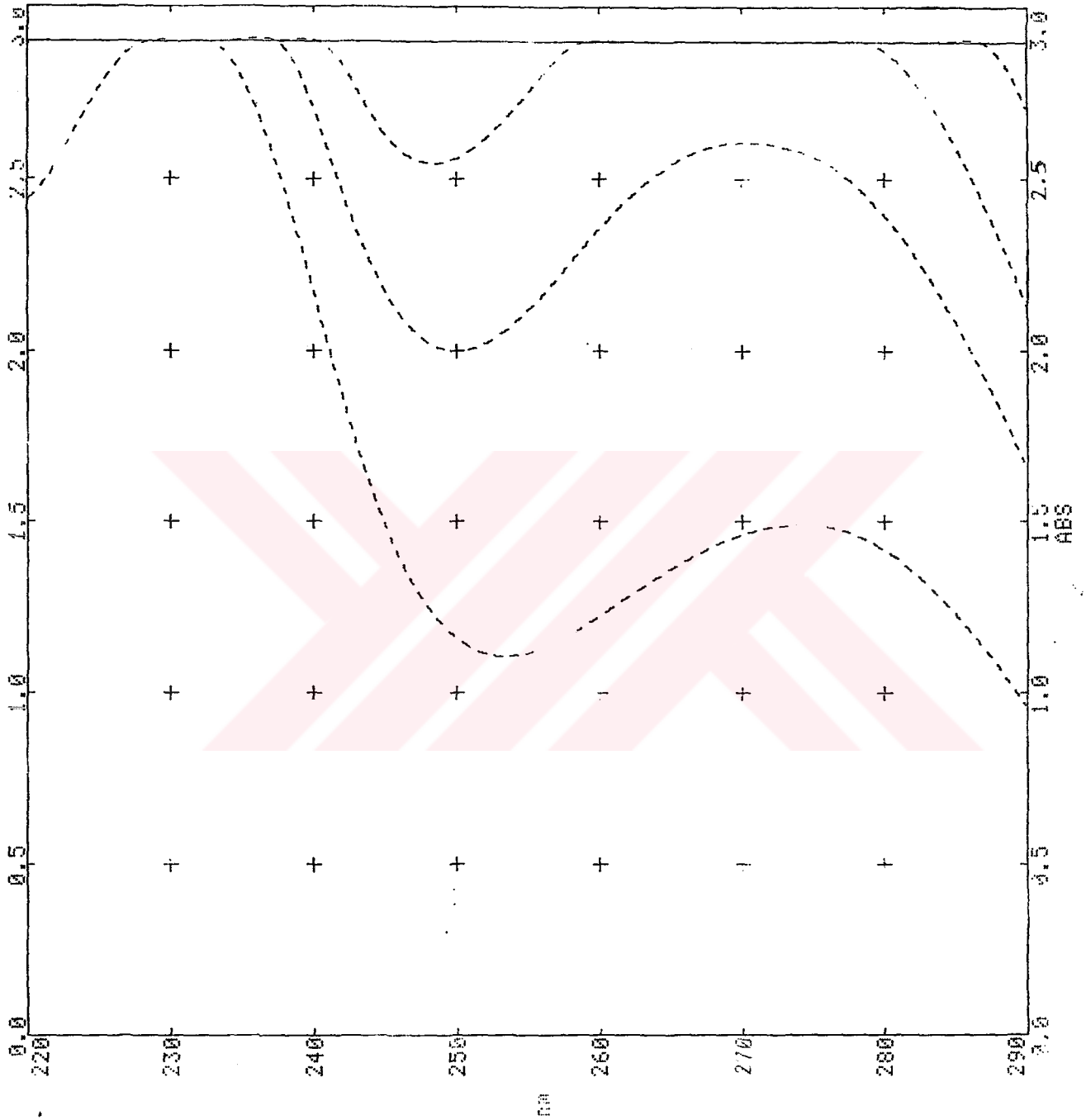
Tablo 3.1 Anilin çözeltisinin ölçü eğrisinin $^2\bar{D}_{233.7}$ değerleri ve regresyon analizleri

örnek No	1	2	3	4	5	6
C µg/ml	3	4	5	6	7	8
$^1\bar{D}_{258.9}$	4.382	5.741	7.137	8.486	9.679	11.230
$^1\bar{D}_{258.9} = 0.326 + 1.354 c$ $r = 0.9996$						

Tablo 3.2 Nitrobenzen çözeltisinin ölçü eğrisinin $^1\bar{D}_{258.9}$ değerleri ve regresyon analizleri



Şekil 3.14 Çeşme suyunda aniline ait ölçü eğrisinin hazırlanması için alınan absorbeiyon spektrumları



Şekil 3.15 Çeşme suyunda nitrobenzene ait ölçü eğrisinin hazırlanması için alınan absorpsiyon spektrumları

T.C. YÜRTEKÖNÜRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

1969 Yılında İstanbul'da doğdum. 1986 Yılında Suadiye Lisesi'ni bitirdim. 1990'da Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldum.

1990'da Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans programına başladım. Şu anda SERVIER ilaç ve Araştırma A.Ş. de çalışmaktayım.

Benşen AVUNCAN

KAYNAKLAR

1. Kirk - Othmer , ENC. of CHEM. TECH. , 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., London, Vol 2, 1963
2. Kik - Othmer, ENC. of CHEM. TECH., 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., London, Vol 2, 1968
3. Finar I.L., ORGANIC CHEM., ELBS, Vol 1, 6th ed., 1968
4. Stokinger H.E., OCCUPATIONAL HEALTH and SAFETY, 46, 54 - 58
5. Zakharich V.; Pigunov M.P. ; Demchenko V.A., SCIENTIFIC - INDUSTRIAL ENTERPRICES , 6, 194 (1989)
- Ref., C.A., 110 , 224787 q (1989).
6. Vasileva G.S. ; Gavrilko Y.M. , Eustifeev M.M. METHODY KHIM. ANAL., 58 - 62 (1971)
- Ref., C.A., 78 , 47538 g (1972).
7. Meiging L.; Linsheng W. , Hengyu B., HUAXUE SHIJE , 26 (12), 453 - 6 (1985)
- Ref., C.A., 104, 115750 c (1986)
8. Huaian W., Lihua Z., HUANJING HUAXUE , 4 (2), 42 - 6 (1985)
- Ref. , C.A. , 103, 42261 m (1985)
9. Wollin K.M.; Randow P.F.E., ACTA HYDROCHIM. HYDROBIOL., 17 (3), 289 - 94 (1989)
- Ref., C.A, 111, 120499 b. (1989)
10. Binghur W. , ZHONGGUO HUANJING KEXUE , 7 (6), 27 - 31 (1987)
- Ref., C.A. , 109, 11169 g (1988)
11. Yu,Wege, Zhang, Liyvan, FENXI CESHİ TONGBAO 5(6), 52 - 5 (1986)
- Ref. , C.A. 107, 28107 s (1987)
12. Dmitriev M.T.; Zaitseva N.V. ; Malkov V. Yu; Ulanova T.S., GIT SANIT 7, 29 - 31 (1989)
- Ref. C.A., 112, 11677 h (1990)
13. Hornbrook W.R.; Ode R.H., J. CHROMATOGR. SCI - 25 (5), 206 - 9 (1987)
- Ref., C.A., 106, 219277 m (1987)

1. Kirk - Othmer, Enc. of Chem. Tech., 2nd ed.,
John Wiley and Sons Inc., London, Vol 2, 1963
2. Kirk - Othmer, Enc. of Chem. Tech., 2nd ed.,
John Wiley and sons Inc., London, Vol 2, 1968
3. Finar I.L., Organic Chem., ELBS, Vol 1, 6th. ed., 1968
4. Stokinger H.E. Occupational Health and Safety 46, 54-58
1977
5. Zakharich V., Pigunov M.P., Demchenko I.A,
Volgograd V.A Scientific - Industrial Enterprises,
1989 (6), 197 (Chemical Sbstract Vol. 110)
6. Vasileva G.S., Gavrilko Yu.M. Eustifeev M.M
Methody Khim. Anal. 1971 (Russ)
(Chemical Abstract Vol. 78)
7. Le Meiging, Wang Linsheng, Bao Hengyu Huaxue Shije
1985 26(12), 453-6 (Chemical Abstract 1986 Vol. 104)
8. Huanjing Huaxue, Wang Huajian, Zhang Lihva
1985 4(2), 42-6 (China)
(Chemical Abstract 1985 Vol. 103)
9. Wollin K.M., Randow F.F.E. ACTA HYDROCHIM HYDROBIOLOGY
1989 17(3) 289-94 (GERMANY)
10. Wang Bingkur Zhangguo Huanjing Kexue 1987 7(6), 27*31
11. Yu, Wege, Zang, Liyvon Fenxi Ceshi Tongboo 1986 5(6)
52-5 (Ch) (Chemical Abstract 1987 Vol 107)
12. Dimitriev M.T. Zaitseva N.V, Malkov V. Yu, Ulanova T.S.
Git.Sanlt. 1989 (7) 29-31 (Russia)
(Chemical Abstract 1990 Vol.112)
13. Chemical Abstracts, 1988, Vol.109
14. Bacer, Geerg., Schlett, Claus, Thier, Hans Peter
Z.WASSER ABWASSER FORSCH, 1990, 23(6), 220-3 (Ger)
Chemical Abstracts, Vol.114, 1991
15. Zhang Yuging, Sepu, 1989, 7 (2), 120-1 (China)
(Chemical Abstract, 1990 Vol. 112)
16. Zhou, Mujun, Wel Jia. Huanjing Kexue, 1984, 5(6)
43-5 (Ch)
(Chemical Abstract 1985 Vol. 102)
17. Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology
Vol.15, John Wiley and Sons, Newyork 1981

14. Boeer G., Schlett C., Thier Hans P., Z. WASSER ABWASSER FORSCH 23 (6), 220 - 3 (1990)
15. Yuging Zhang, SEPU, 7(2), 120 - 1(1989)
- Ref., C.A., 112, 48061 d (1990)
16. Zhou, Mujun; Wei, Jia HUANJING KEXUE, 5 (6), 43 - 5 (1984)
- Ref., C.A., 102; 137471 y (1985)
17. Kirk-Othmer. ENC. of CHEM. TECH., Vol 15, John Wiley and Sons, 1981, New York.
18. Finar I.L. , ORGANIC CHEM., 2nd ed., Vol 1, 1973.
19. Zlatkis, Albert, Ranatunga, Ravindra P.J. Middleditch Brian S. ANALYTICAL CHEMISTRY, 62 (22), 2471 - 8 (1990).
20. Han, Changmian HUANJING HUAXUE, 7 (6), 64 - 7 (1988)
- Ref., C.A., 110, 101416 k (1989)
21. Feltes., J., Levsen, K.; Volmer, D.; Spiekermann M., J. CHROMATOGR., 518 (1), 21 - 40 (1990).
22. Prof. Sungur S., MODERN ANALİZ YÖNTEMLERİ SEMİNER NOTLARI (1993).
23. Talsky G., Myrina, Kreuzer H., ANGEW CHEM. INT. ED., 17, 785 (1978).
24. Almela, L., Lopez R. , J.M. SCI. ALIMENTS, 4, 37 (1984).
25. Schmitt, L., ANGEWONTE UV-SPEKTROSCOPIE, Bodenseewerk Perkin - Elmer GmbH, Überlingen, 1 (1977).
26. Nuyken, O., Talsky, G., POLY BULL., 2, 719 (1980).
27. Talsky, G., Dostal, J., Glasbrenner, M., Götz - Maler, S., ANGEW MACROMOL. CHEM., 105 - 49 (1982).
28. Talsky, G., Intern, J., ENVIRON. ANAL. CHEM., 14 - 81 (1983).
29. Simal, J., Iglesias, I., J. ASSOC. of ANAL. CHEM., 68, 962 (1985).
30. Dixit, T., Rom, S., Gupta, R.P., Chandola, H.C., Kumar P., ANALYST, 111, 101 (1986).
31. Wele - Wilczynska, A., Ciecierska - Stoklasa, D., Gorczynska, K., Gluzinska, M., J.MOL. STRUCT., 115-185 (1984).

18. Finar I.L, Organic Chemistry, Vol.1,
Longman Group Ltd. London 1973
19. Zlatkis Albert, Ranatunga Ravindra P.J.
Middleditch Brian.S., ANALYTICAL CHEM, 1990 62 (22),
2471-8 (Eng) (Chemical Abstract Vol. 113 1990)
20. Han, Changmion, Huanjing Huaxue 1988, 7(6), 64-7 (Ch)
Chemical Abstract Vol. 110 1989
21. Feltes J, Levsen K, Volmer D, Spiekerman M.J.
Chromotography, 1990 5,8(1), 21-40 (Eng)
22. Prof. Sungur Sıdıka, Modern Analiz Yöntemleri
Seminer Notları 1993
23. Talsky, G. Mayrina, Kreuzer H., Angew Chem. Int.
Ed. Engl. 17,785 (1978)
24. Almela, L., Lopez - Roca, J.M., Sci Aliments,4,37 (1984)
25. Schmitt, L., Angewonte UV-Spektroskopie, Bodenseewerk
Perkin - Elmer GmbH, Überlingen, Heft 1 (1977)
26. Nuyken, O., Talsky G., Poly Bull., 2,719 (1980)
27. Talsky, G., Dostal, J., Glasbrenner, M., Götz-Maler, S.,
Anhw, Macromol, Chem. 105,49 (1982)
28. Talsky, G., Intern, J. Environ Anal Chem., 14,81 (1983)
29. Simal, J., M.A., Iglesias, I., J.Assoc.off Anal.Chem.,
68,962 (1985)
30. Dixit, T., Rom, S., Gupta, R.P., Chandola, H.C.,
Kumar P., Analyst, 111,101 (1986)
31. Wele - Wilczynska, A., Ciecierska - Stoklasa, D.,
Gorczynska,K.,Gluzinska,M.,J.Mol.Struct., 115,185 (1984)