

**BAZI İLAÇ VE SU ÖRNEKLERİNDE
DEMİRİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİN ÖNCESİ
MAĞNEZYUM HİDROKSİT İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YOLUYLA
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AHMET TURSUN
(200392051330)**

**Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı Yrd Doç Dr Cemalettin UYAN**

**SİVAS
Şubat 2017**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI İLAÇ VE SU ÖRNEKLERİNDE
DEMİRİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİN ÖNCESİ
MAĞNEZYUM HİDROKSİT İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YOLUYLA
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AHMET TURSUN
(200392051330)**

**Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı Yrd Doç Dr Cemalettin UYAN**

SİVAS Şubat 2017

AHMET TURSUN'UN hazırladığı ve “**Bazı İlaç ve Su Örneklerinde Demirin Spektrofotometrik Tayin Öncesi Mağnezyum Hidroksit ile Birlikte Çöktürme Yoluyla Önderiştirilmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Yrd Doç. Dr. Cemalettin UYAN**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet AKÇAY**
Cumhuriyet Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN
Erciyeş Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris Zorlutuna

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından F390 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Ahmet TURSUN, 2017

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

Tarih: 23.12.2016

Ahmet TURSUN

ÖZET

BAZI İLAÇ VE SU ÖRNEKLERİNDE DEMİRİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİN ÖNCESİ MAĞNEZYUM HİDROKSİT İLE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME YOLUYLA ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Ahmet TURSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd Doç Dr Cemalettin UYAN

2017, 47+xiii sayfa

Bu çalışmada demirin birlikte çöktürme yoluyla önderiştirilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir/oluşturulmuştur/önerilmiştir. Yöntem sırasıyla şu adımları izlemektedir: I) Taşıyıcı element olarak Mg^{2+} nin bazik pH'ta oluşturduğu $Mg(OH)_2$ kollektörüyle örnekteki demirin birlikte çökmesi II) Oluşan çökeleğin santrifüjlenerek ayrılması, III) Çökeleğin asitte çözülmesi ve elde edilen daha düşük hacimli çözeltide deriştirilmiş olan demirin tiyosiyanatla kompleksleşme yolundan faydalanılarak UV-VIS spektrofotometrik olarak tayin edilmesi. Santrifüjleme süresi, pH, Mg derişimi gibi etkenlerin çökmeye veya absorbans sinyaline etkileri araştırılmış ve bu etkenlerin optimum değerleri belirlenmiştir. Örnekteki toplam demirin biri Fe(II), diğeri Fe(III) olmak üzere iki yolla dönüştürülerek ayrılması sağlanmış, her bir yola göre ayar eğrisi elde edilmiştir. Yönteme ait 0,01 $\mu g/mL$ tespit sınırı ve 0,03-0,3 $\mu g/mL$ çalışma aralığı elde edilmiştir. Yöntem C. Ü. musluk suyuna, Beypazarı ve Eskipınar maden sularına ve birlikte çöktürme yoluyla önderiştirme alanında ilk olarak Rennie antiasit ilaç tabletine uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu analit aşılama yoluyla test edilmiştir. Elde edilen doğruluk değerlerinin çoğu yüzde geri kazanım olarak %90-100 arasındadır. Tekrarlanabilirlik veya kesinlik için ise bağıl standart sapma olarak çoğunluğu % 5'i geçmeyen değerler elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler:

Demir tayini, demir önderiştirilmesi, birlikte çöktürme, UV-VIS Spektrofotometrik metod.

ABSTRACT

PRECONCENTRATION OF IRON IN SOME DRUG AND WATER EXAMPLE BY COPRECIPITATION WITH MAGNESIUM HYDROXIDE BEFORE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION

Ahmet TURSUN

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc Prof Cemalettin Uyan

2017, 47+xiii pages

In this study, it was developed a method for preconcentration of iron by using of coprecipitation. The method follows these steps in sequence : I) Coprecipitation iron from sample with $Mg(OH)_2$ collector that Mg^{2+} (as carrier element) formed in basic medium. II) Separation the precipitate by centrifuging. III) Soluting the precipitate in acid and to be determined concentrated iron in acquired lower volume solution by using from spectrophotometric method which is based on complexation with thiocyanate. It was investigated effects of factors such as centrifugation time, pH, Mg concentration to absorbance signal or precipitation and optimum values of these factors were determined. It was provided analyte iron to be separated by transforming into two form as Fe(II) and Fe(III) and was obtained calibration curve for both of forms It was obtained 0,01 $\mu g/mL$ detection limit related to the method and 0,03-0,3 $\mu g/mL$ working range. The method was applied with C.Ü. tap water, Beypazarı and Eskipınar mineral water and Rennie antacid drug tablet as an extra different example on this area. Accuracy of the method was tested by recovery of analyte spikes method. Most of acquired truth values range between %90-100 as percentage recovery. Values which most of them do not exceed %5 were acquired as relative standard deviation for repeatability or certainty.

Key Words : Iron determination, preconcentration, coprecipitation, $Mg(OH)_2$ collector, UV-VIS absorpsiyon spectrophotometric method.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Eser Elementler.....	1
1.2 Demirin İnsan Organizması İçin Önemi	2
1.2.3 Demir elementine genel bir bakış.....	2
1.2.2 Organizmada demir	2
1.2.3 Demir kaynakları ve demir ihtiyacı.....	3
1.2.4 Demir metabolizması.....	3
1.2.5 Organizmadaki demir depo yerleri.....	4
1.2.6 Demirin organizmadan atılımı	5
1.2.7 Demir eksikliği.....	5
1.3 Önderiştirme/Zenginleştirme	5
1.4. Demirin Birlikte Çöktürme Yoluyla Önderiştirme Çalışmaları	7
1.5 Tezin Amacı	8
1.6 Tezin Önemi	8
2. BİRLİKTE ÇÖKTÜRMEİNİN TEMELLERİ	10
2.1 Birlikte Çökme Olayı.....	10
2.2 Birlikte Çökmenin Nedenleri/Mekanizması.....	10
2.2.1 Adsorpsiyon.....	10
2.2.2 Karışık kristal oluşumu.	11
2.2.3 Hapsolme ve mekanik sürüklenme.....	11
2.3 Basit İyonik Yapı içinde Birlikte Çöktürme.....	11
2.4 Elementel Halde Birlikte Çöktürme.....	12
2.5 Organik Kollektörlerle Birlikte Çöktürme.....	13
2.5.1 [(BH ⁺ MA _n ⁻) _(iz) + BH ⁺ A ⁻ _{(aşırı)] Tipinde Çöktürme.....}	13
2.5.2 [(M ⁺ A ⁻) _(iz) +(H ⁺ A ⁻) _{(aşırı)] Tipinde Çöktürme.....}	13

2.6 Genel Ayırma İşlemleri	14
2.7 Bir İz Tür İçin Kollektör Seçme.....	15
2.8 Birlikte Çöktürme Yoluyla Ayırmanın Özellikleri.....	16
2.8 Uygulamalar.....	16
2.8 Literatürde Birlikte Çöktürme.....	16
3. MATERYEL VE METOD.....	18
3.1 Araç ve Gereçler	18
3.2 Reaktifler	18
3.3 Önerilen Yöntem.....	19
3.4 Örnek Hazırlama.....	20
3.4.1 Musluk suyu örneği hazırlama.....	21
3.4.2 Maden suyu örneği hazırlama.....	21
3.4.3 Rennie antiasit tableti örneği hazırlama	22
3.5 Örnek Bileşimleri.....	22
4. DENEYSEL BULGULAR	26
4.1. Kritik Etkenler	26
4.1.1 Öngörülen adımlar ve parametreler.....	26
4.1.2 Ayırmanın nicel olup olmadığı.....	27
4.1.3.Santrifüjleme süresinin etkisi	28
4.1.4 pH etkisi	28
4.1.5 Mg derişimi etkisi	29
4.2. Analitik Bulgular	30
4.2.1 Ayar eğrisi parametreleri.....	30
4.2.2 Yöntemin doğruluk ve kesinliğinin belirlenmesi.....	33
4.3 Girişimler	36
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	38
5.1. Duyarlık.....	38
5.2. Kesinlik/Tekrarlanabilirlik	39
5.3. Doğruluk-Örnek Hazırlama Yolu İlişkisi.....	39

5.4. Uygulanabilirlik40

KAYNAKLAR44

ÖZGEÇMİŞ



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Birlikte çöktürme işleminin temel adımları.....	14
Şekil 2.2: Literatürde 1997- 2016 arası yıllık birlikte çöktürme yayın sayıları....	17
Şekil 3.1: Rennie antiasit tabletinin bileşimini gösteren propektüs kısmı.....	24
Şekil 4.1: pH Etkisi.....	29
Şekil 4.2: Mg Derişiminin Etkisi.....	30
Şekil 4.3: Faydalanılan analiz yönteminde demir-tiyosiyanat kompleksinin UV-VIS absorpsiyon piki.....	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sf</u>
Çizelge 3.1: Model örnek A'nin bileşimi.....	23
Çizelge 3.2: Model örnek B'nin bileşimi.....	23
Çizelge 3.3.: Önerilen yöntemin uygulanacağı maden suyu örneklerinin verilen etiket bileşimleri.....	24
Çizelge 3.4: Örnek türü-Mg içeriği- örnek hazırlama-ayar eğrisi ilişkisi	25
Çizelge 4.1: Ayrılan çökeleğe eklenen reaktiflerin hacim ve derişimleri.....	27
Çizelge 4.2: Demirin birlikte çöktürmeyle ayrılmasının nicel olup olmadığı.....	27
Çizelge 4.3: Santrifüj süresinin etkisi.....	28
Çizelge 4.4: Önerilen yönteme ait elde edilen LR eşitlikleri.....	32
Çizelge 4.5: Önderiştirmesiz ve önderiştirmeli (önerilen) yönteme ait elde edilen ayar eğrisi parametreleri.....	33
Çizelge 4.6: Önerilen yöntemin model örneklere uygulanmasında elde edilen analitik bulgular	34
Çizelge 4.7: Önerilen yöntemin Fe(II)'ye dönüştürülerek ayırma yoluyla su örneklerine uygulanmasında elde edilen analitik bulgular.....	35
Çizelge 4.8: Önerilen yöntemin Fe(III)'ye dönüştürülerek ayırma yoluyla uygulanmasında elde edilen analitik bulgular	36
Çizelge 4.9: Bazı iyonların tolerans sınırları.....	37
Çizelge 5.1: 1997 -2016 Arası literatürde demirin birlikte çöktürme yoluyla önderiştirilmesini içine alan çalışmalar.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi/spektrometrisi/spektrometrik
Abs	: Absorbans
bkz	: Bakınız
BSS	: Bağlı Standart Sapma
C. Ü.	: Cumhuriyet Üniversitesi
DF	: Değiştirme Faktörü
dk	: Dakika
doy.	: Doymuş
FAAS	: Alevli AAS
GF-AAS	: Grafit Fırınlı AAS
GK	: Geri kazanım
Kats.	: Katsayı(sı)
LKA	: Lineer kalibrasyon aralığı
LR	: Lineer regresyon
M	: Molarite (mol/L)
NÖS	: Nicelleme Sınırı
ng	: nanogram
nm	: nanometre
µL	: Mikrolitre
Ort	: Ortalama
s	: Standart sapma
UV	: Ultraviyole (morötesi)
VIS	: Visible (Görünür)
ε	: Molar absorplama katsayısı (molar absorptivite) / $M^{-1}cm^{-1}$
λ_{maks}	: Absorpsiyon pik maksimumuna karşılık gelen dalga boyu

1. GİRİŞ

1.1 Eser Elementler

Eser elementlerin biyolojik önemi hala araştırılmaktadır. Hem biyolojik önemleri, hem de endüstride üretilen ürünlerin özellikle yüksek saflıkta olanların kalite kontrolleri nedeniyle eser element tayinleri süregelen bir önem taşımaktadır.

Eser elementlerin canlı organizmalara girişi solunum, yiyecek ve içecekler yoluyla olmaktadır. Endüstrinin ve fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği atmosfer ve sulara eser element düzeylerini etkilemektedir. Atmosferde en fazla metal kirliliği demire aittir. Atmosferdeki metal kirliliğinin nedenleri başta kömür olmak üzere fosil yakıtların yanması ve demir-çelik ve diğer metalürji sanayileridir. Su ve besinlerde eser element kirliliğinin nedeni ise sanayi atıklarının su ve toprağa ya doğrudan ya da atmosferdekilerin yağışla karışmasıdır.

Eser (iz) elementler oranı çok düşük olan elementlerdir. Bunları hemen hemen ağır metaller oluşturur. Ağır metaller yoğunluğu 6 g/mL'den büyük olan metallerdir. Arsenik yarı metal olsa da bu gruptan sayılır (Gündüz, 2008). Ağır metaller deyimi zayıf bir ifade olsa da kullanılmasında yarar vardır. Ağır metallerin çevre kirliliği açısından öne çıkanları Cu, Pb, Hg, Cd, Fe, Mn, Cr, Ni ve Zn dir.

Bazı ağır metallerin biyolojik önemi öne çıkar. Buna rağmen tüm ağır metaller toksiktir. Her metalin kendine özgü bir toksisite sınırı vardır; kandaki oranı bu sınırın üzerine çıkınca o metal zehirlenme etkisi göstermeye başlar. Zehirlenme sınırı ile bunun altında başka bir sınır daha vardır; bu iki sınır arası o metalin biyolojik fayda karşılama aralığıdır. Bu aralığın altında ise o elementin eksikliği görülür. O elementin eksikliğinde ise rahatsızlıklar söz konusu olur.

Yaşayan organizmaların sağlıklı bir yaşamı sürdürebilmeleri için eser oranlarda da olsa bazı elementlere ihtiyaçları vardır. Bunlara *esas eser elementler* denir. Bu elementler Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Co, Mo, B, Se ve I dır. Görüldüğü gibi bunların son üçü dışındakiler ağır metaldirler. Bu elementler eser oranlarda oldukları zaman

organizmaya yararlı oldukları halde, fazla oldukları zaman zararlı olurlar. Zehirlenme etkisi göstermeye başlarlar. Organizmadaki oranları eser oranların altına düştükleri zaman da hastalıklar başlar. Hastalık başlama derişimlerine bunların *eksikliği derişimi* denir. Başka bir deyişle yukarıda verilen elementlerden birinin derişiminin belli bir değerin altına düşmesi, o elementin veya metalin eksikliği şeklinde ifade edilir. Bundan başka bazı elementlerin eksikliği sadece hayvanlarda, bazılarının eksikliği ise sadece bitkilerde zararlı olur (hastalıklar görülür). Örneğin Cr, Co, I ve Se'nin eksikliği hayvanlarda, Mo ve B'nin eksikliği de bitkilerde zararlı olur. Böyle elementlere mikro besleyiciler denir. Bunlar tek başlarına değil, canlı vücudunda enzimlerin veya proteinlerin bir kısmı olarak görev yaparlar. Bu nedenle böyle elementlerin eksikliği vücutta enzimlerin ve bazı proteinlerin eksikliği anlamına gelir. Bunların eksikliği de metabolizma bozukluklarına ve dolayısı ile hastalıklara neden olur (Gündüz, 2008).

1.2 Demirin İnsan Organizması İçin Önemi

1.2.1 Demir elementine genel bir bakış

Kimyasal olarak Fe simgesiyle gösterilen demir yeryüzünde çok bulunan bir elementtir. Demir, kaya ve toprakta Fe(III) (ferrik) formda bulunur ve bu formu, çoğu biyolojik sistemler için kullanışlı değildir. Besinlerle alınan demirin büyük bir bölümü +3 değerli ferri demir bileşikleri şeklindedir. Fakat bu +3 değerli demir bileşikleri kolayca emilmez, ancak +2 değerli ferro demir bileşiklerine dönüşünce kolayca emilir (Yılmaz, 2016).

1.2.2 Organizmada demir

Organizmada demir, başlıca hemoglobin, miyogloblin, sitokromlar olmak üzere çeşitli dokulara dağılmış halde bulunur. Hemoglobin, kan globulini manasına gelip, kana kırmızı rengini veren ve oksijen taşımada görevli alyuvarların yapısında bulunan porfirin türevlerinden bir proteindir. Miyogloblin, ise kırmızı kaslarda yoğun olarak bulunan ve kaslarda oksijen tutulumunu sağlayan bir proteindir. Vücuttaki bütün demir miktarı 4-5 g kadardır. Bunun %65'i hemoglobine, %4'ü miyoglobine, %1'i çeşitli hem bileşiklerine, %1'i de plazmada transferrine bağlıdır. Transferrin ise plazmada ilgili dokulara demir taşınmasında görevli bir proteindir.

Geri kalan %15-30 kadarı da ferritin halinde retiküloendotelial sistem ve karaciğer parankim hücrelerinde (hepatosit) depo edilir (Yılmaz, 2016).

1.2.3 Demir kaynakları ve demir İhtiyacı

En önemli demir kaynakları önem sırasına göre, et, karaciğer, yumurta, böbrek, pekmez, kuru meyveler, yeşil yapraklı sebzelerdir. Süt ise demir bakımından çok fakirdir. Bebek veya yavru doğarken, büyük bir demir deposu ile birlikte dünyaya gelir. Bu demir, doğumdan sonra büyük oranda yıkıma uğrayan alyuvarların yerine, yeni oluşan alyuvarların gereksinimini karşılar. Hayvansal organizma, büyük oranda alyuvarlarda bulunan demiri tekrar tekrar kullandığından, demir gereksimi oldukça azdır. Kadınların demir gereksinimi, erkeklerden fazladır. Yetişkin bir insanın günlük demir ihtiyacı, vücuttan kaybolan demir kadardır. Bu miktar ortalama 1-2 mg demir/gün olarak hesaplanmıştır. Normal diyetteki demirin 1/10'unun emildiği düşünülürse, günlük alınması gerekli demir miktarı 10-15 mg'dır. Süt çocuklarında günlük demir gereksinimi 1-2 mg, yetişkin erkeklerde 10, kadınlarda 20, gebelikte 30-35 mg demir önerilir (Yılmaz, 2016).

1.2.4 Demir metabolizması

Midede demir emilimi çok az düzeydedir. Mide salgısının düşük pH'sı, C vitamini, sülfidril grupları ve diğer indirgen maddeler besinlerdeki +3 değerli demiri +2 değerli demire indirger. Demirin büyük bir bölümü ince bağırsağın üst kısımlarında emilir. Pankreastan salınan NaHCO_3 (sodyum bikarbonat) duodenumda asidik pH'yı nötrleştirir ve burada +2 değerli demir +3 değerli demire dönüşür. Bu +3 değerli demir bağırsak epitel hücrelerinde +2 değerli demire geri indirgenir. Bağırsak epitel hücrelerinde, bir hücre içi demir taşıyıcı bulunur. Demirin bir bölümü, taşıyıcıdan mitokondrilere gider. Geri kalan bölümü de bağırsak epitel hücrelerindeki apoferritin ile kanda demir taşıyan bir polipeptit olan transferrine (siderofilin) gider. Apoferritin demirle birleşerek ferritini yapar. Bağırsak epitel hücrelerinde, ferritin artışı, demir emilimini yavaşlatır, depolarda yeterli demirin bulunduğunu açıklar ve vücuda aşırı demir alınmasını engeller, hücreleri toksik etkiden korur. Bu olay, mukozal blokaj olarak da bilinir. Bağırsak mukozasından başka karaciğer, dalak ve kemik iliğinde bulunan ferritin, suda çözünen bir proteindir. Ferritin, bağırsak ve bu dokulardan başka plazmada da bulunur. Demir emilimi oldukça yavaştır ve ancak günde birkaç mg kadar demir emilir. Demir emilimini, organizmanın demir gereksinimi belirler.

Tahıllarda bulunan fitik asit, demir ile reaksiyona girerek ince bağırsakta suda kolay çözünmeyen bileşiklerin oluşumuna neden olur. Fosfat ve oksalatlar da aynı şekilde demirle birleşip suda kolay çözünmeyen bileşikler oluşturarak emilimi engeller. Buna karşın vücutta demir depoları boşaldığında, alyuvar oluşumu arttığında ve anemi durumunda, demir emilimi artar ve birkaç katına çıkabilir. Demir, ince bağırsaktan emildikten sonra hızla kana geçer. Burada apotransferrine bağlanarak transferini yapar ve kana geçer. Demir, plazmadaki transferrin ile vücudun gereksinim duyulan bölgesine taşınır. Plazmada bulunan transferrinin taşıyabileceği en fazla demir miktarına "demir bağlama kapasitesi" denir. Transferrin molekülü kemik iliğindeki eritroblastların (genç alyuvarlar) zarındaki reseptörlere güçlü bir biçimde bağlanır ve bağlı demirle birlikte eritroblastların içine endositoz ile taşınır. Burada transferrinin, demirini, hem oluşumunun gerçekleştiği mitokondrilere doğrudan bırakır hem de hemoglobin oluşur. Alyuvarlar ömürlerini tamamlayıp yıkıldıktan sonra buradaki demir, kemik iliği, dalak ve karaciğerdeki monosit ve makrofajlarda tutulur. Burada serbest demir ayrılır ve başlıca ferritin havuzunda depolanır, ya da kemik iliğine giderek yeni alyuvarın oluşumunda kullanılır (Yılmaz, 2016).

1.2.5 Organizmada demir depo yerleri

Vücutta başlıca demir depo edilen yerler, karaciğer, dalak, bağırsak mukozası ve kemik iliğidir. Bunları, böbrek, kalp, iskelet kasları ve beyin izler. Depo moleküllerinin en önemli şekli ise ferritindir. Hemosiderin ise az olduğu için önemsizdir. Kandaki fazla demir, vücudun tüm hücrelerinde, özellikle karaciğer hepatositlerinde, daha az olarak da kemik iliğinin retikuloendotelial hücrelerinde birikir. Hücre sitoplazmasında demir, apoferritin ile bağlanarak ferritini yapar ve dokulardaki başlıca demiri oluşturur. Böylece demir, büyük oranda depolarda ferritin şeklinde depo edilir. Bu nedenle ferritin şeklinde depolanan demire "depo demir" adı verilir. Ferritin molekülü, 4500 kadar demir atomu içerebilir. Ferritinde iki demir bağlama bölgesi vardır. Normal koşullarda %35'i demirle doymuş haldedir. Kandaki fazla demirin çok az bir kısmı ise, karaciğer, dalak ve kemik iliğinde hemosiderin şeklinde depo edilir. Hemosiderin, fizyolojik koşullarsa, kemik iliği, dalak ve karaciğerdeki retikuloendotelial hücrelerde, patolojik olarak ise hemen bütün beden hücrelerinde bulunan, depolanmış demir molekülleridir. Fazla miktardaki hemosiderin, dokuları yıkıma uğratarak hemokromatoza neden olur (Yılmaz, 2016).

1.2.6 Demirin organizmadan atılması

Organizmada demir, çok ekonomik bir şekilde kullanılır. Dışarı atılması oldukça sınırlı olduğundan, demir yetersizliği yavaş yavaş gelişir. Besinlerle alınan, ince bağırsaktan emilen demir yetersiz olduğunda, ya da gebelik, süregen (kronik) enfeksiyonlar ve kanama gibi durumlarda, demir yetersizliği oluşur ve demir gereksinimi artar. Demir başlıca bağırsaklardan atılır ve insanda her gün dışkı ile çıkarılan demir miktarı 1 mg kadardır. İnce bağırsak hücrelerinde ferritine bağlı demir bu hücrelerin yaşamları sona erdiğinde bağırsağa dökülmesi ile birlikte yitirilir ve dışkı ile atılır. Kanama durumunda yitirilen demir miktarı artar. Kadınlarda ise menstruasyon, gebelik, doğum ve laktasyon (süt verme) nedeni ile yitirilen demir miktarı artar (Yılmaz, 2016).

1.2.7 Demir eksikliği

Demir fazlalığı dokularda harabiyete neden olur. Fakat demirle ilgili daha sık görüleni demir eksikliğidir. Türkiye demir eksikliğine bağlı aneminin en çok görüldüğü ülkelerden biridir. Demirin kandaki düzeyi belli bir değerin altına düşerse demir eksikliği görülür. Buna bağlı olarak kandaki hemoglobin sayısı da düşer aynı şekilde demirin depolandığı ferritin de boşalır. Vücutta yeterli miktarda demir depolanmazsa, kırmızı kan hücreleri oksijeni taşıyamadığı için yorgunluk ve halsizlik oluşturur. Demir eksikliğine dayalı bu rahatsızlığa anemi denir. Böyle durumlarda ilaç tedavisine başvurulur. İlaç olarak ferro glokanat $Fe(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot 2H_2O$, ferro glisin sülfat ve Fe(III)-pirofosfat gibi Fe bileşikleri verilir.

Yemeklerle aldığımız demir kana 60-120 dakika içinde geçer, oradan da kemik iliği ve karaciğere taşınır. Kanda emilen demirin yüzde 90'ı kemik iliğine geçer. Bunun da yüzde 70'i, 8-10 gün içinde kan dolaşımında yerini alır. Bu nedenle demir eksikliğinden kaynaklanan anemi tedavisi en az 2-4 ay sürmelidir.

1.3 Önderiştirme/Zenginleştirme

Deriştirme veya zenginleştirme bir kimyasal türün derişiminin yükseltilmesi işlemidir. Bir analiz yönteminin yöntem ne kadar duyarlı olursa olsun bir örnekte bir analiti tayin edebileceği bir alt derişim sınırı vardır. Analit derişimi bu sınırın altında olduğunda bu yöntem uygulanamaz veya uygulanırsa düşük kesinlik ve doğrulukta sonuçlar elde edilir. Uygulayabilmek için zenginleştirme veya önderiştirme yapmak

gerekir. Zenginleştirme bir ayırma yöntemiyle yapılır, fakat her ayırma zenginleştirme amaçlı değildir. Bir ayırma işleminin zenginleşme olabilmesi için analitin yer aldığı ayırma sonrası hacmin ayırma öncesi hacimden daha küçük olmalıdır. Ayrıca ayırma verimi mutlaka %100 olması gerekmez de düşük de olmamalıdır. Bu koşulları sağlayan her ayırma işlemi aynı zamanda bir deriştirme yöntemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çöktürme, buharlaştırma, elektroliz eskiden beri bilinen ayırma/zenginleştirme yöntemleridir. Zamanımızda ayırma yöntemleri daha fazla sayıdadır. Yukarıda verilenlere ek olarak akla gelenler katı faz ekstraksiyonu, iyon değiştirme, voltametrik sıyırma yöntemi, kapiler elektroforez, birlikte çöktürme ve misel ortamlı ekstraksiyon yöntemleridir.

Önderiştirme yöntemi seçilirken göz önünde bulunan hususların başında yöntemin maliyeti ve çevreci olma özelliği gelir. Ayrıca sistemin basit ve uzmanlık gerektirmemesi de tercih nedenlerinden biridir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu sistemi basit olmasına rağmen kullanılan çözücülerin pahalı olması maliyet yüksekliği ve çevre sorunu yaratma gibi dezavantajlara sahiptir.

Bu tezde çalışılan deriştirme yöntemi birlikte çöktürmedir. Birlikte çöktürme, bir türün, çözünlüğü aşılmadan çözünlüğü açılan başka bir tür tarafından tutularak çökmesidir. Analiti tutan/toplayan çöken bu ana çökeleğe *kollektör* denir. Kollektör genellikle *taşıyıcı element* denilen bir metalin bileşimidir. Bu bileşik genellikle iyonik ya da metal kompleksidir. Çok az sayıda da olsa metal içermeyen fakat şelatlaştırıcı özelliğe sahip organik bir türden ibaret olan kollektörlere de rastlanmıştır ki bu türlere *taşıyıcı elementsiz kollektör* denilir.

Birlikte çöktürme yoluyla önderiştirme şu adımları izler: Örnek çözelti üzerine kollektör (taşıyıcı element tuzu çözeltisi + çöktürücü) eklenir. Oluşan çökelek santrifüjlenerek ayrılır ve uygun bir çözücüyle örneğinkine göre daha az hacimde çözülür. Son hacim en başta alınan örnek hacminden küçük yapıldığından önderiştirme/zenginleştirme gerçekleşir. Analit uygun bir enstrümantal yöntemle tayin edilir.

Birlikte çöktürme yöntemi şu avantajlara sahiptir:

1) ppm hatta ppb gibi çok düşük derişimlerdeki analitler için etkili bir ayırma yöntemidir. Daha az reaktif gerektiren doğrudan çöktürme yolu dururken bu yolun tercih edilme nedeni budur; yani doğrudan çöktürme yoluna göre daha düşük düzeydekileri çöktürebilir.

2)Organik çözücü kullanılmadığından çevreci ve düşük maliyetlidir.

3)Ayırma donanımı/sistemi basit, işlemleri kolaydır; Ayırma işlemleri tüpte başlar, aynı tüpte biter. Benzer ayırma sisteminin yer aldığı bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde çöktürme için gerekli belirli sıcaklıkta ve belirli sürede ısıtma işlemi gibi deneysel incelikler ve zorluklar burada yoktur.

Birlikte çöktürme hakkında daha kapsamlı bilgi 2. bölümde verilmiştir.

1.4 Demirin Birlikte Çöktürme Yoluyla Önderiştirme Çalışmaları

Demir iyonlarının birlikte çöktürme yoluyla önderiştirilmesiyle ilgili literatürde çok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalarda otuza yakın türde kollektör kullanılmıştır. 1982 öncesi çalışmalarda Minczewski ve ark tarafından verilen demiri kapsayan demir önderiştirilme çalışmalarında kullanılan kollektörler Cd+C, TIS, Tl-prolidinditiyokarbamat+tiyonalid, Zn(II)-Pirolidinditiyokarbamat, Cu(II)-oksin, ve La(OH)₃, ve AlPO₄ dır (Minczewski ve ark 1982). Daha sonraki dönemin 1997 ve sonrasında demir için kullanılan kollektörler Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Mg(OH)₂ kullanılan kollektörlerden biridir. Bu kollektörün demir önderiştirilmesinde kullanıldığı çalışmalarda uygulanan örnek türü ve analiz yöntemleri metalik kurşunda demir ve bizmutun tayini için o-fenantrolin ekstraksiyon spektrofotometrik yöntem (Okochi ve Sudo, 1973), okyanus suyunda demir tayini için ICP-MS yöntemidir (Wu ve Boyle,1998; Saito ve Schneider, 2006; Grotti ve ark, 2009).

Literatürde Mg(OH)₂ kollektörü kullanılan çalışmalarda basit (ekstraksiyonsuz) UV-VIS spektrofotometrik tayin yöntemine uyumlu olan bir demir önderiştirilmesine rastlanmamıştır.

Ayrıca bu alandaki önderiştirme yöntemlerinin uygulandığı örnek türleri arasında ilaç örneğine rastlanmamaktadır. Bir ilacın propektüsünde ilaç içeriğinde olmayan veya bahsedilmeyen bir iz türün önderiştirilmesi ve tayini de ayrı bir öneme sahiptir. Bu çalışmada Rennie antiasit ilaç tabletinde demir önderiştirilmesi ve Fe tayini ilk olarak ele alınmıştır. Bu çalışmada ilaç tabletinde önderiştirmeyle tespit edilen Fe safsızlığı demirin biyolojik önemi nedeniyle faydalı bir safsızlıktır.

1.5 Tezin Amacı

Bu tezde yukarıda bahsedilen ve önemi küçük çapta da olsa bir literatür boşluğunu gidermeye yönelik bir çalışma amaçlanmıştır; yani analit olarak demir, kollektör olarak $Mg(OH)_2$, analiz yöntemi olarak basit bir UV-VIS spektrofotometrik yolu biraraya getiren demir için alternatif bir önderiştirme ve tayin yöntemi geliştirilecektir. Basit UV-VIS spektrofotometrik yol olarak çok bilinen tiyosiyanatla kompleks oluşturmaya dayalı yol seçilmiştir. Düşünülen birlikte çöktürme yöntemi ile seçilen basit UV-VIS spektrofotometrik yolun bütünlük oluşturması ile herbirinin avantajlarının biraraya getirilmesi amaçlanmıştır. Bütçesi kısıtlı rutin analiz yapan kurumların bu tür talepleri için uygun olacağı düşünülmektedir.

1.6 Tezin Önemi

Eser düzeyde elementlerin tayini için akla gelen en iyi yöntem AAS'dir. Fakat bu enstrümanın fiyatı UV-VIS spektrofotometrenin en az beş katı olup her analiz laboratuvarında bulunmaz. Çoğu rutin analiz yapan kuruluşlar bunun yerine UV-VIS spektrofotometreyi tercih eder. Fakat bu yolla metal tayinlerinin çoğunda ekstraksiyon işlemi yer alır. Organik çözücünün yer aldığı bir yöntem çevre düşmanı ve maliyeti yüksek ve ekstraksiyon işlemi nedeniyle daha fazla zaman alır. Ekstraksiyonsuz bir UV spektrofotometrik yol bu dezavantajları taşımaz. Fakat duyarlık açısından hem AAS'den hem de ekstraksiyonlu UV-VIS spektrofotometrik yoldan daha geridedir. Bu durumda basit UV-VIS spektrofotometrik yolda diğer iki yola göre önderiştirmenin gerekli olduğu durumlar daha fazladır.

Geliştirilecek yöntem demir önderiştirilmesinde alternatif bir yol olacaktır. Bu tezle beklenen yararlar şunlardır:

- 1) Birbirine uyumu sağlanacak önderiştirme yolu ile seçilen bu basit analiz yönteminin her ikisinde organik çözücü kullanılmadığından bir hayli organik

çözücünün kullanıldığı sıvı-sıvı ekstraksiyonuna ve daha az kullanılan katı faz ekstraksiyonuna, göre çevreci ve ayırma maliyeti daha düşüktür.

- 2) Önerilecek yöntemdeki enstrümant (UV-VIS spektrofotometre), AAS'e karşı donanım maliyeti ve yaygınlık açısından avantajlıdır. Bütçesi kısıtlı rutin analiz yapan kurumların bu tür talepleri için uygun olacağı düşünülmektedir.
- 3) Önerilecek yöntemin uygulandığı örnekler içinde farklı bir örnek türüne, "Rennie antiasit tableti"ne yer verilmiştir. Bu tür önderiştirmelerde bir ilaç örneği ilk olacaktır.



2. BİRLİKTE ÇÖKTÜRMEİNİN TEMELLERİ

2.1 Birlikte Çöktürme Olayı

Genel olarak çökme, bir bileşiğin derişiminin çözünürlük sınırını aştığı zaman görülen bir olaydır. Bir iyon, çözünmeyen veya az çözünen iyonik yapılu bir bileşiğine dönüştürülerek çöktürülür. Birlikte çökmenin nedeni bu açıklanan türde değildir. Birlikte çöken türün kendisinin veya onun bileşiğinin çözünürlük sınırını aşma durumu yoktur. *Birlikte çöktürme, bir türün, çözünürlüğü aşılmadan çözünürlüğü aşulan başka bir tür tarafından tutularak çökmesidir.* Çöken ana çökeleğe *kollektör (toplayıcı)* denir. Kollektör genellikle metal bileşiğidir. Bu bileşiğin metaline *taşıyıcı (carrier) element* denilir. Az sayıda da olsa şelatlaştırıcı özelliğe sahip sadece organik bir bileşikten ibaret olan kollektörler de kullanılmıştır ki bu türlere *taşıyıcı elementsiz kollektör* denilir. Kollektörler üç farklı tiptedir: 1) Basit iyonik kollektörler 2) Elementel haldeki kollektörler 3) Organik kollektörler.

2.2 Birlikte Çökme Nedenleri/Mekanizması

Birlikte çöktürmeye adsorpsiyon, karışık kristal oluşumu, hapsolme ve mekanik sürüklenme gibi fizikokimyasal olaylar neden olur. Ancak ayırma/zenginleştirme amaçlı birlikte çöktürmede adsorpsiyon önem taşır.

2.2.1 Adsorpsiyon

Birlikte çöktürmenin en önemli nedenidir. Taneciklerin yüzeyi çözeltideki iyonları adsorplama yoluyla tutabilir. Basit iyonik kollektörlerde kristal örgüsünü oluşturan iyonların yüzeyde yer alanları çözeltide bulunan iyonlardan kendine zıt yüklü olanları elektrostatik etkileşme ile katı yüzeyinde tutar. Buna karşı iyon tabakası denildiği bir tabaka oluşur. İz iyon bu yolla tutulmuş olur. İyonik olmayan kollektörler genellikle metal kompleksidir. İz analit kompleksleşerek tutulur. Oluşan kompleks bazı birlikte çökmelerde nötral, bazılarında Kesim 2.5'te bahsedilen iyon çifti (iyon assosyasyon) denilen ya anyonu ya da katyonu kompleks olan anyon-katyon bileşiği şeklindedir. Bunların adsorpsiyon nedeni de farklı olur.

Hangi tür kollektör olursa olsun çökeleğin yüzey alanı arttıkça adsorplanan oran da artar. Bu nedenle kollektörler geniş yüzey alanı verecek, jel oluşturacak türlerden seçilmelidir.

2.2.2 Karışık kristal oluşumu

Bir katının kristal örgüsünde bulunan iyonlardan biri, başka bir element iyonu ile yer değiştirir. Bu yer değişiminin meydana gelebilmesi için iki iyonun aynı yüke sahip olması ve büyüklükleri arasındaki farkın %5'ten fazla olmaması gerekir. Ayrıca her iki tuzun kristal tipinin aynı olması gerekir (Skoog ve ark, 1999). Karışık kristal oluşumu basit iyonik yapılarda iz, taşıyıcı element, kollektör üçlüsünün ancak yukardaki koşulları sağlaması halinde görülebileceğinden zenginleştirme amaçlı kullanılması çok sınırlıdır.

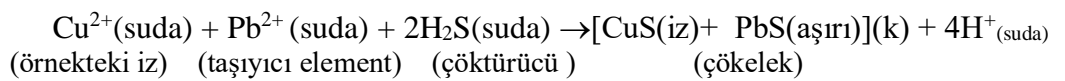
2.2.3 Hapsolma ve mekanik sürüklenme

Kristallerin büyümesi hızlı olduğunda kristal içinde cep oluşabilir, çözelti veya karşı iyon tabakasındaki iyonların bu cepte yer almasına hapsolma denir. Eğer hapsolma aynı kristal içinde değil de kristaller arasında veya tanecikler arasında olursa bu tür hapsolmaya mekanik sürüklenme denir (Skoog ve ark, 1999). Zenginleştirme açısından her ikisinin de katkısı önemsizdir.

2.3 Basit İyonik Yapı İçinde Birlikte Çöktürme

İyonik kollektör ile birlikte çökme nedeni yukarıda belirtildiği gibi en çok adsorpsiyon, seyrek olarak karışık kristal oluşumu ve katkısı önemsiz derecede olan hapsolma ve mekanik sürüklenmedir.

Analitik amaçlı zenginleştirmelerde deriştirilecek olan düşük derişimli türe *iz analit* denir. İyonik kollektörlerde kollektörün katyonu taşıyıcı element iyonudur (metal iyonu), anyonu ise *çöktürücü* iyonudur. Birlikte çökmeye bir örnek iz Cu^{2+} iyonunun PbS kollektörü ile birlikte çöktürülebilmesidir. Birlikte çökme tepkimesi şöyle gösterilebilir:



Burada Pb^{2+} taşıyıcı element, PbS kollektör, S^{2-} ise çöktürücü iyonudur. Bu örneğe göre bir çözeltideki iz Cu^{2+} iyonunu Pb^{2+} ile birlikte çöktürebilmek için belli bir

miktar örnek, Pb^{2+} 'ün bir çözeltisi örneğin $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi alınır. Diğer biri H_2S çözeltisi, diğer biri de örnek olmak üzere bu üç çözelti uygun miktarlarıyla karıştırılır. Çökelek oluştuktan sonra yapılan işlemler aşağıda genel işlem kısmında yer verilmiştir.

Bir iz- taşıyıcı element iyonu çiftindeki her ikisi metal iyonu olan çiftler derişimler değişince rol değiştirebilir mi? Başka bir ifade ile ilk iz-taşıyıcı örneğinde rolü iz olan bir tür, ikinci bir iz-taşıyıcı örneğinde yüksek derişimli olsa, ilk iz-taşıyıcı örneğinde rolü taşıyıcı olan tür ikinci ikilide iz düzeyde olsa aynı çöktürücü ile ikincideki iz birlikte çöktürülebilir mi? Bunun mümkün olduğunu çok sayıda çalışma bize göstermektedir. Örneğin yukarda verilen örnekte göre Cu^{2+} iz, Pb^{2+} 'nin taşıyıcı element, PbS kollektör idi. Literatürde Cu^{2+} 'un taşıyıcı element, Pb^{2+} 'nin ise iz olduğu Pb zenginleştirme çalışmaları da vardır.

2.4. Elementel Halde Birlikte Çöktürme

Elementel kollektörlerde birlikte çökme nedeni çok farklıdır. Bu nedenler arasında yüzeyde indirgenerek çökme, sementasyon vardır.

Çözeltideki iz iyon çözeltiye eklenen bir indirgenle indirgenerek elementel haldeki kollektörün yüzeyinde çöker. Buradakullanılan kollektör grubu, soy metalleri ve selenyum, tellür ve arsenik gibi element haline kolayca indirgenen ve çözeltide bu grubun varlığında diğer metallerle birlikte çökebilen elementleri içine alır. Bu tür birlikte çökmelere şu örnekler verilebilir: İz düzeyinde altın ve gümüşün tellür ile çökmesi, iz düzeyindeki selenyumun ve tellürün arsenik ile birlikte çökmesi. Daha az soy metal kollektörünün kullanıldığı rutenyumun bakır tozu üzerinde veya antimon tozu üzerinde çökmesi de bu kategoriye dahil edilebilir. (Minczewski, 1982).

Ag, Au, Hg ve amalgam, kollektör olarak kullanılabilir. Birlikte çökme mekanizmasına uymasa da bunun bazı uygulamalarından burada bahsedilecektir. Literatürde örneğin ve kollektörün aynı olduğu bir uygulama yüksek saflıkta civa örneğindeki Ag ve Au izlerinin zenginleştirilmesidir. Bu çalışmada civa örneği az bir kısmı yaklaşık 100 mg'ı kalıncaya kadar çözülmüş, sonra sulu ortama geçen Ag ve Au, çözülmeyen civa üzerinde geri indirgenerek zenginleştirilmiştir. Benzer bir çalışmada yüksek saflık metallerinde iz elementler amalgam üzerinde

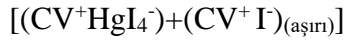
zenginleştirilmiştir. Önce metal örneği yüksek safsızlıktaki civa ile amalgamlaştırılmış, sonra amalgam az bir kısmı kalıncaya kadar çözülmüş, kalan kısım üzerinde izler biriktirilerek zenginleştirilmiştir (Minczewski, 1982).

2.5. Organik Kollektörle Çöktürme

İz düzeyinde metal iyonlarını zenginleştirmek için organik reaktiflerle birlikte çökmeyi içine alan bazen *birlikte kristallenme* olarak da ifade edilen yöntem oluşturulmuştur. Bu yöntemlerde genellikle iki reaktif kullanılır. Oluşturulan yapı içinde metal çoğu kez kompleksi halinde bazen de kation halinde yer alır. Çökeleğin çoğu kez ana yapısı miktar olarak aşırı olan bu iki reaktiflerden oluşan zıt yüklü iyonlardan oluşur. Aşağıda iki farklı tipte oluşan çökme ürünü örneği verilmektedir.

2.5.1 [(BH⁺MA_n⁻)_(iz) + BH⁺A⁻_{(aşırı)] Tipinde Çöktürme}

Bu yapıda iz analit Mⁿ⁻ iyonudur. Bu tip çöktürmede biri B, diğeri A olarak gösterilen olarak gösterilen iki reaktif eklenir. B, yüksek molekül kütleli organik boyar madde gibi bir organik bazdır. Diğer reaktif A⁻ ise çoğu kez SCN⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ gibi basit yapılu bir iyon olup çökeleğin ana (aşırı) kısmında iyon, metali kısımda ise ligant halinde (iz metali kompleksleştirmiş halde) bulunur. İz metal iyonu Mⁿ⁻, önce A⁻'nin aşırısı ile kompleksleştirilir. Sonra diğer reaktif B asitli ortamda protonlanmış olarak eklenince ortamda önceki eklemekten kalan aşırı A⁻ ile BH⁺A⁻ ana çökeleği oluşturur. Bu aşırı çökme ürünü içinde kompleks birlikte çöker. Bu yapıda birlikte çöktürmeye bir örnek iz miktarda civayı zenginleştirmek için oluşturulan HgI₄⁻ iyonlarının aşırı kristal viyolete iyodürle (CV⁺I⁻) çöktürülmesidir. Oluşan çökelek ürünü



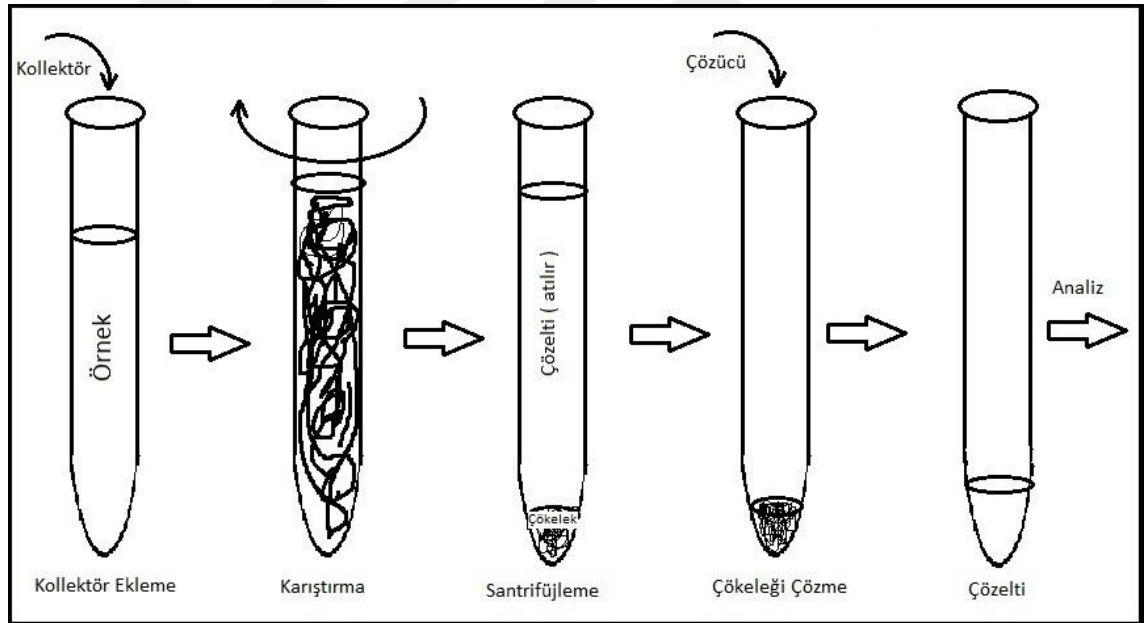
formülüne sahiptir. Burada kollektör CV⁺I⁻ dir. (Minczewski, 1982).

2.5.2 [(M⁺A⁻)_(iz) +(H⁺A⁻)_{(aşırı)] Tipinde Çökme}

Eklenen reaktifle iz metal iyonu çözünür tuz oluşturur. Burada A⁻ eklenen amonyum diperil aminat tuzunun anyonudur. İz miktarda potasyum, rubidyum ve sezyum bu yolla çöker. Bu yolla birlikte çöktürülen bu elementlerin IA'dan olması ilginçtir (Minczewski, 1982).

2.5 Genel Ayırma İşlemleri

İz türü içeren örnek çözelti üzerine kollektör iyonu içeren çözelti, bir de çöktürücü iyonu içeren çözelti eklenip bu üç çözelti bilinen miktarlarıyla birbiriyle karıştırılır. Çökelek oluşuktan sonra süzme ve santrifüjleme yoluyla ayrılır. Çökelek genellikle yıkanmaz. Böylece iz tür, analiz için girişim yapabilecek örnekteki matriks bileşenlerinden ayrılmış olur. Çökelek daha sonra uygun bir çözücü ile çözülür. İnorganik iyonik bileşikler genellikle bazik anyon taşıdıklarından asitle çözünebilirler. Bu yolla çözmek zor olduğunda EDTA gibi kompleksleştiricilerle çözülebilir. Çözme sonrası final hacim ilkinde göre (örnek hacmine göre) daha küçük yapılır, böylece birlikte çöktürülen iz tür zenginleştirilmiş olur. Daha sonra uygun bir yöntemle iz tayin edilir. Santrifüjle ayırmaya göre birlikte çökmeye ait genel bir akım şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1: Birlikte çöktürme adımları (Uyan, 2006).

Elde edilen çözeltide iz metal iyonunu tayin etmek için en iyi yöntem olarak genellikle AAS veya başka bir atomik spektroskopik (AS) yöntem akla gelir. AS yöntemleri element tayininde çok seçici olduğundan bunlarla tayin etme öncesi bu ayırma yöntemine başvurulma nedeni yalnızca zenginleştirmedir. Analit derişimi, AS

yönteminin tayin sınırı altında olan metal iyonları bu yolla zenginleştirildikten AS'de tayin edilebilirler. (diğer AS yöntemlerinden grafit fırınlı AAS ve ICP'nin tayin sınırları daha düşük yani daha duyarlı olduklarından zenginleştirme gerektirdiği durumlar daha azdır). Birlikte çökme analiti başka türden ayırabildiği için analiti girişimcilerden ayırma amacıyla da uygulanabilse de bu daha çok analitin anyon olduğu ve analiz yönteminin de AS dışındaki bir yöntem olduğu (UV-Gör mol abs gibi) zaman söz konusu olur (Uyan, 2006).

2.6 Bir İz Tür İçin Kollektör Seçme

IA iyonları genellikle birlikte çöktürülemezler. Bunlar için inorganik bir kollektöre literatürde rastlanmamıştır. Bazı organik kollektörlerle çöktürülebilmişlerdir. Aynı şekilde kendileri de başka türler için taşıyıcı element veya kollektör olamazlar. Birlikte çöktürülebilen diğer türlerden herhangi biri için her kollektör uygun olmaz. Ayırma işleminin başarısı kollektör ve çöktürücünün seçimine bağlıdır. Başarılı bir ayırma için kollektör aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır:

1. Oluşan çökelek kolayca ayrılabilir olmalıdır.
2. Kollektör, iz elementin tamamını birlikte çöktürebilmesi için gereksinim duyulan miktarı mümkün olduğunca küçük olmalıdır.
3. Kollektörün miktarı, açığa çıkan çökeleğin süzme veya santrifüjleme ile ayrılması kolay olacak ve sonraki işlemlerde kolayca işlenecek biçimde seçilmelidir.

Her zaman bir deneysel kontrol tavsiye edilir. Örneğin 43 µg vanadyumun farklı kollektörlerle çöktürülmesinde tam geri kazanım 20 mg Cr(OH)₃ veya 20 mg hidrate olmuş MnO₂ veya 20 mg sulu Fe₂O₃·xH₂O ile elde edilmiştir. Aynı tür için (43 µg V) kollektör olarak Al(OH)₃ kullanıldığı zaman ise bu kollektör farklı olarak 50 mg gerekmiştir. Bir değişik kollektör türü eş molar Fe(OH)₂ Fe(OH)₃ karışımıdır. Bu karışık kollektör ile iz düzeyinde alüminyum, krom, vanadyum, çinko ve antimon iyonları tamamen çöktürülebilmiştir. Karışım ferromagnetik özelliklere sahip olduğundan kabın altına yerleştirilen bir mıknatıs çökeleğin hızlı bir biçimde oturup çökmesine yardım eder. Üstteki sıvı süzmeye gerek kalmadan nicel olarak kolaylıkla aktarılabilir. Bu yöntem çelikte sözü edilen metallerin hızlı rutin belirlemelerinde kullanılmıştır. (Minczewski, 1982).

2.7 Birlikte Çöktürmeyle Ayırmanın Özellikleri

Birlikte çöktürmenin özellikleri (avantaj ve dezavantajları) aşağıda verilmiştir:

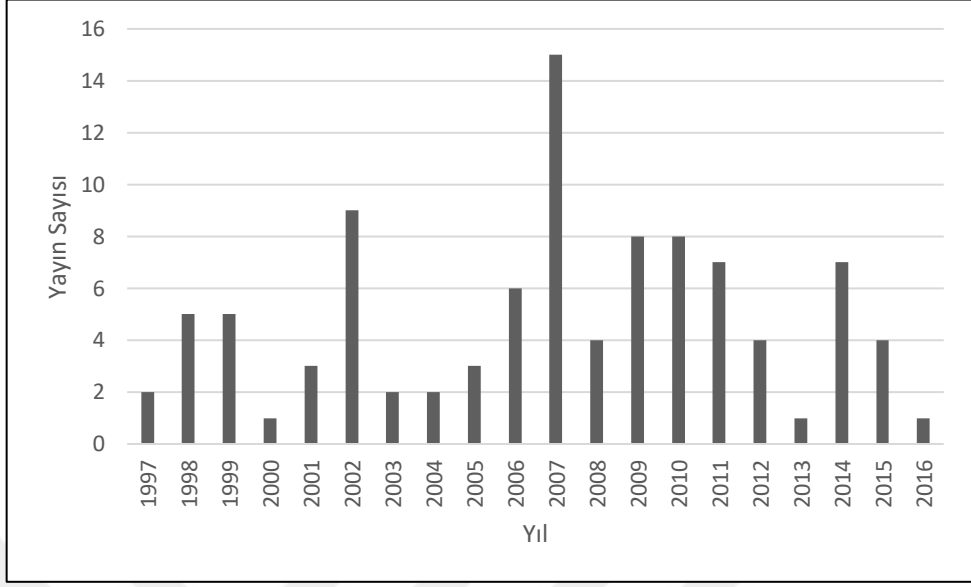
- 1) Duyarlıdır; ppm hatta ppb (10^{-8} - 10^{-5} M) gibi çok düşük derişimlerdeki iz düzeyler için etkili bir ayırma yöntemidir. Daha az reaktif gerektiren doğrudan çöktürme yolu dururken bu yolun tercih edilme nedeni budur; bu yol doğrudan çöktürme yolundan daha duyarlıdır, yani daha düşük düzeydekileri çöktürebilir.
- 2) Bu ayırma yöntemi aynı zamanda bir önderiştirme/zenginleştirme yöntemidir (zenginleşme için genel bir koşul olan, ayırma sonrası örnek hacminin ayırma öncesi hacimden küçük olması koşuluyla). Tayin sınırının altındaki düşük düzeye sahip bir türün önderiştirilmesine ve tayinine imkan sağlar.
- 3) Organik çözücü kullanılmadığından sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre çevreci ve düşük maliyetlidir.
- 4) Ayırma donanımı/sistemi ve işlemleri basittir; işlemler tüpte başlar, tüpte biter.
- 5) Derişirme faktörü çöktürmenin yapıldığı tüpün boyutlarına da bağlı olarak iyi veya yeterlidir.
- 6) Seçiciliği fazla değildir; bu ayırma yolu analiti, örnek matriksindeki girişim yapabilecek çok türden ayırabilir. Fakat AAS veya başka bir AS yöntemi element tayininde yeterince seçici olduğundan metal tayinlerinde birlikte çöktürme sadece zenginleştirme amaçlı yapılır.
- 7) Kesinliği yeterlidir. Fazla deneme ile daha da iyileştirilebilir.

2.8 Uygulamalar

Birlikte çöktürme metal iyonlarının önderiştirilmeleri için uygulanabilen bir yoldur. Bu yolla organik tür için literatürde yalnız bir çalışma tespit edilebilmiş olup bu çalışma süt ve su örneklerinde tetrasiklin önderiştirilmesi ve tayinidir (Tsia ve ark, 2010). Bu yolun uygulandığı örnek türleri ise su, toprak, bitki, besin, çözelti, kaya gibi doğal örnekler, kimyasal reaktif, metal ve alaşım gibi endüstriyel örneklerdir.

2.9 Literatürde Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme yoluyla önderiştirme 1997 öncesine göre önemi azalmış olsa da literatürde bu alandaki çalışmalar hala göze çarpmaktadır. Literatürdeki yıllık yayın sayıları Şekil 2.2'de grafikte gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Literatürde 1997 ve sonrasında birlikte çöktürmeye yoluyla önderiştirme çalışmalarına ait yıllık yayın sayıları

3. 3. MATERYEL VE METOD

3.1 Araç ve Gereçler

UV-VIS Spektrofotometre: UNICAM UV/VIS Spectrometer UV 2

Santrifüj: Hettich Rotofix, 32 A ve Hettich Universal 320

pH metre: Adwa AD8000

3.2 Reaktifler

Tüm çözeltiler analitik saflıkta Merck katı veya sıvı reaktiflerden hazırlandı. Çözücü su olarak çift damıtık su kullanıldı.

- 1) *1000 ppm Fe(II) Standardı, 500 mL :* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ katısından 2,4890 g alınıp suda çözülür. Üzerine 5 mL 2 M HCl eklenir. Hacim çift damıtık suyla işaret çizgisine tamamlanır.
- 2) *1000 ppm Fe(III) Standardı, 500 mL :* $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ katısından 3,6170 g alınıp suda çözülür. Üzerine 5 mL 2 M HNO_3 eklenir. Hacim çift damıtık suyla işaret çizgisine tamamlanır.
- 3) *10 ppm Fe(II) ve 10 ppm Fe(III) Standardları, her biri 100 mL:* Fe(II) veya Fe(III)'ten hangisi hazırlanacaksa onun yukardaki 1000 ppm'lik stok çözeltisinden 1000 μL alınıp 100 mL'lik balon jøjeye aktarılır, ortama 2M HCl'den 500 μL aktarılarak ortam yaklaşık 0,01 M HCl'li olacak şekilde asitli yapılır. (Asitlendirme düşük derişimli standartlar hazırlanırken de mutlaka gereklidir. Bu sağlanmadığı zaman demir hidroksit çökmesi görülmektedir. Bu çökme 10 ppm Fe(III) gibi düşük derişimde bile balon jöjenin iç çeperinde sarı bir film tabakası oluşma şeklinde gözlenmiş ve bu çözeltiyle ayar eğrisi elde edilememiştir.)
- 4) *1M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 100 mL,:* Bu bileşiğin Merck tuzundan 24,648 g alınıp suda çözülür ve 100 mL'lik balon jøjeye aktarılır ve suyla ayar çizgisine yükseltilir.
- 5) *6 M NaOH, 1000 mL:* NaOH katısından 240,00 g alınıp suda çözülür. Çözelti 1 L'lik balon jøjeye aktarılıp su ile seviye ayar çizgisine yükseltilir. Çözelti daha sonra polietilen bir şişeye aktarılır.

- 6) *2 M HCl, 1000 mL*: Derişik HCl stok çözeltilerden 166 mL alınıp içinde yarıya kadar su olan 1 L'lik balon jöjeye aktarılır ve su ile seviye ayar çizgisine yükseltilir.
- 7) *2 M HNO₃, 1000 mL*: Derişik stok çözeltilerden 70 mL alınıp içinde yarıya kadar su olan 1 L'lik balon jöjeye aktarılır ve su ile seviye ayar çizgisine yükseltilir.
- 8) *Doymuş K₂S₂O₈ (K-peroksidisülfat) çözeltilisi*: Bileşimin katısından birkaç gram alınıp küçük bir behere aktarılır, üzerine su eklenip bir süre karıştırılır. Sonra bekletilir. Üstteki berrak çözeltili kullanılır. Bu çözeltili zamanla bozunabileceğinden kullanmak için üç günü geçmemiş olmalıdır.
- 9) *1,83 M KSCN, 100 mL*: 17,7839 g KSCN alınıp suda çözülür ve 100 mL'lik balon jöjeye aktarılır. Su ile hacim ayar çizgisine yükseltilir.
- 10) *%2 (k/V) Na₂SO₃, 100 mL*: 2 g susuz Na₂SO₃ alınıp suda çözülür ve 100 mL'lik balon jöjeye aktarılır. Su ile hacim ayar çizgisine yükseltilir.

3.3 Önerilen Yöntem

Bir dizi 50 mL'lik falkon santrifüj tüpü alınır. Bir kısmı ayar eğrisi, diğer kısmı örnekler için olmak üzere üzerine bilgi ve parametreler işaretlenir.

Ayar Eğrisi Hazırlama İşlemi

I) Standart koyma: Ayar eğrisi için alınmış tüplere ayar eğrisi Fe(II) veya Fe(III)'ten hangisine göre hazırlanacak ise onun 10 ppm Fe standardı alınıp tüplere 150-1500 µL arasında (50 mL'ye seyrelme sonucu 0,03-0,3 ppm Fe olacak şekilde) aktarılır. Tüplere 50 mL'yi gösteren işaret çizgisine yükselecek kadar çift damıtık su eklenir. Tüplerden en az üçünün her birine analizlenecek örnek için 50 mL aktarılır.

II) Kollektör (MgSO₄) ekleme: Standart içeren tüplerin üzerine 1M MgSO₄ eklenir; eklenecek miktar örneğe göre değişir ve bunun için Çizelge 3.4 uygulanır; analizlenen örnekte Mg derişimi biliniyorsa standartlardaki ile örnekteki Mg derişimleri aynı olacak bir hacimde ekleme yapılır; örneğe MgSO₄ eklenmez. Analizlenecek örnek maden suyu Eskipazar markası için standartlara 260, Beypazarı için 225, Reinne tableti için 190 µL, burada hazırlanan model örnekler için 200 µL alınır. Örnekte Mg varsa, fakat derişimi bilinmiyorsa standartlara kesim 4.1.5'te belirlenmiş optimum Mg derişimini verecek şekilde 200 µL eklenir.

III) pH Ayarlama: 6M, 3M, 1M, 0,1M NaOH ve 1 M, 0,5 M HCl çözeltileri damlalık kullanılarak pH 12'ye ayarlanır. 15-20 dakika bekletildikten sonra santrifüje konulur.

IV) Santrifüjleme: 4000 veya kullanılan santrifüjün maksimum rpm'inde 20 dakika süreyle santrifüjlenir. Santrifüjleme sonrası üstteki çözeltiler atılır.

V) Çökeleği çözme ve yükseltgen ekleme: Tüplere 2,0 M HCl'den 4,0 mL eklenir. Çökeleklerin tamamı çözününce üzerlerine Fe(II) yoluyla çöktürme yolu izlenmişse 100 µL doymuş Na₂S₂O₈ çözeltisi eklenir, Fe(III) yolu için ekleme yapılması gerekmez.

VI) KSCN ekleme: Tüplere 900 µL 1,83 M KSCN eklenip karıştırılır.

VII) Absorbans okuma: UV-VIS spektrofotometrede 470 nm'de absorbanslar okunur.

Örneğe uygulama / Genel işlem

İşlemler yukardaki I ve II.'deki standart ekleme ve kollektör ekleme işlemleri hariç ayar eğrisi işlemlerine paralel olarak birlikte yapılır. Örnekler için ayırt edilmiş tüplerden aynı tür örnek için en az üç tüpün her birine hazırlanmış örnekten alınan 50 mL'lik kısımlar tüplere aktarılır. Sonra doğrudan pH 12 olacak şekilde ayarlama yapılır. (standartlara eklenen MgSO₄ örneğe eklenilmez; örnek kollektör iyon Mg²⁺ u içerir). Sonrasında ayar eğrisine ait IV-VI adımları aynen uygulanır.

3.4 Örnek Hazırlama

Örnek hazırlama iki yolla yapılır:

1) *İndirgeme yolu*: Örnekteki demir Fe(II) ve Fe(III) iyonları karışımı halindedir. Toplam demir Fe(II) haline dönüştürülüp bu halde birlikte çöktürülür.

2) *Yükseltgeme yolu*: Toplam demiri Fe(III) haline dönüştürülüp Fe(III) halinde birlikte çöktürülür. Ayar eğrisi ilkinde Fe(II)'ye göre, ikincisinde Fe(III)'ye göre hazırlanır. Hangi yol izlenirse izlensin ayırma sonrası demir, absorbans ölçümü ortamında Fe(III) halinde olmalıdır; ayırma öncesi indirgen eklenerek Fe(II)'e dönüştürme yolu izlenmişse ayırma sonrası yükseltgen eklenerek Fe(III)'e tekrar yükseltgenir. Bu durum şu soruyu akla getirebilir: "En son demirin Fe(III) halinde olma zorunluluğu var; çünkü tiyosiyanatla absorpsiyonu ölçülecek olan kompleksi yapan Fe(III) iyonudur; o halde ayırma öncesi Fe(II)'ye dönüştürerek ayırma yoluna ne gerek var?" Bunun nedeni kesim 4.2'deki analitik bulgular kısmında görüleceği gibi Fe(II)'ye dönüştürme yoluyla ayırmanın bazı örnek türleri için daha doğru sonuçlar vermesidir.

İndirgeme yani Fe(II)'e dönüştürme yolunda ortama sodyumsülfat (Na_2SO_3) indirgeni eklenir. Yükseltgeme yolunda ise demir iyonlarını Fe(III)'e dönüştürmek için ortama potasyum peroksidisülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) yükseltgeni eklenir.

İleride kesim 4.2'de gösterildiği gibi her bir örnek türü için, biri indirgeme, diğeri yükseltgeme yollarından biriyle diğeriyle olana göre daha yüksek doğruluk elde edilmiştir. Aşağıda her bir örnek için örnek hazırlama yolları verilmiştir. Bazı örnekler için verilen sadece bir örnek hazırlama yolu ise o örnek için daha doğru sonuç veren yoldur. Her bir örnek için örnek hazırlama yolu (indirgeme veya yükseltgeme), bileşimi bilinenlerin Mg içeriği ve ilişkili ayar eğrisi için standartlara eklenecek Mg reaktifi hacmi ile bilgiler Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

3.4.1 Musluk Suyu Örneği Hazırlama

Musluk suyu örneği hazırlanması için şu işlemler uygulanır:

1) *İndirgeme yolu:* I) Yaklaşık 1 L musluk suyu büyük bir behere alınır. II) Süzülür III) Süzüntüye bir spatül ucu (0,1-0,2 g) katı Na_2SO_3 ekleyip 1 saat karıştırılır. İndirgeni katı halde eklemeye alternatif olarak süzölmüş toplam çözelti yerine, tüplere konulduktan sonra her bir 50 mL'lik kısma 100 μL % 2 Na_2SO_3 da eklenebilir. Elde edilen bu çözeltiye önerilen yöntem (kesim 3.3'deki örneğe uygulama işlemleri) uygulanır.

2) *Yükseltgeme yolu:* Yukardaki I ve II adım aynen uygulanır. III) 1 L süzölmüş örneğe 2,5 mL derişik HNO_3 ve bir spatül ucu (0,1-0,2 g) katı potasyum peroksidisülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) eklenir. IV) Isıtmaya bırakılıp karıştırılır. 40 °C '1 geçmeyen sıcaklıkta en az 1 saat karıştırılır. V) Oda sıcaklığına soğutulur. Elde edilen bu çözeltiye önerilen yöntem uygulanır.

3.4.2 Maden Suyu Örneği Hazırlama

Maden suyu örneği hazırlamak için şu işlemler uygulanır:

1) *İndirgeme yolu:* I) Yaklaşık 1 L'lik musluk suyu bir behere alınır. II) Gaz çıkmasının tamamlanması için bir süre beklenir. 6 M NaOH damlatılarak pH'ın 7 veya çökme olmayacak kadar biraz üzerine çıkarılır. III) Bir spatül ucu (0,1-0,2 g) katı Na_2SO_3 ekleyip 1 saat karıştırılır. Elde edilen bu çözeltiye önerilen yöntem uygulanır.

2) *Yükseltgeme yolu*: I) Yaklaşık 1 L'lik musluk suyu büyük bir behere alınır. II) Gaz çıkması tamamlanınca bir spatül ucu (0,1-0,2 g) katı potasyum peroksidisülfat ($K_2S_2O_8$) ve 2,5 mL derişik HNO_3 eklenir. III) Isıtmaya bırakılıp karıştırılır. $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'ı geçmeyen sıcaklıkta en az 1 saat karıştırılır. IV) Oda sıcaklığına soğutulur. Elde edilen bu çözeltiye önerilen yöntem uygulanır.

3.4.3 Rennie Antiasit Tableti Örneği Hazırlama

I) Dört tane tablet ($\approx 5\text{ g}$) alınıp analitik terazide $\mp 0,0001\text{ g}$ duyarlıkta tartılır. II) 1 L'lik behere aktarılır. Üzerine $\approx 200\text{ mL}$ çift damıtık su ve $\approx 200\text{ mL}$, 1 M HNO_3 asiti eklenir. III) Köpürme ve gaz çıkışı bitince üzerine bir spatül ucu (0,1-0,2 g) katı potasyum peroksidisülfat ($K_2S_2O_8$) eklenir. IV) Isıtılır ve karıştırılır. $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'ı geçmeyen sıcaklıkta en az 1 saat karıştırılır. V) Oda sıcaklığına soğutulup süzülür. Elde edilen süzüntüye önerilen yöntem uygulanır. (1 L için 4 tablettten fazlası aşırı köpürme ve süzme güçlüğüne neden olmaktadır)

3.5 Örnek Bileşimleri

Yöntemin uygulandığı 1) C.Ü. Kampüs musluk suyu 2) Beypazarı maden suyu 3) Eskipınar maden suyu 4) Rennie antiasit tableti 5) Model örnek olmak üzere beş tür örnekten dördünün bileşimleri aşağıda verilmiştir. Bileşimi verilmeyen musluk suyu doğal su türü olup bileşimi değişir. Ancak doğal sularda Ca derişimi Mg derişiminden fazladır ve Ca/Mg oranı fazla değişmez. Her örnek türü için seçilen çöktürme pH değeri Mg^{2+} 'un pratikçe tamamını çöktürürken Ca^{2+} den ayırdığı ve onun girişiminin olmadığı bir değerdir. Bu nedenle Ca^{2+} nın derişiminin bilinmesi gerekmez.

Model örnek önerilen deriştirme yönteminin doğruluğunu test etmede başvuru olan örnek türlerinden biridir. Bileşenlerini içeren tuzlarından yapay olarak hazırlanmış örnektir. İki tip model örnek hazırlandı. İlki bileşimi daha sade olan ve Çizelge 3.1'de gösterilen örnek olup burada model örnek A diye isimlendirilmiştir.

Çizelge 3.1 Model A'nın bileşimi

Tür	Derişim, mgL⁻¹
Fe(II)	0,12
Fe(III)	0,08
Mg (II)	96 (4.10 ⁻³ M)
SO ₄ ²⁻	0,21
NO ₃ ⁻	0,26
Cl [*]	7,10

*2.10⁻⁴ M HCl'lik ortam bileşeni

İkincisi ise daha çok bileşenli olan ve Çizelge 3.2 gösterilen model örnek B diye isimlendirilmiştir. Model örnek B, metal kirliliği taşıyan bir su örneği modeline uygundur. Geliştirilen yöntem bu örneklere doğrudan uygulanır.

Çizelge 3.2 Model örnek B'nin bileşimi

Tür	Derişim, mgL⁻¹	Tür	Derişim, mgL⁻¹
Fe(II)	0,2	Ca(II)	8
Cu(II)	0,1	Na ⁺	32,2
Co(II)	1	K ⁺	63,5
Mg(II)	96(4.10 ⁻³ M)	F ⁻	7,6
Mn(II)	1	HCO ₃ ⁻	61
Cr(VI)	1,2	SO ₄ ²⁻	76,8
Cr(III)	1	Ac ⁻	0,2
Ni(II)	1,4	NO ₃ ⁻	6,7
Hg(II)	0,4	Cl ⁻	14,2
Cd(II)	1,2		

Çizelge 3.3 Maden suyu örneklerinin verilen etiket bileşimleri

Tür	Beypazarı maden suyu, mgL⁻¹	Eskipazar maden suyu, mgL⁻¹
Ca ²⁺	235,5 (6.10 ⁻³ M)	173 (4,3x10 ⁻³ M)
Mg ²⁺	108,4 (4,5.10 ⁻³ M)	126 (5,2x10 ⁻³ M)
Al ³⁺	0,0087	-
Na ⁺	265,2	69,6
K ⁺	63,01	0
NH ₄ ⁺	<0,05	-
Fe	0,046	0,096
HCO ₃ ⁻	1865,4	2501
SO ₄ ²⁻	138,3	26,4
Cl ⁻	25,77	30,7
F ⁻	0,46	0,14
NO ₃ ⁻	<1,0	-
NO ₂ ⁻	<0,005	-
Silikat	62,5	-
Fosfat	1,87	-

RENNIE® Çiğneme Tableti Ağız yoluyla alınır.

• Etkin madde:

680 mg kalsiyum karbonat, 80 mg magnezyum karbonat

• Yardımcı maddeler:

Şeker, patates nişastası, prejelatinize mısır nişastası, magnezyum stearat, talk, sıvı parafin hafif, nane aroması, limon aroması

Şekil 3.1 Rennie antiasit tabletinin bileşimini gösteren propektüs kısmı
(<http://Kt.ilacprospektusu.com/ilac/828-rennie-cigneme-tableti-kt>)

Çizelge 3.4 Örnek türü-Mg içeriği- örnek hazırlama yolu-ayar eğrisi ilişkisi

Örnek türü	Örneğin İçerdiği Mg Derişimi, mgL ⁻¹	Örnek hazırlama yolu	Ayar eğrisi için standart	Ayar eğrisinde 1M MgSO ₄ 'tan eklenen, µL
Model örnek A	96 (0,004M)	indirgeme ^a	Fe(II)	200
Model örnek B	96	- e	Fe(II)	200
C.Ü.Musluk Suyu	bilinmiyor	indirgeme ^a	Fe(II)	180 ^c
	bilinmiyor	yükseltgeme ^b	Fe(III)	180 ^c
Beypazarı maden suyu	108,4 (4,5.10 ⁻³ M)	indirgeme ^a	Fe(II)	225
	108,4 (4,5.10 ⁻³ M)	yükseltgeme ^b	Fe(III)	225
Eskipazar maden suyu	126 (5,2x10 ⁻³ M)	yükseltgeme ^b	Fe(III)	260
Rennie antiasit tableti	91,4 ^d (3,8.10 ⁻³ M)	yükseltgeme ^b	Fe(III)	190

a Na₂SO₃ indirgeni ekleyerek toplam demiri Fe(II)'ye dönüştürme

b K₂S₂O₈ yükseltgeni ekleyerek toplam demiri Fe(III)'e dönüştürme

c Bu değer deneysel yolla bulundu.

d Bu değer litrede 4 tabletin çözündürülmesiyle elde edildi (fazlasında aşırı köpürme ve süzme güçlüğü gözlemlendi)

e İndirgen veya yükseltgen eklenmedi

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Kritik Etkenler

4.1.1. Öngörülen adımlar ve parametreler

Geliştirilecek/oluşturulacak yöntem sırasıyla şu temel adımlardan oluşmaktadır:

I) Taşıyıcı element olarak Mg^{2+} nun bazik pH'ta oluşturduğu $Mg(OH)_2$ kollektörüyle örnekteki demirin birlikteçökme yoluyla ayrılması. II) Oluşan çökeleğin santrifüjlenerek ayrılması, III) Çökeleğin asitte çözülmesi ve elde edilen daha düşük hacimli çözeltide deriştirilmiş olan demirin tiyosiyanatla kompleks oluşturmaya dayanan spektrofotometrik yoldan faydalanılarak tayin edilmesi.

Örnek hacmi ve final Hacmi

Hacim parametrelerinden örnek hacmi 50 mL, ayırma sonrası final hacim 5 mL olacak şekilde tasarlandı. (birlikte çöktürmenin yapılacağı falkon tüpü 50 mL'lik olup bunun çok iyi kalibre edildiği denemeyle görülmüştür. Kalibrasyon çizgisi üzerinde en az 3 mL'lik bir hacim daha vardır ve tüplere 50 mL'lik örnek konulunca diğer pH ayarlama reaktifleri için fazlasıyla yer kalmaktadır)

Ayırma sonrası öngörülen reaktif derişim ve hacimleri

5 mL olacak final hacim şu üç reaktifin hacimleri toplamıdır: 1)Çökeleği çözme asiti 2) Yükseltgen olarak doymuş persülfat (çöktürme $Fe(II)$ 'ye göre olduğunda, bunu $Fe(III)$ 'e yükseltgemek için) 3) Absorpsiyonu ölçülecek Fe -tiyosiyanat kompleksi oluşturmak için $KSCN$. Bu üç reaktifin hacimleri, asitin 4,0 mL, doymuş peroksidisülfat'ın 0,1 mL (100 μL), tiyosiyanat ise 0,9 mL (900 μL) olarak öngörüldü.

Ölçüm ortamında bu üç reaktifin herbirinin uygun derişim değeri literatürde doğrudan (deriştirmesiz) tiyosiyanatla spektrofotometrik demir tayini yönteminde verilmiştir (Kitson, 1950). Bu yöntem standart/AOAC yöntemleri arasında da yer alır (AOAC, 1990). Bu değerler esas alınarak ve ayırma sonrası çökeleğe eklenecek reaktiflerin yukarıda öngörülen hacimleri ve toplam hacim değeri dikkate alınarak bu reaktiflerin derişimleri hesaplandı.

Çökeleğe eklenecek reaktiflerin öngörülen ve hesaplanan hacim ve derişim değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Ayrılan çökeleğe eklenecek reaktiflerin hacim ve derişimleri

Eklenen Reaktif	Literatürde verilen ölçüm ortamındaki derişim	Öngörülen hacim, μL	Hesaplanan derişim
HCl	0,48 M	4,00(\mp 0,02) (mL)	2 M**
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,5 mL doy/50 mL* (NH_4) $_2$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	100	100 μL doy/5 mL***
KSCN	0,33 M	900	1,83 M

*50 mL toplam hacim içinde 0,5 mL doymuş (NH_4) $_2$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eklenmiş halde.

** Hesaplanandan fazla alındı; ortam asitliğini sağlaması için hesaplanan 0,6 M, fazlası ise $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çökeleğini çözmesi için.

***5 mL toplam hacim içinde 100 μL doymuş $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eklenmiş halde

4.1.2 Demirin ayrılmasının nicel olup olmadığı

Değişik miktarlarda demir birlikte çöktürüldü. Santrifüjleme sonrası çökeleğin çözülmesiyle elde edilen çözeltideki demir tayin edildi. Tayin yöntemi olarak Demirin UV-VIS spektrofotometrik yolla tiyosiyanat yöntemi uygulandı. Bu yöntemin doğrudan (deriştirmesiz) ayar eğrisinden faydalanıldı. Çizelge 4.2’ de gösterilen sonuçlardan görüldüğü gibi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kollektörlüğünde demirin birlikte çökmesi nicel bir analiz tasarlanması için yeterli orana sahiptir.

Çizelge 4-2 Demirin birlikte çöktürmeyle ayrılmasının nicel olup olmadığı. Üç tekrar ölçüm (n=3).

Fe(III) ortam derişimi, $\mu\text{g}/\text{mL}$	% GK
0,04	100
0,06	102
0,08	94

4.1.3 Santrifüjleme süresinin etkisi

Uygun santrifüjleme süresini belirlemek için değişik sürelerde santrifüjleme yapıldı. Her bir süre için 3 tekrarlı ölçüm yapıldı (n=3). Diğer koşullar ve etkenler hepsi için aynı tutuldu. Herbir süre için dört tekrar ölçüm yapıldı. Ölçümler Çizelge 4.3 'de verilmiştir.

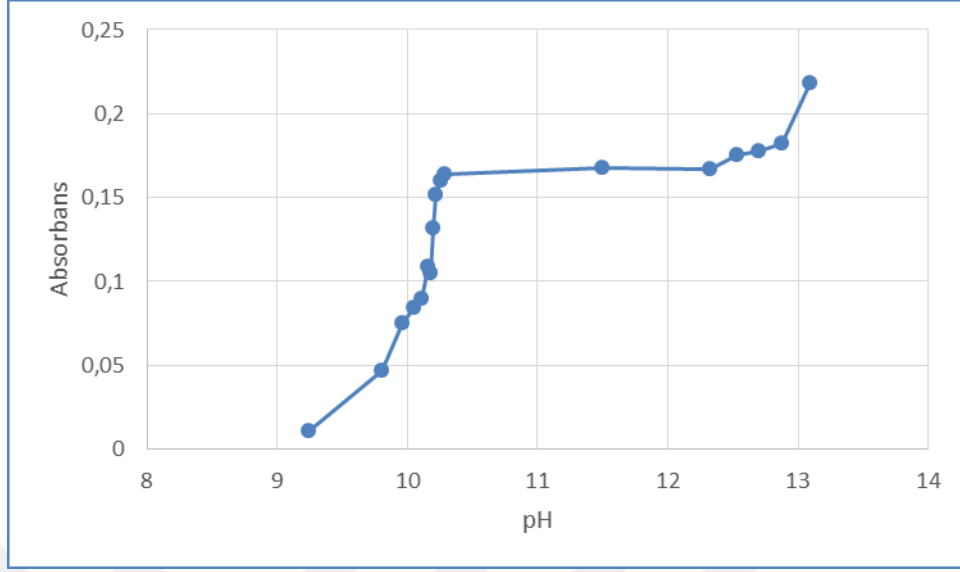
Çizelge 4.3 Çökme miktarına santrifüj süresinin etkisi.
(n=3).

Süre, dk	Absorbans	Sinyalde % artış	BSS (%)
10	0,318	-	<5
20	0,339	11,7	<5
30	0,351	3,5	<5

Süreyle birlikte sinyal artışı görülüyor. Fakat bu artış 20 dakikadan sonra önemsiz olup ölçümlerin bağıl standart sapmasından düşüktür. 10 dakikadan 20'ye geçişte sinyal artışı % 11,7 olup bu değer % 5'den büyüktür. 20'den 30'a geçişte absorbans artışı %3,5'dir ki bu değer sinyallerin %BSS'si olan 4,4'ün altındadır. Bu nedenle 20 dakika yeterli görüldü.

4.1.4 pH etkisi

Bir dizi tüpün herbirine 10 ppm Fe(II)'den 500 µL aktarılıp herbiri 50 mL'ye seyreltildi. Böylece herbir tüpteki Fe derişimi 0,1µg/mL yapıldı. Üzerlerine 1 M MgSO₄'ten 200 µL eklendi. 610⁻³, 610⁻², 610⁻¹ ve 6 M derişimlerde NaOH'ın herbirinden 100-900 µL arası ve 100 µL artacak şekilde çeşitli hacimlerde eklendi. Böylece 9-13 arası çeşitli pH'larda çok sayıda çökme ortamı elde edilmiş oldu. 15-20 dakika beklendikten sonra 20 dakika süreli santrifüjlenip üstteki çözelti atılmadan her birinin pH'ı ölçüldü. Burada pH'm santrifüjleme sonrası ölçülme nedeni, santrifüj sonrası ölçülen pH'm, santrifüj öncesi ölçülen pH'tan düşük olduğu gözlenmesi ve santrifüj sonrası çökmenin, öncesine göre tamamlanmış olacağıdır. pH'ı ölçülen çözeltiler atıldıktan sonra her bir çökelek 4,00 mL 2 M HCl'de çözülüp üzerine 100 µL doymuş K₂S₂O₈ ve 900 µL KSCN eklendi. 470 nm'de absorbanslar okundu. Şekil 4.1'de gösterilen değerler elde edildi.

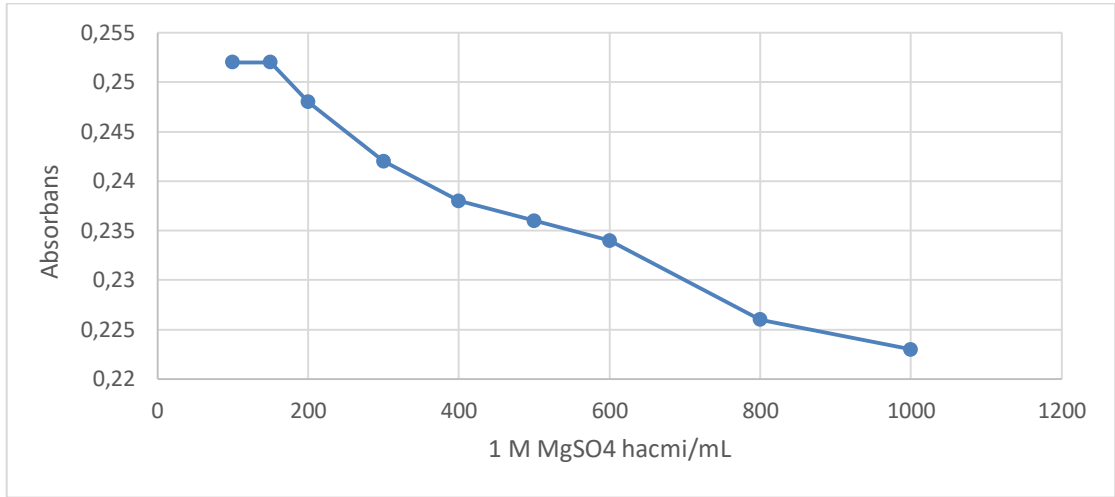


Şekil 4.1 pH Etkisi

Grafiğe göre sinyal pH 10,2 ye kadar artıyor. 10,2-12,3 arası sabit kalıyor. 12,3'ten sonra yine artıyor. Optimal pH aralığı 11-12'dir. Örnekteki Mg'un pratikçe tamamen çökmesi için aralığın ortası değil, optimal pH olarak 12 tercih edildi. Bu değerde Ca girişimi de gözlenmez.

4.1.5 Mg²⁺ Derişimi etkisi

Her bir tüpe 10 ppm Fe²⁺ standardından 500 µL eklendi, suyla 50 mL'ye tamamlanıp Fe(II) derişimi 0,1 ppm yapıldı. 6M NaOH'tan 700 µL eklendi. 1M MgSO₄ 'den referansa 1000 µL, diğerlerine herbir hacimden çift olmak üzere (n=2), 100-1000 µL arasında eklendi. 15-20 dakika bekletilip 20 dakika süreli santrifüjleme sonrası çökelek üstündeki çözeltilerin pH'ları kontrol edildiğinde hepsinde yaklaşık 13 olduğu görüldü. Her bir çökelek 4000 µL 2 M HCl'de çözülüp üzerine 100 µL doymuş K₂S₂O₈ ve 900 µL KSCN eklendi. 470 nm'de absorbanslar okundu. Mg reaktifi hacmine karşı absorbanslar grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.2 elde edildi.



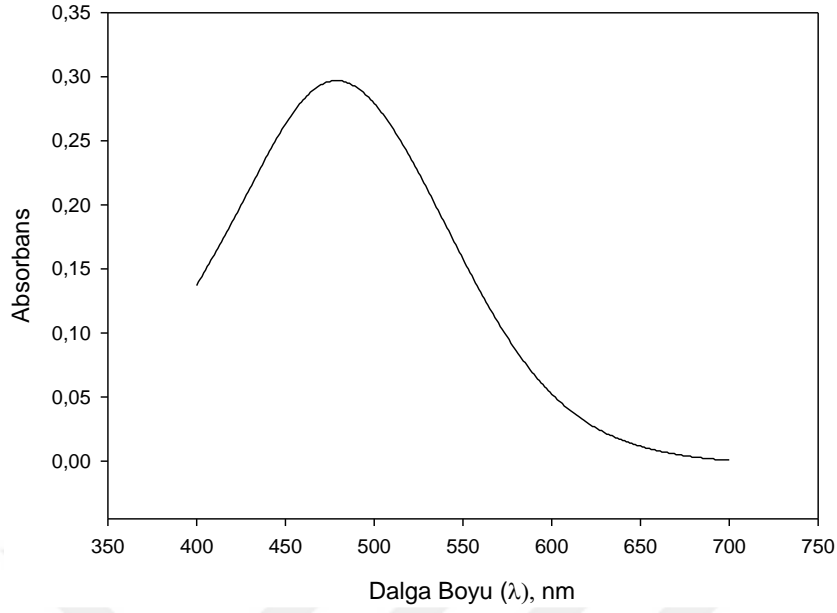
Şekil 4.2 Eklenen 1 M MgSO₄ hacminin etkisi

Grafiğe göre sinyal Mg derişimiyle azalmaktadır. Fakat bu azalma önemsizdir Absorbans ekseninin dar ölçeklendirilmesi kişiyi yanıltabilir. Maksimum ve minimum absorbanslar arası fark 0,030'dan fazla değildir. Optimal değer olarak 200 µL alındı. Fakat bu değer 3. Bölümde de değinildiği gibi yalnızca Mg derişiminin bilinmediği su örneklerinin analizi için hazırlanacak ayar eğrisi standartlarına eklemek için alınır. Mg derişimi bilinmeyen örnekler için ayar eğrilerinde standartlara eklenecek optimal Mg hacmini bulmak için en doğrusu deneysel yoldur. Örnekte Mg var ve derişimi etiket veya propektüsle verilmişse örnekteki Mg kollektör olarak kullanılacağından, bu tür örnekler için hazırlanacak ayar eğrisi standartlarına Mg derişimi örnektekiyle eşit olacak şekilde Mg reaktifi eklenir. Mg içeren örneğe Mg derişimi bilinsin veya bilinmesin ayrıca MgSO₄ eklenmez. Örnekte Mg kollektör olarak kullanılır.

4.2. Analitik Bulgular

4.2.1 Ayar eğrisi parametreleri

Ayrırma sonucunda deriştirilmiş durumdaki demirin tayini için faydalanılan yöntem basit bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem olup demir(III)-tiyosiyanat kompleksi oluşturmaya dayanır. Absorpsiyon ölçümü 470 nm'de yapılmıştır. Absorpsiyon spektrumu Şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.3 Demir tayini için faydalanılan analiz yönteminde demir-tiyosiyanat kompleksinin UV-VIS absorpsiyon spektrumu

Bu spektrofotometrik yolu esas alan biri geliştirilen deriştirme yöntemini, diğeri sadece deriştirmesiz yöntemi içine alacak şekilde iki yöntemin ayar eğrisi ve özellikleri Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 da verilmiştir.

Aynı spektrofotometre aygıtı, aynı işlemler hatta aynı reaktif çözeltilerle farklı tarihlerde farklı ayar eğrisi eşitliği vermektedir. Daha önemli bir farklılık nedeni ise burada ayar eğrisini örnek türüne bağımlı yapan bir durumun olmasıdır. Bunun nedeni Kesim 3.3’de ayar eğrisi için Mg reaktifi ekleme adımında değinildiği gibi örnek Mg’unun kollektör amaçlı kullanılması, bu türün örneklerde farklı düzeyde olması, ayar eğrisi standart ortamında Mg içeriğinin örnektekiyle aynı yapma zorunluluğu, ayar eğrisi için eklenen Mg reaktif miktarının örneğe göre farklı olmasını, bu da elde edilen LR eşitliklerini farklı yapmıştır. Her bir uygulamada elde edilen LR (lineer regresyon) eşitliği Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Çizelge 4.5’de biri Fe(II)’ye göre diğeri Fe(III)’ye göre gösterilen iki LR eşitliği ise Çizelge 4.4 deki herbir Fe türü için verilen LR eşitliklerinin eğim, kayma ve korelasyon sabiti değerleri ortalamalarının

$$A = m_{ort} C + n_{ort} ; r^2 (ort)$$

eşitliğinde yerine konulmasıyla elde edilmiştir (bu eşitlik derişim hesaplamada kullanılabilir anlamında verilmemiştir; kullanılan eşitlikler Çizelge 4.4'te gösterilen ve örneğe uygulama sırasında elde edilen eşitliklerdir).

Çizelge 4.4 Önerilen yöntemin örneklere uygulanması sırasında elde edilen lineer regresyon eşitlikleri

Ayar eğrisi için st. veya Demiri ayırma hali	Lineer Regresyon Eşitliği	Örnek	Örnek Hazırlama Yolu
Fe(II)	$A= 1,904 c + 0,027$ $r^2= 0,999$	Model örnek A	-
	$A=1,815 c+0,030$ $r^2=0,999$	Model örnek B	-
	$A= 1,576 c + 0,026$ $r^2 = 0,99906$	C. Ü. Musluk Suyu	İndirgeme Katı Na_2SO_3 ekleme
	$A= 1,810 c + 0,032$ $r^2=0,999$	Beypazarı maden Suyu	İndirgeme %2 Na_2SO_3 ekleme
	$A= 1,904 c + 0,003$ $r^2= 0,999$	Musluk Suyu	İndirgeme %2 Na_2SO_3 ekleme
Fe(III)	$A= 1,764 c + 0,042$ $r^2 = 0,99950$	Eskipazar maden suyu	Yükseltgeme Katı $K_2S_2O_8$ ekleme
	$A= 1,978c + 0,042$ $r^2 = 0,997$	C.Ü. Musluk Suyu.	Yükseltgeme Katı $K_2S_2O_8$ ekleme
	$A= 1,833c + 0,048$ $r^2= 0,994$	Beypazarı maden suyu.	Yükseltgeme Katı $K_2S_2O_8$ ekleme
	$A=1,889 c + 0,034$ $r^2=0,999$	Antiasit tableti	Yükseltgeme Katı $K_2S_2O_8$ ekleme

Çizelge 4.5 Önderiştirmesiz yöntemin ve önerilen (önderiştirmeli) yöntemin ayar eğrisi parametreleri

Parametre Türü	Önderiştirmesiz yöntem*** (tiyosiyanat UV-VIS Spektrometrik yönt)	Önderiştirmeli yöntem (Önerilen yöntem)	
		Fe(II)'ye göre	Fe(III)'e göre
Lineer regresyon eşitliği	$A = 0,151c + 0,007$	$A = 1,802 c + 0,024$	$A = 1,866c + 0,042$
Korelasyon sabiti / r^2	0,998	0,999	0,998
Ölçüm/pik dalga boyu λ_{maks} (nm)	470	470	470
Molar absorplama kats. ϵ ($Lmol^{-1}cm^{-1}$) ^c	$8,4 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$
Sandell's duyarlığı (ng/cm^2)	6,6	0,63	0,57
Gözlenebilme sınırı 3s/m ($\mu g/mL$)	0,12	0,01	0,01
Nicelleme sınırı 10s/m ($\mu g/mL$)	0,4	0,03	0,03
Kullanılır aralık ($\mu g/mL$)	0,4- 20	0,03-0,30	0,03-0,30
Deriştirme Faktörü*	-	10	10
İyileştirme Faktörü**	-	11,9	12,3

* Ayırma öncesi hazırlanmış örnek hacminin ayırma sonrası hacme oranı

** Önerilen yöntemle ait LR eşitliği eğiminin önderiştirmesiz yöntemin LR eğimine oranı.

*** Deriştirmesiz yöntemin ortam bileşimi: $C_{HNO_3} = 0,1 M$, $[SCN^-] = 0,3 M$, $[Mg^{2+}] = 0,03 M$. Önderiştirmesiz yöntemde LR'de her bir nokta iki tekrar ölçümün ortalaması ile elde edildi.

4.2.2 Yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin belirlenmesi

Geliştirilen deriştirme yönteminin doğruluğu model örnekler üzerinde doğrudan karşılaştırma, gerçek örnekler üzerinde ise analit veya standart aşılama yoluyla test edilmiştir. Model örnek üzerindeki karşılaştırma sonuçları Çizelge 4.7 de verilmiştir.

Çizelge 4.6 Önerilen yöntemin model örneklere uygulamasıyla elde edilen analitik bulgular.

Örnek	Bilinen derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$ ort $\pm ts/\sqrt{n}$ *	%GK	Derişim %BSS	Örnek Hazırlama Yolu
Model Örnek A**	0,20	0,203 \pm 0,010	101	1,9	İndirgeme %2'lik Na_2SO_3 100 μL eklendi.***
Model Örnek B**	0,20	0,206 \pm 0,003	103	1,7	İndirgen veya yükseltgen eklenmedi.

* %95 güven düzeyi, model Örnek A için $n=3$, $t = 4,30$, model örnek B için $n=5$ ve $t= 2,78$

** Model örneklerin bileşimi Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

*** katı Na_2SO_3 eklemeye alternatif işlem, farklı olarak örnek tüpe aktarıldıktan sonra her bir kısma ayrı ayrı eklendi.

Gerçek örnekler için uygulanan analit aşılama¹ (analyte spiked) yolu için şu işlemler yapılmıştır: Her biri 50 mL lik bir dizi falkon tüpü alındı. Bir kısmı ayar eğrisi için diğer kısmı örnek için olmak üzere etiketlendi/işaretlendi. Ayar eğrisi için olan kısma Kesim 3.3'de verilen örneğe uygulama işlemleri yapıldı. Örnek için olan diğer tüplerin herbirine hazırlanmış örnek çözeltisinden 50 mL konuldu. Bunun üzerinde 10 ppm Fe standardından 0- 200, 400, 600, 800 μL , her bir standart hacim değerinden üç kısım üç tüpe olmak üzere (üç tekrar) eklendi. Sonra 6M, 3M, 1M NaOH ve 1 M, 0,5 M HCl çözeltileri damlalık kullanılarak tüm tüplerdeki çözeltilerin pH'ı 12 olacak şekilde ayarlandı. Sonraki işlemler bilinen tarzda olup 15-20 dakika bekleme sonrası 20 dakika süreli 4000 rpm'de santrifüjlendi. Ayrılan çökelek 4 mL 2 M HCl'de çözüldü ve üzerine 100 μL doymuş $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ yükseltgeni ve 900 μL 1,83 M KSCN eklendi. Çözeltilerin absorbansları 470 nm'de ölçüldü. Boş deneme (demir standardının eklenmediği, diğer reaktiflerin eklendiği ve yine pH 12'ye ayarlandığı çözelti) referans çözelti olarak kullanıldı.

Doğruluğun hesaplanması için şu adımlar izlendi: Herbir grubun (üçlünün), absorbans ortalaması hesaplandı. Ortalama absorbanslar lineer regrasyon eşitliğinde yerine konularak herbir üçlüdeki Fe derişimleri bulundu. Her bir üçlünün Fe derişimi

¹ Literatürde bu yöntem analyte spiked, additions /recovery test, standard additions gibi isimler alır.

(c_1)’den standart eklenmemiş ilk üçlünün ortalama Fe derişimi (c_0) çıkarıldı. Aradaki fark ($\bar{c}_1 - \bar{c}_0$) deneysel olarak bulunan farktır. Doğru fark ise eklenen standart miktarının örnekteki derişim artma değeridir (c_{st}). Doğruluk % geri kazanım olarak

$$\%GK = \frac{\text{bulunan fark}}{\text{eklenen fark}} \times 100 = \frac{\bar{c}_1 - \bar{c}_0}{c_{st}} \times 100$$

Eşitliğinden hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Önerilen yöntemin Fe(II) haline dönüştürülerek ayırma yoluyla su örneklerine uygulanması ve analit (standart) aşılama yöntemiyle doğruluğun test edilmesi.

Örnek	Eklenen derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$ ort $\pm ts/\sqrt{n}$ *	%GK	% BSS	Örnek hazırlama yolu
C.Ü. Musluk suyu	0	0,030 \pm 0,005	-	6,3	İndirgeme Katı Na ₂ SO ₃ ekleme
	0,04	0,070 \pm 0,003	101	1,8	
	0,08	0,107 \pm 0,010	96	0,4	
	0,12	0,146 \pm 0,008	96	2,2	
	0,16	0,183 \pm 0,006	96	1,4	
C.Ü. Musluk suyu	0	0,016 \pm 0,004	-	10	İndirgeme 100 μL %2’lik Na ₂ SO ₃ ekleme
	0,04	0,052 \pm 0,003	91	1,9	
	0,08	0,093 \pm 0,004	97	2,0	
	0,12	0,132 \pm 0,006	97	2,0	
Beypazarı Maden suyu	0	0,006 \pm 0,004	-	25	İndirgeme 100 μL %2’lik Na ₂ SO ₃ ekleme
	0,04	0,041 \pm 0,002	94	1,5	
	0,08	0,075 \pm 0,004	87	1,9	
	0,16	0,149 \pm 0,006	90	1,5	

* %95 güven düzeyi, n=3, t= 4,30

Çizelge 4.8 Önerilen yöntemin Fe(III) haline dönüştürülerek ayırma yoluyla su ve antiasit tableti örneklerine uygulanması ve analit aşılama yöntemiyle doğruluğunun test edilmesi.

Örnek	Ekl. Derişim $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan Derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$ ort $\pm ts/\sqrt{n}$ *	%GK	% BSS	Örnek hazırlama yolu
C.Ü. Musluk suyu	0	0,010 \pm 0,001	-	3,0	Yükseltgeme (Fe(III) haline dönüştürme) katı $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ekl.
	0,04	0,045 \pm 0,0002	87	0,2	
	0,08	0,077 \pm 0,004	83	2,0	
	0,12	0,107 \pm 0,002	80	1,0	
	0,16	0,134 \pm 0,004	77	5,8	
Beypazarı maden suyu	0	0,012 \pm 0,016	-	53	Yükseltgeme (Fe(III) haline dönüştürme) katı $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ekl.
	0,04	0,048 \pm 0,004	89	3,4	
	0,08	0,083 \pm 0,006	89	3,1	
	0,12	0,116 \pm 0,005	87	1,6	
	0,16	0,159 \pm 0,011	92	2,8	
Eskipazar maden suyu	0	0,011 \pm 0,001	-	5,2	Yükseltgeme (Fe(III) haline dönüştürme) katı $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ekl.
	0,04	0,046 \pm 0,014	88	12,2	
	0,08	0,078 \pm 0,004	85	2,2	
	0,12	0,115 \pm 0,014	88	4,9	
	0,16	0,155 \pm 0,049	90	13	
Rennie antiasit tableti	0	0,241 \pm 0,084	-	1,6	Yükseltgeme (Fe(III) haline dönüştürme) katı $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ekl.
	0,04	0,296 \pm 0,014	136	2,0	
	0,08	0,312 \pm 0,057	89	7,3	
	0,12	0,338 \pm 0,013	81	1,6	
	0,16	0,379 \pm 0,049	86	5,2	

* %95 güven düzeyi, n=3, t= 4,30

4.5 Girişimler

Ağır metal iyonlarının girişimi incelenirken şöyle bir gruplandırma yapıldı; amfoter olanlar ve olmayanlar. Amfoter olanlar yöntemin bazik olan çökme ortamında çok atomlu ve anyonik olarak iyonlaşacağından girişim beklenmez. Bu gruptakiler için yalnızca Cr(VI) nin girişiminin incelenmesi yeterli görüldü. Amfoter olmayanlardan suda bulunabilecek eser toksik metallere Cd(II), Co(II), Cu(II), Cr(III), Hg(II), Mn(II), Ni(II), anyonlardan ise F^- ve HCO_3^- iyonlarının girişimleri incelendi.

Bir dizi tüpün herbirine 10 ppm Fe(II) standardından 1000 µL eklendi. Tüplerdeki hacimler çift damıtık suyla 50 mL'ye tamamlandı. Böylece Fe derişimi hepsinde aynı ve 0,2 ppm yapıldı. Tüpler üçlü oluşturulup ilk üçlü dışında sonraki üçlülere sırayla girişimi araştırılacak çözelti standardından değişik hacimlerde eklendi. Tüplere 1 M MgSO₄ çözeltisinden 200 µL eklenip tüplerdeki çözeltilerin pH'ları 12'ye ayarlandı. Daha sonra 15-20 dakika bekletilip 20 dakika 4000 rpm'de santrifüjlendi. Ayrılan çökelek 4 mL 2 M HCl'de çözüldü. Üzerine 100 µL doymuş K₂S₂O₈ yükseltgeni ve 900 µL KSCN çözeltisi eklendi. Tüpteki çözeltilerin absorbanları 470 nm'de ölçüldü. Sonuçlar Çizelge 4. 9'de verilmiştir.

Çizelge 4.9 Bazı iyonların tolerans sınırları (absorbansı \pm %5 değiştiren girişimci / analit oranı) ve girişim yapma sınırları. Ortamdaki demirin başlangıç derişimi 0,2 ppm

Tür	[Gir] / [Fe] ppm/ppm	Girişim Sınırı, mgL ⁻¹	Tür	[Gir] / [Fe] ppm/ppm	Girişim Sınırı, mgL ⁻¹
CaCl ₂	11400	2280	Hg(II)	230	46
Cd(II)	>300	>60	Mn(II)	>1000	>200
Co(II)	15	3	Ni(II)	>200	>40
Cr(III)	20	4	F ⁻	>250	>50
Cr(VI)	100	20	HCO ₃ ⁻	>1500	>300
Cu(II)	1,2	0,2			

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1 Duyarlık

Elde edilen lineer regrasyon eşitliklerinin eğimi, faydalanılan tayin yönteminin deriştirmesiz yönteminkiyile karşılaştırıldığında (bk Çizelge 4.5) on katından fazladır. Buna göre önerilen yöntemde önderiştirme ile ayar duyarlığı en az on kat artmıştır. Önerilen yönteme ait 0,01 ppm'lik gözleme sınırı, 0,03 ppm olan nicelleme sınırı değerlerine bakılırsa bu değerler UV-VIS spektrofotometrik tayin yöntemlerinde önderiştirme olmadan rastlanabilen değerler değildir. Önerilen yöntemin molar absorplama katsayısı $1,01 \cdot 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir; demir tayini için el kitabında verilen en yüksek molar absorpsiyon katsayısı $1,1 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olup bu değer sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi içermeyen Fe-fenantrolin kompleksinin UV-VIS absorpsiyonunun ölçümüne dayanan yönteme aittir (Lurie, 1975).

Literatürde 1997 -2011 arası demirin birlikte çöktürme yoluyla önderiştirilmesini içine alan çalışmalar Çizelge 5.1'de verilmiştir. Geliştirilen yöntemin tespit sınırı bu çalışmalardakilerinki ile karşılaştırıldığında önerilen yöntemin tespit sınırı, üçü dışında diğerlerinden daha büyüktür, yani bir bakıma duyarlığı daha düşüktür. Bunun iki nedeni vardır; 1) Analitik aygıt 2) Deriştirme Faktörü. Geliştirilen yöntemde kullanılan analitik aygıt UV-VIS absorpsiyon spektrofotometresi çizelgede önerilen yöntem dışındakilerin hiçbirinde yer almaz. Çizelgede bu çalışma dışında yer alan yirmiüç çalışmada kullanılan aygıtların onbeşi FAAS, beşi ICP-AES ve dördü ICPMS dir ki bu aygıtların tespit sınırları UV-VIS spektrofotometreden daha düşük yani daha duyarlıdır. UV-VIS spektrofotometre ile ancak önderiştirmeyle tayin edilebilen bir derişim değerini, bu aygıt türlerinden önderiştirmeye gerek olmadan tayin edebilenler vardır.

Duyarlığı etkileyen bir etken de deriştirme faktörüdür (ayırma öncesi örnek hacminin ayırma sonrası hacmine oranı). Önerilen yöntemin deriştirme faktörü 10 olup bu çizelgede gösterilenlerinkine göre düşük bir değerdir. Bu değeri yükseltmek için final hacmi 5 mL'nin altına çekmek gerekir ki AAS'de bu iş mümkün iken, UV-VIS spektrofotometrede zordur; bu aygıtta ölçüm öncesi spektrofotometre hücresinin

çözeltiyle çalkalanması gibi deneysel ayrıntılar dikkate alınır AAS'dekinden daha fazla final hacim gerektirir.

5.2 Kesinlik / Tekrarlanabilirlik

Çizelge 4.6, Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8 de gösterilen sapma değerlerinde bakılırsa burada verilen otuzbeş BSS değerinden çok azı $\pm\% 5$ 'in üzerinde, çoğunluğu ise kabul edilebilir aralıktadır. Önerilen yöntemin kesinlik/tekrarlanabilirlik açısından yeterli olduğu söylenebilir.

5.2 Doğruluk

Yine Çizelge 4.6, Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8 de gösterilen doğruluk denemelerine bakılırsa %GK değerlerinin çoğu %90 ve üzerindedir. Önerilen yöntemin doğruluk açısından da yeterli olduğu söylenebilir.

5.3 Örnek Hazırlama Yolu - Doğruluk İlişkisi

İndirgen Na_2SO_3 için uygun indirgeme ortamı $\text{pH}>6$ 'dır. Yükseltgen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ için uygun yükseltgeme ortamı ise asidik olmalıdır. Örnek hazırlanacağı zaman orijinal örneğin bileşimine göre bu ortamlardan birine daha az işlemle veya daha kolay ulaşılır. Daha fazla işlem belirsiz türden hatayı artırabilir.

Rennie antiasit tabletini çözmek için öncelikle asitlendirmek zorunludur. Bu tür örneğin hazırlanmasında asitli ortam ve yükseltgen ekleme yolu daha az işlem gerektirir veya kolaylık açısından daha uygundur. Bu nedenle antiasit tableti için diğer yolun denemesine gerek görülmemiştir.

Maden suyunda basınç altında çözülmüş CO_2 nedeniyle ortam asitlidir. Gazın uzaklaştırılmasıyla özellikle ısıtmayla pH yükselir, ancak pH $\sim 5,5$ 'u geçmez. Bu örnek türü için ayırma öncesi biri yükseltgeme diğeri indirgeme iki yol da denendi. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8' deki geri kazanım ve kesinlik değerlerine bakılırsa indirgeme yolu az farkla daha iyi görünüyor.

C.Ü Musluk suyu hafif baziktir; pH'ı 8'in altında 7 ye yakındır. Buna da iki yol uygulandı. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8' e bakıldığında bu örnek türü için örneği indirgeme yolunun daha iyi sonuçlar verdiği görülüyor. Hatta gerçek örnekler içinde

en iyi doğruluk ve en iyi kesinliği musluk suyunda indirgeme yolunda elde edildiği görülüyor.

C. Ü. Musluk suyuna örneği indirgeme yoluyla olan uygulamalara bakıldığında ayırma öncesi Na_2SO_3 indirgenini ekleme kendi içinde biri diğerinin alternatifi olan iki yolla yapılmıştır: 1) Örnek tüplere konulmadan örneğe katı halde Na_2SO_3 ekleme yolu 2) Örnek tüplere konulduktan sonra standart ve örneğin 50 mL'lik kısımların her birine 100 mL %2'lik Na_2SO_3 ekleme yolu. Her iki yolun verdiği sonuçlar aynı çizelgede Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Çizelgeden her iki yolun doğruluklarının iyi ve birbirine yakın olduğu görülmektedir.

En iyi sonuçlar gerçek olmayan örnekler olan model örneklerden elde edildi. Bileşimi sade olan model örnek A'ya indirgeme yolu uygulandı; indirgen ekleme, standartlara ve örneğin 50 mL'lik kısımların her birine 100 mL %2'lik Na_2SO_3 eklenecek şekilde yapıldı. Diğer örnek model örnek B'ye ise indirgen veya yükseltgen hiçbiri eklenmedi. Her ikisinde ayar eğrileri için Fe (II) standardı kullanıldı. İndirgen ve yükseltgen eklenmediği halde model örnek B'den iyi sonuç elde edilmesi ortam bileşimindeki Fe(II) halindeki demirin kendiliğinden (hava oksijeni ile vb) yükseltgenmeden kalabildiğini gösteriyor olabilir. Başka bir olasılık olarak da şu akla gelebilir: Ayar eğrisinin Fe(II) veya Fe(III) e göre olması sonucu etkilemiyor olması. Gerçek örneklerde bu durum araştırıldığında bu düşüncenin geçersiz olduğu ortaya çıktı; aynı örnek aynı ayırma sonucunda elde edilen çözeltiler bir Fe(II) ye göre, bir de Fe(III)'ye göre ayar eğrileriyle analizlendiğinde aynı sonuçları vermediği biri daha doğru iken, diğerinin bağıl hatasının kabul sınırlarının çok üzerinde olduğu gözlemlendi. Bu durumda örneğe indirgenme yöntemi uygulanacağı zaman ayar eğrisi mutlaka Fe(II)'ye göre, yükseltgenme yöntemi uygulanacağı zaman mutlaka Fe(III)'e göre yapılmalıdır.

5.4 Uygulanabilirlik

Yöntemin uygulanmasını en fazla tehdit eden metal iyonu Cu(II) dir. Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi ortamda demirin 1,2 katında (kütlece) bakır iyonu olması sinyali %5 artma sınırına getirerek girişimi başlatır. Bakır girişimini gidermek için sitrat ve tiyosülfat gibi ligantlarla maskeleyen denemesi yapılmış ayrıca sülfid indirgeniyle Cu(II) iyonunun Cu(I)'e dönüştürerek çökmesinin azalıp azalmayacağı araştırılmış

ne yazık ki 0,2 ppm Fe iyonu bulunduran bir örnekte 1,2 olan tolerans sınırı fazla yukarı çekilememiştir.

Kesim 4.5'te değinildiği gibi amfoter türler birlikte çöktürme pH'ında anyon oluşturacak şekilde değişime uğrayacaklarından birlikte çökmeleri, buna bağlı olarak da önemli girişimleri beklenemez. Bu özelliktekileri temsilen Cr(VI)'dan elde edilen girişim sınırı değerleri bunu göstermektedir; 0,2 ppm Fe ortamında bu türün tolerans sınırı 100'dür (Çizelge 4.9), yani 0,2 ppm Fe iyonu taşıyan bir örnekte 10 ppm'e kadar Cr(VI) iyonu girişim yapmamaktadır. Aynı çizelgede girişimi çalışılan ve Cr dışında amfoter olmayan Cd(II), Co(II), Cu(II), Hg(II), Mn(II), Ni(II) gibi metal iyonları ile F⁻ ve HCO₃⁻ iyonlarından elde edilen girişim sınırlarına bakıldığında hiçbirinin girişiminin Cu(II)'nin ki gibi fazla olmadığı görülmektedir. Elde edilen girişim sınırları metal kirliliği taşıyan sulardaki kirlilik sınırlarının genellikle üzerindedir.

Cu(II)'deki yüksek derecede girişim AAS, AES gibi atom spektrometrik yöntemlerde görülmez. Fakat 1. bölümde değinildiği gibi bu aygıtların donanım maliyeti UV-VIS spektrofotometrenin yaklaşık beş katı olup her analiz laboratuvarında bulunmaz. Önerilen bu yöntem UV-VIS spektrofotometreden daha pahalı analitik aygıt tedarik etmeleri için bütçeleri elvermeyen rutin analiz yapan yerlerin talebini karşılayabilir. Geliştirilen yöntem doğal su, maden suyu ve ilaç tabletlerinde demir tayini için uygulanabilir. Bu tür örneklerde Cu düzeyi demirden fazla değildir. Daha fazla olan sulara ise bakır girişimi nedeniyle uygulanamaz.

Çizelge 5.1 1997 -2015 Arası literatürde demirin birlikte çöktürme yoluyla önderiştirilmesini içine alan çalışmalar

Analitler	Kollektör	Fe için Tespit sınırı, μgL^{-1}	DF*	Analitik aygıt	Örnek	Kaynak
Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni, Bi, Cr	Co-DDTC	54	75-225	FAAS	Diyaliz örnekleri, deniz suyu	Elçi ve ark, 1997
Fe	Mg(OH) ₂	0,003	14	ICPMS	Deniz suyu	Wu ve Boyle, 1998
Se, Cu, Pb, Zn, Fe Co, Ni, Mn, Cr, Cd	Co-DDTC	4	40	ICP-AES	Nehir ve atık su örnekleri	Atanassova ve ark, 1998
Fe(II),Fe(III), Pb	LaPO ₄	-- **	10	ICP-AES	Su örnekleri	Kagaya ve ark, 2001
Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb,Pd Ti, V, W, Zn	MnO ₂	5 (tayin sınırı)	80	FAAS ICP-AES	Doğal su örnekleri	Umashankar ve ark, 2002
Cu(II), Fe(II), Cd(II),Pb(II), Co(II), Ni(II)	Zn-HMDTC-HMA	36,1	25-500	FAAS	Atık su, sertifikalı sediment, sertifikalı çinko örneği	Elçi ve ark, 2003
Co, Cr, Pb, Fe	Er(OH) ₃	0,67	25	FAAS	Toprak, idrar, sediment ve doğal su örn.	Soylak ve Önal, 2005
Fe(III), Pb, Bi	YPO ₄	0,08	20	ICP-AES	Metal ve Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ ün Cl ⁻ tuzu çözeltileri	Kagaya ve ark, 2005
Pb(II),Fe(III), Cd(II),Au(III), Pd(II), Ni (II)	Cu-II-rubeanik asit	0,14	12,5-2,5	FAAS	Su, toprak ve sediment örnekleri	Soylak ve Erdoğan, 2006
Pb(II), Fe(III)	Violirik asit-Cu II	0,18	50-100	FAAS	Deniz suyu ve maden suyu, idrar, toprak ve fizyolojik çözelt	Saracoğlu ve ark, 2006
Fe, Mn, Co	Mg(OH) ₂	-	26	ICPMS	Açık okyanus suyu	Saito ve Schneider, 2006
Fe(III) ve dokuz element iyonu	Cu-II-9-fenil-3-floron	12,9	30	FAAS ICPMS	Su, sediment	Aydın ve Soylak, 2007
Cr(III), FeIII, Pb(II), Zn(II)	POHBAT taşıyıcı element yok	0,7	10	FAAS	Çevresel örnek	Duran ve ark, 2009
Fe ve yirmialtı element	InPO ₄	0,20	10-30	ICP-AES	Ticari tuz	Kogaya ve ark, 2009

Çizelge 5.1 devam

Analitler	Kolektör	Fe için Tespit sınırı, μgL^{-1}	DF*	Analitik Aygıt	Örnek	Kaynak
Fe(III) , Pb, Cu(II)	Cu-II- salisildoksim , Ni-II- salisildoksim	1,6	20	FAAS	Su örnekleri	Tokaloğlu ve Yıldız, 2009
Pb,Co, Cu,Cd, Fe , Ni	Zr(OH) ₄	1,53	25	FAAS	Doğal su, çay, kahve, tütün ve balık örnekleri	Çıtak ve ark, 2009
Fe	Mg(OH) ₂	0,005	10	ICP-MS	Açık okyanus suyu	Grotti ve ark, 2009
Cd(II), Cr(III) CoII, Cu(II), Fe(III) , Pb(II), Mn(II)	CTAB taşıyıcı element yok	2,1	10	FAAS	Doğal su ve toprak örnekleri	Saracoğlu ve Soylak, 2010
Co, Pb, Cu, Fe ve Zn	Ni(II)-2- nitroso-1- naftol-4- sülfonik asit	1,38	25	FAAS	Çevresel örnek	Uluözlü ve ark, 2010
Pb(II), Fe III , CoII ,Cr(III), Zn	Cu-BPHA	2,3	150	FAAS	Doğal su, saç, idrar, toprak, sediment ve karın zarı sıvısı	Saçmacı ve Kartal, 2010
Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mn(II), FeIII , Pb(II),	Tm(OH) _x (Tulyum hidroksit)	0,50	120	FAAS	Besin ve çevresel örnekler	Soylak ve Aydın, 2011
FeIII , Cr(III), Co(II), Pb(II), Zn(II)	Cu(II)- BPHA	0,67	100	FAAS	Besin örnekleri	Tokaloğlu ve Ayhanöz, 2011
Cu(II), Pb(II), Zn(II), FeIII , Cr(III)	BCP (taşıyıcı element yok)	0,91	25	FAAS	Su ve besin örnekleri	Mendil ve ark, 2015
Fe	Mg(OH)₂	10	10	UV-VIS Spek.	Musluk suyu, maden suyu, Rennie antiasit tableti	Bu tezdeki çalışma

* Deriştirme faktörü

** Verilmemiş

KAYNAKLAR

- Anonim**, (2016). <http://Kt.ilacprospektusu.com/ilac/828-rennie-cigneme-tableti-kt>
Erişim Tarihi:02.06.2016.
- AOAC**, (1990). *Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists*, Iron of Water, Colorimetric Method, p323
- Atanassova D., Stefanova V., Russeva E.**, (1998), Co-precipitative pre concentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water. *Talanta* 47 1237–1243
- Aydın A. F. ve Soylak M.**, (2007) A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. *Talanta* 73, 134-141
- Bode, H.** (1991). *Fresenius J Anal Chem* (1991) 339: 898.
- Citak Demirhan, Tuzen Mustafa, Soylak Mustafa, (2009)**. Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination, *Food and Chemical Toxicology* 47 2302–2307.
- Duran C., Bulut V. N., Gundogdu A., Ozdes D., Yildirim N., Soylak M., Senturk H. B., Elci L.**, (2009). Carrier element-free coprecipitation with 3-phenyl-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one (POHBAT) for separation/preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials Volume: 167, Issue: 1-3, Pages: 294-299*.
- Elci L, Saracoglu S**, (1998). Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate, *Talanta*, 46, 6, 1305-1310
- Elçi L., Soylak M. and Özcan B.**, (2003). Coprecipitation of Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II) and Co(II) in Wastewater, Sediment, and Metallic Zinc Samples with HMDTC–HMA for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Analytical Letter*, Vol. 36, No. 5, pp. 987–999,
- Elçi L., Şahin U., Öztaş S.**, (1997). Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation, *Talanta* 44 1017-1023
- Elçi, L., Saraçoğlu S.**, (1998). Applying magnesium hydroxide coprecipitation method for trace analysis to dialysis concentrate, *Talanta* 46, 1305-1310
- Gündüz T.**, (2008), *Çevre Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, Sf 135-138).
- Grotti M., Francesco Soggia S. F., Ardini F. and Frache R.**, (2009), *J. Anal. At. Spectrom.*, 24, pp522-527
- Inagaki K., ve Narukava T.**, (2007), Determination of cadmium in grains by isotope dilution ICP-MS and coprecipitation using sample constituents as carrier precipitants. *Anal. Bioanal Chem.*, 389: 691-696
- Kagaya S., M. Saiki · Z. A. Malek · Y. Araki ·K. Hasegawa.**, (2001). Coprecipitation with lanthanum phosphate as a technique for separation and preconcentration of iron(III) and lead. *Fresenius J Anal Chem*, Vol 371, pp 391–393.
- Kagaya S., Araki Y., Hirai N., Hasegawa K.**, (2005). Coprecipitation with yttrium phosphate as a separation technique for iron(III), lead, and bismuth from cobalt, nickel, and copper matrices, *Talanta* 67, pp 90–97

- Kagaya Shigehiro, Mizuno Toshiyuki, Tohda Koji**, (2009). Inductively Coupled plasma atomic emission spectrometric determination of 27 trace elements in table salts after coprecipitation with indium phosphate, *Talanta* 79, 512–516.
- Kitson, R.E.**, (1950). Simultaneous Spectrophotometric Determination of Cobalt, Copper and Iron, *Analytical Chemistry*, vol 22, 5, p 664.
- Lurie, J.** (1975). *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR publishers, 325, Moscow.
- Mendil D., Karatas M., Tuzen M.**, (2015). Separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples. *Food Chem.* Jun 15; 177: 320-4.
- Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, J.**, (1982). *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, pp 39-56, Ellis Horwood Chichester.
- Okochi H. ve Sudo E.**, (1973). Separation of micro quantities of bismuth and iron in lead by EDTA masking-coprecipitation method, *Bunseki Kagaku* Vol. 22 No 4 P 431-437NKI
- Sacmacı S. ve Kartal S.**, (2010). Determination of some trace metal ions in Various samples by FAAS after separation/preconcentration by copper(II)-BPHA coprecipitation method, Original paper, *Microchim Acta* 170:75–82
- Saito M. A. and Schneider D. L.**, (2006). Examination of precipitation and improvements in precision using Mg(OH)₂ preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater, *Analytica Chimica Acta* 565, pp 222-233
- Saracoğlu Sibel, M. Soylak M., Peker D.S., L. Elci L., Santos W.N.L., Lemose V.A., Ferreira S.L.C.**, (2006). A preconcentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 575, 133–137
- Saracoglu S., Soylak M.**, (2010). Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method collector CTAB for separation and pre-concentration of some metal ions in natural water and soil samples, *Food and Chemical Toxicology* 48, 1328–1333.
- Skoog, West, Holler**, (1999). *Analitik Kimya* 1. Cilt, 7. Baskının Çevirisi, Sf 89-90, Çeviri Editörleri: E. Kılıç, .F Köseoğlu, Bilim Yayıncılık.
- Soylak M., Saracoglu S., Divrikli Ü., Elçi L.**, (2005). Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples, *Talanta* 66, pp 1098–1102
- Soylak M., Erdoğan N.D.**, (2006). Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations *Journal of Hazardous Materials* B137, pp 1035–1041
- Soylak M., Onal G.**, (2005). Determination of trace metals by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with europium hydroxide, *Journal of Hazardous Materials* B137, 1130–1134.
- Soylak M., Aydın A.**, (2011). Determination of some heavy metals food and environmental samples 3 by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation, *Food and Chemical Toxicology*, 49 (6): 1242-8

- Tokaloglu S., Ayhanoz H.,** (2011). Use of Cu(II) and Fe(III) N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine coprecipitants for preconcentration of some trace metal ions in food samples, 2011 *Food Chemistry* 127, 359–363 Analytical Methods.
- Tokalogoğlu S. & Yıldız S.,** (2009). A comparative study on the preconcentration of some metal ions in water samples with Cu(II) and Ni(II) salicylaldehyde coprecipitants, 2009 *Microchim Acta* 165:129–133
- Tsai W-H., Huang T-C., Chen H-H., Huang J-J.,** (2010). Determination of tetracyclines in surface water and milk by magnesium hydroxide coprecipitation method. *Journal of Chromatography A*, 1217, 415-418
- Uluozlú D. Ö., Tuzen M., Mendil D., Soylak M.,** (2010). Coprecipitation of trace elements with Ni(II)-2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 176, 1032–1037
- Umashankar V., Radhamani R., Ramadoss K., Murty. D.S.R.,** (2002). Simultaneous separation and preconcentration of trace elements in water samples by coprecipitation on manganese dioxide using D-glucose as reductant for $KMnO_4$, *Talanta* 57, 1029–1038
- Uyan C.,** (2006). *Ayrırma ve Zenginleştirme Yöntemleri* Yayınlanmamış Ders Notları, Sf 53-58
- Wu J., Boyle E. A.,** (1998). Determination of iron in seawater by high-resolution isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after $Mg(OH)_2$ coprecipitation, *Analytica Chimica Acta* 367, 183-191
- Yılmaz B.,** (2016), *Fizyoloji Ders Kitabı*. (<http://DemirinİnsanOrganizmasıİçinÖnemi-yaklasansaat>) Erişim Tarihi:15.09.2016.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Ahmet Tursun
Doğum Yeri ve Tarihi Yıldızeli, 10.10.1978
Medeni Hali Evli
Yabancı Dil İngilizce
İletişim Adresi Mimar Sinan Mh., Şehit Oğuz Erduran Sk., Bina No: 11, D: 5,
Sivas / Tel (gsm) : 0549 521 1158
E-posta Adresi ahmetursun@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Sivas Lisesi, 1996
Lisans Karadeniz Teknik Üniversitesi, 2000
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2017

İş Tecrübesi

Apsa mermer yönetim

Yayınlar

Ulusal
Uluslararası

Kongreler ve Bildiriler

Ulusal
Uluslararası

Ödüller, Teşvikler ve Üyelikler