



**T.C.
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAĞNEZYUMUN SODYUMDODESİLSÜLFAT MİSEL
ORTAMINDA 8-HİDROKSİKİNOLİN İLE
KOMPLEKSLEŞTİRİLEREK SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

**Ersin YILMAZ
(200792051050)**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
Dr. Öğretim Üyesi Cemalettin UYAN**

**SİVAS
2019**

Ersin YILMAZ'IN hazırladığı ve “MAĞNEZYUMUN SODYUMDODESİLSÜLFAT MİSEL ORTAMINDA 8-HİDROKSİKİNOLİN İLE KOMPLEKSLEŞTİRİLEREK SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Dr. Öğretim Üyesi Cemalettin UYAN**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN**
Erciyes Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN**
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 007 sayılı toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.





Her hakkı saklıdır
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı yapılabilir

Ersin Yılmaz, 2019

ETİK

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

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

02. 05. 2019

Ersin Yılmaz

ÖZET

MAĞNEZYUMUN SODYUMDODESİLSÜLFAT MİSEL ORTAMINDA 8-HİDROKSİKİNOLİN İLE KOMPLEKSLEŞTİRİLEREK SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ

Ersin YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğretim Üyesi Cemalettin UYAN

2019, 32+xii sayfa

Bu tez magnezyum tayini için bir UV-VIS spektrofotometrik yöntem oluşturma çalışmasını içermektedir. Yöntem, sodyumdodesilsülfat (SDS) miseli ortamında 8-hidroksikinolin (oksin) ile kompleksleşmeye ve 390 nm dalga boyunda absorbans ölçümüne dayanmaktadır. Çalışmada pH, ligant ve sürfaktan derişimleri absorbansı etkileyen kritik etkenler olup bunların optimizasyonu yapılmıştır. Yöntemin pH 12 ve 390 nm dalga boyunda molar absorplama katsayısı $5 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Sandell duyarlılığı $0,052 \mu\text{gcm}^{-2}$, gözlenebilme sınırı $0,3 \text{ mgL}^{-1}$, nicel ölçüm sınırı $1,1 \text{ mgL}^{-1}$, doğrusal çalışma aralığı $2-8 \text{ mgL}^{-1}$ 'dir. Yöntem, bazı ilaç ve su örneklerine uygulandığında iyiye yakın doğruluk ve tekrarlanabilirlik değerleri elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler:Mağnezyum tayini, UV-VIS spektrofotometrik analiz, 8-Hidroksikinolin, sodyumdodesilsülfat , misel ortam.

ABSTRACT

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MAGNESIUM AFTER COMPLEXING WITH 8-HIDROXYQUINOLIN IN SODYUMDODECILSULPHATE MICELLAR MEDIUM

Ersin YILMAZ

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist Prof Dr Cemalettin UYAN

2019, 32+xii pages

In this study, a UV-VIS spectrophotometric method for determination of magnesium is proposed. The method is based on complexation with 8-hydroxyquinoline in sodium dodecil sulphate (SDS) micelle medium, the absorbance of the product were recorded at 390 nm. pH of the solution, the concentration of ligand and surfactant were critical parameters, which affect the absorbance measurements and optimised. The molar absorptivity coefficient is $5 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, the Sandell's sensitivity is $0,052 \mu\text{gcm}^{-2}$, detection limit is $0,3 \text{ mgL}^{-1}$, quantification limit is $1,1 \text{ mgL}^{-1}$ and linear working range is $2-8 \text{ mgL}^{-1}$ at pH 12 and 390 nm. The proposed method was applied for determination of magnesium to some drug and mineral water samples, nearly good accuracy and reproducible values were obtained percent as recovery and relative standart deviation.

Key words : Magnesium analys, UV-VIS spectrophotometric method, 8-hydroxyquinoline, sodyumdodecilsulphate, micellar medium.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Magnezyum Hakkında Bilgi	1
1.1.1 Magnezyumun klinik önemi	1
1.1.2 Magnezyum kaynakları	2
1.2 Magnezyum Analizlerinin Önemi	2
1.3 Magnezyum Tayin Yöntemleri.....	3
1.3.1 UV-VIS spektrofotometrik yolla tayin yöntemleri	3
1.4 Tezin Önemi ve Amacı	5
2. MİSELLİ ORTAMLARDA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZİN TEMELLERİ	7
2.1 Sürfaktanlar	7
2.2 Misel Oluşumu ve Kritik Misel Derişimi	8
2.3 Analitik Yöntemlerde Sürfaktanların Kullanılmaları	10
2.4 Sürfaktanların Neden Olduğu İyileşmeler	11
2.5 Türlerin Misele Tutunması	12
2.6 Sürfaktan Seçimi.....	13
2.7 Misel Ortamlı UV-VIS Molekül Absorpsiyon Spektroskopisi.....	13
2.8 Spektrumdan Analitin Miselde Yerleştiği Yeri Tahmin Etme	14
2.9 Metal –Şelat Komplekslerinin UV-VIS Spektroskopisi	15
2.9.1 Duyarlılık artma nedenleri	15
2.10 Misel ortamlı Spektrofotometrik Analizlerde Kritik Faktörler.....	15
2.11 UV-VIS Spektral Analizlerde Karşılaşılan Genel Problemler	16
3. MATERYEL VE METOD	17
3.1 Araç ve Gereçler	17
3.2 Reaktifler	17

3.3 Önerilen Yöntem.....	18
3.4 Örnek Hazırlama.....	19
3.4.1 Magnezyum sülfat ampul örneğinin hazırlanması.....	19
3.4.2 Magnesie Calsinee Saba örneğinin hazırlanması	19
3.4.3 Magosit 365 mg tablet örneğinin hazırlanması	19
3.4.4 Magvital ilaç örneğinin hazırlanması	20
3.4.5 Su örneğinin hazırlanması	20
4. DENEYSEL BULGULAR.....	21
4.1. Absorbansı Etkileyen Etkenler	21
4.1.1 Reaktif ekleme sırası.....	21
4.1.2 Mg-oksin kompleksinin spektrumuna SDS miselinin etkisi	21
4.1.3 pH Etkisi	23
4.1.4 Oksin derişiminin absorbansa etkisi	24
4.1.5 SDS derişiminin absorbansa etkisi	25
4.1.6 Optimum dalga boyu	26
4.1.7 Kararlılık ve optimum okuma süresi	27
4.1.8 Girişimler	29
4.2. Analitik Bulgular	32
4.2.1 Ayar Eğrisi Parametreleri	32
4.2.2 Yöntemin Örneklere Uygulanması	32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	35
KAYNAKLAR.....	36

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Çeşitli misel şekilleri.....	9
Şekil 2.2: Misel oluşumu	10
Şekil 2.3: Analitik yöntemlerde sürfaktanların kullanılma alanları	11
Şekil 2.4: Polarlıkları farklı üç türün bir misel tarafından tutulması	13
Şekil 3.1: Önerilen yöntemin işlem şeması	18
Şekil 4.1: Sürfaktansız ortamda Mg-Oksin kompleksinin UV- VIS spektrumu	22
Şekil 4.2: SDS'li ortamda Mg-Oksin kompleksinin UV- VIS spektrumu	21
Şekil 4.3: pH nin absorbansa etkisi	24
Şekil 4.4: Oksin derişiminin absorbansa etkisi	25
Şekil 4.5: SDS derişiminin absorbansa etkisi.....	26
Şekil 4.6: Yönteme göre UV- VIS absorbsiyon spektrumu ve zamanla değişimi	28

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: Mağnezyumun sulu ortamda UV-VIS Spektrofotometrik tayinleri.....	4
Çizelge 1.2: Mağnezyumun sıvı-sıvı ekstraksiyonlu UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinleri.....	5
Çizelge 1.3: Mağnezyumun misel ortamda UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinleri.....	5
Çizelge 2.1: Sürfaktanların Özellikleri ve Sınıflandırılması	9
Çizelge 2.1: Sürfaktanların Özellikleri ve Sınıflandırılması	10
Çizelge 3.1: Yöntemin uygulandığı magnezyum takviye ilaçlarının propektüs bileşimleri	19
Çizelge 4.1: Reaktif ekleme sırası.....	21
Çizelge 4.2: pH nin absorbansa etkisi	23
Çizelge 4.3: Kritik etkenlerin ölçüm ortamında optimal değerleri	28
Çizelge 4.4: Girişimler	31
Çizelge 4.5: Ayar eğrisi parametreleri	32
Çizelge 4.6: Önerilen yöntemin bazı su örneklerine uygulanması.....	33
Çizelge 4.7: Önerilen yöntemin bazı ilaç örneklerine uygulanması	34

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi/spektrometrisi
Abs	: Absorbans
a/h	: Ağırlık/hacim
bkz	: Bakınız
BSS	: Bağıl Standart Sapma
CMC	: Kritik misel derişimi
DÇA	: Doğrusal çalışma aralığı
dk	: Dakika
doy	: Doymuş
FAAS	: Alevli AAS
GK	: Geri kazanım
Kats	: Katsayı(sı)
L	: Litre
LR	: Lineer regresyon
M	: Molarite (molL^{-1})
NÖS	: Nicel ölçüm sınırı
nm	: Nanometre
μL	: Mikrolitre
Ort	: Ortalama
s	: Örnek standart sapması
σ	: Popülasyon standart sapması
SDS	: Sodyumdodesilsülfat
UV	: Ultraviyole (morötesi)
VIS	: Visible (Görünür)
ϵ	: Molar absorplama katsayısı (molar absorptivite), $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
λ_{maks}	: Pik veren (bant maksimumuna karşılık gelen) dalga boyu

1. GİRİŞ

1.1 Manezyum Hakkında Bilgi

Magnezyum yerkabuğunda bileşikleri halinde sekizinci bollukta bulunan bir elementtir. Magnezyum iyonu doğal suların başlıca iyonlarından biridir. Bunun nedeni yağmur sularının yer katmanlarından süzülürken bazı mineralleri çözmesidir. Yeşil bitkilerde yeşil rengi veren klorofil molekülünün merkezinde kompleksleşmiş olarak bulunur. Tüm canlı organizmalarda bulunan, onlar için esansiyel bir elementtir. Magnezyum ayrıca endüstriyel öneme sahiptir. Alaşımları ve bazı bileşiklerinin üretimi yapılır. Bazı farmasötik ürünlerde yer alır.

1.1.1 Magnezyumun klinik önemi

“Magnezyum insan vücudunda sodyum, potasyum ve kalsiyumdan sonra en çok bulunan dördüncü katyondur. Hücre içi bölümde ise potasyumdan sonra en çok bulunan ikinci katyondur. İnsan vücudunda magnezyumun büyük bir kısmı kemikte iskelet kasında ve yumuşak dokuda bulunurken, toplam vücut magnezyumunun sadece yaklaşık %1'i hücre dışı alanda bulunur. İnsanlarda ortalama serum magnezyum derişimi yaklaşık 0.85 mmolL^{-1} (20 mgL^{-1}) dir. Magnezyum ATP'nin yer aldığı tüm transfosforilasyon reaksiyonlarında kofaktör olarak rol alır, yaklaşık olarak 300 farklı enzimin de aktivatörüdür. Bu nedenle insan vücudundaki enerji metabolizmasında oldukça önemlidir. Magnezyum dengesindeki bozukluklar, santral (merkezi) sinir sistemi, nöromüsküler, kardiyak ve metabolik sistemi etkilemektedir. Magnezyum eksikliğinin (hipomagnezemi) ateroskleroz, miyokard infarktüsü, hipertansiyon ve premenstruel sendromla ilişkisini gösteren çalışmalar vardır. Hipermağnezeminin (mağnezyum yüksekliği) en sık nedeni akut renal (böbrek) yetmezliktir. Kronik böbrek yetmezliği olan hastalarda serum toplam magnezyum düzeylerinin arttığı gözlenmiştir. Bu hastaların serum magnezyum düzeylerinin normalize edilmesinde diyalizin etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir.” (Balk, 2003)

1.1.2 Mağnezyum kaynakları

“Bitkilerin yetiştiği topraklardaki mineral oranları coğrafi olarak değişkenlik gösterdiğinden, bitkilerdeki mineral oranları da değişebilir. Ispanak gibi merkezinde klorofil (bitkilere yeşil rengi veren molekül) molekülü bulunmakta olan sebzeler magnezyum için iyi kaynaktır. Bazı baklagiller (fasulye ve bezelye), fındık, tohumlar, tüm tahıl ve işlenmemiş tahıl magnezyum için iyi kaynaklardır. İşlenmiş tahıl magnezyumca fakirdir. Beyaz un arıtıldığında ve işlendiğinde magnezyumca zengin kısımları ve kepek uzaklaşır. Tüm tahıldan yapılmış ekmeğe, işlenmiş beyaz undan elde edilmiş ekmeğe göre daha çok magnezyum içerir. Musluk suyu da magnezyum kaynağı olabilir. Fakat su kaynağına göre magnezyum miktarı değişir. Doğal olarak çok mineral içeren sular “sert su” olarak adlandırılırlar. Sert su, normal suya göre daha çok magnezyum içerir. Magnezyum gereksinimini karşılamak için baklagiller, fındık, tüm tahıl ve sebzelerden meydana gelen bir diyetle beslenmek lazımdır. (...) Avrupa birliği (E. U) tavsiye edilen günlük alım miktarı için 300 mg değerini belirlemiştir ” (Ursel, 2001). “Uygun beslenmede Ca/Mg oranı 2/1 dir” (Tezcan ve Tezcan, 2007)

1.2 Magnezyum Analizlerinin Önemi

Magnezyum tayinlerinin ilişkili olduğu alanlar su, endüstri, klinik, besin olarak sınıflandırılabilir. Magnezyum tayini sulara, bitkilerde, gıdalarda, ilaçlarda, yüz tozlarında, gübrelerde, meyve ve meyve ürünlerinde, infant (bebek) formüllerinde, liming (kireçleme) materyallerinde, magnezit, kireç taşı, tuz gibi minerallerde, alaşımlarda yapılır.

Magnezyum doğal suların asli bileşenlerinden biridir. Magnezyum düzeyi doğal suyun en önemli parametrelerinden biridir.

Mağnezyumun klinik öneminden dolayı magnezyum tayini için kullanılan ölçüm yöntemleri de önem kazanmıştır. Klinik alanla ilişkili magnezyum tayini yapılan maddelere serum, idrar gibi vücut sıvıları ile böbrek hastalarından elde edilen diyaliz sıvıları örnek verilebilir.

Besin alanıyla ilişkili olan magnezyum tayinleri koyu yeşil sebzeler, badem, çekirdekler, soya fasulyesi, rafine edilmemiş tahıllar, tam tahıllı ekmek, kakao tozu, muz, avokado gibi besinlerde yapılır.

1.3 Magnezyum Tayin Yöntemleri

Magnezyum tayinleri gravimetrik, volumetrik, atom spektrofotometrik, UV-VIS spektrofotometrik, florimetrik, elektroanalitik, iyon kromatografik yollarla mümkün olmuştur. Metal tayininde bugün akla gelen en iyi yöntem özellikle duyarlı ve seçici olması nedeniyle atomik absorpsiyon spektrofotometrik (AAS) yoldur. Ancak bu aygıt pahalı olması nedeniyle her rutin analiz yerinde bulunamaz. UV-VIS spektrofotometrik yöntem en yaygındır. Hatta bugün klasik yöntemle analiz yapan yerlere bile rastlamak mümkündür.

Klasik yöntemler spektrofotometrik veya diğer enstrümental yöntemlerin yanında önemi gerilemiş de olsa resmi yöntem olarak rutin analiz yerlerinde bunlara hala rastlanmaktadır. Bunlardan resmi gravimetrik olanı magnezyum amonyum fosfat halinde çöktürülüp yüksek sıcaklıkta $Mg_2P_2O_7$ (Mg-pirofosfat) halinde sabit tartımına dayanan yöntemdir (AOAC, 1990a ; ABWA, 1965) Resmi volumetrik olanı ise EDTA titrasyonuna dayanan yöntemdir (AOAC, 1990b). Su sertliğini belirlemede bugün dahi akla EDTA lı yöntem gelir.

1.3.1 Magnezyumun UV-VIS spektrofotometrik yolla tayin yöntemleri

Magnezyumun veya metal iyonlarının geleneksel UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinlerinde metal iyonu bir ligant ile kompleksleştirilir. Yine geleneksel metal tayin yöntemlerinde çoğunlukla sıvı-sıvı ekstraksiyonu yer alır.

Sinyal ölçümü yapılacak türün mikro çevresi açısından spektrofotometrik yöntemler üçe ayrılabilir; bunlar

- 1) Sulu ortamlı
- 2) Organik çözücülü ortamlı (sıvı-sıvı ekstraksiyonlu)
- 3) Misel ortamlı

yöntemlerdir. Bu üçü kapsamında yapılan çalışmalara ait kompleksleştirici ve bazı önemli analitik parametreler Çizelge 1.1, Çizelge 1.2 ve Çizelge 1.3 te verilmiştir.

Çizelge 1.1 : Magnezyumun sulu ortamda UV-VIS spektrofotometrik tayin yöntemleri

Ligant	pH	λ_{maks} (nm)	Tespit Sınırı (mgL ⁻¹)	$\epsilon \times 10^{-3}$ M ⁻¹ cm ⁻¹	DÇA (mgL ⁻¹)	KAYNAK
Eriochrom Black T	9.5-11.7	630	-	-	-	Young ve ark, 1955
Chlorophospho- nazo III	7	699	-	-	-	Ferguson ve ark., 1964
Chromotrope 2R	10.8	570	-	-	-	Shibata ve ark, 1969
Titanyum Sarısı*	>12	545	-	2.8	-	Luire, 1975
Acid Chrome Black Special*	10	540	-	33	-	Luire, 1975
1,8- dihydroxy- anthraquinone	-	510	-	-	0.25 - 2.00	Ceba ve ark, 1982
Calmagite	alkali	520	-	-	0,0-36	Khayam ve ark, 1977
Xylidyl Blue-1	bazik	524	-	22	0-4	Xing ve Ying, 1984
Terpiridin	3	668	-	-	-	Peerzada ve Kozlik, 1990
Furfurin	9.5	540	0,075	9.2	0,8-4,3	Idriss ve ark, 2001
PTTHA	9.5	590	-	2.8	-	Dallali ve Agrawal, 2004
CPC	10.5	570	0.24	-	0-20	Tesfeldat ve ark, 2004
Acid Chrome Blue K	-	540	-	9.3	0-2	Fangqin ve ark, 2006
Bromopyrogallo Red	9.4	RS-CWT**	-	-	0.2-3,2	Afkhami ve ark, 2007

* fotometrik

** Continuous wavelet transforms

Çizelge 1.2: Magnezyumun sıvı-sıvı ekstraksiyonlu UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinleri

Ligant	Çözücü	pH	λ_{maks} (nm)	Tespit Sınırı (mgL ⁻¹)	$\epsilon \times 10^{-3}$ M ⁻¹ cm ⁻¹	DÇA (mgL ⁻¹)	Kaynak
Hidroksiki- nolin*	Kloroform	11.2-11.3	380	-	5.6	-	Luire, 1975
PTTHA	Kloroform	9.5	590	-	2.8	-	Dallali ve Agrawal, 2004

* Fotometrik

Çizelge 1.3: Magnezyumun misel ortamda UV-VIS spektrofotometrik yolla tayinleri

Ligant	Sürfaktan	pH	λ_{maks} (nm)	Tespit Sınırı (mgL ⁻¹)	$\epsilon \times 10^{-3}$ M ⁻¹ cm ⁻¹	DÇA (mgL ⁻¹)	Kaynak
Calmagite	Empigen BB	11.5	655	-	-	-	Aberneti ve Fowler 1982
Xylidyl Blue -1	Brij 35	alkali	505	-	-	0.0- 48	Ratge ve ark, 1986
Bromopyrogal lol Red	Tween 80	10	570	0.03	-	0.5-3.5	Benamor ve Aguerssif , 2008
Eriochrome Black T	CTAB	9.5	640	0.012	8.9	0.05-1.2	Gürkan ve ark, 2009

1.4 Tezin Amacı ve Önemi

Bu çalışmada magnezyum tayini için, misel ortamda alternatif bir yöntem oluşturulması amaçlanmıştır. Misel ortamı için SDS, kompleksleştirici olarak oksin (8-hidroksi kinolin) biraraya getirilmiş olup literatürde Mg tayin yöntemlerinde bu sürfaktan ve liganta aynı çalışmada birarada rastlanmamıştır.

Bir analiz için yöntem seçilirken Şu iki yön önemlidir; biri çevreci olup olmadığı, diğeri analiz maliyetidir. UV-VIS spektrofotometrik yöntemlerde genellikle görülen sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem maliyeti artırır, hem de çevre kirliliğine neden olur. Bu işlemde bir hayli organik çözücü harcanır. Bu çözücüler pahalıdır. Atıkları da mikroorganizmalar tarafından parçalanamaz. Misel ortamlı yöntemlerde sıvı-sıvı ekstraksiyonu olmadığından bu ortamlı analiz yöntemleri hem daha düşük maliyetli, hem de çevrecidir. Kullanılan surfaktanlar organik tür maddeler olsa da bunların hem az miktar çözeltileri kullanılır, hem de atıkları mikroorganizmalar tarafından kolay parçalanır. Analitik aygıt olarak UV-VIS spektrofotometre, donanım maliyeti veya enstrüment bulunabilirliği açısından AAS'den daha avantajlıdır. AAS aygıtı pahalı olup fiyatı UV-VIS spektrofotometrenin yaklaşık beş katıdır. Bu nedenle her rutin analiz laboratuvarında yer almaz. Tasarladığımız bu çalışmanın gerçekleşmesiyle çevreci, donanım maliyeti daha düşük, bütçeleri elvermediği için AAS aygıtına sahip olmayan rutin analiz yapan kurumların taleplerini karşılayabilecek alternatif bir magnezyum tayin yöntemi sunulmuş olacaktır.

2. MİSELLİ ORTAMLARDA UV-VIS SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZİN TEMELLERİ

Miselli ortam yüzey aktif madde de denilen sürfaktanlardan elde edilir. Sürfaktanlar belli bir derişimin üzerinde kolloidleşerek misel oluştururlar. Her ikisi de sürfaktanlı sistem olsa da sürfaktanlı ortam ve miselli ortam farklı anlamlardadır. Analitik kimyada her ikisi de kullanılır.

2.1 Sürfaktanlar

Sürfaktanlar (yüzey aktif madde) bir ucu polar, diğer ucu apolar olan uzun zincirli moleküllerden oluşur. Apolar uç 8-18 karbon içeren uzun zincirli hidrokarbondur, düz veya dallanmış olabilir, ya da aromatik halka içerebilir. Apolar uç hidrofob, polar uç hidrofilik (su seven) gruptur. Apolar uca *kuyruk*, polar uca *baş* da denilir. Sürfaktanlar hem apolar hem polar grup içermeleri nedeniyle amfifilik (hem polar hem apolar türlere ilgi duyan) organik maddelerdir. Polar uç iyonlaşmış veya iyonlaşmayan olabilir. Bu açıdan sürfaktanlar dörde ayrılır: 1) Anyonik 2) Katyonik 3) Noniyonik 4) Amfoter (zwitter iyon) (Çizelge 2.1)

Çizelge 2.1: Sürfaktanların özellikleri ve sınıflandırılması (Bezerra ve ark, 2005)

Sınıflandırma	Karakteristik	Örnek
Anyonik sürfaktanlar	Bir negatif yük taşıyan hidrofilik grup, örneğin karboksil (RCOO ⁻), sülfonat(RSO ₃ ⁻) veya sülfat (ROSO ₃ ⁻)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ ⁻ Na ⁺ Sodyumdodesilsülfat (SDS)
Katyonik sürfaktanlar	Bir pozitif yük taşıyan hidrofilik grup, örneğin quaterner amonyum halojenür (R ₄ N ⁺ Cl)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻ Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)
Nötral sürfaktanlar	Bir yükü ya da iyonlması olmayan polar hidrofilik grup	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂) ₂₃ OH Polioksietilen (23) (dodekanol (brij35))
Amfoter (zwitteriyonik)	Anyonik ve katyonik grupların her ikisini taşıyan ve iyonlaşma yönü pH'a bağlı olan	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃ COO ⁻ (4-dodesildimetil amonyum bütirat (DAB))

1) *Anyonik Sürfaktan*: Polar uç eksi yüke sahip olacak şekilde iyonlaşan sürfaktanlardır. Bu maddeler Na tuzu halindedir.

2) *Katyonik sürfaktanlar*: Polar uç artı yüke sahip olacak şekilde iyonlaşan sürfaktanlardır. Bu maddeler halojenür (klorür veya bromür) tuzu halindedir.

3) *Non iyonik (nötral) sürfaktanlar*: Polar uç nötral olanlar.

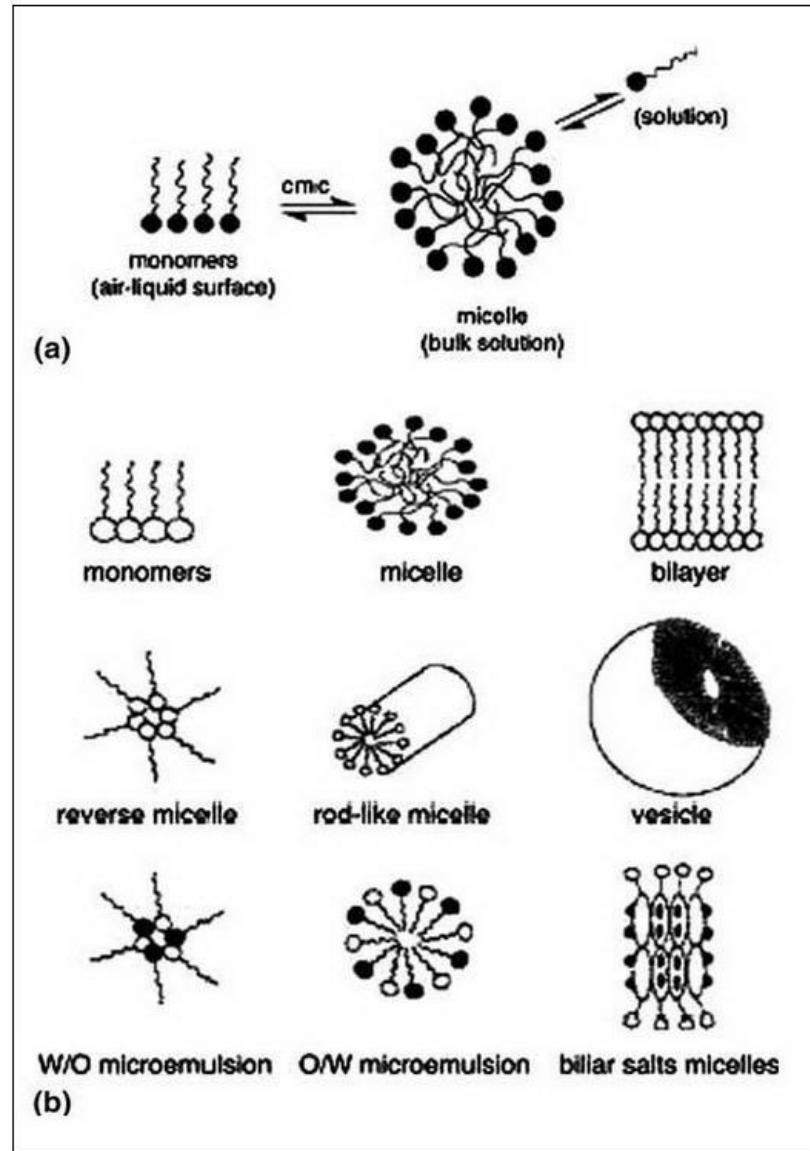
4) *Amfoter (zwitteriyonik) sürfaktanlar*: Polar uçta/bölgede hem artı hem eksi iyonlaşan sürfaktanlardır.

2.2 Misel Oluşumu ve Kritik Misel Derişimi

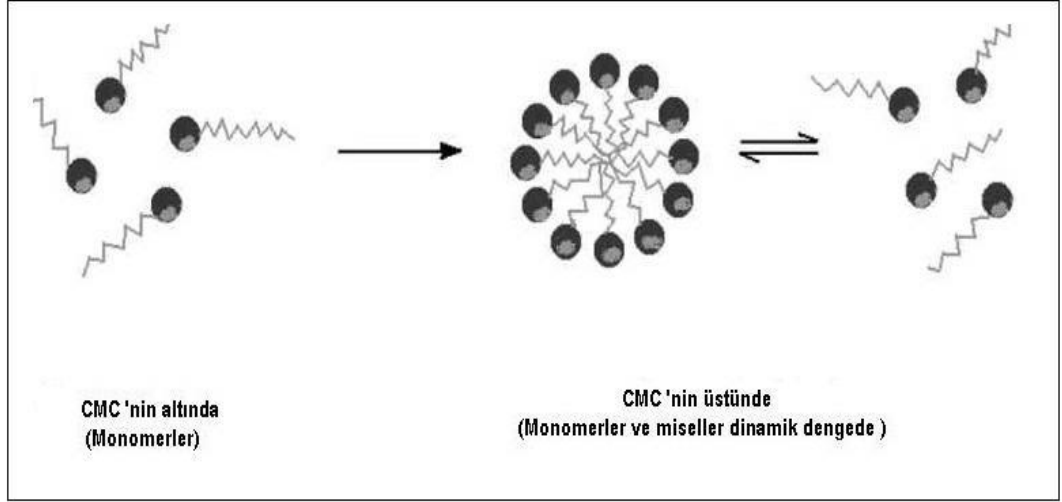
Miseller surfaktan molekülleri tarafından kolloidal boyutta oluşan supramoleküler yapılardır. Sulu çözeltilerde kritik misel derişimine (CMC) ulaşıldığı zaman kendiliğinden agregatlar (misel yığınları) oluşur. Sulu çözeltide, düşük derişimlerde surfaktan moleküller dimer ve trimerler halinde bulunurlar. Derişimleri *kritik misel derişimi* (CMC) denilen belirli bir derişimin üzerinde bulunduğu monomerler hızlı bir şekilde kolloidal boyutlarda kümeler oluştururlar, yani miselleşirler.

Sürfaktana ve çözeltili doğasına bağlı olarak miseller (daireden elipse kadar) çok çeşitli şekillerde olabilirler (Şekil 2.1). Sulu fazda görülen polar uçların dışı doğru yönlendiği miseller olup bunlara *normal misel* denilir. Misel ortamlı analizlerde faydalanılan miseller normal misellerdir. Ters misellere (polar uçların merkeze doğru yönlendiği) apolar organik çözücülü ortamda rastlanır.

Bir surfaktanın kritik misel derişimi (CMC), onun moleküler yapısı, iyon şiddeti gibi deneysel koşullara, zıt yüklü iyonlar ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. CMC'nin altında surfaktan baskın bir şekilde ayrık monomer haldedir. Bununla birlikte, CMC'ye ulaşıldığında misel oluşmaya başlar. Miseller statik yapılar değildir. Misellerin önemli bir özelliği, CMC'ye ulaşıldıktan sonra yaklaşık olarak sabit kalan ayrılmış surfaktan molekülleri ile dinamik denge halinde bulunmasıdır (Şekil 2.2). Miseller termodinamik olarak kararlıdır ve kolayca yeniden üretilebilirler. Fakat CMC'nin altına düşecek şekilde suyla seyreltilerek yok edilebilirler.



Şekil 2.1: Çeşitli misel şekilleri (Paleologos, 2005)



Şekil 2.2: Misel oluşumu (Bezerra ve ark, 2005)

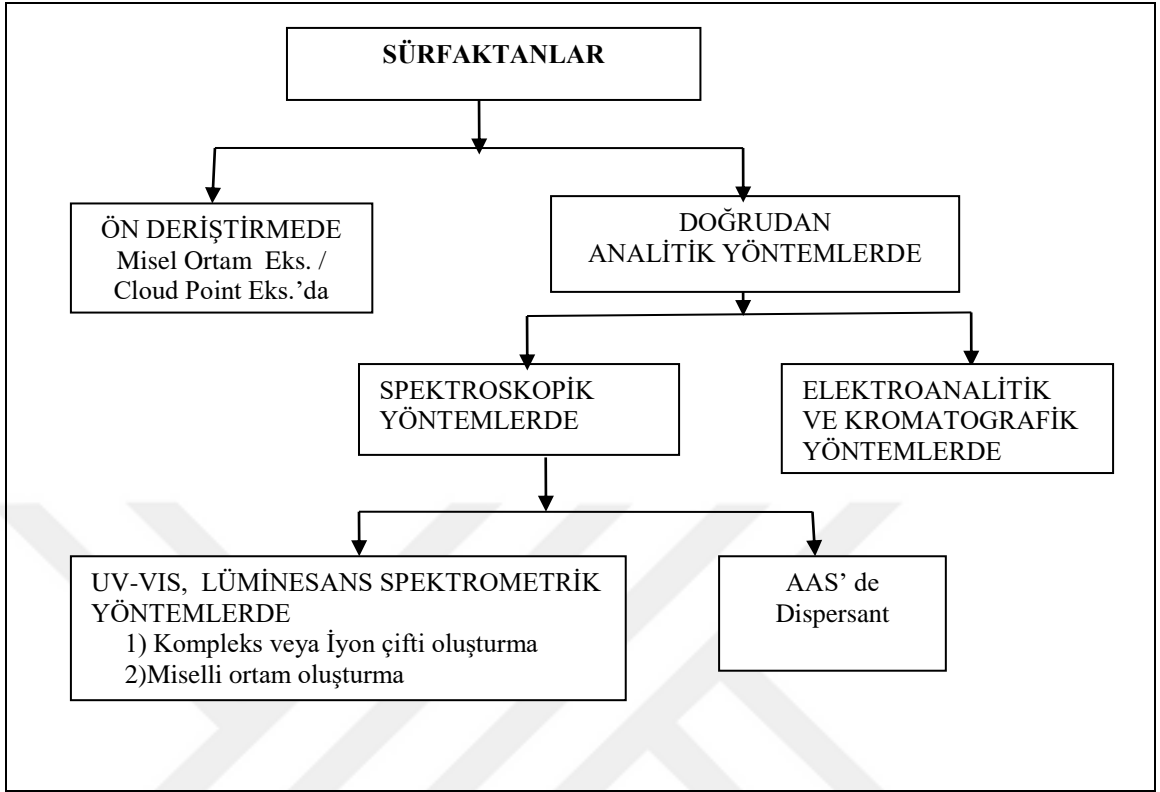
Önce de belirtildiği gibi, her ikisi de sürfaktanlı sistem olsa da sürfaktanlı ortam ve miselli ortam farklı anlamlarda kullanılır. Sürfaktanın kritik misel derişiminin (CMC) altındaki homojen çözeltilisinin ortamına *sürfaktanlı ortam* denir. *Misel ortam* ise sürfaktanın CMC'de veya bunun üzerinde elde edilen kolloid yapılı çözeltili ortamıdır; her bir kolloid taneciğine misel adı verilir. Çalışmalarda iyileştirmeler her iki ortamda da elde edilmişse de daha çok miselli ortamda görülür.

2.3 Analitik Yöntemlerde Sürfaktanların Kullanılmaları

Sürfaktanlar Şekil 2.3 de gösterildiği gibi analitik kimyada çok nedenle kullanılırlar. Bu nedenleri iki sınıfa ayırabiliriz:

1) *Deriştirme/zenginleştirme amaçlı olanı*. Buna misel ortam ekstraksiyonu (MME) denilir. Daha çok cloud point ekstraksiyon (bulutlanma noktası ekstraksiyonu) tekniğinin akla geldiği MME deriştirme amaçlı bir ayırma yöntemidir; bu alan bu tez kapsamı dışındadır.

2) *Doğrudan analitik yöntem içinde kullanılması*: Bu şekilde kullanılma nedeni genel olarak iyileştirmedir. Bu şekilde spektroskopik, elektroanalitik kromatografik yöntemlerde kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemlerden UV-VIS, lüminesans, AAS'de de kullanılmıştır. AAS'de kullanılması dispersant özelliği nedeniyleledir.



Şekil 2.3: Analitik Kimyada sürfaktanların kullanılma alanları (Altun, 2011)

İyileştirme amaçlı kullanımlarda sürfaktan iki şekilde yer alır: 1) Misel ortam oluşturmada yer alması: Sürfaktan metalli bir yapı içinde yer alır; bu analitik yöntemler metal-ligant(boya)-sürfaktan üçlü kompleksi veya iyon çifti (iyon assosyasyon) oluşturması ve buna ait analitik sinyalin ölçülmesi temeline dayanır. 2) Miselli ortam oluşturarak yer alması: Bu hallerde metal kompleksi miseller tarafından tutulur. Bu uygulama metallerle sınırlı kalmaz; organik türlerin tayinlerini de kapsar. Analitin misele tutunması iyileştirmeyi başlatan olaydır. Her iki halde de iyileştirme nedeni spektral özelliklerinde meydana gelen olumlu değişiklik ve çözünürlüğünün artmasıdır. Bu değişikliklerin nedeni ileride Kesim 2.7 de açıklanmıştır.

2.4 Sürfaktanların Neden Olduğu İyileşmeler

Sürfaktanlı/miselli ortamın spektrofotometrik tayinlerde şu tür iyileşmelere neden olabilirler:

1) Kompleksin çözünürlüğünü artırarak çökmesini engeller; metal kompleksleri genellikle suda çözünmezler. Miselli ortamda çözünürlüğün artması ayırma yapma gereğini kaldırır. Ayrıca çözünürlük artışı duyarlılığı artıran nedenlerden biridir.

2) Pik şiddetini artırarak duyarlılığı artırır.

3) Daha dar soğurma piki vererek seçiciliği artırır.

Birinci bölümde de değinildiği gibi bu üç özellik nedeniyle aynı avantajları sağlayan sıvı-sıvı ekstraksiyonlu yola karşı iyi bir alternatiftir. Ayrıca o yola karşı şu üstünlükleri de vardır:

1) Çevrecidir; surfaktanlar organik çözücülere göre çok çabuk biyolojik bozunmaya uğrar.

2) Analiz maliyeti daha düşüktür; bir analizde surfaktanlar, organik çözücülere göre çok az miktarda kullanılır.

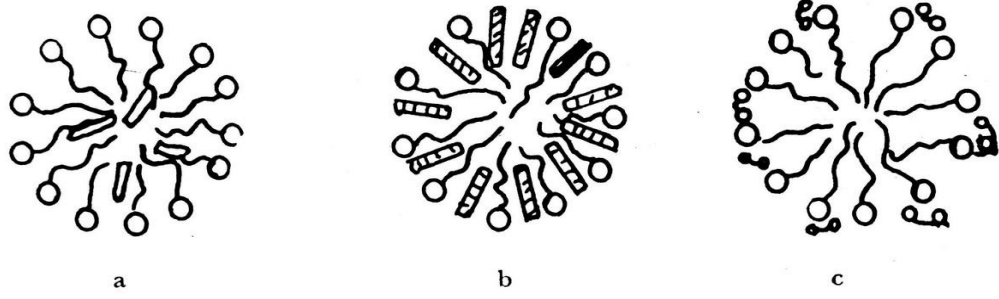
3) Bir ayırma gerekmediği için yöntem daha kısa süreli ve kolaydır.

2.5 Türlerin Misele Tutunması

“Bir türün bir misel ortamda miselin neresine tutunacağını polarlık durumu belirler. Çünkü bir miselde polarlık açısından değişik merkezler vardır. Miseller farklı polarite ve boyutlara sahip çözebilme yeteneği olan kimyasal türlerdir. Çözünebilirlik, çözünen türlerin ve surfaktanların doğasına bağlıdır. Bir surfaktandaki çözünebilirlik bölgeleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

- a) Misel yüzey üzerinde
- b) Hidrofilik baş gruplar arasında
- c) Poli oksitilen gruplar arasındaki boşluklarda
- d) Baş gruplar ve merkez arasındaki ara yüzeylerde
- e) Hidrofobik merkezlerde

Yüklü kimyasal türler a, b ve c bölgelerinde, amfifilik türler d bölgesinde ve hidrofobik türler e bölgesinde ekstraktlanır veya tutulur.” (Bezerra ve ark, 2005). Daha basitçe Şekil 2.4’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Polarlıkları farklı üç türün bir misel tarafından tutulması
a) tutulan tür apolar b) daha polar c) en polar (Üneri, 1970)

Türün misele tutunacağı yer hakkında şöyle bir açıklama da vardır: Tür, misel yapıdaki misel merkezi, polar uç ve yukarıda belirtilen ara bölgeler ile dış çözücü ortamından gelen çeşitli elektrostatik etkileşimlere maruz kalır. Bu etkilerle denge oluşturduğu yer türün misele yerleştiği yerdir. Türün kendi polarlık derecesi denge üzerine etkilidir; misel içindeki polarlık ise merkezden uca doğru değişir.

2.6 Sürfaktan Seçimi

İyileştirme uygun sürfaktan kullanılmasıyla mümkündür. Her cins sürfaktanın veya miselinin ortamı yöntemi iyileştirmez, hatta sulu homojen ortamda elde edilebilen bir piki neredeyse yok eden sürfaktan veya misel ortamı bile vardır. Sürfaktan seçimi için ne yazık ki kesin bir yol yoktur. Tayin edilecek belirli bir tür için, tür metal iyonu ise bunun belirli kompleksi için uygun sürfaktan yalnızca deneme-bulma yoluyla belirlenebilir. Komplekse zıt yüklü olacak şekilde sürfaktan önerilse de (katyonik bir kompleks için anyonik sürfaktan, anyonik bir kompleks için katyonik sürfaktan, nötral kompleks için nötral sürfaktan) bazı çalışmalarda buna uymayan sürfaktan belirlenebilmiştir. (Shar ve Soomro, 2005). Bazı çalışmalarda da birden fazla türde sürfaktan kullanılarak iyileştirme yapılabilmektedir (Fiedler ve ark, 2004). İki tür sürfaktan kullanılacağı durumlarda biri için metal kompleksinininkine zıt yüklü sürfaktan önerilmesi yerindedir, fakat yeterli değildir.

2.7 Misel Ortamlı UV-VIS Molekül Absorpsiyon Spektroskopisi

Bir türün misel ortamda UV-VIS absorpsiyon spektroskopik özelliği değişir. Bunu şöyle açıklayabiliriz: Tür, misel merkezinden, uçtan ve ara bölgelerindeki gruplardan ve dış çözücü ortamından gelen çeşitli elektrostatik etkilere maruz kalır; bu etkilerin

dengeye geldiği yerde misele yerleşir. Analit misele takılınca yeni mikro çevresi ile aralarındaki etkileşme nedeniyle değerlik orbitallerinin enerji düzeyleri yeniden düzenlenir. Analitin spektral özellikleri homojen sulu ortamdakinden elde edilene göre değişir. Analitin miseldeki yeri spektroskopik özelliğini etkiler. Bu durum, bir türün polaritesi farklı çözücülerde spektrumlarının veya λ^{maks} değerlerinin farklı olmasına benzetilebilir. Misel içindeki yer nonpolar merkeze yaklaştıkça polarlık düşer, polar uca veya uca yakın polar gruba yaklaştıkça polarlık artar.

Misel ortam, şu durumlar nedeniyle UV-VIS molekül absorpsiyon spektroskopik yöntemi iyileştirir: Analitin misele tutunması suda çözünmeyen veya çok az çözünen bu türün çözünürlüğünü artırır. Uygun sürfaktan ve sürfaktanlı sistem, analitin UV-VIS spektrumunda homojen sulu ortamdakine göre yeni veya daha şiddetli bir pik vermesine neden olur. Bu durum ve önce bahsedilen çözünürlüğün artması UV-VIS spektroskopisinde duyarlılığı artırır. Eğer soğurma bandı sulu ortamdakine göre daha dar ise örnekteki diğer bileşenlerinin bantlarıyla çakışma ihtimali azalacağından miselli yöntem daha seçici olur. Daha iyi bant elde edildiğinde bunun absorpsiyon pikleri genellikle sulu ortama göre kırmızıya kayma (batokromik etki) gösterir; ancak bunun tersi olan maviye kayma (hipsokromik etki) da görülebilir.

2.8 Spektrumdan Analitin Miseldeki Yerleştiği Yeri Tahmin Etme

Bir analit çözeltisinin şu üç ortamda spektrumlarını göz önüne alalım:

- 1) Apolar veya polarlığı düşük organik çözücülü ortamda
- 2) Polar (su veya sulu) çözücülü ortamda
- 3) Miselli ortamda.

Bu çözeltinin miselli ortamda spektrumu alınıp spektrumda pik değerlerine bakılarak analitin miseldeki yerleştiği yere ait şu kabuller yapılır:

1) Eğer analitin miseldeki UV absorpsiyon spektrumu, apolar veya polarlığı düşük çözücüdeki spektrumlarına benzerse analit miselin merkez kabul edilen ve apolar hidrokarbon kısmına yerleşmiştir.

2) Eğer analitin miseldeki UV absorpsiyon spektrumu, sulu veya polarlığı yüksek çözücüdeki spektrumuna benzerse analit, miselin polar uçlarına veya buraya yakın bölgeye yerleşmiştir.

2.9 Metal-Şelat Komplekslerinin UV-VIS Molekül Absorpsiyon Spektroskopisi

Metal iyonlarının analizleri için en çok bilinen spektrofotometrik yöntemler metalin, şelatlaşma indikatörü olan uygun ligantlarla kompleksleşmelerine dayanır. Eğer enstrümantal koşullar dikkatlice seçilirse metal şelatları absorpsiyonunun metal iyonu derişimiyle doğru orantılılığı elde edilebilir.

“Kompleksleşmeye dayalı bu spektral yöntemlerle ilgili karşılaşılan tipik sorunlar spesifik olmama ve düşük duyarlık ile oluşan şelatların bazılarının suda az çözümleridir. Sürfaktanların CMC'lerinin altında ve üstünde eklenmesi yoluyla bazı pozitif etkiler gözlenir. Bu etkiler şu faktörlerle ilgilidir:

1. Söзде misel fazında hidrofobik şelatların artan çözümlülüğü
2. Absorpsiyon maksimumunun daha az veya daha fazla batokromik kayması ve molar absorptivitenin artmasına neden olan spektral etkiler
3. Kompleksleşme dengesinin modifikasyonu; metal iyonu- ligant-sürfaktan moleküllerini içine alan üçlü tür oluşumu ile ilişkili
4. Ligantın asit-baz dengesindeki değişimler
5. Uygun kinetik etkiler” (Pramaura ve Pelizetti, 2008a).

2.9.1 Duyarlılık artma nedenleri

“Çoğu hallerde duyarlık yukarıda söylenen etkilerin birleşiminden ileri gelir. Yukarıdaki etkilerle ilgili olmakla birlikte duyarlılığı artıran etkiler

- 1) Miele tutunma yoluyla nötral şelatların çözümlülüğünün artması
- 2) Misel çevreden ileri gelen spektral etkiler
- 3) Sürfaktan varlığında yeni kompleks türleri oluşumu
- 4) Miselli ortamda tuz etkisi”

şeklinde de verilebilir.” (Pramaura ve Pelizetti, 2008a)

2.10 Misel ortamlı Spektrofotometrik Analizlerde Kritik Faktörler

Bu tür analizlerde kritik faktörler genellikle şunlardır:

- 1) 1pH
- 2) Sürfaktan derişimi
- 3) Ligant derişimi.

Bu faktörlere ait optimum değerler absorpsiyon pikini ya daha dar, ya daha şiddetli ya da her iki hali sağlayan, ayrıca kompleksin çözünürlüğünü artıran değerlerdir.

2.11 UV-VIS Spektral Analizlerde Karşılaşılan Genel Problemler

“ Bu problemler şunlardır:

- 1) Analit ve/veya onun renkli türevinin suda çok az çözünmesi, ki bu organik çözücü ekstraksiyonunu gerektirebilir.
- 2) Tayin edilen türlerin kararsız olması.
- 3) Absorplayan ürün ile reaktif arasında spektral örtüşmeden ileri gelen düşük seçicilik
- 4) Örneğin diğer bileşenlerinden gelen girişimler
- 5) Tayin edilecek tür ve reaktifler arasındaki reaksiyon hızları

Bu sorunların çoğu, uygun sürfaktan ve sürfaktanlı sistem ile çözülebilir.” (Pramaura ve Pelizetti 2008a).

3. MATERYEL VE METOD

3.1 Araç ve Gereçler

UV-VIS Spektrofotometre:

a) UNICAM UV-VIS Spectrometer UV 2 b) UV-1800 UV-VIS Spectrometer

pH metre: Adwa AD8000

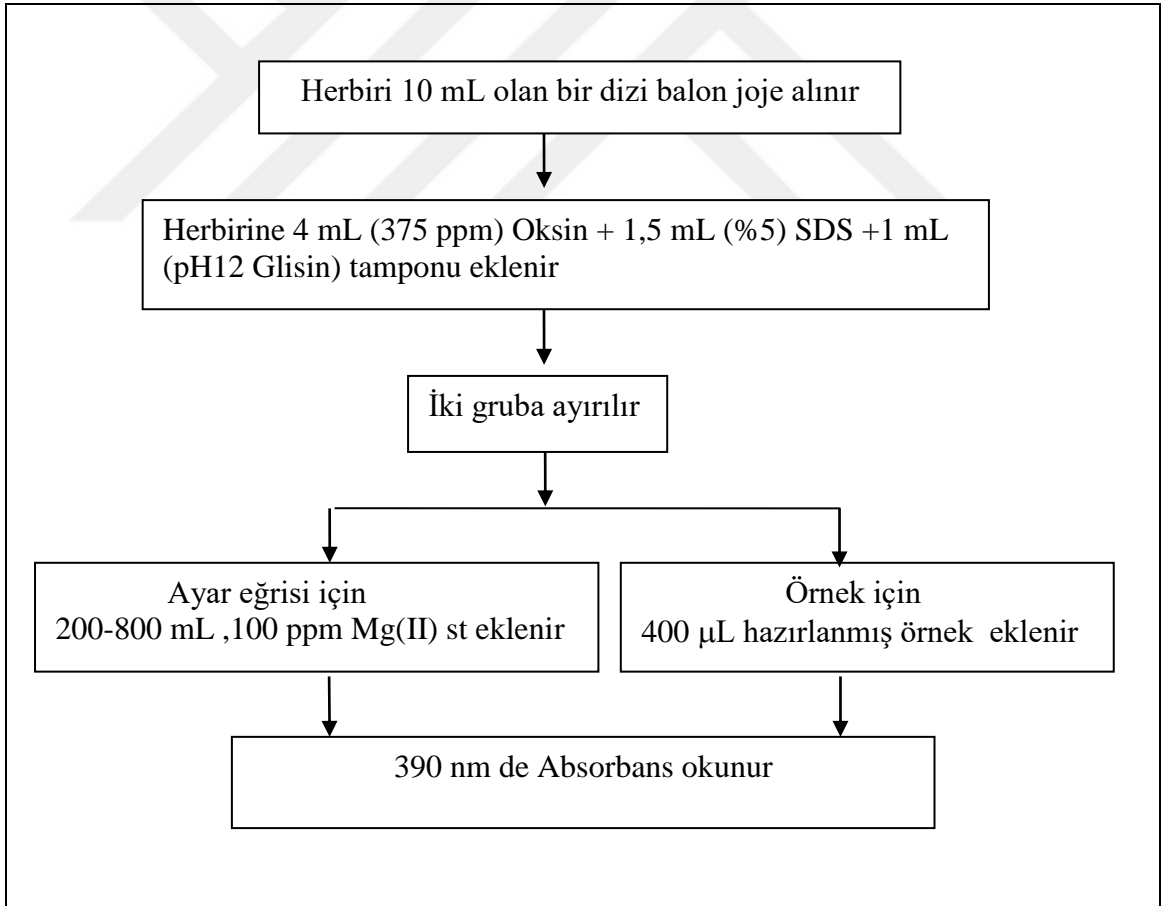
3.2 Reaktifler

Tüm reaktiflerin katıları analitik saflıktadır. Çözeltiler çift damıtık su ile hazırlanmıştır.

- 1) *375 ppm Oksin Çözeltisi (pH 12)* : 0,0940 g katı oksin alınıp 250 mL lik bir behere aktarıldı. Ayar çizğine yakın seyreltilip pH ı 12 yapıldı. Sonra 250 mL lik bir balon jojeye aktarılıp su ile hacim ayar çizgisine yükseltildi. Hazırlama sonrası bir haftayı geçen çözeltinin kullanılmaması gerektiği gözlemlendi.
- 2) *Sodyumdodesilsülfat (SDS): % 5 (a/h)*. 5,0 g SDS katısı suda çözülüp hacim 100 mL'ye tamamlandı. Kullanmak için bu çözelti de bir haftayı geçmemelidir.
- 3) *pH 12 Glisin Tamponu:* Önce şu iki çözelti hazırlandı: 1) (0,2 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ + 0,2 M NaCl) çözeltisi: 1,5014 g glikokol ve 1,1688 g NaCl aynı beherde bir miktar suda çözülüp 100 mLlik balon jojeye aktarıldı, hacim 100 mL' ye tamamlandı. 2) 0,2 M NaOH çözeltisi: 0,8 g sodyum hidroksit bir miktar saf suda çözüldükten sonra hacim suyla 100 mL' ye tamamlandı. NaOH çözeltisinden 54,6 mL alınıp bu ilki olan glisinli çözelti ile 100 mL ye tamamlandı (Lure 1975a). *Alternatif olarak* ilk çözeltilere (100 mL ye tamamlamadan) iyi ayarlanmış pH metrede pH12,0 gösterinceye kadar çeşitli derişimlerde NaOH çözeltileri damlatılır, sonra su ile 100 mL ye tamamlanır.
- 4) *1000 mgL⁻¹ Mg(II) standardı:* 10,1411g ($\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) katısı tartılıp suda çözüldü, bu 1 L lik balon jojeye aktarılıp hacim su ile litreye tamamlandı.
- 5) *100 mgL⁻¹ Mg(II) standardı:* Bir öncekinden on kat seyreltilerek hazırlanır. Derişikten 10 mL alınıp 100 mL lik balon jojeye aktarılıp, hacim su ile 100 mL ye tamamlandı.

3.3 Önerilen Yöntem

Her biri 10 mL olan bir dizi balon joje alınır. Balonlar biri kalibrasyon (ayar eğrisi), diğeri örnek için olmak üzere iki grup yapılır. Her iki gruptaki balonların her birine şu dört çözelti sırası, hacmi ve derişimleri şu şekilde olacak şekilde 4 mL Oksin (375 mgL^{-1}), 1,5 mL SDS (%5 a/h), 1 mL pH 12 glisin tamponu eklenir. Kalibrasyon için olanlara $100 \text{ mgL}^{-1} \text{ Mg(II)}$ standardından sırayla ve herbir miktarın bir paraleli olacak şekilde 200 – 400 - 600 - 800 μL eklenir. Örnek için alınan (en az üç) ve önceden reaktif eklenmiş balonların herbirine hazırlanmış örnekten 400 μL eklenir. Çözelti seviyeleri çift damıtık suyla işaret çizgisine tamamlanıp ağızları kapatılıp karıştırılır. Son ekleme üzerinden fazla zaman geçirmeden balonlardaki çözeltilerin 390 nm’de absorbands ölçümlerine başlanır. Absorbans ölçümleri 20 dakikayı geçmeden tamamlanmalı, ilk okuma ve son okuma arası 10, en fazla 15 dakika olmalıdır. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1: Önerilen yöntemin işlem şeması

Çizelge 3.1: Yöntemin uygulandığı magnezyum takviye ilaçlarının propektüs bileşimleri

İlaç	Propektüs bileşimi
Magnezyum sülfat ampul	<i>Etkin madde:</i> 1500 mg MgSO ₄ /10 mL <i>Yardımcı madde</i> içermemektedir.
Magnesie Calsinee Saba	<i>Etkin madde:</i> Magnezyum hidroksit tozu. Herbir ölçek 400 mg Magnezyum hidroksit içermektedir. <i>Yardımcı madde</i> içermemektedir.
Magosit 365 mg Tablet	<i>Etkin madde:</i> Her bir film tablet 365 mg magnezyuma eşdeğer 605,33 mg magnezyum oksit. <i>Yardımcı maddeler:</i> Povidon K-30, polietilen glikol 6000, poloksamer P188, krospovidon, mikrokristalin selüloz PH 102, magnezyum stearat.
Magvital	<i>Etkin madde:</i> Her bir saşe 365 mg magnezyum iyonuna eşdeğer 670 mg magnezyum karbonat ve 342 mg magnezyum oksit. <i>Yardımcı maddeler:</i> Sitrik asit anhidrus, sodyum hidrojen karbonat, potasyum hidrojen karbonat, sodyum karbonat anhidrus, limon aroması, sodyum siklamat, sodyum klorür, sodyum sakkarin, polivinilprolidon.

3.4 Örnek Hazırlama

3.4.1. Magnezyum sülfat ampul örneğinin hazırlanması

Orijinal örnekten 330 µL alınıp 1 L ye seyreltildi.

3.4.2 Magnesie Calsinee Saba örneğinin hazırlanması

Bir miktar katı toz bir kaba aktarılıp etüvde 120 °C de bekletildi. Bundan 0,600 g tartıldı. 1 M HNO₃ den 25 mL eklenerek çözüldü. 6 M NaOH eklenerek pH ı 8-9 arasında olacak şekilde hafif bazik yapıldı. Çözelti 100 mL lik balon jøjeye aktarılıp hacmi çift damıtık suyla işaret çizgisine tamamlandı (Çözelti A). Bundan 2000 µL alıp 50 mL lik balona aktarılıp bu hacme seyreltildi (Çözelti B).

3.4.3 Magosit 365 mg tablet örneğinin hazırlanması

Bir tane film tablet alınıp tartıldı. Behere aktarılıp üzerine 31 mL 1 M HNO₃ eklendi ve uzun süre karıştırıldı. Süzüldü. pH ı 8-9 arasında olacak şekilde hafif bazik

yapıldı. Hacim su ile 250 mL'ye tamamlandı (Çözelti A). Bundan 6,850 mL (6 mL + 850 µL) alınıp 100 mL'ye seyreltildi (Çözelti B).

3.4.4 Magvital ilaç örneğinin hazırlanması

Bir tane sase alınıp bundaki tozun tamamı aktarılıp tartıldı. Beherde su eklenip karıştırıldı. Suda kabarcıklar çıkararak tamamen çözüldü. pH ı 3,4 olan bu çözeltiye 1 M HNO₃ damlatılarak pH ı yaklaşık 2 ye düşürüldü ve ısıtıldı. 6 M NaOH eklenerek pH ı 8-9 arasında olacak şekilde hafif bazik yapıldı. Hacim 250 mL ye tamamlandı (Çözelti A). Bundan 6,850 mL (6 mL + 850 µL) alınıp 100 mL ye seyreltildi (Çözelti B).

3.4.5 Su örneklerinin hazırlanması

Su örneği maden suyu ise farklı olarak şişesinin kapağı açıldıktan sonra bir behere aktarılıp gaz kabarcıklarının çıkışı tamamlanıncaya kadar beklendi. Sonrası her ikisi için aynıdır. Süzüldü. Sonra belli bir hacimde alınıp asitlendirildi ve ısıtıldı sonra Mg standartınıninkiyle aynı olacak şekilde pH hafif 8-9 arasında olacak şekilde hafif bazik yapıldı.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 Absorbansı Etkileyen Etkenler

Önerilecek yöntemin tasarlanan ana adımları, ligant (8-hidroksikinolin/oksin) sürfaktan (SDS), tampon ve örneğin belli bir sırada karıştırılması ve oluşan miselli ortamdaki komplekse ait absorpsiyon pik dalga boyunda absorbans okunmasıdır.

Burada kritik etkenler pH, ligant ve sürfaktan derişimleri olacağı öngörüldü. Bunların optimizasyonundan önce reaktif ekleme sırası kontrol edildi.



4.1.1 Reaktif ekleme sırası

10 mL'lik balonlara 3 mL doy. oksin, 2 mL %5 SDS, 1 mL pH12 glisin tamponu, 200 µL 100 ppm Mg(II) standardı olmak üzere bu dört çözelti değişik sıralarda eklendi. Hepsinde aynı derişimde Mg içeren bu çözeltilerin absorbansları ölçüldü. Bu ekleme sıraları ve her birine göre ölçülen sinyaller Çizelge 4.1'de gösterilmiştir; çizelgede her bir satır bir ekleme sırasını göstermektedir.

Çizelge 4.1: Reaktif ekleme sırasının absorbansa etkisi. Eklenenler 3 mL doy. (dam. suda) oksin, 2 mL %5 SDS, 1 mL pH12 glisin tamponu, 200 µL 100 ppm Mg(II), λ^{\max} : 373 nm

Sıralama	Reaktifler*				Ort Abs**
1	Oks	SDS	Tamp	Mg st	0,054
2	Oks	Tamp	SDS	Mg st	0,040
3	Tamp	SDS	Oks	Mg st	0,054
4	Oks	Mg st	Tamp	SDS	0,052

*Tamp:Tampon, SDS: Sodyumdodesilsülfonat, St: Standart

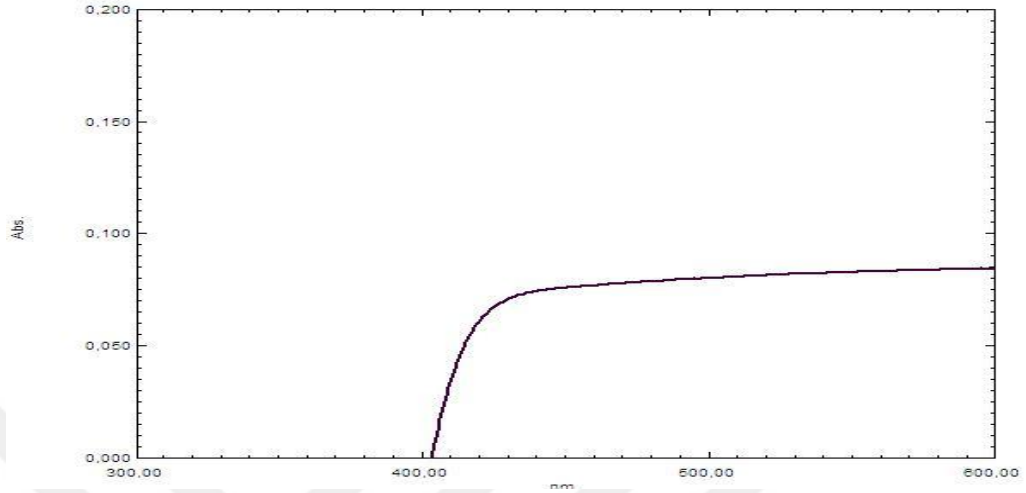
** Paralel iki denemenin ortalaması

Sonuçlar fazla bir değişiklik göstermese de birinci sıralama tercih edildi.

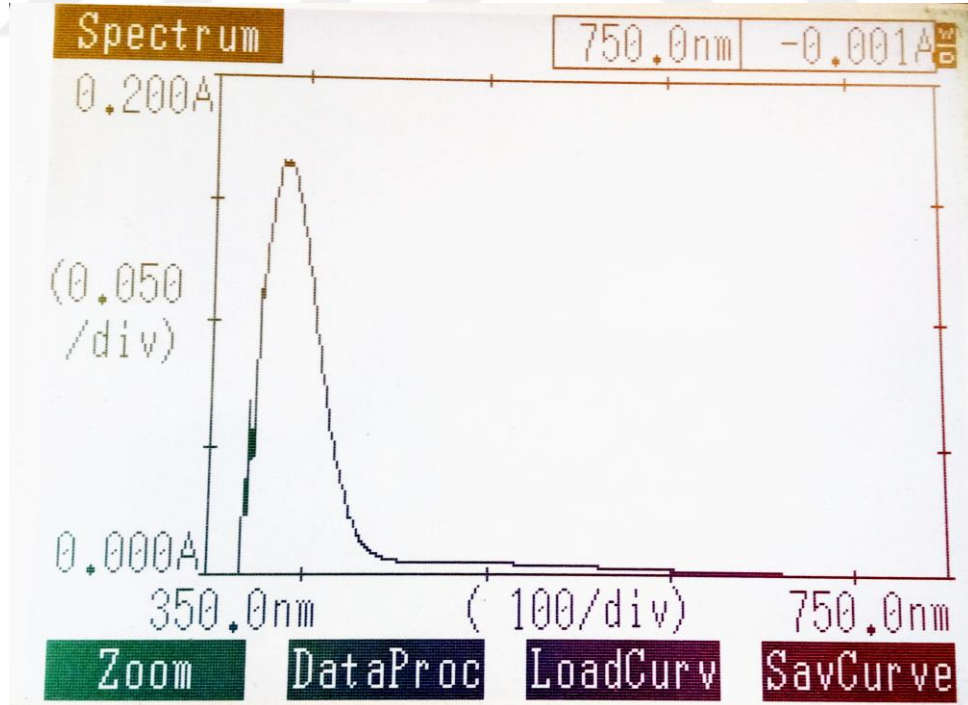
4.1.2 Mg-oksin kompleksinin spektrumuna SDS miselinin etkisi

SDS'nin kritik misel derişimi (cmc) değeri $8,1 \times 10^{-3}$ M olarak verilmektedir (Pramaura ve Pelizetti 1996b). Bu değer % 0,23 (a/h) e karşılık gelir (SDS nin molekül formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ve mol kütlesi $288,38 \text{ g mol}^{-1}$).

CMC ye sahip çözelti elde edebilmek için 10 mL toplam ölçüm hacmi içine %5 lik SDS den en az eklenmesi gereken hacim 0,0162 mL dir. Burada eklenen bu değerden çok büyük olduğuna göre ölçüm ortamı kesinlikle miselli olacaktır.



Şekil 4.1: Sürfaktansız ortamda Mg-oksin kompleksinin spektrumu. 10 mL toplam hacim içinde reaktif katkıları: 3 mL oksin (doymuş), 1 mL tampon (pH 12) ve 0,5 mL 100 ppm Mg(II).



Şekil 4.2: SDS miselli ortamda Mg-oksin kompleksinin spektrumu. Ortam bileşimi: [Oksin]=150 mgL⁻¹, [SDS] = 0,026 M (% 0,75 (a/h), pH=11,5 -12, [Mg²⁺]= 8 mgL⁻¹

Yukarıda belirtilen reaktiflerin karışımı biri SDS siz, diğeri SDS li (kritik misel derişimin üzerinde) ortamda spektrumları alındığında sırayla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2elde edildi. İkinci şekilde görüldüğü gibi SDS miselli ortamda analitik amaca uygun bir pik elde edildi.

4.1.3 pH etkisi

Optimum pH'ı belirlemek için şu yol izlendi: Bir dizi 10 mL'lik balon alındı. Her bir balona 3 mL doymuş oksin, 2 mL SDS (%5 a/h), 1 mL tampon (pH ları 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), 200 µL 100 mgL⁻¹ Mg (II) standardı eklendi. Çözelti hacimleri çift damıtık su ile 10 mL ye tamamlandı. Referans olarak boş deneme çözeltisi alındı; bu hepsi için bir değil, her bir pH ta ayrı ayrı hazırlandı.

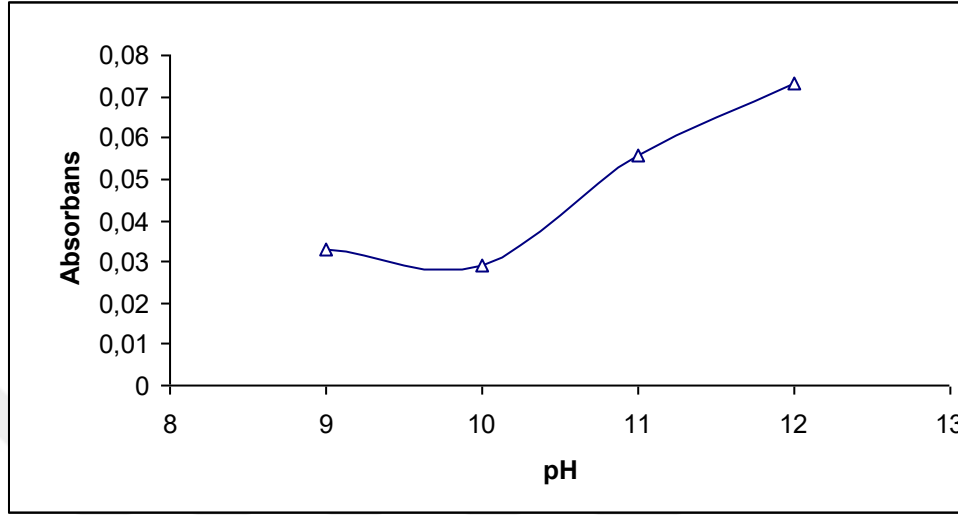
Her bir çözeltinin spektrumu ayrı ayrı alındı. pH 1 2-8 arasındaki çözeltilerden pik elde edilemedi, pH 8 de ise çökme oldu. pH 9 ve üzerindeki analitik amaca uygun pikler elde edildi (Bkz Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 : pH nın absorbansa etkisi. Hacim katkıları: 3 mL, oks (doy), 2 mL SDS (%5), 1 mL tampon (pH değişik), 200 µL 100 ppm Mg(II) st.

pH*	λ_{maks} (nm)	Abs
2	Pik yok	-
3	Pik yok	-
5,4	Pik yok	-
6,0	Pik yok	-
7,0	Pik yok	-
8,2	Çökme var	-
9,0	367	0,033
10,0	368	0,029
11	375	0,056
11,8	370	0,073

*Ortamın değil, eklenen tamponun pH ı

Her bir pH ta pik veren dalga boyunda ölçülen absorbanslar pH a karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.3 elde edildi. Grafikte de görüldüğü gibi pH 12 de absorbans maksimum olmaktadır. Optimum pH olarak 12 seçildi.

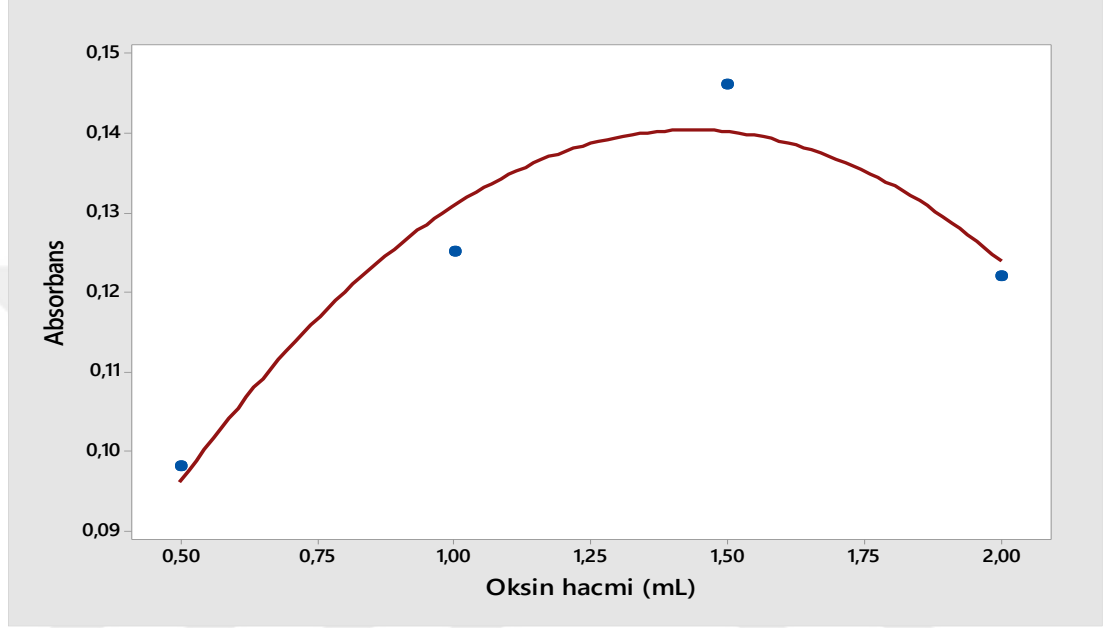


Şekil 4.3: pH in absorbansa etkisi. Ortam içeriği: Oksin: Doymuşu ekleme sonrası 3/10 oranında seyrelti, SDS: %1 a/h (ekleme sonrası), pH lar eklenen tamponlara ait (başlangıç), $[Mg(II)] = 2 \mu gL^{-1}$ (ekleme sonrası).

4.1.4 Oksin derişiminin absorbansa etkisi.

Optimum oksin derişimini belirlemek için oksin hacmi değişken, diğerlerinki sabit olmak üzere reaktifler şöyle eklendi: Optimum derişimini belirlemeden önce oksinin reaktif hacmi 4 mL olması uygun olacağı öngörüldü. 1000 ppm Oksin (0,01 M NaOH'ta) çözeltisinden değişik hacimlerde 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 mL alıp balonlara aktarıldı ve toplam 4 mL olacak şekilde sırayla 3,5, 3,0, 2,5 2,0 mL çift damıtık su eklendi. Böylece herbiri 4 mL olan değişik derişimlerde oksin çözeltileri elde edildi. Bunların herbirine 2 mL %5'lik SDS ve 1 mL tampon (pH12), 200 μL 100 ppm Mg(II) standardı eklendi. Çözelti hacimleri 10 mL ye tamamlandı. Herbir hacmin bir de paraleli yapıldı. Referans olarak alınan boş deneme çözeltileri herbir oksin derişimine karşılık ayrı ayrı hazırlandı. Çözeltilerin absorbansları pik veren dalga boyunda ölçüldü. Paralel olanların ortalaması alındı. Oksin hacmine karşı absorbans grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.4 elde edildi.

Grafiğe göre 1,5 mL hacim optimal hacim olup bu seyrelme (10 mL'ye tamamlanma) sonrası 150 ppm final derişimine karşılık gelmektedir. Oksin hacmini 4 mL alınırsa başlangıç derişimi 375 ppm e karşılık gelir.

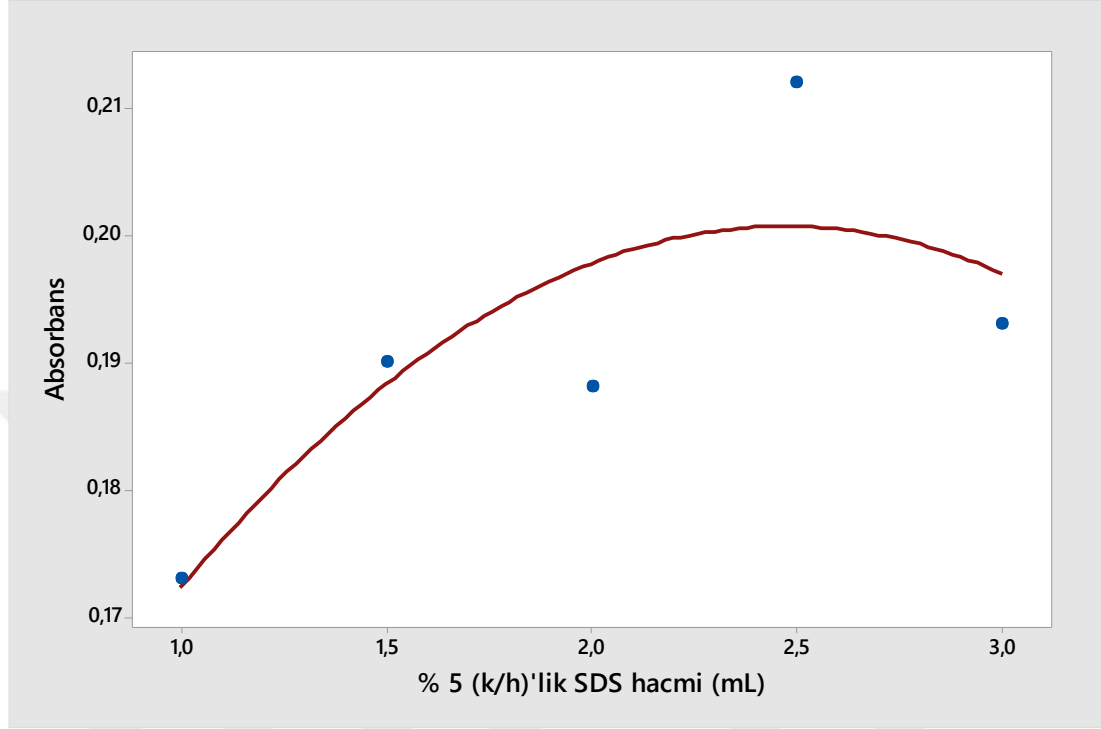


Şekil 4.4: Oksin derişiminin absorbansa etkisi. 10 mL lik hacim içinde çözelti katkıları: 1000 ppm Oksin (0,01 M NaOH'ta) değişken, 2 mL SDS (%5'lik), 1 mL tamp (pH12 glisin), 200 µL 100 ppm Mg(II) standardı.

4.1.5 SDS derişiminin absorbansa etkisi.

Optimum SDS derişimini belirlemek için bu sefer eklenen SDS hacmi değişken, diğerlerinki sabit olmak üzere reaktifler şöyle eklendi: Herbir balona 4 mL 375 ppm oksin (pH 12), 1-3 mL değişik hacimlerde %5 lik SDS, 1 mL pH 12 glisin tamponu, 300 µL 100 ppm Mg standardı eklendi. Çözelti hacimleri 10 mL ye tamamlandı. Referans olarak boş deneme hepsi için bir hazırlandı. Pik veren dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri eklenen SDS hacmine karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.5 elde edildi.

Grafikte absorbans değerleri arasında fazla sapma varmış gibi görünüyor. Bunun nedeni absorbans ekseninin çok dar aralıklarla ölçeklendirilmiş olmasıdır. Gerçekte absorbanslarda fazla bir sapma yoktur. Uygun SDS derişimi olarak 1,5 mL alındı.



şekil 4.5 : SDS derişiminin absorbansa etkisi. 10 mL lik hacim içindeki katkıları 4000 μL 375 ppm Oksin:, SDS: değişik, 1000 μL Tampon (pH12 glisin), 100 mgL^{-1} , 300 μL , Mg(II) standartı (ekleme sonrası $[\text{Mg}^{2+}] = 3 \text{ mgL}^{-1}$)

4.1.6 Optimum dalga boyu

Çizelge 4.2 de grldğ gibi pik veren dalga boyu ortamın pH'sine göre değişmekte, pH dştke pik veren dalga boyu da daha düşük dalga boyunda olmaktadır. Absorbansa pH etkisini gösteren şekil 4.2 deki pH lar ortamın pH ları değil, kullanılan tamponların ekleme öncesi pH larıdır. Ekleme sonrası pH az da olsa eklenen tamponunkinin altına düşmektedir. Ortam pH ı 12 den aşağı saptıka pik veren dalga boyu da 392 den 365 nm ye kaymaktadır. Kayma miktarı kullanılan oksinin derişimi ve pH na göre değişmektedir. Oksinin saf sudaki çözünürlüğü en düşük olup yaklaşık 45 ppm dir. Saf sudaki doymuş oksin zltisi hafif asidiktir. Oksinin znrlğ yüksek pH ta artmaktadır. Doymuş oksin (saf sudaki) kullanıldığında pH daha fazla düşmektedir. Bu zltinin kullanıldığı denemelerde

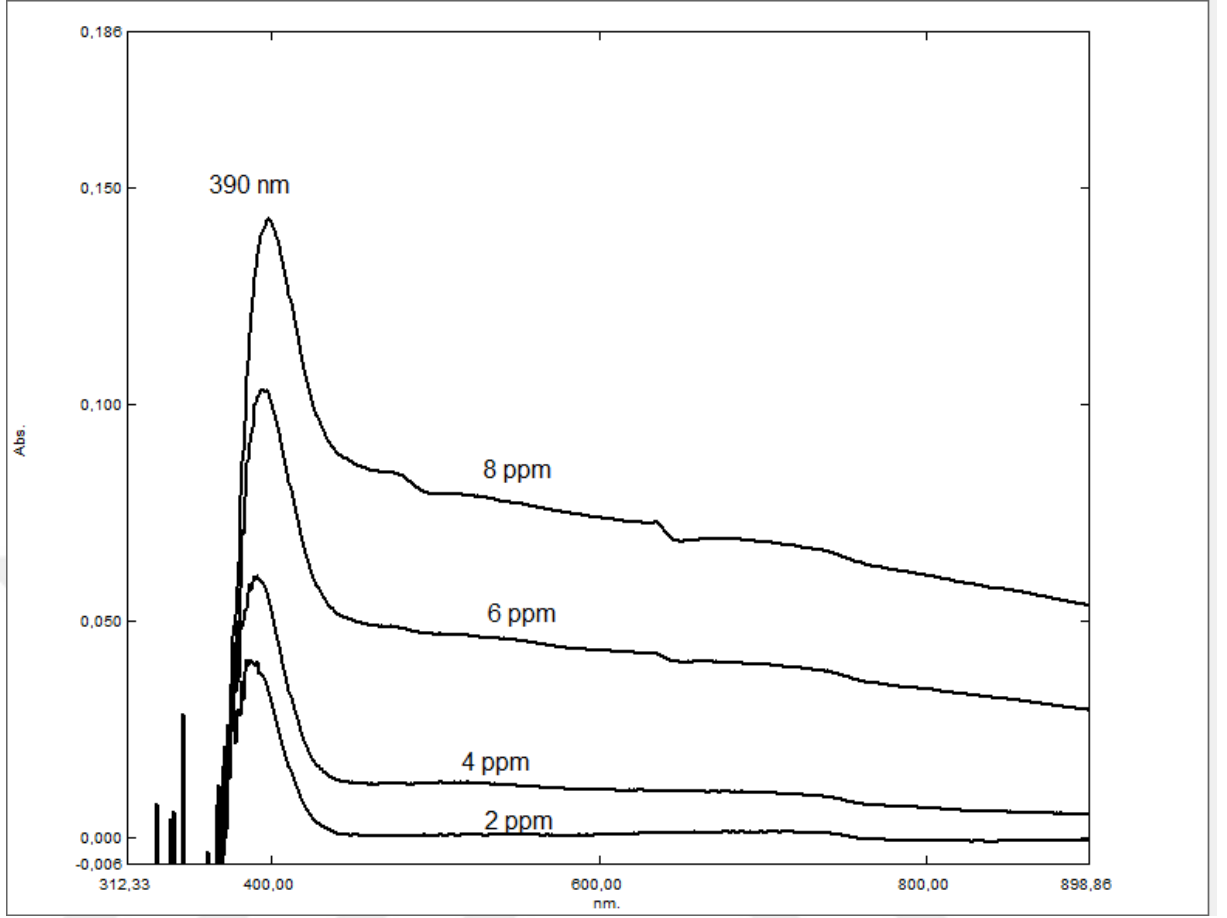
pik veren dalga boyu 390 nm nin altında gözlenmiş, absorbanslar da buna göre ölçülmüştür. pH ı 12'ye ayarlanmış ve derişimi daha yüksek ve optimal değerde olan oksin çözeltisi kullanıldığı zaman pH 12 den düşmenin daha az olduğu görölmekte ve pik veren dalga boyu 390 nm veya buna yakın olduğu gözlendi. Optimal dalga boyu olarak optimal pH a karşılık gelen bu değer alındı.

Tampon ekleme sonrası pH düşmesini daha aza indirmenin bir yolu da tampon kapasitesini artırmaktır. Sonraki denemelerde tampon bileşenleri glisinin ve NaOH un derişimleri iki kat olacak şekilde hazırlandı (Kesim 3.2 de verilen hazırlama bu şekildedir).

4.1.7 Kararlılık ve optimum okuma süresi

Çizelge 4.3 deki optimal değerlerde göre balonlara son ekleme yapıp, seviyeler eşitlenip ağız kapatılma sonrası absorbans sinyalleri izlendiği zaman sinyallerin uzun süre kararlı kalamadığı göröldü. Şekil 4.6 de göröldüğü gibi spektrum bandında yüksek derişimlilerde daha fazla olmak üzere zamanla zemin yükselmesi (gürültü) olmaktadır. Şekildeki spektrumlar, çözeltilerin hazırlanmaları sonrası yaklaşık 30 dk sonra ve en düşük derişimli (2 ppm) den başlamak üzere alınmaya başlanmıştır. Diğerleri daha yüksek derişimlisi daha sonra olmak üzere yaklaşık 5-10 dakika aralıklarla alınmıştır. 45 dakikayı geçince piklerin λ^{\max} larının da değiştii ve giderek pik özelliği kaybolduğu ve çözeltide bulanıklık ortaya çıktığı göröldü. Bulanmanın boş deneme çözeltisinde görölmediği gözlendi; bu durum bize bulanmanın misellerin pıhtılaşmasından ileri gelmediğini gösterir.

Zemin yükselmesi ilk 20 dakikaya kadar görölmemektedir. İlk 30 dakikaya kadarki önemsiz derecededir. **Çözeltilerin absorbans ölçümlerine başlanması son çözelti bileşeni eklenip ve seviyeler eşitlenip ağız kapatılma sonrası 20 dakikayı geçmemeli, başladıktan sonra ise ölçüm 10, en fazla 15 dakikada tamamlanmalıdır.**



Şekil 4.6: Yönteme göre UV- VIS absorpsiyon spektrumu ve bunun zamanla değişimi. Ortam bileşimi; [Oksin]=150 mgL⁻¹, [SDS] = 0,026 M (%0,75 (a/h), pH=12, [Mg²⁺] üzerinde gösterilmiş olan. Çözeltiler hazırlandıktan sonra yaklaşık 30 dakika sonra spektrum alınmaya başlanmış, daha derişik olan daha sonra olacak şekilde sürmüş, ayrıca daha sonrakiler için gittikçe büyüyen süre sonrasında spektrum alınmıştır.

Çizelge 4.3: Kritik etkenlerin ölçüm ortamında optimum değerleri

Parametre	pH	SDS, % (a/h)	Oksin, mgL ⁻¹	λ^{\max} , nm	Okuma
Değer	12	0,75	150	390	20 dak*

* Başlangıç olarak son çözelti eklenip seviyele eşitleme anı alındığında bundan sonra geçen süre

4.1.8 Girişimler

Absorbans ölçümü sırasında olabilecek girişimler ortamdaki türler örnek ve reaktiflerden gelir. Bunların başlıcaları katyonlardan sodyum, doğal sularda magnezyumla beraber her zaman rastlanan kalsiyum ve çok az oranda potasyum iyonlarıdır. Anyonlardan ise klorür, karbonat, bikarbonat, sülfattır. Bu türlerin girişimi araştırıldı.

Bir türün girişim etkisini gözlemlemek için şu deneysel çizgi esas alındı: Her bir balonda analit ve diğer reaktif derişimleri aynı tutulurken, girişimi araştırılan türün derişimi artırılır. Daha sonra tür eklenmemiş ile tür eklenmiş olan çözeltilerin absorbans değerlerindeki derişimler irdelenir. Eklenmemişe göre absorbans artışının %5'i deriştiren tür derişimi veya Tür/analit oranı (kütlece) tolerans sınırı kabul edildi.

Daha ayrıntılı olarak ifade edersek şu işlemler yapıldı: Bir dizi 10 mL lik balon joje alındı. Her birine 4000 µL 375 ppm Oksin, 1500 µL %5 SDS, 400 µL Mg II (100 mgL⁻¹) standardı eklendi. Hacimleri 10 mL'ye tamamlama öncesi ilgili türün standart çözeltilerinden ilk üçü dışında diğerlerine şekilde farklı hacimlerde eklendi; eklenenlerde her bir hacme karşık bir de paraleli yapıldı. Böylece hepsinde Mg derişimi aynı olan derişik çözeltiler elde edildi. Bunların absorbansları ölçüldü. Paralel denemelerin absorbanslarının ortalaması alındı. Tür eklenmemiş üç çözeltilerin absorbans ortalaması esas alınarak türün her bir derişimine karşılık gelen absorbans artışları hesaplandı. Absorbans artışının %5'i deriştiren tür derişimi veya Tür/Mg oranı tolerans sınırı kabul edildi.

NaCl etkisini araştırmak için bir önce verilen işlemlerdeki eklemeler aynen yapıldı. 0,1 M NaCl çözeltileri 100 den 1000 µL ye kadar çeşitli hacimlerde eklendiğinde absorbansla önemli bir etkilenme göstermediği gözlemlendi. Daha fazlasının denenmesine gerek görülmedi. Çünkü daha yüksek NaCl düzeyine gerçek örneklerde rastlanmaz. Denemede 0,1 M NaCl çözeltilerinden 1 mL maksimum ekleme ile NaCl 10 kat seyrelmeye uğradığından olduğundan NaCl'nin girişim sınırı 0,01 M dan yukarıda olur. Su örneklerinde ise bu kadar yüksek Na⁺ düzeyine su örneklerinde rastlanmadığından bu iyondan bozucu bir etki beklenmez.

KCl etkisini araştırmak için yine önce verilen işlemlerdeki eklemeler aynen yapıldı. 1000 mgL⁻¹ KCl çözeltisinden 100-1000 µL arası miktarlar eklendi. Hacim 500 µL de ilk bulanma gözlendi. Bu cloud point hali yani peptitleşme veya pıhtılaşma (misellerde bulutlanma) hali olup boş deneme çözeltisinde bile gözlendi. İlk bulanmanın olduğu KCl hacmine karşılık gelen absorbans ölçüm ortamı derişimi (final çözeltide) 50 mgL⁻¹ dir. K⁺ iyonunun miselleri pıhtılaştırma dışında bozucu bir etki yapabileceği beklenmez. Boş deneme çözeltisini de pıhtılaştırdığına göre bu iyonun girişiminin Mg(II) den bağımsız olduğu söylenebilir.

Absorbans ölçümü ortamında KCl nin girişim sınırı olan 50 mgL⁻¹ değeri, hesaplanırsa 23,54 mgL⁻¹ K⁺ derişimine karşılık gelir. Orijinal örnekteki derişimin final ortamına kadar en az 10 kat seyreldeği dikkate alınırsa K⁺ iyonu derişiminin orijinal örnekteki karşılığı da en az 235 mgL⁻¹ olur. Bu değer ise doğal su örneği ve ilaç örneğinde rastlanan K⁺ düzeylerinin üzerindedir. Bileşimi verilen örnekler içinde rastlanan en yüksek K⁺ iyonu derişimi Beypazarı maden suyunda 63 mgL⁻¹ dir. Sonuç olarak burada yöntemin uygulandığı örneklerde K⁺ nın bozucu etkiye neden olmayacağı söylenebilir.

Anyonlardan sülfatın, karbonatın ve örneklerde rastlanmasa da nitratın girişim etkileri görülmedi. Bikarbonat ise pH 12 de karbonata dönüőeceđi için örnek ayrıca gözlem yapılmaya gerek görülmedi.

Ağır metal iyonları Mg gibi oksinle kompleksleşebileceklerinden ortamda bulduklarında girişim beklenir. IA metal iyonları oksinle kompleksleşmezler. Ca²⁺, Mg²⁺ dışındaki metal iyonlarının doğal sulardaki derişimleri ppb düzeylerindedir. Üstelik yöntem uygulanırken bir de seyrelmeye uğradıklarından daha da düşer ki girişimleri söz konusu olmaz. Ancak bu durum proses atıklarının karıştığı ağır metal kirliliği taşıyan atık su örnekleri için geçerli olmaz. Bu tür örnekler ise burada önerilen yöntemin uygulama kapsamı dışındadır.

Ca(II) iyonu doğal su örneklerinin asli bileşenidir. Derişimi genellikle Mg(II) derişiminden yüksektir. Ca(II) etkisini gözlemlmek için yukarıdaki genel adımlar

izlendi. Tür olarak 100 mgL^{-1} Ca(II) standart çözeltisi değişik hacimlerde eklendi. Böylece hepsinde Mg derişimi aynı olan Ca/Mg oranı değişik çözeltiler elde edildi. Bu oran ilk üç balon jodede sıfır, yani Ca içermiyor, diğerlerinde 10 a kadar yapıldı. Hacimler suyla tamamlandıktan sonra absorbans ölçümleri yapıldı. Sonuçların tekrarlanabilir olmaması yüzünden deneme çok tekrarlandı. Sonuçta Ca/Mg oranı 2/1 ve yukarısında absorbans artışının %5'i geçtiği gözlemlendi. Tolerans sınırı olarak bu değer, Ca/Mg 2/1 (kütlece) alındı.

Ca(II) girişimini gidermek için tartarat, sitrat ve EDTA ile maskeleye yollarına başvuruldu, ne yazık ki hiçbirinden olumlu ve tutarlı bir sonuç elde edilemedi.

Çizelge 4.4: Bazı iyonların tolerans sınırları (absorbansı \pm %5 değiştiren tür /analit oranları), (ppm/ppm olarak)

Tür	Tolerans sınırı	[Tür] / [Mg] (ppm/ppm)
NaCl	>0,01 M (>580 ppm)	> 145
KCl	50 ppm*	(Mg den bağımsız)
Ca(II)	-	2/1

*Pıhtılaşma sınırı

4.2. Analitik Bulgular

4.2.1 Ayar eğrisi parametreleri

Her bir kritik etkenin optimal değerleri alınarak oluşturulan yönteme ait elde edilen bir ayar eğrisine ait parametreler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Ayar eğrisi parametreleri (herbir derişim için iki tekrar ölçüm yapıldı)

Parametre	Değer
Lineer regrasyon eşitliği	$A = 0,0194 c - 0,014$
Korelasyon sabiti / r^2	0,9964
Ölçüm/pik dalga boyu λ_{maks} (nm)	390
Molar absorplama katsayısı ϵ ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)	5×10^2
Sandell's duyarlığı* ($\mu g cm^{-2}$)	0,052
Gözlenebilme sınırı $3\sigma/m$ ($\mu g mL^{-1}$) (n=18)	0,3
Nicel ölçüm sınırı $10\sigma/m$ ($\mu g mL^{-1}$) (n=18)	1,1
Doğrusal çalışma aralığı ($\mu g mL^{-1}$)	2 - 8

*Işın Yolu 1 cm olan bir spektrofotometrede absorbansta 0,001 değerinde artışa neden olan derişim artışı (Bode, 1991).

4.2.2 Yöntemin örneklere uygulanması

Önerilen yöntemin doğruluğu ve kesinliği iki farklı markaya sahip maden suyu örneğine ve bazı Mg takviye ilaçlarına uygulanarak test edildi.

Maden suyu örneğinin bileşimi ambalaj şişesi üzerinde verilmiştir. Bu değerler rutin analiz yerlerinde standart yöntemle belirlendiği için doğru değer veya karşılaştırma değeri olarak alındı. Bununla ilgili elde edilen verilen Çizelge 4.6 da verilmiştir.

Çizelge 4.6: Önerilen yöntemin bazı su örneklerine uygulanması

Örnek	Verilen Derişim, mgL ⁻¹	Ca/Mg	Bulunan Derişim, mgL ⁻¹ $\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$ ^a	%GK	%BSS
Erzincan Kızılay Maden suyu	317 ^b	0,13 ^c	332,8 ± 34,8 ^a	105	11
Beypazarı Maden Suyu	108 ^b	2,2 ^c	136,8 ± 6,8 ^a	126	5

^a n=5, % 90 güven düzeyinde t= 2,13, \bar{x} : Ortalama derişim

^bAmbalajı üzerinde verilen değer.

^cAmbalajı üzerinde verilen değerlerden hesaplanan oran (kütlece)

İlaçlara uygulanmasında doğruluk belirlemesi için analit aşılama yolu (analyte spiked method veya standart addition/ method) yöntemine başvuruldu. Bunun için şu yol izlenmiştir. Her biri 10 mL olan bir dizi balon jopenin herbirine hazırlanmış örnek çözeltilisinden eşit miktarlarda (200 µL) eklendi. Bunların üzerine herbir hacmin tekrar ölçümü olacak şekilde 100 ppm Mg(II) standardından 0 - 600 µL arasında eklendi. Diğer işlemler Kesim 3.3 e göre uygulandı.

Doğruluğun hesaplanması için şu adımlar izlendi: Ayar eğrisine ait LR eşitliğiyle herbir örnekli balonlardaki Mg(II) derişimleri bulundu (c_i). Tekrar ölçümlerin ortalaması hesaplandı. Bunlardan sıfır eklemeye karşılık gelen derişim değeri (c_0) çıkarılarak “bulunan fark” ($c_i - c_0$) değeri hesaplandı. Eklenen derişim ile bulunan derişim değerleri karşılaştırıldı. Doğruluk %GK olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

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

Bununla ilgili elde edilenler Çizelge 4.7 da verilmiştir.

Çizelge 4.7 Önerilen yöntemin bazı ilaç örneklerine uygulanması ve analit aşılama yöntemiyle doğruluğunun test edilmesi.

Örnek	Eklenen Derişim mgL ⁻¹	Bulunan derişim farkı, mgL ⁻¹ $\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	%GK	% BSS
Mg-sülfat ampul ^a	0	0,97 \pm 0,49	-	11
	2	1,34 \pm 0,00	67	0
	4	4,22 \pm 0,16	106	0,9
	6	5,98 \pm 6,18	100	23
Magnezya Calsinee ^b	0	2,54 \pm 0,54	-	13
	2	1,86 \pm 0,43	93	14
	4	3,92 \pm 0,71	98	11
	6	5,05 \pm 0,59	84	7
Magosit ^a	0	2,03 \pm 1,62	-	20
	2	1,86 \pm 1,59	93	19
	4	4,64 \pm 1,46	116	7
	6	5,88 \pm 0,16	98	0,6
Magvital ^a	0	0,58 \pm 1,63	-	63
	4	4,23 \pm 1,14	106	6
	6	4,97 \pm 2,11	83	10

a n=2, % 90 güven düzeyi, t= 6,31, \bar{x} : Ortalama derişim farkı

b n=3, % 90 güven düzeyi, t= 2,92

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çizelge 4.5 de gösterilen ayar duyarlılığı (doğru eğimi), molar absorplama katsayısı, gözlenebilme sınırı, çalışma aralığı gibi yöntemin parametrelerine bakılırsa önerilen bu yöntem duyarlı bir yöntemdir.

Çizelge 4.6 ve 4.7 de yüzde geri kazanım değerlerine bakılırsa bunlar kabul edilebilir doğruluk sınırlarına yakındır. Yine aynı çizelgelerde gösterilen bağıl standart sapma cinsinden tekrarlanabilirlik (kesinlik) değerlerine bakıldığında arzu edildiği gibi olmasa da bunlarda da kabul edilebilir kesinlik sınırlarına yakın olanlar vardır. Önerilen yöntemin doğruluk ve kesinlik açısından az çok yeterli olduğu söylenebilir.

Yöntem su örneklerine uygulandığında, Kızılay Erzincan maden suyu örneğinde % 5 geri kazanımla doğruluk olumlu iken Beypazarı maden suyu örneğindeki % 126 geri kazanımla doğruluk daha düşüktür (Çizelge 4.6). Bunun nedeni Ca/Mg oranı 0,13/1 olan Kızılay Erzincan maden suyunda Ca(II) girişimi yoktur. Diğer Ca/Mg oranı 2,2/1 olan Beypazarı maden suyunda bu oran tolerans sınırının üzerindedir. Ca/Mg oranının bilinmediği doğal su örneklerine yöntemin uygulanmasında yüksek hata oranı verme olasılığı vardır.

Yöntem magnezyum takviye ilaçlarına uygulandığında Çizelge 4.6 daki verilere göre elde edilen doğruluk değerleri çoğunlukla iyi veya iyiye yakındır. Tekrarlanabilirlik değerleri ise ne yazık ki böyle değildir.

Sonuç olarak bu çalışmada Ca(II) girişimi yöntemin uygulanabilirliğini çok sınırlı kılmaktadır. Yöntem magnezyum takviye ilaçlarına uygulanabilir. Su örneklerine uygulandığında ise Ca(II) girişimi yüzünden hatası yüksek olabilecek sonuçlar verir.

KAYNAKLAR

- Abernethy M. ve Fowler R. T.** (1982). Micellar Improvement of the Calmagite Compleximetric Measurement of Magnesium in Plasma, *Clin. Chem.*, 28/3, 520-522
- Afkhami A., Madrakian T., Abbasi M. T.** (2008). Simultaneous Determination of Calcium, Magnesium and Zinc in Different Foodstuffs and Pharmaceutical Samples With Continuous Wavelet Transforms, *Food Chemistry* 109, 3, 660–669 .
- AOAC** (1990). Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists, a: p5 (Det of Mg by grav) , b: p33 (EDTA method, soluble water Mg determination in fertilizers)
- APHA, AWWA, WPCV** (1965). Standart Methods, for Examination of the Water and Wastewater, Mg determination, gravimetric methods, p168, welfth Edition, American Public Health Association, Inc.
- Altun Y. ve Uyan C.** (2011). Bakırın Misel Destekli Ortamda UV-VIS Spektrometrik Yolla Analizi İçin Kompleksleştirici Olarak Oksin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Balk M., Kızıllarslan D., Saydam G., Türkmen A., Himmetoğlu T.** (2003). Serum Magnezyum düzeylerinin Tayini için Kullanılan Xylidyl Blue ve Calmagite Boya Bağlama Yöntemlerinin Karşılaştırılması. *Türk Biyokimya Dergisi* (Türk J. Biochem 28 (1); 12-16.
- Benamor M. ve Agueressif N.** (2008). Simultaneous Determination of Calcium and Magnesium by Derivative Spectrophotometry in Pharmaceutical Products, *Spectrochimica Acta, Part A*, 69, pp 676-681
- Bezerra M. A., Arruda M. A. Z., Ferreira, S. L. C.** (2005). CPE as a Procedure of Separation for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40: 269-299.
- Bode, H.** (1991). *Fresenius J Anal Chem* 339: 898.
- Ceba M. Román, A. Fernández A., Gutiérrez and Mahedero C.** (1982). 1,8-dihydroxyanthraquinone-Mg(II) complex: II. Spectrophotometric study, Determination of Mg(II), *Microchemical Journal*, p 339-344
- Dallali N. ve Agrawal Y. K.** (2003). Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Magnesium by Paratoly 1-2- Thenohydroxamic Acid and Quinalizarin, *Iran. J. Chem. & Chem. Eng. Vol. 23, No. 1*
- Fangqin C., Yaning Z., Huimin C., Chuan D.** (2006). UV Spectrophotometric Determination of Magnesium and Calcium in Brine From Salt Lake, *Inorganic Chemicals Industry*, 2006-04
- Ferguson J. W., Richard J. J., O’laughlin J. W., Banks C. V.** (1964). Simultaneous Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium with Chlorophosphonazo III, *Analytical Chemistry*, Vol 36, No:4, p797
- Fiedler H. D., Westrup, J. L., Souza, J. A., Pavei, A. D., Chagas, C.U., Nome, F.** (2004). Cd(II) Determination in the Presence of Aqueous Micellar Solutions. *Talanta* 64, 190-195.
- Gürkan R., Ulusoy H. I., Akçay M.** (2009). Micellar-Sensitized Spectrophotometric Determination of Magnesium in Drinking Water, *Eurasian J. Anal. Chem.*, 4(2), 127-140

- Idriss K. A., Sedaira H., Ahmed H. M.** (2001). An Insight Into the Solution Equilibria of Magnesium (II) with Purpurin and Spectrophotometric Determination of Magnesium, *Talanta*, 54, pp 369 -375
- Khayam-Bashi H., Liu TZ., Walter V.** (1977). Measurement of serum magnesium with a centrifugal analyzer. *Clin Nephrol.* 46, 326-331.
- Lurie, J.** (1975). *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR publishers, a:p261, b: p326, Moskow.
- Paleologos K.E., Giokas, L.D. and Karayannis, I. M.** (2005). Micelle- Mediated Separation and Cloud-Point Extraction, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No.5
- Peerzada N. and Kozlik E.** (1990). Spectrophotometric Determination of Magnesium with 2,2':6',2" Terpyridine, *Analytical Letters*, Vol. 23, Issue 6, pp 1087 – 1093
- Pramaura, E. and Pelizetti, E.** (2008). *Surfactants in Analytical chemistry*, Chapter 4, Hardbound, last update: 22 apr., a: p203-211. b: p12
- Ratge D., Koshe K., Wisser H.** (1986). Measurement of magnesium in serum and urine with a random Access analyzer by use of a modified Xylidyl blue-1 procedure. *Clin Chim Acta.* 159, 197-203
- Xing Q. ve Ying Z.** (1986). Rapid Analysis of Cation-Exchangeable Property in Acidic Soil : III. Sensitive spectrophotometric Determination of Microgram Amounts of Exchangeable Magnesium With Xylidyl Blue I In the Presence of CTAB *Microchemical Journal*, Volume 33, Issue 3, June, Pages 364-370
- Shar, G. A. and Soomro, G. A.** (2005). 8-Hydroxyquinoline as a Complexing Reagent for the Determination of Cd (II) in Micellar Medium, *Jour. Chem. Soc. Pak.* Vol. 27, No.5.
- Shibata S. Uchiumi, A., Sasaki S., Goto, K.** (1969). Spectrophotometric Determination of Magnesium With Chromotrope 2R : Application to Zinc and Aluminum Alloys, *Analytica Chimica Acta* 44(2):345–352
- Taras M.** (1948). Photometric Determination of Magnesium in Water with Brilliant Yellow, *Analytical Chemistry*, Vol:20, No:12, p1156
- Tezcan R. ve Tezcan H.** (2007). *Metaller Kimyası*, Nobel Yayın Dağıtım, 247s.
- Ursel, A.** (2001). *Natural Care Vitamins & Minerals Handbook*. Dorling Kindersley, London, 2001. isbn 80-89179-01-0.
- Üneri S.** (1970). *Kolloid Kimyası*, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 133s.
- Tesfaldet Z. O., Staden J. F., Stefan R. I.** (2004). Spectrophotometric Determination of Magnesium in Pharmaceutical Preparations by cost-effective Sequential Injection Analysis, *Talanta* 64, pp981-988
- Young, A., Sweet T. R., Baker B. B.** (1955). Simultaneous Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium, *Analytical Chemistry*, Vol. 27, No:3, March, sf 356.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Ersin Yılmaz
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 20.05.1985
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	05063661719
E-posta Adresi	nazasya.de@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Atatürk Lisesi, Sivas 2002
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2006

İş Tecrübesi

Özel Başarı Dershanesi	2007-2010
Özel Modern Eğitim Dershanesi	2010-2015
Özel Sivas Doğa Koleji	2015-

Yayınlar

Ulusal	
Uluslararası	

Kongreler ve Bildiriler

Ulusal	
Uluslararası	

Ödüller, Teşvikler ve Üyelikler