T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI SU, TOPRAK VE BİTKİ NUMUNELERİNDE KONDÜKTOMETRİK-POTANSİYOMETRİK HİBRİT DEDEKTÖR SİSTEMİ İLE KROMATOGRAFİK EŞ ZAMANLI ANYON VE KATYON ANALİZLERİ

DOKTORA TEZİ

ELİF APAYDIN
162111001

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Murat YOLCU

Temmuz 2021

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI SU, TOPRAK VE BİTKİ NUMUNELERİNDE KONDÜKTOMETRİK-POTANSİYOMETRİK HİBRİT DEDEKTÖR SİSTEMİ İLE KROMATOGRAFİK EŞ ZAMANLI ANYON VE KATYON ANALİZLERİ

DOKTORA TEZİ

ELİF APAYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya

Bu tez 10 / 06 /2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. **Aysun TÜRKMEN** **Jüri Başkanı**	**Prof. Dr.** **Elif Neyran SOYLU** **Üye**	**Doç. Dr.** **Murat YOLCU** **Üye**
Doç. Dr. **Derya BAL ALTUNTAŞ** **Üye**		**Doç. Dr.** **Fatih ÇOLDUR** **Üye**

Doç. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Elif APAYDIN

25/05/2021

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimde tanıştığım, tüm öğrencileri ile empati yaparak diyalog kuran, lisansüstü eğitimimin her aşamasında, bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Murat YOLCU'ya sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Akademik deneyimlerini, manevi desteğini ve zamanını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zuhal YOLCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim yaşamım boyunca üzerimde emeği olan tüm değerli öğretmenlerime, hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. GRÜMLAB çalışma arkadaşlarıma ve aynı zamanda tez dönem arkadaşım sevgili Öğr. Gör. Nurşen DERE'ye çok teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen sevgili eşim Ahmet APAYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çok değerli evlatlarım; Ertuğrul, Neslişah ve Umut Salih'e bana kattıkları azimden dolayı çok teşekkür ederim.

Sevgili kayınvalidem Sahure APAYDIN ve sevgili kayınpederim Salih APAYDIN'a hoşgörülerinden ötürü çok teşekkür ederim. Çocuklarımın bakımında yardımcımız sevgili Nazlı DEMİRAL'a bu süreçte bana göstermiş olduğu anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Benim hayattaki duruşumun mimarı sevgili babam Faruk EREN'e sonsuz şükran ve minnet borçluyum. Her anım için değerli babam ve annem Kıymet EREN'e sonsuz teşekkür ederim. Sevgili kardeşim Mustafa EREN'e teşekkür ederim. Bu tez çalışmamı çok sevgili, duyarlı babacığıma ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR I
İÇİNDEKİLER II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ V
ŞEKİLLER LİSTESİ VII
TABLOLAR LİSTESİ XII
ÖZET XIII
SUMMARY XIV
BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1. Elektroanalitik Metotlar 3
2.2. Potansiyometri 4
2.3. Potansiyometrik Tayin İlkesi 6
2.4. Referans Elektrot 8
2.4.1. Gümüş/Gümüş Klorür Referans Elektrot 8
2.4.2. Kalomel Referans Elektrot 9
2.5. pH Ölçümlerinde Kullanılan Elektrot Çeşitleri 10
2.5.1. Hidrojen Elektrot 10
2.5.2. Antimon Elektrot 11
2.5.3. Cam Elektrot 11
2.5.4. Kinhidron Elektrot 12
2.5.5. Kinhidron Elektrotun Çalışma Prensibi 13
2.6. İyon Seçici Elektrotların Kullanım Alanları 14
2.7. İyon Seçici Elektrotların Karakteristik Özellikleri 15
2.7.1. Seçicilik 15
2.7.1.1. Karışık Çözelti Metotları 15
2.7.1.2. Ayrı Çözelti Metotları 16
2.7.2. Cevap Zamanı 17

2.7.3. Tayin Limiti 17
2.7.4. Tekrarlanabilirlik 18
2.8. İyon Kromatografi 18
2.8.1. Kromatografi 18
2.8.2. Kromatografinin Temel Prensipleri 20
2.8.3. İyon Değişim Kromatografisi 23
2.8.4. İyon Değişim Dengeleri ve Temel Prensibi 24
2.8.5. İyon Değişiminde Dolgu Tipleri 26
2.9. Thermo-Dionex ICS 5000 İyon Kromatografi Sistemi 26
2.10. Tayin Edilen Anyon ve Katyonlar Hakkında Genel Bilgiler 31
2.10.1. Florür 31
2.10.2. Klorür 31
2.10.3. Nitrat ve Nitrit 32
2.10.4. Sülfat 32
2.10.5. Fosfat 32
2.10.6. Bromür ve Bromat 33
2.10.7. Oksalik Asit 33
2.10.8. Fumarik Asit 34
2.10.9. Lityum 34
2.10.10. Sodyum 35
2.10.11. Amonyum 35
2.10.12. Potasyum 35
2.10.13. Magnezyum 35
2.10.14. Kalsiyum 35
2.11. Literatür Araştırması 36
BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM 40
3.1. Materyal 40
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 40
3.1.2. Kullanılan Cihazlar 40
3.2. Yöntem 42
3.2.1. Çözeltiler 42
3.2.1.1. Anyon ve Katyonlar İçin Hareketli Faz Çözeltilerinin Hazırlanışı 42

3.2.1.2. Standart Anyon Çözeltilerin Hazırlanışı 42
3.2.1.3. Standart Katyon Çözeltilerin Hazırlanışı 43
3.2.1.4. Numune Çözeltilerinin Hazırlanışı 44
3.3. Çalışma Yöntemleri 44
3.3.1. pH Duyarlı Dedektör Hücre Tasarımı 44
3.3.2. Kondüktometrik ve Potansiyometrik Dedektör Sisteminin Entegrasyonu 46
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI 49
4.1. İyon Kromatografik Analiz Sonuçları 49
4.1.1. Anyon Analizleri 49
4.1.2. Katyon Analizleri 67
4.2. İstatistiksel Analiz 82
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ 83
KAYNAKLAR 88
ÖZGEÇMİŞ 96

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ag: Gümüş

AgCl: Gümüş klorür

°C: santigrat derece

HCl: Hidroklorik asit

KCl: Potasyum klorür

µmol/L: mikromol/litre, 1 litre çözeltide çözünen maddenin mikromol miktarı

mV: milivolt

M veya mol/L: Molar derişim, 1 litre çözeltide çözünen maddenin mol miktarı

mM: milimolar

mg/L: miligram/litre, 1 litre çözeltide çözünen maddenin milligram miktarı

mg/g: miligram/gram, 1 gram çözeltide çözünen maddenin milligram miktarı

mg/kg: miligram/kilogram, 1 kilogram çözeltide çözünen maddenin milligram miktarı

ppm: milyonda bir birimi ifade eder

R^2: Determinasyon katsayısı

t_R: Alıkonma zamanı

E: İndikatör elektrot potansiyeli

E°: Standart elektrot potansiyeli

R: Gaz sabiti, 8,314 J/mol . Kelvin

T: Sıcaklık, Kelvin, (0°, 273,15 K)

F: Faraday Sabiti (96486 J/volt)

AD: Anyon dedektör

CD: Katyon dedektör

CDD: İletkenlik dedektörü

ECD: Elektrokimyasal dedektör

ELD: Evaporatif ışık dağıtıcı dedektör

FLD: Floresans dedektörü

GC: Gaz kromatografisi

IC: İyon kromatografisi

ISE: İyon seçici elektrot

LC: Sıvı kromatografisi

LOD: Tayin limiti (S/N=3)

MS: Kütle dedektörü

P-DAD: Fotodiyot array dedektörü

PVC: polivinil klorür

RID: Refraktif indeks dedektörü

SHE: Standart hidrojen elektrotu

SFC: Süperkritik akışkanlı kromatografisi

UV-Vis: Ultraviyole-görünür bölge

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi 5
Şekil 2.2. Potansiyometrik sistem 6
Şekil 2.3. Gümüş/gümüş klorür elektrodun genel yapısı(a), Ticari bir gümüş/gümüş klorür elektrot (b) 9
Şekil 2.4. Doygun kalomel elektrotun genel yapısı (a), Ticari kalomel elektrot (b) 10
Şekil 2.5. Hidrojen elektrot 11
Şekil 2.6. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot 12
Şekil 2.7. IUPAC'a göre cevap zamanı 17
Şekil 2.8. IUPAC'a göre tayin limiti 18
Şekil 2.9. Küçük molekül ağırlıklı maddeler için kromatografik yöntem seçimi 22
Şekil 2.10. Büyük molekül ağırlıklı maddeler için kromatografik yöntem seçimi .. 22
Şekil 2.11. İyon kromatografinin genel akış şeması 23
Şekil 2.12. Anyon suprasörde meydana gelen iyon değişimi 27
Şekil 2.13. Anyon supresörün iyonik iletkenliğe etkisi 28
Şekil 2.14. Bir supresörün iç katmanları 29
Şekil 2.15. Katyon suprasörde meydana gelen iyon değişimi 29
Şekil 2.16. Katyon supresörün iyonik iletkenliğe etkisi 30
Şekil 2.17. İletkenlik dedektörü (1: siyah modül) ve Supresör (2 beyaz modül) 30
Şekil 2.18. Oksalik asitin açık molekül yapısı 34
Şekil 2.19. Fumarik asitin açık molekül yapısı 34
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan çok kanallı potansiyometrik sistem 40
Şekil 3.2. Thermo Dionex ICS 5000 İyon Kromatografi Analiz Sistemi 41
Şekil 3.3. pH duyarlı dedektör hücre içi materyal hazırlanışı 45
Şekil 3.4. Plakaların sıkıştırılma işlemi 45
Şekil 3.5. Potansiyometrik hücre (pH dedektörü) 46
Şekil 3.6. Kondüktömetrik ve potansiyometrik entegre dedektör sistemi 47

Şekil 4.1. Standart anyon karışımı (karışım 2) için elde edilen kondüktometrik iyon kromatogramı 50
Şekil 4.2. Standart anyon karışımı (karışım 2) için elde edilen potansiyometrik iyon kromatogramı 50
Şekil 4.3. Standart anyon karışımı içerisinde yer alan iyonlara ait kondüktometrik kalibrasyon grafikleri 51
Şekil 4.3. (Devamı) 52
Şekil 4.4. Standart anyon karışımı içerisinde yer alan iyonlara ait potansiyometrik kalibrasyon grafikleri 53
Şekil 4.4. (devamı) 54
Şekil 4.5. Çeşme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 55
Şekil 4.6. Çeşme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 55
Şekil 4.7. İçme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 56
Şekil 4.8. İçme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 56
Şekil 4.9. Atık su numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 57
Şekil 4.10. Atık su numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 57
Şekil 4.11. Nehir suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 58
Şekil 4.12. Nehir suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 58
Şekil 4.13. Merevcen bitki numunesine anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 59
Şekil 4.14. Merevcen bitki numunesine anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 59
Şekil 4.15. Fındık filizi bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 60

Şekil 4.16. Fındık filizi bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 60
Şekil 4.17. Sakarca bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 61
Şekil 4.18. Sakarca bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 61
Şekil 4.19. Isırgan bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 62
Şekil 4.20. Isırgan bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 62
Şekil 4.21. Doğal toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 63
Şekil 4.22. Doğal toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 63
Şekil 4.23. Gübreli toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 64
Şekil 4.24. Gübreli toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 64
Şekil 4.25. Standart katyon karışımı (karışım 1) için elde edilen iyon kromatogramı (kondüktometrik) 67
Şekil 4.26. Standart katyon karışımı (karışım 1) için elde edilen iyon kromatogramı (potansiyometrik) 67
Şekil 4.27. Standart anyon karışımı içerisinde yer alan iyonların kondüktometrik kalibrasyon grafikleri 68
Şekil 4.28. Standart katyon karışımında yer alan iyonların potansiyometrik kalibrasyon grafikleri 69
Şekil 4.29. Çeşme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 70
Şekil 4.30. Çeşme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 70
Şekil 4.31. İçme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 71

Şekil 4.32. İçme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 71
Şekil 4.33. Atık su numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 72
Şekil 4.34. Atık su numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 72
Şekil 4.35. Nehir suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 73
Şekil 4.36. Nehir suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 73
Şekil 4.37. Merevcen bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 74
Şekil 4.38. Merevcen bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 74
Şekil 4.39. Fındık filizi bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 75
Şekil 4.40. Fındık filizi bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 75
Şekil 4.41. Sakarca bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 76
Şekil 4.42. Sakarca bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 76
Şekil 4.43. Isırgan bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 77
Şekil 4.44. Isırgan bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 77
Şekil 4.45. Doğal toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 78
Şekil 4.46. Doğal toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 78
Şekil 4.47. Gübreli toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik) 79

Şekil 4.48. Gübreli toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik) 79

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. İyon seçici eletrotların kullanım alanları 14
Tablo 2.2. Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması 19
Tablo 3.1. Optimize edilen iyon kromatografik parametreler 42
Tablo 3.2. Standart karışım içindeki anyon türlerin ppm olarak derişim değerleri .. 43
Tablo 3.3. Standart karışım içindeki katyon türlerin ppm olarak derişim değerleri 43
Tablo 3.4. Anyonların alıkonma zamanı (t_R), determinasyon katsayısı (R^2) ve LOD değerleri 47
Tablo 3.5. Katyonların alıkonma zamanı (tR), determinasyon katsayısı (R2) ve LOD değerleri 48
Tablo 4.1. Gerçek numunelerin anyon içerikleri için IC-kondüktometrik dedeksiyon sonuçları 65
Tablo 4.2. Gerçek numunelerin anyon içerikleri için IC-potansiyometrik dedeksiyon sonuçları 66
Tablo 4.3. Gerçek numunelerin katyon içerikleri için IC-kondüktometrik dedeksiyon sonuçları 80
Tablo 4.4. Gerçek numunelerin katyon içerikleri için IC-potansiyometrik dedeksiyon sonuçları 81
Tablo 4.5. Gerçek numunelerin anyon içerikleri için çift taraflı *t*-testi sonuçları 82
Tablo 4.6. Gerçek numunelerin katyon içerikleri için çift taraflı *t*-testi sonuçları ... 82

BAZI SU, TOPRAK VE BİTKİ NUMUNELERİNDE KONDÜKTOMETRİK-POTANSİYOMETRİK HİBRİT DEDEKTÖR SİSTEMİ İLE KROMATOGRAFİK EŞ ZAMANLI ANYON VE KATYON ANALİZLERİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında; kompozit pH duyarlı sensör temelinde potansiyometrik akış hücrelerinin; dual iyon kromatografi sisteminde iletkenlik dedektörleri yanına eş zamanlı dedektörler olarak kombine edilmesi ile hibrit bir tayin sistemi tasarlanmıştır. Optimum kromatografik parametreler (elüent bileşimi, akış hızı, kolon, sıcaklık, süre, akış hücresi v.b.) ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Anyon ve katyon ayırım sistemlerinde elüent olarak sırasıyla 1,0 mL/dk akış hızında 1,0 mM Na_2CO_3 çözeltisi ve 0,5 mL/dk akış hızında 20 mM metansülfonik asit çözeltisi kullanılmıştır. Belirlenen anyonlar (florür, bromat, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat, sülfat, oksalat, fumarat) ve katyonların (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum) doğru, hızlı, tekrarlanabilir ve ekonomik tayinleri için eş zamanlı kondüktometrik-potansiyometrik hibrit analiz metotu geliştirilmiştir. Bu metot ile bazı su, bitki ve toprak numunelerinde gerçek numune analizleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirilmesi amacıyla çift taraflı t-testleri uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: İyon kromatografi, potansiyometri, pH dedeksiyonu, kondüktometri, kimyasal sensör

SIMULTANEOUS ION CHROMATOGRAPHIC ANALYSES OF ANION AND CATION IN SOME WATER, SOIL AND PLANT SAMPLES BY CONDUCTOMETRIC-POTENTIOMETRIC HYBRID DETECTOR SYSTEM

SUMMARY

In this thesis; a hybrid detection system was designed by potentiometric flow cells based on composite pH sensitive sensor combining with conductivity detectors as well as simultaneous detectors in the dual ion chromatography system. Optimum chromatographic parameters (eluent composition, flow rate, column, temperature, time, flow cell etc.) have been studied in detail. 1.0 mM Na_2CO_3 solution at 1.0 mL/min flow rate and 20 mM methanesulfonic acid solution at 0.5 mL/min flow rate were used as the eluents in the anion and cation separation systems, respectively. Simultaneous conductometric-potentiometric hybrid analysis method has been developed for accurate, fast, reproducible and economical determinations of anions (fluoride, bromate, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate, sulfate, oxalate, fumarate) and cations (lithium, sodium, ammonium, potassium, magnesium and calcium). Real sample analyzes have been successfully performed in some water, plant and soil samples by this methode. The paired t-tests were performed for the statistical treatment of optained data.

Keywords: Ion chromatography, potentiometry, pH detection, conductometry, chemical sensor

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İyon kromatografi (IC); çeşitli inorganik, organik anyonların ve katyonların basit, seçici ve hızlı şekilde belirlenmesini sağlayan analitik yöntem olarak bilimsel çalışmalarda güçlenerek yer almaktadır [1-4]. Çoğu iyon kromatografi sistemi için birincil dedeksiyon yöntemi iletkenlik olmasına rağmen, iletkenlik dedeksiyon yönteminin yüksek sıcaklık katsayıları ve sınırlı algılama yetenekleri, doğrudan veya dolaylı spektrofotometrik ve elektrokimyasal algılama arayışlarına yol açmıştır [5]. Kazandırılan yeni dedektör sistemlerinin iyon kromatografi ile çalışır biçimde uygulanabilir oluşu, alternatif dedeksiyon tekniklerinin oluşmasını ve bu tür tayinlerin yapılabilirliğini arttırmaktadır [6-10]. Bu nedenle son yıllarda literatürde potansiyometrik yöntemler üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Potansiyometrik yöntemler sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin tayinlerinde iyon-seçici elektrotların (ISE) kullanımıyla yaygın olarak uygulanmaktadır [11-21]. ISE'lar günümüzde rutin olarak kullanılan analitik araçlardır ve klinik teşhis, proses akışı, çevresel analizler gibi çok önemli uygulamalarda çok hızlı cevap verebilmektedir [22]. Bunun yanısıra çok çeşitli potansiyometrik elektrot türleri, iyon kromatografide dedektör olarak geniş uygulama alanı bulmuştur [23]. Bu tip potansiyometrik dedektörlerin önemli bir avantajı, diğer dedektörlerle tek aşamada tayin edilemeyen anyon ve katyonların tayininin çok kısa sürede gerçekleştirilebilmesidir. Bu tip örnekler arasında basit metalik elektrotlar, ikinci türden gümüş elektrotlar ve çeşitli iyon seçici membran elektrotlar geniş yer alır. Bir çalışmada yer alan verilere göre bromür [24] ve amonyum iyonlarının [25] belirlenmesinde, potansiyometrik dedeksiyon yoluyla elde edilebilen saptama sınırları, diğer herhangi bir iyon kromatografik dedeksiyon yöntemiyle mümkün olandan daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada; bir grafit/kinhidron kompozit elektrot temelinde akış potansiyometrisi için literatürde de yer alan bir pH duyarlı sensörün dedektör hücresinin tasarlanması, iyon kromatografi sisteminde iletkenlik dedektörleri yanına eş zamanlı olarak entegre edilmesi, bu sayede geliştirilen hibrit metot ile tek enjeksiyonla hem kondüktometrik hem de potansiyometrik anyon-katyon dedeksiyonlarının eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesi, kimyasal, çözücü, kolon ömrü, iş gücü, zaman vb önemli parametrelerde tasarruf sağlanması, ve geliştirilen metot ile doğru, hızlı, güvenilir, tekrarlanabilir ve ekonomik anyon-katyon analizlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Elektroanalitik Metotlar

Elektroanalitik yöntemler, analitik kimyada spektroskopik yöntemlerden sonra en çok kullanılan ikinci teknik olarak yer almaktadır. Bu analiz tipi; elektriksel büyüklükler (elektrot potansiyeli, akım, iletkenlik vs.) ile bir çözelti içindeki analiz edilecek maddenin miktarını bulma ilişkisine dayanır [26]. IUPAC'a göre elektroanalitik yöntemler 4 gruba ayrılmaktadır [27]:

1. Potansiyometri ve ilgili teknikler (Elektrot Reaksiyonlarını İçeren ve Sabit Uyarma Sinyallerini Kullanan Teknikler)

Potansiyometri,
Diferansiyel potansiyometri,
Potansiyometrik titrasyon,
Diferansiyel potansiyometrik titrasyon,
Kronopotansiyometri (kontrollü akım ölçümleri ve diğerleri)

2. Amperometri ve ilgili teknikler (Elektrot Reaksiyonlarını İçeren ve Sabit Uyarma Sinyallerini Kullanan Teknikler)

Amperometri
Amperometrik titrasyon
Kronokulometri
Elektrogravimetri
Kronoamperometri
Elektrografi
Kontrollü potansiyel koulometri
Kontrollü potansiyel elektrogravimetri

3. Voltametri ve ilgili teknikler (Elektrot Reaksiyonlarını ve Büyük Genlikte Değişken Uyarma Sinyallerini İçeren Teknikler)

Doğrusal tarama voltametrisi, sabit elektrot voltametrisi veya doğrusal potansiyel taramalı kronoamperometri

Hidrodinamik voltametri

Polarografi

Tat polarografisi

Tek damla süpürme polarografi

Tringüler dalga voltametrisi

Siklik voltametri, siklik tringular dalga voltametrisi

Normal nabız polarografisi

Çift potansiyel adımlı kronoamperometri

Diferansiyel nabız polarografisi

AC-polarografi

Kare dalga polarografi

Alternatif voltaj kronopotansiyometrisi

4. Empedans veya iletkenlik ve ilgili ölçümler (Elektriksel Çift Katmanlı ve Elektrotlu Reaksiyonlarda Yapılması Gereken Teknikler)

İletkenlik ölçümü

İletkenlik titrasyonu

Yüksek frekanslı iletkenlik ölçümü

Yüksek frekanslı iletkenlik titrasyonu

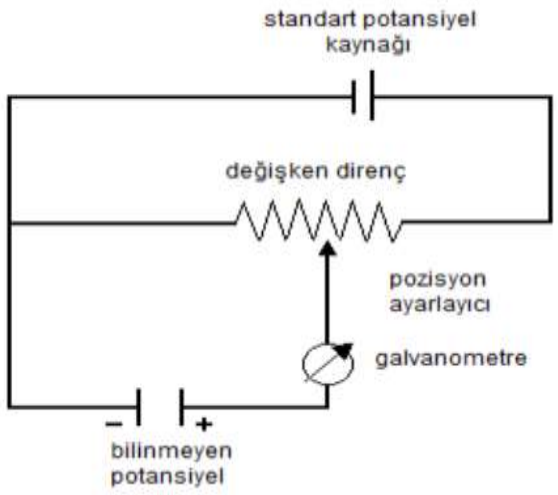
Dielektrometri

Dielektrik titrasyon.

2.2. Potansiyometri

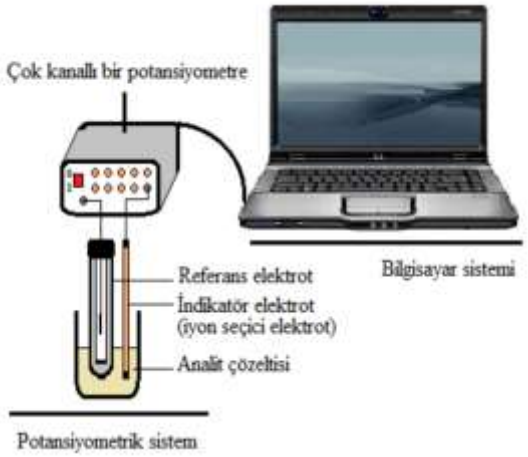
Potansiyometri; iki elektrodun daldırıldığı çözelti bileşenlerinin potansiyellerine bağlıdır. Potansiyometri 19. yüzyıla dayanan analitik bir yöntemdir. 1970'li yıllarda başlayan iyon seçici elektrot sistemlerinin yer aldığı potansiyometrik teknikler; hassas ve süreklilik gösterdiğinden endüstriyel ve çevre analizleri gibi birçok alanda

kullanılmaktadır [28]. 1906 yılında Cremer deneyinde; pH değişimine camın verdiği cevap fonksiyonunu tanımlayarak potansiyometrik sensör örneği ortaya koymuştur [29]. İyon seçici elektrotlarla ilgili devam eden çalışmaların bir sonraki basamağı kabul edilen çalışma; bazı antibiyotiklerin anyon gruplarının belirli katyonlara seçici bağlanması şeklindedir [30-32]. 1997 yılında, Sokalski ve arkadaşlarınca yapılan bir çalışmada; Pb^{2+} duyarlı elektrot geliştirilmiştir [33] ve bu çalışmadan itibaren dedeksiyonu daha duyarlı iyon seçici elektrotlar ve buna bağlı olan potansiyometrik çalışmalar artmıştır [34-36]. Potansiyometri; akımın çok az geçtiği ya da hiç geçmediği sistemlerde; indikatör elektrodun referans elektroda karşı gösterdiği, ortamdaki iyonların varlığına ve miktarlarına bağlı olarak değişen potansiyel farkın ölçüldüğü elektrokimyasal bir tayin yöntemidir.



Şekil 2.1. Potansiyometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi

Şekil 2.1.'de bir potansiyometrenin çalışmasını ifade eden elektriksel şema gösterilmektedir. Sistemde değişken direnç ayarlanarak, standart potansiyelin bilinen bölümü bilinmeyen potansiyele karşı işaretlenir ve iki potansiyel birbirine eşit olduğu anda galvanometreden akım geçmez ki böylece bilinmeyen potansiyelin voltaj değeri, değişken direncin pozisyonundan okunabilir [37].



Şekil 2.2. Potansiyometrik sistem

Şekil 2.2.'de görüldüğü üzere bir potansiyometrik sistem; bir test hücresi (analit çözeltisi), bir indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve bir referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bu sistemin tamamına "potansiyometrik hücre elemanları" denmektedir.

2.3. Potansiyometrik Tayin İlkesi

İyon seçici elektrotlar, analit çözeltisini elektrotun iç kısmından ayıran ve seçici-geçirgen iyon iletken maddesi içeren membran özellikli sistemlerdir. Elektronlar, iyonlar veya test edilecek iyonun yüklü ya da nötral kompleksleri; membranın iç kısımlarına doğru, iç standart çözeltinin içeriğiyle orantılı olarak taşınırlar. Oluşan faz sınır potansiyeli, standart referans yarı hücresi ile membran elektrot yarı hücresi birleştirilerek ölçülür.

Elektrot potansiyeli ile çözelti derişimi arasındaki ilişki aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$aA + bB + ...+ ne^- \leftrightarrow cC + dD +\ldots \quad (2.1)$$

tersinir yarı reaksiyonu göz önüne alındığında, bir elektrodun potansiyel farkı (E), Nernst Eşitliğiyle ifade edilmektedir:

$$E = E° - \frac{RT}{nF} ln \frac{[C]^c \quad [D]^d \ldots}{[A]^a \quad [B]^b \ldots} \quad (2.2)$$

E: İndikatör elektrot potansiyeli

$E°$: Standart elektrot potansiyeli

R: Gaz sabiti, 8,314 J/mol . Kelvin

T: Sıcaklık, Kelvin, (0°, 273,15 K)

F: Faraday Sabiti (96486 J/volt)

[A], [B], [C] ve [D]: Elektrotta hissedilen iyon aktiviteleri

a, b, c, d: yarı reaksiyondaki her bir türün mol sayısı

n: alınan-verilen elektron sayısı ya da aktif iyon yüküdür.

ai iyon aktivitesi olmak üzere, eşitlik tek bir iyon için yazılırsa denklem aşağıdaki gibi olur:

$$E = E° \pm \frac{RT}{nF} \ln ai \tag{2.3}$$

İyon aktivitesi a_1 'den a_2'ye değişir ise potansiyel değişim aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E = E° \pm \frac{RT}{nF} ln \frac{a_2}{a_1} \tag{2.4}$$

$$E = E° \pm \frac{2{,}303\ RT}{nF} log \frac{a_2}{a_1} \tag{2.5}$$

Denklem 2.5'de görüldüğü üzere, iyon aktivitesi ile elektrotun cevabı logaritmik olarak artar ve ölçümler 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilip, sabit değerler denklemde yerleştirildiğinde;

$$E = E° \pm \frac{0{,}0592}{n} log \frac{a_2}{a_1} \tag{2.6}$$

Elektrotun potansiyelindeki 59,2 mV değişim tek değerlikli iyonun aktivitesinin değişimi ile sonuçlanır. Çift değerlikli iyonun aktivitesinde benzer değişim olduğunda potansiyelde 29,6 mV değişim meydana gelir. İyon seçici elektrot, çözeltiyi oluşturan iyonların konsantrasyonunu değil, aktivitesini algılamaktadır. Aktivite terimi iyonun aktif konsantrasyonu için kullanılır. Zıt yüklü iyonlar arasındaki etkileşim sonucu

iyonun etkin konsantrasyonu azaldığından konsantrasyon ve aktivite arasında fark meydana gelir [38].

İyon-seçici bir elektrotun kullanıldığı potansiyemetrik ölçüm hücresi, şematize edilir ise aşağıdaki gibi gösterilebilir:
İç referans elektrot/İç referans çözelti//İyon-seçici membran//Test çözeltisi/Dış referans elektrot, veya;
İç referans elektrot (bakır tel) / Katı-hal kontakt // İyon-seçici membran // Test çözeltisi / Dış referans elektrot

2.4. Referans Elektrot

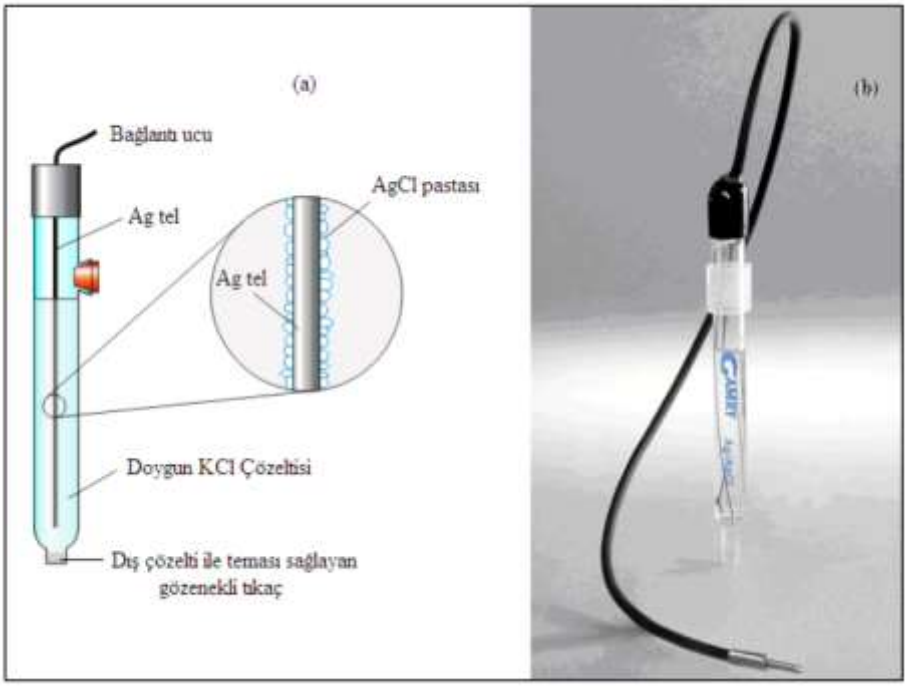
Bir hücrede kullanımı sırasında, potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlara "referans elektrotlar" denilebildiği gibi "standart elektrotlar" da denmektedir. Hücrenin yarısını oluşturur ve elektrot potansiyeli tam olarak bilinmektedir. Bu elektrotların potansiyeli, içinde bulunduğu çözeltideki iyonlardan etkilenmezken, sıcaklık değişimlerinden etkilendiği görülmüştür [39].

2.4.1. Gümüş/Gümüş Klorür Referans Elektrot

Genellikle bir gümüş veya platin tel üzerine elektrokaplama metoduyla gümüş klorür kaplanarak hazırlanır (Şekil 2.3.). Elektrot derişik KCl çözeltisi içinde, 25 °C'de 198 mV'luk bir potansiyel üretir. Eşitlik 2.7'de görüldüğü üzere elektrot potansiyelindeki değişim, çözeltinin klorür derişimine bağlıdır.

$$AgCl(k) + e^- \rightleftharpoons Ag_{(k)} + Cl^-$$

$$E = E°_{AgCl/Ag} - 0{,}059 \log [Cl^-] \qquad (2.7)$$



Şekil 2.3. Gümüş/gümüş klorür elektrodun genel yapısı(a), Ticari bir gümüş/gümüş klorür elektrot (b)

Elektrotta gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri sonucu oluşan potansiyel değişimlere karşı, potasyum klorür tampon olarak görevlidir. Kararlı yapısı, basit, ucuz ve kolay üretilebilir oluşu, yaygın olarak kullanılan referans elektrot oluşunu desteklemektedir. Ag/AgCl referans elektrotta, çözeltiyle temas içinde olan tuz köprüsü zaman zaman çözünmeyen gümüş kompleksleri ile tıkanabilmektedir. Bu durum, bu tip elektrodun en önemli dezavantajı olarak bilinmektedir [40].

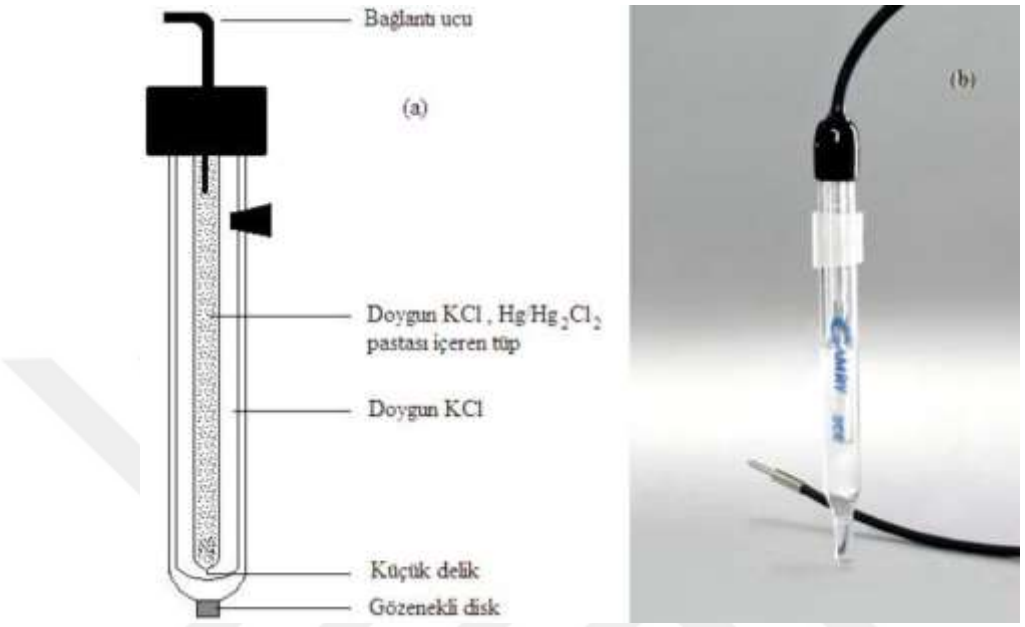
2.4.2. Kalomel Referans Elektrot

Kalomel elektrot standart hidrojen elektrotuna karşı, 25 °C sıcaklıkta, yaklaşık 244 mV potansiyel oluşturan bir civa/civaklorür yarı hücresidir. Elektrotta gerçekleşen reaksiyona göre potansiyel klor iyonu derişimine bağlıdır:

$Hg_2Cl_{2(k)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(s)} + 2CI^-$

$$E = E^0{}_{Hg_2\,Cl_2/\,Hg} - \frac{0{,}0592}{2} log[Cl^-]^2 \qquad (2.8)$$

Tepkimeye göre; elektrotta oluşan klorür ortamdaki civa ile tepkimeye girer ve klorür derişimi sabit kalır. Böylece potansiyel değişmez ve standart elektrot olarak kullanım nedeni açıklanmış olmaktadır [40].



Şekil 2.4. Doygun kalomel elektrotun genel yapısı (a), Ticari kalomel elektrot (b)

2.5. pH Ölçümlerinde Kullanılan Elektrot Çeşitleri

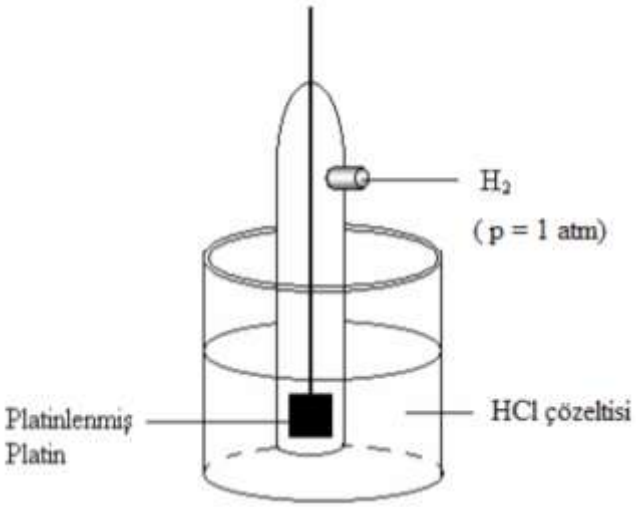
Potansiyometrik uygulamalarda pH ölçümü, uzun zaman önce çalışılmaya başlanmış ve geniş bir akademik alana sahiptir. pH ölçümlerinde metal eletrot ve membran elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.5.1. Hidrojen Elektrot

Bir referans elektrot ile standart bir hidrojen elektrot kullanılarak, hidrojen iyonlarının aktivitesinin potansiyometrik olarak ölçümü esasına dayanır [41]. Standart hidrojen elektrotu (SHE); HCl asit çözeltisine daldırılmış platin kaplı bir platin parçası üzerine 1 atm basınçlı saf hidrojen gazı gönderilerek elde edilir. Platin elektronların aktarılmasında rol alır, reaksiyona katılmaz. Elektrotta gerçekleşen potansiyelin yarı reaksiyonu şöyledir.

$2H^+(suda) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

Hidrojen elektrodun potansiyel değeri; sıcaklığa, çözeltinin hidrojen iyonu aktivitesine ve elektrot yüzeyindeki hidrojen basıncına bağlıdır.



Şekil 2.5. Hidrojen elektrot

Hidrojen elektrot, kalomel referans elektrot eşliğinde hidronyum iyonu aktifliğini dedekte edebilmektedir (Şekil 2.5.). Fakat bu yöntem pratikte elverişli değildir zira her ölçümde 1 atm basınçlı hidrojen gazı temini gerektirir [41-42].

2.5.2. Antimon Elektrot

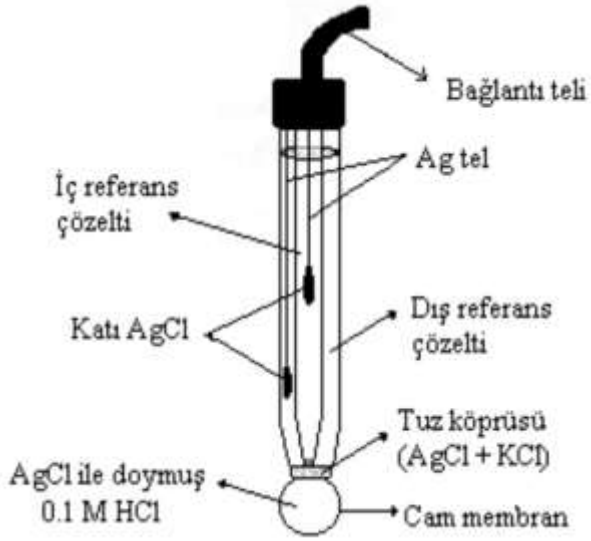
Bu elektrotun çalışma prensibinde; cilalı antimon çubuk test çözeltisine daldırılmaktadır ve referans elektroda göre potansiyel farkı pH ölçümü hakkında bilgi vermektedir. Elektrotun tekrarlanabilirliği cilalama derecesine göre değiştiği için rutin analizlerde kullanılamamaktadır [41].

2.5.3. Cam Elektrot

Bu elektrot; hidrojen iyonları geçişine seçici olarak izin veren, asitliği sabit bir referans çözeltisinden, analit çözeltisini ayıran bir cam membrandan oluşmaktadır. İç referans elektrotun içinde bulunduğu çözelti klorürlü tampon çözeltidir (genellikle pH değeri 7 olan KCl çözeltisi) ya da hidroklorik asit çözeltisidir. Cam membranın iç ve dış

yüzeyleri arasındaki olası pH farkı, potansiyel fark da oluşturmaktadır. Çözelti sıcaklığı 30 °C iken 1 birimlik pH farkının 30 mV potansiyel fark oluşturduğu kaydedilmiştir [41].

Çalışma prensibine göre; cam elektrot çözeltiye daldırıldığında dış yüzeyi hidratize olmaktadır ve çözeltideki hidrojen iyonları, cam yüzeyindeki sodyum iyonları ile yer değiştirerek yüzeyde hidrojen iyonlarınca zengin bir katman oluşmaktadır. Membranın iç yüzeyinde oluşan yük miktarı, dış yüzeyindeki hidrojen iyonlarıyla orantılıdır.



Şekil 2.6. Gümüş/gümüş klorür referans elektrotlu kombine cam elektrot

Laboratuvarda pH ölçümlerinde genellikle kombine pH cam elektrot kullanılmaktadır. Şekil 2.6.'da çalışma ve referans elektrodu bir arada bulunduran kombine pH cam elektrot verilmiştir.

2.5.4. Kinhidron Elektrot

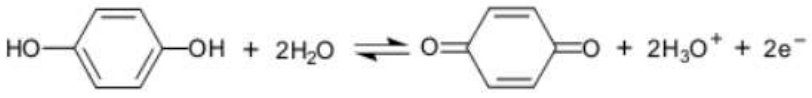
Kinhidron temelli pH elektrot ilk kez 1921 yılında E. Biilman tarafından tasarlanmış ve birçok çalışmada kullanılmıştır [43-46]. Kinhidron; kinon ve hidrokinon (1:1) karışımı bir komplekstir. Kinhidron suda çözündüğünde, pH değerine bağlı olarak yükseltgenme-indirgenme çifti oluşturur. Denge reaksiyonu pH değerine bağlı redoks potansiyeli oluşturur ve bu potansiyel platin elektrot ile ölçülebilir. Bu yöntemin çeşitli

dezavantajları mevcuttur; güçlü indirgen ve yükseltgenlere karşı duyarlılık, tekrarlanabilirliğe her zaman aynı yanıtı vermeme durumları sayılabilmektedir. Bunlara rağmen cam elektrotun kullanılamadığı pekçok işlemde kinhidron elektrot kullanılmaktadır. Buna ilaveten klasik kinhidron elektrot ve hidrojen elektrot teorik olarak Nernst eşitliğine tamamen uyduğundan, kalibrasyon gerektirmez ve bu durum bu iki elektrot için de avantaj sağlamaktadır [41]. Bu avantaj kullanılarak kinhidron temelli katı kompozit pH elektrotlar geliştirilmiştir. Bu elektrotlar Nernst davranışına uygunluk olmak üzere klasik kinhidron elektrot davranışı sergilemektedir [47].

Polipropilen, metakrilat, PVC gibi farklı materyaller ile kinhidron ve türevleri eşliğinde, kinhidron elektrot prensibi göz önünde bulundurularak kompozit pH elektrotlar hazırlanmaktadır. Hazırlanan bu pH elektrotlar, daha geniş pH spektrumunda çalışma olanağı sunarlar ve yüksek tekrarlanabilirlik göstermektedir. Çeşitli oranlarda karıştırılarak hazırlanan metakrilat/grafit/kinhidron temelli kompozit pH elektrotlar, haraketli ortamlarda ve akış hücrelerinde kullanılmak üzere modifiye edilebilmektedir [48].

2.5.5. Kinhidron Elektrotun Çalışma Prensibi

Kinhidron elektrot, asit-baz ve redoks dengesi etkileşimine dayanmaktadır ki bu durum klasik kinhidron elektrodun elektrokimyasal çalışmalardaki varlığını açıklamaktadır. Kinhidron yük-transfer kompleksidir. Platin tel veya grafit gibi inert bir elektron iletkeninde aşağıdaki elektrokimyasal eşitlik sağlanır:



(2.9)

Elektron iletkeni ve çözelti arasındaki galvanik potansiyel farkı (E), kinon/hidrokinon oranı ve çözeltinin pH değerine bağlıdır;

$$E = E° + \frac{0,0592}{2} log \frac{a_Q . a^{2}_{H3O+}}{a_{QH2}} \quad (2.10)$$

H_2Q: hidrokinon, Q: kinonu simgelemektedir.

a_Q, a_{H_2Q} ve $a_{H_3O^+}$ kinon, hidrokinon ve hidronyum iyonlarının aktiviteleridir. Kinon ve hidrokinon aktiviteleri yaklaşık eşit olacağından denklem aşağıdaki son hali alır.

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{2} log\ a^{2}_{H3O+} \quad (2.11)$$

pH<9,5 ($a_{H_3O^+}$>>) olan çözeltilerde, güçlü yükseltgeyici ve indirgeyici türlerin yokluğunda oranı birdir. Bu nedenle kinhidron elektrot, kolaylıkla pH sensör olarak uygulanabilir [48].

2.6. İyon Seçici Elektrotların Kullanım Alanları

İyon seçici elektrotlar anlık analiz yapabilme kabiliyetleri ile endüstriyel, çevresel ve klinik çalışmalarda avantaj sağlamaktadır [11]. Kullanımı kolaydır ve uzman gerektirmez. Tablo 2.1.'de iyon seçici elektrotların kullanım alanları genel olarak görülmektedir.

Tablo 2.1. İyon seçici eletrotların kullanım alanları

Numune içeriği	Uygulama alanı	Analit türü
Kan serumu, plazma, tükürük	Klinik	Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, HCO_3^-, pH
Gübre içeriği, metal kaplama	Endüstri	Ca^{2+}, Na^+, K^+, Cl^-, pH
Tüm çevresel sular, bitki, toprak, insan dokusu	Çevre	Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, pH
Hamur, içecek, pasta, et, meyve, sebze	Gıda Endüstri	Ca^{2+}, NO^-_3, CH_3COO^-, K^+, NH_4^+, Cl^-, H_3O^+
Tıbbi-biyolojik sıvılar, dokular	Enzim aktifliği	Enzimler, substrat ve inhibitörler

2.7. İyon Seçici Elektrotların Karakteristik Özellikleri

2.7.1. Seçicilik

Tek bir türü ölçebilen bir iyon seçici elektrot yoktur. Bir elektrot başka bir iyona da seçicilik gösterebilir. Elektrot performansı, diğer iyonların varlığından önemli ölçüde etkilenir. Seçicilik ilk kez Nikolsky tarafından aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. İyon seçici elektrotların çoğu aşağıdaki eşitliğe uygun davranır [50]:

$$E = E° + \frac{0,0592}{n} \log a_A + \Sigma\, k_{A,B}^{pot}\ a_B^{nA/nB} \qquad (2.12)$$

α_A :Ölçümü alınacak iyonun aktivitesi
α_B :Girişim yapan iyonun aktivitesi
n_A, n_B: Herbir türün yükü
$k_{A,B}^{pot}$: Seçicilik katsayısı

Denklem; bir elektrotun ölçülecek ana iyona (A) ve tüm girişim yapan diğer iyonlara cevabını göstermektedir. Elektrotun farklı iyonik türlere karşı (B) duyarlılığı seçicilik katsayısı ile belirlenmektedir.

Seçicilik katsayısı ($k_{A,B}^{pot}$) değeri arttıkça, elektrotun ölçülecek iyona duyarlılığı azalır ve log α – potansiyel grafiği yataya doğru kayma gösterir. Girişim yapan iyonun yokluğunda Nernst değişimi gözlenir. İyon seçici elektrotlarda; seçicilik katsayısı temelde iki yöntem ile hesaplanır. Bunlardan biri karışık çözelti metotları ve diğeri ayrı çözelti metotları şeklindedir [51].

2.7.1.1. Karışık Çözelti Metotları

Girişim Yapan İyonun Sabitlenmesi Metodu: Bu metot ile seçicilik katsayısının hesaplandığı çözeltilerde, ana iyon aktivitesinin değiştiği (α_A), girişim yapan iyon (α_B) aktivitesinin sabit tutulduğu hücrelerdeki potansiyel ölçümler kullanılmaktadır. Elde edilen potansiyel değerleri logα_A'ya karşı grafiğe geçirilir. Grafiğin iki doğrusal

bölümünün ekstrapolasyonuyla doğruların kesiştiği nokta bulunur. Bu kesişen noktaya karşılık gelen ana iyon aktivitesi, eşitlik 2.12'de yerine yazılır ve seçicilik katsayısı hesaplanmış olur.

$$k_{A,B}^{pot} = \frac{B'ye\ duyarlılık}{A'e\ duyarlılık} = \alpha A\ /\ \alpha B^{nA/nB} \quad (2.13)$$

<u>İki Çözelti Metodu:</u> Ana iyon çözeltisinin potansiyeli (E_A) ile ana iyon ve girişim yapan iyon karışımının potansiyel (E_{A+B}) ölçümüne dayanır. Seçicilik katsayısı; iki çözeltinin potansiyel ölçümü farkı ($\Delta E = E_{A+B} - E_A$) denklem 2.12'de yerine konur ve hesaplanır.

$$k_{A,B}^{pot} = \alpha A\ [e^{\Delta E\ nA\frac{F}{RT}} - 1]/\alpha_B^{nA/nB} \quad (2.14)$$

<u>Ana İyonun Sabitlenmesi Metodu</u>: Ana iyonun aktivitesinin (α_A) sabit tutulduğu, girişim yapan iyon aktivitesinin değiştirildiği çözeltilerdeki potansiyelin ölçümüne dayanan bir hesaplamadır. Ölçülen potansiyel değerleri log α_B'ye karşı grafiğe geçirilir, grafikte ekstrapole edilen iki doğrusal kısmın keşiştiği nokta saptanır ve girişim yapan iyonun aktivitesi denklem 2.12'de yerine konur ve seçilik katsayısı hesaplanır.

$$k_{A,B}^{pot} = \alpha_A/(\alpha_B)^{nA/nB} \quad (2.15)$$

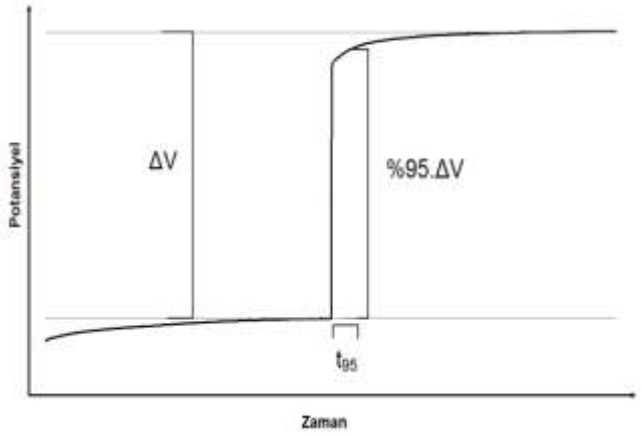
2.7.1.2. Ayrı Çözelti Metotları

İyon seçici elektrot ve referans elektrottan oluşan hücrenin potansiyeli iki farklı çözelti ile ölçülür. Çözeltilerden birinde α_A aktivitede A iyonu mevcutken, diğerinde α_B aktivitede B iyonu mevcuttur. İlk çözeltide ölçülen potansiyel Ea iken, diğerinde E_B dir. Bu veriler ile seçicilik katsayısı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır. Bu metotta $\alpha_A = \alpha_B$ durumu göz önüne alınır.

$$log k_{A,B}^{pot} = \frac{(E_B - E_A) n_A F}{RT ln 10} (1\ n_A/n_B\ ) \log a_A \quad (2.16)$$

2.7.2. Cevap Zamanı

İyon seçici elektrotta cevap zamanı; elektrot membranının duyarlı kısmı ile çözeltideki iyon arasında denge oluşumu için geçen zaman olarak tanımlanır. Bu karakteristik özellik büyük önem taşır ve elektrotu icat eden kişi tarafından belirlenir. Bu amaçla yapılan çalışmalar geniş spektrumdadır [52-55]. Cevap zamanı; denge halinde gözlenen tüm potansiyelin % 95'inin değişiminin tamamlanması için geçen süre olarak ifade edilir ve t_{95} şeklinde gösterilir [56].



Şekil 2.7. IUPAC'a göre cevap zamanı

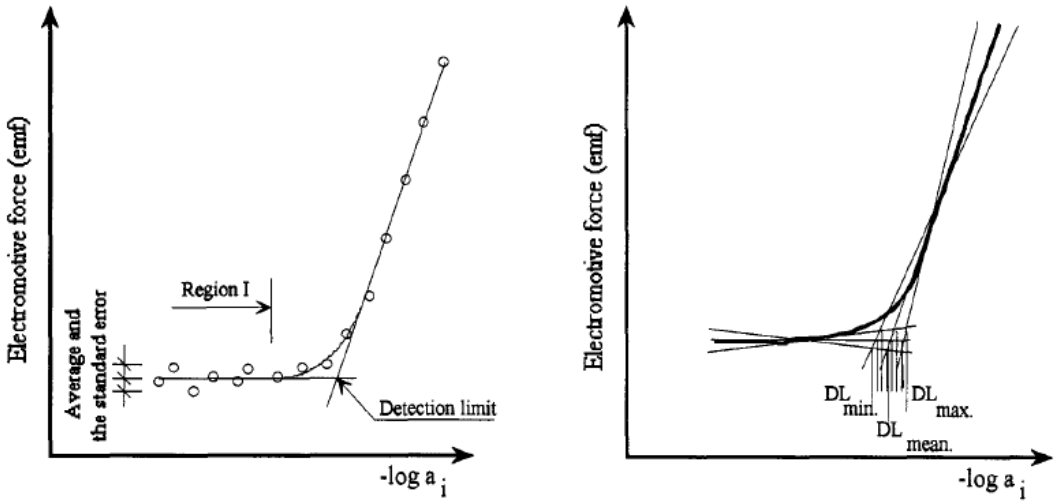
Sisteme girişim yapan türler, bir Nernst cevabı oluşturmak üzere ana iyonların taşınmasını geciktirir ve cevap zamanını değiştirir. Çalışma elektrotlarının cavap zamanı bazı yöntemlerle kısaltılabilmektedir. Bu yöntemler şöyle sıralanabilir:

1. Akış hızının arttırılması ya da etkili karıştırma
2. Membran yüzeyinden kirliliklerin etkili şekilde uzaklaştırılması ya da kirliliğe mahal vermemek adına küçük yüzeyli mikroelektrotlar kullanılması
3. Ölçümlerin seyreltik çözeltiden, derişik çözeltiye doğru alınması

2.7.3. Tayin Limiti

İyon seçici elektrotlarda tayin limiti; membranın ara fazında ölçülebilir bir potansiyel fark oluşturabilen en düşük iyon derişimi olarak tanımlanır. IUPAC'a göre [56]

çoğunlukla tayin limiti, anyon ve katyonlara duyarlı elektrotlarda, elektrodun doğrusal değişim sergilediği aralığın ekstrapolasyonu ve cevap sergilediği en düşük aktivite bölgesinin ekstrapole edilmesi sonucu kesişen noktaya karşılık gelen madde miktarı olarak kabul edilmiştir. Bu limit minimum ve maksimum limitler olarak da ifade edilebilir. Şekil 2.8.'de IUPAC'a göre tayin limiti grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8. IUPAC'a göre tayin limiti

2.7.4. Tekrarlanabilirlik

İyon seçici elektrotun tekrarlanabilir potansiyel ölçümler vermesi istenmektedir. Çünkü bu durum; hataların en az indirgendiğini ve güvenilir sonuçlar elde edildiğini işaret eder. Standart çözeltilerde okunan bir seri potansiyel değerin standart sapması olarak tekrarlanabilirlikten söz edilmektedir [56].

2.8. İyon Kromatografi

2.8.1. Kromatografi

20. yüzyılın başlarında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından ortaya konulan bir terimdir. Çalışmada Tswett; içeriği bitki pigmenti olan çözeltileri kalsiyum karbonat içeren bir cam kolondan geçirmiş ve klorofil, ksantofil gibi bileşenlerine ayırmayı

başarmıştır. Ayrılan bu maddeler kolonda renkli bantlar halinde ilerlemiş olup bu yönteme, Yunanca renk anlamına gelen chroma ve yazmak anlamına gelen graphein sözcüklerine istinaden kromatografi adını vermiştir [57].

Gelişen ve değişen teknoloji ile kromatografi sisteminde de birçok gelişmeler olmuştur. Kromatografik sistemlerin sınıflandırılması oluşum amacıyla ilintilidir. Çok farklı alanlarda uygulama yapıldığından kromatografinin net tanımını yapmak zor olmakla birlikte; bir karışımdaki maddelerin, hareket halindeki gaz veya sıvı bir faz ile (taşıyıcı faz) birlikte durgun faz (sabit faz) üzerinden geçirilip, bileşenlerin alıkonma sürelerine göre ayrıldığı analitik bir tekniktir. Ayrılan bileşenlerin derişimleri uygun bir şekilde ölçülür ve zamana ya da harcanan mobil fazın hacmine karşılık y eksenine karşılık gelen noktası işaretlenerek kromatogram denilen grafikler elde edilir.
Kromatografi sistemi çok çeşitli şekilde sınıflandırılmaktadır. Kolon kromatografik yöntem olarak sınıflandırılma Tablo 2.2.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması

Sıvı Kromatografisi (LC) Hareketli faz: sıvı				
Yöntem	Sıvı-sıvı veya dağılma	Sıvı bağlı faz	Sıvı-katı veya adsorpsiyon	İyon değişimi Boyut eleme
Sabit Faz	Katı üzerine adsorplanmış sıvı	Katı yüzeye bağlanmış organik türler	Katı	İyon değiştirici reçine polimer bir katının gözeneklerindeki sıvı
Denge Şekli	Karışmayan sıvılar arasında dağılma	Sıvı ve bağlı yüzey arasında dağılma	Adsorpsiyon	İyon değişimi dağılma/eleme
Gaz Kromatografisi (GC) Hareketli faz: gaz				
Yöntem	Gaz-sıvı	Gaz bağlı sıvı	Gaz-katı	
Sabit Faz	Katı yüzeyüne adsorplanmış sıvı	Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Katı	
Denge Şekli	Gaz ve sıvı arasında dağılma	Sıvı ve bağlı faz arasında dağılma	Adsorpsiyon	
Süperkritik-Akışkanlı Kromatografisi (SFC) Hareketli faz: süper kritik sıvı				
Yöntem	Gaz-sıvı	Gaz bağlı sıvı	Gaz-katı	
Sabit Faz	Katı yüzeyüne adsorplanmış sıvı	Katı yüzeyine bağlanmış organik türler	Katı	
Denge Şekli	Gaz ve sıvı arasında dağılma	Sıvı ve bağlı faz arasında dağılma	Adsorpsiyon	

2.8.2. Kromatografinin Temel Prensipleri

Mobil faz: Analiz edilecek numune bileşenlerini, kolon boyunca taşıyan çeşitli kimyasal özellikteki çözeltilerdir. Mobil faz seçme aşamasında; analiz edilecek numune bileşenleri, kolon, dedektör gibi birçok parametre göz önünde bulundurulmaktadır.

Sabit faz: Kromatografi tekniğinin türüne göre tasarlanan, farklı materyallerin farklı boyutlarda kullanılmasıyla imal edilen kolon olarak adlandırılan fazdır. Mobil faz ile beraber, örnek bileşenlerin etkileşime girdikleri ve belirli bir ölçüde alıkonuldukları dolgu materyalleridir. Piyasada amacına yönelik çok sayıda kolon çeşidi mevcuttur.

Alıkonma zamanı (t_R): Sabit faz içerisinde tutunan bileşenlerin kolondaki hızı yavaşlamakta ve bu durum kolonu daha geç terk etmelerine sebep olmaktadır. Bu özellik baz alınarak, belirli analitik şartlar altında her bileşen için parmak izi niteliğindeki alıkonma zamanı tanımı ortaya çıkmıştır. Alıkonma zamanı bileşenlerin sabit metot parametreleri altında, kolonu tamamen terk ettikleri süre olarak tanımlanmaktadır. t_0: kolona ait ölü zaman, t_R: alıkonma zamanı, t'_R: net alıkonma zamanı olmak üzere; $t_R = t_0 + t'_R$ şeklinde ifade edilir.

Pompa: Sıvı kromatografisinde hareketli faz olan çözücünün, belirli basınç altında kolon ve dedektörde ilerlemesini sağlayan ünitedir.

Dedektör: Kolondan alıkonma zamanına göre ayrılan örnek bileşenleri, sırayla bu üniteye gelir ve dedekte edilerek kantitatif analizleri gerçekleşir. Kullanım amacına göre çok farklı türlerde dedektörler vardır:

1. Ultraviyole/görünür bölge dedektörü (UV-Vis)
2. Fotodiyot array dedektörü (P-DAD)
3. Floresans dedektörü (FLD)
4. İletkenlik dedektörü (CDD)
5. Refraktif indeks dedektörü (RID)

6. Elektrokimyasal dedektör (ECD)
7. Kütle dedektörü (MS)
8. Evaporatif ışık dağıtıcı dedektör (ELD)

Kromatogram: Kromatografik analiz sonucunda verilerin anlaşılmasını sağlayan grafiğe denir. Y- ekseni, dedektörün ölçtüğü fiziksel özelliği (absorbans, floresans, iletkenlik, akım gibi) gösterirken, X- ekseni ise zamanı göstermektedir. Ölçülen fiziksel özeliğin arttırılıp, azaltılmasıyla oluşan piklerin her biri, analiz edilen maddeye ait bileşeni göstermektedir. Bu piklerin, pik alanı ya da yüksekliği kullanılarak kalitatif ve kantitatif analiz gerçekleştirilmektedir.

Akış Hızı: Alıkonma hacminin (V_R) alıkonma zamanına (t_R) oranı ile hesaplanır. F ile sembolize edilmektedir ve birimi cm^3/(dakika-saniye) olarak hesaplanır.

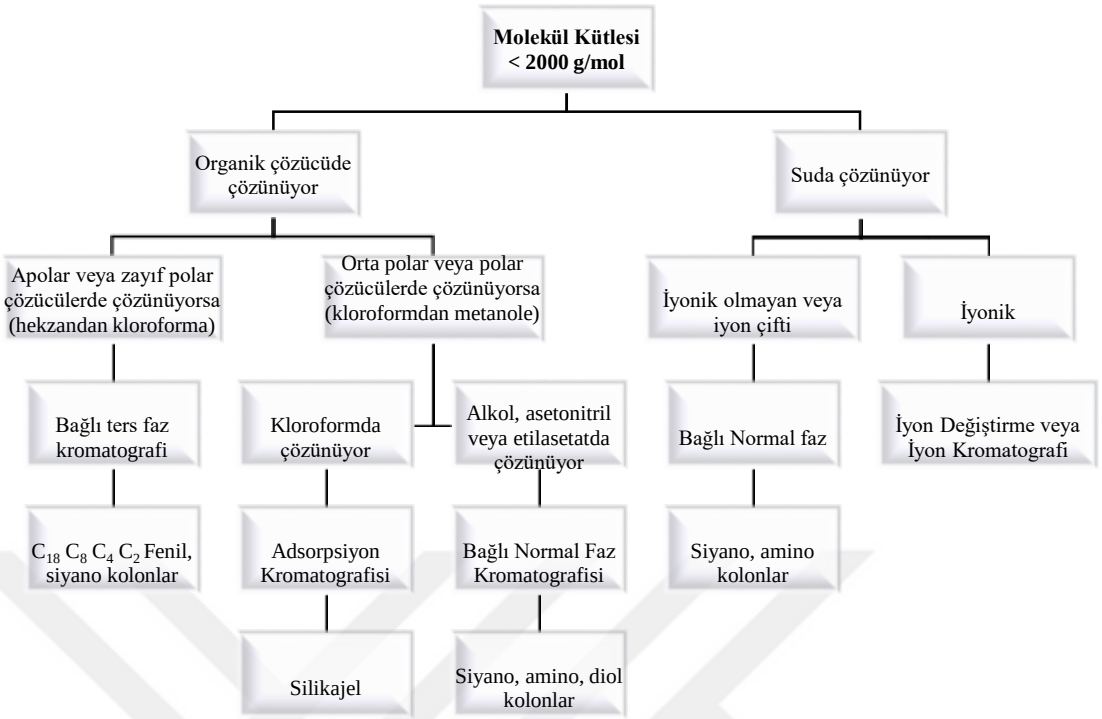
$$F = V_R/t_R \tag{2.17}$$

Çözünürlük: Ard arda gelen iki pikin birbirinden ayrımını ifade eder ve R ile gösterilir.

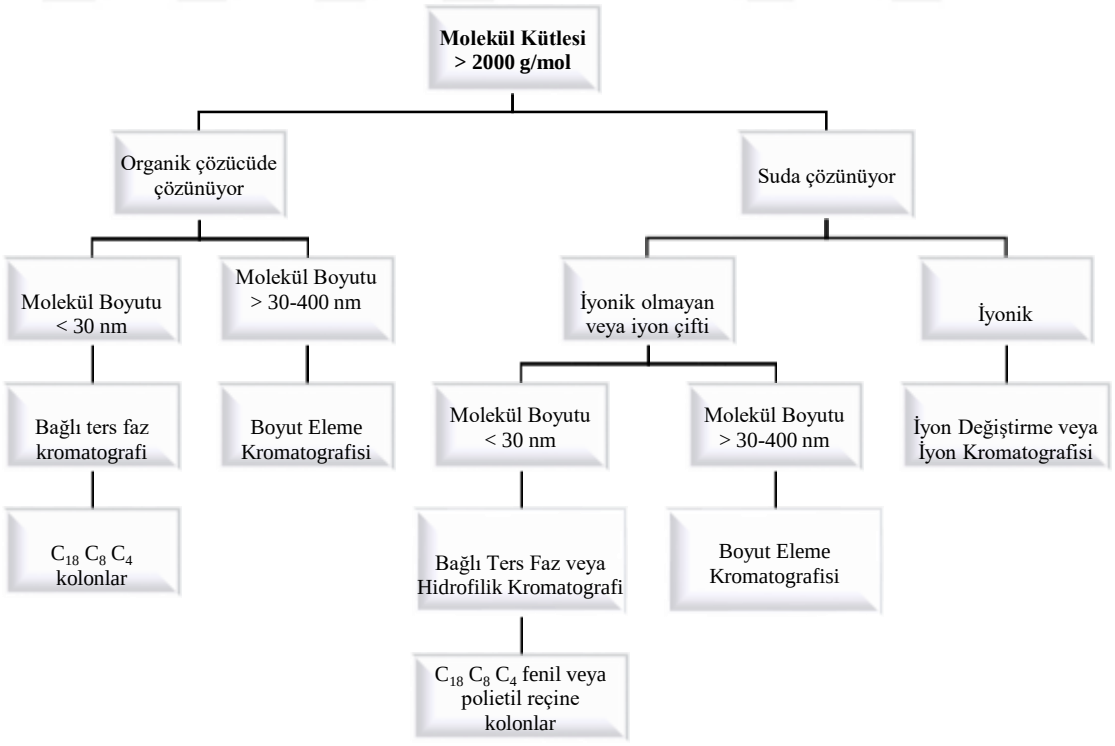
$$R = [2(t_{R2}-t_{R1})] / W_1+W_2 \tag{2.18}$$

Bu iki pik arasındaki geliş zamanı mesafesinin, iki pikin genişliğine (W) dakika biriminden oranı şeklinde hesaplanır ve bu değerin ideal bir çözünürlük için 1-1,5 aralığında olması beklenir.

Kromatografi yönteminin belirlenme basamağı tüm parametreler değerlendirilerek seçilmelidir. Ayırmak istediğimiz maddenin molekül kütlesi, hangi şartlarda çözünebilir olduğu, bozunma aralığı, diğer türlerle etkileşimi gibi faktörler yöntem seçiminde doğru yol izlenmesini sağlamaktadır (Şekil 2.9.-2.10.).



Şekil 2.9. Küçük molekül ağırlıklı maddeler için kromatografik yöntem seçimi

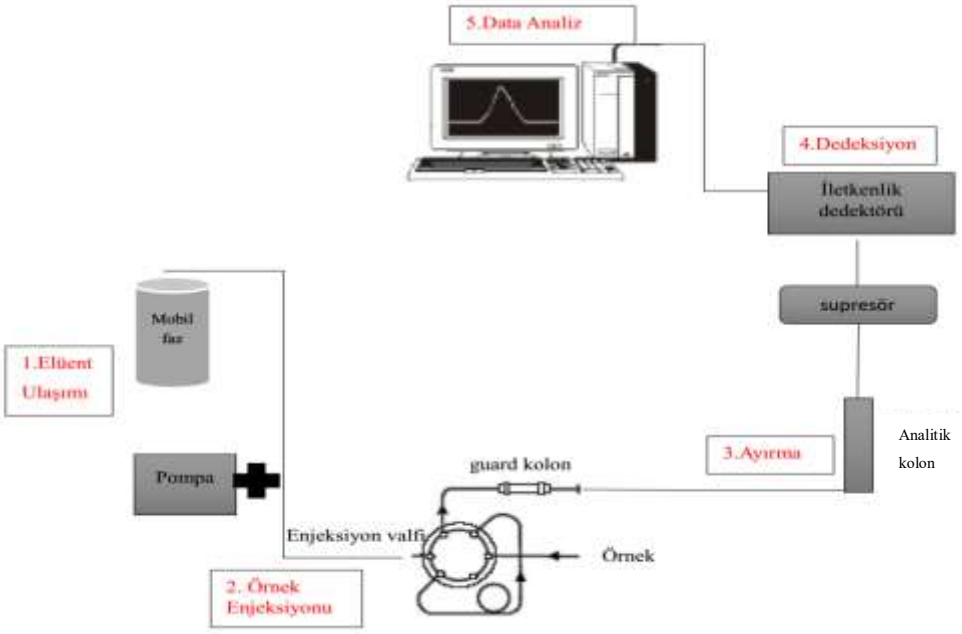


Şekil 2.10. Büyük molekül ağırlıklı maddeler için kromatografik yöntem seçimi

2.8.3. İyon Değişim Kromatografisi

İyon değişim kromatografisi çoğunlukla iyon kromatografisi (IC) olarak kısaltılmaktadır. 1970'li yıllarda başlaması ve bilimsel çalışma hayatına girmesiyle; analitik kimyada kullanılmış ve değer kazanmıştır. Bu kromatografi tipi, yüksek performanslı sıvı kromatografisinin bir formudur. Basitçe iyon değiştirici reçinelerin kullanımıyla iyonların tespit ve tayini yapılmaktadır. Hemen her türlü numune matriksinde; anyon, katyon, inorganik ve organik iyonlar, küçük veya büyük (biyo)moleküler iyonlar iyon kromatografik olarak analiz edilebilmektedir [58-62].

İyon kromatografide hareketli faz sıvı, sabit faz katıdır. Sabit faz ile diğer çözünebilen türlerin etkileşim mekanizması yukarıda bahsedildiği üzere yine sıvı kromatografinin prensiplerini taşımaktadır (Şekil 2.11.). Temel etkileşim iyonlar arasındaki etkileşimlerdir. Sabit (durgun) faz kendisini oluşturan daimi anyon ve katyonca yüklüdür ve karşıt yüklü iyonlarla (yarışçı iyonlar) nötralize edilmektedir. Karşıt iyonlar; numune ya da hareketli faz kaynaklıdır. Tam da bu nedenle metot "iyon-değişim kromatografisi" olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.11. İyon kromatografinin genel akış şeması

2.8.4. İyon Değişim Dengeleri ve Temel Prensibi

Zeolit ve kil gibi adsorpsiyon yapan doğal iyon değiştiriciler son yıllarda araştırma konusu haline gelmiştir. İyon değişimi; çözeltideki iyonlar ile çözünmeyen yüksek molekül kütleli katının yüzeyinde bulunan benzer işaretli iyonlar arasındaki yer değişimidir. Bu değişim hareketi; difüzyon, elektriksel alan ya da doğal iyonik etkileşimlerle sağlanmaktadır [63]. Sentetik iyon değiştirici reçinelerin üretim çalışmaları; çözelti saflaştırma, saf su eldesi (deiyonizasyon) gibi amaçlara dayanmaktadır.

Sabit (durgun) faz yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar artı veya eksi yükle yüklenmiş sabit türlerdir. Denge halinde olan ve M^+, M^- şeklinde simgelenen bu yüklü gruplar, mobil fazda bulunan hareket halindeki Y^+ ve Y^- ile simgelenen yarışçı iyonlar tarafınca nötralize edilmektedir. Bir sonraki aşamada anyonik ya da katyonik numune bileşeni A^- veya K^+ kolonda yürütülür ve yarışçı iyonlar ile yer-değiştirme olayı gerçekleşir. Bu işlem dağılım dengesi kurulana dek devam etmektedir. İyon değişimi esnasında stokiyometrik oran ve elektronötralite korunmaktadır.

$M^+Y^- + A^- \rightleftharpoons M^+A^- + Y^-$ (Anyon değişimi)

$M^-Y^+ + K^+ \rightleftharpoons M^-K^+ + Y^+$ (Katyon değişimi)

M^+ ve M^- : Sabit fazdaki anyon ve katyon değişim iyonları

Y^+ ve Y^- : Anyon ve katyon yarışçı iyonlar

A^-ve K^+ : Çözünür numune bileşenlerindeki anyon ve katyon iyonlar

Katyon değiştiriciler; sabit iyon taşıyıcıların negatif yüke sahip olduğu iyon değiştiricilerdir. Katyon değiştirici reçinelerin en genel fonksiyonel grupları kuvvetli bir asit olan sülfonik asit ($-SO^{3-}H^+$) ve zayıf bir asit olan karboksilik asittir ($-COO^-H^+$). Ayrıca; Fosforik asit ($-PO_3H^-H^+$), Fosfonik asit ($-PO_2H^-H^+$), Fenolik asitler (O^-H^+) gibi asitlerde anyon değişim materyaline bağlanan gruplardandır.

Anyon değiştiriciler; sabit iyon taşıyıcıların pozitif yüke sahip olduğu iyon değiştiricilerdir. Kuvvetli bir baz olan tersiyer amin grupları ($-N(CH_3)_3^+OH^-$) veya daha zayıf bir baz olan primer amin grupları ($-NH_3^+OH^-$) anyon değiştirici fonksiyonel gruplardır. İyon değiştiriciler hem destek olarak kullanılan matriksin yapısıyla, hem de bulunduğu sabit fazdaki iyonik fonksiyonel grupların yapısıyla karakterize edilmektedir.

$R\text{-}SO_3^-H^+$ sabit fazın yüzeyindeki çok sayıdaki fonksiyonel sülfonik asit grubundan bir tanesidir. Benzer şekilde kuvvetli bazik iyon değiştirici, A^- anyonu ile aynı yer değiştirme reaksiyonunu verebilir:

$$R\text{-}N(CH_3)_3OH^-_{(katı)} + A^-_{(çözelti)} \leftrightarrow [R\text{-}N(CH_3)_3^+]A^-_{(katı)} + OH^-_{(çözelti)} \quad (2.19)$$

Fonksiyonel grubu sülfonik asit olan bir katyon değiştirici, K^+ katyonunu içeren bir mobil faz ile karşılaşır ise aşağıdaki gibi yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşir.

$$RSO_3^-H^+_{(katı)} + K^+_{(çözelti)} \leftrightarrow (RSO_3^-)\,K^+_{(katı)} + H^+_{(çözelti)} \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.20 için denge sabiti K_d şu şekilde yazılmaktadır:

$$Kd = \frac{[H^+]}{[RSO_3_H^+]\,[K^+]} \quad (2.21)$$

Elüsyon esnasında sulu fazın hidrojen iyonu derişimi K^+ iyonu derişiminden çok daha büyüktür. $[H^+]_{suda}$ ve $[RSO_3\text{-}H^+]_k$ derişimleri kaymalardan çok fazla etkilenmez. Bu sebeple $[RSO^{3-}H^+]k \gg [RSO_3^-K^+]k$ ve $[H^+]suda \gg [K^+]suda$ olduğu zaman Eşitlik 2.21'in sağ tarafı hemen hemen sabittir ve

$$K = \frac{C_S}{C_M} = \frac{[RSO_3_H^+]}{[K^+]} \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada K dağılma katsayısını ifade eden bir sabittir. Bu K değerinin büyüklüğü, sabit fazın K^+ iyonunu alıkoymak isteği yönünde olduğunu ifade

eder. K değerinin küçük olması da tam tersini ifade etmektedir. Çok yüklü iyonların sabit faza daha fazla tutunduğu yapılan deney ve çalışmalarda görülmektedir.

2.8.5. İyon Değişiminde Dolgu Tipleri

İyon değiştirme kromatografisinin tarihi incelendiğinde, bu değişime ortam sağlayanın; stiren ve divinilbenzenin emülsiyon-kopolimerizasyonu ile oluşturdukları küçük ve gözenekli tanecikli polimerler olduğu gözlenmiştir. Divinilbenzenin reaksiyondaki rolü, oluşan çapraz bağlanma ile taneciklerin mekanik dayanıklılıklarını sağlamak şeklindedir. Polimeri, iyonlara karşı aktif ve duyarlı hale getirmek için ise yapıya asidik ve bazik fonksiyonlu gruplar kimyasal olarak bağlanmıştır. Etkin fonksiyonlu bu gruplar; sülfonik asit ve kuaterner aminlerdir. Aktif fonksiyonel gruplar, reçinelerin karakteristik grubunu belirten özellikleridir. Kromatografide gelişen teknoloji ile gözenekli polimerik tanecikler, dolgu maddesi olarak tercih edilememektedir. Çünkü; analit moleküllerin mikrogözeneklerden geçişi, polimer matriksindeki difüzyonun yavaş hareketi buna ilaveten matriksin sıkıştırılabilir oluşu negatif yanlarıdır. Bu problemlere karşın iki yeni tip dolgu materyali geliştirilmiştir. İlk olarak; yüzeyi bağıl olarak büyük (30-40 μm), gözeneksiz, küresel sentetik reçine ile kaplı cam veya polimer tanelerden oluşan, zar kaplamalı (peliküler) yatak dolgusudur. İkinci olarak da; adsorpsiyon kromatografisinde kullanılan silisten yapıda, gözenekli mikropartiküllerin, iyon değiştiricinin ince bir filmi ile kaplanmasıyla hazırlanmış halidir. İki materyal tipinde de, polimer film içindeki hızlı difüzyon, verimin artışını sağlamaktadır [64].

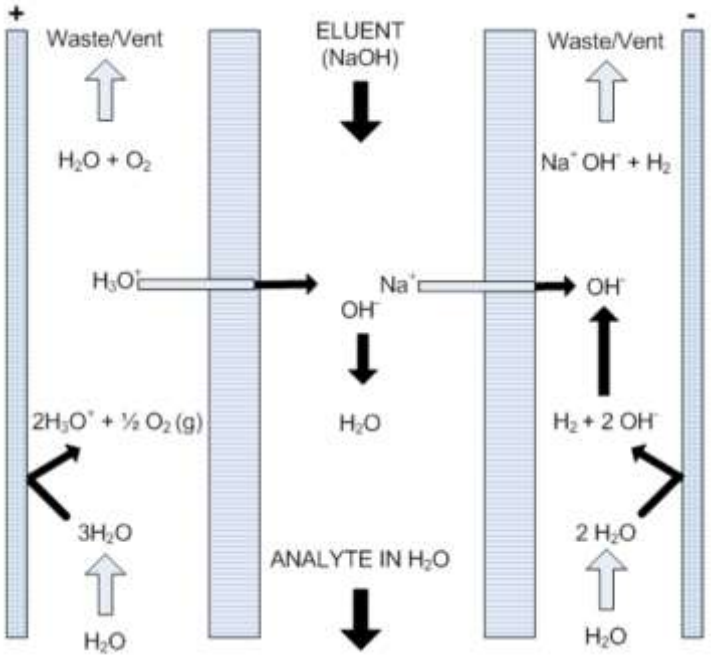
2.9. Thermo-Dionex ICS 5000 İyon Kromatografi Sistemi

Sistem; otoörnekleyici, mobil faz ünitesi, ikili pompa, ikili supresor, ikili iletkenlik dedektörü ve data kaydedici olarak bilgisayar ünitelerinden oluşmaktadır. İletkenlik dedektörü, eş zamanlı anyon katyon analizi yapıldığından ikili entegre sistemdir. 15000 μs sinyal aralığındadır. Yüksek arka planlı, baskısız uygulamaları desteklemektedir. Dionex ICS-5000 sistemi, Thermo Scientific Dionex Chromeleon Kromatografi Veri Sistemi ile yapılandırılmış bir PC tarafından kontrol edilir. Veri

sistemi; eksiksiz cihaz kontrolü, veri toplama ve veri yönetimi sağlar. Bu sistemin veri yönetimi iyileştirilmiş olup, sekmeler arasında hızlı geçiş ve datalara kolay ulaşım sağlanmıştır. Sistemde isokratik pompa mevcuttur. Bizim sistemimizde yer almamış olmasına rağmen, diğer ICS sistemlerde gradient pompa ve eluent üretici gibi son derece teknik avantajlı modüller mevcuttur [64].

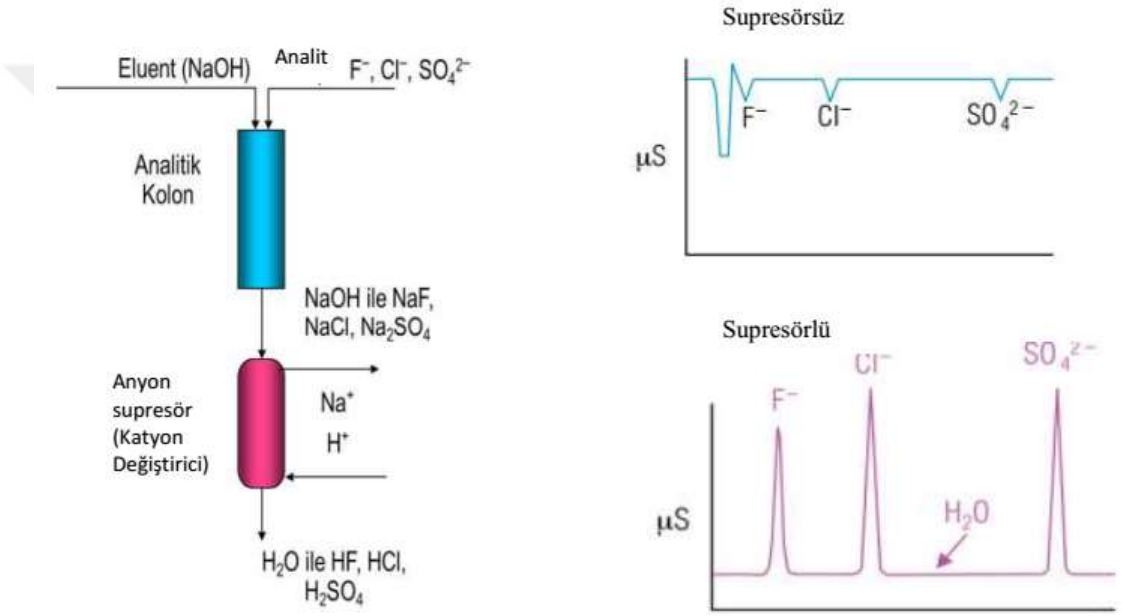
Dionex firması 1975 yılında kimyasal supresörü bilim dünyasına kazandırarak modern iyon kromatografide tek isim olmuştur. Supresör zeminin (baseline) iletkenlik sinyalini ve gürültüsünü azaltırken, analit iyon iletkenliğini arttırmaktadır. Supresör, analizleri daha duyarlı hale getirmektedir (ppm). (Dionex Corporation, 2008) İyon kromatografi çalışmalarında Dionex firmasının sunduğu farklı supresörler mevcuttur. Supresör seçimi kullanılan elüente, organik solventlere, analit ve matriks konsantrasyonlarına bağlı olarak yapılmaktadır. Bizim sistemimizde kullandığımız supresör tipi ERS 500 (elektrolitik yenilenmiş supresör) elektrolitik supresördür. Düşük gürültülü, yüksek geri basınç direnci, hızlı başlatma gibi teknik avantajlar sunmaktadır.

Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi supresör sisteminde elektroliz olayı da gerçekleşmektedir.



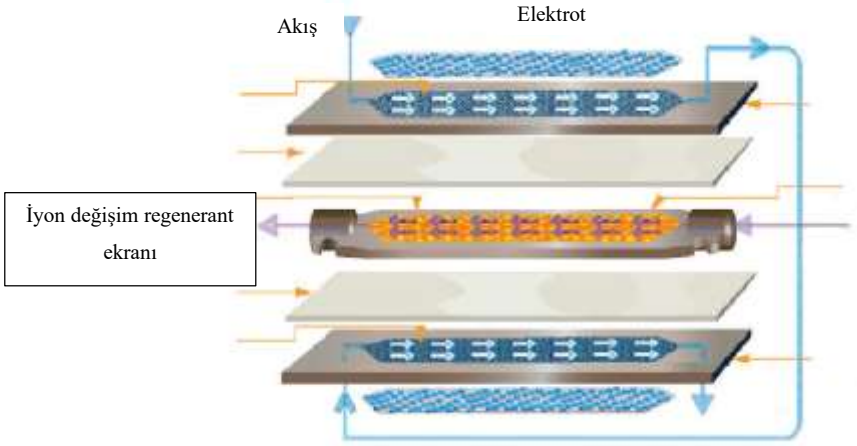
Şekil 2.12. Anyon suprasörde meydana gelen iyon değişimi

Elektroliz ile katot yüzeyinde $H_{2(g)}$ ile OH^- oluşurken, anot yüzeyinde H^+ iyonu ile $O_{2(g)}$ oluşur. Anyon supresörde elekler, membranlar ve reçineler gibi katyon değişim malzemeleri, hidroksil elüentini nötralize etmek için hidronyum iyonunun, anottan elüent bölmesine hareketine izin verir. Na^+, elüent iyonları ya da numunenin karşıt iyonları elektrik potansiyeli ile katoda doğru yönlendirilir ve NaOH atığı oluşturmak için üretilen OH^- ile birleşir. H^+ ile su oluşturmak için katoda doğru gider. Bu durumda supresör, elüentin iletkenliğini bastırmış olmaktadır ve analitin tipik olarak daha iletken bir asit formuna dönüştürülmesini sağlamaktadır (Şekil 2.13.-2.14.).



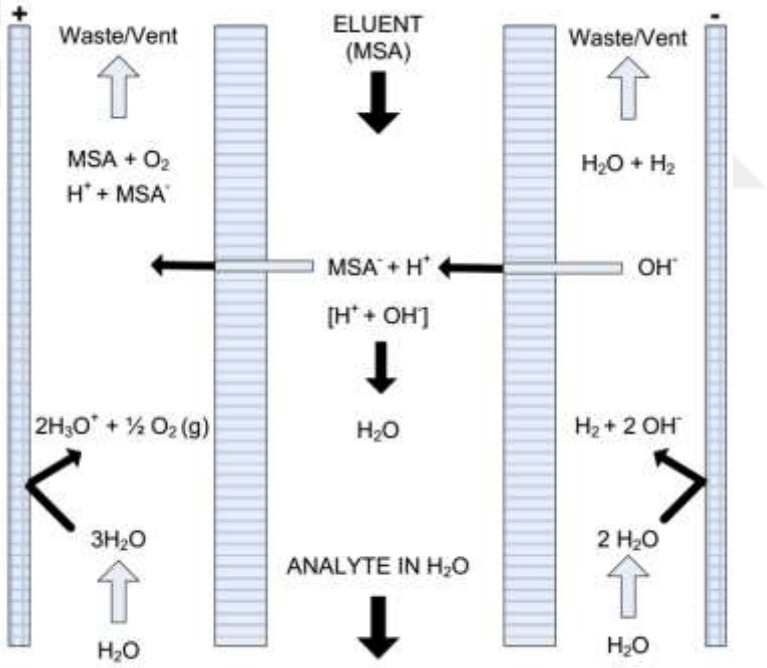
Şekil 2.13. Anyon supresörün iyonik iletkenliğe etkisi

Sistemde katyon baskılayıcı kolon olarak Dionex CERS 500 (2 mm) ve anyon baskılayıcı kolon olarak Dionex AERS 500 (4 mm) kullanılmıştır. Bu baskılayıcılar yüksek kapasiteli, süreklilik ve tekrarlanabilirlik arz eder. AERS 500 karbonat baskılayıcıdır, daha düşük gürültü oluşturur ve 30 mN'e kadar karbonat elüentini baskılayabilmektedir.



Şekil 2.14. Bir supresörün iç katmanları

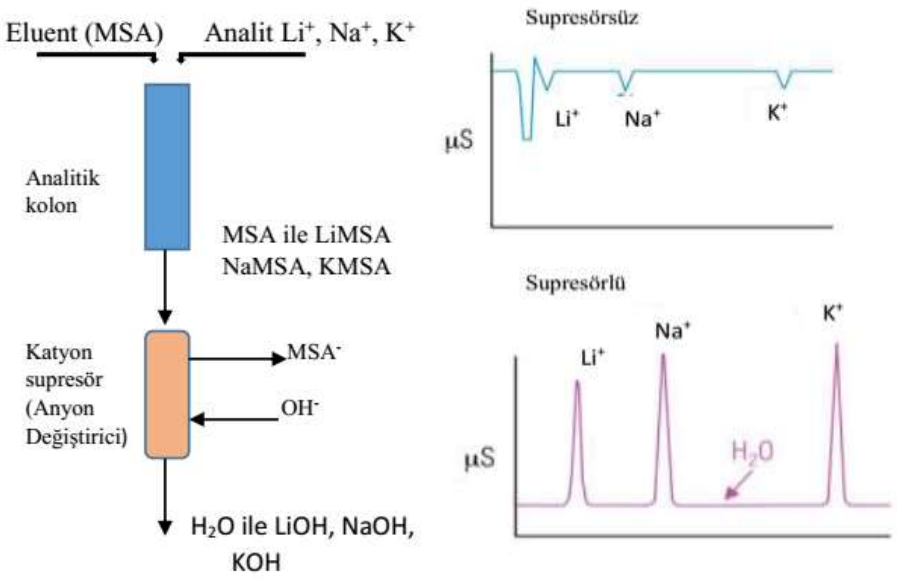
Şekil 2.15.'de görüldüğü üzere aynı anyon supresörde olduğu gibi katyon supresör sisteminde de elektroliz olayı gerçekleşmektedir.



Şekil 2.15. Katyon suprasörde meydana gelen iyon değişimi

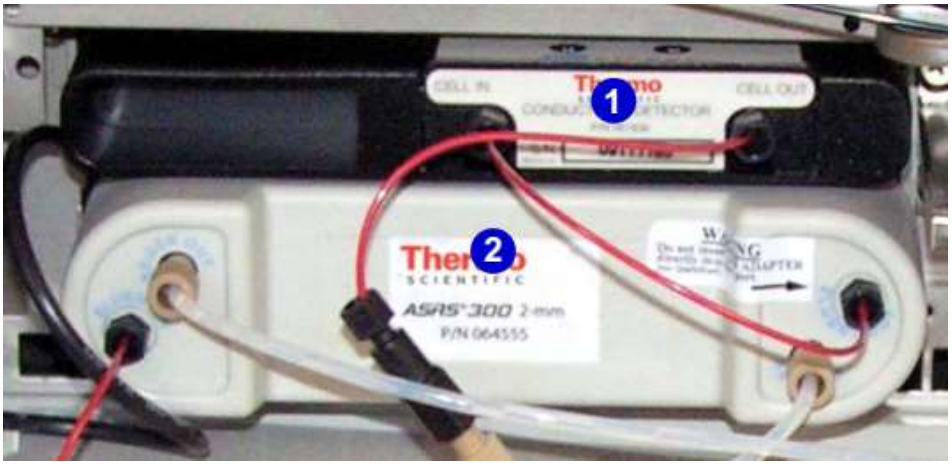
Elektroliz ile katot yüzeyinde $H_{2(g)}$ ile OH^- oluşurken, anot yüzeyinde H^+ iyonu ile $O_{2(g)}$ oluşur. Katottaki hidroksil anyonlara doğru taşınırken, matriks anyonları da anoda doğru hareket etmektedir. Matriks anyonları anotta hidronyum ile birleşerek asit oluşturur ve rejenerant odasından çıkarılır. Bu iyon taşınmasının net etkisi; numune

matriks iyonlarının nötralize edilmesidir. Bu arada numune katyonları tipik olarak güçlü bir şekilde iyonize forma dönüştürülmektedir. Örnek katyonlar artık zayıf bir şekilde ayrışmış matrikstedir ve analize hazırdır (Şekil 2.16.-2.17.).



Şekil 2.16. Katyon supresörün iyonik iletkenliğe etkisi

ICS-500 sistemi, değişen sıcaklıklara ve belli bir basınç artışına karşın dedektörün düzgün çalışmasını ve bunu korumasını sağlamaktadır. Sıcaklık 5-40 °C değişimine olanak sağlar ve sistem bu değişimlerden kaynaklı gürültüyü minimize etmektedir.



Şekil 2.17. İletkenlik dedektörü (1: siyah modül) ve Supresör (2 beyaz modül)

Sistemde Dionex Ion Pac AS 9 HC (4x250 mm koruyucu ön kolon) ile anyon analizleri gerçekleştirilir. Koruyucu kolonu ile kombinasyon halinde inorganik anyonların, bromat, klorit ve klorat dahil okzalitlerin analizi için tasarlanmıştır. Dionex IonPac AS9-HC Guard analitik kolon setinin seçiciliği, florürü suya daldırmadan (sistem daldırması) iyi bir şekilde tutmak ve ortak anyonları izokratik olarak ayırmak olarak tasarlanmıştır. Dionex IonPac AS9-HC kolonu, pH 0-12 elüentleri ve konsantrasyon olarak % 0-100 organik çözücüler içeren elüentler ile uyumludur. Dionex IonPac AS9-HC kolonu, baskılayıcı kapasitesini aşmayan herhangi bir bastırılabilir iyonik elüent ile kullanılabilir. Dionex IonPac AS9-HC kolonu, standart çalışma koşulları kullanılarak sülfat için en az 6.000 plaka / kolon nominal verimliliğe sahiptir.

2.10. Tayin Edilen Anyon ve Katyonlar Hakkında Genel Bilgiler

2.10.1. Florür

İnsan vücudunda bulunan florürün (F^-) temel kaynağı diyet olarak alınan besinlerdir. Yiyecekteki konsantrasyonu düşük olduğundan temel kaynağı sudur. Hem yeraltı hem yerüstü sularında bulunduğu jeolojik parametrelerle alakalı olarak değişik florür derişimi farklılık arz eder. Vücuda alınan florürün tamamı emilmez, bir kısmı ter, dışkı, idrar, tükürük ile vücut dışına atılır. Kemiklerde kalsiyumun tutulup, kalsiyum kaybına ve dolayısı ile kemik erimesine engel olduğu bilgisine varılmaktadır. Bu bağlamda büyümeyle ilişkili olduğu, demir emilimini arttırdığı, kandaki alyuvar hücre sayısına katkı sağladığı bilgileri mevcuttur [65-66]. İçme sularında 1 mg/L değerinde florür varlığı diş sağlığı açısından doğruyken, 8-20 mg/L değerindeki florür doku, kemik ve eklemlerde ciddi sertleşmeye neden olmaktadır. Bu değer 50 mg/L olursa hayati tehlikeye yol açmaktadır ve insanın günlük florür ihtiyacı 1,5-4 mg değerindedir [67].

2.10.2. Klorür

Klorür anyonu (Cl^-) vücutta en fazla bulunan anyondur ve diyetle alınır. Bağırsaklarda emilir, vücutta bulunma düzeyi kontrol altında tutularak fazlası idrarla atılır. Metabolik

olay olan asidoz durumunda serum CO_2 düzeyi düşer ve buna yanıt olarak Cl^- düzeyi artmaktadır. Klorür iyonu vücudun asit-baz dengesinde, elektrolit dengesinde ve su metabolizmasını değerlendirmede rol alır. Yemekten sonar klor düzeyi düştüğü için açlık kanı ile klor değerlendirilmesi yapılmaktadır. En çok sofra tuzu, maden suyu, zeytin, çavdar, deniz suyu, domates ve marul ile vücuda alınır. Suları dezenfekte etmek için klorlama işlemi uygulanmaktadır, bu sayede de klor vücuda alınabilmektedir [67].

2.10.3. Nitrat ve Nitrit

Nitratlar birçok yiyecekte doğal olarak bulunurken, azotlu gübrelerin kullanımının yaygınlaşmasıyla sebzelerin azot içeriklerinde değişim olmuştur. Yetişkin sindirim sistemindeki nitrat, çok toksik olmamasıyla beraber, fizyolojik koşullar altında, yüksek kanserojen nitrozaminler oluşturan ikincil ve üçüncül aminlerle reaksiyona giren nitrite indirgenmektedir. Sebzeler nitrat alınımında tek kaynak değildir, hem nitrat hem de nitritin potasyum ve sodyum tuzları gıda endüstrisinde kullanılmaktadır [68-71]. Nitrit ve nitrat tayini genellikle ve çoğunlukla bir bikarbonat / karbonat elüentleri kullanılarak gerçekleştirilir [72].

2.10.4. Sülfat

Sülfat (SO_4^{2-}) konsantrasyonu, sülfitlerin teknolojik kullanımından etkilenebilir. Organik moleküllere bağlı kükürt varlığı da göz önüne alındığında, sülfat, kükürt türlerinin toplam miktarını ölçmek gerektiğinde, genellikle kükürt bileşiklerinin toplam oksidasyonunun nihai ürünü olarak belirlenen anyondur. Sülfit tayini uygun bir şekilde stabilize edilebilir ise sülfat tayini de aynı anda yapılabilir. Sülfat, diğer inorganik sülfür türleri ile aynı anda belirlenebilir (tiyosülfat ve ditiyonat gibi türler) [72].

2.10.5. Fosfat

Fosfor bileşikleri çoğu bitkisel ve hayvansal gıdada bulunmaktadır; proteinler ve fosfolipidler gibi bazıları metabolik aktivitenin önemli göstergeleridir. Fosfor,

doğrudan kalsiyum-magnezyum-fosfor oranına bağlı olan iskelet bütünlüğü için önemlidir. Fosfor fazlalığı, doku kemikleşmesine yol açar. İnorganik fosfatlar yaygın olarak gübre olarak kullanılır. Bu nedenle azot türleri için geçerli olan aynı hususlar, sebzelerdeki fosfor içeriği için de söz konusudur. Gıdalarda fosfat tayini çok önemlidir. Örneğin; sütteki konsantrasyonu peynir üretiminin hemen hemen tüm yönlerini etkilerken, alkolsüz içecek formülasyonunda asitleştirici ve lezzet verici olarak hareket eder. Polifosfatlar katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılır; et bazlı ürünlerde su kaybını azaltmak için kullanılırken, gıdanın raf ömrünü uzatmak gibi ekonomik sahtekarlıkta su alımını artırmak için de kullanılabilir. Meyve sularında lezzet ve renk koruyucu olarak; süt endüstrisinde peynir vb. için katkı maddesi olarak görev almaktadır. Toplam fosfor içeriği, ürün kalitesini ve özgünlüğünü tanımlamak için kullanılan parametrelerden biridir. Fosfatı belirlemenin en yaygın yolu, bikarbonat / karbonat elüent ile ayrılması ve ardından supresörlü iletkenlik tespitidir [72].

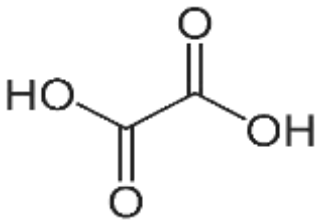
2.10.6. Bromür ve Bromat

Brom, bromür halinde tuzlu sularda ve endüstriyel atık sularında bulunmaktadır. Doğal sularda iz miktarda mevcuttur. Deniz sularının kıyı kesimlerinde ve akarsulara karıştığı yerlerde de rastlanmaktadır. Bromürler tıpta, özellikler epilepsi hastalığında uzun yıllar kullanılmıştır. Vücutta etkisi genel bir rahatlama sağlamak olduğundan ağrı kesicilerde kullanılmaktadır. Dezenfeksiyon amacıyla kullanılan klorlamanın yetersizliği ozonlama işlemini doğurmuştur ancak ozonlama işlemi bromürlü sularda bromat (BrO_3^-) gibi yüksek kanserojen yan ürünleri oluşturmaktadır [73]. Bu sebeple bu türlerin varlığı ve kantitatif tayinleri önem arz etmektedir.

2.10.7. Oksalik Asit

Beyaz toz halinde, $C_2H_2O_4$ formülüne sahip olup, bitki kökenli organik asittir (Şekil 2.18.). Genellikle bitkilerde bulunur ve ortamdaki bir iyonla tuz oluşturabilmektedir. Kuzukulağı, ıspanak, domates gibi bitkilerde bulunmaktadır. Biyosisteme alındığında, yine tuz oluşturur. En fazla kalsiyum oksalat tuzu, üriner sistemde bilhassa

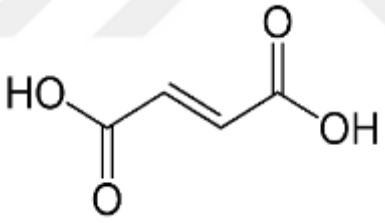
böbreklerde birikerek taş oluşumuna sebep olmaktadır. Temizlik, gıda gibi alanlarda endüstriyel türevleri kullanılmaktadır [74].



Şekil 2.18. Oksalik asitin açık molekül yapısı

2.10.8. Fumarik Asit

$C_4H_4O_4$ kimyasal formülü ile beyaz toz halinde olan organik asittir (Şekil 2.19.). Fumarik asit meyve tadı veren bir aromaya sahiptir. Doğada saf olarak canlı organizmalarda bulunmaktadır. Organik asit ve tuzları antimikrobiyal aktiviteye sahip olmalarının yanında hayvan metabolizmasının düzgün çalışmasına büyük katkı sağlamaktadır [75].



Şekil 2.19. Fumarik asitin açık molekül yapısı

2.10.9. Lityum

Lityum (Li) yeryüzü kabuğunda %0,006 oranında bulunmakadır [76]. Li doğada 27. sırada bulunan yaygın element olmakla birlikte yeryüzünde dağılımı belirli bölgelerdedir. Li suda temel olarak çözünmüş formdadır. Lityum; elektrik-elektronik, parfümeri, polimer ve ilaç endüstrisi gibi birçok sahada kullanılmaktadır [77]. Avustralya Çevre Koruma Yasası'na göre, Li çevre için zararlı olabilir potansiyele sahip, kimyasal olarak tanımlanmıştır [78]. Bu nedenle, lityumun doğal ya da herhangi bir reaksiyon sonucu olarak ortamdaki bulunma miktarı önemlidir.

2.10.10. Sodyum

Sodyum (Na), doğal bileşiklerin içinde (özellikle NaCl) fazla miktarda bulunur. Alkali metallerin genel özelliği olan yumuşaklık mevcuttur ve gri renktedir. Tüm memelilerde kanın osmatik basıncını sabit tutma ve elektrolit dengesini koruma görevi vardır [79]. Toprak, su ve bitkilerde farklı oranlarda bulunmaktadır.

2.10.11. Amonyum

Amonyum, katyonik bir türdür ve doğal olarak proteinlerde bulunmaktadır. Azot döngüsünde birinci basamakta yer almaktadır [80]. Toprak, bitki ve suda bulunabilirliği birbirine bağlı ve oldukça önem arz etmektedir.

2.10.12. Potasyum

Potasyum (K), toprakta, potasyumlu kayaların dağılmasıyla var olmaktadır. Bitkilerde; çok sayıda enzim ve koenzimlerin aktivasyonunda, fotosentez, protein, nişasta oluşumu ve şeker transferi olaylarında görev yapmaktadır. Hücre özsuyunda yani bitkinin su dengesinin sağlanmasında ve kuraklığa karşı dayanıklılıkta rol alır [81].

2.10.13. Magnezyum

Magnezyumun (Mg) kaynağı çeşitli minerallerdir. Göl ve deniz sularında klorür ve sülfat halindedir. Bitkilerde klorofilin yapısında yer alır ve eksikliğinde fotosentez önemli ölçüde geriler [82]. Toprak çözeltisinde yüksek miktarlarda bulunan hidrojen, potasyum, amonyum, kalsiyum gibi iyonlar magnezyum alınımını engelleyerek eksikliğine sebep olabilmektedir [83].

2.10.14. Kalsiyum

Kalsiyum (Ca), bitki hücre duvarının tamamlayıcısı olarak görev alır ve en fazla kullanılan üçüncü bitki besin elementidir. Toprakta anakayaların parçalanması,

kireçtaşı gibi birçok kaynağı vardır. Kalsiyum, bitki besin maddelerinin alınmasında; bitki ve toprakta bulunan toksik maddelerin çökelmesinde rol oynar. Kalsiyum bitkilerde kök salgısı üzerinde etkilidir. Bitki dokularını donma-çözünme stresine karşı korur. Yeterli kalsiyumun olması durumunda bitkiler hastalıklara karşı daha dirençlidir. Bitkilerde protein oluşumunda ve karbonhidratların taşınmasında kalsiyum görev almaktadir. İnsan vücudundaki kalsiyumun % 99'u kemiklerde ve dişlerde bulunur. Kalsiyumun; kas büyümesi ve kasların gerginliği, enerji üretimi, kanın pıhtılaşması, sinir iletimi ve kalbin düzenli çalışmasını etkileyen önemli görevleri vardır [84].

2.11. Literatür Araştırması

Şahin ve diğerlerinin çalışmalarında; bazı su örneklerinde polipirol ve aşırı oksitlenmiş polipirol elektrotlarını potansiyometrik dedektör olarak kullanarak, iyon kromatografide bazı anyon ve katyon tayinlerini yapmışlardır. Polipirol filmi, özellikle florür ve klorür iyonlarına karşı iyi bir hassasiyet sergilemiştir. Bu, literatürdeki hem tek değerlikli hem de iki değerlikli katyonların potansiyometrik tespiti için oksitlenmiş polipirol elektrot kullanan ilk çalışmadır [85].

Poels ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada; sıvı kromatografisinde organik asitlerin potansiyometrik ölçümleri için iletken bir oligomer elektrot kullanılmıştır. Elüent olarak 1 mM fosforik asit kullanıldığında, nanogram seviyesinde tayin limitleri elde etmişlerdir. Elektrotun cevap zamanı, sıvı kromatografisi akış hızlarında 1 saniyeden daha az olarak tespit edilmiştir. Asitsiz elüent kullanarak, karboksilli asitleri ayırmayı başarmışlardır [86].

Meyerhoff ve Trojanowicz'in çalışmasında; organik karboksilat anyon türleri, cam membran pH sensörü ile tayin edilmek istenmiştir. Modern baskılanmış iyon kromatografide ayrılmış iyonlar, eş molar miktarlarda hidrojen veya hidroksil iyonları ile atıkta mevcut olabileceğinden, her iki katyonun ayrılmasını izlemek için geleneksel bir iletkenlik detektörü yerine basit bir polimerik pH elektrodunun kullanılıp kullanılamayacağını incelemek amaçlanmıştır. Bu amaçla, tri-n-dodesilamin ile

hazırlanmış poli(vinilklorür) (PVC) membran elektrot, akışlı bir düzende kullanılmış ve bu sistemin algılama yetenekleri, iletkenlik dedektörü ile karşılaştırılmıştır. Potansiyometrik tespit düzeneğinin erişilebilirliği, bastırılmış iyon kromatografisinde pH tespitinin geleneksel iletkenlik yöntemine bir alternatif oluşturduğu sonucuna varılmıştır [87].

Destanoğlu ve Yılmaz; iyon kromatografik sistem ile siyanat, tiyosiyanat ve kromun (VI) doğrudan eş zamanlı tayini için duyarlı ve güvenilir bir yöntem geliştirmeyi amaçlamışlardır. Diğer yandan aynı kromatografik sistem ile siyanür tayini yapmak istemişlerdir. Ancak siyanürler direkt yöntemle tespit edilemediği için serbest siyanür iyonları alkali pH'da kloramin-T ile siyanata dönüştürülmüştür. Ayrıca, kuvvetli bir şekilde komplekslenen metal siyanürler, kloramin-T'nin ardından foto-oksidasyon kullanılarak siyanata dönüştürülmüştür. Geliştirilen yöntemlerden elde edilen toplam siyanat iyonu IC ile analiz edilmiştir. Anyon değişim kolonundaki kromatografik ayırmalar, elüent olarak NaOH kullanılarak optimize edilmiş, çok adımlı gradient eluent programı ile gerçekleştirilmiştir. Elektro kaplama banyosu çözeltilerinde ve endüstriyel atık sularda siyanür ve altı değerlikli kromun eş zamanlı tayini için önerilen yöntem uygulanmıştır [88].

Mishra ve diğerlerinin çalışmasında; bitki örneklerinde, büyümesini ve kalitesini etkileyen mikrobesin maddelerinin iyon kromatografik tayini yapılmıştır. D-mannitol ve NaOH ile bir gradyan elüsyonu kullanılarak B, Cl ve Mo'nun (sulu numunelerde anyonik formda bulunan mikro besinler) eş zamanlı belirlenmesi için bir iyon kromatografi (IC) yöntemi geliştirilmiştir. Mevcut çalışma, d-mannitolün molibdat üzerindeki etkisinin yanı sıra alıkonma zamanı üzerindeki rolü üzerine yapılan araştırmayı ele almaktadır. Farklı pH koşullarında Mo-mannitol kompleksi oluşumu ve mannitolün protonlanması, gözlenen etkilerle ilişkilendirilmiştir. Gözlemlere dayanarak, bitki örneklerinin pirhidroliz distilatlarında B, Cl ve Mo'nun eşzamanlı ayrılması ve belirlenmesi için bir gradyan elüsyon yöntemi önerilmiştir. B, Cl ve Mo'nun pirhidrolitik ayrıştırılmasından sonra geliştirilen IC yöntemi, gerçek numunelerin analizi için başarıyla uygulanmıştır [89].

Cataldi ve diğerlerinin yaptığı çalışmada; çeşitli sebze örneklerinde iyon kromatografik sistemde, anyon tayini metodu geliştirilmiştir. K^+, Mg^{2+} ve Ca^{2+}. NO_3^-, Cl^-ve K^+, ekstrakte edilen her numune için ortak olmasına rağmen, iki ek anyon piki (yani malat ve oksalat) tespit edilmiştir [90].

Trojanowicz ve Mayerhoff'un çalışmasında; dedektör olarak basit bir potasyum seçici membran elektrodunun iyon değişim kromatografisinde hem katyonları hem de anyonları tayin edebilmesi incelenmiştir. Katyon kromatografisi için, ayrılmış alkali metal iyonları, potasyum klorür çözeltisine batırılmış katyon değiştirme tüpü aracılığıyla potasyum iyonları ile yer değiştirerek baskılanmış bir kromatografik sistemin çıkış suyunda tespit edilmiştir. Değiştirilen potasyum iyonlarının potansiyometrik ölçümü, valinomisin bazlı bir polimer membran elektrotu ile yapılmıştır. Optimize edilmiş deneysel koşullar altında, membran elektrot bazlı iyon değiştirme şemasının, ayrılmış iyonların tespiti için geleneksel iletkenlik yöntemlerine rakip olabileceği gösterilmiştir [91].

Trojanowicz ve Pobozy'nin çalışmasında; Ag/AgX elektrotlarının modern iyon kromatografisinde potansiyometrik dedektörler olarak kullanımına dair yöntemler yeniden incelenmiştir. Önceki raporların aksine hem akış enjeksiyonu hem de kromatografik deneylerde Ag/AgBr elektrodunun en yüksek hassasiyeti gösterdiği savunulmuştur. Baskılamasız iyon kromatografi sistemlerinde doğrudan tespit için, Ag/AgBr elektrodunun kullanılması, ayrılmış anyonların daha düşük seviyelerde ölçülmesine izin vermiştir [92].

Işıldak ve Asan'ın çalışmasında; elüent olarak 2 mM bakır sülfat (pH: 5,40) kullanılarak, katı-hal kontak PVC-membran tabanlı elektrot ile tek değerlikli anyon ve katyonların hassas eş zamanlı potansiyometrik dedeksiyonları gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem tekrarlanabilir ve tek değerlikli anyon ve katyonlara karşı oldukça seçicilik göstermiş olup, 8 dakikadan az sürdüğü kaydedilmiştir. Yöntemde; anyonların çoğu katyonların tespitine etki etmediğinden ve katyonların çoğu anyonların tespitini etkilemediğinden, yöntem birçok numune tipine, çevre, nehir, deniz ve musluk suyu örneklerine uygulanabilirliği gösterilmiştir [93].

Kahlert ve diğerlerinin çalışmasında; bir grafit / kinhidron kompozit elektrot temelinde akış potansiyometrisi için yeni bir pH duyarlı dedektör geliştirilmiştir. Dedektör, aralarına 0,1 mm kalınlığında hassas bir katmanın yerleştirildiği iki polimetakrilmetakrilat plakadan yapılmıştır. Akış sensörünün ardından geleneksel bir kalomel referans elektrodu aşağı akış yönünde yerleştirilip, farklı elektrolit çözeltilerindeki tepki davranışı araştırılmıştır. Dedektör sinyaline akış hızı ve enjeksiyon hacminin etkileri tartışılmıştır [94].

Bu tez çalışmasında; iyon kromatografi sistemine entegre edilen potansiyometrik (potansiyel)-kondüktometrik (iletkenlik) dedektörlerin aynı anda kullanılmasıyla, anyon ve katyon türlerinin eş zamanlı olarak dedekte edilmesi ve özgün bir metotun literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

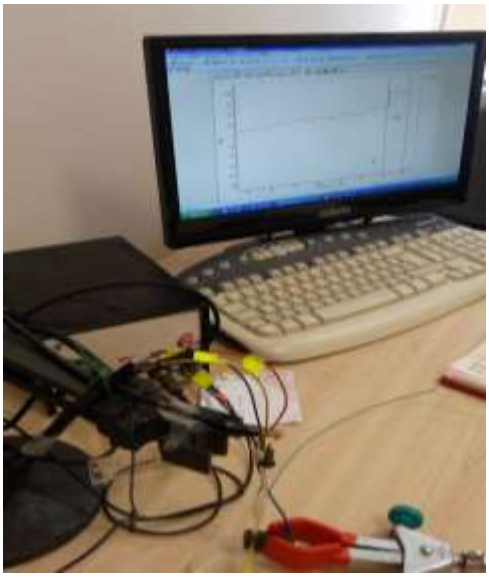
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Kinhidron, polimetilmetakrilat, akril sıvısı, grafit ve potasyumklorür (KCl) Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edildi. Metansülfonik asit, sodyum karbonat, altı katyon-II standardı, sekiz anyon standardı Dionex-Thermo Scientific (Amerika) firmasından ve iki anyon standardı Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

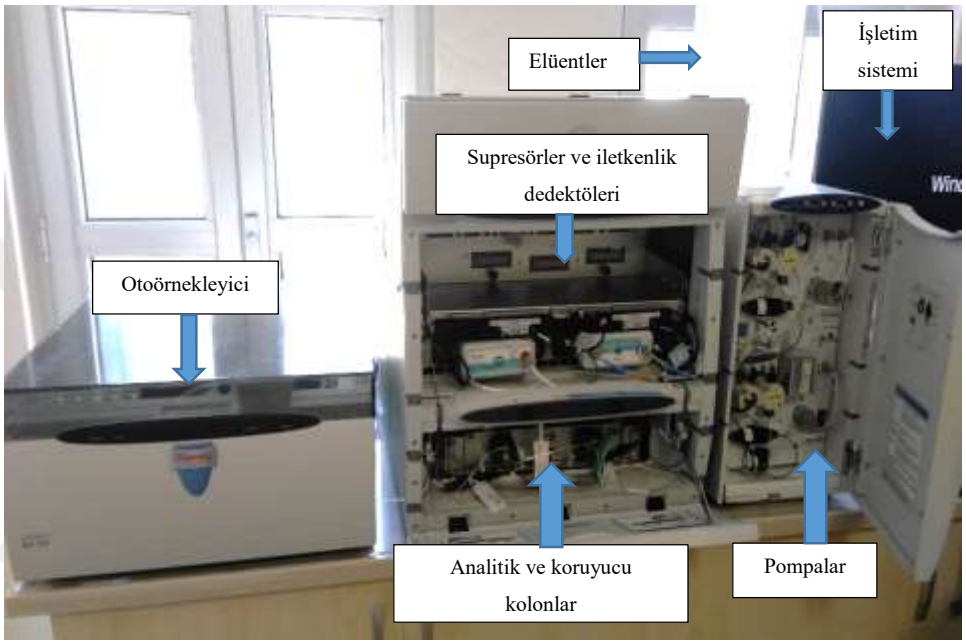
3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyometrik ölçümler için; laboratuvarımızda tasarlanan ve bilgisayar programı ile desteklenmiş çok kanallı potansiyometre cihazı kullanıldı (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan çok kanallı potansiyometrik sistem

Referans elektrot olarak, Ag/AgCl elektrot (Basi-MF-2079-RE-5B) kullanıldı. İyon kromatografik analizler için; Thermo-Dionex Marka (Model: ICS-5000) Dual İyon Kromatografi cihazı kullanıldı (Şekil 3.2.). Tartım işlemlerinde, Shimadzu (model AUX220) marka analitik terazi kullanıldı. Tüm örnek ve standart çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltilmesinde 18,2 MΩ/cm iletkenlik değerindeki Sartorius Arium Pro ultra saf su sistemi kullanıldı.



Şekil 3.2. Thermo Dionex ICS 5000 İyon Kromatografi Analiz Sistemi

İyon kromatografik sistemde anyon (florür, bromat, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat, sülfat, oksalat, fumarat) analizleri Dionex Ion Pac AS 9 HC (4x250 mm koruyucu ön kolon) ayrım kolonunda 10 mM sodyum karbonat yürütücü fazı (akış hızı: 1 mL/dak) ile gerçekleştirildi. Katyon (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum) analizleri Dionex Ion Pac CS 12 A (3x150 mm koruyucu ön kolon) ayrım kolonunda 20 mM metasülfonikasit yürütücü fazı (akış hızı: 0,5 mL/dak) ile gerçekleştirildi. Anyon baskılayıcı kolon olarak Dionex AERS 500 (4 mm) ve katyon baskılayıcı kolon olarak Dionex CERS 500 (2 mm) kullanıldı. Numuneler oto örnekleyici ile 20 µL hacimlerde kolonlara eş zamanlı olarak verildi. Sistemde aynı anda iki adet Thermo Scientific iletkenlik dedektörleri (P/N 061830 Model) kullanıldı ve Chromeleon yazılım sistemi ile hesaplamalar yapıldı. Bu parametreler toplu halde Tablo 3.1.'de görülmektedir.

Tablo 3.1. Optimize edilen iyon kromatografik parametreler

Tür	Analitik ve koruyucu kolonlar	Dedektör	Baskılayıcı kolon, akım (mA)	Hareketli Faz	Akış Hızı (mL/dak)	Enjeksiyon hacmi (µL)	Sıcaklık (°C)
Katyon	Dionex IonPac CS 12 A (3x150 mm)	Thermo (P/N 061830 Model)	Dionex CERS 500 (2 mm), 30 mA	20 mM metan sülfonik asit	0,5	20	25
Anyon	Dionex IonPac AS 9 HC (4x250 mm)	Thermo (P/N 061830 Model)	Dionex AERS 500 (4 mm), 65 mA	10 mM sodyum karbonat	1,0	20	25

3.2. Yöntem

3.2.1. Çözeltiler

3.2.1.1. Anyon ve Katyonlar İçin Hareketli Faz Çözeltilerinin Hazırlanışı

Anyonlar için; 10 mM sodyum karbonat çözeltisi, 0,5 M sodyum karbonat ana stok çözeltisinden ultrasaf su ile seyreltilerek hazırlandı. Katyonlar için; 20 mM metansülfonik asit çözeltisi, 1 M metansülfonik asit ana stok çözeltisinden ultrasaf su ile seyreltilerek hazırlandı.

3.2.1.2. Standart Anyon Çözeltilerin Hazırlanışı

Florür, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat ve sülfat olmak üzere yedi adet anyon içeren karışım standardı içerisine bromat, oksalat ve fumarat standart çözeltileri ilave edilip, son anyon karışım çözeltileri hazırlandı. Seyreltmeler ultra saf su ile yapıldı. Kalibrasyonlar için kullanılan standart anyon çözeltilerine ait derişim değerleri Tablo 3.2.'de verilmiştir. Karışım içerisindeki her anyonun ana stok derişimi farklı olduğundan, analizler esnasında kullanılan derişimler tek bir tabloda verilmiştir.

Tablo 3.2. Standart karışım içindeki anyon türlerin ppm olarak derişim değerleri

Anyon	Karışım 1	Karışım 2	Karışım 3	Karışım 4	Karışım 5	Karışım 6
Florür	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Bromat	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
Klorür	0,8	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5
Nitrit	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Bromür	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Nitrat	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Fosfat	3,8	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5
Sülfat	3,8	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5
Oksalat	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
Fumarat	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0

3.2.1.3. Standart Katyon Çözeltilerin Hazırlanışı

Lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum olmak üzere altı adet katyon içeren karışım standardı uygun derişimlerde hazırlandı. Seyreltmeler ultra saf su ile yapıldı. Kalibrasyonlar için kullanılan standart katyon çözeltilerine ait derişim değerleri Tablo 3.3.'de verilmiştir. Karışım içerisindeki her katyonun ana stok derişimi farklı olduğundan, analizler esnasında kullanılan derişimler tek bir tabloda verilmiştir.

Tablo 3.3. Standart karışım içindeki katyon türlerin ppm olarak derişim değerleri

Katyon	Karışım 1	Karışım 2	Karışım 3	Karışım 4	Karışım 5	Karışım 6
Lityum	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Sodyum	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0
Amonyum	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Potasyum	50,0	100,0	200,0	300,0	400,0	500,0
Magnezyum	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Kalsiyum	50,0	100,0	200,0	300,0	400,0	500,0

3.2.1.4. Numune Çözeltilerinin Hazırlanışı

Çalışmada su, bitki ve toprak olmak üzere üç numune tipi analiz edilmiştir.

Su numunesi olarak; çeşme suyu, içme suyu, atık su ve nehir suyu kullanıldı. Atık su numunesi 1:30 seyreltilerek analiz edilirken, diğer su numuneleri seyreltilmeden, 0,22 µm gözenek boyutlu enjektör filtreden süzülerek sisteme verildi.

Bitki numunesi olarak; Giresun yöresine ait endemik olan bitki türleri tercih edildi. Merevcen, fındık filizi, sakarca ve ısırgan bitkileri toplanarak, 5 saat etüvde 100 °C'de bekletildi ve nemi uçuruldu. Parçalayıcı ile numuneler homojenize edildi ve daha sonra tartımları kaydedilerek erlenlere alındı. Merevcen 1,07 g, fındık filizi 0,92 g, sakarca 0,90 g ve ısırgan 1,13 g olarak erlenlere alındı ve son hacimleri 100 mL olcak şekilde saf su ile tamamlandı. Saf su içinde 24 saat boyunca, çalkalayıcıda bekletildi. Bu süre sonunda süzgeç kağıdından geçirildi ve elde edilen süzüntüler analize hazır halde -8 °C'de bekletildi. Numuneler uygun oranlarda seyreltilip, 0,22 µm gözenek boyutlu enjektör filtreden süzülerek sisteme verildi.

Toprak numunesi olarak doğal bahçe toprağı ve gübreli bahçe toprağı analiz edildi. 30'ar g olarak alınan toprak numuneleri 5 saat etüvde 100 °C'de bekletildi ve nemi uçuruldu. Daha sonra tartımları kaydedilerek, erlenlere alındı ve 200 mL saf su içinde 24 saat boyunca, çalkalayıcıda bekletildi. Bu süre sonunda önce kaba süzgeç kağıdından ve sonra mavi süzgeç kağıdından süzüldü. Elde edilen süzüntüler analize hazır halde -8 °C'de bekletildi. Analizler seyreltme işlemi olmadan, 0,22 µm gözenek boyutlu enjektör filtreden süzülerek sisteme verildi.

3.3. Çalışma Yöntemleri

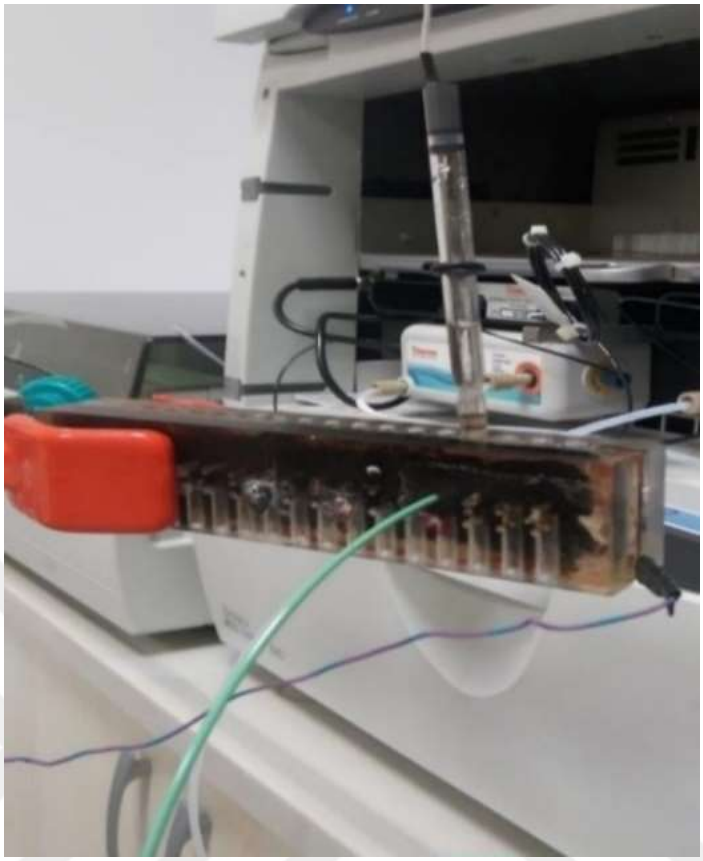
3.3.1. pH Duyarlı Dedektör Hücre Tasarımı

İlk aşamada; ağırlıkça % 50 polimetilmetakrilat ve ağırlıkça % 50 kinhidron karışımı homojen olana dek havanda karıştırıldı (Şekil 3.3.).

Şekil 3.3. pH duyarlı dedektör hücre içi materyal hazırlanışı

İkinci aşamada; ağırlıkça % 50 hazırlanan ilk karışımdan ve ağırlıkça % 50 grafit havanda karıştırıldı ve içerisine macunlaşana kadar akrilik sıvısı damlatıldı. Son karışım uygun kıvama gelene kadar homojenize edildi. Karışım iki polimetilmetakrilat plakalar arasına tutundurulup, 48 saat mengene altında sıkıştırıldı, toplamda 7 gün hücrenin tamamen kuruması beklendi (Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.). Daha sonra referans elektrot ve her iki yöne akış sağlayacak ince hortumlar için delikler açıldı [89].

Şekil 3.4. Plakaların sıkıştırılma işlemi



Şekil 3.5. Potansiyometrik hücre (pH dedektörü)

3.3.2. Kondüktometrik ve Potansiyometrik Dedektör Sisteminin Entegrasyonu

Şekil 3.6.'da görüldüğü üzere iyon kromatografik sistemin iletkenlik dedektör çıkış hortumu tasarlanan pH duyarlı dedektör hücresine bağlandı. Potansiyometrik ölçümler, bilgisayar kontrollü yazılım ile desteklenerek iyon kromatografik sistem ile entegrasyonu sağlandı. İki dedektörün eş zamanlı uygulamaları çok sayıda denemeler yapılarak optimize edildi. Sistem optimizasyonu sonrasında öncelikle standart anyon ve katyon analizleri ve akabinde numune analizleri gerçekleştirildi. Kalibrasyon grafikleri yardımıyla hesaplamalar yapıldı (Tablo 3.4.-3.5.).

Şekil 3.6. Kondüktömetrik ve potansiyometrik entegre dedektör sistemi

Tablo 3.4. Anyonların alıkonma zamanı (t_R), determinasyon katsayısı (R^2) ve LOD değerleri

Anyon	**t_R(dak)**	**R^2 (kondüktometrik)**	**R^2 (potansiyometrik)**	**LOD* (kondüktometrik)**	**LOD* (potansiyometrik)**
Florür	4,35	0,9991	0,9984	0,05	0,30
Bromat	6,15	0,9994	0,9904	0,24	4,94
Klorür	6,98	0,9993	0,9943	0,03	0,18
Nitrit	8,45	0,9973	0,9979	0,08	1,54
Bromür	10,62	0,9999	0,9926	0,08	1,50
Nitrat	12,25	0,9997	0,9915	0,08	1,25
Fosfat	15,32	0,9982	0,9901	0,13	2,21
Sülfat	17,69	0,9918	0,9913	0,08	2,06
Oksalat	24,06	0,9975	0,9921	0,40	9,52
Fumarat	36,75	0,9949	0,9918	0,52	12,23

*S/N=3 için ppm olarak verilmiştir.

Tablo 3.5. Katyonların alıkonma zamanı (tR), determinasyon katsayısı (R2) ve LOD değerleri

Anyon	**t_R(dak)**	**R^2 (kondüktometrik)**	**R^2 (potansiyometrik)**	**LOD* (kondüktometrik)**	**LOD* (potansiyometrik)**
Lityum	3,26	0,9923	0,9904	0,19	2,60
Sodyum	3,97	0,9999	0,9934	1,81	0,01
Amonyum	4,59	0,9968	0,9992	1,23	0,12
Potasyum	5,79	0,9998	0,9962	2,64	0,65
Magnezyum	13,12	0,9999	0,9974	1,00	0,0004
Kalsiyum	16,72	0,9996	0,9940	1,09	12,45

*S/N=3 için ppm olarak verilmiştir.

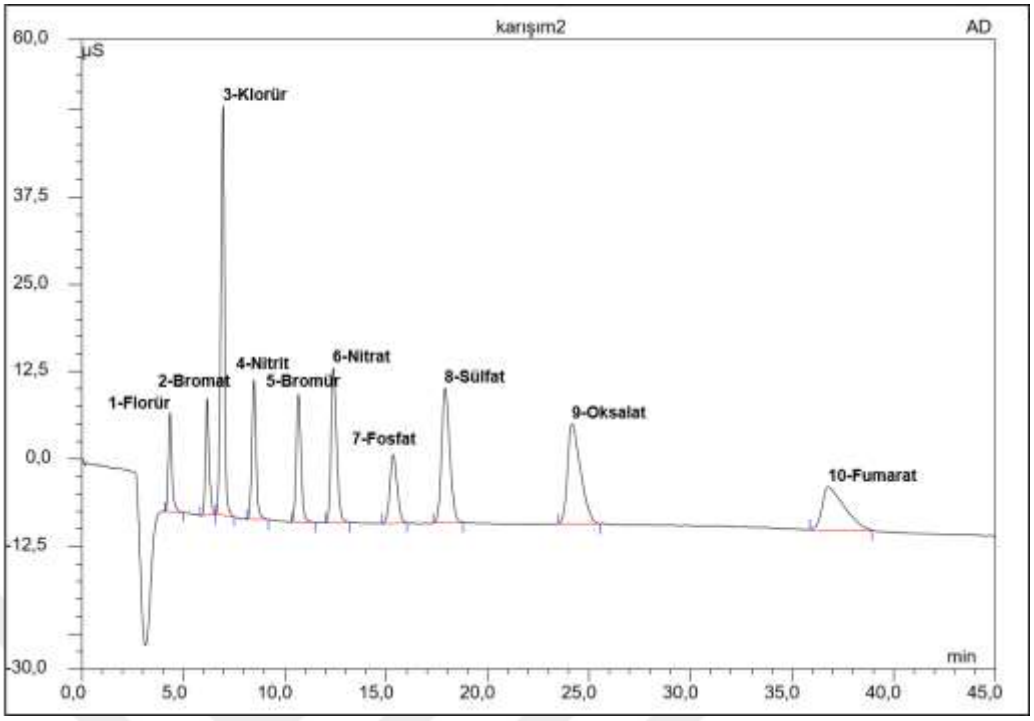
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. İyon Kromatografik Analiz Sonuçları

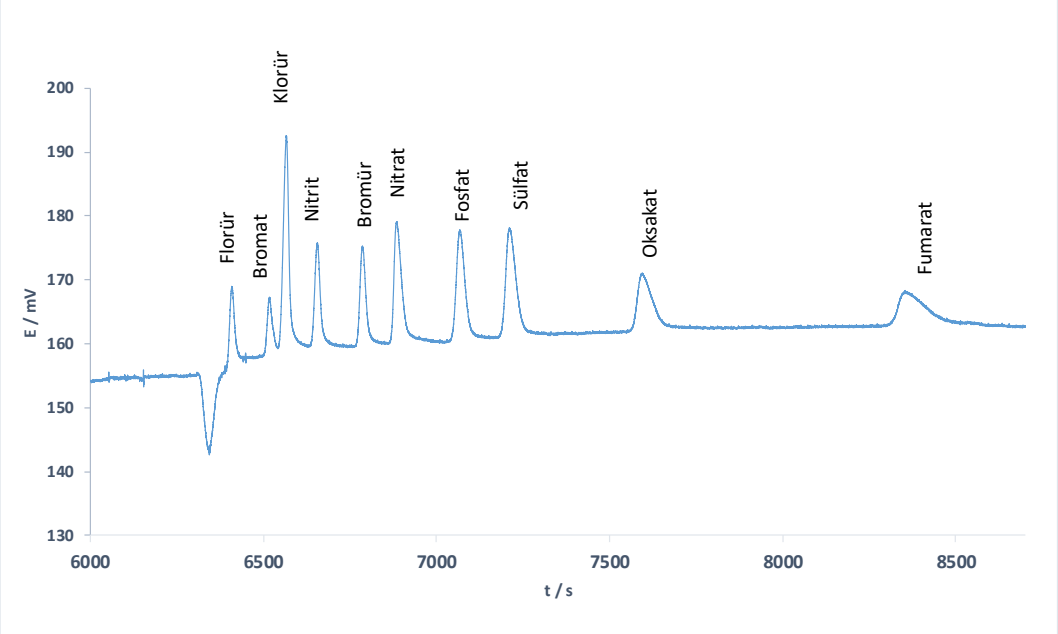
Bölüm 3.2.1.'de ve Tablo 3.1.'de ifade edilen koşullar altında; eş zamanlı kondüktometrik-potansiyometrik metot entegrasyonu için optimize edilen iyon kromatografik parametreler sonrasında sistemde anyon ve katyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Anyon Analizleri

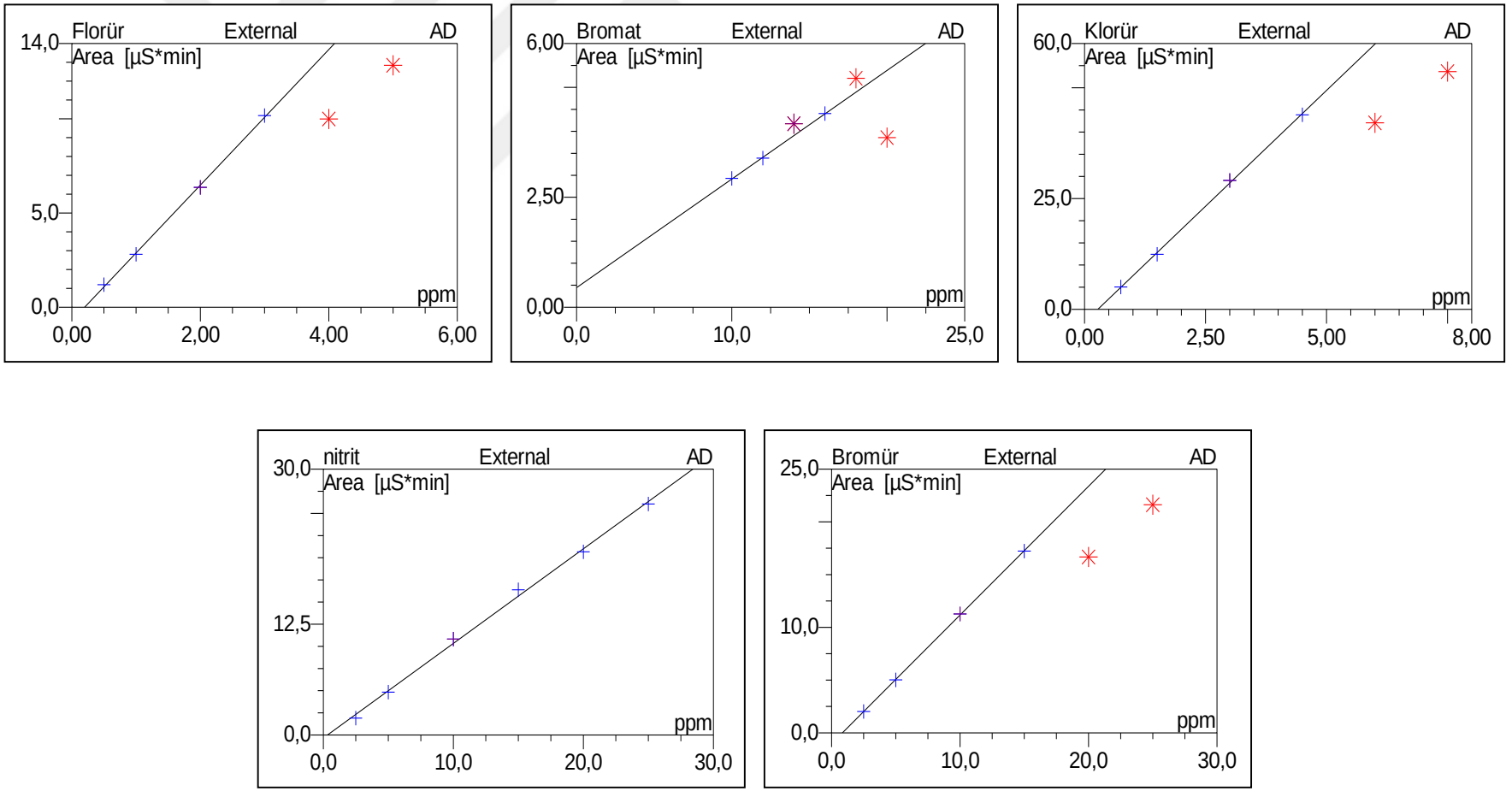
Standart anyon karışımları için eş zamanlı olarak elde edilen kondüktometrik ve potansiyometrik kromatogramlar ve bunlara ait kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.1.-4.4.'de verilmiştir. Gerçek numunelerin (su, bitki ve toprak) anyon içerikleri için elde edilen kromatogramlar ise sırasıyla Şekil 4.5.-4.24.'de, bu kromatogramlar ve kalibrasyon grafikleri yardımıyla anyon türleri için hesaplanan kondüktometrik ve potansiyometrik sonuçlar sırasıyla Tablo 4.1. ve Tablo 4.2.'de verilmiştir.



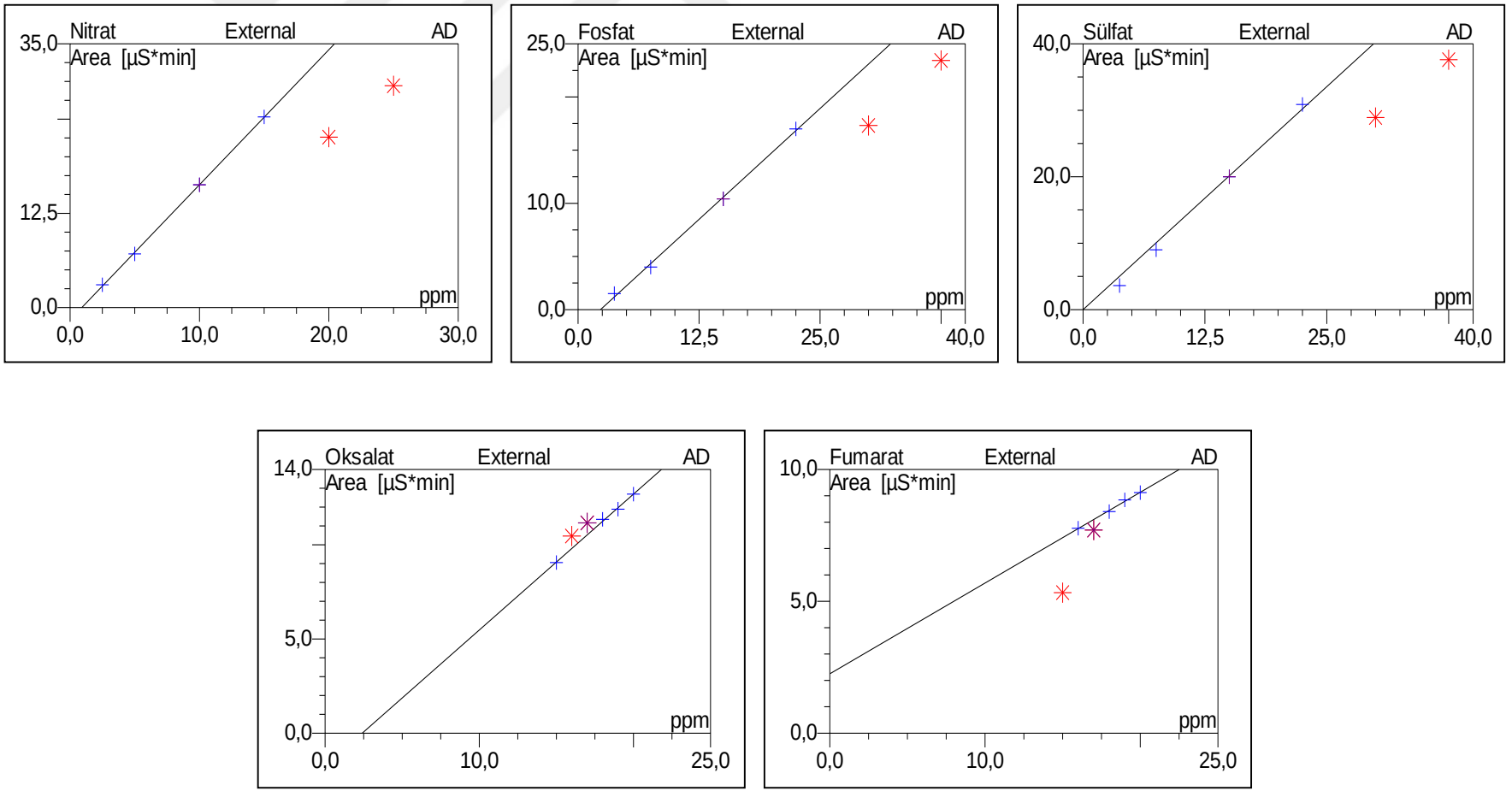
Şekil 4.1. Standart anyon karışımı (karışım 2) için elde edilen kondüktometrik iyon kromatogramı



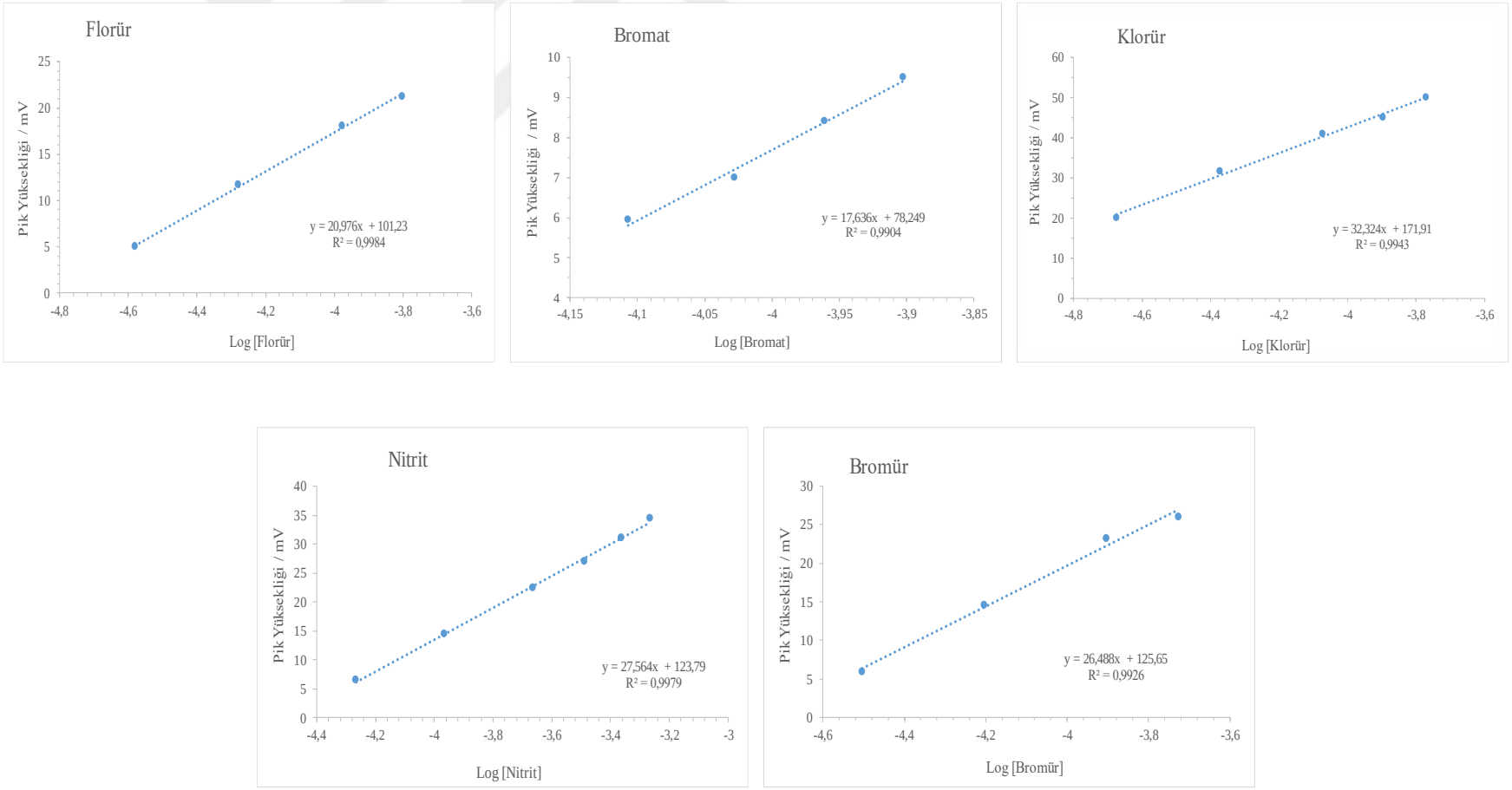
Şekil 4.2. Standart anyon karışımı (karışım 2) için elde edilen potansiyometrik iyon kromatogramı



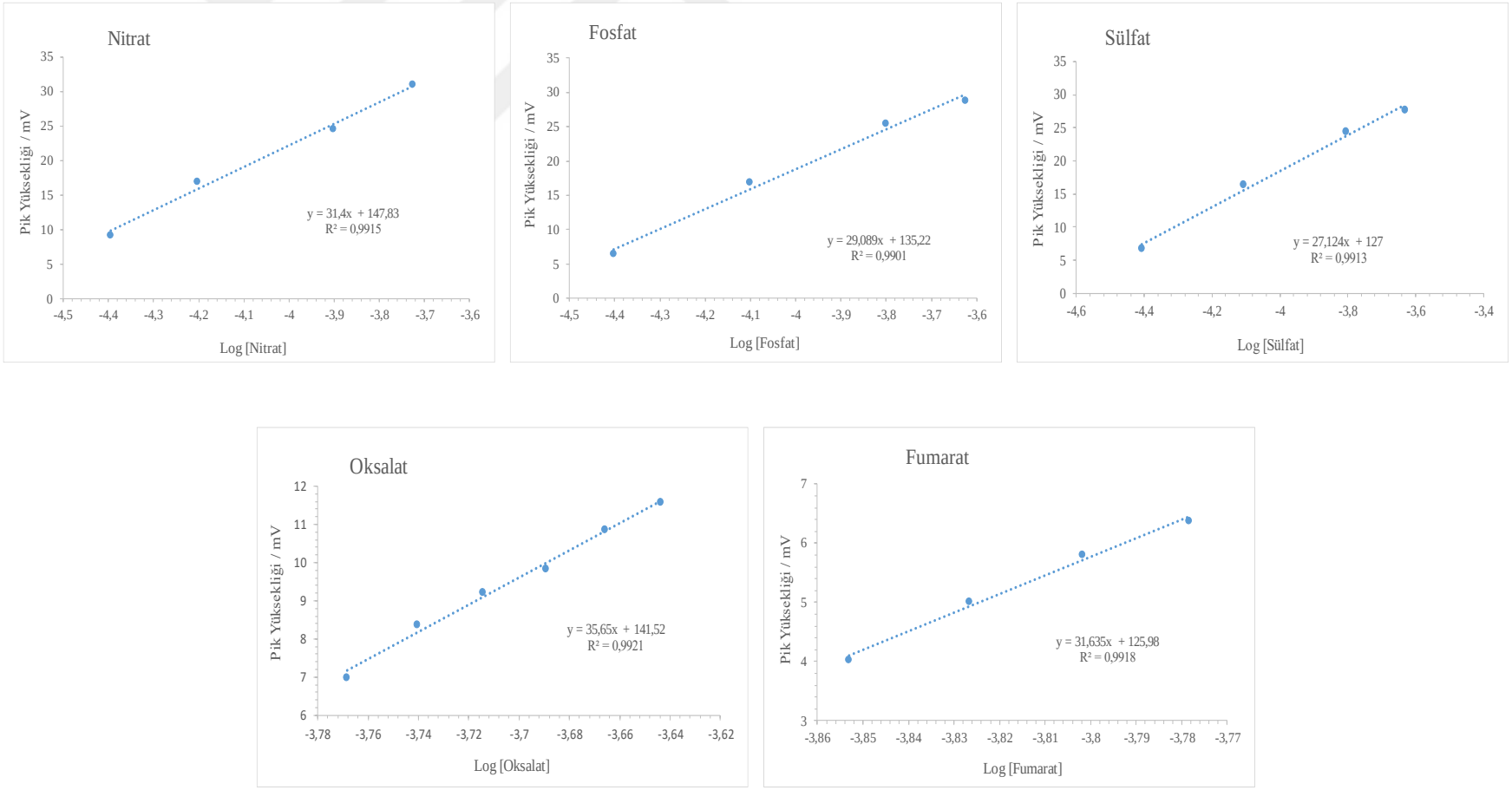
Şekil 4.3. Standart anyon karışımı içerisinde yer alan iyonlara ait kondüktometrik kalibrasyon grafikleri



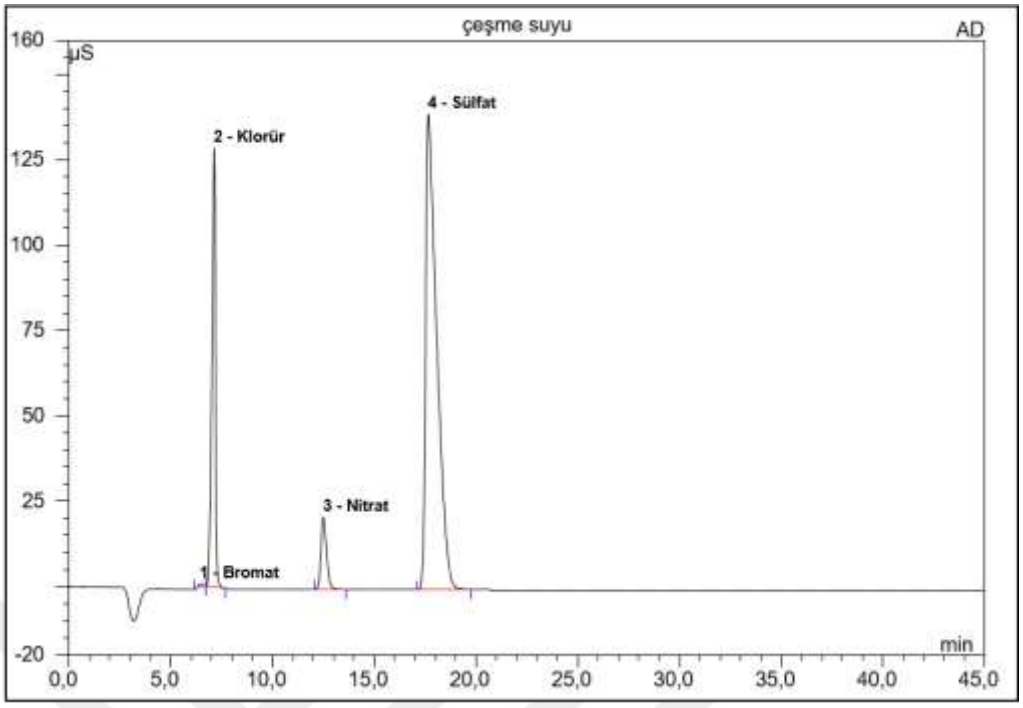
Şekil 4.3. (Devamı)



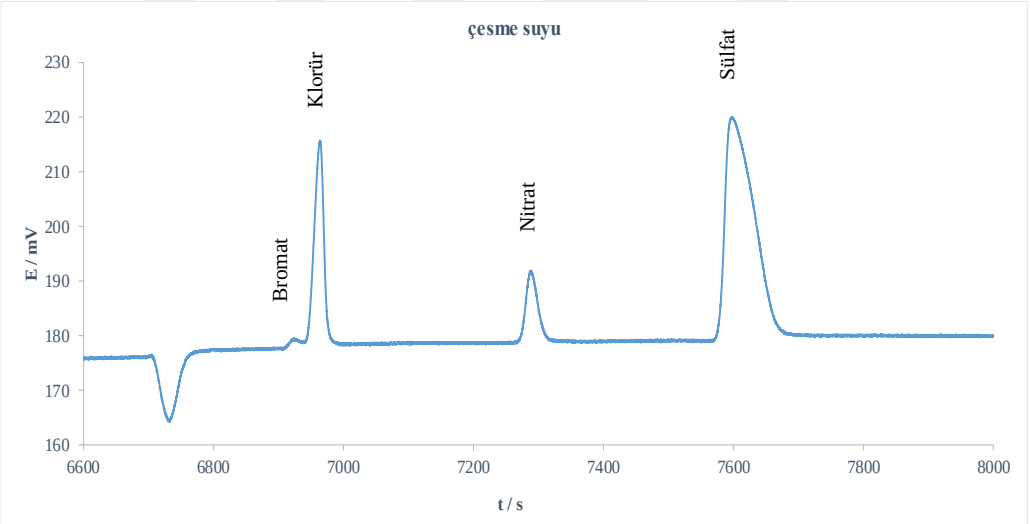
Şekil 4.4. Standart anyon karışımı içerisinde yer alan iyonlara ait potansiyometrik kalibrasyon grafikleri



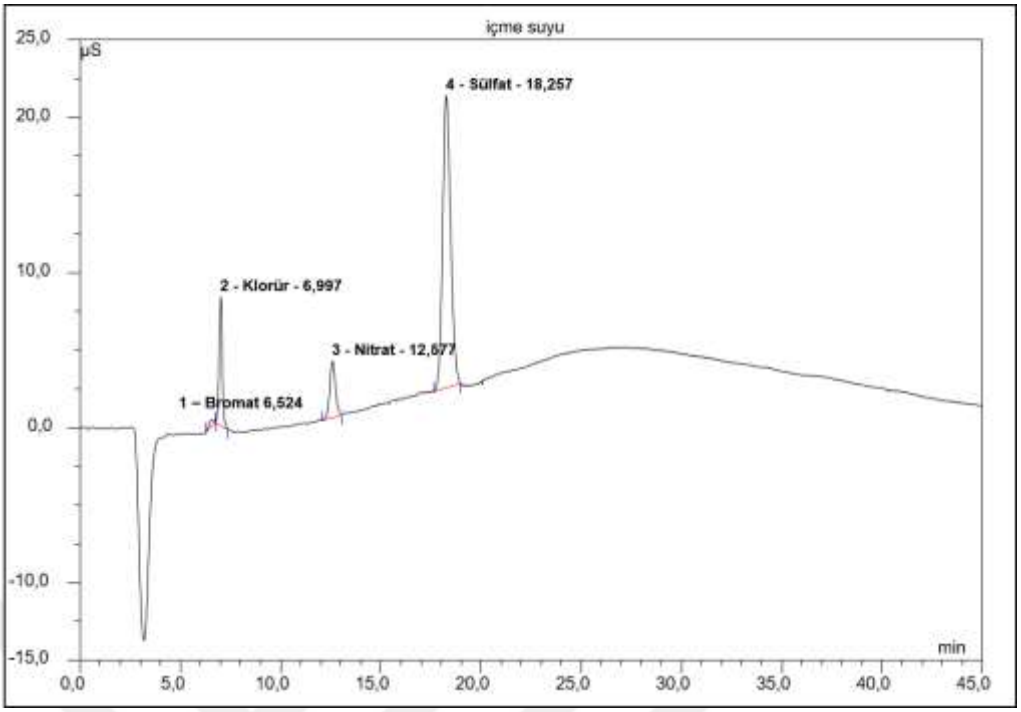
Şekil 4.4. (devamı)



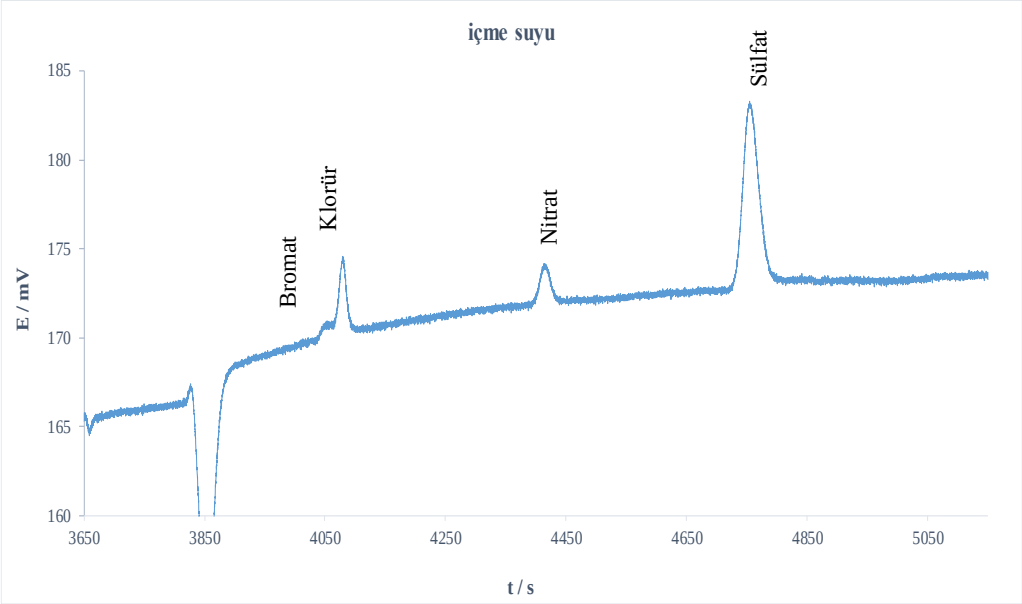
Şekil 4.5. Çeşme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



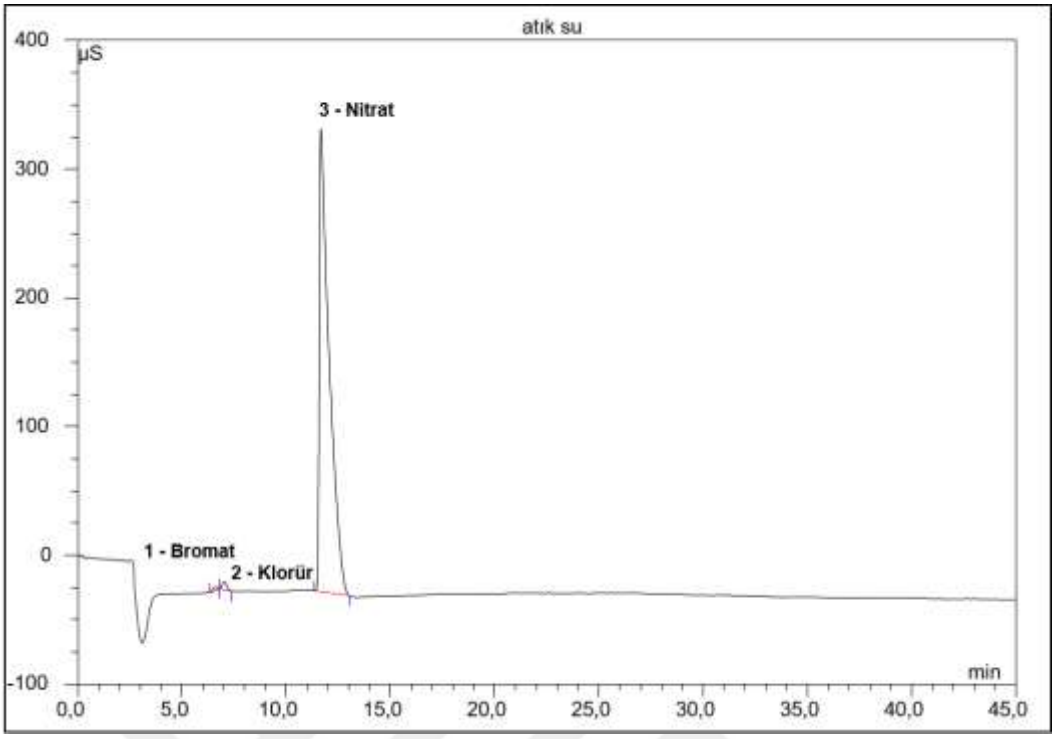
Şekil 4.6. Çeşme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



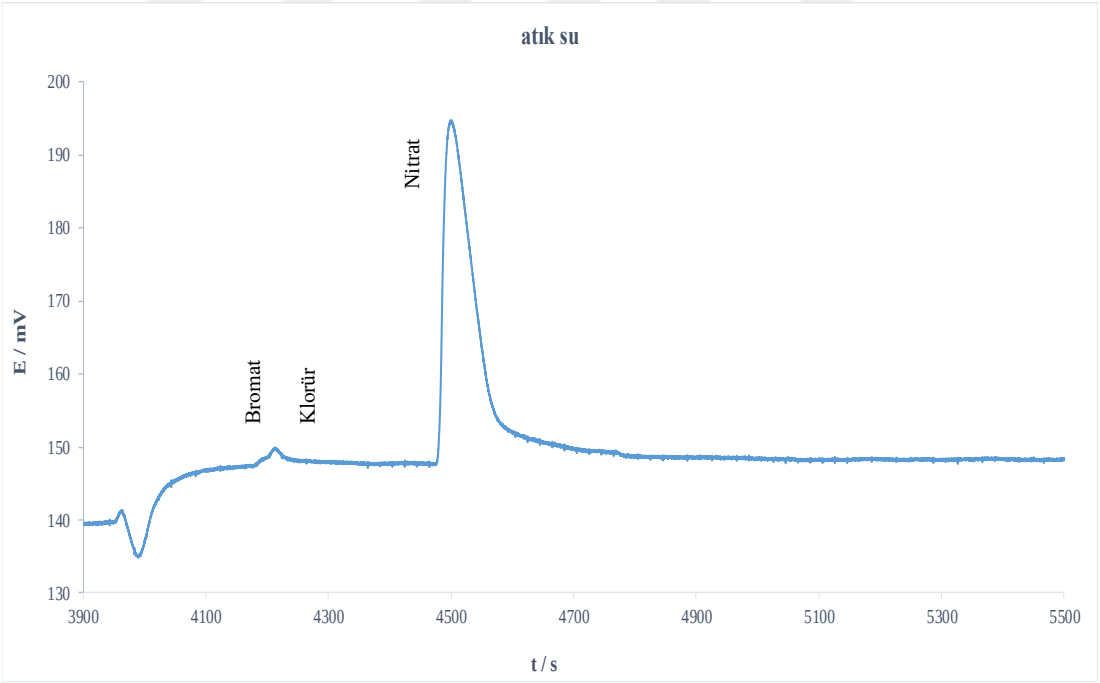
Şekil 4.7. İçme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



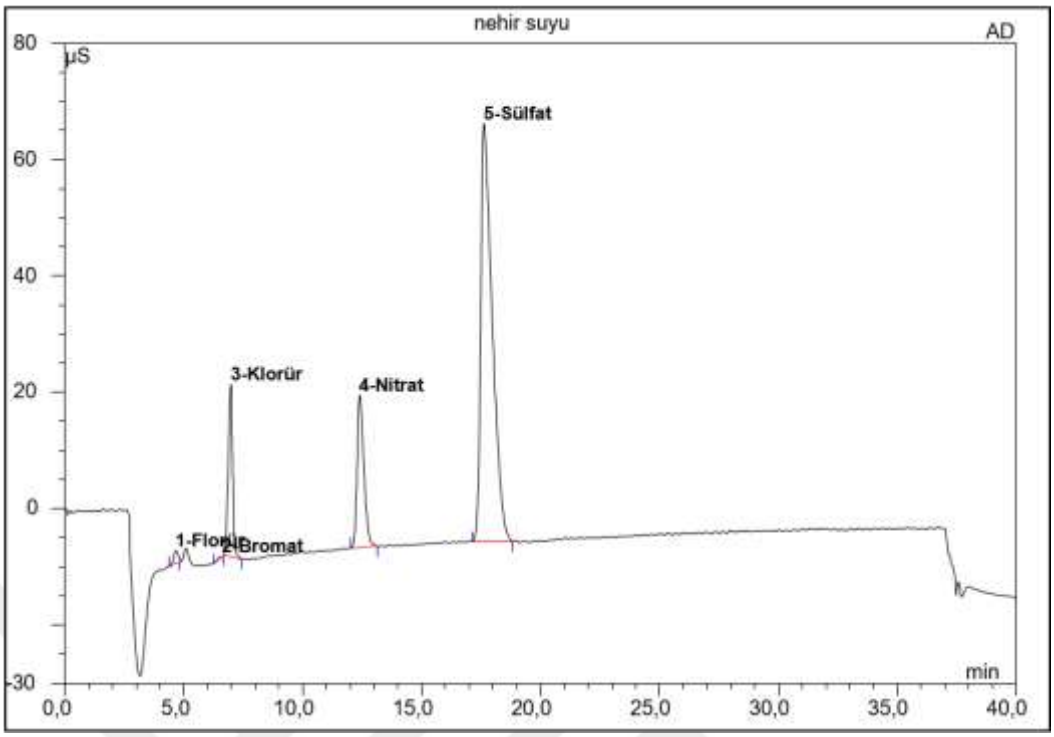
Şekil 4.8. İçme suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



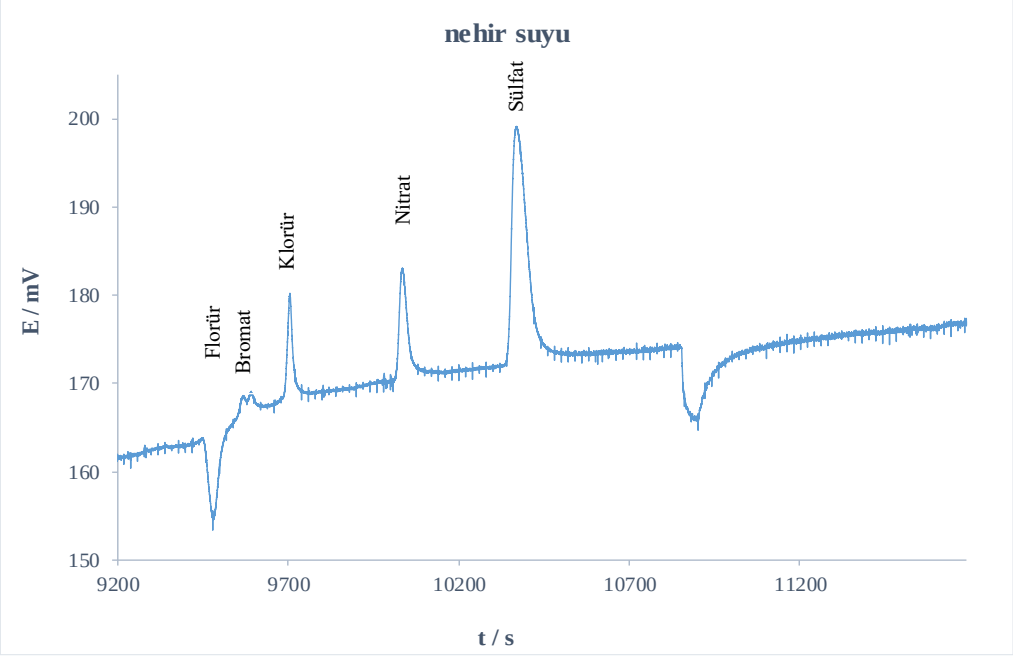
Şekil 4.9. Atık su numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



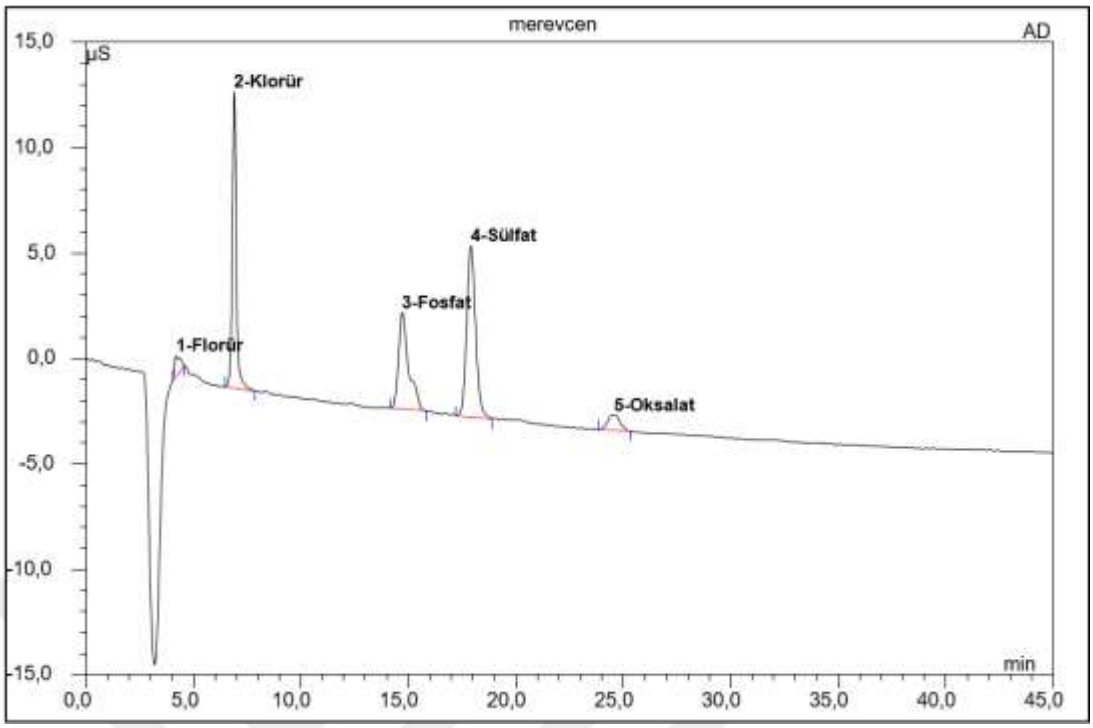
Şekil 4.10. Atık su numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



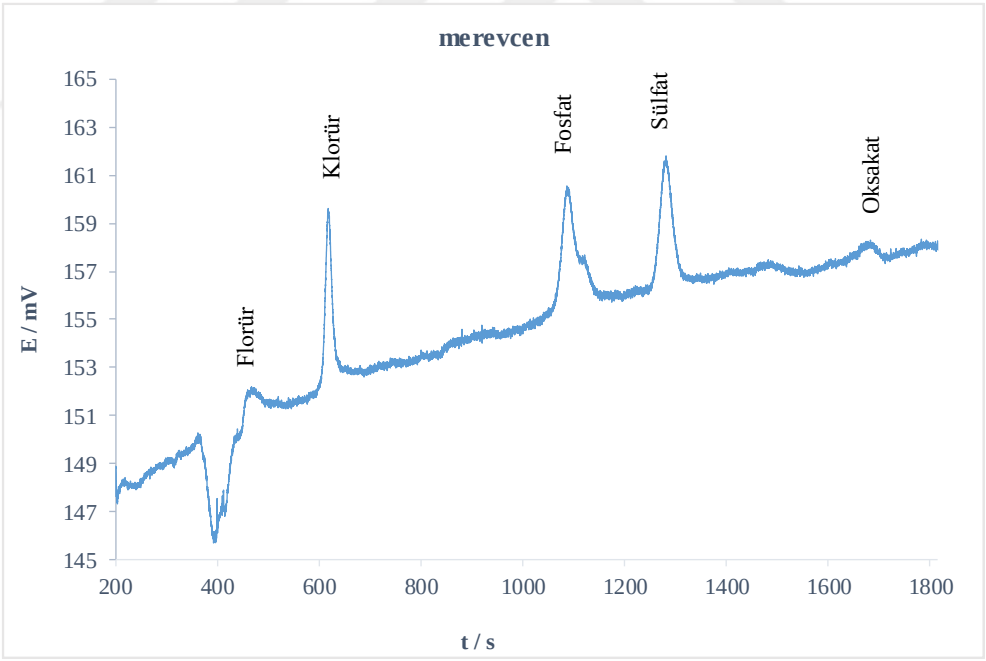
Şekil 4.11. Nehir suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



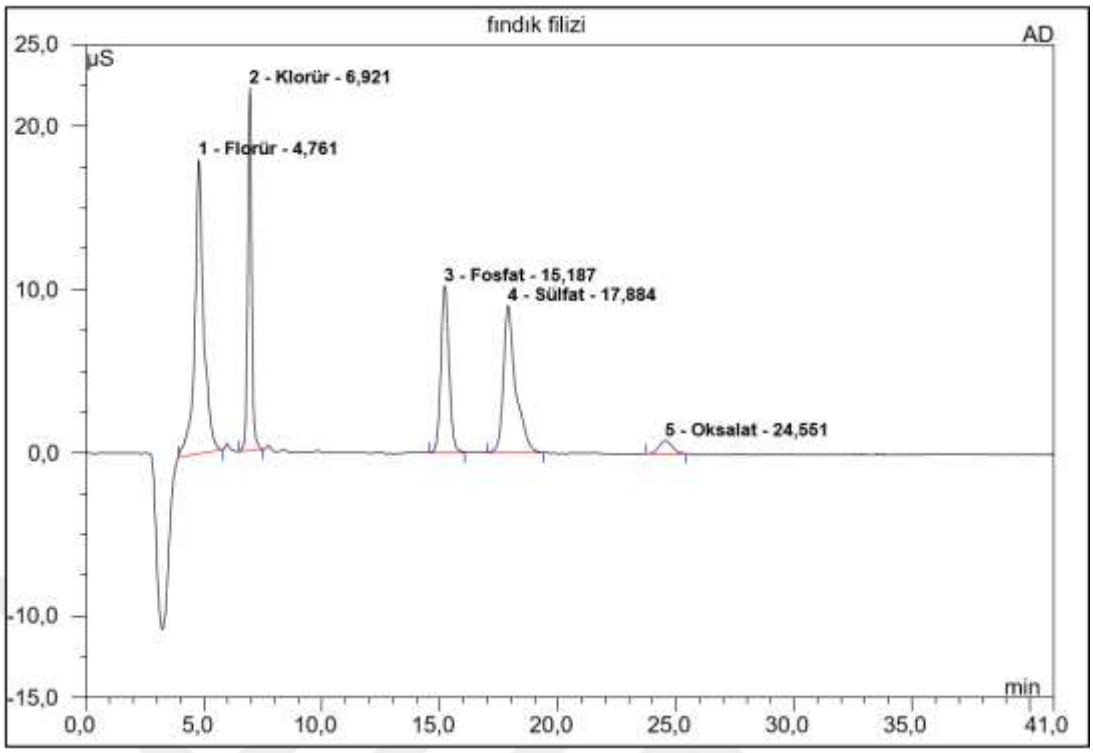
Şekil 4.12. Nehir suyu numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



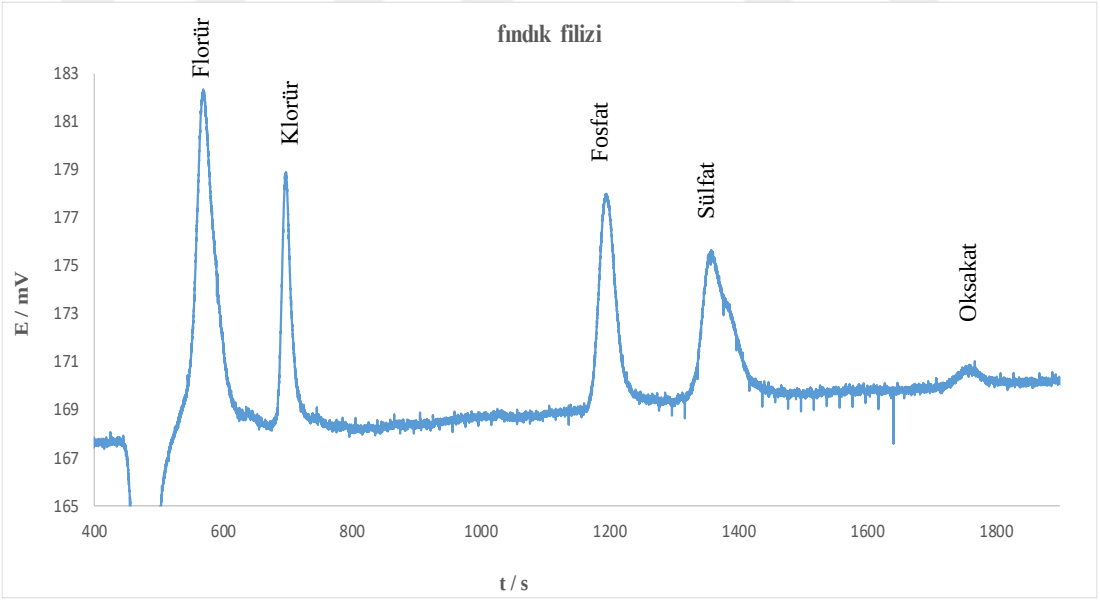
Şekil 4.13. Merevcen bitki numunesine anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



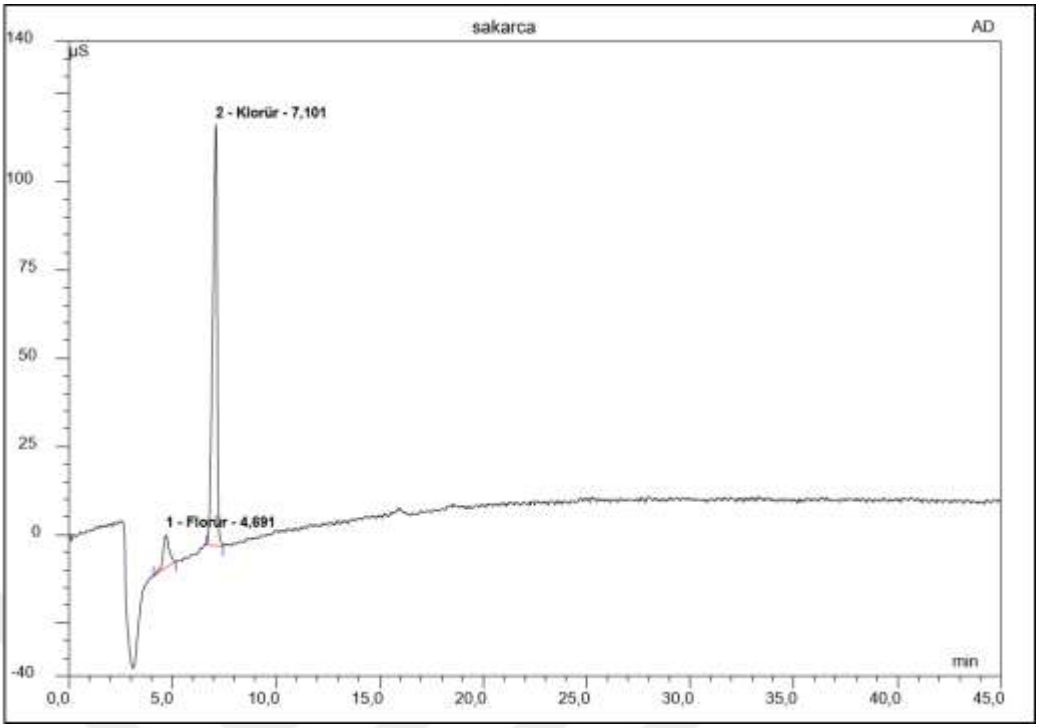
Şekil 4.14. Merevcen bitki numunesine anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



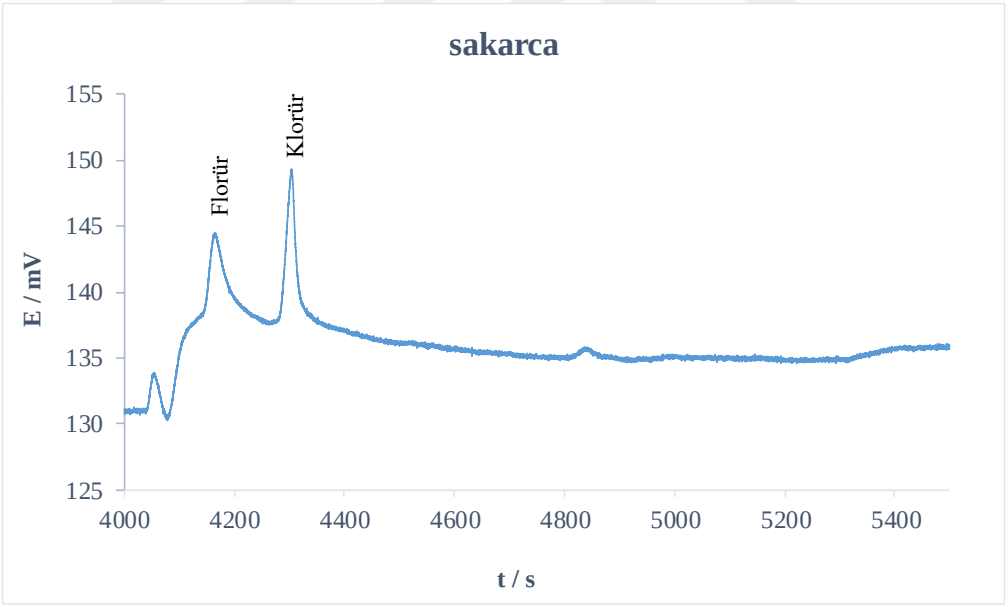
Şekil 4.15. Fındık filizi bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



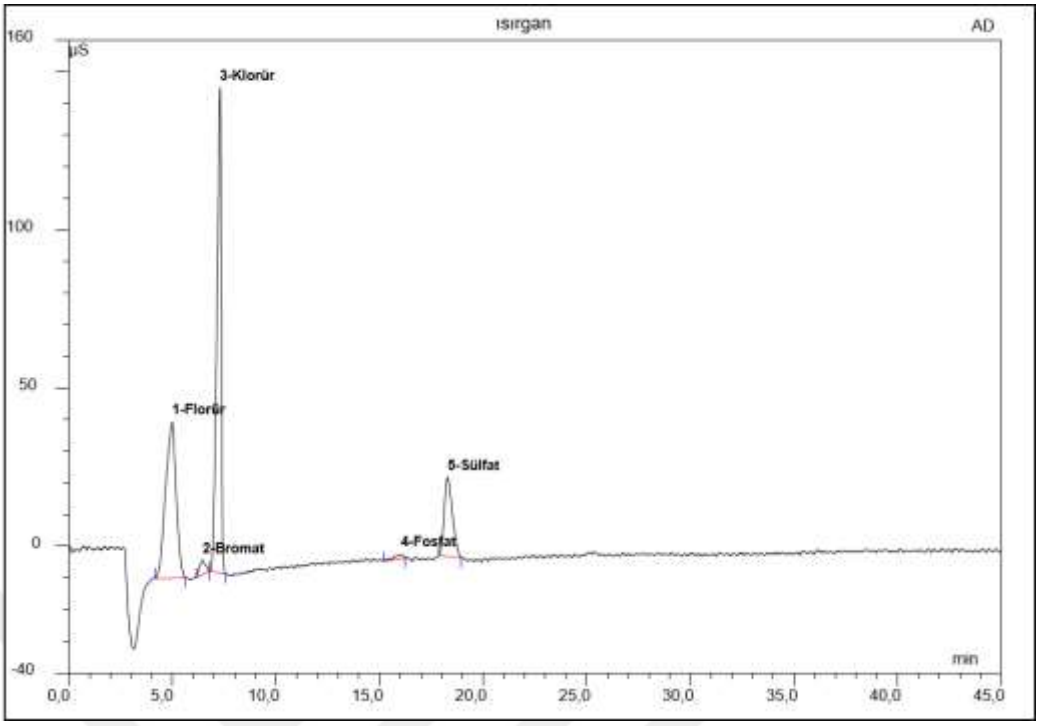
Şekil 4.16. Fındık filizi bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



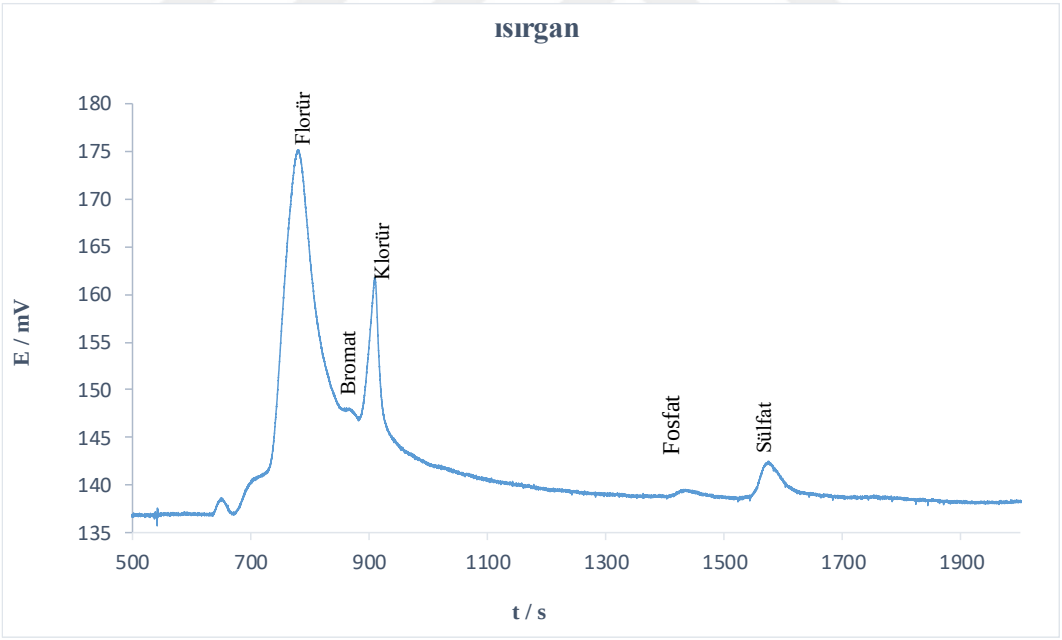
Şekil 4.17. Sakarca bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



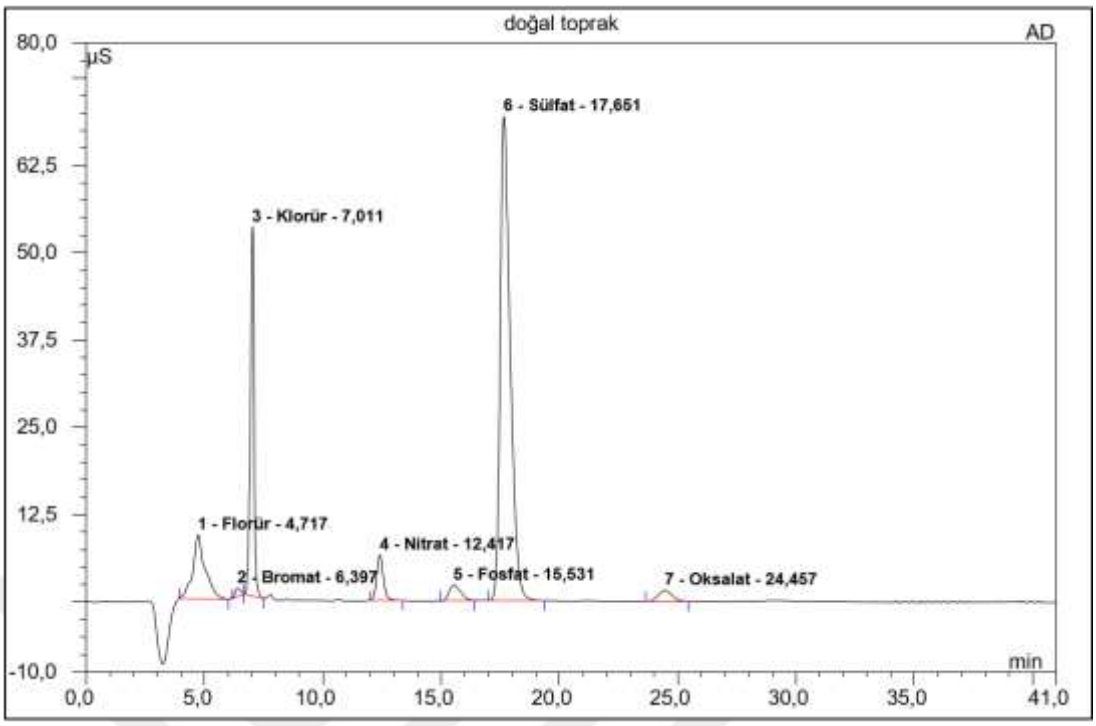
Şekil 4.18. Sakarca bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



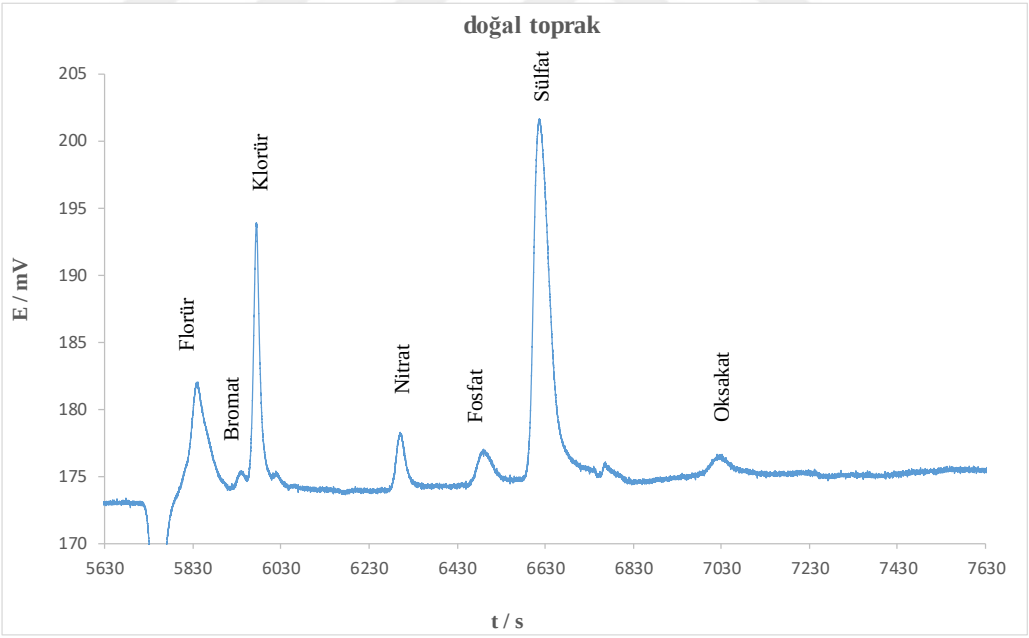
Şekil 4.19. Isırgan bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



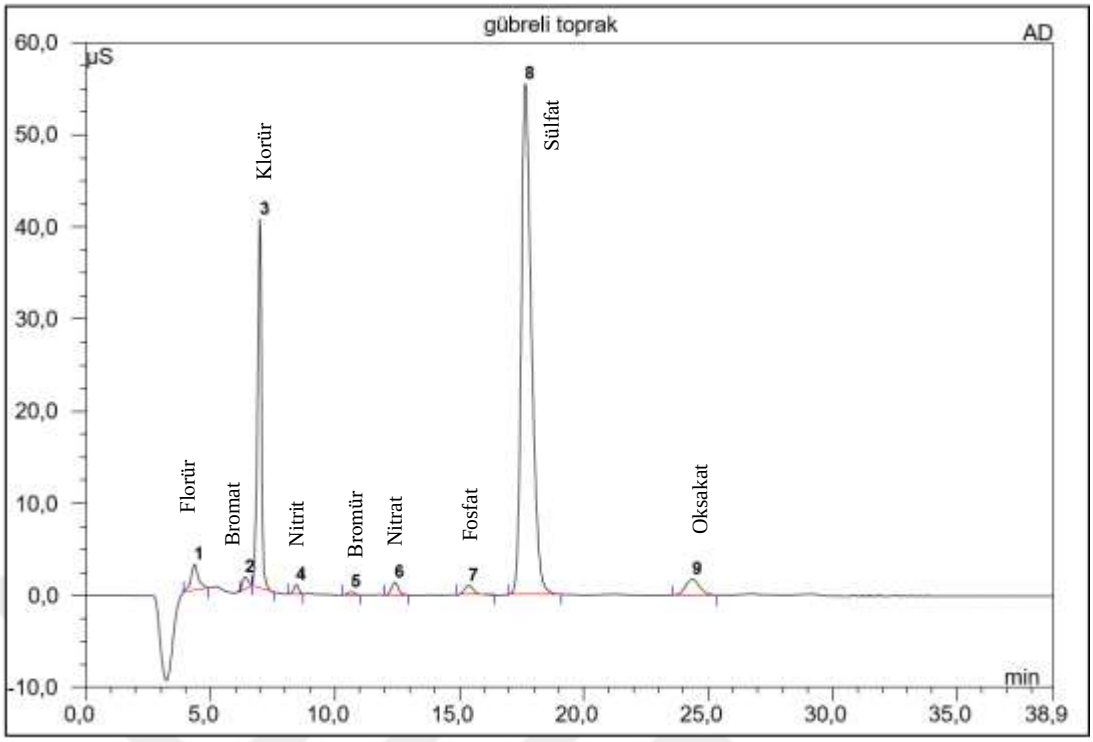
Şekil 4.20. Isırgan bitki numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



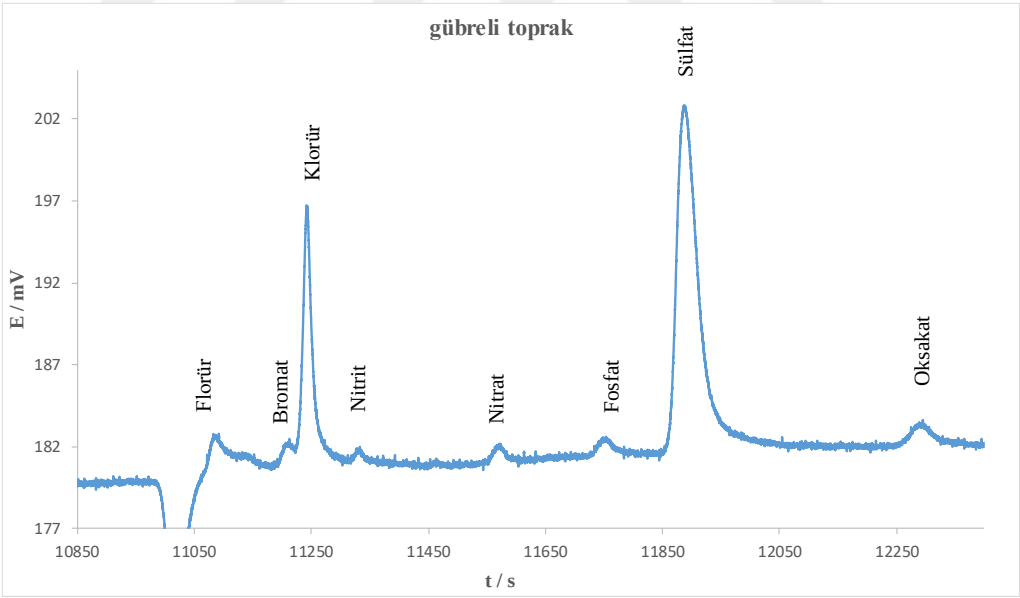
Şekil 4.21. Doğal toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



Şekil 4.22. Doğal toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



Şekil 4.23. Gübreli toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



Şekil 4.24. Gübreli toprak numunesine ait anyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)

Tablo 4.1. Gerçek numunelerin anyon içerikleri için IC-kondüktometrik dedeksiyon sonuçları

Numune No	Numune Türü	IC-Kondüktometrik Sonuçlar (ppm)*									
		F^-	BrO_3^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	$H_2C_4O_4^{2-}$
1	Çeşme Suyu	<LOD	3,18±0,05	2,92±0,10	-	-	4,84±0,19		66,64±2,38	-	-
2	İçme Suyu	-	0,37±0,01	0,42±0,01	-	-	1,55±0,03	-	6,77±0,16	-	-
3	Atık Su	-	203,79±0,03	12,81±0,24	-	-	3306,20±0,09	-	-	-	-
4	Nehir Suyu	0,36±0,04	0,62±0,01	0,87±0,07	-	-	6,44±0,71	-	35,50±5,27	-	-
5	Merevcen	26,14±0,51	-	159,07±0,94	-	-	-	1497,49±9,66	811,06±5,12	863,44±8,81	-
6	Fındık Filizi	770,13±0,94	-	228,06±1,42	-	-	-	2345,16±7,02	1309,61±6,74	1031,21±5,97	-
7	Sakarca	361,69±1,28	-	1024,85±10,30	-	-	-	-	-	-	-
8	Isırgan	740,97±14,01	1349,29±10,32	356,61±8,01	-	-	-	314,89±7,53	778,11±12,52	-	-
9	Doğal Toprak	11,81±0,03	21,52±0,02	8,07±0,09	<LOD	-	14,27±0,18	26,0±0,33	169,61±1,72	26,13±0,08	-
10	Gübreli Toprak	3,14±0,01	22,14±0,79	6,60±0,02	3,61±0,03	6,15±0,07	7,82±0,06	19,20±0,07	128,85±0,02	26,92±0,18	-

*Sonuçlar N=3 ölçüm için ortalama ppm (su numuneleri için mg/L, bitki ve toprak numuneleri için mg/kg kuru madde) ± standart sapma olarak verilmiştir.

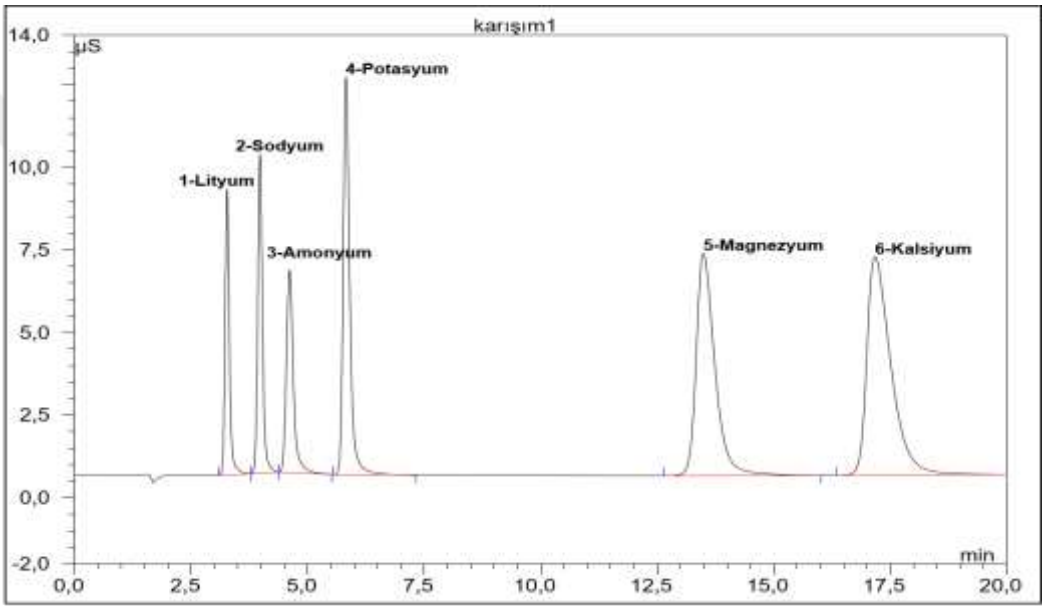
Tablo 4.2. Gerçek numunelerin anyon içerikleri için IC-potansiyometrik dedeksiyon sonuçları

Numune No	Numune Türü	IC-Potansiyometrik Sonuçlar (ppm)*									
		F^-	BrO_3^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	$H_2C_4O_4^{2-}$
1	Çeşme Suyu	<LOD	6,08±0,03	2,75±0,37	-	-	3,43±0,23	-	65,35±0,06	-	-
2	İçme Su	-	5,52±0,04	0,23±0,01	-	-	1,45±0,02	-	4,36±0,45	-	-
3	Atık Su	-	156,79±1,77	5,97 ±0,10	-	-	1189,75±2,80	-	-	-	-
4	Nehir Suyu	0,35±0,01	5,90±0,02	0,43±0,03	-	-	3,35±0,10	-	21,73±1,62	-	-
5	Merevcen	8,72±0,09	-	86,02±0,49	-	-	-	951,62±5,24	914,74±6,03	3847,54±5,17	-
6	Fındık Filizi	440,95±3,12	-	119,97±2,84	-	-	-	1463,37±5,72	1120,12±5,04	3272,89±5,77	-
7	Sakarca	263,09±3,61	-	178,72±4,72	-	-	-	-	-	-	-
8	Isırgan	1767,57±9,70	1430,41±6,01	130,89±4,62	-	-	-	599,34±5,24	684,24±4,84	-	-
9	Doğal Toprak	4,47±0,09	37,19±0,15	4,41±0,07	<LOD	-	11,21±0,40	17,68±0,34	129,55±1,06	70,22±0,95	-
10	Gübreli Toprak	2,45±0,04	38,90±0,79	3,50±0,08	10,71±0,08	<LOD	9,42±0,25	15,63±0,04	81,98±0,66	69,54±0,40	-

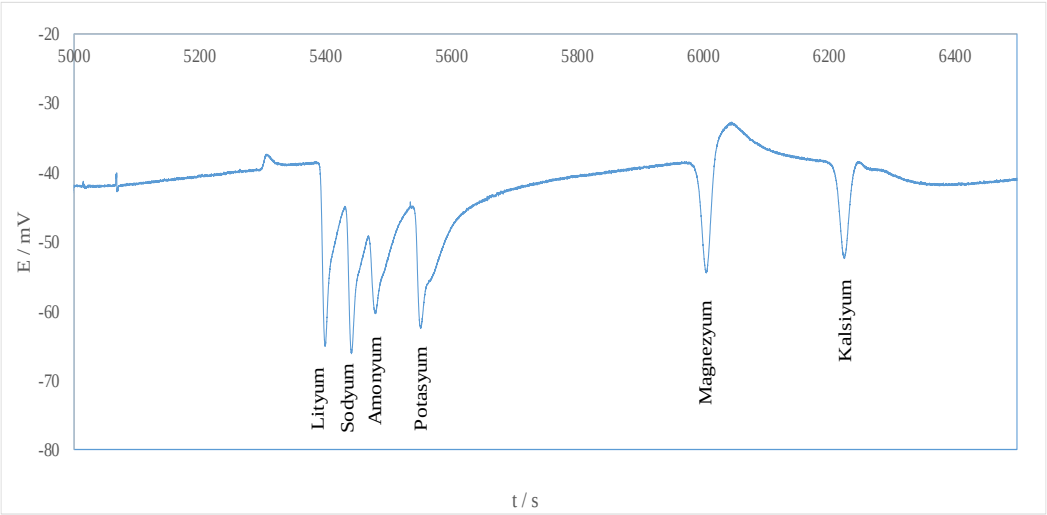
*Sonuçlar N=3 ölçüm için ortalama ppm (su numuneleri için mg/L, bitki ve toprak numuneleri için mg/kg kuru madde) ± standart sapma olarak verilmiştir.

4.1.2. Katyon Analizleri

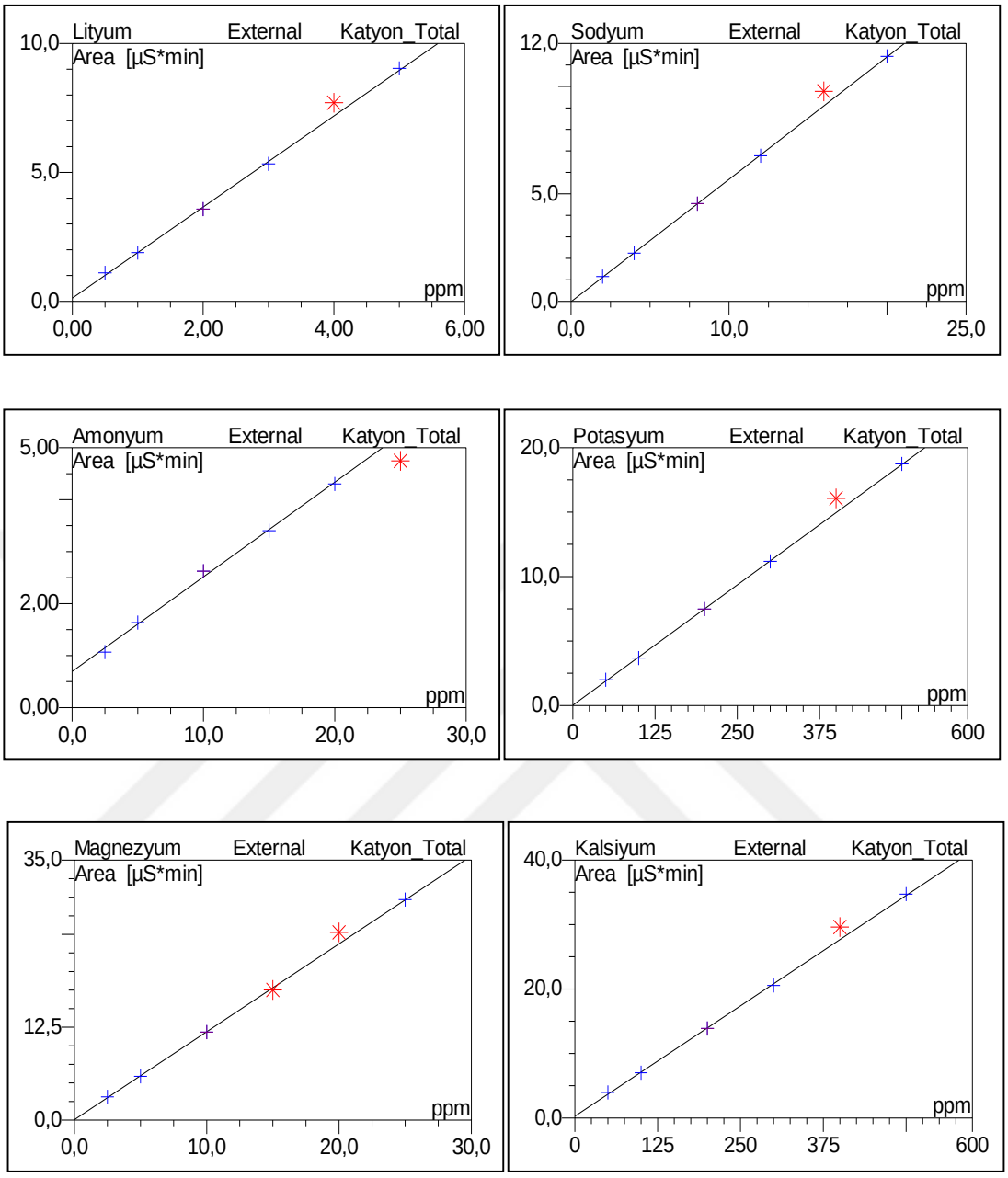
Standart katyon karışımları için eş zamanlı olarak elde edilen kondüktometrik ve potansiyometrik kromatogramlar ve bunlara ait kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.25.-4.28.'de verilmiştir. Gerçek numunelerin (su, bitki ve toprak) katyon içerikleri için elde edilen kromatogramlar ise sırasıyla Şekil 4.29-4.48.'de, bu kromatogramlar ve kalibrasyon grafikleri yardımıyla katyon türleri için hesaplanan kondüktometrik ve potansiyometrik sonuçlar sırasıyla Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verilmiştir.



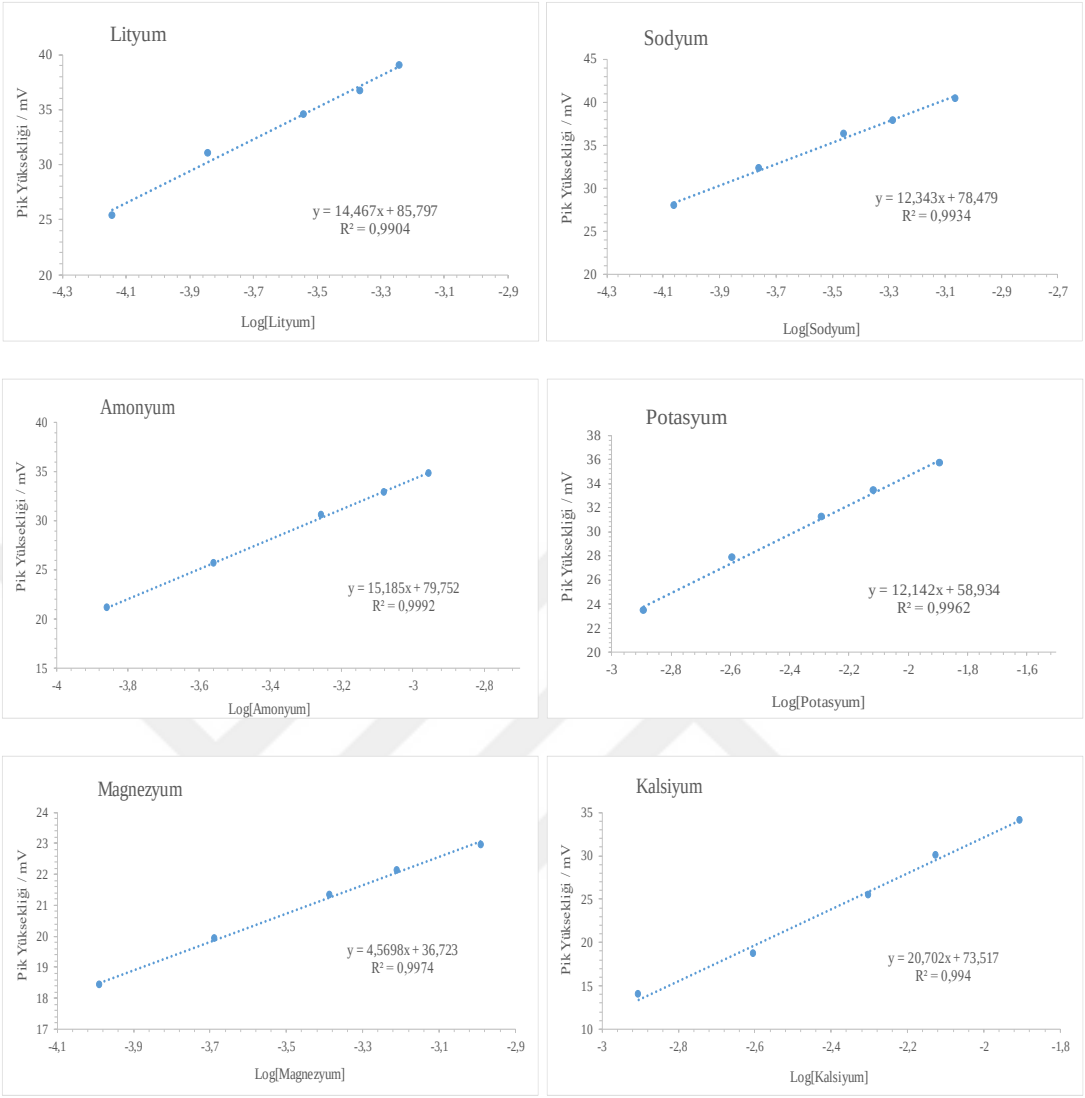
Şekil 4.25. Standart katyon karışımı (karışım 1) için elde edilen iyon kromatogramı (kondüktometrik)



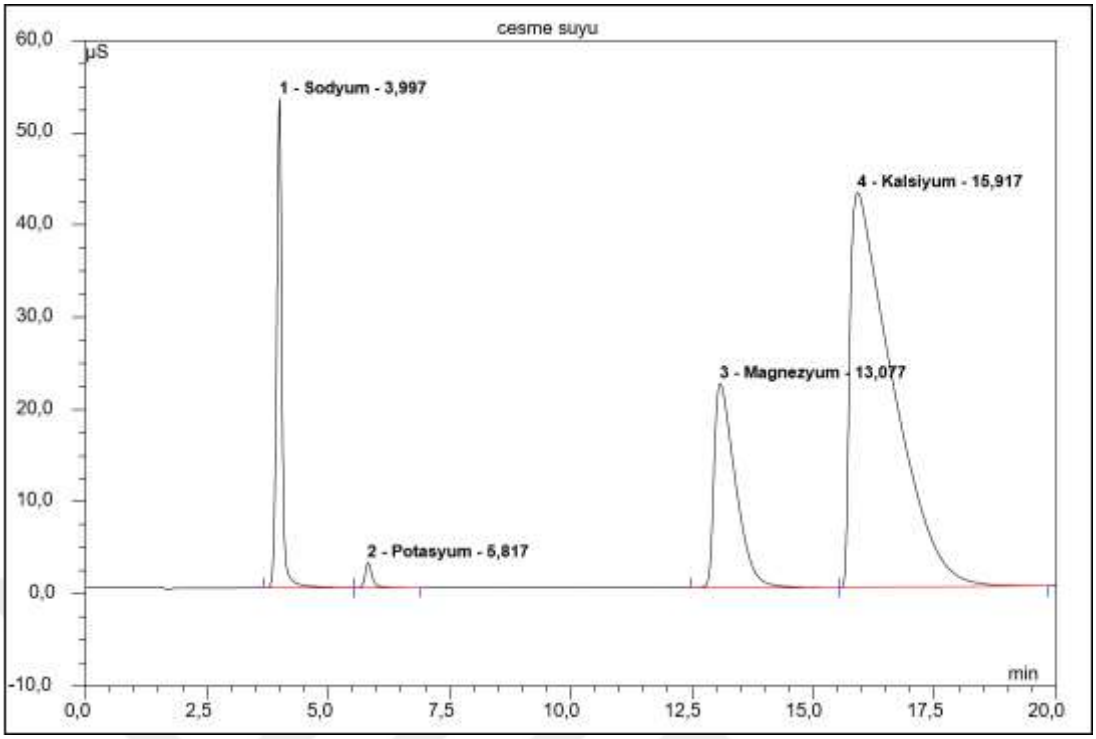
Şekil 4.26. Standart katyon karışımı (karışım 1) için elde edilen iyon kromatogramı (potansiyometrik)



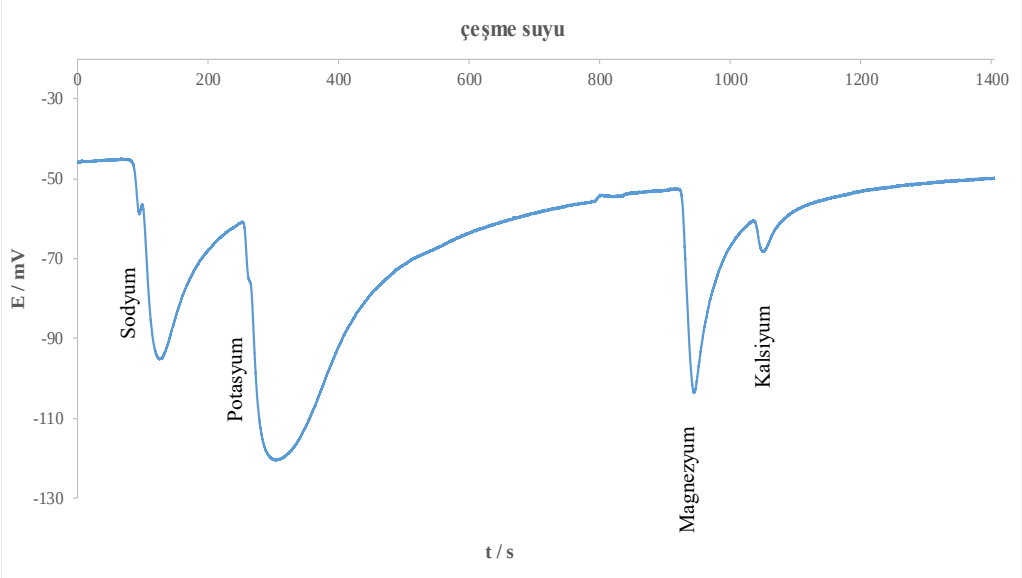
Şekil 4.27. Standart anyon karışımı içerisinde yer alan iyonların kondüktometrik kalibrasyon grafikleri



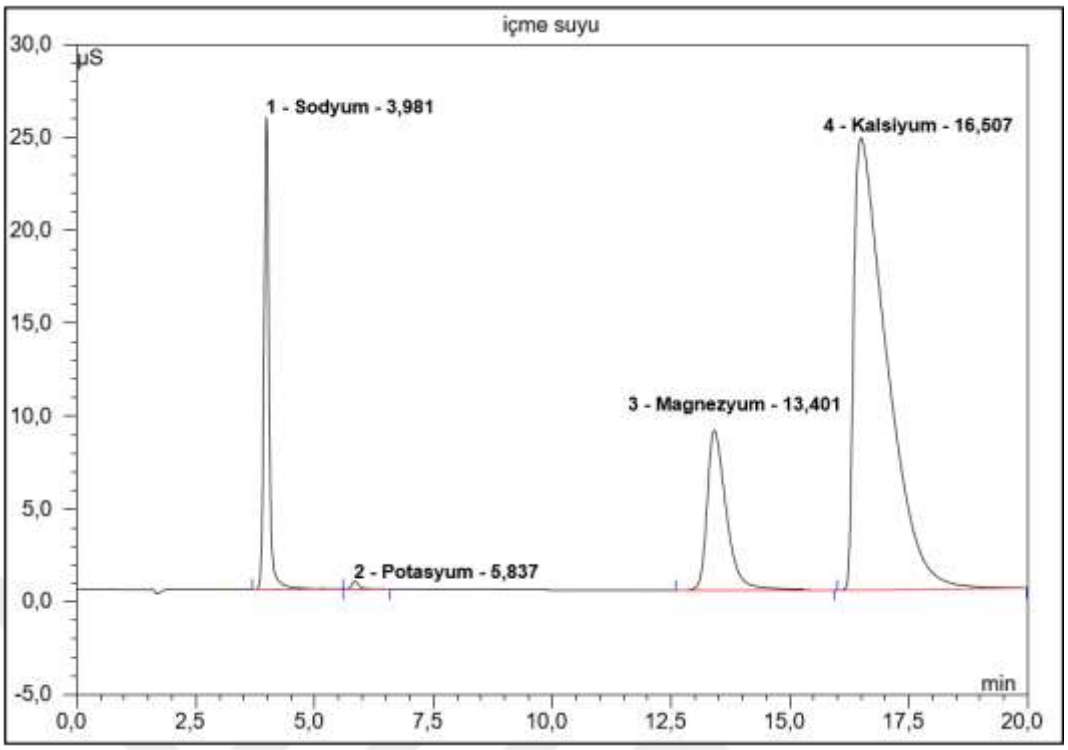
Şekil 4.28. Standart katyon karışımında yer alan iyonların potansiyometrik kalibrasyon grafikleri



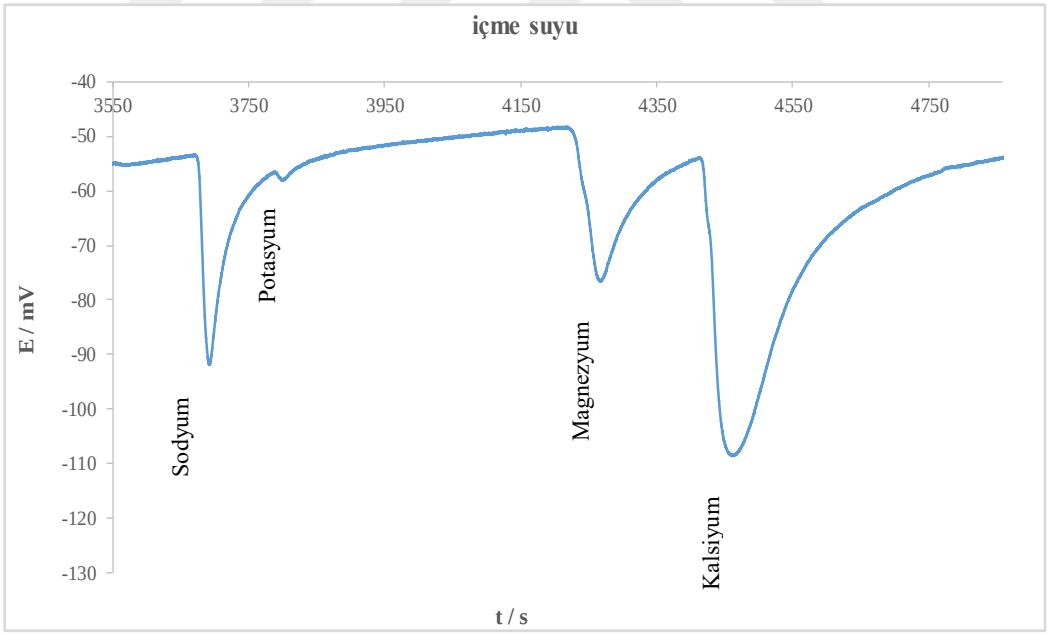
Şekil 4.29. Çeşme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



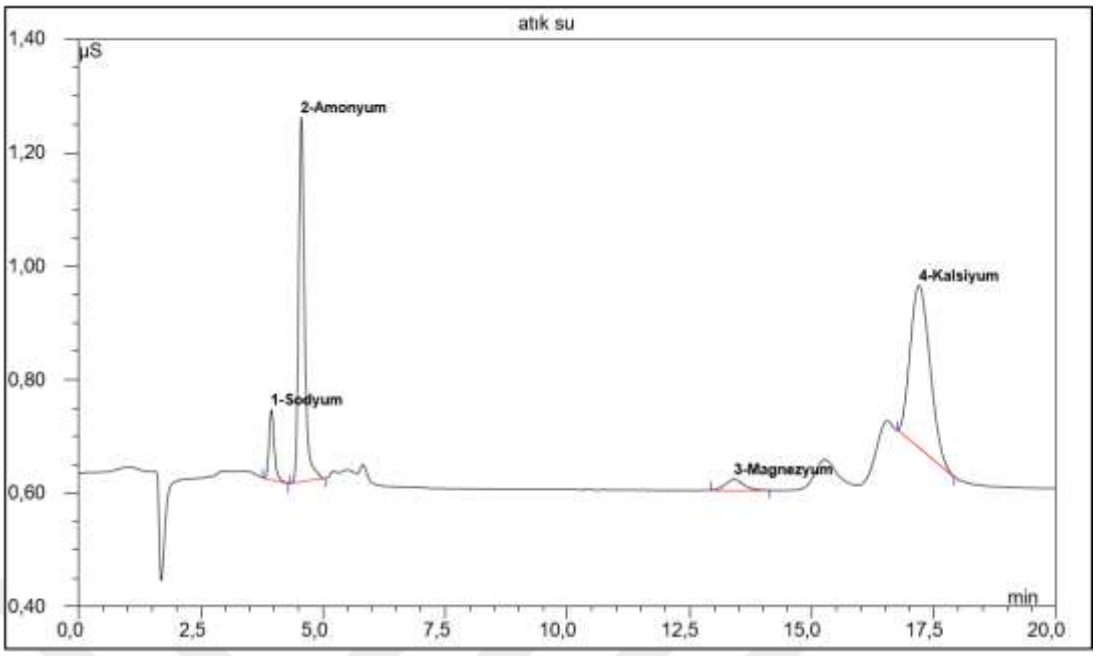
Şekil 4.30. Çeşme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



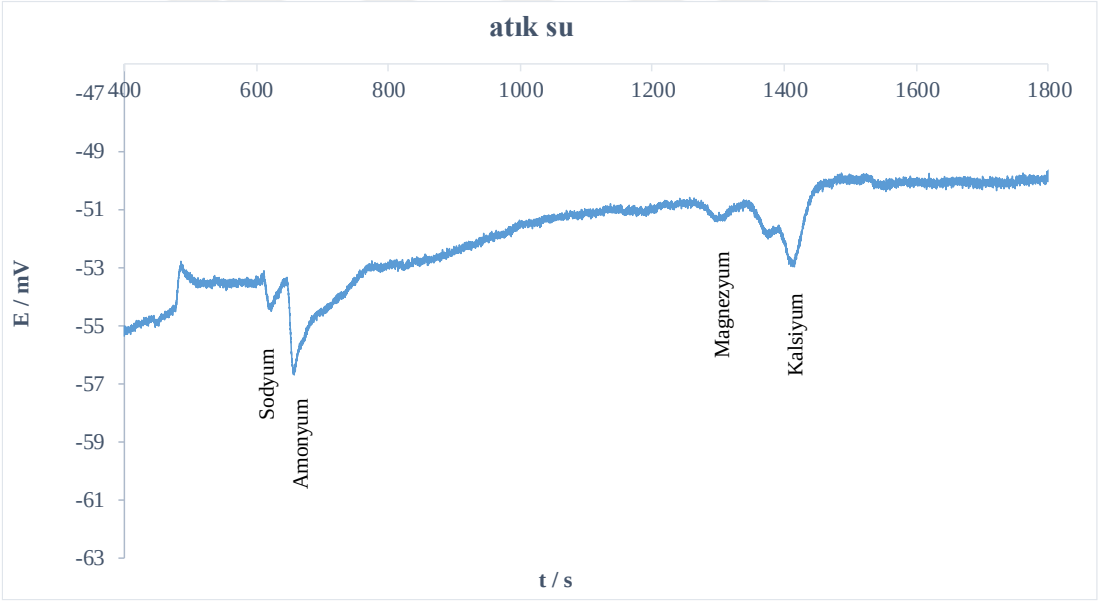
Şekil 4.31. İçme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



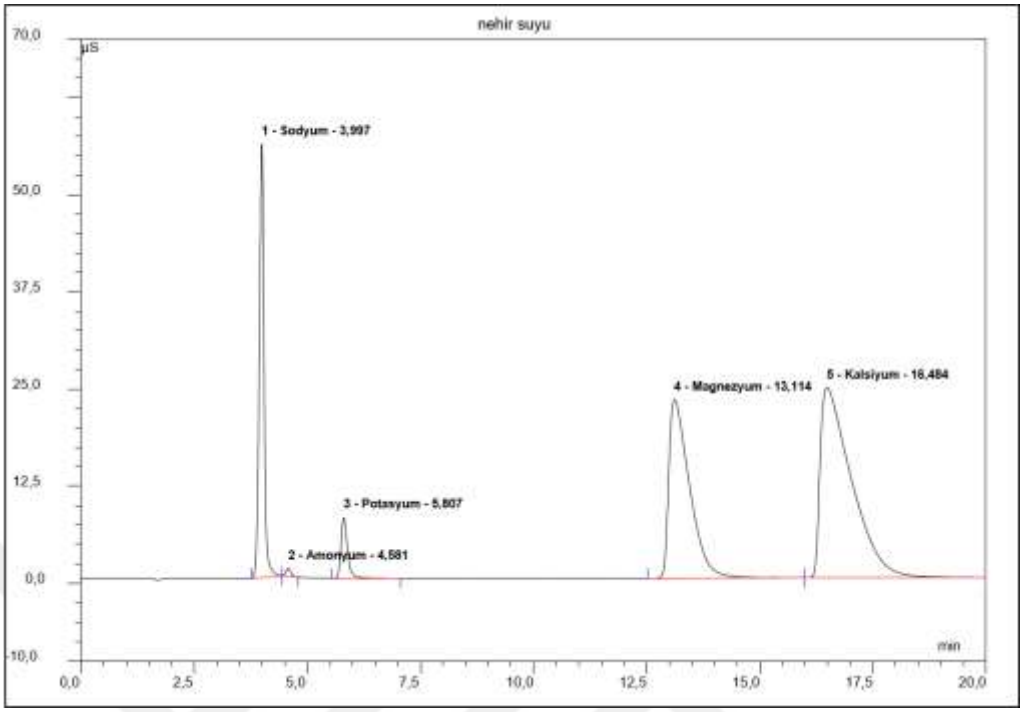
Şekil 4.32. İçme suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



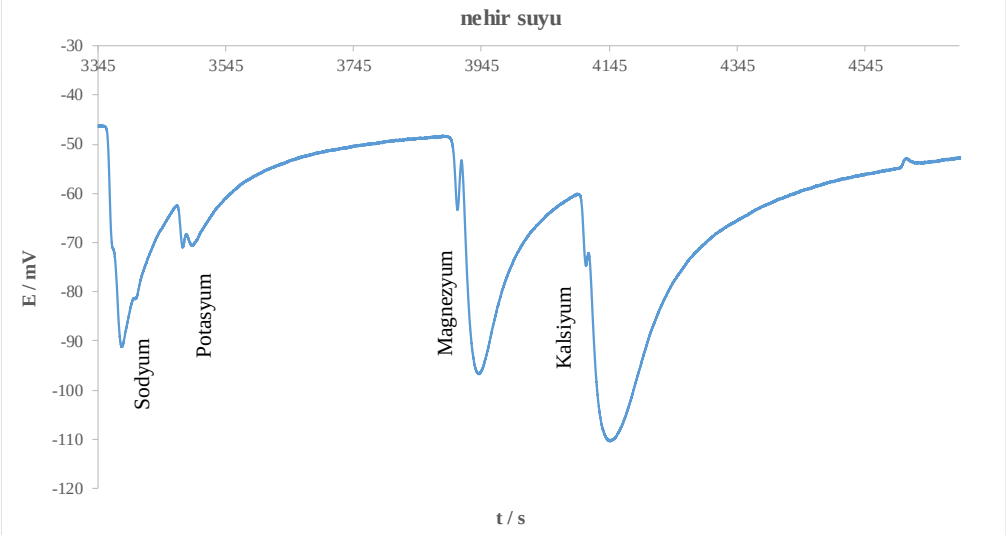
Şekil 4.33. Atık su numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



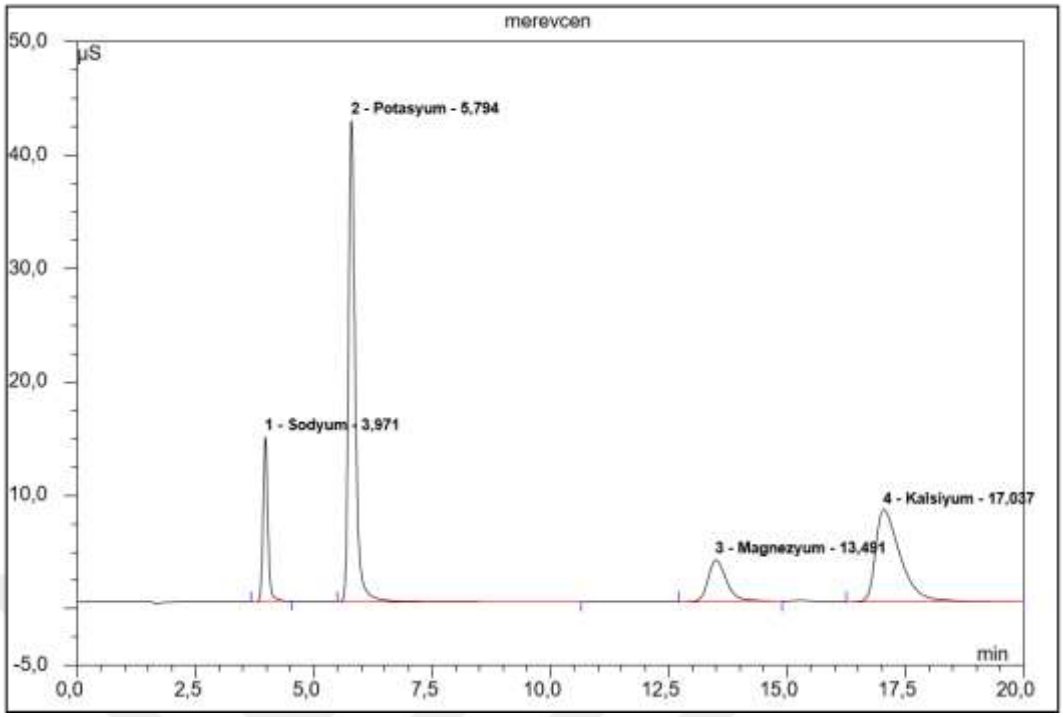
Şekil 4.34. Atık su numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



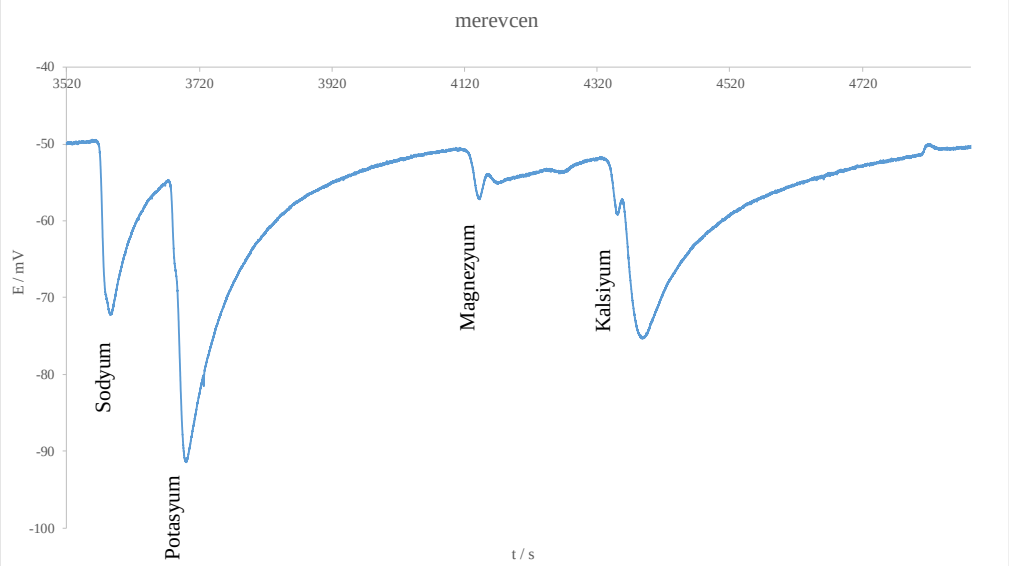
Şekil 4.35. Nehir suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



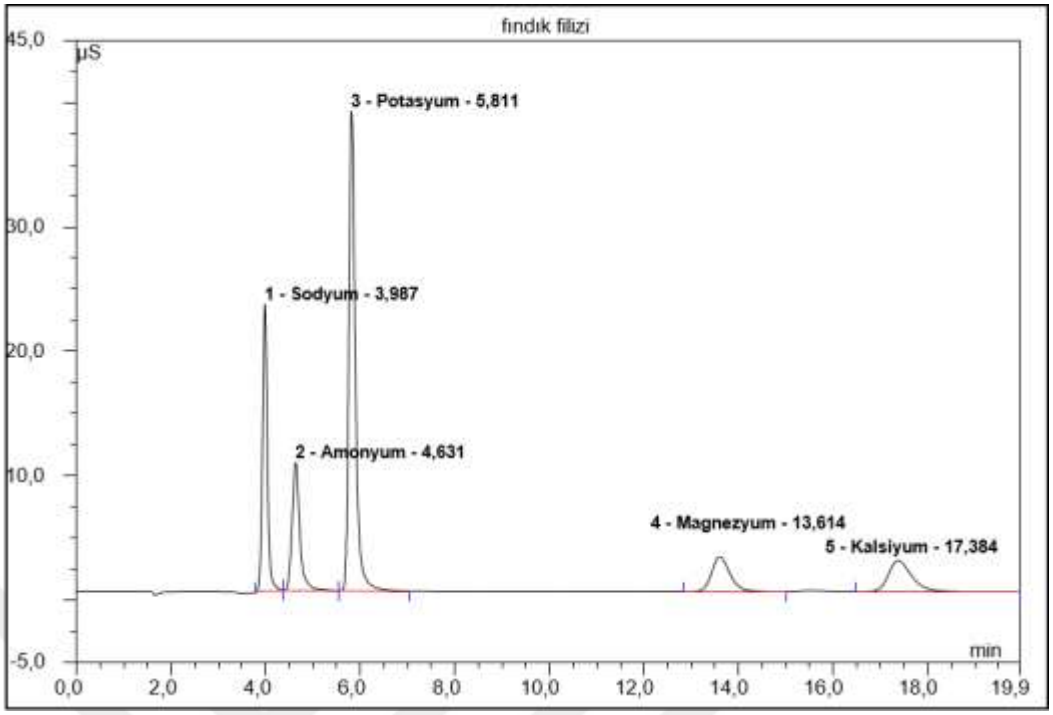
Şekil 4.36. Nehir suyu numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



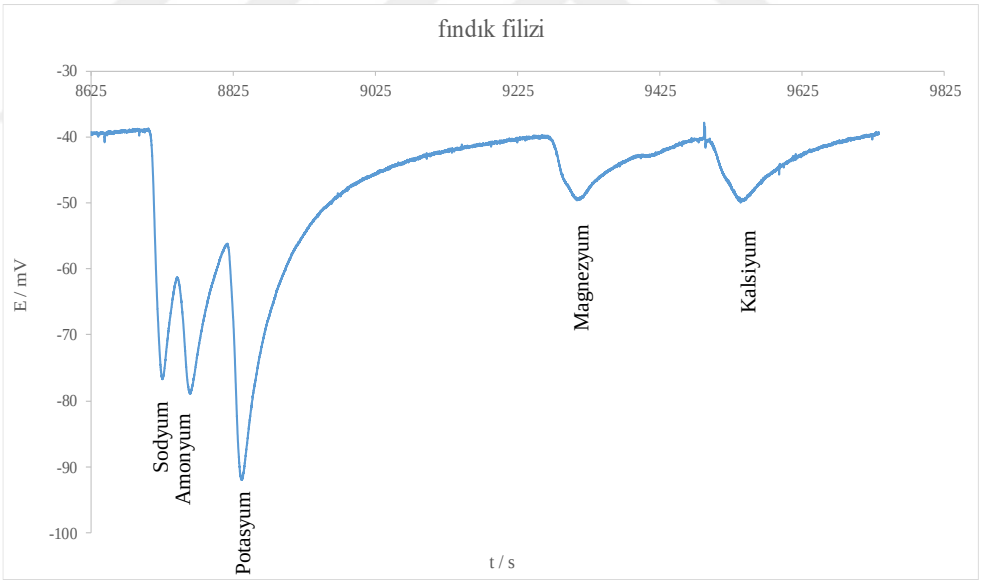
Şekil 4.37. Merevcen bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



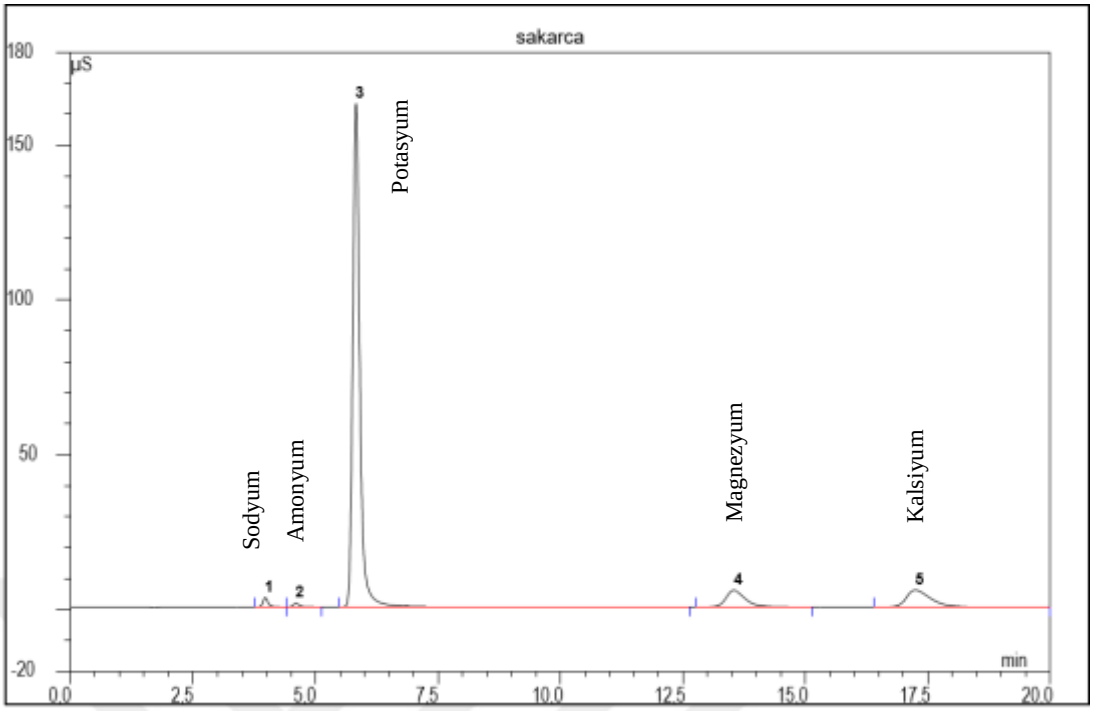
Şekil 4.38. Merevcen bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



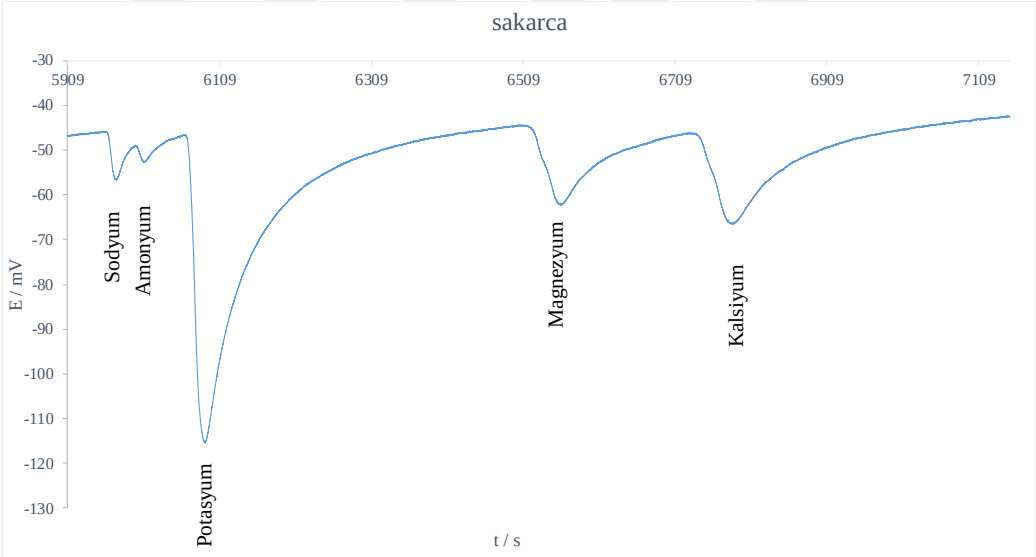
Şekil 4.39. Fındık filizi bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



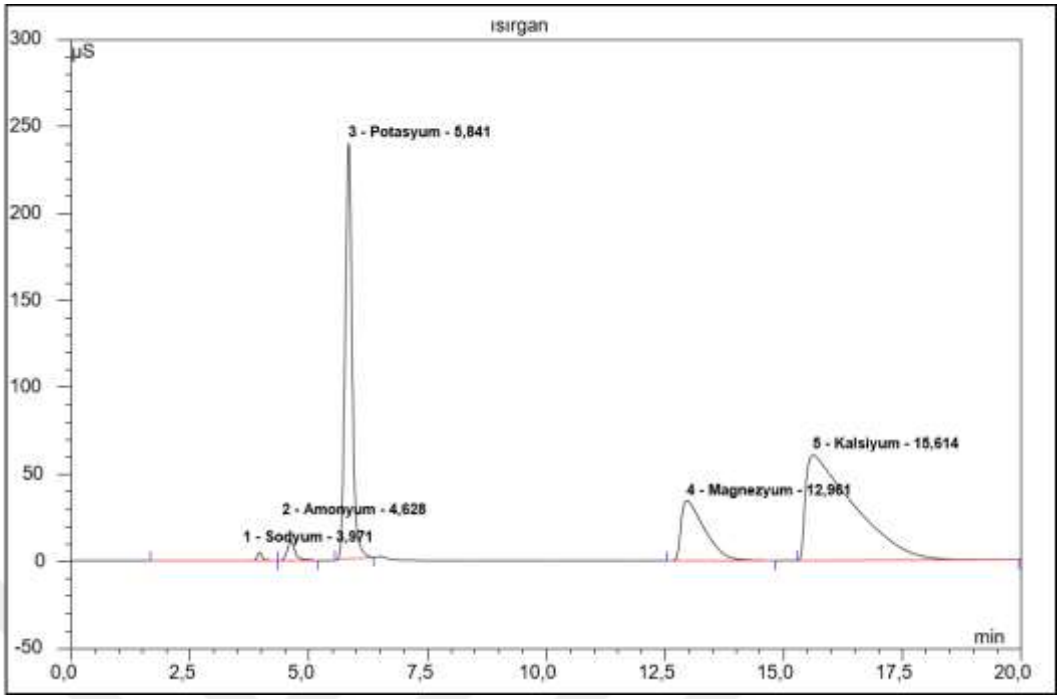
Şekil 4.40. Fındık filizi bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



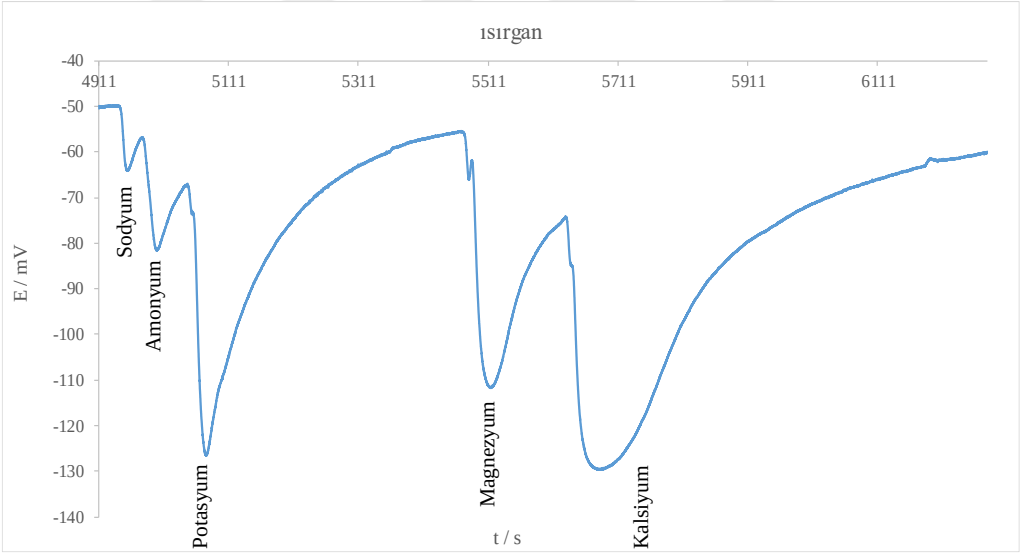
Şekil 4.41. Sakarca bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



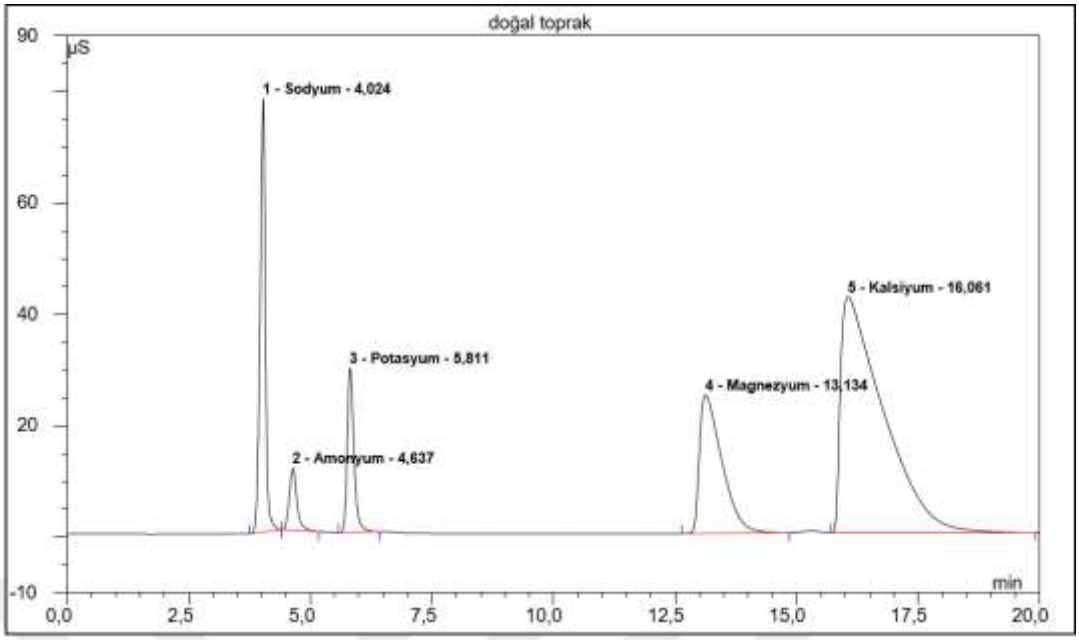
Şekil 4.42. Sakarca bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



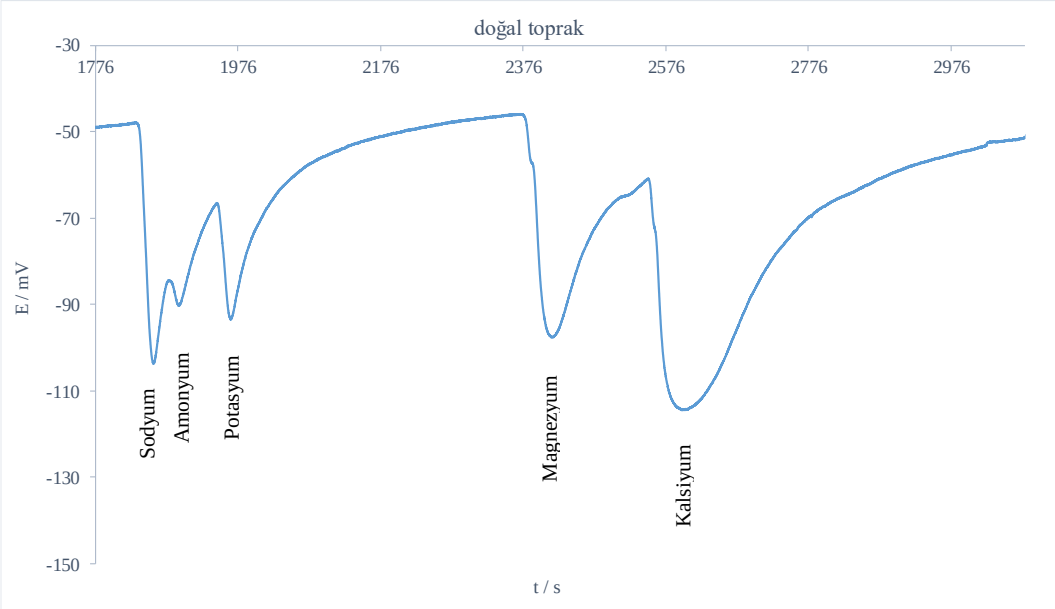
Şekil 4.43. Isırgan bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



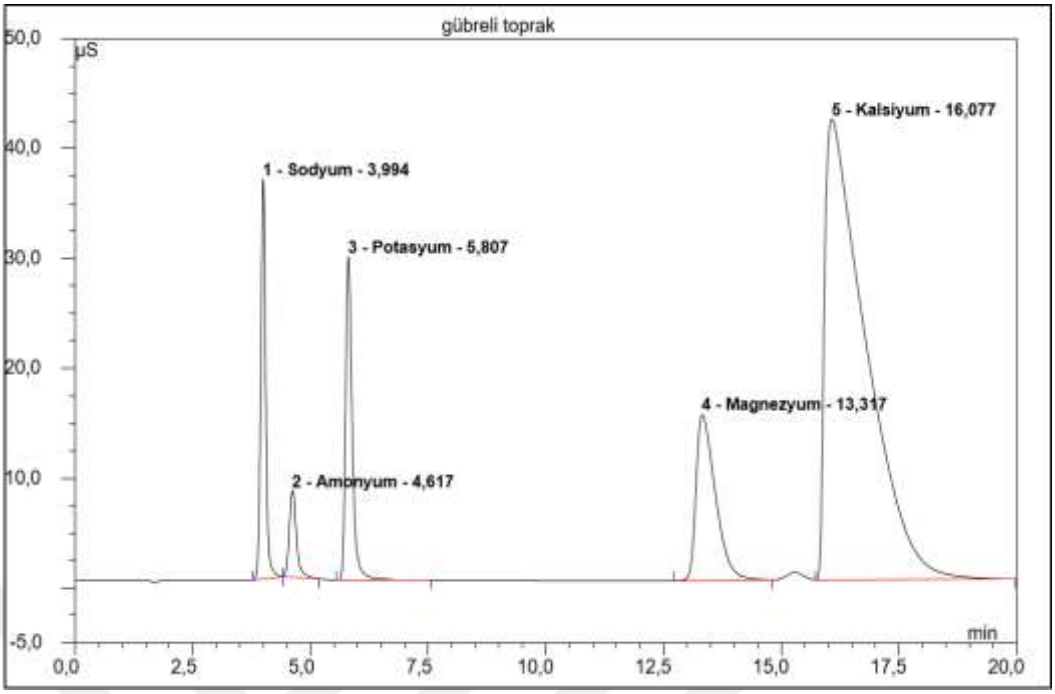
Şekil 4.44. Isırgan bitki numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



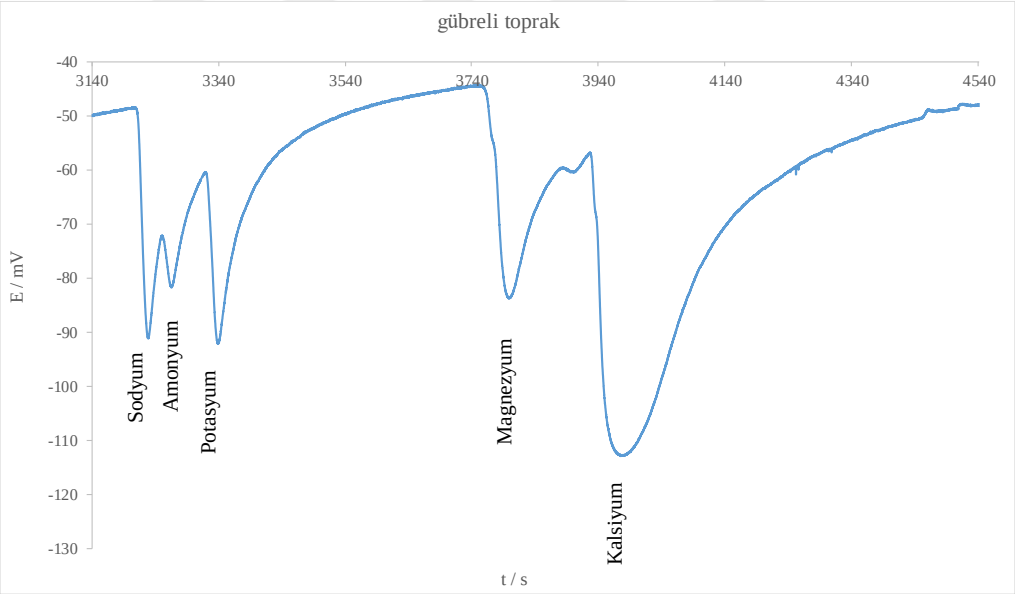
Şekil 4.45. Doğal toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



Şekil 4.46. Doğal toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)



Şekil 4.47. Gübreli toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (kondüktometrik)



Şekil 4.48. Gübreli toprak numunesine ait katyonlar için iyon kromatogramı (potansiyometrik)

Tablo 4.3. Gerçek numunelerin katyon içerikleri için IC-kondüktometrik dedeksiyon sonuçları

Numune No	Numune Türü	IC-Kondüktometrik Sonuçlar (ppm)*					
		Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	Çeşme Suyu	-	11,73±0,03	-	11,25±0,05	9,56±0,03	633,44±0,39
2	İçme Suyu	-	5,51±0,01	-	1,27±0,02	3,30±0,01	281,53±0,01
3	Atık Su	-	1,92±0,06	12,01±0,01	-	0,79±0,05	58,42±0,01
4	Nehir Suyu	-	11,93±0,07	0,56±0,01	33,41±0,70	10,31±0,04	282,94±0,48
5	Merevcen	-	862,09±1,05	-	52867,45±122,92	384,41±0,62	19123,81±5,68
6	Fındık Filizi	-	1586,19±5,74	2247,81±7,24	54889,28±11,36	338,39±0,55	5734,49±5,48
7	Sakarca	-	219,11±0,68	245,33±0,33	245445,15±39,14	672,97±0,37	14303,23±9,63
8	Isırgan	-	359,20±0,99	2012,66±5,24	288708,07±370,85	4407,10±31,98	275208,14±108,78
9	Doğal Toprak	-	114,71±0,18	48,40±1,57	842,45±2,29	74,67±0,53	4147,37±5,24
10	Gübreli Toprak	-	51,52±0,34	27,35±1,98	865,21±0,31	39,74±0,30	4087,85±5,99

*Sonuçlar N=3 ölçüm için ortalama ppm (su numuneleri için mg/L, bitki ve toprak numuneleri için mg/kg kuru madde) ± standart sapma olarak verilmiştir.

Tablo 4.4. Gerçek numunelerin katyon içerikleri için IC-potansiyometrik dedeksiyon sonuçları

Numune No	Numune Türü	IC-Potansiyometrik Sonuçlar (ppm)*					
		Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	Çeşme Suyu	-	36,45±0,27	-	2,27±0,04	6,09±0,35	155,04±2,94
2	İçme Suyu	-	6,44±0,02	-	0,77±0,01	6,29±0,14	608,34±1,69
3	Atık Su	-	0,54±0,21	7,88±0,67	-	<LOD	84,18±0,52
4	Nehir Suyu	-	1,35±0,08	<LOD	1,19±0,01	7,98±0,40	287,5±1,43
5	Merevcen	-	1251,75±3,5	-	42473,16±402,72	177,20±0,89	28382,73±102,71
6	Fındık Filizi	-	2196,64±8,20	2669,61±6,18	49648,65±482,29	195,96±0,99	6167,65±6,59
7	Sakarca	-	40,48±0,12	123,07±0,19	186979,05±204,78	629,25±2,42	9472,74±10,54
8	Isırgan	-	357,51±0,67	2520,43±5,84	249917,96±724,28	3739,10±49,68	217889,66±133,55
9	Doğal Toprak	-	83,59±1,56	47,08±3,57	449,81±4,69	162,12±0,27	2397,9±5,38
10	Gübreli Toprak	-	25,33±0,47	22,97±0,21	1195,56±2,27	119,23±0,13	2252,3±5,44

*Sonuçlar N=3 ölçüm için ortalama ppm (su numuneleri için mg/L, bitki ve toprak numuneleri için mg/kg kuru madde) ± standart sapma olarak verilmiştir.

4.2. İstatistiksel Analiz

Gerçek numunelerin iyon içerikleri için elde edilen iyon kromatografik sonuçlara istatistiksel çift taraflı *t*-testi uygulanmış ve bu amaçla herbir iyon için kondüktometrik ve potansiyometrik olarak elde edilen sonuçlar ayrı ayrı dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır (Tablo 4.5-4.16). Deneysel *t*-değerleri aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [95].

$$t_{\text{deneysel}} = \frac{X_d - \mu}{S_d/\sqrt{N}} \quad (4.1)$$

Denklemde X_d aynı numuneler için iki metot ile elde edilen sonuçlar arasındaki farkların ortalamasını; μ gerçek değeri (bu test için sıfırdır); S_d farkların standart sapmasını ve N ise veri (bu test için numune) sayısını ifade etmektedir.

Tablo 4.5. Gerçek numunelerin anyon içerikleri için çift taraflı *t*-testi sonuçları

Anyon	***t*-deneysel ***	***t*-kritik**	**N-1**
Florür	0,500	2,45	6
Bromat	0,804	2,45	6
Klorür	1,523	2,26	9
Nitrat	1,003	2,57	5
Fosfat	1,095	2,78	4
Sülfat	1,196	2,36	7
Oksalat	1,754	3,18	3

*Sonuçlar N-1 için %95 GS (P=0,05)'de kritik değerler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.6. Gerçek numunelerin katyon içerikleri için çift taraflı *t*-testi sonuçları

Katyon	***t*-deneysel ***	***t*-kritik**	**N-1**
Sodyum	1,043	2,26	9
Amonyum	1,240	2,57	5
Potasyum	1,766	2,31	8
Magnezyum	1,281	2,31	8
Kalsiyum	0,959	2,26	9

*Sonuçlar N-1 için %95 GS (P=0,05)'de kritik değerler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Standart anyon karışımları (florür, bromat, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat, sülfat, oksalat, fumarat) için eş zamanlı olarak elde edilen kondüktometrik ve potansiyometrik kromatogramlar (Şekil 4.1-4.2.) incelendiğinde; karışım içindeki 10 adet anyonun hem kondüktometrik hem de potansiyometrik sistemde başarıyla dedekte edildiği görülmektedir. Enjeksiyon başına ilk 8 anyonun yaklaşık 20 dk içerisinde keskin pikler halinde ve son 2 anyonun ise 20-40 dk arasında beklendiği gibi kısmi keskin ve yayvan pikler halinde dedekte edildiği tespit edilmiştir. İdeal ayrılmış piklerin varlığı, anyon ayırım kolonunda gerçekleşen elüsyonun ve dedektör performanslarının karışım içerisindeki tüm bileşenler için başarılı olduğunu göstermiştir. Bu durum hem kondüktometrik hem de potansiyometrik dedektörler için söz konusudur.

Farklı derişimlere sahip standart anyon karışımlarının ard arda gerçekleştirilen enjeksiyonları sonucu elde edilen kromatogramlar kullanılarak çizilen kalibrasyon grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.3.-4.4.); genelde tüm anyonlar için bu grafiklerin doğrusal olduğu görülmektedir. Bu durum hem kondüktometrik hem de potansiyometrik dedektörler için tespit edilmiş olup gerçek numune analizlerinin gerçekleştirilmesi için yeterli bulunmuştur.

Gerçek numunelerin (su, bitki ve toprak) anyon içerikleri için elde edilen kondüktometrik ve potansiyometrik kromatogramlar (Şekil 4.5.-4.24.) incelendiğinde; fumarat anyonunun hiçbir numunede tespit edilmediği görülmektedir.
Su numuneleri için elde edilen kromatogramlar incelendiğinde; florür anyonunun yalnızca nehir suyunda tespit edildiği; nitrit, bromür, fosfat ve oksalat anyonlarının su numunelerinin hiçbirinde tespit edilmediği; tüm su numunelerinde bromat, klorür ve nitrat anyonlarının tespit edildiği; sülfat anyonunun ise atık su haricindeki tüm su numunelerinde tespit edildiği görülmektedir.

Bitki numuneleri için elde edilen kromatogramlar incelendiğinde; nitrit, bromür ve nitrat anyonlarının hiçbir bitki numunesinde tespit edilmediği; florür ve klorür anyonlarının tüm bitki numunelerinde tespit edildiği; bromat anyonunun yalnızca ısırgan numunesinde tespit edildiği; fosfat ve sülfat anyonlarının sakarca haricindeki tüm bitkilerde tespit edildiği; oksalat anyonunun merevcen ve fındık filizi numunelerinde tespit edildiği görülmektedir.

Toprak numuneleri için elde edilen kromatogramlar incelendiğinde; bromür anyonunun doğal toprak numunesinde tespit edilmediği; diğer anyonların her iki toprak numunesinde de tespit edildiği görülmektedir.

Kalibrasyon grafikleri yardımıyla hesaplanan kondüktometrik ve potansiyometrik veriler (Tablo 4.1-4.2) incelendiğinde;

Su numuneleri için kondüktometrik ve potansiyometrik olarak en düşük ve en yüksek miktarlarda tayin edilen anyonların sırasıyla nehir suyunda florür (0,36±0,04 mg/L ve 0,35±0,01 mg/L) ve atık suda nitrat (3306,20±0,09 mg/L ve 1189,75±2,80 mg/L) olduğu sonucuna varılmıştır. Atık suda sülfat tespit edilememiştir. Bunun nedeni elimizdeki atık su numunesinin analiz öncesi elde olmayan nedenlerle çok uzun süre bekletilmiş olması ve içerisindeki sülfatın bozunmuş olma ihtimalidir [96].
Bitki numuneleri için kondüktometrik ve potansiyometrik olarak en düşük miktarlarda tayin edilen anyonların sırasıyla merevcende florür (26,14±0,51 mg/kg ve 8,72±0,09 mg/kg) ve en yüksek miktarlarda fındık filizinde fosfat (2345,16±7,02 mg/kg kondüktometrik) ve merevcende oksalat (3847,54±5,17 mg/kg potansiyometrik) olduğu sonucuna varılmıştır.

Toprak numuneleri için kondüktometrik ve potansiyometrik olarak en düşük ve en yüksek miktarlarda tayin edilen anyonların sırasıyla gübreli toprakta florür (3,14±0,01 mg/kg ve 2,45±0,04 mg/kg) ve doğal toprakta sülfat (169,61±1,72 mg/kg ve 129,55±1,06 mg/kg) olduğu sonucuna varılmıştır.

Standart katyon karışımları (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum) için eş zamanlı olarak elde edilen kondüktometrik ve potansiyometrik kromatogramlar (Şekil 4.25.-4.26.) incelendiğinde; karışım içindeki 6 adet katyonun hem kondüktometrik hem de potansiyometrik sistemde başarıyla dedekte edildiği görülmektedir. Enjeksiyon başına ilk 4 katyonun yaklaşık 7 dk içerisinde keskin pikler halinde ve son 2 katyonun ise 12-20 dk arasında beklendiği gibi kısmi keskin pikler halinde dedekte edildiği tespit edilmiştir. İdeal ayrılmış piklerin varlığı, katyon ayırım kolonunda gerçekleşen elüsyonun karışım içerisindeki tüm bileşenler için başarılı olduğunu göstermiştir. Bu durum hem kondüktometrik hem de potansiyometrik dedektörler için söz konusudur. Ancak potansiyometrik dedektörde derişim artışıyla birlikte bazı piklerde öngörülemeyen kuyruklanmalar görülmüştür. Bu problemin çözümü için farklı metot optimizasyonları (akış hızı, elüent derişimi vb) ve hücre tasarımları üzerinde çalışılmış, elde edilebilen en iyi pikler veri olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler, kondüktometrik verilerle kıyaslandığında; elüsyon ve dedeksiyonlar arasında önemli ölçüde farklılıkların olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle çalışmanın diğer aşamalarına geçilmiştir.

Farklı derişimlere sahip standart katyon karışımlarının ard arda gerçekleştirilen enjeksiyonları sonucu elde edilen kromatogramlar kullanılarak çizilen kalibrasyon grafikleri (Şekil 4.27.-4.28.) incelendiğinde; genelde tüm katyonlar için bu grafiklerin doğrusal olduğu görülmektedir. Bu durum hem kondüktometrik hem de potansiyometrik dedektörler için tespit edilmiş olup, gerçek numune analizlerinin gerçekleştirilmesi için uygun bulunmuştur.

Gerçek numunelerin (su, bitki ve toprak) katyon içerikleri için elde edilen kondüktometrik ve potansiyometrik kromatogramlar (Şekil 4.29.-4.48.) incelendiğinde; lityum katyonunun hiçbir numunede, amonyum katyonunun çeşme suyu, içme suyu, nehir suyu ve merevcen numunelerinde ve potasyun katyonunun atık su numunesinde tespit edilmediği görülmektedir. Sodyum, , magnezyum ve kalsiyum katyonlarının tüm numunelerde tespit edildiği görülmektedir.

Kalibrasyon grafikleri yardımıyla hesaplanan kondüktometrik ve potansiyometrik veriler (Tablo 4.3.-4.4.) incelendiğinde;

Su numuneleri için kondüktometrik ve potansiyometrik olarak en düşük miktarlarda tayin edilen katyonların, sırasıyla nehir suyunda amonyum (0,56±0,01 mg/L kondüktometrik) ve atık suda sodyum (0,54±0,01 mg/L potansiyometrik) ve en yüksek çeşme suyunda kalsiyum (633,44±0,39 mg/L kondüktometrik) ve içme suyunda kalsiyum (608,34±1,69 mg/L potansiyometrik) olduğu sonucuna varılmıştır.

Bitki numuneleri için kondüktometrik ve potansiyometrik olarak en düşük miktarlarda tayin edilen katyonların sırasıyla sakarcada sodyum (219,11±0,68 mg/kg ve 40,18±0,12 mg/kg) ve en yüksek miktarlarda ısırganda potasyum (288708,07±370,85 mg/kg ve 249917,96±724,28 mg/kg) olduğu sonucuna varılmıştır.

Toprak numuneleri için kondüktometrik ve potansiyometrik olarak en düşük miktarlarda tayin edilen katyonların sırasıyla gübreli toprakta amonyum (27,35±1,98 mg/kg ve 22,97±0,21 mg/kg) ve en yüksek doğal toprakta kalsiyum (4147,37±5,24 mg/kg ve 2397,9±5,38 mg/kg) olduğu sonucuna varılmıştır.

Kondüktometrik ve potansiyometrik metotların karşılaştırılması amacıyla yapılan istatistiksel analizler (çift taraflı *t*-testleri, Tablo 4.5.-4.6.) sonucunda; %95 güven seviyesinde hesaplanan deneysel *t* değerlerinin kritik *t* değerlerinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Çift taraflı *t*-testleri ile; *"referans metot olarak kabul edilen kondüktometrik dedeksiyon ile elde edilen verilerin; potansiyometrik dedeksiyon ile elde edilen verilerden önemli ölçüde farklı olmadığı"* sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada pH dedektörler olarak tasarlanan akış hücrelerinin performansları durgun ortamda test edilmiş, ardından potansiyometrik dedektörler olarak iyon kromatografi sisteminde kondüktometrik dedektörler yanında eş zamanlı testleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede aynı anda anyon ve katyonlar hem kondüktometrik (iletkenlik) dedektörleri hem de potansiyometrik (pH-potansiyel) dedektörler ile kombine edilmiş hibrit bir tayin sistemi tasarlanmıştır. Bu kombine hibrit sistem için

optimum çalışma koşulları (elüent bileşimi, akış hızı, kolon, sıcaklık, süre, akış hücresi v.b.) ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Çalışmalar neticesinde bazı su, toprak ve bitki numunelerinde bulunan bazı anyon (florür, bromat, klorür, nitrit, bromür, nitrat, fosfat, sülfat, oksalat, fumarat) ve katyonlar (lityum, sodyum, amonyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum) için doğru, hızlı, eş zamanlı ve tekrarlanabilir tayinleri kondüktometri-potansiyometri hibrit analiz metotu geliştirilmiştir.

Geliştirilen hibrit metot ile hem kondüktometrik hem de potansiyometrik anyon-katyon dedeksiyonları eş zamanlı olarak tek enjeksiyonla gerçekleştirilmiştir. Bu yolla kimyasal, çözücü, kolon ömrü, iş gücü, zaman vb. önemli parametrelerde tasarruf sağlanmıştır. Geliştirilen metot ile doğru, hızlı, güvenilir, tekrarlanabilir ve ekonomik anyon-katyon analizlerinin gerçekleştirilmesi adına literatüre katkı sağlanılacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Gjerde, D. T.; Fritz, J. Ion Chromatography; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2000.

[2] Haddad P. R., Jackson P.E., Ion Chromatography: Principles and Applications, first ed., Elsevier, New York, 1990.

[3] Small H., Ion Chromatography, first ed., Springer, New York, 1989.

[4] Shpigun O., Zolotov Yu.A., Ion Chromatography in Water Analysis, John Wiley&Sons Inc., Chichester, 1988.

[5] Haddad P.R. & Jandik P., in J.G. Tarter (Ed.), Ion Chromatography, Dekker, New York, pp. 87-151, 1987.

[6] Han, S. H., Lee, K. S. & Cha G. S., Potentiometric detection in ion chromatography using multi-ionophore membrane electrodes, Journal of Chromatography, A, 648, 283-288, 1993.

[7] Kwon, K. H., Paeng, K. J., Lee, D. K., Lee, I. C., Hong, U. S. & Cha, G. S., Neutral carrier-based ion-selective electrode with similar sensitivity to different monovalent cations as a detector in ion chromatography, Journal of Chromatography A, 688, 350-356, 1994.

[8] De Backer, B. L., Nagels, L. J. & Alderweireldt, F. C., Liquid chromatographic determination of acids and anions using liquid membrane ionselective electrodes in a potentiometric flow-through detector, Analytical Chemistry Acta, 273, 449-456, 1993.

[9] De Backer, B. L. & Nagels, L. J., Potentiometric detection of organic acids in ion-exclusion chromatography using different types of liquid-membrane electrodes, Analytical Chemistry Acta, 290, 259-267, 1994.

[10] Kolycheva N. & Muller H., Flow-through calcium-selective electrode application in flow-ınjection analysis and ıon chromatography, Analytical Chemistry Acta., 242, 65-72, 1991.

[11] Covington, A.K., Ion-selective electrodes, analytical chemistry, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 355-406, 1974.

[12] Oh, H., Choi, E. M., Jeong, H., Nam, K. C. & Jeon S., Poly (vinyl chloride) membrane cesium ion-selective electrodes based on lipophilic calix [6]arene tetraester derivatives, Talanta, 53, 535–542, 2000.

[13] Lu, J., Tong, X. & He, X. A mercury ion-selective electrode based on a calixarene derivative containing the thiazole azo group, Journal of Electroanalitical Chemistry, 540, 111-117, 2003.

[14] Hara, H., Huang, C. C., Buffer composition suitable for determining very low fluoride concentrations using a fluoride ion-selective electrode and its application to the continuous analysis of rain water, Analytica Chimica Acta, 338, 141-147, 1997.

[15] Isildak I., Yolcu M., Isildak O., Demirel N., Topal G., Hosgoren H., All-Solid-State PVC Membrane Ag+-Selective Electrodes Based on Diaza-18-Crown-6 Compounds, Microchimica Acta, 144, 177-181, 2003.

[16] Pungor E., Ion-selective electrodes – history and conclusions, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 357, 184-188, 1997.

[17] Choi, Y. W., Minoura, N. & Moon, S.H., Potentiometric Cr(VI) selective electrode based on novel ionophore-immobilized PVC membranes, Talanta, 66, 1254–1263, 2005.

[18] Vassilev V.S., Hadjinikolov S.H., Boycheva S.V., Zn(II)-ion-selective electrodes based on GeSe2–Sb2Se3–ZnSe glasses, Sensors and Actuators B, 106, 401–406, 2005.

[19] Szigeti Z., Bitter I., Toth K., Latkoczy C., Fliegel D. J., Gunther D., Pretsch E., A novel polymeric membrane electrode for the potentiometric analysis of Cu^{2+} in drinking water, Analytica Chimica Acta, 532, 129–136, 2005.

[20] Abbas M. N., Zahran E., Novel solid-state cadmium ion-selective electrodes based on its tetraiodo- and tetrabromo-ion pairs with cetylpyridinium, Journal of Electroanalytical Chemistry, 576, 205–213, 2005.

[21] Becker A., Tobias H., Porat Z., Mandler D., Detection of uranium(VI) in aqueous solution by a calix[6]arene modified electrode, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007.

[22] Bakker, E., Buhlmann, P. & Pretsch, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics, Chem. Review 97 3083 3132, 1997.

[23] Trojanowicz, M., in A. Izaska (Ed.), Proceedings of Electro Finn Analysis Conference, Turku, Finland, June, Plenum, New York, in press, 1988.

[24] Slavina, J., Bakker F. P., Jongejan, P.A.C., L. van Lamoen & Mols, J.J. Analytica Chimica Acta,130, 1981.

[25] Suzuki, K., Aruga, M. & Shirou, T., Analytical Chemistry, 55, 2011, 1983.

[26] Karlíček, R. a kol. Analytika chemie pro farmaceuty. Karolinum, Praha, 2005.

[27] www.iupac.org, latest update 3rd May 2010, available on http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/

[28] Saurina J., Lopez-Aviles E., Le Moal & Santiago A., Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentiometric sensor array, Analytica Chimica Acta, 464, 89–98, 2002.

[29] Frant, M.S., "Historical perspective. History of the early commercialization of ion-selective electrodes", Analyst, 119: 2293-2301, 1994.

[30] Lutz, W., Wipf, H. & Simon, W., Alkali-cation specificity and carrier qualities of the antibiotics nigericin and monensin", Helvetica Chimica Acta, 53: 1741-1746, 1970.

[31] Pioda, L. A., Wachter, H., Dohner, R. & Simon, W., Komplexe von Nonactin und Monactin mit Natrium-, Kalium-und Ammonium-Ionen, Helvetica Chimica Acta., 50: 1373-1376.118, 1967.

[32] Stefanac, Z. & Simon, W., Ion specific electrochemical behavior of macrotetrolides in membranes, Microchemical Journal, 12: 125-132, 1967.

[33] Sokalski, T., Ceresa, A., Zwickl, T. & Pretsch, E., Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes, Journal of the American Chemical Society, 119: 11347-11348, 1997.

[34] Bakker, E. & Pretsch, E., Potentiometric sensors for trace-level analysis, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 24: 199-207, 2005.

[35] Sokalski, T., Zwickl, T., Bakker, E. & Pretsch, E., Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes", Analytical chemistry, 71: 1204-1209, 1999.

[36] Ceresa, A. Radu, A. Peper, S. Bakker, E. & Pretsch, E., Rational design of potentiometric trace level ion sensors Ag^{+}-selective electrode with a 100 ppt detection limit, Analytical Chemistry, 74: 4027-4036, 2002.

[37] Covington, A.K., Ion-Selective Electrodes, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 355-406, 1974.

[38] Skoog, D.A., West, D.M. & Holler F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., 496 p, 1990.

[39] Settle, F.A., Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 994, 1997.

[40] Harvey, D., Modern Analytical Chemistry. Quebecor Printing Book Group, s, Kingsport, 797, 2000.

[41] Yuqing, M., Jianrong, C. & Keming, F., New technology for the detection of pH, J. Biochem. Biophys. Methods, 63, 1–9, 2005.

[42] Genç S., Trioktilamin Ve Tridodesilaminde Temel Teşkil Eden Bütünüyle Katı-Hal PVC Membran Potansiyometrik pH Sensörler, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2006.

[43] Baver, L. D., The use of the quinhydrone electrode for measuring the hydrogen-ion concentration of soils, Soil Science, 21, 167-180, 1926.

[44] Snyder, E. F., A Comparative study of the quinhydrone and hydrogen electrodes for determining the hydrogen-ion concentration of soils,Journal of Agricultural Research, 35, 825-834, 1927.

[45] Biilmann, E., Klit, A. & Swaetichin, T., Determination of hydrogen ion concentrations in phosphate and borate mixtures by means of the quinhydrone electrodes, Biochemical Journal, 22, 845-854, 1928.

[46] Wallace, E.L., Beek, J., A comparison of the quinhydrone and hydrogen electrodes in solutions containing tannin, Journal of Research,. 4, 737-740, 1930.

[47] Kahlert, H., Pörksen, J. R., Isildak, I., Andac, M., Yolcu, M., Behnert, J. & Scholz F., Application of a new pH-sensitive electrode as a detector in flow injection potentiometry, Electroanalysis, 17, 1085-1090, 2005.

[48] Forster, R.J., Regan, F., & Diamond, D., Modelling of potentiometric electrode arrays for multicomponent analysis, Analytical Chemistry, 63, 876-882, 1991.

[49] Bakker, E., Buhlmann, P. & Pretsch, E., Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics, Chemical Review 97, 3083–3132, 1997.

[50] IUPAC Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry, Recomendations for nomen-clature of Ion-selective Electrodes, Pure and Applied Chemistry, 66, 2527-2536, 1994.

[51] Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. & Amemiya, S., Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes Part 1 Inorganic cations, Pure and Applied Chemistry, 72(10), 1851-2082, 2000.

[52] Markovic, P.L., Osburn, J.O., Dynamic response of some ion-selective electrodes, AIChE Journal, 19: 504-510, 1973.

[53] Morf, W.E., Lindner, E. & Simon, W., Theoretical treatment of the dynamic response of ion-selective membrane electrodes, Analytical Chemistry, 47: 1596-1601, 1975.

[54] Buck, R.P., Ciani, S., Electroanalytical chemistry of membranes, Crit. Review Analytical Chemistry, 5: 323, 1975.

[55] Lindner, E., Dynamic Characteristics of Ion Selective Electrodes, CRC press, Boca Raton, 1988.

[56] Buck, R.P., Lindner, E., Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, Pure and Applied Chemistry, 66(12), 2527-2536, 1994.

[57] Skoog, D.A., Nieman, T. A., Holler & F. J., Harcourt, Brace and Company, Enstrümantal Analiz İlkeleri, 674-677, 1998.

[58] Small, H., Stevens, T.S., & Bauman, W.C., Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, Analytical Chemistry, 47, 1801–1809, 1975.

[59] Weiss, J., Handbook of Ion Chromatography, third ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.

[60] Fritz, J.S., Gjerde, D.T., Ion Chromatography, fourth edition Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009.

[61] Haddad, P.R., Jackson, P.E., Ion chromatography principles and applications, Journal of Chromatography Library, Elsevier, 1990.

[62] Jackson, P. E., Ion chromatography in environmental analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2779–2801, 2000.

[63] Haddad, P.R., Jackson, P.E., Ion chromatography, Principles and Applications, Elsevier Science Publishers B., 775, 1990.

[64] Dionex Corporation. ICS-3000 Ion Chromatography System Operator ‘s Manual, 2008.

[65] WHO Fluorine and Florurs. WHO Environmental Health Criteria No 36. WHO, Geneva, 1984.

[66] Fawell J.K., Mascarenhas, R., Guidelines for drinking water quality Recommendations, Vol 1. Geneva, 47- 174, 1993.

[67] www.bilgiportal.com. Erişim.12.09.2009.

[68] Sen., N.P., Donaldson B., Improved colorimetric method for determining nitrate and nitrite in food, Journal of AOAC International, 61(6) 1389-1394, 1978.

[69] Kahraman, M., Nitrat ve nitritin farelerde immunospresif etkileri üzerine araştırmalar, Anadolu Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 1988.

[70] Kaya S., Yem ve yem maddeleri ile bazı biyolojik sıvılarda nitrit ve nitrat analizi, Anadolu Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi Dergisi 31(1) 15-27, 1987.

[71] Prinçci, D., Acet A., Yemlerde nitrat ve nitrit düzeyleriyle ilgili çalışmalar. Anadolu Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi Dergisi 31(1) 41-52, 1984.

[72] Buldini, P. L., Cavalli, S. & Trifiro, A., State-of-the-art ion chromatographic determination of inorganic ions in food ,Journal of Chromatography A., 789(1-2):529-48, 1997.

[73] Yavich A.A., Lee K.H., Chen K.Ch., Pape L., Masten S.J., Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation, Water Research, 38 2839-2846, 2004.

[74] http://www.tupadem.hacettepe.edu.tr/ Erişim Tarihi: 05.10.2021.

[75] Dibner J.J., Buttin P. Use of organic acids as a model to study the impact of gut microflora on nutrition and metabolism, Journal of Applied Poultry Research 11:453-463, 2002.

[76] Habashı F., Handbook of Extractive Metallurgy, Volume 4. Wiley-VCH, New York, 1997.

[77] Kjolholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Skibsted Mogensen A., Havelund, S., The Elements in the Second Rank-Lithium, Miljoministeriet. Copenhagen, Denmark, 2003.

[78] www.legislation.act.gov.au/sl/2005- 38/current/pdf/2005-38.pdfS, 2005.

[79] Bertino M., Beauchamp G.K. & Engelman K., The American Journal of Clinical Nutrition, 36: 1134-1144, 1982.

[80] Stein L.Y. ve Klotz M.G. The nitrogen cycle, Current Biology, 26(3), 94-98, 2016.

[81] Kantarcı, M.D., İstanbul Üniversitesi, Toprak İlmi ve Ekoloji Anabilim Dalı, No. 4261, 420, 2000.

[82] Gardiner, D.T. ve Miller, R.W. Soils in Our Environment. 11th Edition, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle Hill, New Jersey, USA, 2008.

[83] Aktaş, M., ve Ateş, A., Bitkilerde Beslenme Bozuklukları Nedenleri Tanınmaları, Nurol Matbaacılık A.Ş., Ankara, 1998.

[84] Plaster, E.J., Soil Science and Management. 2nd Edition, Delmar Publishers Inc., Albany, New York, USA, 1992.

[85] Şahin, M., Şahin, Y. & Ozcan, A., Ion chromatography-potentiometric detection of inorganic anions and cations using polypyrrole and overoxidized polypyrrole electrode, Sensors and Actuators B Chemical, 133(1), 5-14 2008.

[86] Poels, I., Nagelsa, L.J., Verreytb, G. & Geiseb, H.J., Potentiometric detection of organic acids in liquid chromatography using conducting oligomer electrodes, Analytica Chimica Acta 370, 105–113, 1998.

[87] Trojanowıcz M., Mark E. & Meyerhoff E. Replacement ion chromatography with potentiometric detection using a potassium-selective membrane electrode, Analytica Chimica Acta, 222 95-107, 1989.

[88] Destanoğlu, O., Gümüş Yılmaz, G., Determination of cyanide, thiocyanate, cyanate, hexavalent chromium, and metal cyanide complexes ın various mixtures by ıon chromatography with conductivity detection, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 39(9): 465-474, 2016.

[89] Mishra, V.G., Das, M.K., Shah, J., & Jeyakumar, S. Simultaneous determination of borate, chloride and molybdate in pyrohydrolysis distillates of plant and soil samples by ion chromatography, Journal of Chromatography A., 1532, 144–149, 2018.

[90] Cataldi Tommaso, R.I., Margiotta, G., Fiore, A.D. & Bufo S.A., Ionic content in plant extracts determined by ion chromatography with conductivity detection, Phytochemical Analysis,14, 176–183 2003.

[91] Trojanowicz, M., Meyerhoff M.E., Replacement ion chromatography with potentiometric detection using a potassium-selective membrane electrode, Analytica Chimica Acta, 222, 95-107, 1989.

[92] Trojanowicz, M., Pobozya, E., Direct and replacement ion chromatography with potentiometric detection using a silver/silver bromide electrode, Analytica Chimica Acta, 222;109-119 1989.

[93] Işıldak İ., Asan A., Simultaneous detection of monovalent anions and cations using all solid-state contact pvc membrane anion and cation-selective electrodes as detectors in single column ion chromatography, Talanta 48 967–978, 1999.

[94] Kahlert H., Pörksen J. R., Işildak İ., Andaç M., Yolcu M. Behnert J. & Scholz F., Application of a new ph-sensitive electrode as a detector in flow injection potentiometry, Electroanalysis 17, No. 12,1085-1090, 2005.

[95] Uyanık, A., Analitik Kimya İçin İstatistik, OMÜ Yayınları, 42, 2004.

[96] Öztürk, M., Kanalizasyonlarda Hidrojen Sülfür Gazı Oluşumu Sağlık Üzerine Etkileri, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Elif APAYDIN İlkokulu Elbistan'da, ortaokul ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2005 yılında başladığı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2009 yılında bitirdi. 2009-2010 yılları arasında Adapazarı Neutec İlaç Fabrikası'nda 1 yıl ar-ge analistliği yaptı. 2009-2011 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2011-2012 yılları arasında Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu'nda öğretim görevlisi olarak çalıştı. 2012 yılında Giresun Üniversitesi'nde uzman olarak çalışmaya başladı. Halen Giresun Üniversitesi'nde öğretim görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir. Evli ve üç çocuk annesidir.