

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDA 4-(1-METİL-1-ARİL SİKLOBÜTAN-3-İL)-2-AMİNOTİYAZOL KULLANILARAK SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE NO₂⁻ TAYİNİ

FATİH POLAT

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FIRAT ÜNİVERSİTESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

134784

ELAZIĞ -2003

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULARDA 4-(1-METİL-1-ARİL SİKLOBÜTAN-3-İL)-2-AMİNOTİYAZOL KULLANILARAK SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE NO₂⁻ TAYİNİ

FATİH POLAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez, Tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile Başarılı / ~~Başarısız~~ Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman : Yr.Doç. Dr. Habibe ÖZMEN

Üye : Prof. Dr. Alaaddin GÜKUROVALI 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadri GEFİNE 

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...28./04../2009 tarih ve4/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

F. B. ENSTİTÜSÜ
BÖLGE BAŞKANLIĞI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SULARDA 4-(1-METİL-1-ARİL SİKLOBÜTAN-3-İL)-2-AMİNOTİYAZOL KULLANILARAK SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE NO_2^- TAYİNİ

Fatih POLAT

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2003, Sayfa: 42

Bu çalışmada; 4-(1-Metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol kullanılarak diazolama metodu ile spektrofotometrik yöntemle NO_2^- tayini yapıldı. Metodun su örneklerinde uygulanması için optimal şartlar belirlendi. Bu amaçla yapılan çalışmada, asidik ortamda 4-(1-Metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol ile N-N-dimetil anilin reaksiyonu sonucu azo boyar maddesi sentezlendi [4-(1-Metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-(p-N-N-dimetilazobenzen)-1,3-tiyazol]. Elde edilen azo boyar madde, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve Elementel Analiz kullanarak karakterize edildi. Oluşturulan azo boyar maddenin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu (λ_{max}) 482 nm olarak belirlendi. Standart NO_2^- çözeltilerine, oda sıcaklığında aynı reaktifler ilave edilerek asidik ortamda reaksiyon oluşturuldu ve optimal şartlar belirlendi. Oluşan ürün suda çözünmediğinden kloroform fazına alındı ve absorbans değerleri belirlendi. Elde edilen optimal şartlarda NO_2^- için, pH: 2, reaksiyon oluşma süresi; 15 dk., reaktiflerin miktarı; 1.5 mL ve yabancı iyon etkisini gidermek için %1 EDTA değerleri elde edildi. Su örneklerinde tayin edilen NO_2^- , standart metod olarak tanımlanan Gres Metodu ile kıyaslandı.

Anahtar Kelimeler: Nitrit, Spektrofotometri, Diazolama, Amino tiyazol

ABSTRACT

Master Thesis

SPECTOPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NO_2^- in WATER By 4-(1-METHYL-1-ARYLCYCLOBUTANE-3-YL)-2-AMINOTHIAZOLE

Fatih POLAT

Firat University,
Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Department of Chemistry
2003, Page: 42

In this study, spectrophotometric determination of NO_2^- in water by 4-(1-methyl-1-arylcyclobutane-3-yl)-2-aminothiazole was realized (performed). Optimum working conditions of the developed method in the application on water samples were determined and in the analysis optimized parameters were used. The azo dye, 4-(1-methyl-1-mesitylcyclobutane-3-yl)-2-(p-N,N-dimethylazobenzene)-1,3-thiazol] was synthesized with the reaction of 4-(1-methyl-1-mesitylcyclobutane-3-yl)-2-aminothiazole and N,N-dimethyl aniline in acidic medium. Obtained azo dye has been characterized by IR, ^1H NMR and microanalysis methods. By scanning the tool, the maximum absorption wavelength of azo dye was found to be 482 nm. All the determinations were realized at this wavelength throughout the work. Same reactants were added to NO_2^- standard solutions in acidic medium and necessary optimum working conditions were adjusted again. Since the resulting product is not soluble in water, it has been extracted into chloroform and the absorption of the solution was measured from this solution in each case. The optimum working conditions are pH:2, reaction time: 15 min., the amount of reactant: 1.5 mL, respectively. To eliminate the interferences 1 mL of 1% EDTA solution was added to every analysis solution. The developed method for NO_2^- determination in water samples here was compared to Gres Method which is accepted as standard method for the NO_2^- determination in water.

Key Words: Nitrite, Spectrophotometry, diazotization, aminothiazole

EC. YULSENÖRÜTTM KUTULU
EĞİTİMANTASYON NERİLERİ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım, kendisiyle çalışma imkanı bulduğum için kendimi şanslı hissettiğim saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Habibe ÖZMEN'e sonsuz teşekkürü bir borç bilir, yardımlarından dolayı yürekten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım F.Ü. Kimya Bölümündeki saygıdeğer hocalarım sayın Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI ve Prof. Dr. Mehmet ÇOŞKUN' a ve laboratuvar çalışmalarım esnasında bana her türlü desteği sağlayan değerli hocalarım Arş. Gör. İbrahim YILMAZ, Arş. Gör. Mustafa KARATEPE, Arş. Gör. Ebru MURAT ve Kimya Bölümünün bütün saygı değer hocalarına teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım Adnan KURT, Mehmet GÜLCAN, A.Kadir KIYAK ve Arş. Gör. Emine Gülhan ÖZKAN'a, laboratuvar sorumlumuz Abdurrahman ÖKSÜZ ve Bekir ÇINAR' a, yazışmalarımda yardımcı olan bölümümüz sekreteri Mehmet ORHAN' a teşekkür ederim.

Hayatımın anlamı olan ve bugüne kadar benden hiçbir varlıklarını esirgemeyen sevgili annem, babam ve ablalarım sonsuz teşekkür ederim.

Fatih POLAT

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	VI
TABLoların LİSTESİ	VII
KISALTMALARIN LİSTESİ.....	VIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nitrit ve Nitratın Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2. Tiyazoller	7
2.2.1. Tiyazollerin Reaksiyonları	8
2.2.2. Tiyazollerin Sentezi.....	8
2.2.2.1. α -Halojenokarbonil Bileşiklerinden	8
2.2.2.2. α -Açilketonlardan.....	9
2.2.2.3. Aminotiyazolden Tiyazol Elde Edilmesi	9
2.2.3. Tiyazollerin Önemi	9
2.3. Azo Boyar Maddeleri.....	9
2.3.1. Azo Kenetlenmesi	11
2.3.2. Boyarmaddelerinin Önemi Ve Teknolojide Kullanım Yerleri.....	13
2.4. Nitritlere Özgü Kenetlenme Reaksiyonu	13
2.5. Nitrit Tayininin Canlılar İçin Önemi.....	14
2.6. Spektrofotometrik Yöntemle Nitrit Tayini Sırasında Tayini Bozan Etkenler ve Bunların Giderilme Yolları	16
2.7. Nitritlerin Analiz Yöntemleri.....	17
2.8. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	19
2.8.1. UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri.....	20
2.8.1.1. Işık Kaynakları	21
2.8.1.2. Dedektörler.....	21
2.8.1.3. Monokromatörler	22
2.8.2. Analitik Uygulamaları.....	22

3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. Araç ve Gereçler.....	23
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.2.1. Azo Boyar Maddenin Sentezinde Kullanılan Reaktiflerin Hazırlanması.....	23
3.2.2. Nitrit Tayininde Kullanılan Reaktiflerin Hazırlanması	24
3.2.3. Örneklerin Analize Hazırlanması	25
3.3. Deneysel Kısım	25
3.3.1. Azo Boyar Maddenin Sentezi.....	25
3.3.2. Nitrit Tayini İçin Optimal Şartların Belirlenmesi	26
3.3.2.1. Nitrit Tayini İçin pH'ın Etkisinin Belirlenmesi.....	26
3.3.2.2. Nitrit Tayini İçin Zaman'ın Etkisinin Belirlenmesi	27
3.3.2.3. Nitrit Tayini İçin Reaktif Miktarı Etkisinin Belirlenmesi	27
3.3.2.4. Nitrit Tayinini Bozan İyonların EDTA İle Giderilmesi	27
3.3.3. Su Örneklerindeki Nitrit Miktarlarının Tayini	28
3.3.3.1. Tayinin Yapılışı.....	28
3.3.3.2. Griess Metodu Kullanılarak Örneklerdeki Nitrit Tayini	28
4. SONUÇLAR	29
4.1. Azo Boyar Maddenin Karakterizasyonu	29
4.2. Nitrit Tayinine pH'ın Etkisi.....	31
4.3. Nitrit Tayinine Zamanın Etkisi	32
4.4. Nitrit Tayinine Reaktif Miktarının Etkisi.....	33
4.5. Nitrit Tayinine EDTA'nın Etkisi.....	34
4.6. Su Örneklerinde Bulunan Nitrit Miktarları	34
4.7. Standart Metotla Örneklerdeki Nitrit Miktarlarının Tespiti	35
5. TARTIŞMA	37
KAYNAKLAR.....	39

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BÖLÜM BAŞKANLIĞI MERKEZİ

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Bir Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri -----	21
Şekil 4.1. Azo boyar maddenin IR Spektrumu (KBr)-----	29
Şekil 4.2. Azo boyar maddenin ¹ H-NMR Spektrumu (CDI ₃ -TMS'de)-----	30
Şekil 4.3. Azo boyar maddenin UV-VİS Spektrumu (λ _{max} : 482nm)(1x10 ⁻³ M kloroformda) 31	
Şekil 4.4. Nitrit Tayinine pH'ın Etkisi -----	32
Şekil 4.5. Nitrit Tayinine Zamanın Etkisi -----	33
Şekil 4.6. Nitrit Tayinine Reaktif Miktarının Etkisi-----	34
Şekil 4.7. Standart Nitrit Çözeltileri İçin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği -----	35
Şekil 4.8. Standart Gries Metodu İçin Elde Edilen Çalışma Eğrisi -----	36

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TABLULARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Spektrofotometrik NO ₂ ⁻ Tayini İçin Yayınlanmış Metodlar -----	2
Tablo 4.1. Azo boyar maddenin IR Spektrumu Değerlendirmesi-----	30
Tablo 4.2. Azo boyar maddenin ¹ H-NMR Spektrumu Değerlendirmesi -----	30
Tablo 4.3. Azo boyar maddenin Elementel Analiz Sonuçları -----	31
Tablo 4.4. Nitrit Tayinine pH ın Etkisi-----	31
Tablo 4.5. Nitrit Tayinine Zamanın Etkisi-----	32
Tablo 4.6. Nitrit Tayinine Reaktif Miktarının Etkisi -----	33
Tablo 4.7. Standart Nitrit Çözeltilerinde Konsantrasyona Karşı Bulunan Absorbans Değerleri	34
Tablo 4.8. Su Örneklerinde Bulunan Nitrit Miktarları -----	35
Tablo 4.9. Standart Gries Metoduyla Konsantrasyona Karşı Bulunan Absorbans Değerleri----	36
Tablo 4.10. Standart Gries Metodu Kullanılarak Örneklerde Bulunan Nitrit Miktarları -----	36

E.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

KISALTMALARIN LİSTESİ

NEDH	N-(1-naftil)etilendiamin hidroklorid
PNA	p-Nitroanilin
SA	Sülfanilamid
EAA	Etil asetoasetat
EA	Etil asetat
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
CZE	Capiler Zone Electroforez
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-VİS	Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi
IR	İnfrared

T.C. İÇİŞİLERİ BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

1. GİRİŞ

Nitrit ve nitratların, doğal sularda ve atmosferde bulunan organik kirlilikleri belirten önemli maddeler olması, özellikle nitritlerin insan vücudunda bulunan bazı bileşenlerle reaksiyona girerek oldukça toksik, kanserojen ve mutajenik olan nitroz aminleri oluşturması ve kanın akışı sırasında oksihemoglobin'i, methemoglobin'e dönüştürerek, kanda oksijenin taşınmasına mani olması sebeplerinden dolayı, duyarlı ve spesifik olarak tayini oldukça arzulanan bir durum haline gelmiştir.

Asidik ortamda nitritler aromatik aminlerle reaksiyona girerek diazonyum tuzu meydana getirir ve bu diazonyum tuzunun tekrar bir aromatik amin veya bir fenolle kenetlenme reaksiyonu sonucu renkli azo boyar maddeler meydana gelir ve bu azo boyar maddeler nitrit iyonunun tanınmasında oldukça sık kullanılır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda farklı yöntemlerle yapılan nitrit tayini sularda, gıdalarda [25] ve insan vücut sıvılarında [20,38] çok fazla çalışılmaktadır. Nitrit iyonu ile ilgili literatürlerde farklı analiz metotlarına rastlanmıştır. Bu metotlar arasında kromatografik [34,19], spektrofotometrik [7], HPLC [8,24], florimetrik [35], Capiler Zone Elektroforez [3,23], kinetik [1], potansiyometrik [17] yöntemleri yer almaktadır. Spektrofotometrik yöntemle nitrit tayininde literatürlerde uygulanan yöntem, farklı amin grupları kullanılarak yapılan işlemlerdir [12,30].

Bu çalışmanın amacı; Çukurovalı ve ark.[10], tarafından sentezlenen 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol maddesi kullanılarak, diazolama yöntemi ile nitrit tayini yapmak ve yöntem için optimal şartları belirlemektir.

Çalışmada, 4-(1-metil-1-aril siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol asidik ortamda diazolama reaksiyonuna tabi tutuldu ve oluşan diazonyum tuzu N,N-Dimetil anilin ile kenetlenerek azo boyar maddesi oluşturuldu. Elde edilen ürün, IR, ¹H-NMR ve elementel analiz metotları kullanılarak karakterize edildi. Azo boyar maddenin dalga boyu taraması sonucu maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu belirlendi. Oda sıcaklığında nitrit çözeltileriyle elde edilen azo boyar madde için optimal şartlar belirlendi. Optimal şartlarda elde edilen azo boyar madde suda çözünmediğinden, örnekte ve standartlarda oluşan ürün kloroform fazına alındı ve elde edilen kalibrasyon eğrisinden NO₂⁻ miktarları belirlendi.

Tablo 1.1. Spektrofotometrik NO₂⁻ tayini için Yayınlanmış Metodlar.

Kullanılan Reaktif	Tayin aralığı (mg/L)	Dalga boyu (λmax)	Referans
p-Rosanilin+NEDH	0.008-0.720	565	Baveja ve Gupta, 1983
PNA+guaiakol	0.030-0.150	540	Sunitha ve Gupta, 1983
4-Nitroanilin+1-Naftol	0.020-0.140	610	Baveja ve Gupta, 1981
p-Aminofenil merkaptasetik asit	0.100-1.600	495	Rathore ve Tarafder, 1989
4-Aminobenzoik asit	0.100-1.300	519	Flamerz ve Bashir, 1981
p-aminoasetofenon+NEDH	0.100-0.800	546	Kaur ve Gupta, 1987
Sülfanilik asit+naftilamin	0.050-1.200	520	Saviçki vd. 1963
o-Nitroanilin+1-Aminonaftalen	0.080-0.680	545	Kaveeshwar ve Gupta, 1998
PNA+floroglusol	0.004-0.040	420	Revanasiddappa vd., 2001
PNA+asetilaseton	0.005-0.140	490	Kupparis vd., 1983
Fosfomolibdenyum mavisi	0.500-2.000	814	Nidal vd., 1999
PNA+EA	0.050-0.600	507	Sreekumar vd., 2003
SA+EAA	0.200-3.000	356	Sreekumar vd., 2003
p-Nitroanilin+α-Naftilamin	0.700	530	Guozhen vd., 1998
1-Naftol +sülfanilik asit	0.020-0.870	418	Satake ve Wang, 1997
sülfanilikasit+1-Naftilamin 4-sülfonat	0.020-0.800	485	Satake ve Wang, 1997
Safranin O	0.0001-3.00	520	Kazemzadeh ve Ensafi, 2001
SA+NEDH	1-50 µM	526	Greenway vd., 1998
SA+1-naftol sülfonikası	0.002-0.040	543	Wang vd., 1998
Sülfometoksazol+1-naftolsülfonikası	0.002-0.040	532	Wang vd., 1998

NEDH; N-(1-naftil)etilendiamin hidroklorid, PNA; p-Nitroanilin, SA; Sülfanilamid, EAA; Etil asetoasetat, EA; Etil asetat

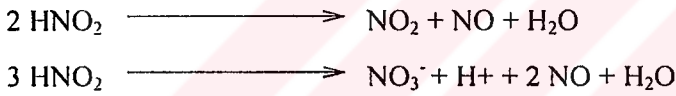
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nitrit ve Nitratın Kimyasal Özellikleri

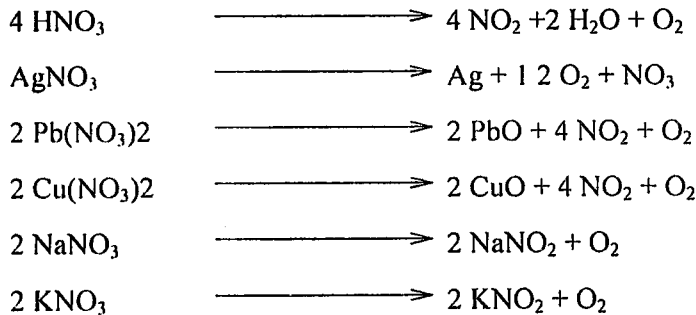
Nitrit tuzları (AgNO_2 dışındaki bütün tuzlar) suda çözünür. Nitrat tuzlarının da hepsi çözünür. Yalnızca bazı bazik nitratlar özellikle Bi ve Hg'nin bazik tuzları suda çözünmez, fakat kuvvetli asitlerde çözünürler. Bu özelliklerinden dolayı bu iyonların tanıma reaksiyonlarında çöktürme işlemi kullanılamaz.

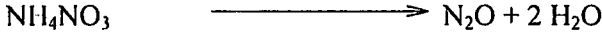
Nitrit iyonunun nitroz asidi (HNO_2) dayanıklı bir asit değildir, ancak karbonik ve tiyosülfürik asitler gibi nitroz asidi de sulu ortamda dayanıklıdır, yani saf halde elde edilmesi mümkün değildir, hatta yüksek sıcaklıkta sulu ortamda bile bozunur. 0°C ve onun altındaki sıcaklıklarda oldukça dayanıklıdır. Tuzlarından açığa çıkarılmak istenildiğinde azotmonoksit (NO) çıkar ve nitrat (NO_3^-) meydana gelir. Renksiz bir madde olan NO gazı havanın oksijeni ile birleşerek kahverengi bir gaz olan NO_2 (azotdioksit) gazına dönüşür. Bu nedenle nitrit çözeltisi asitlendirildiği zaman kahverengi gazlar ($\text{NO} + \text{NO}_2$ karışımı) nitroz gazları çıktığı zamanla görülür. Bozunma ürünleri oldukça çeşitlidir;



Nitroz asit zayıf bir asit olduğundan sulu ortamda bir miktar hidroliz olur. Fakat bu hidrolizden meydana gelen OH^- düşük sıcaklıklarda metal hidroksitlerini çöktürmeye yetmez.

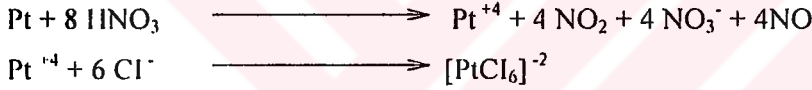
Nitrik asit (HNO_3) oldukça güçlü bir asittir, susuz halde iken oldukça dayanıksız bir asit olmasına rağmen, sulu çözeltide oldukça dayanıklıdır. Sudaki % 68'lik çözeltisi kaynama noktası sabit bir çözelti olup derişik nitrik asit olarak bilinir ve kolay kolay hidroliz olmaz, kaynatıldığı zaman bozunuma uğrar, ısıtıldığı zaman ise değişik şekillerde parçalanır.





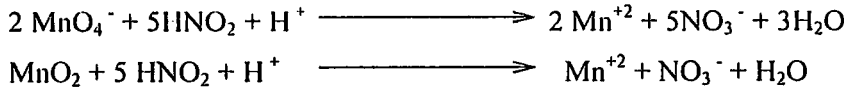
Asitli ortamda NO_3^- iyonu oldukça yükseltgendir. Altın, platin hariç metaller genellikle nitrik asitte çözünürler. Yükseltgenme esnasında nitrat iyonundan (NO_3^-) konsantrasyonuna göre ya azotdioksit (NO_2) veya azotmonoksit (NO) çıkar, (derişik çözeltilerde NO_2 , seyreltik çözeltilerde NO). Nitrik asit organik maddeler içinde oldukça iyi bir yükseltgendir. Bazı hallerde yükseltgenme patlama şeklinde bile olabilir. Bundan dolayı laboratuvarında çalışırken alkol üzerine derişik nitrik asit koymak çok tehlikelidir. Nitrik asit nadiren hidrojen çıkarak yükseltgenme reaksiyonu verir.

Nitrik asidin üç kısım hidroklorik asitle karışımına kral suyu denir. Kral suyu altın, platin gibi soy metalleri bile kolaylıkla çözer. Aslında kral suyunun yükseltgenme potansiyeli nitrik asidinkinden daha büyük değildir ama bu karışım çok kuvvetli bir kompleksleştiricidir. Ortamda teşekkül eden katyonlar, derhal klor iyonları ile sarılarak kompleks haline dönüştürülürler.



Alkali ortamda nitrat iyonu zayıf bir yükseltgendir, yalnız ortamda çinko, alüminyum gibi kuvvetli indirgenler bulunursa amonyağa kadar indirgenir. (Bu reaksiyonu çok kuvvetli indirgen olan Zn ve Al yönetir).

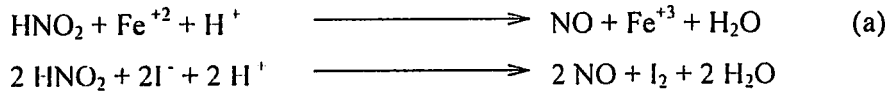
Nitröz asit, hem indirgen hem de yükseltgendir. Şu reaksiyonlarda indirgendir ;



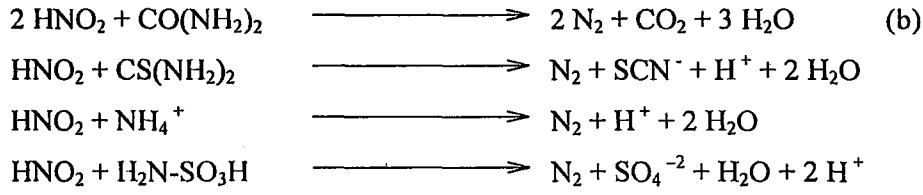
Nitröz asidin yükseltgenlik tesiri çeşitli şekillerde olabilir.

- NO 'ya kadar indirgenir,
- N_2 'ye kadar indirgenir,
- NH_3 'e kadar indirgenir.

NO 'ya kadar indirgenmesi asitli ortamda olur.

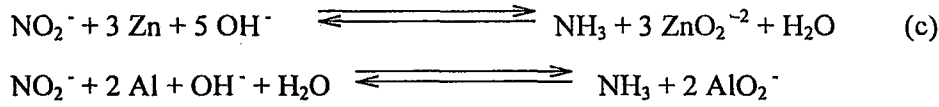


N_2 'ye indirgenmesi asitli ortamda +3 yüklü N ve yüksüz N_2 atomları arasında olur



Bu reaksiyonlar nitrat iyonu tarafından verilmez.

NH_3 'e indirgenmesi kalevi ortamda, kuvvetli indirgenlerle olur. İndirgenme +3 yüklü ve -3 yüklü azot atomları arasında olur.



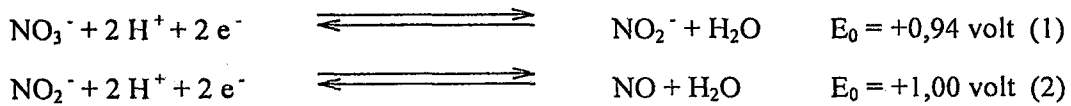
Bu iki reaksiyon, nitrat iyonu (NO_3^-) tarafından da verilir. Nitrit iyonu birinci tip reaksiyonlarda (a) 1; ikinci tip reaksiyonlarda (b) 3; üçüncü tip reaksiyonlarda (c) 6 elektron alır.

Nitrat ve nitrit iyonlarının redoks reaksiyonları göz önüne alındığında iki durum ortaya çıkar.

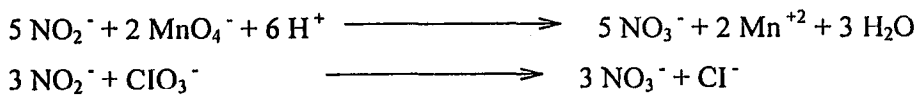
- Nitrat iyonunun nitrite ve nitrit iyonunun azotmonokside indirgenmesi
- Nitrit iyonunun amonyağa indirgenmesi

Nitrit iyonunun NH_3 'e indirgenmesinden yukarıda söz edilmişti, şimdi ise $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ ve $\text{NO}_2^- / \text{NO}$ çiftleri incelendiğinde

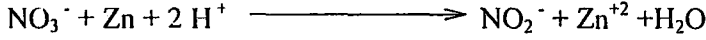
$\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ çiftinde azotun oksidasyon sayısı sırası ile +V ve +III, $\text{NO}_2^- / \text{NO}$ çiftinde ise +III ve +II 'dir. Bu iki sistemin standart potansiyeli birbirine çok yakındır



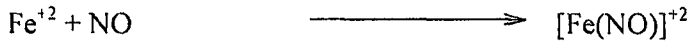
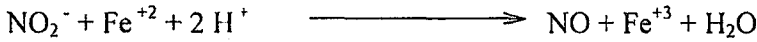
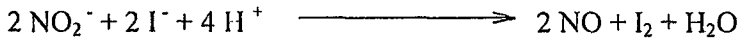
(1) nolu denklemde görüldüğü gibi, nitrit iyonu indirgen olarak rol oynayabilir, bu takdirde sağdan sola olan reaksiyon önem kazanır, bu duruma örnek olarak permanganat ve klorat gibi kuvvetli yükseltgenlerle olan reaksiyonları gösterebiliriz.



(1) nolu denklemde soldan sağa doğru işleyen reaksiyona örnek olarak nitrat iyonunun asitli ortamda çinko metali ile nitrite indirgenmesini örnek olarak verebiliriz.

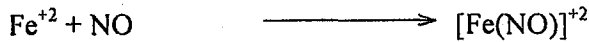
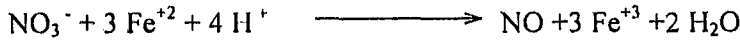
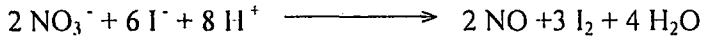


(2) nolu denkleme göre ise (soldan sağa doğru olan reaksiyonda) nitritler yükseltgendir, örnekler; asitlendirilmiş iyodür çözeltisinden iyot açığa çıkarması, demir(II) iyonunu yükseltmesi.



Son yazılan reaksiyonun sonunda çözeltinin kahverengi olması demir(II) azotmonoksit kompleksinden ileri gelir. Nitrat iyonu ise bu reaksiyonu ancak derişik sülfürik asitli ortamda verir

(1) ve (2) nolu reaksiyonları asitli ortamda gelişirler, bu nedenle nitratlar ancak asitli ortamda yükseltgen olarak rol oynarlar ve iyodürü iyoda; H_2S 'i ve sülfür iyonunu elementel kükürde ; derişik sülfürik asit yanında benzidini, benzidin mavisi denilen mavi renkli bir ürüne, aynı koşullarda demir(II) iyonunu da demir(III) iyonuna yükseltger, kendisi azotmonoksit indirgenir, bu gaz havanın oksijeni ile birleşerek kahverengi bir gaz olan NO_2 'yi meydana getirir.



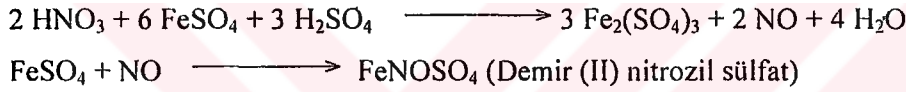
Son yazdığımız reaksiyon yukarıda da bahsettiğimiz gibi nitrat iyonunun tanınmasında kullanılabilir.

Aynı reaksiyon bazı farmokopelerde borik, komforik, sülfürik asitlerin bismut subkarbonat, kırmızı merkürioksit ve benzeri bileşiklerin saflık muayenesinde, bunlarda kirlilik olarak nitrat bulunup bulunmadığının aranmasında da kullanılır [32].

FeSO_4 ve H_2SO_4 ile nitrit yanında nitrat arayabilmek için önce nitritin ortamdan uzaklaştırılması gerekir, bu amaçla üre, sülfanilik asit gibi maddelerden biri kullanılabilir.

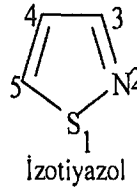
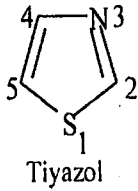
Nitrit iyonunun anorganik kalitatif analiz bakımından en önemli kompleksi (heksanitritokobaltat (III) iyonu) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 'tür. Bu kompleksin (iyonun) potasyum ve amonyumla verdiği kompleksler (Potasyumsodyumkobalt-IIIheksanitrit, Amonyumsodyum- kobalt -III hekzanitrit) $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ suda az çözündüğünden potasyum iyonunun tanınmasında kullanılırlar.

Nitrat iyonunun analiz bakımından önemli ve dayanıklı bir kompleksi bilinmektedir. Azot monoksit demir(II) iyonu ile $[\text{Fe}(\text{NO})]^{+2}$ kompleks iyonunu yapar, nitrat iyonunun (NO_3^-) tanınmasında bu kompleksten yararlanılır. Eğer nitrat derişik H_2SO_4 ile muamele edilir ve sonra dikkatlice ve yavaşça demir(II)sülfat ilave edilirse, sülfat asidi ve demir(II)sülfat çözeltisinin birleştiği yerde kahverengi bir halka, demir(II) nitrozil sülfat (FeNOSO_4) teşekkül eder. Burada önce sülfat asidi nitrattan, nitrit asidi teşekkül ettirir ve sonra HNO_3 'de demir (II) sülfat tarafından indirgenerek FeNOSO_4 kompleksini husule getirir.

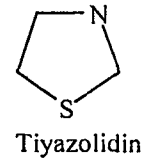
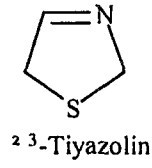
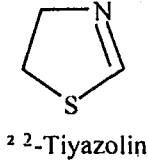


2.2. Tiyazoller

Tiyazol, 1,3-azollerden biridir. Piridin kokusunda k.n.: 117 °C olan bir sıvıdır. Molekülü oldukça kararlı, bazlığı çok zayıf olan doğal bir halkadır. Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerlerinde içeren bileşik tiyazol, 1,2 yerlerinde içeren bileşik ise izotiyazol adını alır.



Aromatik karekterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları sp^2 hibritleşmesi yapan oksijen atomu yerine, sp^2 hibritleşmesi yapan kükürt atomu alınmak üzere oksozol ve izoksazol halkalarının elektronik yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere tiyazolinler ve tetrahidrotiyazollere ise titazolidinler adı verilir.



2.2.1. Tiyazollerin Reaksiyonları

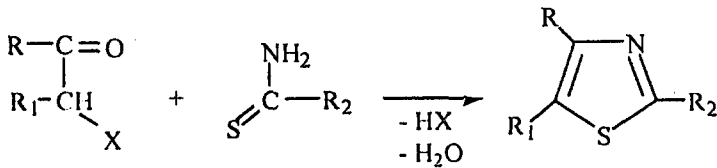
Tiyazol, kimyasal reaksiyonlara karşı çok ilgisiz bir bileşiktir. Nitrolama ve sülfolama reaksiyonlarını bilinen koşullarda vermez, dumanlı sülfürik asitle ancak 350 °C' ta sülfolanabilir. Brom ile 300 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta ancak düşük verimle 2-bromtiyazol verir. Alkil tiyazoller biraz daha ılıman şartlarda reaksiyon verebilirler. Tiyazol (pKa:2.5), imidazol (pKa:7.1) ve piridinden (pKa:5.2) çok daha zayıf bazik özellik gösteren bir bileşiktir. Ancak tiyazolidin bazikliği oksazolden (pKa:0.8) biraz daha kuvvetlidir.

- i) Alkillenmesi: Tiyazol alkil iyodür ile N-metiltiyazolunyum iyodür verir.
- ii) Yükseltgenmesi: Zayıf ve orta yükseltgenler etkilemez; güçlü yükseltgenlerle halka parçalanır.
- iii) İndirgenmesi: Kimyasal indirgenler etkilemez, katalitik hidrojenlenme ile halka parçalanır. Tiyazol halkasının indirgenmiş şekilleri tiyazolin ve tiyazolidindir. Tiyazolin tiyazolidin türevleri halka oluşturma senteziyle elde edilebilirler.

2.2.2. Tiyazollerin Sentezi

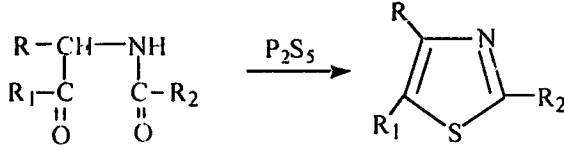
2.2.2.1. α-Halojenokarbonil Bileşiklerinden

α-Halojenokarbonil bileşiklerinin bir tiyoamid ile reaksiyonundan tiyazoller elde edilir.



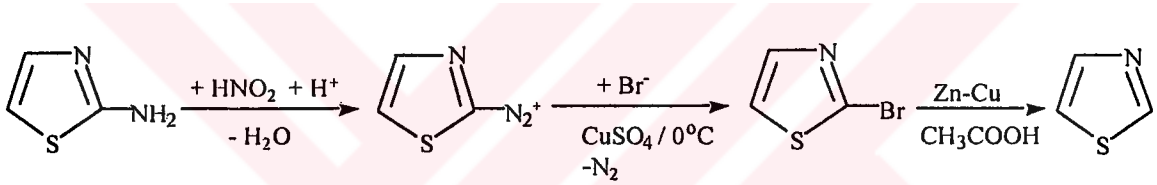
2.2.2.2. α -Açilketonlardan

α -Açilketonların P_2S_5 ile muamele edilmesinden bir halka kapanması sonucu tiyazoller oluşur.



2.2.2.3. Aminotiyazolden Tiyazol Elde Edilmesi

Tiyazol en iyi olarak 2-aminotiyazol'ün diazolandırılması üzerinde oluşan 2-brom tiyazolün indirgenmesinden elde edilir.



2.2.3. Tiyazollerin Önemi

Tiyazol ve türevleri bir çok alanda kullanılan kimyasal madde gruplarından biridir. Bunların önemi daha çok ilaç olarak kullanılmalarından kaynaklanmaktadır [36]. Tiyazol ve türevleri herbisidal, antiinflamator, antimikrobiyal ve antibakteriyel aktiviteler gösterir. B₁ vitamininde ve koenzim karboksilazda tiyazol halkası mevcuttur [6]. Tiyazol grubu ihtiva eden ilaçlardan bazılarının ; sülfatiyazol, süksinoil sülfatiyazol ve ultraseptil'dir.

2.3. Azo Boyar Maddeleri

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Boyarmaddeleri sentez ve pratik uygulamalarını göz önüne alarak şu şekilde kimyasal bir sınıflandırmaya tabi tutabiliriz,

1-Azo boyarmaddeleri

2-Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

3-Polimetin boyarmaddeleri

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
EĞİTİM TEKNOLOJİLERİ MERKEZİ

4-Aza[18] annulen boyarmaddeleri

5-Arilmetin boyarmaddeleri

6-Karbonil boyarmaddeleri

7-Kükürt boyarmaddeleri.

Organik boyarmadelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıftaki boyar maddelerin toplam sayısına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grub olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirilir : $Ar-N=N-R$. Burada R: Aril, heteroaril veya enollaşabilen alkildir. Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahip olup haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar. Azo boyarmaddelerin elde edilmesinde başlıca iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir.

i) Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:

1-Kenetlenme reaksiyonu

2-Aminlere nitro bileşiklerinin katılması

3-Nitro bileşiklerinin indirgenmesi

4-Amino bileşiklerinin oksidasyonu

ii) Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:

1-Korunmuş amino gruplarının açılması

2-Amino azo bileşiklerinin açılmesi

3-Fenolik hidroksi gruplarının açılmesi veya alkillenmesi

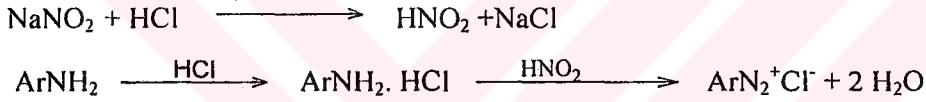
4-Metal-kompleks oluşturulması

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur [5].

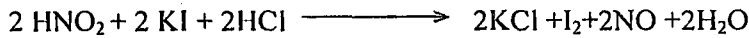
2.3.1. Azo Kenetlenmesi

Nitröz asit, yani asitli ortamda nitritler, aromatik aminlerle reaksiyona girerek diazonyum tuzlarını oluştururlar, "diazolandırma" denilen bu reaksiyonda meydana gelen diazonyum tuzu bir aromatik aminle veya fenolle kenetleme reaksiyonuna sokulduğunda rengi, komponentlerin cinsine göre değişen, bir azo boyar maddesi husule gelir.

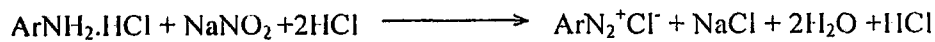
Diazonyum tuzlarını hazırlamak için en genel yöntem bir aromatik aminin sulu mineral asitteki çözeltisini düşük sıcaklıkta sodyum nitritle etkileştirmektir.



Diazonyum tuzları, suda çözünür, eterde ve diğer organik çözücülerde çözünmezler. Isıtıldıkları veya kuru oldukları zaman bozunurlar. Bir diazonyum tuzunun sulu çözeltisinin hazırlanmasını, yani aromatik primer aminin diazolanması işlemini kısaca şöyle açıklayabiliriz: Amin, 2.5-3 (çoğunlukla 2.2) eşdeğer miktarda der. HCl veya der. H₂SO₄ bulunan uygun hacim suda çözülür, gerekirse ısıtılır ve buz banyosunda 0-5 °C'de NaNO₂'in (amine eşdeğer miktardan %10 fazla) sulu çözeltisi damla damla katılır, öyle ki katma bittikten 3-4 dk. sonra reaksiyon çözeltisinden alınan bir örnek KI 'lı nişasta kağıdını maviye boyasın, bu ortamda HNO₂ nin aşırısının bulunduğunu yani reaksiyonun tamamlandığını gösterir:



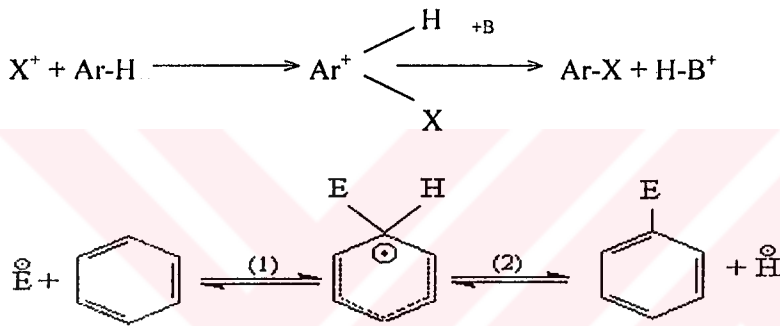
Çöken amin hidroklorür veya bisülfat diazolama sırasında berrak bir çözelti vererek çözünür. Toplu reaksiyon:



Asidin 0.5-1 eşdeğer miktarda aşırı kullanılması ile ortam asitli tutulur ki, bu diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Aksi halde, nötral ortamda örneğin anilinden hazırlanan diazonyum tuzu, değişmemiş anilinle reaksiyona girerek diazoaminoazobenzen verir.

Diazyonyum tuzlarını iyi verimle oluşturmak için kullanılan aşırı nitroz asit reaksiyon sonunda üre veya sülfamik asit ile parçalanabilir. Reaksiyon kabı buz banyosu içine oturtularak soğutulabilir, fakat reaksiyon ısısından dolayı sıcaklık artışını önlemek için içine buz parçaları da atılabilir.

Kenetlenme işleminde ise diazolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik sübstitüent olarak hareket eder. Kenetleme bileşeni ise nükleofil substrattır. Reaksiyon S_N^2 mekanizmasına göre işler.



Diazo kenetlenme reaksiyonunun mekanizmasını bir aromatik sübsititasyon reaksiyonuna da benzetebiliriz. Burada E, bir elektrofilik katyondur (diazonyum katyonu). diazonyum iyonları oldukça zayıf eloktrofilik reaktifler olduklarından ancak -OH, -NH₂, -NHR v.b. gibi elektron-dönör substituentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar. Reaksiyon sırasında diazonyum tuzu diazonyum iyonu halinde ; kenetleme bileşenleri ise fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Yani diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetleme bileşeninin negatif yükünü arttıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonunu kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratların aktivitesi artırılır. Bu nedenle kenetleme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetleme bileşenleri için bir optimum pH alanında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH = 4-9, enollerde pH = 7-9 ve fenollerde ise pH = 9 dur. Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur. Kuvvetli bazik ortamda reaksiyon geriye döner. Yukarda da gösterildiği gibi reaksiyon, kenetleme bileşeninin para yerinde meydana gelir. Çünkü substituentler o- ve p- yerine yönelten gruplardır. Molekülde para yeri işgal edilmişse kenetlenme orto- yerinde olur.

2.3.2. Boyarmaddelerinin Önemi Ve Teknolojide Kullanım Yerleri

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) renkli hale getirilmesinde uygulanan maddelere boyarmadde denir. Boyarmaddelerin sentezi 1800' lü yıllara dayanmakta olup, daha sonraki yıllarda boyarmadde endüstrisi hızla ilerleyerek sayısız madde sentez edilmiştir. Bugün bu endüstri kolu sınır tanımayacak kadar gelişmiş durumdadır.

Genellikle teknolojide kullanılan boyarmaddeler elyafı boyayabilme kabiliyetine göre şu şekilde sınıflandırılırlar.

a) Bazik (katyonik) Boyarmaddeler: Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar.

b) Asid Boyarmaddeler: Bu boyarmaddeler özellikle yün, ipek, poliamid maddelerinin boyanmasında kullanılırlar.

c) Reaktif Boyarmaddeleri: Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar.

d) Küpe Boyarmaddeleri: Protein elyafın boyanmasında kullanılırlar.

e) Metal-Kompleks Boyarmaddeleri: Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılırlar.

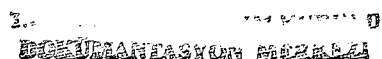
f) Dispersiyon Boyarmaddeleri : Poliester elyafın boyanmasında kullanılırlar.

Ayrıca kağıt, deri, gıda sanayisi gibi birçok endüstri dalında da bu boyarmaddelerden sıklıkla faydalanılır [5].

Tüm bu teknolojik özelliklerinden başka Kimyacılar için boyarmaddeler, yapılarında bulundurdıkları kromofor gruplardan dolayı ayrı bir öneme sahiptir. Renk veren kromofor gruplar sayesinde yeni sentezlenen kimyasal bileşikler spektrofotometre kullanılarak kolaylıkla karakterize edilebilirler. Böylece değişik özelliğe sahip binlerce boyarmadde kolaylıkla sentezlenebilir. Ayrıca sentezlenen bu boyarmaddelerden yola çıkılarak çok sayıda kimyasal reaksiyonun oluşup oluşmadığı da kontrol edilebilir.

2.4. Nitritlere Özgü Kenetlenme Reaksiyonu

Nitröz asit, yani asitli ortamda nitritler, aromatik aminlerle reaksiyona girerek diazonyum tuzları yaparlar, "diazolendirme" denilen bu reaksiyonda meydana gelen diazonyum tuzu bir aromatik aminle veya fenolle kenetleme reaksiyonuna sokulduğunda rengi, komponentlerin cinsine göre değişen, bir azo boyar maddesi husule gelir. Nitrit iyonunun tanınmasında bu reaksiyondan faydalanılır, bu maksatla sülfonilik asit ile α -naftilamin karışımı olan Griess belirteci kullanılır [13]. Aşağıdaki denklemlerde görüldüğü üzere, sonuç da kırmızı

$$\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} [\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^- + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$


3) Nitrit içeren gıda maddelerinin insan vücuduna alınmasıyla vücuda giren nitrit veya nitratlı bileşenler vücutta kanserojen bir madde olan nitroz aminlere dönüşebilirler.

Nitrik asidin tuzu olan nitratlar ilk olarak toprakta bulunan azotun bitkiler tarafından alınmasıyla bitkiye geçerler. Bu nedenle nitratlar bütün meyvelerin, sebzelerin ve tahıl ürünlerinin doğal bileşenleridir. Ispanak ve havuç gibi sebzelerin köklerinde ve yeşil yapraklarında % 85 'den daha fazla bir oranda nitrat bulunur. Bu nitrat insan vücudunda normal fizyolojik parçalanmalar sonucu nitrite dönüşür. Nitratın büyük bir bölümü via ekstraksiyonu ile insan vücudundan temizlenir. Nitratın bir kısmı ise tükürük bezlerine taşınarak tükürük ile birlikte salgılanır ve tükürük bezlerinde bulunan bakteriler tarafından nitrite indirgenerek yutkunmayla birlikte mideye taşınır.

İnsan vücuduna içme sularından da nitrat alınabilir. Canlıların yapısında bulunan bütün aminoasitler ve aminler azotlu organik bileşikler olduğundan ve ayrıca biyolojik metabolizma sırasında ara ürün olarak NH_3 açığa çıktığından suda organik azot bulunması o suyun kısa bir süre önce atık sularla karıştığından bir göstergesidir. Sudaki organik azot aerobik bakteriler vasıtasıyla önce nitrite (NO_2^-) sonra nitrate (NO_3^-) yükseltgenir. Kirlenme uzun bir zaman önce olmuşsa tamamen nitrate yükseltgenir. Sularda yüksek oranda NO_3^- düşük oranda NH_3 bulunması kirlenmenin çok önceden olduğunu gösterir. Hem içme suları hem de sebze, meyve ve tahıl ürünleri toprakta bulunan nitrat gübrelerinin (KNO_3 , NaNO_3) kullanılmasından etkilenebilmektedir.

NO_3^- , NO_2^- ve NH_4^+ 'dan oluşan çözünmüş inorganik azot doğal sularda bulunan esansiyel besinlerdir. İnorganik azot fotoplanktonların birincil ürünleri olduğundan dünyada okyanus tabakalarında NO_3^- ve NO_2^- bol miktarda bulunmaktadır. Okyanus ve denizlerde NO_3^- ve NO_2^- 'nin bol miktarda bulunması burada yaşayan canlı türleri için de son derece önem taşımakta ve olayın boyutunu Çevre Kimyası ve Su Kimyası alanlarına da taşımaktadır. Nitekim balıklar üzerinde yapılan bir çalışma sonucu uzun bir dönem 50 ppm'in üzerinde nitratla etkileştirilen balıklarda zorlukla soluma, boğularak ölme ve üreme, büyüme kabiliyetlerinde azalma gibi durumlar ortaya çıkmıştır [26].

Amerikan Kanseri Derneği'nin 1996'da U.S.A'da yaptığı çalışma neticesinde nitritli (NO_2^-) bileşenlerinin belirli sınırlar içerisinde direkt olarak kanser yapmadığı sonucu belirlenmiş, ancak nitritin ayrışma reaksiyonu ile meydana gelen N-nitrozo bileşiklerinin sindirim sistemi kanserine yol açtığı belirlenmiştir.

Tüm bu gelişmeler neticesinde nitrit kantitatif olarak tayini oldukça önemli bir araştırma konusu olmuştur.

2.6. Spektrofotometrik Yöntemle Nitrit Tayini Sırasında Tayini Bozan Etkenler ve Bunların Giderilme Yolları

Spektrofotometrik yöntemle nitrit tayini, renkli bir azo boyarmadde oluşturulması temeli üzerine kurulduğundan dolayı, bu azo boyar maddenin sentezlenmesini engelleyen faktörler nitrit tayinini de olumsuz etkiler.

Azo boyarmadde sentezlenmesi sırasında reaksiyon ısısından dolayı bir sıcaklık artışı olur. Sıcaklık 5 C°'nin üstüne çıktığında ortamda bulunan diazonyum tuzu fenole dönüşerek azot gazı gözlenir. Bunu önlemek için ya reaksiyon kabı buz-tuz banyosu içine oturtularak soğutulur veya reaksiyon sırasında ortama buz parçaları atılarak ortamın soğutulması sağlanır.

Nitrit tayinini olumsuz etkileyen bir diğer faktör ise ortamda bulunabilecek interferans yapan iyonların etkisidir. Azo boyası oluşurken deney şartları altında ortamda bulunabilecek Sb^{+3} , Au^{+3} , Bi^{+3} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Ag^{+2} mevcut ise nitritin tayinini olumsuz etkileyebilirler, ayrıca Cu^{+2} diazonyum tuzunun bozulmasını katalizleyebilir ve nitritin düşük bulunmasına yol açabilir [23]. Bu ve benzeri iyonların etkisini araştırmak amacıyla literatürlerde farklı çalışmalar yapılmıştır.

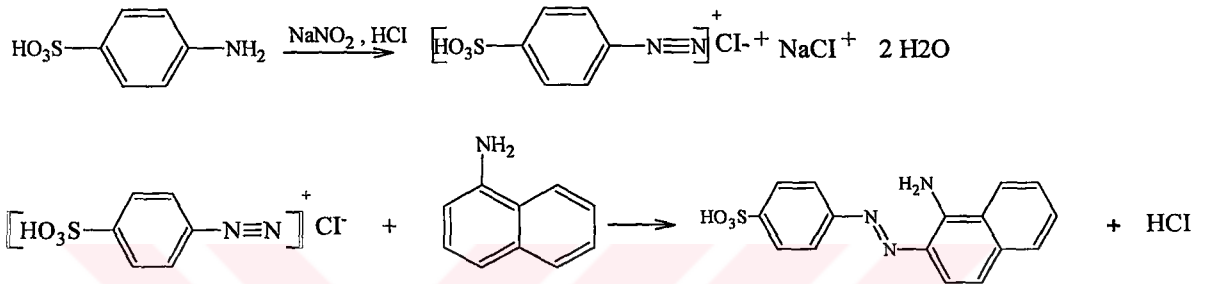
Barzegeer ve ark.[4], 0.10 ppm nitrit tayini üzerine çeşitli iyonların etkisini incelemiş ve ortamda bulunan Na^+ , K^+ , WO_4^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $S_2O_5^{2-}$ iyonları miktarının 5000 ppm 'e kadar nitrit tayinini etkilemediği sonucunu bulmuştur yine PO_4^{3-} , HSO_4^- , CH_3COO^- iyonlarının 4000 ppm 'e kadar tayini etkilemediği sonucunu bulmuştur. Ni^{2+} , Mn^{2+} ve Zn^{2+} için ise bu değerler 2000 ppm olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada sadece VO_3^- ve IO_3^- için düşük ppm (3-5 ppm) de interferans etki gözlenmiştir.

Hong Wang ve ark.[35], tarafından yapılan çalışmada tolerans limiti %5 lik bir hata olarak tanımlanmış ve bu şartlar altında hiç bir anyonun tayini etkileyecek kadar interferans etki yapmadığı tespit edilmiştir. Bununla beraber Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} gibi çeşitli metal iyonlarının tayini etkilediği görülmüş, bu etkiyi bertaraf etmek için ise bu iyonlar EDTA ile maskelenmiştir.

Bizim yaptığımız çalışmada ise örneklerin içerisinde bulunması muhtemel olan çeşitli anyon ve katyonlar EDTA tarafından maskelendikten sonra, örnekler nitrit ve nitrat tayinine tabi tutulmuştur. Ayrıca EDTA'nın tayin üzerine etkisi de ayrı bir çalışma ile belirlenmiştir.

2.7. Nitritlerin Analiz Yöntemleri

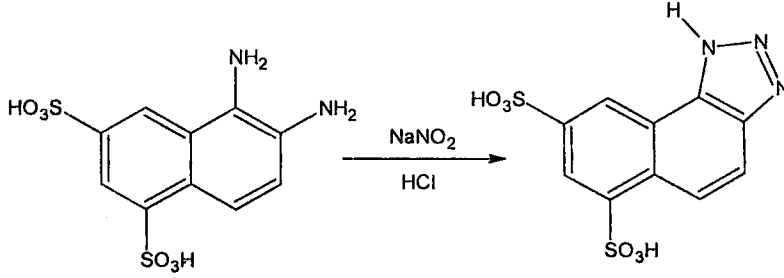
Nitrit tayini için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Nitrit tayini için geliştirilen yöntemlerden en önemlisi spektrofotometrik tayin tekniğidir. Bu tayin metodu bir aromatik aminin diazolanması ve bir azo boyar maddenin oluşması temeline dayanır. Bu amaçla sülfanilik asit ile α -naftilamin'in karışımı olan Griess Belirteci'nden faydalanılır. Nitrit iyonu sülfanilik asit ile diazolandırılır ve α -naftilamin'le reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda kırmızı renkli bir azo boyar madde oluşur.



Daha sonra oluşan azo boyarmadde 540 nm'de spektrofotometrik olarak tayin edilir [14]. Kolorimetrik metotlarda Cr (VI) ve organik çözücü materyalleri gibi girişime yol açan bir çok madde tayin için engel teşkil eder. Nitritteki azo grubunun diğer bir dezavantajı ise ortamda Sb^{+3} , Au^{+3} , Bi^{+3} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , Hg^{+2} ve Ag^+ iyonları bulunduğu zaman deney şartları altında çökmenin olabileceği tehlikesidir [23]. Spektrofotometrik tayin tekniği kullanılarak nitrit iyonu 10 ppb-1 ppm limitlerinde tayin edilebilir.

Spektroflorimetrik metot ile nitritin tayininde, nitrit iyonu çeşitli ayıraçlar [2,3-diaminonaftalin, 2,6-diaminopiridin, rezorsinol, 5-aminoflorosin, benzidin, pridoksil-5-fosfat-2-piridilhidrazon (3,4-hidroksikumarin) ve triptofan] ile reaksiyona sokulur. Fakat kullanılan bu ayıraçların bir çok dezavantajı vardır. Örneğin 5-aminoflorosin kullanıldığında zayıf pikler gözlenir. Benzidin toksiktir ve girişim yapma özelliğine sahiptir. Nitrit için floresant ayıraçların en duyarlısı DAN'dır. 2,3-diaminonaftalin (DAN) nitrit ile reaksiyona sokularak 1-[H]-naftotriazol oluşturulur. DAN kullanılarak yapılan tayin limiti 0,3 ng/ml'den daha küçüktür [35].

Nitritin spektroflorimetrik metot ile tayininde en çok kullanılan 5,6-diamino-1,3-naftalin disülfonik asit ile nitrit, reaksiyona sokularak alkali ortamda oldukça şiddetli floresant bileşiği olan 1-[H]-naftotriazol-6,8-disülfonik asit oluşturulur.

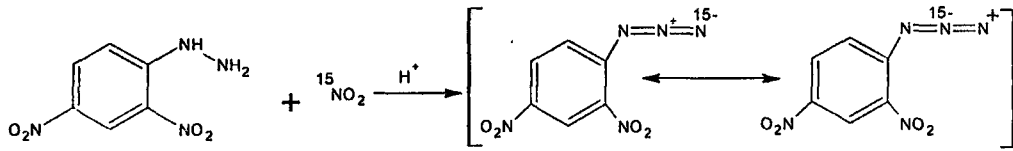


Oluşan bileşik floresant özellik gösterdiğinden bir spektrofotometre (R-F-5000 Spektrofotometre) ile tayin edilir. Bu metot sayesinde musluk sularındaki nitritin % 98'i, göl sularındaki nitritin ise % 102'si güvenilir bir şekilde tayin edilebilir [35].

Sulardaki nitrit tayini için geliştirilen bir başka metot ise floresans dedektörlü HPLC kullanılarak yapılmıştır, bu çalışmada 4-hidrazin-7-nitrobenzofurozan ile nitrit mineral asitlerin varlığında reaksiyona sokularak N-metil-4-amino-7-nitrobenzofurozan oluşturulur. Meydana gelen ürün floresans spektroskopisi ile asetonitrit içinde 537 nm ve 468 nm 'de max. dalga boyu verir. Bu yöntemde floresans dedektörlü HPLC ile tayin limitleri, mikropalakalı floresans spektroskopisine göre daha düşük bulunmuştur. İyon kromatografisi (IC) nitrat ve nitrit tayini için USEPA tarafından tavsiye edilen bir metottur. Bu analizle nitrat ve nitrit tayini sırasıyla 20 ppb ve 40 ppb tayin limitiyle 5 dakikadan daha az bir zamanda yapılır. Analitik tayin limiti nitrit ve nitrat için sırasıyla 0,42-14 ppm ve 0,36-12 ppm 'dir. Örnek yüksek konsantrasyonda Cl⁻ iyonu içerdiği zaman (deniz suyu gibi) Cl⁻ iyonu nitrit ile girişim yapar. Nitritin nitrata oksidasyonu asidik şartlar altında kolonda yapılır. Cd indirgeme kolonu gibi IC metodu da yüksek hacimde atık meydana getirir [8].

Doğal sulardaki nitrit tayini için geliştirilen diğer bir metot ise Capiler Zone Elektroforez (CZE) metodudur. CZE'nin NO₂⁻ tayininde direkt ve indirekt olarak kullanıldığı bir çok araştırma vardır. Amran ve ark.[2], nitrat iyonlarını, pH=3 fosfat tamponunda, 4 dakikadan daha az bir ayırma süresi ile 200 nm'de direkt olarak tayin etmişlerdir. Ramona ve ark.[32], elektroosmotik akış yönünü değiştiren Nicepak Of Anion BT ile pH=8 de sodyum kromat elektrot yanında 254 nm'de anyonların ayrılmasını indirekt tayin metodunu kullanarak yapmışlardır. Ramona ve arkadaşları, elektroosmotik akış yönünü iyonların akış yönüyle aynı yönde hareket ettirmek için sistemin içine yön değiştirici ilave etmişlerdir. Shamsi ve Danielson [28], bir elektrolitteki anyonların, organik asitlerin sülfaktanların indirekt potansiyometrik tayini için naftalin sülfonat kullanmıştır. PH=8 de elektroosmotik değiştirici DETA (Dietilentriamin) yanında borat tamponu kullanılarak nitrit tayin limitini 110 ppb bulmuşlardır [23].

Nitrit tayini için geliştirilmiş olan değişik bir metot ise $^{15}\text{NO}_2^-$ izotoplarından yararlanılarak tayinin yapılmasıdır. Bu metotta çözünmüş haldeki ^{15}N nitrit; $^{15}\text{NO}_2^-$ izotopuyla 2,4-dinitrofenilhidrazin'in reaksiyona sokulması sonucu oluşan ürünün IR spektrofotometresi ile tayinine dayanır.



Reaksiyon sonucu oluşan nitro-süstitüe benzazidler IR spektrumunun 2100 cm^{-1} bölgesinde karakteristik azot çiftlerine bağlı olarak asimetrik bir dublet verir [18].

2.8. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomların birbirine yeterince yaklaşması sonucu moleküller oluşurken, enerjileri birbirine eşit veya yakın olan benzer atomik orbitallerin örtüşmesi ile moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküldeki elektronlar da bu moleküler orbitallere Hund kurallarına göre yerleşir. Diatomik bir molekülde, her bir atoma ait bir çift orbitalden bir çift moleküler orbital oluşur. Bunlardan birisi, enerjisi atom orbitallerinin enerjisinden daha az olan, dolayısıyla molekülü oluşturduğu atomlardan daha kararlı kılan "moleküler bağ orbitali" diğeri ise, enerjisi atomik orbitallerden daha fazla olan "moleküler karşı bağ orbitalidir". Moleküler orbitaller σ ve π sembolleri ile gösterilir ve karşı bağ orbitalini belirtirken, sembollerin üzerine bir yıldız konur. σ orbitalinin başka bir σ orbitali ile örtüşmesinden σ ve σ^* moleküler orbitalleri oluşur. İki p_x orbitalinin örtüşmesi ile de başka bir çift σ ve σ^* orbitali oluşurken p_y ve p_z orbitallerinin kendi türleri ile örtüşmesi sonucu π ve π^* sembolleri ile gösterilen moleküler orbitaller ortaya çıkar. Moleküllerde ayrıca bağlanmaya katılmayan serbest elektronların yerleştiği orbitallere n orbitali adı verilir. n orbitali bağ orbitali olmadığı için, enerjisi bağ orbitallerinin enerjisinden büyüktür ve buna ait bir karşı bağ orbitali yoktur.

İkiden fazla atomu olan moleküllerde birçok σ , π ve n orbitalleri vardır. Bu orbitallerde bulunan elektronlar, uygun enerjili fotonları absorplayarak σ^* ve π^* orbitallerine geçerler. Çift bağ içeren alifatik bileşikler ile aromatik bileşiklerde en düşük enerjili geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişidir ve bu geçişin enerjisi sistemde konjugasyon artıçça daha uzun dalgaboylarına kayar. Heteroatom içeren bileşiklerde ise en uzun dalgaboylarında gözlenen geçişler $n \rightarrow \pi^*$ türü geçişlerdir. Bu geçişlerin şiddeti $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine oranla daha azdır. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine moleküldeki

konjugasyonun artmasının etkisi de daha azdır çünkü n orbitalinin enerjisi konjugasyon ile değişmez. Çözücünün apolar bir türden polar bir türe değiştirilmesi ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin dalga boyu daha küçük değerlere kayar. n elektronlarının enerjisinin polar bir çözücü ile etkileşmesi sonucu azalmasına olan etkiye maviye kayma adı verilir. Apolar bir çözücünün yerine polar bir çözücü kullanıldığında π orbitaline göre daha polar olan π^* orbitalinin enerjisi de, n orbitalinde olduğu kadar olmasa bile, azalır ve bu nedenle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi için daha büyük dalga boylu yani daha düşük enerjili fotonlar gerekir.

Bir molekülün absorpsiyon bandının daha uzun dalga boylarına kaymasına kırmızıya kayma veya botokromotik etki, daha kısa dalga boylarına kaymasına maviye kayma veya hipsokromik etki adı verilir. Absorpsiyon bandının şiddetinin azalması hipokromik etki, artması ise hiperkromik etki olarak tanımlanır. Bir bileşiğin absorplayebileceği bir foton ile etkileşmesi sonucu absorpsiyon olayının mutlaka gerçekleşmesi gerekmez. Bazı geçişlerin olasılığı küçük olduğundan bunlara ait bantların şiddeti de azdır. Örneğin ketonlardaki 300 nm civarındaki $n \rightarrow \pi^*$ bandı ile benzenin 250 nm yakınlarındaki bandının şiddeti çok azdır. Bir bandın absorpsiyon şiddeti, o bandın dalga boyu maksimumundaki ϵ değeri ile belirlenir. Molar absorpsiyon katsayısının değeri söz konusu geçişin olasılığı arttıkça artar.

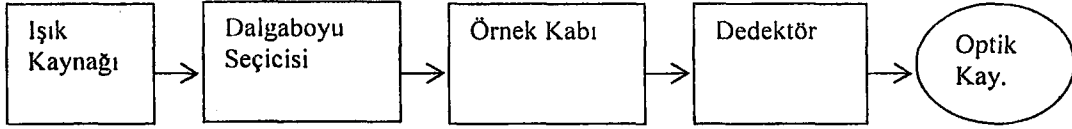
Organik moleküllerde $\rightarrow C-C <$ türü kromoforlarda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi, $>C=O$ türü kromoforlarda $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri, $>C=C <$ türü kromoforlarda yine $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, $-N<$, $-O-$ ve $-S-$ türü kromoforlarda ise $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi söz konusudur.

Moleküllerde UV ve görünür bölgede ışığın absorpsiyonu ile bir elektron daha yüksek enerjili bir orbitale geçtiği için bu bölgedeki spektroskopi dalına elektronik spektroskopi de denilir. Elektronik geçiş ile birlikte ayrıca titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde olduğundan, moleküllerde absorpsiyon hattı yerine absorpsiyon bantları gözlenir. Herhangi bir molekülde, belli bir dalga boyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruba kromofor grup, ışığı absorplamadığı halde kromofor grupların absorpladıkları ışığın dalga boyunu daha büyük değerlere kaydıran ve absorpsiyon katsayısını arttıran gruplara ise, okzokrom grup adı verilir. Aslında okzokrom grup olarak adlandırılan gruplar, ışığı absorplayan kromofor grubun elektron yoğunluğunu dergiştirdiklerinden, bunların ışığı kromofor grup ile birlikte absorpladıkları düşünülmelidir.

2.8.1. UV ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometreleri

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği şekil 2.1.' de görüldüğü gibi başlıca, ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi, örnek kabı ve

dedektörden oluşur. Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal, bir kaydedici veya galvanometre ile ölçülür.



Şekil 2.1. Bir Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri

Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler, ve giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalgaboyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir.

2.8.1.1. Işık Kaynakları

UV ve görünür bölgede D_2 , W, H_2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar, 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm-720 nm) kullanılabilecek bir başka şiddetli ve sürekli ışık kaynağı, Xe ark lambasıdır.

2.8.1.2. Dedektörler

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşene dedektör adı verilir. UV ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır. Fotovoltaik dedektörlerde ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddeti ile orantılı bir elektrik akımı oluşturur. Fototüp adını alan ikinci tür dedektörler de ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Fotoçoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tip dedektörlerde ise, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

REKURANTASYON MERKEZİ

2.8.1.3. Monokromatörler

Absorbansın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. UV ve görünür bölgede, monokromatör olarak prizmalar kullanılır.

2.8.2. Analitik Uygulamaları

Çeşitli kromoforların absorpsiyon bantlarının birbiri ile örtüşmesi ve absorpsiyon bantlarının genellikle oldukça geniş olması nedeni ile, ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi ile nitel analiz pek yapılamaz. Fakat bu yöntem nicel analiz için çok uygundur. Bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyu ve kullanılacak çözücüyü kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Spektrum incelenerek Beer-Lambert eşitliğine uyulan ve maksimum absorbans veren bir dalgaboyu seçilir. Çözeltide analizi yapılacak türden başka türlerde bulunuyorsa, bunların ışığı absorplamadıkları dalgaboyularının seçilmesine özen gösterilir. Çözütünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, Beer-Lambert eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalgaboyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalgaboyunda A değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözeltilerin bilinen değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu doğruya kalibrasyon veya çalışma doğrusu adı verilir. Nicel analiz çalışma doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır. Derişimi bilinmeyen örneğin A değeri ölçülür ve çalışma doğrusunda bu değere karşı gelen değer saptanır [37].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Araç ve Gereçler

Çalışmanın ilk aşamasında sentezlenen azo boyar maddesinin karakterizasyonu esnasında kullanılan cihazlar : IR spektrumları için; Mattson 1000 FT-IR Spectrometer, NMR spektrumları için; 90 MHz Jeol FT-NMR, elementel analiz için; CMD 750 WPA, max absorpsiyon yaptığı dalga boyu tespiti için; Pharmacia LKB-Ultraspec III. UV spektrofotometresi cihazı kullanıldı. Çalışmanın ikinci aşaması olan, nitrit tayin için gerekli optimal şartların belirlenmesi ve örneklerdeki nitrit miktarlarının tespiti için kullanılan cihazlar; Pharmacia LKB-Ultraspec III. UV spektrofotometresi, pH ölçüm ve ayarlaması için; pH kağıdı ve pH metre, tartım işlemleri için; Gec Evey marka elektronik terazi, Kurutma işlemleri için; Electro-Mag marka OVIGOC-EL model etüv, karıştırma ve çöktürme işlemleri için; manyetik karıştırıcı, soğutma işlemleri için; buz-tuz banyosu kullanıldı. Ayrıca çalışma sırasında değişik büyüklük ve ebatta; pipet, beher, mezür, balon joje, ekstrasyon balonu, ayırma hunisi vb. cam malzemeler ile mavi band süzgeç kağıdı kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada azo boyar maddesinin sentezi için, Fırat Üniversitesi Kimya Bölümünde Çukurovalı ve ark.[10], tarafından sentezlenen 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol kullanıldı. Çalışma esnasında N-N-dimetil anilin (Merck), Sodyum hidroksit (Merck), Sodyum asetat (Merck), Sülfürik Asit (%98, Merck), buzlu Asetik asit (Merck), EDTA (Merck), ticari alkol ve bidestile deiyonize su kullanıldı. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup, çözücü olarak spektroskopik saflıkta Kloroform (Merck) kullanıldı. Ayrıca standart metot olarak da Griess belirtecinden faydalanıldı.

3.2.1. Azo Boyar Maddenin Sentezinde Kullanılan Reaktiflerin Hazırlanması

Diazolanma Bileşeni: Diazolanma bileşeni olarak 1.4 mmol 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol kullanıldı. 0.4 gr 4-(1-metil-1-aril siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol, buzlu asetik asit içinde hafif ısıtılarak çözüldü.

Kenetleme Bileşeni: Kenetleme bileşeni olarak 1.4 mmol sıvı N-N-dimetil anilin kullanıldı.

Nitrozil Sülfürik Asit Çözeltisi: (0.097 gr, 1.4 mmol) Sodyum nitrit, derişik sülfürik aside (1.5 ml) ilave edildi. 70°C 'ye ısıtılarak iyice çözünene kadar karıştırıldı ve 0 ° C ye soğutuldu.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: (24 gr) Sodyum hidroksit, 100 ml'lik bolon joje içerisinde bir miktar bidestile deiyonize su ile çözüldü. 100 ml'ye tamamlanarak % 24'lük sodyum hidroksit stok çözeltisi hazırlandı.

3.2.2. Nitit Tayininde Kullanılan Reaktiflerin Hazırlanması

0.03 M 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol Stok Çözeltisi: (0.0429 gr) 4-(1-metil-1-aril siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol, 50 ml'lik balonjoje içerisinde bir miktar (%70) asetik asit ile iyice çözülerek, 50 ml ye tamamlandı.

0,03 M N-N-dimetil Anilin Stok Çözeltisi: (0.191 ml) N-N-dimetil anilin, 50 ml'lik balonjoje içerisinde bir miktar (%70) asetik asit ile iyice çözülerek, 50 ml ye tamamlandı.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: (24 gr) Sodyum hidroksit, 100 ml'lik bolon joje içerisinde bir miktar bidestile deiyonize su ile çözüldü. 100 ml'ye tamamlanarak % 24'lük sodyum hidroksit stok çözeltisi hazırlandı.

EDTA Stok Çözeltisi: (1 gr) EDTA, 100 ml'lik bolon joje içerisinde bir miktar bidestile deiyonize su ile çözüldü. 100 ml' ye tamamlanarak % 1 lik EDTA stok çözeltisi hazırlandı.

Standart Nitrit Çözeltisi (1000 mg. L⁻¹): (0.150 gr) Sodyum nitrit 100 ml'lik bolon joje içerisinde bir miktar bidestile deiyonize su ile çözülerek 100 ml'ye tamamlandı. Ortamdaki nitroz asidin serbest kalmasını önlemek için ortama sodyum hidroksit peledi ilave edildi. Bakterilerin büyümesini engellemek için spektroskopik saflıkta 1 ml kloroform ilave edilerek soğukda karanlık bir ortamda muhafaza edildi. Çalışma sırasında günlük olarak stok nitrit çözeltisinden; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8;1 ve 10 (mg. L⁻¹) çözeltileri taze olarak hazırlandı.

3.2.3. Örneklerin Analize Hazırlanması

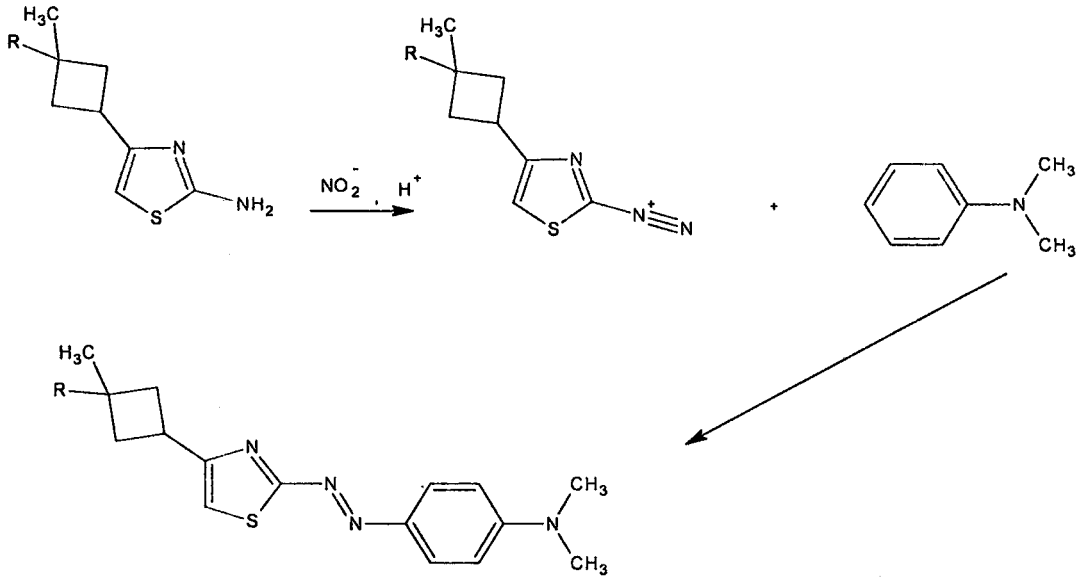
Tayini yapılacak su örneklerinin (musluk suyu, Karaçalı suyu, vb.) içine ortamdaki nitroz asidin serbest kalmasını önlemek için sodyum hidroksit peledi ilave edildi. Bakterilerin büyümesini engellemek için ise de spektroskopik saflıkta 1ml kloroform ilave edilerek soğuk da karanlık bir ortamda muhafaza edildi. Örnekler analiz edilmeden önce mavi band süzgeç kağıdından geçirilerek koloidal safsızlıklardan arındırıldı.

3.3. Deneysel Kısım

İki aşamalı olarak planlanan bu çalışmanın ilk aşamasında, azo boyar madde sentezlendi, saflaştırıldı ve karakterize edildi. İkinci aşamada ise nitrit tayini için gerekli optimal şartlar belirlenerek örneklerdeki nitrit miktarları tayin edildi.

3.3.1. Azo Boyar Maddenin Sentezi

0.4 gr 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol (1,4mmol), 10 ml glasiyel asetik asit içerisinde hafif ısıtılarak çözüldü. Üzerine 2.5 ml derişik sülfürik asit ilave edilerek iyice karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Hazırlanan bu çözelti, buz-tuz banyosu içerisinde nitrozil sülfürik asit çözeltisinden damla damla ilave edilerek 2 saat boyunca diazolanması için bir manyetik karıştırıcı üzerinde 0°C'de karıştırıldı. Diazolama işlemi sırasında ortamın sıcaklığı bir termometre ile sürekli kontrol edilerek 0° yi geçmemesi temin edildi. Oluşan sarımsı renge sahip diazonyum tuzunun üzerine buz-tuz banyosu içerisinde 0.178 ml N,N-dimetil anilin ilave edilerek bu işlemten hemen sonra pH % 24'lük sodyum hidroksit ve sodyum asetat ile 2'ye ayarlandı. Bu sırada sıcaklığın 0° yi geçmemesine dikkat edildi. Kenetlenme reaksiyonunun tamamlanması için 1 gece soğukda karıştırıldı. Oluşan kırmızı renkteki azo boyar maddesi mavi band süzgeç kağıdıyla süzülerek ılık ve soğuk saf su ile yıkandı.Yıkama işlemi safsızlıklar gidene kadar devam ettirildi. Daha sonra oda sıcaklığında kendi halinde kurutuldu. Verim % 91. Ürünün elde reaksiyonu Şemâ 3.1'de verildi.



R:Mezitil

Şema 3.1. Azo Boyar Maddenin Elde Edilme Reaksiyonu

3.3.2. Nitrit Tayini İçin Optimal Şartların Belirlenmesi

3.3.2.1. Nitrit Tayini İçin pH'ın Etkisinin Belirlenmesi

1000 ppm'lik stok nitrit çözeltisinden, 10 ppm'lik (50 ml) nitrit çözeltileri hazırlandı. Daha sonra 0.03 M 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol stok çözeltisinden ve derişik sülfürik asitten 1'er ml ilave edilerek diazolanması için 2 dk. iyice çalkalandı. Bu karışımının içine 0,03 M N,N-dimetil anilin stok çözeltisinden 1 ml ilave edilerek, zaman geçirmeden % 24'lük sodyum hidroksit çözeltisi ile pH: 2 ye ayarlandı. Kenetlenme için 15 dk. beklenildi. Daha sonra bir ekstraksiyon balonu içerisinde toplam 20 ml kloroform ile 4 kez ekstrakte edilerek, alttaki faz (kloroformda çözünen kırmızı renkli kısım) bir beher içinde toplandı. Aynı işlemler pH: 4; pH: 6; pH: 8; pH: 10; pH: 12 içinde tekrarlandı. Ayrıca içerisinde nitrit bulunmayan saf su (50 ml) içinde aynı işlemler yapılarak kör hazırlandı. UV cihazı λ max: 482 nm de köre karşı ayarlanarak, farklı pH larda elde edilen boya çözeltilerinin absorbans değerleri belirlendi. Farklı pH'lara karşı bulunan absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Grafik Şekil 4.4. de verildi.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

3.3.2.2. Nitrit Tayini İçin Zaman'ın Etkisinin Belirlenmesi

1000 ppm 'lik stok nitrit çözeltisinden, 10 ppm'lik (50 ml) 5 ayrı nitrit çözeltisi hazırlandı. Daha sonra çözeltilerin her birinin içerisine 0.03 M 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol stok çözeltisinden ve derişik sülfürik asitten 1'er ml ilave edilerek diazolanma için 2 dk. iyice çalkalandı. Bu karışımların içine 0,03 M N,N-dimetil anilin stok çözeltisinden 1'er ml ilave edilerek, zaman geçirmeden % 24'lük sodyum hidroksit çözeltisi ile pH: 2 ye ayarlandı. Kenetlenme için 2.5 dk; 5 dk; 10 dk; 15 dk; 20 dk. olacak şekilde beklenildi. Daha sonra kenetlenme zamanları farklı olan bu 5 ayrı boya karışımının her biri, bir ekstraksiyon balonu içerisinde toplam 20 ml kloroform ile 4 kez ekstrakte edilerek bir beher içinde toplandı. Ayrıca içerisinde nitrit bulunmayan saf su (50 ml) içinde aynı işlemler yapılarak kör hazırlandı. UV cihazı λ max : 482 nm de köre karşı ayarlanarak, farklı zamanlarda elde edilen boya çözeltilerinin absorbens değerleri belirlendi. Farklı Zaman'a karşı bulunan absorbens değerleri grafiğe geçirildi. Grafik Şekil 4.5 de verildi.

3.3.2.3. Nitrit Tayini İçin Reaktif Miktarı Etkisinin Belirlenmesi

Nitrit tayini esnasında ilave edilecek reaktif miktarının belirlenmesi amacıyla 10 ppm (50 ml) olacak şekilde 6 ayrı nitrit çözeltisi hazırlandı. Bunların üzerine diazolama sırasında ilave edilen asit miktarları (1 ml derişik sülfürik asit) aynı kalmak şartıyla, 0.03 M 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol ve 0.03 M N,N-dimetil anilin stok çözeltilerinden 0.3 ml; 0.6 ml; 0.9 ml; 1 ml; 1.5 ml; 2 ml olacak şekilde ilave edilerek, kenetlenme için 15 dk. beklenildi. Daha sonra ekstraksiyon balaonu içerisinde toplam 20 ml kloroform ile 4 kez ekstrakte edilerek, alttaki fazlar (kloroformda çözünen kırmızı renkli kısımlar) 6 ayrı beher içinde toplandı. UV cihazı λ max :482 nm de köre karşı ayarlanarak, farklı reaktif miktarlarında elde edilen boya çözeltilerinin absorbens değerleri belirlendi. Reaktif miktarına karşı bulunan absorbens değerleri grafiğe geçirildi. Grafik Şekil 4.6. da verildi.

3.3.2.4. Nitrit Tayinini Bozan İyonların EDTA İle Giderilmesi

1000 ppm 'lik stok nitrit çözeltisinden, 10 ppm'lik (50 ml) iki ayrı nitrit çözeltisi hazırlandı. Birinci çözeltinin içine %1'lik EDTA çözeltisinden 1 ml ilave edilip iyice karışması sağlanırken, İkinci nitrit çözeltisinin içine EDTA ilave edilmedi. Daha sonra her iki çözeltinin içine de diazolama ve kenetleme için gerekli olan reaktiflerden (0.03 M 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol, 0.03 M N,N-dimetil anilin, derişik sülfürik asit) 1'er ml ilave

edilerek iyice karışması sağlandı. Kenetlenme için 15 dk. beklendikten sonra kloroform ile ekstrakte edilerek azo boyanın ayrılması sağlandı. 50 ml'lik içerisinde nitrit bulunmayan saf su örneğinin de içerisine %1 EDTA çözeltisinden ve reaktiflerden ilave edilerek kör hazırlandı. UV cihazı λ_{max} : 482 nm de köre karşı ayarlanarak, EDTA ilave edilen ve edilmeyen iki ayrı çözelti için elde edilen boya çözeltilerinin absorbans değerleri bulundu.

3.3.3. Su Örneklerindeki Nitrit Miktarlarının Tayini

3.3.3.1. Tayinin Yapılışı

Su örneklerindeki nitrit miktarlarını tayin edebilmek amacıyla ; 1000 ppm stok nitrit çözeltisinden, konsantrasyonu 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1 ppm olacak şekilde standart nitrit çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri, içine % 1 EDTA (1 ml); 0.03 M 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol (1 ml); derişik sülfürik asit (1 ml) ; 0.03 M N-N-dimetil anilin (1 ml) ve pH :2 olacak şekilde % 24'lük sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek, iyice karıştırıldı. Diazolanma ve kenetlenme reaksiyonunun gerçekleşmesi için 15 dk. beklendikten sonra, oluşan azo boya ekstraksiyon balonu içinde toplam 20 ml kloroform ile 4 kez ekstrakte edilerek ayrıldı. Aynı işlemler kör için de uygulandı. Daha sonra UV cihazı 482 nm de köre karşı ayarlanarak, konsantrasyonu farklı nitrit çözeltileri için absorbans değerleri bulundu. Sonuçlar Tablo 4.8. de verildi.

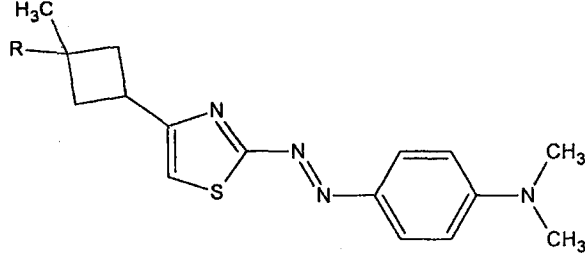
Analizi yapılacak farklı su örnekleri (musluk suyu, Karaçalı suyu, vb.) gerekli ön hazırlık işlemlerinden geçirildi. Daha sonra her bir su örneğinden 50 ml alınarak içine 0,4 ppm nitrit çözeltisinden 1'er ml ilave edildi ve iyice karışması sağlandı. Diazolanma ve kenetlenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yukarıda anlatılan işlemler aynen tekrarlandı. Elde edilen boya çözeltilerinin absorbans değerleri aletten okunarak, konsantrasyonları; standart nitrit çözeltilerinin konsantrasyona karşı absorbans değerlerinden faydalanılarak, hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.8. da verildi.

3.3.3.2. Griess Metodu Kullanılarak Örneklerdeki Nitrit Tayini

Bu amaçla tayini yapılacak su örneklerine standart metot olan Griess Metodu uygulandı. Elde edilen nitrit değerleri uygulanan metot ile karşılaştırıldı. Sonuçlar Tablo 4.10. de verildi.

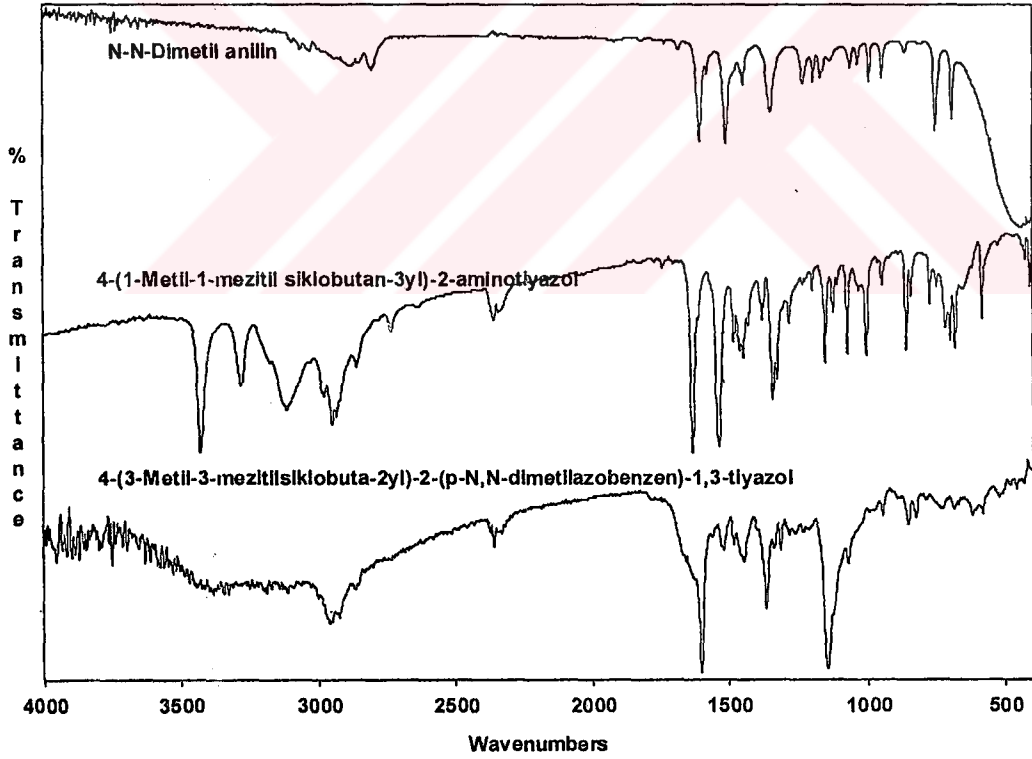
4. SONUÇLAR

4.1. Azo Boyar Maddenin Karakterizasyonu



R: Mezitil

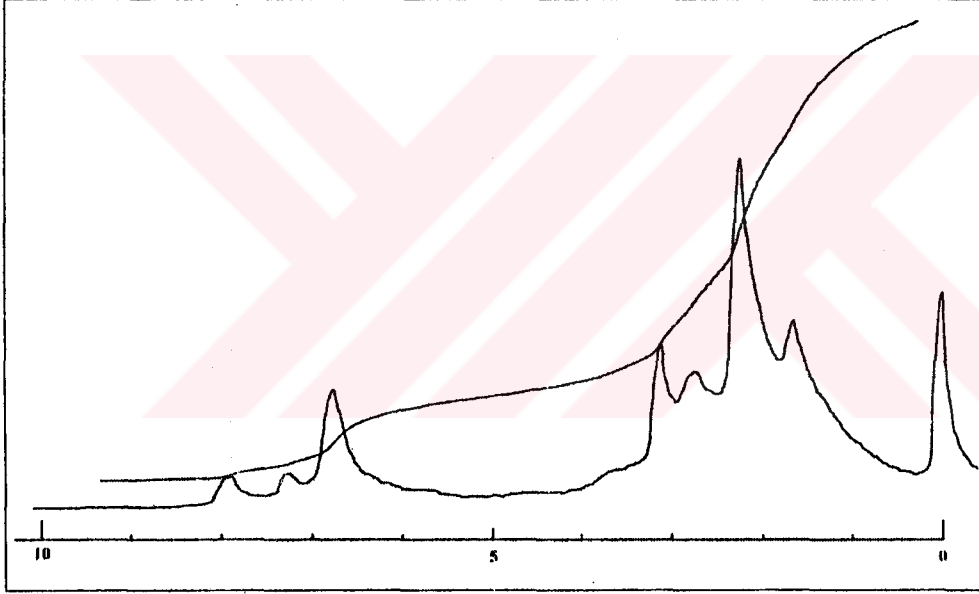
(4-(1-Metil-1-mezitil siklobutan-3-il)-2-(p-N,N-dimetilazobenzen)-1,3-tiyazol)



Şekil 4.1. Azo boyar maddenin IR spektrumu (KBr)

Tablo 4.1. Azo boyar maddenin IR spektrumu değerlendirmesi

Pik Bölgesi (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
2960-3000	Alifatik C-H Gerilme Titreşimi
2923-2854	Aromatik C-H Gerilme Titreşimi
1606	Tiyazol halkasındaki -C=N- Gerilme Titreşimi
1518	Alifatik C-H Eğilme Titreşimi
1485	Zayıf -N=N gerilme titreşimi
1445	Aromatik C-H Eğilme Titreşimi
1311	C=C Çift Bağ Eğilme Titreşimi
1144	S-C Gerilme Titreşimi



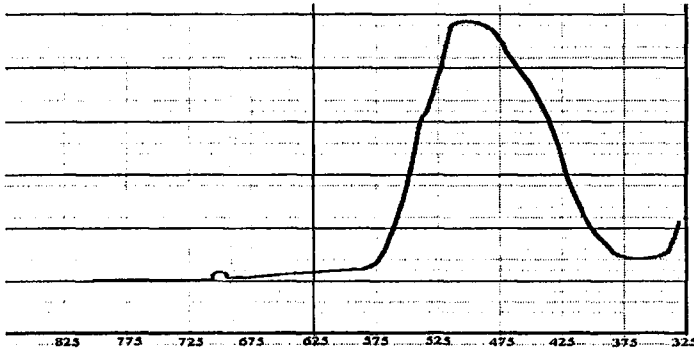
Şekil 4.2. Azo boyar maddenin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃-TMS' de)

Tablo 4.2. Azo boyar maddenin ¹H-NMR spektrumu değerlendirmesi

Sinyal Bölgesi (ppm)	Sinyal Türü
6.76	Aromatik C-H protonları
3.53	Siklobütan ipso protonu
3.12	Azota bağlı metil protonları
2.57	Siklobütan CH ₂ protonları
2.12	Mezitol de bulunan metil protonları
1.59	Siklobütana bağlı metil protonu

Tablo 4.3. Azo boyar maddenin Elementel Analiz Sonuçları

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O
Teorik Değerler	71.7	7.17	13.3	7.66	-
Analiz Sonuçları	69.8	6.97	13.4	6.92	-



Şekil 4.3. Azo boyar maddenin UV-VİS Spektrumu (λ max: 482 nm) (1×10^{-3} M kloroformda)

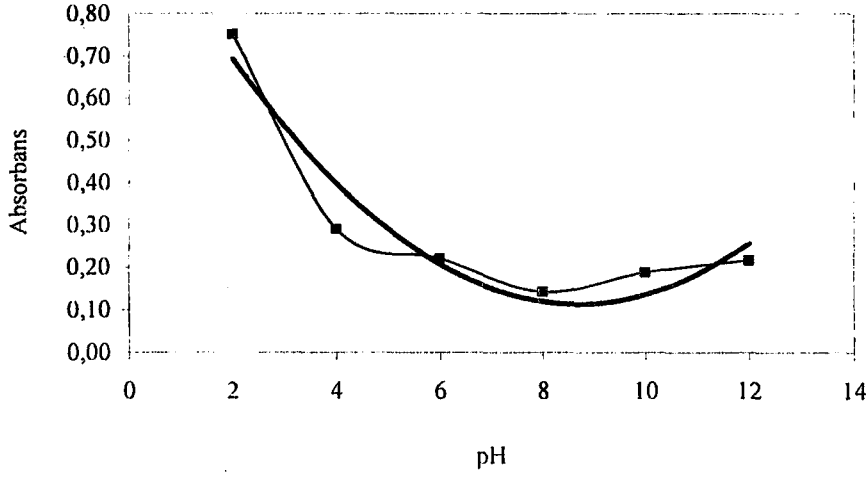
4.2. Nitrit Tayinine pH'in Ekisi

3.3.2.1.' de anlatılan deneysel işlemler sonucunda pH: 2 de en yüksek absorbands 0.752 tespit edildi.

Tablo 4.4. Nitrit Tayinine pH'in Ekisi

pH	Absorbans
2.0	0.752
4.0	0.291
6.0	0.221
8.0	0.143
10	0.189
12	0.217

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DEKÜMANTASYON MERKEZİ



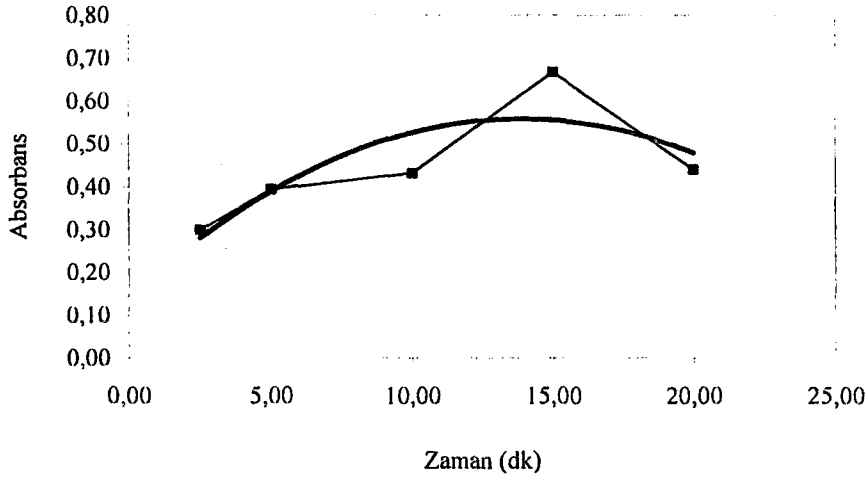
Şekil 4.4. Nitrit Tayinine pH'ın Etkisi

4.3. Nitrit Tayinine Zamanın Etkisi

3.3.2.2. 'de anlatılan deneysel işlemler sonucunda kenetlenme reaksiyonunda en iyi sonuç reaksiyon 15 dk. sürdürüldüğünde elde edildi.

Tablo 4.5. Nitrit Tayinine Zamanın Etkisi

Zaman (dk.)	Absorbans
2.5	0.299
5.0	0.394
10	0.432
15	0.668
20	0.440



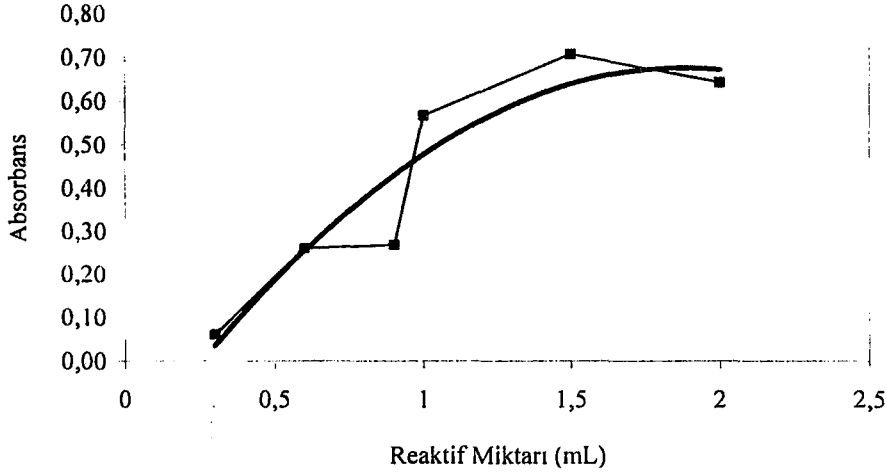
Şekil 4.5. Nitrit Tayinine Zamanın Etkisi

4.4. Nitrit Tayinine Reaktif Miktarının Etkisi

3.3.2.3.' de anlatılan deneysel işlemler sonucunda reaktif miktarı 1.5 ml olarak belirlendi.

Tablo 4.6. Nitrit Tayinine Reaktif Miktarının Etkisi

Reaktif Miktarı (ml)	Absorbans
0.3	0.060
0.6	0.261
0.9	0.269
1.0	0.568
1.5	0.707
2.0	0.643



Şekil 4.6. Nitrit Tayinine Reaktif Miktarının Etkisi

4.5. Nitrit Tayinine EDTA'nın Etkisi

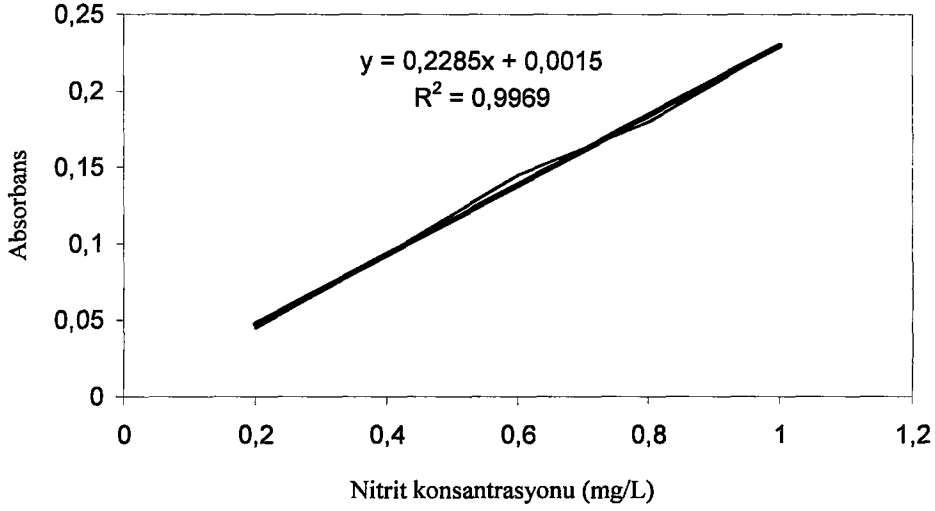
3.3.2.4.' de anlatılan deneysel işlemler sonucunda EDTA ilave edilerek elde edilen azo boyar maddenin absorbansının, ilave edilmeden gerçekleştirilen azo boyarmadde den daha yüksek olduğu belirlendi. Bu değerler, EDTA ilave edilerek: 0.598; EDTA ilave edilmeden: 0.326

4.6. Su Örneklerinde Bulunan Nitrit Miktarları

Tayini yapılacak su örnekleri 3.2.3.'de anlatılan ön hazırlık işlemlerinden geçirildikten sonra, 3.3.3.1.'de anlatılan işlemlere tabi tutuldu. Örneklerdeki nitrit miktarları (mg/L) cinsinden hesaplandı.

Tablo 4.7. Standart Nitrit Çözeltilerinde Konsantrasyona Karşı Bulunan Absorbans Değerleri

NO ₂ ⁻ Konsantrasyon (mg/L)	Absorbans
0.2	0.045
0.4	0.093
0.6	0.145
0.8	0.180
1.0	0.230



Şekil 4.7. Standart Nitrit Çözeltileri İçin Konsantrasyon-Absorbans Kalibrasyon Grafiği

Şekil 4.7 de elde edilen doğru denkleminde;

$$y = 0,2285x + 0,0015$$

y' yerine örnekte bulunan absorbans değerleri konulduğunda, numunedeki toplam NO_2^- konsantrasyonu elde edilmiştir.

Tablo 4.8. Su Örneklerinde Bulunan Nitrit Miktarları

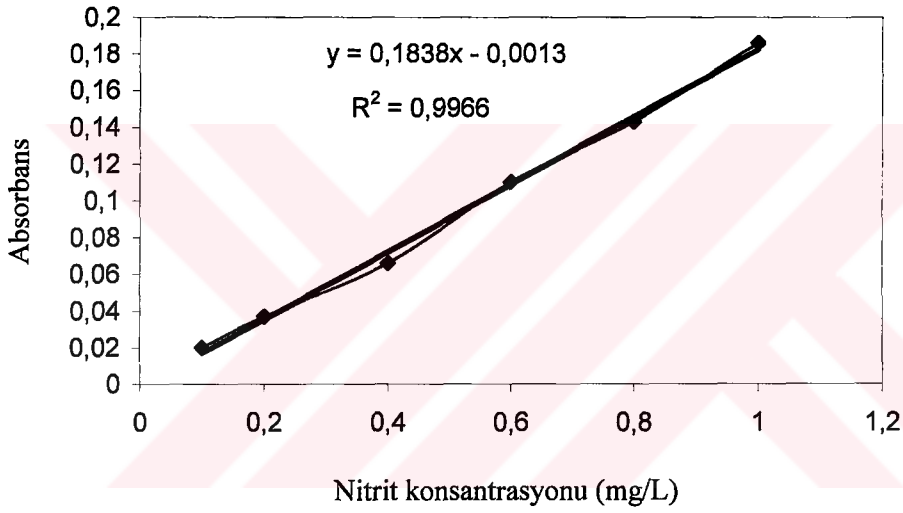
Örnek	İlave Edilen NO_2^- (mg/L)	Absorbans	Toplam NO_2^- (mg/L)	Numunede Bulunan NO_2^- (mg/L)
Musluk Suyu	0.4	0.119±0.0015	0.516±0.007	0.116±0.007
Karaçalı Suyu	0.4	0.099±0.0025	0.428±0.011	0.028±0.011

4.7. Standart Metotla Örneklerdeki Nitrit Miktarlarının Tespiti

Gries belirteci kullanılarak su örneklerindeki (Musluk suyu, karaçalı suyu) nitrit miktarları tespit edildi. Sonuçlar tablo 4.10. de verildi.

Tablo 4.9. Standart Gries Metoduyla Konsantrasyona Karşı Bulunan Absorbans Değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	Absorbans
0.1	0.020
0.2	0.037
0.4	0.066
0.6	0.110
0.8	0.143
1.0	0.186



Şekil 4.8. Standart Gries Metodu İçin Elde Edilen Çalışma Eğrisi

Şekil 4.8. de elde edilen doğru denkleminde;

$$y = 0,1838x - 0,0013$$

y' yerine örnekte bulunan absorbans değerleri konulduğunda, numunedeki NO_2^- konsantrasyonu elde edilmiştir.

Tablo 4.10. Standart Gries Metodu Kullanılarak Örneklerde Bulunan Nitrit Miktarları

Örnek	Absorbans	Nitrit Miktarı
Musluk Suyu	0.020 ± 0.00170	0.116 ± 0.0038
Karaçalı Çeşme Suyu	0.004 ± 0.00060	0.029 ± 0.0020

5. TARTIŞMA

Su kirliliği için oldukça önemli olan nitrit, sularda azot içeren organik maddenin biyodegradasyonu sonucu oluşur. Canlı organizmaya alınan nitrit, bazı bileşenlerle reaksiyona girip oldukça toksik, kanserojen ve mutajenik olan nitrozaminlere dönüşür. Suda organik kirliliğin bir belirtisi olan azot, nitrat ve nitrit formlarında bulunur. Ortamda yeteri kadar oksijen mevcutsa nitrit nitrate yükseltgenir ve nitrit miktarı azalır. Yetersiz oksijen varlığında ise nitrit miktarı artar. Toksik ve kanserojen özelliğe sahip nitrit iz miktarda bile olsa belirlenmesi oldukça önemlidir. Nitrit miktarının belirlenmesi için birçok metod ve yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılan ve uygulananı spektrofotometrik yöntemle diazolama sonucu nitrit miktarının belirlenmesidir. Diazolama için farklı amin içeren gruplar kullanılmıştır. Bunlar Tablo 1.' de verilmiştir.

Bu araştırmada sulardaki nitrit miktarının belirlenmesi için daha önce Çukurovalı ve ark.[10], tarafından sentezlenen 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol kullanıldı. İki aşmada gerçekleştirilen çalışmada, ilk olarak Şema 3.1'de verilen azo boyar madde sentezlendi. Elde edilen ürünün verimi %91 olarak hesaplanmıştır. Ele edilen ürünün karakterizasyonu için FT-IR, ¹H-NMR ve Elementel Analiz yöntemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar; Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Tablo 4.3' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre IR spektrumunda, 3285 ve 3310 cm⁻¹ deki $\nu(-NH_2)$ piklerinin kaybolması $\nu(-N=N-)$ yapısının oluştuğunu göstermektedir. $\nu(-N=N-)$ yapısının oluştuğunu Şekil 4.1 deki IR spektrumunda 1485 cm⁻¹ deki zayıf pik de desteklemektedir. Azo boyar maddenin IR spektrum değerlendirilmesi Tablo 1.' de verilmiştir.

Sentezlenen azo boyar maddenin ¹H-NMR spektrum (CDCl₃-TMS' de) değerlendirilmesi Tablo 4.2' de verilmiştir. Bu değerlere göre yapıdaki proton sayıları ile spektrumdan elde edilen integral hesaplandığında elde edilen proton sayıları uygunluk göstermiştir. Yapının oluştuğunu ise çıkış maddesinde var olan tiyazol halkasındaki 5.44 σ (ppm) da görülen $-NH_2$ piklerinin kaybolması ile anlaşılabilir. Elementel Analiz sonuçları değerlendirildiğinde (Tablo 4.3.), yapı ile uygunluk göstermektedir. Yapının erime noktası 149° C olarak belirlenmiştir. Singh ve arkadaşlarının [29] amino tiyazol türevleri ile yapmış oldukları farklı azo boyar maddelerinin de erime noktaları 70-159° C arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Elde

edilen azo boyar maddenin rengi koyu kırmızı olup disperse (yayılan, uçuşan) yapıda bir boyadır ve suda çözünmeyip, kloroformda çok iyi çözünmektedir. Ürünün UV-Vis Spektrumu Şekil 4.3' de verilmiştir. Görünür absorpsiyon spektrumu $\lambda_{max}=482$ nm dir. Aynı şekilde yapısında mezitilen bulunan amino tiyazol ile N-N-dietil anilin reaksiyonu sonucu elde edilen azo boyar maddenin de renginin kırmızı ve erime sıcaklığının 152°C , görünür absorpsiyon spektrumunun $\lambda_{max}=495$ nm olduğu bildirmişlerdir [29]. Amino tiyazollerle elde edilen azo boyar maddelerin genellikle kloroformda çözündüğü literatürlerde bildirilmiştir [21,29].

Çalışmanın ikinci aşamasında, farklı nitrit standartlarına oda sıcaklığında 4-(1-metil-1-aril siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol ile asidik ortamda N-N-Dimetil anilin ilave edildi ve reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen ürün suda çözünmediğinden kloroform fazına alındı ve nitrit tayinine uygun olup olmadığı araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen ürün için optimal şartlar belirlenmiştir. Nitrit tayinine pH ın etkisi incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.4 ve Şekil 4.4' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH; 2' de en yüksek absorbans değeri elde edilmiştir. pH bazik ortama doğru gittikçe absorbans değerinin azaldığı belirlenmiştir. Azo boyar maddenin yapısına göre ortamın pH'sının değişebildiği literatürlerde verilmiştir [16,21,29,9,31,11,15,27]. Bu literatürlerde amino tiyazolle yapılan azo boyar maddeleri veya oluşturulan diazonyum tuzları sülfirik asit kullanılarak yapılmıştır. Nitrit tayinine zamanın etkisinin incelenmesi sonucu elde edilen absorbans değerleri Tablo 4.5 ve Şekil 4.5. de verilmiştir. Bu sonuçlara göre reaksiyonun oluşması için 15 dakikalık bir bekleme süresinde maksimum absorbans elde edilmiştir. Ortama ilave edilen reaktif miktarlarının nitrit tayinine etkisi incelendiğinde reaktif miktarları 1.5 mL olduğunda maksimum absorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Bu değerler Tablo 4.6 ve Şekil 4.6' da görülmektedir. Nitrit tayininde ortamda bulunan iyonların bozucu etkisini gidermek için %1 EDTA çözeltisi kullanılmıştır. EDTA ilave etmeden reaksiyon gerçekleştirildiğinde absorbans değerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Sreekumar ve ark.[27], ve Revanadissappa ve ark.[30], da diazolama yöntemiyle nitrit tayini yaparken EDTA kullanarak bozucu iyon etkisini gidermişlerdir. Optimal şartların belirlenmesinde sonucu elde edilen veriler literatürlerde elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında yapı farklılığı nedeniyle uyuma görülmemiştir. Ayrıca literatürlerde diazolama için kullanılan amin grupları farklı

olması da optimal şartların değişmesine neden olmaktadır. Amino tiyazol türevi kullanarak nitrit tayini yapmak literatürlerde rastlanmamıştır.

Elde edilen optimal şartlar farklı su örneklerinde denenmiş ve standart metod ile elde edilen değerlerle kıyaslanmıştır. Çalışmada uygulanan yöntemin sonuçları ile standart metod sonuçları uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak 4-(1-metil-1-mezitil siklobütan-3-il)-2-aminotiyazol veya daha farklı amino tiyazol türevleri, uygun optimal şartlarda, nitrit ile diazolama reaksiyonu verdiği ve elde edilen diazonyum yapısı farklı aminlerle veya aromatik yapılarla kenetleme oluşturularak nitrik tayininde uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

1. Alowitz, M.J., Scherer, M.M., 2002, Kinetics of Nitrate, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal, **Environmental Science Technology**, 299-306.
2. Amran, M.B., Lakkis, M.D., Lagarde, F., Leroy, M.J.F., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, E., 1993, Separation of Bromide, Bromate, Iodate, Nitrite, Nitrate and Electrophoresis, **Fresen J Anal. Chem.**, 345(6): 420-423.
3. Barciela Alonso, M.C., Prego, R., 2000, Determination of Silicate, Simultaneously with other Nutrients (Nitrite, Nitrate and Phosphate), in River Waters by Capillary Electrophoresis, **Analytica Chimica Acta**, 416: 21-27.
4. Barzegar, M., Mousavi, M.F., Nemati, A., 2000, Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Nitrite by its Reaction with Molybdosilicic Acid Blue, **Microchemical Journal**, 65: 159-163.
5. Bařer, İ., İnanıcı, Y., 1990, **Boyarmadde Kimyası**, Ankara.
6. Bayer, H., 1963, **Organic Chemistry**, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt/Main und Zurich.
7. Bobrowska-Grzesik, E., Grossman, A.M., 1996, Application of Derivative UV Spectrophotometry to The Simultaneous Determination of Nitrate and Nitrite Ions in Bath Solutions for Alkaline Black-Oxidation of Steel, **Fresenius J Anal Chem.**, 357: 1000-1001.
8. Büldt, A., Karst, U., 1999, Determination of Nitrite in Waters by Microplate Fluorimetric Enjections, **Anal. Chem.**, 71:3003-3007
9. Campbell, D., Dix, L.R., Rostron, P., 1995, Liquid Crystalline Behaviour of Some Azobenzene Dyes, **Dyes and Pigments**, 29: 77-83.
10. Çukurovalı, A., Yılmaz, İ., Özmen, H., 2001, A New Mesitylenic Cyclobutane Substituted Schiff Base Ligand and its Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes, **Trans. Met. Chem.**, 26: 619-624.
11. Deligöz, H., Ercan, N., 2002, The Synthesis of Some New Derivatives of Calix[4]Arene Containing Azo Groups, **Tetrahedron**, 58: 2881-2884.
12. Ensafi, A.A., Bagherian Dehaghei, G., 1999, Ultra-Trace Analysis of Nitrite in Food Samples by Flow Injection with Spectrophotometric Detection, **Fresenius J Anal Chem.**, 363: 131-133.
13. Granger, D.L., Taintor, R.R., Boockvar, K.S., Hibbs, J.B., 1996, **Methods In Enzymology**, Vol.268.

14. Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, M.A., 1992, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, **American Public Health Association.**, 18:4-85.
15. Hallas, G., Towns, A.D., 1997, Dyes Derived from Aminothiophenes. Part 7: Synthesis and Properties of Some Benzo[b]thiophene-Based Azo Disperse Dyes, **Dyes and Pigments**, 35: 219-237.
16. Hallas, G., Choi, J.H., 1999, Synthesis and Spectral Properties of Azo Dyes Derived from 2-Aminothiophenes and 2-Aminothiazoles, **Dyes and Pigments**, 42:249-265.
17. Hassan, S.M., Marzook, S.A.M., Sayour, H.E.M., 2003, Selective Potantiometric Determination of Nitrite Ion Using a Novel (4-Sulphophenylazo-)-1-Naphthylamine Membrane Sensor, **Talanta**, 59: 1237-1244.
18. Kieber, R.J., Bullard, L., Seaton, P.J., 1998, Determination of ^{15}N Nitrate and Nitrite in Spiked Natural Waters, **Anal. Chem.**, 70: 3069-3973.
19. Mateteo, V.D., Esposito, E., 1997, Methods for the Determination of Nitrite by High-Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection, **Journal Of Chromatography A**, 789:213-219.
20. Menyawi, E., Looareesuwan, S., Thalhammer, F., Stosier, B., Burgmann, H., 1998, Measurement of Serum Nitrite / Nitrate Concentrations Using High-Performans Liquid Chromatography, **Journal Of Chromatography B**, 706: 347-351.
21. Matsui, M., Kushida, M., Funabiki, K., Shibata, K., Maramutsu, H., Hirota, K., Hosoda, M., Tai, K., 1998, Second-Order Optical Nonlinearity of Thiazolylazo Chromophores Containing Hydroxyl Groups, **Dyes and Pigments**, 37: 283-289.
22. Matsui, M., Marui, Y., Kushida, M., Funabiki, K., Muramatsu, H., Shibata, K., Hirota, K., Hosoda, M., Tai, K., 1998, Second-Order Optical Nonlinearity of 6-(Perfluoroalkyl)benzothiazolylazo Dyes, **Dyes and Pigments**, 38: 57-64.
23. Okemgbo, A.A., Hill, H.H., Siems, W.F., 1999, Reverse Polarity Capillary Zone Electrophoretic Analysis of Nitrate and Nitrite in Natural Water Samples, **Anal. Chem.**, 71:2725-2731.
24. Smit, L.A., Haagsma, N., Ruiter, A., 1998, Stability of Sulphadimidine During Raw Fermented Sausage Preparation: Reaction of Sulphadimidine with Nitrite, **Z Lebensm Unters Forsch A**, 206:94-98.
25. Seto, Y., Kataoka, M., Tsuge, K., Takaesu, H., 2000, Pitfalls in the Toxicological Analysis of Isobutyl Nitrite-Adulterated Coffe Drink, **Anal.Chem.**, 72: 5187-5192.
26. Schoch, A., Fischer, A., 1999, Determination of Nitrite and Nitrate in Cured Meat Products by HPLC/UV, **Beitrag in Tagungsband** , S. 824.

27. Sreekumar, N.V., Narayana, B., Hegde, P., Manjunatha, B.R., Sarojini, B.K., 2003, Detemination of Nitrite by Simple Diazotization Method, **Microchemical Journal**, 74: 27-32.
28. Shamsi, S., Danielson, N.D., 1994, **Anal. Chem.**, Naphtalenesulfonates as Electrolytes for Capillary Electrophoresis Of Inorganic Anions, Organic-Acids, and Surfactants with Indirect Photometric Detection, 66(21): 3757-3764.
29. Singh, K., Singh, S., Taylor, J.A., Monoazo Disperse Dyes-Part I: Synthesis, Spectroscopic Studies and Technical Evaluation of Monoazo Disperse Dyes Derived from 2-Aminothiazoles, **Dyes and Pigments**, 54: 189-200.
30. Revansiddappa., Kumar, K., Bilwa, M., 2001, A Facile Spectrophotometric Determination of Nitrite Using Diazotization with p-Nitroaniline and Couplinnig with Acetyl Acetone, **Microchim. Acta**, 137: 249-253.
31. Rangnekar D.W., Kanetkar, V.R., Shankarling, G.S., Malanker, J.V., 1999, Synthesis and Aplication of 2-Arylazo-5-[styrl-4-(β -cyano/ β -carbethoxy- β -cyanoethenyl)]-1,3,4-Thiadiazoles, **Heterocyclic Chem.**, 36-95.
32. Romano, J., Jandik, P., Jones, RW., Jackson, P.E., 1991, Optimization o-f Anionic Solutes In Real Samples, **J. Chromatogr.**, 546(1-2):411 - 421.
33. Tulus, M.R., Mutlu, F., 1975, **Kalitatif Kimyasal Analiz**, Mürettibiye Basımevi, İstanbul.
34. Tsikas, D., 2000, Similtaneous Derivatizion and Quantification of the Nitric Oxide Metabolites Nitrite and Nitrate in Biological Fluids by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, **Anal. Chem.**, 72: 4064-4072.
35. Wang, H., Yang, W., Liang, S.C., Zhang, H.S., 2000, Spectrofluorimetric Determination of Nitrite with 5,6-Diamino-1,3-Naftalin Disülfontic Acid, **Anal. Chim. Acta**, 419:169-173.
36. Yılmaz, İ., 2002, Bazı Schiff Bazları İle Metal Komplekslerinin Sentezi, Protonasyon ve Kararlılık Sabitlerinin Potansiyometrik Metotla Tayini, **Doktora Tezi**, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
37. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997, **Enstrümantal Analiz Yöntemleri**, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.
38. Zecca, L., Rosati, M., Renella, R., Galimberti, M., Ambrosini, A., Fariello, R.G., 1998, Nitrite and Nitrate Levels in Cerebrospinal Fluid of Normal Subjects, **Journal of Neural Tranamission**, 105:627-633.

F.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANTASYON BİREKİMİ

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Elazığ' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Elazığ' da tamamladı.1997 yılında F.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün de başladığı öğrenimini 2001 yılında tamamladı. Aynı yıl F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

