

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet AKÇAY
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN
Üye : Doç. Dr. M. SARIOĞLU CEBECİ

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

-----/-----/2008

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın hazırlanmasında danıőmanım olan ve bana her tŸrlŸ desteği vererek çalıőmalarım sırasında bana yol gŸsteren değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet AKÇAY'a, katkılarından dolayı en içten minnet ve teőekkŸrlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin her aőamasında bana yardımcı olan yol gŸsteren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazana GŸRKAN' a en içten dileklerle Őukranlarımı sunarım.

BuęŸnlere gelmemde emeği geçen tŸm hocalarıma ayrı ayrı teőekkŸr ederim.

Bana maddi manevi her zaman destek veren ailem ve Ahmet Turgut Bilgiçli' ye de en samimi duygularıyla teőekkŸrlerimi sunarım...

Bu tez çalışması, F-225 nolu Yüksek lisans tez projesi olarak CÜBAP başkanlığınca desteklenmiştir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**CELESTINE BLUE’NİN SÜLFÜR İYONUyla İNDİRGENME
TEPKİMESİNİN KATALİTİK ETKİSİNE DAYANAN ESER DÜZEYDE
KİNİTİK SPEKTROFOTOMETRİK Se (IV) BELİRLENMESİ**

Pınar BULUT

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

Eser miktarlarda selenyumun belirlenmesi için basit ve duyarlı bir katalitik spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, Celestine Blue’nin sodyum sülfür ile indirgenmesine selenyumun (Se(IV) olarak) katalitik etkisine dayanır. İndikatör tepkime, $30\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ’lık sabit sıcaklık ve $\lambda_{\text{max}}=645\text{ nm}$ ’de sabitlenmiş-zaman yöntemiyle absorbans değişimini ölçmek suretiyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Selenyum, $0.205\text{ ng Se(IV)/mL}$ ’lik bir gözlenebilme sınırıyla ($3S_b$) $0.002\text{-}0.2\ \mu\text{g Se(IV)/mL}$ derişim aralığında nicel olarak belirlenmiştir. Tepkime hızını etkileyen değişkenler araştırılmış ve maksimum duyarlık veren optimum koşullar belirlenmiştir.

Optimum koşullar altında katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler için hız sabitleri ve aktiflenme enerjileri belirlenmiştir. Ayrıca hız-belirleyici basamakta indikatör tepkimeye katılan türlerin yükleri çarpımı ve tepkime mekanizmasının aydınlatılması için birincil kinetik tuz etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem, küçük laboratuarlarda kullanım için uygun, kolay, kesin, duyarlı ve seçicidir. $0.004, 0.016, 0.040$ ve $0.160\ \mu\text{g Se(IV)/mL}$ ’lik standart selenyum derişimleri için yöntemin bağıl standart sapmaları ($N=12$) sırasıyla % 2.27; % 1.55; % 1.51 ve % 0.32’dir. Farklı anyon ve katyonların katalitik tepkimeye girişim etkileri

incelenmiştir. Birçok metal katyonunun sülfür iyonuna ilgisinden dolayı, girişimci katyonik türlerin uzaklaştırılması için Amberlite IR-120 plus gibi kuvvetli katyon değiştirici reçine ve elüent olarak da su kullanılmıştır. Katalitik tepkimenin seçiciliği katyon değiştirici reçine kullanılarak büyük oranda arttırılmıştır.

Geliştirilen katalitik yöntem, zenginleştirme olmaksızın analitik reaktif saflıktaki sodyum metabisülfitteki eser selenyumun belirlenmesine uygulanmıştır.

Bu yöntemle, uygun standart eklemeler için kabul edilebilir geri kazanımlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Selenyum, kinetik-katalitik yöntem, sabitlenmiş-zaman yöntemi, spektrofotometri

SUMMARY
GRADUATE THESIS
KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Se(IV) AT
TRACE LEVELS BASED ON ITS CATALYTIC EFFECT UPON REDUCTION
REACTION OF CELESTINE BLUE BY SULFIDE ION

Pınar BULUT

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

A simple and sensitive catalytic spectrophotometric method was developed for the determination of trace amounts of selenium (0.002-0.2 $\mu\text{g Se(IV)/mL}$). The method is based on the catalytic effect of selenium as Se(IV) on the reduction of Celestine Blue by sodium sulfide. Indicator reaction is followed spectrophotometrically by measuring the absorbance change at $\lambda=645$ nm and constant temperature ($30\pm 0.1^\circ\text{C}$) by the fixed time method. Selenium can quantitatively be determined in the range of 0.002-0.2 $\mu\text{g Se(IV)/mL}$ with a limit of detection of 0.205 ng Se(IV)/mL ($3S_b$). All of the variables that affected the reaction rate were investigated and chosen the optimum conditions for maximum sensitivity. The method is simple, convenient and applicable in small laboratories, precise, sensitive and selective. The RSD's of method (N=12) for the Se(IV) concentrations of 0.004, 0.016, 0.040 and 0.160 $\mu\text{g Se(IV)/mL}$ are 2.27 %; 1.55 %; 1.51 % and 0.32 % respectively. The interfering effect of various anion and cations on the determination was also fully studied. Because of the reactivity of sulfide ion towards many metal cations, it was used a strongly acidic cation exchange resin as Amberlite IR-120 plus and water as an eluent for the elimination of potential interference cations.

The rate constants and activation energies for catalyzed- and uncatalyzed reactions were determined under the optimum conditions, In addition, the product of charges on the species involved in the rate-determining step and primary kinetic salt effect for elucidation of reaction mechanism were investigated.

The selectivity of catalytic reaction was greatly improved with using of the resin. The developed kinetic-catalytic method was applied to the determination of selenium in analytical grade sodium metabisulphite and in without any preconcentration. The acceptable recoveries were obtained by the method for appropriate standard Se(IV) additions.

Keywords: Selenium; kinetic-catalytic method; fixed-time method; spectrophotometry

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XI
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIII
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1 Reaksiyon Kinetiğinde Temel Kavram Ve Tanımlar.....	1
1.2 Tepkime Derecesi Tayin Yöntemleri	6
1.2.1. Yarılanma Süresi Yöntemiyle Derece Tayini	6
1.2.2 Diferansiyel Yöntemle Tepkime Derecesi Tayini	9
1.2.3 İntegrasyon Yöntemiyle Tepkime Derecesi Tayini	10
1.2.4 Başlangıç Tepkime Hızlarına Göre Derece Tayini	
BÖLÜM 2.	
2. GENEL BİLGİLER.....	12
2.1. Selenyum ile İlgili Bilgiler.....	12
2.1.1. Selenyumun özellikleri.....	12
2.1.2. Selenyumun biyolojik önemi ve vücuttaki işlevleri.....	13
2.1.3. Doku ve kanda selenyum dağılımı	15
2.1.4. Selenyum kaynakları	16
2.1.5. Selenyum Alımı	18
2.1.6. Selenyum eksikliği ve buna bağlı hastalıklar	20
2.1.7. Selenyumun toksisitesi	21
2.2. Tavuk Eti ve Yumurtadaki Selenyum	22
2.3. Selenyumun Tayin Yöntemleri	23

2.3.1. Selenyumun gravimetrik tayini	23
2.3.2. Selenyumun titrimetrik tayini	24
2.3.3. Selenyumun elektrokimyasal tayini	26
2.3.4. Selenyumun spektroskopik tayini	28
BÖLÜM 3	
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Materyal.....	31
3.1.1 Kimyasallar.....	32
3.1.2 Işınım kaynakları	33
3.1.3 Dalga boyu seçiciler.....	33
3.1.4 Örnek kapları	33
3.1.5 Işınım dedektörleri	34
3.1.6 Sinyal işlemciler ve okuyucular.....	34
3.2 Genel Yöntem.....	35
3.3 Deneysel Bulgular.....	36
3.3.1 Reaktifler.....	38
3.3.1.2 Instrümantasyon	39
3.3.2 Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi.....	39
3.3.2.1 pH Etkisi.....	40
3.3.2.2 Sıcaklığın Etkisi.....	42
3.3.2.3 İndikatör Derişiminin Etkisi; Çalışma Aralığı.....	43
3.3.2.4 Analitik Duyarlığa Sülfür İyon Derişiminin Etkisi.....	44
3.3.2.5 İyonik Şiddetin Etkisi.....	45
3.3.2.6 Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı.....	46
3.3.2.7 Girişim Çalışması.....	47
3.3.2.8 Geliştirilen kinetik katalitik yöntemin analitik uygulaması	49
6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	51
5. KAYNAKLAR.....	52

6. ÖZGEÇMİŞ.....	58
------------------	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	$ A $ reaktan ve $ P $ ürünün zamana göre $ C $ konsantrasyonlarının değişim eğrileri.....	5
Şekil 3.1	Analitik sinyale pH etkisi.....	40
Şekil 3.2	Analitik sinyale tampon derişiminin etkisi.....	41
Şekil 3.3	Optimum koşullar altında tepkime hızına sıcaklığın etkisi	42
Şekil 3.4	Analitik sinyale Celestine Blue derişiminin etkisi.....	43
Şekil 3.5	Analitik sinyale sülfür derişiminin etkisi	44
Şekil 3.6	Optimum koşullar altında tepkime hızına ortamın iyonik şiddetinin etkisi	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Yetişkin insanlarda doku ve kanda selenyum derişiminin dağılımı.....	15
Çizelge 2.2	Ülkelere göre bazı gıdaların selenyum içerikleri.....	16
Çizelge 2.3	Selenyumun bazı önemli gıda kaynakları.....	17
Çizelge 2.4	Bazı gıdaların selenyum içerikleri.....	18
Çizelge 2.5	Farklı yaşlarda bulunan kişilerin günlük selenyum ihtiyaçları.....	19
Çizelge 2.6	Ülkelere göre günlük alınması gereken selenyum derişimleri.....	20
Çizelge 2.7	Ülkelere göre kümes hayvanları ve yumurtada selenyum içerikleri.....	23
Çizelge 3.1	Katalitik etkiye dayanan kinetik yöntemin doğruluğu ve kesinliği	47
Çizelge 3.2	Girişimci Türlerin Maksimum Hoşgörülebilir Derişimleri	48
Çizelge 3.3	Eser düzeylerde selenyum içeren analitik saflıktaki Na ₂ S ₂ O ₅ reaktifindeki selenyumun geliştirilen kinetik spektrofotometrik yöntemle belirlenmesi	50

SİMGELER (ve KISALTMALAR) DİZİNİ

ETA-AAS	Elektrotermal atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrisi
HG-AAS	Analitin hidrürünün oluşturulmasına dayanan atomik absorpsiyon spektrometrisi
HPLC/HG-AAS	Türleme çalışmalarında kullanılan yüksek edimli sıvı kromatografisi ile birleştirilmiş hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi
NAA	Nötron aktivasyon analizi
GC-MS	Dedektör olarak bir kütle spektrometresinin bağlandığı gaz kromatografi sistemi
ICP-MS	İndüksiyon etkili plazma ile atomlaştırmaya dayanan ve dedektör olarak kütle spektrometresinin bağlandığı birleşik ara yüz sistemi
HG-ICP/MS	İlgili analitik türüm hidrürünün oluşturulduğu indüksiyon etkili plazmayla atomlaştırmaya dayanan ve dedektör olarak kütle spektrometresinin bağlandığı birleşik ara yüz sistemi
ICP-AES	İndüksiyon etkili plazma ile atomlaştırmaya dayanan atomik emisyon spektrometrisi
EDTA	Etilendiamin tetra asetik asit
CB ⁺	Celestine Blue
ΔA	Absorbans değişimi
In	İndikatör
λ	Dalga boyu
ϵ	Soğurum katsayısı
GP	Glutatiyon peroksidaz

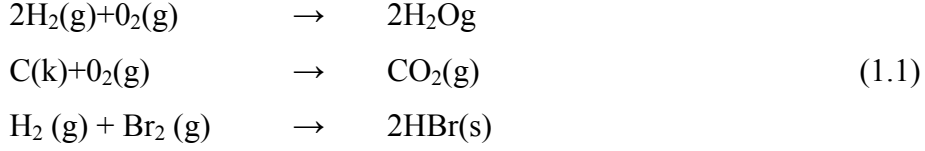
BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Reaksiyon Kinetiğinde Temel Kavram Ve Tanımlar

Kimya bilim alanının ve bu bilim alanıyla uğraşan kesimin temel görevi ve amacı; gerek doğada ve gerekse oluşturdukları laboratuvar koşullarında ilgi duydukları ve tasarladıkları kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinde etkili olan faktörleri belirlemek ve bu faktörleri isteğe uygun biçimde yönlendirmektir. Genellikle kimyacı, üzerinde çalıştığı kimyasal reaksiyonun olabildiğince yüksek hızla dolayısıyla kısa süre içinde gerçekleşmesini ve reaksiyon ürünlerinin de mümkün olabildiğince yüksek verimle sonuçlanmasını hedeflemektedir. Bu yönde yardımcı olan bilim kolu; “Reaksiyon Kinetiği” ya da daha belirgin anlamıyla “Kimyasal Kinetik” olarak adlandırılmaktadır (Cebe, 1987).

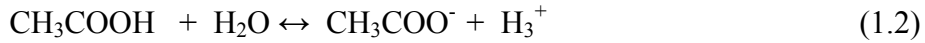
Reaksiyon kinetiğine yardımcı konumdaki diğer bir bilim kolu ise “Termodinamik”tir Termodinamik; reaksiyonun yürüyüş şekliyle, başlangıç ve son noktaları arasındaki kademelerle dolayısıyla mekanizmasıyla ilgilenmeyip sadece reaksiyonun başlangıcı ve son durumu ile uğraşmaktadır. Bu açıklamalardan da anlaşılabilceği gibi termodinamik kavramların bünyesinde “zaman değişkeni” mevcut bulunmamaktadır. Ne var ki termodinamik bilim kolu, incelenen koşullarda fizikokimyasal reaksiyonun başlangıç maddelerinin (reaktanlarının) elektronik potansiyel enerjileri ile reaksiyon sonucu oluşan maddelerin (ürünlerin) elektronik potansiyel enerjileri arasındaki fark ile ilgilendiğinden, hiç bir kinetik inceleme ve deneysel irdelemeye başvurmaksızın reaksiyonun istemli olarak gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini net biçimde ortaya koyabilmektedir.

Örneğin;



yapısıyla verilen genel kimyasal reaksiyonların tümünün standart serbest enerji ΔF° büyüklükleri negatiftir, $\Delta F^\circ < 0$. Bu nedenle her üç reaksiyonun oda sıcaklığında denge sabitleri $K \gg 1$ olup oldukça istemli biçimde gerçekleşebilmektedir.

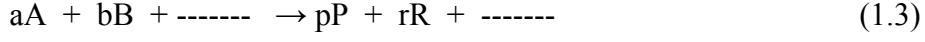
Bu örnek reaksiyonlardan izlendiği gibi reaksiyon serbest enerji büyüklüğü, reaksiyonun başlangıç ve son durumu hakkında bilgi sağlayabilmekte fakat reaksiyonun dengeye ulaşma süresi üzerinde fikir vermemektedir. Reaksiyonun gerçekleşme süresi dolayısıyla reaksiyon hızı hakkında ise “reaksiyon hız sabiti” büyüklüğü açıklık getirebilmektedir. Örneğin asetik asidin sulu çözelti ile dissosiyasyonu,



Reaksiyonu uyarınca gerçekleşmektedir. 1 molar konsantrasyonlu asetik asidin sulu çözeltideki dissosiyasyon (ayırışma) derecesi sadece % 0.5 olmakla birlikte, reaksiyonun dengeye ulaşma süresi çok kısa olup 10^{-6} s. mertebesindedir. Bu bulgular; asetik asidin çok düşük oranda iyonlaşma eğilimi gösterdiği dolayısıyla dissosiyasyon serbest enerji büyüklüğünün negatif anlamda çok düşük olmadığını buna karşın dissosiyasyon yönünde “reaksiyon hız sabitinin” oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Reaksiyon kinetiği ile ilgili çalışmalarda reaksiyon hız sabiti kavramı, reaksiyonu karakterize eden önemli bir parametredir.

Genel olarak;



yapısındaki bir kimyasal reaksiyonda A ve B ----- reaktan, P ve R----- reaksiyon ürünlerini simgelemektedir. a, b ve p, r sırasıyla reaktanların ve reaksiyon ürünlerinin mol sayılarını göstermektedir. Reaksiyon hızı; basit olarak, reaksiyona giren maddelerin veya reaksiyon Ürünleri konsantrasyonlarının zamana göre değişimi şeklinde tanımlanabilmektedir. Stokiyometrik olarak yukarıdaki genel reaksiyonun hızı v, değişik türdeki reaksiyon elemanlarına göre farklı eşitliklerle yazılabilmektedir.

$$v = \frac{d|A|}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{d|B|}{dt} = \frac{a}{p} \frac{d|P|}{dt} = \frac{a}{r} \frac{d|R|}{dt} \quad (1.4)$$

Bazı eşitliklerin (—) işareti içermesi, reaktanların reaksiyon süresi boyunca konsantrasyonlarında azalma olduğunu göstermektedir, Eğer reaksiyon hızı, ürünlerden birinin zamana göre konsantrasyon artışına dayalı olarak yazılmış ise eşitlik reaktanların aksine (+) işareti içerir. Konsantrasyon birimi mol.L⁻¹, mol.dm⁻³ veya mol.cm⁻³ birimlerinden biriyle tanımlanabileceğinden, son ifade uyarınca v reaksiyon hız büyüklüğü de örneğin mol.L⁻¹.s⁻¹ birimiyle düzenlenebilmektedir,

Reaksiyon hızı v, kimyasal reaksiyonun öngörülen reaktanlarının türü dışında bazı durumlarda reaksiyon ürünlerinin türü, konsantrasyonu, katalizatörün yapısı, sıcaklık ve basınç gibi etmenlere de bağımlılık gösterebilmektedir. Deneysel ölçümlere dayalı olarak son bağıntı ile verilen kimyasal reaksiyonun hız ifadesi reaktanlar türünden;

$$v = k \cdot |A|^x |B|^y \quad (1.5)$$

eşitliği ile yazılabiliyor ise x ve y sırasıyla reaktanların ‘kısmi reaksiyon mertebesi’ olmak üzere, (x+y) toplamı da reaksiyonun ‘toplam reaksiyon mertebesini oluşturmaktadır. Eşitlikte yer alan k büyüklüğü ise incelenen reaksiyonun hız sabitidir. Reaksiyon mertebeleri (n) genellikle tam sayılar şeklinde ortaya çıkmakta ve $0 \leq n \leq 3$ aralığında değişim göstermektedir Fakat bu genelleme dışında reaksiyon mertebesinin kesirli değerler aldığı gözlenebilmekte ve $n > 3$ durumuyla da karşılaşılabilir.

Son bağıntıdan izlenebileceği gibi k büyüklüğü reaksiyon hız ifadesinde bir orantı katsayısı konumundadır. Bağıntının yapısından görüldüğü şekliyle, reaksiyon mertebesi n değiştikçe k hız sabitinin fiziksel boyutu dolayısıyla birimi de değişim göstermektedir. k reaksiyon hız sabitinin birimi gene nitelikli bir reaksiyonda ($\text{mol}^{-(n-1)} \text{L}^{(n-1)} \text{s}^{-1}$) boyutunda belirlenebilmektedir.

Reaksiyon kinetiğinde sıkça kullanılan önemli bir kavram da “molekularite” olarak bilinmektedir. Molekularite kavramı çoğu defa reaksiyon mertebesiyle karıştırılmaktadır. Molekularite reaksiyona giren reaktanların tür sayısını belirtmektedir. Molekularite kavramı sadece basit mertebeli reaksiyonlarda geçerlilik kazanmaktadır. Bir moleküllü (ünimoleküler), iki moleküllü (bimoleküler) ve üç moleküllü (termoleküler) reaksiyon türlerine örnekler sırasıyla aşağıda görüldüğü gibi verilebilmektedir.

L → Ürünler, tek moleküllü (ünimoleküler)

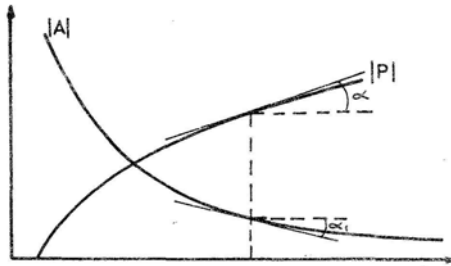
L+M → Ürünler, iki moleküllü (bimoleküler)

L+M+N → Ürünler, üç moleküllü (termoleküler)

Mertebeesi karmaşık kimyasal reaksiyonlarda molekularite büyüklüğünün belirlenmesi güçleştiğinden, molekularite kavramı yerine, reaksiyon mertebesi büyüklüğünü kullanmak daha anlamlı ve belirleyici olmaktadır.

Eşitlik 1. 3 uyarınca reaksiyon hızlarını belirlemek amacıyla; reaksiyona giren maddelerin zamana göre konsantrasyon değişimleri deneysel olarak incelenir ve değişim eğrileri oluşturulursa, genel görünüm olarak azalan türde bir eğrisel yapı gözleendiği halde, reaksiyon ürünlerine göre benzer değişim eğrileri irdelendiğinde, zamana göre yükselen bir eğrinin oluşumu izlenebilmektedir.

Belirli bir t anındaki reaksiyon hızı v, belirttiğimiz bu iki tür eğrinin söz konusu t büyüklüğündeki eğim değerlerine eşdeğer olmaktadır. Her iki türdeki eğri incelendiğinde belirli bir t anındaki hızların işaretçe zıt sayıca eşit değerlerde olduğu gözlenmektedir. Şekil 1.1'de hız büyüklerinin belirlenmesi açık biçimde izlenebilmektedir.



Şekil 1.1 $|A|$ reaktan ve $|P|$ ürünün zamana göre $|C|$ konsantrasyonlarının değişim eğrileri yardımıyla ve $v = -d|A|/dt = d|P|/dt$ eşitlikleri uyarınca v hız büyüklüğünün istenen bir t için belirlenmesi.

1.2. Tepkime Derecesi Tayin Yöntemleri

Reaksiyonun kinetik akışı bilinmediği zamanlarda, reaksiyon kinetiğine yönelik incelemelerde öncelikle reaksiyon mertebesinin bilinmesine gerek duyulmaktadır. Bu amaca yönelik olarak farklı deneysel yöntemler uygulamaya sokulmaktadır. Reaksiyonun niteliğine bağımlı olarak bu yöntemlerden biri diğerine tercih edilebilmektedir. Laboratuvar çalışmalarında kullanılagelen deneysel nitelikli reaksiyon mertebeye tayin yöntemleri aşağıda sıralanmaktadır.

1.2.1 Yarılanma Süresi Yöntemiyle Derece Tayini

Belirli mertebeden bir kimyasal reaksiyonda genel olarak A reaktan konsantrasyonunun, reaksiyon başındaki konsantrasyon $|A|_0$ büyüklüğünün yarısına inmesi için gerekli süreye incelenen reaksiyonun yarılanma süresi ya da periyodu denilmektedir. Bu büyüklük ilgili kaynaklarda $t_{1/2}$, veya τ simgeleriyle gösterilmektedir. $|A| \rightarrow |A|_0 / 2$ için $t \rightarrow t_{1/2}$ simgesiyle tanımlanabilmektedir. Örneğin 1. mertebe reaksiyonlarda, hız ifadesi üzerinde

$|A| = |A|_0 / 2$ ve $t \rightarrow t_{1/2}$ olarak alındığında, $t_{1/2}$ için,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k} \quad (1.6)$$

eşitliği elde edilir. Görüldüğü gibi 1. mertebe reaksiyonlarda reaksiyonun periyodu $t_{1/2}$ başlangıç konsantrasyonundan bağımsızdır.

$A + B \rightarrow C + D$ yapısındaki ikinci mertebe reaksiyonlarda

$$\frac{1}{[|B|_0 - |A|_0]} = \log \left[\frac{|A|_0 |B|_0 - x}{|B|_0 |A|_0 - x} \right] \frac{k_2}{2,303} t \quad (1.7)$$

Eşitlik 1.7 kullanılarak $|B|_0 > |A|_0$ koşulu altında $t_{1/2}$ yarılanma süresi, $x = |A|_0 / 2$ eşdeğerliği gözetilerek,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [|B|_0 - |A|_0]} \ln \left[2 - \frac{|A|_0}{|B|_0} \right] \quad (1.8)$$

bağıntısıyla düzenlenebilmektedir. $|A|_0 = |B|_0$ olma durumunda ise $t = t_{1/2}$ için $|A| = |A|_0 / 2$ alındığında, reaksiyonu yarılanma süresi veya periyodu;

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 |A|_0} \quad (1.9)$$

ifadesiyle oluşmaktadır. Genel olarak n , mertebeden bir kimyasal reaksiyonun yarılanma süresi $t_{1/2}$ için $n \neq 1$ koşulu altında,

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)} \frac{1}{k_n |A|_0^{(n-1)}} \quad (1.10)$$

bağıntısı geçerlidir. Bu bağıntı yardımıyla $n = 1$ durumu dışında farklı mertebelere ilişkin yarılanma süresini belirleyen özel ifadeler elde edebilir. Örneğin sıfırıncı mertebedeki bir reaksiyonun $t_{1/2}$ büyüklüğü, son bağıntıda $n = 0$ alınarak;

$$t_{1/2} = \frac{|A|_0}{2k_0} \quad (1.11)$$

şeklinde elde edilebilmektedir. $v = k [A]^n$ hız ifadesiyle verilen bir reaksiyonun $t_{1/2}$ yarılanma süresi, reaktanın başlangıç konsantrasyonu $[A]_0$ 'ın (n-1) kuvvetiyle ters orantılı olarak değişmektedir. Orantıdan eşitliğe geçilmek istenirse, I' orantı sabitini belirtmek üzere,

$$t_{1/2} \propto 1/[A]_0^{(n-1)} \rightarrow t_{1/2} = \frac{I'}{[A]_0^{(n-1)}} \quad (1.12)$$

dönüşümü yapabilir. Son eşitlik logaritmik olarak yeniden düzenlenirse, $\log I'$ gibi yeni bir sabite eşdeğer olmak üzere,

$$\log t_{1/2} = (1 - n) \log [A]_0 + I' \quad (1.13)$$

ifadesi elde edilebilir. Aynı reaksiyonun farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki reaksiyonları tekrarlanarak $t_{1/2}$ süreleri izlendiğinde, $t_{1/2} = f([A]_0)$ fonksiyonel değişim grafiği oluşturulabilir. Son ifadenin analitik yapısı gereği ortaya çıkan doğrunun eğimi m, $m=1-n$ büyüklüğüne eşdeğer olmaktadır, Sayısal olarak belirlenen n değeri reaksiyonun mertebesini göstermektedir. Sistemik ve tesadüfi deneysel hatalar gereği, bulunan n büyüklüğü kesirli olabilmekte ve çoğu defada sayının biraz altında ya da biraz üstünde belirlenebilmektedir. Böyle durumlarda bulunan n mertebe büyüklüğü en yakın tam sayıya eşdeğer kabul edilebilir (Cebe, 1995).

1.2.2 Diferansiyel Yöntemle Tepkime Derecesi Tayini

Bir evvelki kesimde değişik mertebeli reaksiyonların hız ifadelerinin türetilmesi işlemlerinden hatırlanabileceği gibi reaktanın zaman ile değişen konsantrasyonu c ile gösterildiğinde, n . mertebeden genel bir reaksiyonun hız ifadesi v ,

$$v = \frac{dc}{dt} = kc^n \quad (1.14)$$

eşitliğiyle verilebilir, Bu diferansiyel ifade logaritmik olarak yazıldığında, n reaksiyon mertebesini göstermek üzere;

$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \log k + n \log c \quad (1.15)$$

yapısını almaktadır. Son bağıntı c_1 ve c_2 gibi sadece iki başlangıç konsantrasyon büyüklüğü için düzenlendiğinde, sırasıyla;

$$\left\{ \begin{array}{l} \log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) = \log k + n \log c_1 \\ \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right) = \log k + n \log c_2 \end{array} \right\} \quad (1.16)$$

ifadeleri elde edilir. Birinci denklemden ikincisi çıkartılırsa, $\log k$ büyüklükleri birbirini götürüleceğinden,

$$n = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_2} = \frac{\log\left(\frac{dc_1/dt}{dc_2/dt}\right)}{\log c_1 / \log c_2} \quad (1.17)$$

eşitliği elde edilebilir, n reaksiyon mertebesi bu şekilde belirlenebileceği gibi $\log(-dc/dt) = f(\log c)$ değişim fonksiyonundan yararlanılarak da bulunabilmektedir. Bu amaçla reaksiyon boyunca değişik t süreleri için reaktanın c konsantrasyonları

ölçülür ve $c=f(t)$ değişim eğrisi üzerinde farklı noktalardaki eğim büyüklükleri (dc/dt) belirlenebilir. Bu büyüklükler negatif işaretli olduğundan $\log(-dc/dt)$ değerleri pozitif olmaktadır. Yeterli sayıdaki belirli c konsantrasyonları yardımıyla, $\log(-dc/dt)=f(\log c)$ doğrusal grafiği oluşturularak ortaya çıkan eğim büyüklüğü, n reaksiyon mertebesi olarak belirlenebilir.

Eğer n . mertebeden reaksiyonda reaktan türü tek değilse diğer bir anlatımla reaksiyon hızı $v = dx/dt = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots$ şeklinde düzenlenebiliyorsa, bu durumda önce A reaktanın yukarıda anlatılan biçimde konsantrasyonu değiştirilirken, diğer reaktanların konsantrasyonu sabit tutulur. Böylece sadece A reaktanının toplam mertebedeki katkısı α belirlenebilir. Benzer işlemler sırasıyla B , C ve diğer reaktanlar için de yinelenerek β , γ ve mevcudiyeti durumunda, diğer reaktanlara ilişkin mertebeye katkıları da bulunabilmektedir. Her bir reaktan ile ilgili mertebeye katkılarının toplamı şeklindeki $n = \alpha + \beta + \gamma + \dots$ işlem sonucunda, reaksiyonun toplam mertebesi n hesaplanabilir.

1.2.3 İntegrasyon Yöntemiyle Tepkime Derecesi Tayini

1.2 başlığı altında değişik mertebeli basit kimyasal reaksiyonlar; türetilen hız ifadelerinden hatırlanabileceği gibi her biri t reaksiyon süresine bağımlı fakat farklı nitelikte bir yapıya sahip bulunmaktadır. İntegrasyon yöntemiyle mertebeye belirleme işlemi; ilke olarak esasen değişik t reaksiyon sürelerinde belirlenen ürün ya da uygun reaktan konsantrasyonu değişiminin farklı mertebeye sahip reaksiyon hız ifadelerinden hangisine tam uyduğunu irdeleme olayıdır. Bu yöntem, diğer bir anlatımla deneysel nitelikli ölçümlerin farklı mertebeli hız ifadeleri üzerinde deneme-sınama yoluyla uyarlanmasıdır. Bu nedenle laboratuvar çalışmalarında mertebeye tayiniyle ilgili olarak sıkça başvurulan yöntemlerden biridir.

1.2.4 Başlangıç Tepkime Hızlarına Göre Derece Tayini

Bu yöntem de merteye tayininde sıkça kullanılmaktadır. İkinci mertebeden bir reaksiyonun başlangıç hızı v_0 ,

$$v_0 = k [A]_0^x [B]_0^y \quad (1.18)$$

ile yazılabilir. Bu ifade logaritmik işleme sokulduğunda,

$$\log v_0 = \log k + x \log [A]_0 + y \log [B]_0 \quad (1.19)$$

yapısını alır. A reaktanının başlangıç konsantrasyonu $[A]_0$ sabit tutularak, B reaktanının çok sayıdaki farklı başlangıç konsantrasyonuna karşılık gelen $\log v_0$ büyüklükleri belirlenerek, $\log v_0 = f([B]_0)$ değişim grafiğinin eğimi, y kısmı merteye büyüklüğüne karşılık gelmektedir. Benzer işlemler $[B]_0$ sabit tutularak A reaktanı için yinelenirse bu defa x kısmi merteye büyüklüğü elde edilir. Belirlenen bu iki tür kısmi mertebenin toplamıyla reaksiyonun toplam mertebesi bulunabilir. Bu yöntemin; başlangıç hızı ölçümü anında reaktanın ancak % 1-2 civarında ürüne dönüşebilen reaksiyonlar için kullanımı daha uygundur. Eğer reaksiyon çok hızlı ise diğer yöntemlere başvurulması gerekmektedir. Ayrıca bu yöntem kapsamında, başlangıç hızını ölçmek için kullanılan konsantrasyon ölçüm işlemlerinin de oldukça hızlı yürütülmesi gerekmektedir. Aksi halde deneysel olarak ölçülen başlangıç konsantrasyonuna ilişkin hız büyüklüğü, gerçek değerini yansıtmaktan uzak kalabilmektedir.

BÖLÜM 2

2. GENEL BİLGİLER

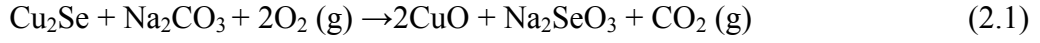
2.1. Selenyum ile İlgili Bilgiler

2.1.1. Selenyumun özellikleri

Selenyum ilk olarak 1817 yılında Jons Jacob Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Berzelius, bakır piritlerini ateşle kızdırdığında kırmızı tozlar oluştuğunu görmüş ve bunun yeni bir element olduğunu tanımlamıştır. Bu elemente Yunanca “ay” anlamına gelen “selene” adı verilmiştir. Selenyum, magma ve volkanik gazların bileşiminde bazı nadir bulunan minerallerle (örneğin Cu_2Se Berzeliannite, $PbSe$ Lerbaite, Hg Tiemanite gibi) bakır piritlerinde ve kükürt filizlerinde safsızlık olarak bulunur (Barabas ve Cooper , 1956)

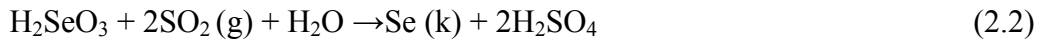
Periyodik çizelgenin VIA grubunda yer alan selenyumun atom kütlesi 78,96 g/mol, atom numarası 34, oda koşullarında gri renkli katı, erime sıcaklığı 221 °C, kaynama sıcaklığı 685 °C, yoğunluğu 4,819 g/cm³ ve molar hacmi 16,42 mL/mol'dür. Selenyum, -2, 0, +4, +6 yükseltgenme basamaklarında olabilmektedir (Çetin ve ark.,2002; Wanger,1998). P blok elementi olan selenyum yarı metalik özellik göstermektedir.

Selenyum, geçmişte bakır sülfür filizlerinden elde edilirken, günümüzde selenyumun büyük bir kısmı bakırın elektrolizinden kalan anot çamurundan elde edilmektedir. Bakır selenyum mineralinin sodyum karbonat varlığında yükseltgenmesi sonucunda Na_2SeO_3 bileşiği elde edilir.



Bu elde edilen bileşimin sülfürik asit ile muamelesi sonucunda selenöz asit (H_2SeO_3) oluşur.

H_2SeO_3 'in SO_2 ile tepkimesi sonucunda Se(k) elde edilir.



Selenyumun yeryüzündeki oranı yaklaşık kütlece % $7 \cdot 10^{-5}$ olup, bu miktar kadmiyum ve antimonun bulunuş oranlarına yakındır (Reimann ve Caritat, 1998).

Selenyumun kullanım alanlarından en önemlileri şunlardır:

Elektrik iletkenliği ışık ile değiştiğinden fotosellerde,
Fotoiletken özelliği nedeniyle fotokopi makinelerinde,
Seramikte ve renkli cam üretiminde renk vermek ve renksizleştirme için,
Çelik üretiminde katkı maddesi olarak,

kullanılmaktadır (Rayman,2002).

2.1.2. Selenyumun biyolojik önemi ve vücuttaki işlevleri

Biyolojik maddelerde selenyum tayininin önemi hem gerekli hem de toksik element olmasından kaynaklanmaktadır. 1957 yılından beri, bazı memeli türleri için selenyumun gerekli (elzem) eser element olduğu bilinmektedir (Diab,1990; ;Foltz, 1957; Şimşek ve ark.,2004).

Selenyumun eksikliği ile toksik etki seviyeleri arasında dar bir sınır vardır

(Wanger, 1998 ;Pyrzynska, 1997). Selenyumun önemi, glutatyon peroksidaz (GP) enziminin yapısında bulunması ve bu enzimin etkinliği için gerekli bir element olmasından kaynaklanmaktadır. GP, doymamış yağ asitlerinin yükseltgenmesi sonucu oluşan peroksitleri suya dönüştürerek, hücre yapısını bozan ve hücre zarına zarar veren serbest radikalleri yok eder. Bu özelliği ile kuvvetli antioksidan olup, çoklu doymamış yağ asitlerinin yükseltgen etkisiyle parçalanmasını önleyerek, hidroperoksit ve lipoperoksitleri etkisizleştirmektedir (Sun, 2002; Çetin ve ark.,2002; Batariova ve ark.,2005).

Selenyum, toprak, bitki ve hayvanlar için oldukça önemli olan bir eser elementtir. Selenyum, spermatozoanın özel bir proteininin yapısında bulunur ve purin ve pirimidin bazlarına bağlanabildiği için RNA'da işlevi vardır. Selenyum ayrıca, prostaglandin sentezinde, elzem yağ asitleri metabolizmasında rol oynar ve bağışıklık mekanizmasında önemlidir (Çetin. ve ark., 2002).

Selenyumun bir diğer özelliği de toksik ağır metallerin etkisini yok etmesidir. Deniz ürünlerinde cıva ve cıvanın metil esteri selenyumla birlikte bulunur. Her ne kadar mekanizması tam olarak bilinmese de kadmiyum ve cıvanın toksik etkisini önlediği saptanmıştır (Batariova ve ark.,2005; Wanger, 1998, Ursel, 2001).

Yirmi birinci amino asit olarak bilinen selenosistin, enzimlerin işlevlerine sahip bir selenoprotein kompleksidir. Selenyumun bir diğer özelliği, oldukça uçucu olması nedeniyle ısı uygulamalardan etkilenmesidir. Sistin ve sistein amino asitlerinde sülfürün yerini aldığı için proteinin değerini arttıran selenyum, özellikle tahılların ve baklagillerin pişirilmesi ve işlenmesi sırasında kayba uğramaktadır. Selenyum ile zenginleştirilmiş sütler üzerine yapılan bir araştırmada 210 °C'da 25 dakika uygulanan ısı işlemin selenyum içeriğini %1-11 arasında azalttığı görülmüştür (Wanger, 1998, Tinggi, 2003).

Selenyumun E vitamini ile birlikte üstlendiği önemli görevlerden biri de antioksidan etki göstermesidir. Yeterli olmamaları durumunda glutatyon

peroksidaz enziminin de yetersizliği ile serbest radikallerin zararlı etkileri önlenememekte, hücrelerin yapı bütünlüğü bozulmakta ve metabolik işlevlerde eksiklik olmaktadır (Reimann ve Caritat., 1998).

Selenyumun en yaygın kullanımı kanser ve kalp hastalıklardan korunma amaçlıdır (Şimşek.ve ark., 2004; Hussein ve Bruggeman, 1999). Bağışıklık sistemini güçlendirmek ve deri sağlığını arttırmak amacıyla da kullanılabilir (Ursel, 2001; Aydın, 1997). Keshan Hastalığı olarak tanımlanan bir kalp damar hastalığı üzerinde oldukça etkilidir (Sun, 2002 ; Wanger, 1998) . Cinsel güce olan etkisi ve tiroid bezinin az salgı yaptığı durumlarda T₃ hormonu oluşumunda rol oynaması nedeniyle kullanılır (Şimşek, 2004).

2.1.3. Doku ve kanda selenyum dağılımı

Selenyum bağırsaklardan % 60 oranında emilir ve vücutta erkeklerde testiste, her iki cinste dalak, böbrek ve pankreasta bulunur.

Erkeklerin selenyuma kadınlardan daha çok ihtiyaç duydukları düşünülür. Erkeklerde bulunan selenyumun yarısı üreme sisteminde bulunur. Çizelge 2.1’de yetişkin insanlarda doku ve kanda selenyum derişiminin dağılımı verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yetişkin insanlarda doku ve kanda selenyum derişiminin dağılımı (Çetin ve ark. 2002).

	Se derişimi	Aralık
Doku (mg/kg)	0,1	< 0,05 -5
Kan (mg/L)	0,07 – 0,25	0,05 -1

2.1.4. Selenyum kaynakları

Gıda içerisinde bulunan selenyum miktarı, bitkilerin veya hayvanların geliştirildiği toprağın selenyum içeriğine bağlıdır. Avrupa'da toprak selenyum bakımından fakirdir. Selenyum seviyesi en düşük ülkeler İspanya, Yunanistan ve Doğu Avrupa ülkeleridir. Çin ve Rusya'nın bazı bölgelerinde de topraktaki selenyumun seviyesi çok düşüktür. Selenyum eksikliği çoğu kez bu bölgelerde rapor edilir, çünkü bu bölgelerdeki birçok besin yöresel olarak yetiştirilir ve tüketilir. Ünelere göre bazı gıdalarda selenyum içerikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.











Çizelge 2.2. Ünelere göre bazı gıdaların selenyum içerikleri (Çetin ve ark. 2002).

Gıdalar	ABD	İngiltere	Almanya	Yeni Zellanda	Venezuela
Tahıllar (mg/kg)	0,06 -0,66	0,02 -0,53	0,03 -0,88	0,004 -0,09	0,123 -0,51
Sebzeler (mg/kg)	0,005 -0,14	0,01 -0,09	0,04 -0,10	0,001 -0,02	0,002 -2,68
Meyveler (mg/kg)	0,005 -0,06	0,005 -0,01	0,002 -0,03	0,001 -0,003	0,005 -0,06
Kırmızı et (mg/kg)	0,08 -0,50	0,05 -0,14	0,13 -0,28	0,01-0,04	0,17 -0,83
Balık (mg/kg)	0,13 -1,48	0,10 -0,61	0,24 -0,53	0,03 -0,31	0,32 -0,93
Süt ürünleri (mg/kg)	0,01 -0,26	0,01 -0,08	0,01 -0,10	0,003 -0,025	0,11 -0,43

Selenyum, bazı et ve deniz ürünlerinde bulunabilir. Tahıl tüketen hayvanlar veya

selenyum bakımından zengin topraklarda yetişen bitkiler dokularında yüksek seviyede selenyum içerirler (Alaejos, M.S. ve ark. 2000; Sun, H.W., 2002). Çizelge 2.3’de selenyumun bazı önemli gıda kaynakları verilmiştir.

Çizelge 2.3. Selenyumun bazı önemli gıda kaynakları (Welz 1985).

				
Şam fıstığı	Ton balığı bifteği	Karides	Alabalık	Ayçiçek çekirdeği
				
Maun fıındığı	Pirinç	Ceviz	Yumurta	Tavuk

Biyolojik yapılarda, proteinle selenyumun birleşmesinin kolay olması nedeni ile proteince zengin gıdalar genellikle selenyum bakımından da zengin gıdalardır. Selenyum içeriği, gıdalara göre değişkenlik gösterir. Genellikle kırmızı et, balık, deniz ürünleri, sakatatlar (karaciğer, böbrek) selenyum açısından kanatlı etleri, süt ürünleri ve tahıllara göre daha zengin gıdalardır (Schwarz ve Foltz., 1957). Bazı gıdaların selenyum içerikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı gıdaların selenyum içerikleri

Gıdalar	Selenyum içeriği (µg/100 g)	Gıdalar	Selenyum içeriği (µg/100 g)
Balık eti (alabalık)	19,6 – 20,7	Yumurta akı	5,6 – 8,1
Balık eti (deniz, fileto)	50,5 – 52,1	Yumurta sarısı	22,2 – 28,2
Balık eti (ton)	63,7 – 78,9	Peynir	4,5 – 5,5
Böbrek (sığır)	78 – 145	Pastörize süt (inek)	1,4 – 2,2
Et (sığır-çiğ)	6,1 – 10,5	Süt (keçi)	0,75 – 0,95
Karaciğer	5,8 – 15,5	Buğday	3,2 – 3,9
Akciğer (sığır)	3,0 – 3,3	Mısır	0,64 – 0,90
Pişmişet	2,03 – 3,57	Ekmek (buğday)	8,4 – 15,8
Salam	2,4 – 4,2	Pirinç	2,6 – 3,4
Tavuk eti	8,6 – 14,7	Kuru fasulye	14 – 22 9,
Yürek	4,7 – 5,5	Bezelye	4 – 11,0
Tüm yumurta	42,6 – 52,4	Mercimek	5,9 – 11,0
		Soya fasülyesi	2,8 – 5,1

2.1.5. Selenyum Alımı

Alınması gereken günlük selenyum miktarı, diyetteki selenyumun kimyasal yapısı ve faydalanılabilir yapısına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Deney hayvanları üzerinde yapılan araştırmalar, selenyumun selenit ve selenometionin olarak alınması halinde sindirim sisteminde daha fazla (%79–97) emildiğini göstermiştir.

Bitkiler, hayvanlar ve insanlar için gerekli bir element olan selenyumun dört doğal şekli vardır. Bunlar; elementel selenyum, selenür (-2), selenit (+4) ve selenat (+6)'tır. Selenyumun selenit ve selenat yapıları su içerisinde, organik yapıları (selenometionin ve selenosistein) ise hayvansal ürünler ve tahıllarda yaygın olarak bulunur (Schwarz ve Foltz., 1957).

Genel olarak Avrupa Birliği'nde tavsiye edilen alınması gereken selenyum miktarı 55 µg/gün'dür (Welz, 1985).

Farklı yaşlarda bulunan kişilerin günlük selenyum ihtiyaçları Çizelge 2.5'de, ülkelere göre günlük alınması gereken selenyum derişimleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.5. Farklı yaşlarda bulunan kişilerin günlük selenyum ihtiyaçları (Welz, 1985).

Kişi	Alınması gereken miktar
1-6 yaşarası çocuklarda	20 µg/gün
7-10 yaşarası çocuklarda	30 µg/gün
11-14 yaşarası erkeklerde	40 µg/gün
15-18 yaşarası erkeklerde	50 µg/gün
19-51 yaşve üstü arası erkeklerde	70 µg/gün
11-14 yaşarası kadınlarda	45 µg/gün
15-18 yaşarası kadınlarda	50 µg/gün
19-51 yaşve üstü arası kadınlarda	55 µg/gün

Çizelge 2.6. Ülkelere göre günlük alınması gereken selenyum derişimleri (Ursel, 2001).

Ülkeler	Selenyum (µg/gün)	Ülkeler	Selenyum (µg/gün)
Türkiye	55-70	Polonya	11-24
İngiltere	29-39	Slovakya	38
Belçika	28-61	Yunanistan	110
Fransa	29-43	Macaristan	41-90
Almanya	35	Kanada	98-224
Hollanda	67	Meksika	61-73
Danimarka	38-47	Venezüella	200-350
İsveç	38	Japonya	104-127
İsviçre	70	Çin	240-6990* 2-36**

* Selenyumun düşük olduğu bölgelerde, ** Selenyumun yüksek olduğu bölgelerde

2.1.6. Selenyum eksikliği ve buna bağlı hastalıklar

Son yıllarda yapılan araştırmalar, insan vücudunda çok önemli işlevlere sahip ve bazı hastalıkların önlenmesinde etkili olan selenyumun mutlaka yeterince alınması gerektiğini göstermektedir. Selenyum eksikliğine bağlı olarak bireylerde kretenizm yanında algılama ve konuşma bozukluğu, anormal yürüyüş, el becerisinde azalma, denge bozuklukları da görülebilmektedir. Selenyum eksikliğinde görülen diğer önemli hastalıklar epilepsi (Sara) ve Down sendromudur (Welz, 1985).

Çin'de yaygın olarak görülen bir kalp kası hastalığı olan keshan hastalığı, selenyum eksikliği ile ortaya çıkmaktadır. Selenyum eksikliğine bağlı olarak

görülen bir diğer hastalık ta, genellikle 5-13 yaş grubu çocuklarda görülen Kashin-Beck hastalığıdır (Welz, B., 1985, Rayman, M.P., 2000). Selenyum eksikliği belirtileri, tırnaklarda beyazlaşma, deri ve saçlarda renk kaybı, kas ağrıları ve kas zafiyetidir (Haswell, 1991).

Selenyumun; üreme ve sperma hareketliliği için gerekli olduğu, çocuk düşürme riskini azalttığı, kandaki immunoglobulinleri artırarak bağışıklık sistemini kuvvetlendirdiği, çağımızın vebası olarak bilinen AIDS'i, yaşlanmaya bağlı olarak ortaya çıkan kataraktı ve bazı virüslerin (grip) toksisitesini önlediği bildirilmektedir (Haswell, 1991).

Selenyumun ayrıca birçok kanser tipini, kan pıhtılaşmasını, hipertansiyonu, kalp hastalıklarını, romatizmal ağrıları, guatrı, astımı, şeker hastalığını ve eklem kireçlenmelerini önlediği saptanmıştır (Klapec, T. Ve ark. 2004, Rayman, M.P., 2000, Ursel, A., 2001). Son yıllarda yapılan çalışmalarda, deri, akciğer ve prostat kanserleri ile kronik hastalıkların önlenmesinde, mutajenik değişimlere ve yaşlanmalara karşı selenyumun antioksidan özellikleri araştırılmaktadır (Holak, 1969 , Batariova ve ark. 2005).

2.1.7. Selenyumun toksisitesi

Selenyum her ne kadar insan beslenmesinde gerekli kabul edilse de, miligram seviyelerindeki yüksek dozları toksik etkiye sahiptir. ABD'de yapılan bir araştırmada haftada 30 mg'dan fazla selenyum tüketen insanlarda zehirlenme, yorgunluk, nefesin sarımsak kokması, bulantı, kusma, ishal, saç dökülmesi ve tırnaklarda şekil bozukluğu gibi belirtilerin ortaya çıktığı saptanmıştır (Batariova,.ve ark. 2005).

Selenyumun çoğu kimyasal bileşiği toksik değildir. Toksikite, selenyumun kimyasal yapısı ve alınan miktarı yanında yaş, fiziksel yapı gibi diğer faktörler ile de ilişkilidir. Ağız yolu ile doğrudan alınan asidik selenyum (selenöz asit),

sersemlik hissi verir, tansiyonu düşürür, solunumu yavaşlatır ve sonuçta ölüme neden olur. Selenyum sülfid, hayvanlar için kanserojen, dimetil selenit ise insanlar için toksik etkiye sahiptir.

Son zamanlarda selenyum zehirlenmesinin, glutatyon ile selenotrisülfidlerin karşılıklı etkileşmesi sonucu toksik süperoksit ve hidrojen peroksite dönüşmesi ile oluşabileceği belirtilmektedir (Rayman., 2000;Welz., 1985).

2.2. Tavuk Eti ve Yumurtadaki Selenyum

Gelişim için gerekli protein, vitamin, mineral ve yağa sahip olan yumurta, çocuk ve yetişkin beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Yumurta, anne sütünün haricinde insanın ihtiyacı olan tüm besin öğelerini bulunduran tek besindir. Yeni bir yaşamın özü olduğu düşünülecek olursa, besleyici değerinin yüksek olması hiç de şaşırtıcı değildir.

Selenyum hayvanlara selenat ve selenit gibi inorganik bileşikleri halinde ve selenometionin ve selenosistein gibi organik bileşikleri şeklinde verilebilmektedir. Son yıllarda organik yapılarının, özellikle selenyumca zenginleştirilmiş maya yapısındaki organik selenyumun kullanımı yaygınlaşmıştır. Kanatlılar ve yumurta verimi üzerine de organik selenyumun daha olumlu etkileri olduğu gözlenmiştir (Çetin. ve ark. 2002).

Organik selenyumca zenginleştirilmiş yemlerle beslenen sağlıklı tavuklardan selenyum içeren 50 -60 g'lık yumurtalar elde edilir. Normal yemlerle beslenen bir tavuktan elde edilen 55-60 g'lık bir yumurtada bulunan selenyum miktarı 0,013 mg iken, organik selenyumca zenginleştirilmiş yemlerle beslenen tavuklardan elde edilen 55-60 g'lık yumurtada bulunan selenyum miktarı ise 0,026 mg'dır (World Health Organisation (WHO),. 1996,)

Çizelge 2.7'de ülkelere göre kümes hayvanları ve yumurtada selenyum içerikleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Ülkelere göre kümes hayvanları ve yumurtada selenyum içerikleri (Anke.ve ark. 2004).

Ülkeler	İngiltere	ABD	Almanya	Venezuela	Yeni Zellanda
Yumurta (mg/kg)	0,05 -0,20	0,06 -0,20	0,05 -0,20	0,50 -1,50	0,24 -0,98
Kümes hayvanları (mg/kg)	0,05 -0,15	0,01 -0,26	0,05 -0,15	0,10 -0,70	0,05 -0,10

2.3. SelenyumTayin Yöntemleri

Selenyumun nicel tayini aşağıdaki yöntemlerle yapılabilmektedir.

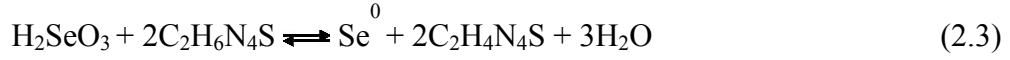
- 1) Gravimetrik
- 2) Titrimetrik
- 3) Elektrokimyasal
- 4) Spektroskopik

2.3.1. Selenyumun gravimetrik tayini

Selenyumun gravimetrik tayinlerinde inorganik indirgen maddeler selenyumun indirgenmesinde kullanılırlar. Bu indirgeyici maddeler başlıca kükürt dioksit, hidrazin, hidroksilamin, sodyum hipofosfit ve kalay (II) klorürdür.

İndirgeyici olarak SO₂ kullanıldığında, derişik HCl (8,8 M) ortamında selenit ve selenat, selenyuma indirgenerek çökmektedir. Selenyum Fe²⁺, Sn²⁺, Cr²⁺ ve V²⁺ gibi reaktiflerle de indirgenerek tayin edilebilmektedir. Aynı zamanda, organik

indirgeyiciler de selenyumun nicel tayininde kullanılmaktadır. 3,5 M HCl ortamında (40 °C) selenit, 1-amidino-2-tiyöüre tarafından elementel selenyuma indirgenerek tayin edilebilmektedir (Tanaka ve ark. 1997)



Selenyum elektrogravimetrik olarak da Cu-Pt elektrot çifti kullanılarak tayin edilebilmektedir. Bu yöntem H_2SeO_3 ve Cu^{2+} 'nin bakır metali tarafından Cu_2Se 'ne indirgenmesine dayanır. Bu bileşiğin tartılmasıyla selenyum tayini yapılabilmekte ve ticari SeO_2 'deki selenyum tayini böyle gerçekleştirilmektedir (Crouch ve ark.,1998)

Gravimetrik yöntem yüksek derişimdeki selenyum tayini için uygundur.

2.3.2. Selenyumun titrimetrik tayini

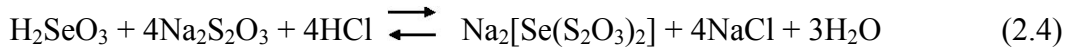
Birçok titrasyon yöntemi indirgenme tepkimesine dayanmaktadır. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Ti^{3+} tuzları selenyum titrasyonunda indirgen olarak kullanılmaktadır (Batariova.ve ark. 2005).

Se(IV)'ün yükseltgenmesi için ise KMnO_4 ve K_2CrO_7 gibi yükseltgenler kullanılmaktadır. Selenyumun yükseltgenme-indirgenme titrasyonu 4 grupta sınıflandırılabilir.

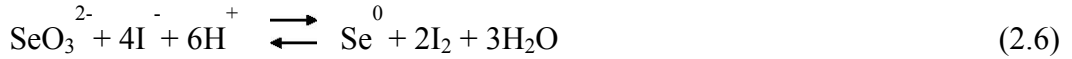
- 1) Se (IV)'ün elementel selenyuma indirgenmesi
- 2) Elementel selenyumun Se (IV)'e yükseltgenmesi
- 3) Se (IV)'ün Se (VI)'ya yükseltgenmesi

4) Se (VI)'nın Se (IV)'e indirgenmesi

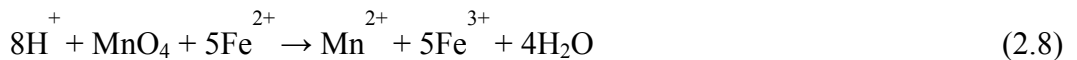
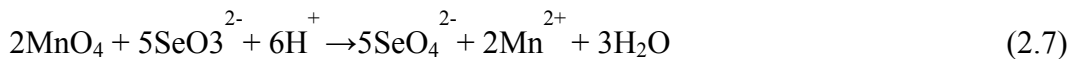
Tüyosülfatla selenyumun titrimetrik tayininde selenoz asit zayıf asidik ortamda indirgenmekte, tiyosülfatın aşırısı iyot ile geri titre edilmektedir (Barabas .ve Cooper ,1956).



Selenyumun iyodometrik tayini selenitin ve selenatın iyodür ile indirgenmesinden sonra açığa çıkan iyodun tiyosülfat ile titre edilmesine dayanır. Se(IV) veya Se(VI) potasyum iyodür tarafından elementel selenyuma indirgenir ve açığa çıkan iyot tüyosülfat ile titre edilir (Barabas. ve Cooper 1956).



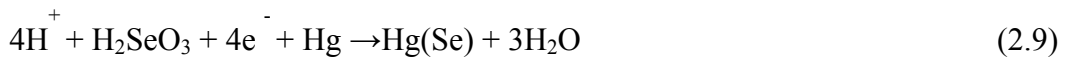
Selenyumun permanganat ile yükseltgenmesiyle yapılan tayinde elementel selenyum veya Se(IV) aşırı KMnO₄ ile muamele edilir ve artan permanganat Fe²⁺ ile geri titre edilir. Ancak burada selenitin yükseltgenme tepkimesi oldukça yavaş olduğundan çözeltinin su banyosunda ısıtılması gerekir. Bu işlem KMnO₄'ın termal bozunması sonucu MnO₂'in çökmesi ile sonuçlanacağından ortama Na₂HPO₄ ilave edilerek çökme önlenir (Barabas. ve Cooper, 1956).



2.3.3. Selenyumun elektrokimyasal tayini

Elektroanalitik çalışmalar analiz edilecek maddenin elektrokimyasal özelliklerinden faydalanılarak yapılır. Bunlardan birincisinde, analiz edilecek türün derişimi ile çözeltideki elektriksel değişkenler arasındaki bağıntıdan yararlanılır. Örneğin, elektroaktif türün derişimi ile akımın, potansiyelin, direncin, elektriksel yükün değişiminden nicel tayinler yapılabilir. İkincisinde, tayin edilecek olan türün titrasyonu sonucunda dönüm noktasındaki elektriksel değişimlerden yararlanılarak tayin yapılabilir. Üçüncüsünde ise uygulanan elektrik akımı, analiz edilecek olan türün elektrot yüzeyinde birikmesini sağlar ve gravimetrik olarak tayin yapılır.

Selenyumun polarografik yöntemlerle tayini için birçok araştırma yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar selenyumun asidik ortamda bazik ortama göre daha duyarlı polarografik dalgalar veya pikler verdiğini göstermektedir. Asidik çözeltilerde Se(IV) iki basamakta indirgenmektedir. Bunlardan birincisi selenitin elementel selenyuma indirgenmesi, ikincisi ise selenyumun selenüre indirgenmesidir (Peintre ve ark., 1972).



Se(IV)'ün H_2SO_4 , HCl veya HClO_4 ortamında damlayan cıva elektrodu üzerindeki indirgenme yarı dalga potansiyelleri, ortamın asitliği arttıkça pozitif potansiyellere kaymakta, başka bir deyişle indirgenme kolaylaşmaktadır.

Selenyumun puls-polarografik tayininin selenosülfat şeklinde yapılmasıyla 5.10^{-8} M'a kadar selenyum tayini mümkün olmuştur. Se(IV)'ün tayini 3,3-diaminobenzidin ile verdiği piazselenol polarografik dalgası kullanılarak da yapılmıştır. Burada, kompleks benzen ile özütlenmiş ve özütte polarografik tayin

yapılmıştır (Alaejos, M.S. ve ark. 2000).

Hasdemir ve Somer, polarografik yöntemle anot çamurunda Se tayini yapmışlardır. Bu amaçla bazı destek elektrolit çözeltileri denenerek anot çamurunda bulunan bazı elementlerin selenyum tayinine girişim etkisinden dolayı dolaylı bir tayin yöntemi önermişlerdir. HClO₄ çözeltisinde (pH=2-3) Cu ve Se'un polarografik dalgaları örtüştüğünden, bu dalganın toplam difüzyon akımı ölçülmüş, Cu tayini amonyak tamponunda (pH=8-9) yapılarak difüzyon akımı toplam difüzyon akımından çıkarılmış ve selenyum dolaylı yoldan tayin edilmiştir (Hasdemir ve Somer, 1990).

Selenyumun voltametrik tekniklerle de bir çok tayini yapılmıştır. Bunlardan en önemlisi çok düşük miktarlarda madde tayinine imkan veren ve durgun elektrot üzerinde maddenin elektrolizlenerek biriktirilip potansiyel taraması ile çözeltiye sıyırılması sırasındaki indirgenme (katodik sıyırma voltametri, CSV) veya yükseltgenme (anodik sıyırma voltametri, ASV) akımlarından yapılan tayinlerdir. Her iki yöntemin de duyarlılığı selenyum için 1 µg/L'den daha düşüktür.

Sıyırma voltametri tekniği ile Se tayininde bazı elementlerin girişim etkilerinden dolayı doğrudan tayin yapılamamaktadır. Özellikle ortamda Cu ve Se birlikte bulunduğu intermetalik bileşik oluşumundan dolayı dolaylı tayin yöntemlerine başvurulmaktadır (Hinsberg. ve ark.,1972).

Aydın ve Somer, çözeltide bakır olduğu halde selenyumun doğrudan tayinini anodik sıyırma voltametri ile grafit-wax cıva filmi elektrodu üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Ortamdaki Cu ve Se'un intermetalik bir bileşik oluşturduğu ve bu intermetalik Cu-Se pikinden selenyum tayininin yapılabileceği gösterilmiştir (Aydın ve Somer.,1989).

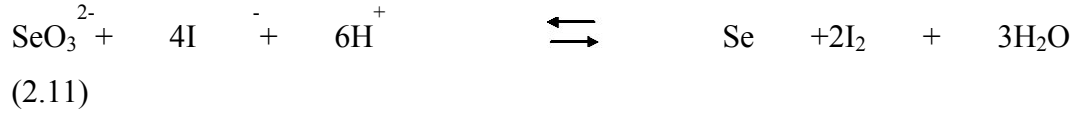
2.3.4. Selenyumun spektroskopik tayini

Selenyumun spektrofotometrik tayininde kullanılan tepkimelerin başlıcaları şunlardır.

- 1 Piazselenol veya o-diaminlerle selenyum bileşiklerinin oluşturulması tepkimesi
- 2 Kükürt içeren organik reaktiflerle selenyum komplekslerinin oluşturulması tepkimesi
- 3 Organik bileşiklerin Se(IV) tarafından diazonyum tuzlarına yükseltgenme tepkimeleri
- 4 Fenil bağlanmış semikarbazidlerin ve tiyokarbazidlerin selenür komplekslerinin oluşumuna dayanan tepkimeler

Selenyumun aromatik diaminlerle verdiği tepkimeler oldukça seçici ve hassastır. Bu tepkime ilk defa 1889 yılında Hinsberg tarafından açıklanmıştır. 3,3'-diaminobenzidin selenoz asitle sarı renkte kararlı bir kompleks oluşturmaktadır. Bu kompleks nötral veya bazik çözeltide toluen veya benzen ile özütlenmektedir. Sulu çözeltide bu kompleks 340 nm ve 420 nm'de absorpsiyon pikleri vermektedir. O-fenilen diamin ile selenyumun verdiği komplekslerin hepsi görünür bölgede absorpsiyon pikleri vermekte ve nicel olarak tayin edilebilmektedirler (Aydın ve Somer,1989).

Selenitin iyodürle tepkimesi sonucu açığa çıkan iyodun kloroform fazına alınıp spektrofotometrik olarak tayini ile dolaylı yoldan selenyum tayini yapılabilmektedir (Muniz-Naveiro ve ark., 2005).



Farklı gıdalardaki selenyumun atomik absorpsiyon ve atomik floresans spektroskopisi ile tayini mümkündür. Mandic ve arkadaşları, balık, tavuk eti, kırmızı et gibi protein bakımından zengin gıdalardaki selenyumunu HG/AAS tekniği ile tayin etmişlerdir. HClO₄, H₂SO₄ ve HNO₃ asit karışımı kullanılarak numuneler açık sistemde çözülmüştür. Deneylerde, indirgeyici çözelti olarak % 3 (m/v) NaBH₄ çözeltisi, taşıyıcı çözelti olarak ta 1,7 M HCl çözeltisi kullanılmıştır ((Sun, 2002).

Naveiro, Gonzalez, Barrera ve arkadaşları, HG/AAS tekniği ile inek sütünde selenyum tayini yapmışlardır. Sütlerin santrifüjlenmesi ile kazein ayrılmış ve mikrodalga fırın çözme yöntemi kullanılarak çözme işlemi yapılmıştır. HGAAS'de deneyler, argon gazının 125 mL/min olduğu akış hızında, 4 M HCl çözeltisi, % 0,2 (m/v) NaBH₄ çözeltisi kullanılarak yapılmıştır (Hussein.ve Bruggeman,, 1999).

Diğer bir çalışmada, Smrkolj ve arkadaşları, Slovakya'da yetiştirilen ve üretilen çeşitli gıdalarda selenyum tayinini HG/AFS tekniği ile yapmışlardır. Numuneler, HNO₃, H₂SO₄ asitleri ve H₂O₂, Mg(NO₃)₂ çözeltileri ile mikrodalga fırın kullanılarak çözülmüştür (Hussein.ve Bruggeman, 1999).

Tezde; eser ve ultra eser düzeyde selenyum belirlenmesi için uygulanılabilirliği olan, basit, ucuz, duyarlı ve seçiciliği yüksek bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Organizma için hem çok gerekli hem de fazla alındığında toksik etki yaratan selenyumun önemi nedeni ile, farklı (organik ve inorganik) türlerin biyoloji ve kimyası sürekli bir ilgi konusudur. Biyolojik sistemlerde selenyumun birçok kimyasal formunun tanısı ve tayını günümüzde hala analitik kimyacılar için büyük bir araştırma konusudur.

Toksikolojik ve fizyolojik önemi olan selenyumun belirlenmesi için, çok yaygın kullanılmakta olan bir yöntem de selenyumun, Se (IV) aromatik diaminlerle (2,3-diaminonaftalen gibi) tepkimeye girdiğinde oluşan piarselenolün spektrofotometrik ölçümüne dayanır. Tüm bu yöntemler mükemmel duyarlık ve seçicilik göstermesine rağmen; yöntemler ön ayırma, ön yükseltgenme gibi zaman alıcı işlem basamaklarını kapsar ve çoğu zaman pH kontrolü gerektirir.

Bu araştırmada duyarlık, seçme sınırı ve seçicilik gibi analitik parametreleri birleşik sistemlere eşdeğer hattadaha iyi olan ucuz ve basit donanımlar gerektiren seçenek katalitik-kinetik spektrofotometrik yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 3

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

İndikatör tepkime: Bu çalışmada selenit Se(IV), tarafından katalizlenen S^{2-} iyonu ve Celestine blue arasındaki indikatör tepkime kinetik olarak araştırılmıştır.

İndikatör tepkime seçiminde dikkate alınan faktörler

1. Tepkime, laboratuvar koşullarında gözlem için uygun bir hızla yürümelidir.
2. Tepkime, her laboratuvarında kolayca bulunabilen bir aygıtla izlenebilmelidir.
3. Tepkime için etkin bir katalizör veya katalizörler olmalıdır.
4. Katalizörü aktive edebilen, inhibe edebilen veya tamamen durduran maddeler belirlenmelidir.
5. Katalizlenmiş tepkimenin mekanizması aydınlatılmalıdır.
6. Katalizörü inhibe edebilen malzemeler hız üzerinde hissedilir derecede etkilere sahiptir.

Bu gerçekten yola çıkarak basit analitik yöntemler geliştirilebilir.

Bu ölçütlere göre, kinetik analiz için uygun araştırma konusu olabilecek tepkime tipleri şunlardır:

- a- İndirgenme- yükseltgenme tepkimeleri
- b- İzotop yer değiştirme tepkimeleri
- c- Katalitik polarografik tepkimeler
- d- Komplekslerin yeniden düzenlenmesini gerektiren tepkimeler
- e- Organik tepkimeler

f- Enzimler varlığında gerçekleşen oldukça özgül tepkimeler Selenit, Se(IV) ile katalizlenen S^{2-} iyonu ve celestine blue arasındaki indirgenme tepkimesi bu özelliklere hemen hemen tümüyle sahiptir, çünkü;

1. S^{2-} iyonu ile Celestine blue arasındaki tepkime selenit yokluğunda oldukça yavaştı, ancak az miktarda Se(IV) tepkimeyi katalizler ve tepkimenin hızını laboratuvar koşullarında gözlem için yeterli bir seviyeye getirir.

2. İndikatör tepkime, TCC-240A sıcaklık kontrollü hücre tutucu ile donatılmış Shimadzu marka UV-Visible 1601PC çift ışın yollu spektrofotometre ile kolayca izlenebilmektedir. $\lambda_{max}= 645 \text{ nm}$ ' de katalizlenmiş ve katalizlenmemiş çözeltilerle gözlenen absorbans tepkimenin izlenmesi için uygundur.

3. Sülfür iyonlarının (HS^- ve S^{2-} olarak) katıldığı bir çok indikatör tepkime selenit Se(IV) iyonu ile katalizlenmektedir, bu nedenle selenitin kinetik katalitik olarak tayını mümkün olmaktadır.

4. S^{2-} iyonu ile Celestine blue arasındaki selenit, Se(IV) ile katalizlenmiş tepkime birçok madde tarafından inhibe veya aktive edilebilir. Bu gerçek sadece selenitin, Se(IV) belirlenmesini değil, aynı zamanda Se(IV) 'ün katalitik etkisini değiştiren bu maddelerin belirlenmesinde de olanak sağlar. Ancak metal iyonlarıyla az çözünür tuzlar veren sülfür iyonundan dolayı, metal iyonları ya katyon değiştirici bir reçineyle ön ayırma gibi uygun bir yolla ortamdan uzaklaştırılmalı ya da EDTA gibi toptan maskeleyici reaktifle komplekse alınıp maskelenmelidir.

3.1.1 Kimyasallar

Tüm deneysel çalışmalar süresince çift damıtık su ve analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır.

UV-Görünür absorbans ölçümünde kullanılan çift ışınım yollu spektrofotometrinin özellikleri

3.1.2 Işınım kaynakları

Moleküler soğurum ölçümleri için çıkış güçleri önemli bir aralıkta keskin değişimler göstermeyen sürekli ışınım kaynaklarına ihtiyaçlarına gereksinim vardır. UV bölgede (160-375 Nm aralığında) hem döteryum hem de hidrojen lambaları çok yararlı sürekli spektrumlar verir. Görünür ve yakın IR bölgesinde (350-2500 nm aralığında) en yaygın kullanılan kaynak tungsten fitilli lambalardır. 250-600 nm aralığında sürekli spektrum veren ve 500 nm civarında şiddetli pik sergileyen ksenon ark lambaları da kullanılmaktadır.

3.1.3 Dalga boyu seçiciler

Ölçüm için spektrumun sınırlı bir kısmını ayıracak, soğurum ölçümünün doğruluğunu artıracak ve seçiciliğini iyileştirecek optik sinyalle derişim arasında doğrusal ilişki sağlayacak şekilde sınırlı, dar ve sürekli frekans/dalga boyu grubu sağlayan filtreler ve monokromatörlerdir. Dalga boyu seçici olarak, görünür bölgede soğurma filtreleri, UV görünür ve IR bölgelerinde ise girişim filtreleri kullanılır. Monokromatör olarak ise daha dar band geçişli yansıtma ağırları ve prizmalar kullanılır.

3.1.4 Örnek kapları

UV bölgede (350 nm nin altında) kuvars ya da eritilmiş silis kaplar kullanılır. Bu materyalin her ikisi de görünür bölgede 3 µm ye kadar IR bölgede de geçirgendir. 350-2500 nm aralığında silikat camları da kullanılabilir.

3.1.5 Işınım dedektörleri

Işınım enerjisini kullanılabilir elektriksel sinyale çeviren dönüştürücü birimlerdir. Bunlar foton dedektörleri ve ısıl dedektörler olmak üzere ikiye ayrılırlar. UV görünür bölgede foto tüpler, foto çoğaltıcılar, fotoseller ve silisyumdiyotlar gibi foton dedektörleri ile piroelektrik hücre gibi ısıl dedektörler kullanılır.

3.1.6 Sinyal işlemciler ve okuyucular

Dedektörden gelen sinyali yükselten elektriksel aygıtlardır; ayrıca sinyali doğru akımdan alternatif akıma çevirebilirler, sinyalin fazı değiştirilebilir ve istenmeyen bileşenlerden süzülebilir.

Bu çalışmada, 190–1100 nm dalga boyu aralığında 2 nm'lik band genişliğine ve $\pm 0,2$ lik dalga boyu doğruluğuna sahip Shimadzu marka UV-1601PC çift ışınım yollu UV görünür spektrofotometri kullanılmıştır.

Absorbans ölçümleri için, sıcaklığı $30 \pm 0,1$ °C de sabit tutmak amacıyla bu aygıt TCC-240A sıcaklık tutucu hücre tutucu aksesuar olarak bağlanmıştır. Aygıt $\pm 0,3$ geçirgenlik fotometrik doğruluğa ve $\pm 0,1$ absorbans tekrarlanırlığına sahiptir; kaçak ışınım 240-340 nm aralığında $0,1 P_0$ dan daha düşüktür. Bu aygıt tüm spektrumun alınmasının gerekmediği nicel analizlere çok uygundur. Ayrıca aygıt, ışınım geometrisindeki değişimler nedeniyle daha iyi doğruluk ve düzeltme sağlama için kaba ve ince zemin düzeltimine sahiptir. Örnek kompartmanında ışınımı sınırlayan isteğe bağlı aksesuar durumunda, her bir absorbans ölçümü öncesi 190-1100 nm dalga boyu aralığında kaba ve ince zemin düzeltimi ardışık olarak yapıldığında daha iyi bir zemin düzeltimi sağlanmaktadır. Tepkime sıcaklığını $\pm 0,1$ °C doğrulukla kontrol etmek için -20 ile 100 °C aralıklı Grand LTD-6G marka bir termostatlı su banyosu kullanılmıştır. Tüm çözeltiler önceden 30 dk optimum $30 \pm 0,1$ °C bir çalışma sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklık deneysel çalışma süresince tepkime hücresinde muhafaza edilmiştir. Optimum

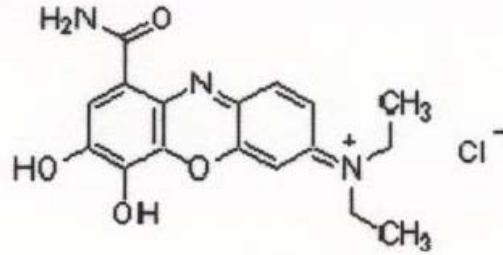
koşulların belirlenmesinde reaktif hacimlerinin ve girişim çalışmalarında anyonik ve katyonik türlerin çalışma çözeltilerinin dağıtılmasında 5-50 µL, 50-500 µL ve 1000 µL' lik standart mikropipetler kullanılmıştır. Tepkime zamanını kaydetmek için ise bir kronometre kullanılmıştır.

3.2 Genel Yöntem

Tepkime hızı başlangıçtan itibaren ilk 0,5-3 dakikalık süre için sabitlenmiş-zaman yöntemi $\lambda=645$ nm'de tepkime karışımının absorbansındaki değişim ölçümleriyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. 10 ml'lik bir balon jöjeye 0,2 µg Se(IV) içeren bir örnek çözeltisinin belli kısmı ilave edilmiştir. Daha sonra 2 ml tampon çözelti ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, 0,15 M, pH=7.0) ve 1.0 ml 6.39×10^{-4} M Celestine blue ilave edilmiştir. Çözelti suyla yaklaşık 8 mL ye seyreltilmiştir. Sonra 1 mL 0,1 M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiş ve çözelti saf suyla çizgiye kadar seyreltilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra ilk 0,5 dk içinde örnek 1,0 cm'lik kuvars küvete aktarılmıştır. Tepkimenin başlamasından sonra geçen ilk 0,5-3 dakikalık süre için absorbans düşüşü ölçülmüştür (ΔA_c). Na_2S damlasının ilavesinden hemen sonra zaman ölçülmüştür. Daha büyük miktarlarda Se (IV) için, (0,02-0,2 µg/mL), aynı yöntemle $5,52 \times 10^{-5}$ Celestine Blue ve 0,007 M $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Katalizlenmiş tepkime için absorbans değerlerini (ΔA_c) elde etmek için Se (IV) yokluğunda boş örnek hazırlanmıştır. Net tepkime hızı, bu sabitlenmiş zamanda absorbans değişimindeki farktan hesaplanmıştır. $(\Delta(\Delta A)) = \Delta A_c \cdot \Delta A_0$. Tüm çözeltiler absorban ölçümleri öncesi 30 dakika süreyle termostatlı su banyosunda $30 \pm 0,1$ °C' de ön ısıtmaya alınmıştır.

3.3 Deneysel Bulgular

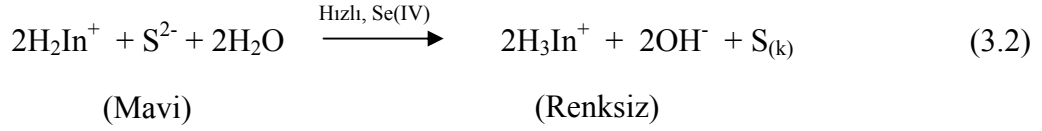
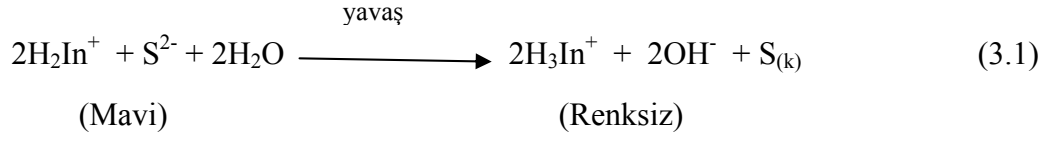
Spektrofotometrik izleme için, indikatör maddenin absorpsiyon maksimumu ve molar soğurum katsayısı bilinmelidir. Bu hem nitel (absorpsiyon spektrumu) hem de nicel (bir kalibrasyon fonksiyonunu saptamak için soğurum katsayısı) analiz olanağı sağlar. Görünür bölgede spektrometri renkli, çözünür madde ve elektromanyetik ışınım arasındaki belirli etkileşime dayanır. Çok küçük derişimlerdeki renkli, çözünür maddelerin belirlenmesi için, çok büyük molar soğurum katsayıları (ϵ_{\max}) gereklidir. Molar soğurum katsayısının indisi, ϵ_{\max} ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) maksimum absorpsiyon dalga boyunu (λ_{\max}) gösterir. Bir oksazin türevi boyar madde olan Celestine Blue aşağıdaki yapısal formüle sahiptir



Celestine Blue ($\text{H}_2\text{In}^+\text{Cl}^-$ olarak)

F.A= 362,5 g/mol ve λ_{\max} =645 nm

Çok sayıda π elektronları nedeniyle boyar madde görünür bölgede bir absorpsiyon maksimumu göstermektedir. Çok büyük soğurum katsayısı nedeniyle (1×10^{-6} - 1×10^{-4} M derişim aralığında $\epsilon_{\max} = 9336,82 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) çok küçük derişimleri bile gözlenebilir. Celestine Blue, sülfür (S^{2-}) iyonuyla oda sıcaklığında çok yavaş bir hızda indirgenmektedir. Bir katalizör olarak eser miktarlarda Se(IV) varlığında tepkime çok daha hızlıdır. S^{2-} iyonu ve Celestine blue arasındaki katalizli ve katalizsiz tepkimeler aşağıdaki gibidir:



Selenyumun hızlandırıcı etkisi selenyum iyonu (Se(IV)) varlığında tepkimenin sülfür iyonlarından çok daha hızlı tepkimeye giren selenosülfür iyonları ($[\text{SeS}]^{2-}$) üzerinden yürümesiyle açıklanmaktadır. Katalitik indirgenme tepkimesi sonrası tekrar açığa çıkan selenyum, sülfür iyonu ile yeniden tepkimeye girer. Tepkime hızı, Celestine Blue'nun maksimum soğurma bandında $\lambda_{\text{max}}=645 \text{ nm}$ 'de absorbansdaki zamana bağlı azalmayı (Celestine Blue'nun derişimindeki azalmayı) ölçmek suretiyle spektrofotometrik olarak izlenmiştir. Katalizlenmiş tepkime için hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta A_0 = k_0[\text{CB}]^a[\text{S}^{2-}]^b \quad (3.3)$$

Seçilen koşullar altında, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler eş anlı olarak meydana gelmektedir. Toplam tepkime için hız eşitliği ise

$$\Delta A_c = k_0[\text{CB}]^a[\text{S}^{2-}]^b + k_c[\text{CB}]^{a'}[\text{S}^{2-}]^{b'}[\text{Se(IV)}] \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir.

Burada k_0 ve k_c sırasıyla katalizlenmemiş ve katalizlenmiş tepkimeler için hız sabitleridir. A , b , a' , b' , üssel terimleri ise sırasıyla katalizör yokluğunda ve varlığında S^{2-} iyonu ve Celestine Blue reaktanlarının tepkime dereceleri. S^{2-} iyonunun ve Celestine Blue'nun derişimleri selenyumdan, Se(IV)'e göre pseudo

birinci-dereceden olduğu kabul edilmektedir. Eşitlik (4)'ün integralinin alınması ve Lambert-Beer yasasıyla birleştirilmesiyle, aşağıdaki ifade elde edilmiştir.

$$\Delta (\Delta A) = \Delta A_C - \Delta A_0 = k_C'[\text{Se(IV)}]t \quad (3.5)$$

burada t tepkime zamanıdır.

3.3.1 Reaktifler

Deneyle süresince çift destile su ve analitik reaktif saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. $6,39 \times 10^{-4}$ M Celestine Blue çözeltisi 0,025 g indikatör boyayı suda çözmek ve 100 mL'lik bir balon jodede seyreltmekle hazırlanmıştır. Standart sodyum selenit çözeltisi (500 mgL^{-1}) 0,5102 g kuru Na_2SeO_3 ü (Sigma) suda çözmek ve 1 L ye saf suyla seyreltmekle hazırlanmıştır. Çalışma çözeltileri stok çözeltiyi uygun oranlarda saf suyla ardışık seyreltmekle hazırlanmıştır. Stok sodyum sülfür çözeltisi (0,100 M) 2,402 g katı $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) suda çözmek ve 100mL'lik bir balon jodede saf suyla seyreltmekle hazırlanmıştır. Bu çözelti günlük hazırlanmalı ve gerektiğinde iyodimetrik olarak standartlaştırılmalıdır. Çalışma çözeltileri yine stok çözeltiyi uygun oranlarda suyla ardışık seyreltmekle hazırlanmıştır. Tampon çözelti (0.15 M, pH=7.0) 100 ml'lik bir balon jodede katı $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) fosfat tuzlarını uygun miktarlarda alıp suda çözmek ve 100 ml 'ye saf suyla tamamlamakla hazırlanmıştır. 1.0 M KNO_3 çözeltisi 100 ml'lik bir balon jodede uygun miktarda katı KNO_3 ü (Merck) çözmek ve saf suyla seyreltmekle hazırlanmıştır. Tüm cam malzemeler önce deterjan çözeltisiyle yıkanmış ve musluk suyuyla durulanmış; daha sonra ise seyreltik HNO_3 (%2 (v/v)) çözeltisine sokulmuş ve saf suyla durulanıp kurutulmuştur.

3.3.1.2 Enstrümantasyon

Bu çalışmada, absorbans ölçümleri için 1.0 cm'lik kuvars hücre ile donatılmış Shimadzu model UV-Visible 1601PC spektrofotometre 190–1100 nm dalga boyu aralığında $\pm 0,2$ nm dalga boyu doğruluğu ve 2 nm band genişliğine sahiptir. Absorbans ölçümleri için bu ağıta TCC-140A marka sıcaklık kontrollü hücre tutucu bağlanmıştır. Tepkime ortamının sıcaklığını $\pm 0,1$ °C doğrulukla kontrol etmek için Grant LTG-6g model bir termostatlı su banyosu (-20 ve 100 °C aralığında çalışan) kullanılmıştır. Tepkime zamanını kaydetmek için de bir kronometre kullanılmıştır.

3.3.2 Tepkime Hızına Değişkenlerin Etkisi

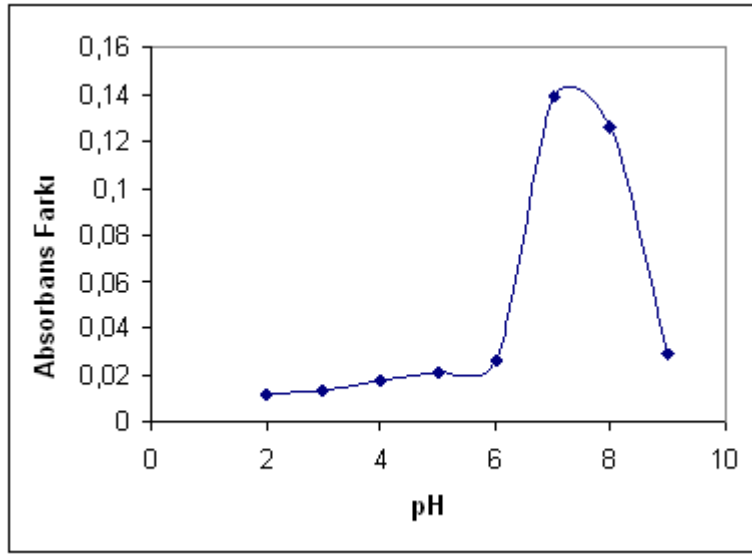
İdeal olarak, kinetik ölçümler için, analit (burada katalizör) hariç, her bir bileşenin optimum derişimi en küçük bağıl standart sapma verecek biçimde ve o türe göre sıfıncı dereceden olmalıdır. Derişimdeki küçük dalgalanmaların başlangıç hızı üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığı koşullar istenir. Bu koşullar aynı zamanda başlangıç hızı analite göre birinci dereceden ($\Delta(\Delta A) = k_C [Se(IV)]$) olacak biçimde seçilmelidir. Kinetik optimizasyon verileri en az üç kez tekrarlanmıştır.

Katalitik tepkime hızına pH, tepken derişimi/derişimleri, tepkime zamanı, sıcaklık, iyonik şiddetin etkisi, 0.1 $\mu\text{g/mL}$ Se(IV) katalizör derişimi için incelenmiştir. Optimum tepken (S^{2-} ve indikatör/ CB^+) ve inert tuz derişimlerinin belirlenmesi için tepkime hızı- derişim grafiklerinde literatürdeki geleneğe uygun olarak katılan tepken veya inert tuzun hacmi dikkate alınmıştır.

Duyarlık ($\Delta(\Delta A)$) ve kısa analiz süresini bağdaştırmak için katalitik selenyum tayininde tepkimenin başladığı andan itibaren ilk $t=4$ dakikalık süre için sabitlenmiş zaman yöntemi seçilmiştir. İlk $t=0.5-4$ dakikalık süre için sabit sülfür derişiminde indikatör maddenin, $[CB^+]$ artan derişimleri için absorbansın zamanla

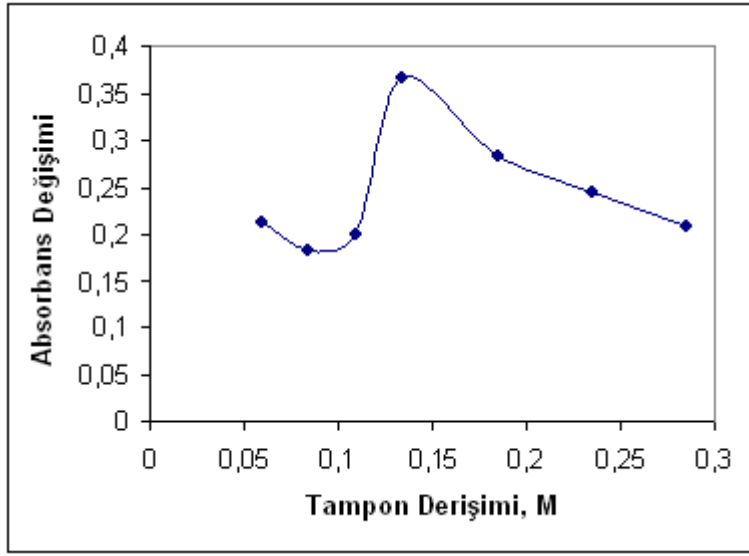
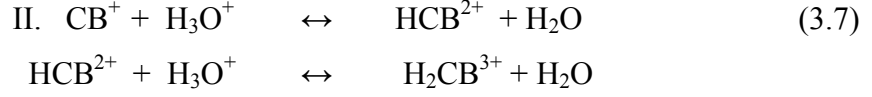
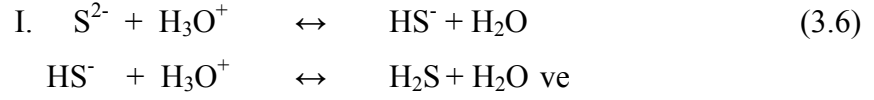
doğrusal değiştiği, alınan sinyallerin $[CB^+]$ ' ye göre lineer regresyonu doğrulanmıştır.

3.3.2.1 pH Etkisi



Şekil 3.1 Analitik sinyale pH etkisi

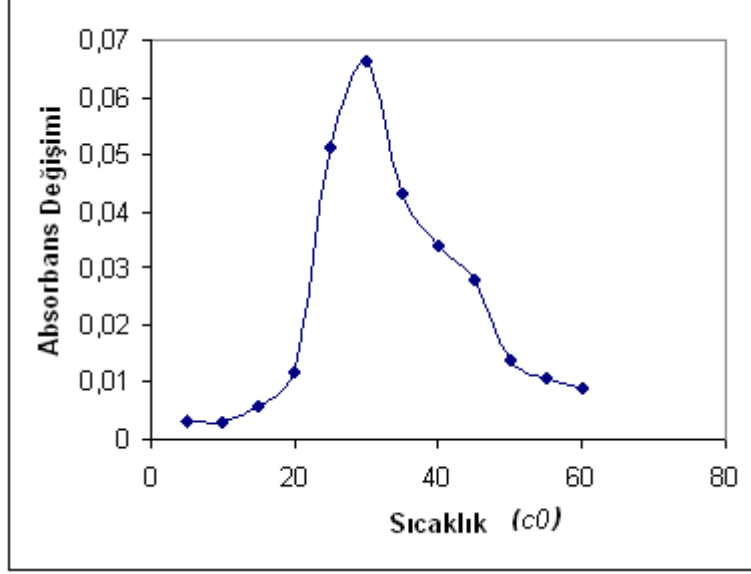
Katalizlenmemiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına pH etkisi $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de diğer değişkenleri sabit tutmak suretiyle (10 ml'lik son hacim göz önüne alınarak $[CB^+]=6.39.10^{-5}\text{ M}$, $[S^{2-}]=0.01\text{ M}$ ve $0.1\text{ }\mu\text{g/mL Se(IV)}$) pH 2.0 ile 9.0 arasında değiştirilerek incelenmiştir. Kinetik katalitik Se(IV) belirlenmesi için pH=7.0 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tamponu) optimum pH olarak seçilmiştir. Ayrıca 0.020-0.30 M fosfat tampon derişim aralığında, tampon derişiminin analitik sinyale etkisi de araştırılmış ve maksimum sinyal veren derişim olarak 0.15 bulunmuştur. Düşük pH'larda duyarlılığın düşük olmasının nedeni, hem S^{2-} iyonunun hem de iki ayrı dietilamin fonksiyonel grubu içeren bazik karakterdeki boyar maddenin protonlanma dengelerine bağlanabilir.



Şekil 3.2 Analitik sinyale tampon derişiminin etkisi

Yüksek pH' larda duyarlılığın düşük olmasının nedeni ise CB^+ nin nötrale yakın pH çözeltisinde S^{2-} iyonu ile indirgenmesi ve katalitik tepkimeye göre katalizlenmemiş tepkimenin duyarlılığı azaltacak yönde daha baskın gerçekleşmesidir. Bu yüzden, katalitik Se(IV) belirlenmesi için $\text{pH}=7.0$ (NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 tamponu) optimum pH olarak seçilmiştir.

3.3.2.2 Sıcaklığın Etkisi



Şekil.3.3 Optimum koşullar altında tepkime hızına sıcaklığın etkisi

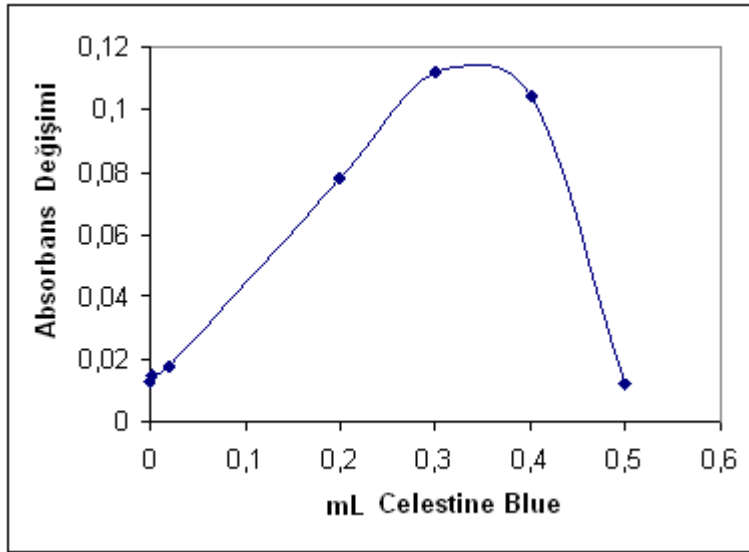
Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sıcaklığın etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (10 mL' lik hacim itibariyle $[CB^+]=6.39.10^{-5}$ M , $[S^{2-}]=0.01$ M ve $0.1 \mu\text{g/mL}$ Se(IV) ve 2 mL 0.15 M pH=7.0 (NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 tamponu)) ve sıcaklık 5 ile 60 °C arasında 5 °C 'lik aralıklarla değiştirilerek incelenmiştir. Sıcaklık ile duyarlık, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler arasındaki ilişki Şekil 3.3 de gösterilmiştir. Optimum sıcaklık olarak maksimum duyarlık veren sıcaklık (30 °C) seçilmiştir. Bu sıcaklığa kadar hem katalizlenmiş hem de katalizlenmemiş tepkimenin hızı oransal olarak artmaktadır. Bu sıcaklıktan sonraki aralıkta ise katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızlarında anormal bir değişim gözlenmiştir. Bu tepkime hızlarındaki dalgalanma nedeniyle duyarlıkta küçük bir azalan-artan eğilim (Se(IV) belirlenmesini bozacak yönde) gerçekleşmiştir.

35 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda, tepkime hızı o kadar hızlıdır ki ilk 0.5-4 dakikalık süre için absorbanın ölçümü öncesi, her iki tepkime de sonlanabilmekte ve absorban değişiminde (ΔA) önemli bir artma azalma gözlenmemektedir.

40 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda katalizlenmiş tepkimenin hızı kısmen artarken, katalizlenmiş tepkimenin hızı aynı oranda azalmıştır. Bu sıcaklık aralığında seleniyumu, Se(IV) doğru bir biçimde kinetik- katalitik olarak belirlemek için sinyal/duyarlık çok küçüktür. Bu çalışma için 30 °C' lik sıcaklık hem maksimum duyarlık vermesi hem de uygulama kolaylığından dolayı optimum sıcaklık olarak değişir.

3.3.2.3 İndikatör Derişiminin Etkisi; Çalışma Aralığı

İndikatör derişiminin etkisi, diğer değişkenler sabit tutulup (30°C, 0.15 M pH=7.0 fosfat tamponu, $[S^{2-}] = 0.005$ M, Se(IV)=0.1µg/mL) indikatör derişimi değiştirilerek (0.2-2,0 mL %0.025(w/v)) CB⁺ katılarak; (1.38×10^{-5} - 1.38×10^{-4} M derişim aralığına karşılık gelmektedir) incelenmiştir.

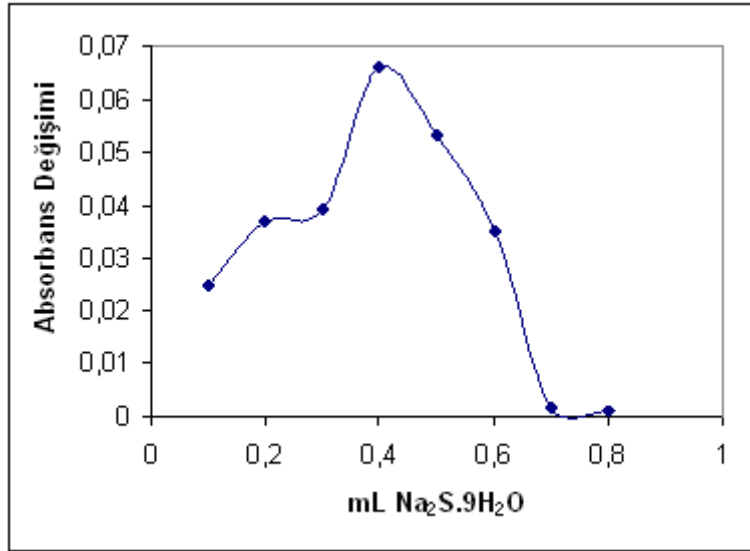


Şekil 3.4 Analitik sinyale Celestine Blue derişiminin etkisi

Boyanın molar soğurganlığı yüksek olduğundan lineer çalışma aralığı dardır. Maksimum duyarlık veren indikatör derişimi olarak 6.39×10^{-5} M $[CB^+]$ (1 mL % 0.025(w/v) CB^+) optimum derişim olarak dikkate alınmıştır. Optimum CB^+ derişimi yüksek duyarlık ve daha geniş bir dinamik lineer kalibrasyon eğrisi elde edebilecek biçimde seçilmiştir.

3.3.2.4 Analitik Duyarlığa Sülfür İyonu Derişiminin Etkisi

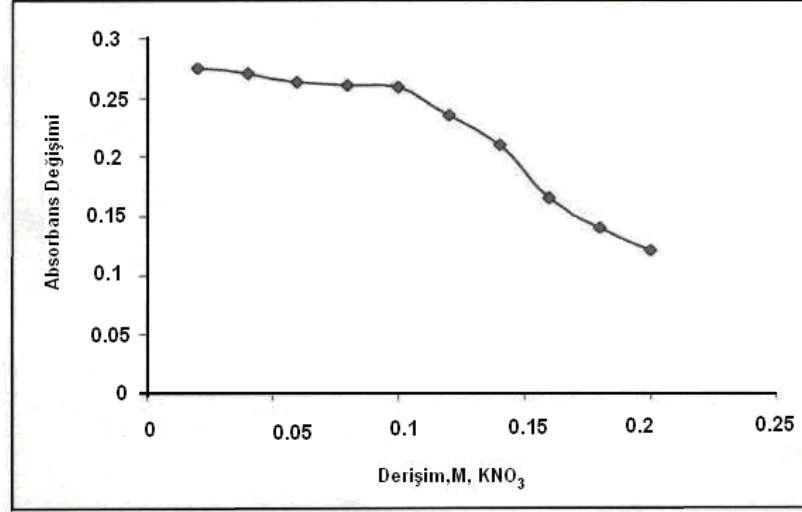
Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına sülfür ($[S^{2-}]$) derişiminin etkisi diğer değişkenleri sabit tutmak suretiyle (10 mL' lik final hacim, 30^0C sıcaklık, $[CB^+]=6.39 \times 10^{-5}$ M 0.15 M pH=7.0 fosfat tamponu, Se(IV)=0.1 $\mu g/mL$) $2.10^{-3} - 2.10^{-2}$ M derişim aralığında tutulmuştur. Deneysel verilerden maksimum duyarlık verecek biçimde 1.10^{-2} M' lık sülfür derişimi optimum $[S^{2-}]$ derişimi olarak dikkate alınmıştır.



Şekil.3.5 Analitik sinyale sülfür derişiminin etkisi

3.3.2.5 İyonik Şiddetin Etkisi

Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızına iyonik şiddet etkisi, optimum koşullar altında ((10 mL' lik final hacim, 30⁰C sıcaklık, [S²⁻]=0.01 M, [CB⁺]=6.39 x10⁻⁵ M, pH=7.0 fosfat tamponu, Se(IV)=0.1 µg/mL) 0.2-2.4 mL hacimleri arasında 3.0 M KNO₃ eklemek suretiyle incelenmiştir. Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkime hızları ile ortamın iyonik şiddeti arasındaki ilişki şekil 3.6 da gösterilmektedir. Sonuçlar 0,4 M KNO₃ derişimine kadar katalizlenmiş tepkime hızının artan iyonik kuvvetle yavaşça arttığını göstermektedir. Daha yüksek tuz derişimlerinde ise net tepkime hızının önemli oranda azaldığı görülmektedir. Bu durum, daha yüksek (>0,4 M) inert tuz derişimlerinde katalizlenmemiş tepkime hızının oransal olarak artmasından ileri gelir.



Şekil.3.6 Optimum koşullar altında tepkime hızına ortamın iyonik şiddetinin etkisi

3.3.2.6 Kalibrasyon Grafiği ve Seçme Sınırı

Kalibrasyon grafiği seçilen optimum çalışma koşulları altında elde edilmiş ve $\lambda_{\max}=645$ nm'de sabitlenmiş-zaman yöntemi indikatör tepkimenin başlamasından sonra ilk $t=0.5-3$ dakikalık zaman aralığında absorbanstaki değişime uygulanmıştır. Ölçümler, duyarlılık, tepkime zamanı ve en iyi regresyonu sağlayacak biçimde tepkimenin başlamasından sonra ilk 3 dakikalık süre için yapılmıştır. Seçilen optimum koşullar altında ($[CB^+]= 6,39 \cdot 10^{-5}$ M, $[S^{2-}]=0,01$ M reaktif derişimleriyle), 2-20 ng/mL Se(IV) derişim aralığında aşağdaki regresyon eşitliği elde edilmiştir

$$\Delta(\Delta A) = 0,012 + 5,35 C_{Se(IV)}$$

$$(N=5 \text{ ölçüm sayısı, } r^2=0,9954)$$

20-200 ng/mL Se(IV) derişim aralığında ise $[CB^+]= 5,52 \cdot 10^{-5}$ M ve $[S^{2-}]= 0.007$ M reaktif derişimiyle aşağdaki regresyon eşitliği elde edilmiştir:

$$\Delta(\Delta A) = 0,0132 + 0,544 C_{Se(IV)}$$

$$(N=5 \text{ ölçüm sayısı, } r^2= 0,9968)$$

Burada $\Delta(\Delta A)$ ise net tepkime hızı veya katalitik tepkimenin absorbansındaki değişim, $C_{Se(IV)}$ ise katalizör olarak kullanılan analitin (Se(IV)) $\mu\text{g/mL}$ olarak derişimidir. Geliştirilen katalitik yöntemin deneysel ve teorik seçme sınırları sırasıyla 0.21 ng Se(IV)/mL olarak bulunmuştur. 4, 16, 40 ve 160 ngSe(IV)/mL'lik standart selenyum derişimlerinin 5 tekrarlanır belirlenmesi için bağlı standart sapması sırasıyla % 2.3, % 1.6, %1.5 ve % 0.3'dir.

Çizelge 3.1. Katalitik etkiye dayanan kinetik yöntemin doğruluğu ve kesinliği

<i>Eklenen Se(IV)</i>	<i>Bulunan Se(IV)</i>	<i>% BSS</i>	<i>% Bağıl Hata</i>
(ng/mL)	(ng/mL)	(N=5)	(N=5)
4	4,0	22,3	3,7
16	16,4	1,6	2,7
40	40,2	1,5	0,6
160	160,2	0,3	0,2

3.3.2.7 Girişim Çalışması

Optimum koşullar altında 0.16 µg/mL Se(IV)' ün bu yöntemle belirlenmesine olası girişim etkileri için 30 kadar anyonik ve katyonik tür incelenmiştir. Katalitik tepkimenin analitik uygulaması için, sabitlenmiş- zaman yöntemi kullanılmıştır. 0.16 µg/mL Se(IV)' ün optimum koşullarda verdiği sinyalde ± %5' lik bağıl hataya neden olan anyonik ve katyonik tür derişimi kabul edilebilir hoşgörü sınırı olarak değerlendirilmiştir. Yabancı türlerin etkisi öncelikle olası girişimci yabancı türün 1000 µg/mL Kⁿ⁺ veya Aⁿ⁺ ' lik derişimini kullanmak suretiyle araştırılmıştır. Girişim meydana gelmişse, girişim meydana gelmeyinceye kadar (± %' lik bağıl hatayla Se(IV) standardının verdiği sinyal elde edilinceye kadar) girişimci türün derişimi azaltılmıştır. 0.16 µg/mL Se(IV)/mL' ün katalitik yöntemle belirlenmesinde± %5' lik bağıl hata veren her bir girişimci iyonun tolerans miktarları aşağıda Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Girişimci Türlerin Maksimum Hoşgörülebilir (\pm %5' lik bağıl hataya neden olan) Derişimleri (Koşullar 30 °C' de 0.16 $\mu\text{g/mL}$ ' lik Se(IV) derişimi ve optimum reaktif derişimleri ile)

Girişimci Türler [K ⁿ⁺ veya A ⁿ⁻]	Tolerans Sınırı [W _{iyon} /W _{se(IV)}]
EDTA	937,5
NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺	312,5
Cl ⁻ ve Br ⁻	100
CH ₃ COO ⁻ ve F ⁻	90,0
Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Se(IV), I ⁻ ve SCN ⁻	60,0
ClO ₃ ⁻	50,0
Mg ²⁺	30,0
SO ₃ ²⁻	25
Ce(IV) ve Al(III)	12,5
CO ₃ ²⁻ ve Hg(II)	7,5
Zn(II), Cd(II) ve Cr(III)	1,5
BrO ₃ ⁻	1,25
Sn(II) ve CrO ₄ ²⁻	0,5
Fe(III), IO ₃ ⁻ ve IO ₄ ⁻	0,5
Pb(II)	0,1
Cu(II) ve Co(II)	0,1

En ciddi girişimci iyonlar ise Ni(II)>Mn(II)>As(III)>Sb(III) sırasında artmaktadır.

Sonuçlardan, en önemli girişimin metal kasyonlarından, indirgen (SO₃²⁻, Sülfite) ve yükseltgen türlerden (IO₄⁻, IO₃⁻ ve BrO₃⁻ gibi) ileri geldiği görünmektedir.

İndirgen ve yükseltgen türlerin etkisi ya S^{2-} iyonuyla ya da indikatör maddeyle olan tepkimesinden ileri gelir. SO_3^{2-} iyonunun girişim etkisi, indikatör maddeye proton bağlayarak onu HCB^+ 'ye indirgeyerek katalitik tepkimeyi hızlandırması ile açıklanabilir.

IO_4^- , IO_3^- ve BrO_3^- gibi yükseltgen iyonlar ise ya indikatör maddeye oksijen bağlayarak onu CBO^+ 'ya ya da S^{2-} iyonu ile katalizörü (Se(IV)) oksitleyerek katalitik tepkimeyi bozması olasıdır. Metal katyonlarının yüksek derişimlerde S^{2-} iyonuna olan (az çözünür tuzlar oluşturmak üzere) reaktivitesinden dolayı ölçümü bozacak yönde katalitik tepkimede çökeltme olmaktadır. Düşük derişimlerde ise indikatör tepkimenin sülfür ile indirgenmesini hızlandırarak katalitik etki yaptığı görülmektedir.

3.3.2.8 Geliştirilen Kinetik Katalitik Yöntemin Analitik Uygulaması

Metal katyonlarının olası girişim etkileri tepkime karışımına maskeleyici reaktif olarak 1 mL %5 (w/v)'lik EDTA ilave etmekle veya Se(IV) istenen girişimci türü içeren bir dizi 10 mL'lik çözeltiyi kuvvetli katyon değiştirici reçineden geçirmekle uzaklaştırılmıştır. Her iki girişim uzaklaştırma yöntemiyle her bir girişimci katyon veya katyon çifti için hoşgörü sınırı önemli oranlarda artırılmıştır. Ayrıca katalitik etkiye dayanan kinetik yöntem etkinliğinin değerlendirilmesi ve analitik uygulanabilirliği için analitik reaktif saflıktaki sodyummetabisülfitteki eser selenyumun belirlenmesine uygulanmıştır. Rapor edilen selenyum miktarı ile geliştirilen yönteile bulunan değerin kantitatif olarak kabul edilebilir doğrulukta olduğu bulunmuştur. Yöntemin doğruluğunu test etmek için ayrıca iki ayrı derişimde bilinen standart Se eklemek suretiyle yüzde gerikazanım değerleri de belirlenmiştir. Her bir standart ekleme sonrası beş tekrarlı ölçüm sonrası yüzde geri kazanım değerlerinin kantitatif olarak kabul edilebilir düzeylerde olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.3 Eser düzeylerde selenyum içeren analitik saflıktaki Na₂S₂O₅ reaktifindeki selenyumun geliştirilen kinetik spektrofotometrik yöntemle belirlenmesi

<i>Etklenen Se(IV)</i>	<i>Bulunan Se(IV)</i>	<i>% BSS</i>	<i>% BH</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
(ng/mL)	(ng/mL)	(N=5 Ölçüm için)		
-	3,2	2,26	5,53	-
4	7,2	1,10	-0,25	99,75
8	11,1	0,53	-1,13	99,88

Sonuç: $X_{d,ort} \pm S = (6.332 \pm 0.143) \mu\text{g Se/g Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Rapor edilen Se- miktar: $6 \mu\text{g Se/g Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Eser miktarlardaki selenyumun belirlenmesi için bir kinetik spektrofotometrik yöntem önerilmektedir. Selenyumun (Se(IV) olarak) $\text{Na}_2\text{S-CB}^+$ arasındaki indikatör tepkimeye katalitik etkisi çok duyarlıdır. Önerilen yöntemi kullanmak suretiyle herhangi bir ön ayırma işlemine gerek kalmadan 0.205 ng/mL kadar düşük düzeylerde selenyumu belirlemek mümkündür

Ön işlemlerden ileri gelen kirlenme ve girişimler, yöntemin etkinliğini ve seçiciliğini zayıflatmaktadır. Yoğun emek, aşırı çözücü ve reaktif kullanımı ve özenli bir çalışma gerektiren HPLC/HG-AAS, ICP-AES VE ICP-MS sistemleri yerine ekonomik, basit, hızlı, duyarlı ve bağıl olarak da seçici bir kinetik yöntem geliştirilmiştir.

Geliştirilen kinetik- katalitik yöntemin duyarlı, tekrarlanır, doğru ve bağıl olarak seçici olduğu bulunmuştur. Selenyum, yaklaşık olarak 0.21 ng Se(IV)/mL' lik bir seçme sınırıyla 2-200 ng Se(IV)/mL' lik derişim aralığında belirlenmiştir. Tepkime hızını etkileyen değişkenler tam olarak araştırılmış ve optimum koşullar saptanmıştır. Yöntem basit, hızlı, tekrarlanır, duyarlı ve bağıl olarak da seçicidir. 4, 16, 40 ve 160 ng Se(IV)/mL' lik derişimler için kinetik-katalitik yöntemin bağıl standart sapmaları 5 tekrarlanır ölçüm için sırasıyla %2.3, %1.6, %1.5 ve %0.3' tür. Bu yöntem, analitik reaktif saflıktaki $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ' deki selenyumun belirlenmesine başarılı biçimde uygulanmıştır. Yöntem aynı zamanda literatürde rapor edilen katalitik etkiye dayanan kinetik yöntemlerle karşılaştırılabilecek yüksek duyarlık da önermektedir.

5. KAYNAKLAR

Adeloju, S.B., Bond, A.M., “Determination of selenium, copper, lead and cadmium in biological materials by differential pulse stripping voltammetry”, *Anal. Chim. Acta.*, 148: 59-69 (1983).

Alaejos, M.S., Romero, F.J.D., Romero, C.D., “Selenium and Cancer: Some Nutritional Aspects”, *Nutrition*, 184: 183-189 (2000).

Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M., “Elements and their Compounds in the Environment”, *WILEY-VCH*, 3:1365-1406 (2004).

Aydın, H., Somer, G., “Anodic stripping voltammetry of selenium in the presence of copper ion”, *Anal. Sci.*, 5: 89-93 (1989).

Aydın, K., “Bir Endemik Guatr Bölgesindeki İlkokul Çocuklarında İyot ve Selenyum Düzeylerinin Tiroid volumu, Tiroid Fonksiyonları, Fizik ve Zeka Gelişimi Üzerine Etkisi”, *Uzmanlık Tezi, Erciyes Üniversitesi Çocuk Sağlığı ve Anabilim Dalı, Kayseri*, 87 (1997).

Barabas S., Cooper W.C., “Volumetric Determination of Selenium”, *Anal Chem*, 28: 129 (1956).

Barceloux, D.G., “Selenium”, *J. Toxicol. Clinical Toxicol.*, 37(2): 145-172 (1999). 40. Alarcon, J.P.D., Alarcon, M.N., Serrana, L.G., Martinez, M.C.L., “Determination of selenium in cereals, legumes and dry fruits from southeastern Spain for calculation of daily dietary intake”, *The Sci. Of the Total Environ.*, 184: 183-189 (1996).

Batariova, A., Cerna, M., Spevackova, V., Cejchanova, M., Benes, B., Smid, J., “Whole blood selenium content in healthy adults in the Czech Republic” *Sci. Total Environ.*, 338: 183-188 (2005).

Cassella, R.J., Sant’Ana, O.D., Rangel, A.T., Carvalho, M.F.B., Santelli, R.E., “Selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum refinery aqueous streams containing volatile organic compounds”, *Microchem. J.*, 71:21-28 (2002).

Cebe, M. “Fizikokimya” Cilt 1, Bölüm IV ve VII, U.Ü. Yayınları, Bursa, 1987

Cebe, M. “Fizikokimya” Cilt 1, Bölüm I, U.Ü. Yayınları, Bursa, 1995).

Conde J.E. and M.Sanz Alaejos, 1997, Selenium Concentrations in Natural and Environmental Waters, *Chem. Rev.*, 97, 1979-2003

Crouch,S.R., Cullen,T.F., Scheeline, A. and Kirkor, E.S. 1998, Kinetic Determinations and Some Other Kinetic Aspects of Analytical Chemistry, *Anal. Chem.*, 70, 53-106

Çetin, M., Deniz, G., Polat, Ü., Yalçın, A., “Broylerlerde İnorganik ve Organik Selenyum İlavesinin Biyokimyasal Kan Parametreleri Üzerine Etkisi”, *UludağUniv. J. Fac. Vet. Med.*, 21: 59-63 (2002).

Diab, N., “Determination of Selenium in Biological Fluids and Tissues in Healthy and Diseased Children by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry”, M. Sc. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 116 (1990).

Ensafi, A.A, Mansour,H.R. Soltanie, M.K. 1997, Highly Sensitive Spectrophotometric Determination of Ultra Trace Amounts of Selenium, *Anal. Lett.*, 30(5), 973-984

Ensafi, A.A. 1997, Photometric Determination of Selenium with Ferrocene , Indian J,Chem., 36A, 105-107.

E.Peintre, C., Nazarenko, I.I., Ermakov, A.N., “Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium”, John&Willey Inc., New York, 135 (1972).

Haswell, S.J., Atomic Absorption Spectrometry, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 310 (1991).

Hasdemir, E., Somer, G., “Polarographic determination of selenium in the presence of copper ion”, Analyst, 115: 297-299 (1990).

Hinsberg, O., Nazarenko, I.I., Ermakov, A.N., “Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium”, John&Willey Inc., New York, 77 (1972).

Holak, W., “Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrometry”, Anal. Chem., 41: 1712 (1969).

Hussein, L., Bruggeman, J., “Selenium analysis of selected Egyptian foods and estimated daily intake among a population group”, Food Chem., 65: 527-532 (1999).

Jonnalagadda S.B. and Gollapali, N.R. 2000, Kinetics of Reduction of Toluidine Blue with Sulfite-Kinetic Salt Effect in Elucidation of Mechanism, J. Chem. Edu., 77, 506-509.

K.B. Yatsimirskii, 1966, Kinetic Methods of Analysis, Oxford: Pergamon Press.

Kınık, Ö., Kavas, G., “Selenyum ve Süt Mamüllerinin İnsan Sağlığındaki Önemi”, Gıda, 27(1): 49-57 (2002).

Klapec, T., Mandic, M.L., Grgic J., Primorac, Lj., Perl, A., Krstanovic, V., "Selenium in selected foods grown or purchased in eastern Croatia", *Food Chem.*, 85: 445-452 (2004).

Lim, T.T., Goh, K.H., "Selenium extractability from a contaminated fine soil fraction: implication on soil cleanup", *Chemosphere*, 58: 91-101 (2005).

Linares, P. M.D.L. de Castro and Valcarcel, M. 1986, Spectrophotometric Determination of Selenium (EV) and Selenium (VI) with Flow Injection, *Analyst*, 111, 1405-1407.

Mottola, H.A. 1975, Catalytic and Differential Reaction Rate Methods, *CRC Critical Review, Anal. Chem.*, 4, 229-245

Muller, H. 1982, Catalytic Methods, *CRC Critical Review, Mal. Chem.*, 13, 313-

Muniz-Naveiro, O., Dominguez-Gonzalez, R., Bermejo-Barrera, A., Cocho, J.A., Fraga J.M., Bermejo-Barrera, P., "Determination of total selenium and selenium distribution in the milk phases in commercial cow's milk by HGAAS", *Anal. and Bioanal. Chem.*, 381(6): 1145-1151 (2005).

Pyrzynska, K. August 1997, Spectrophotometric Determination of Selenium with 1-Naphthylamine-7-sulphonic Acid, *Analytical Sciences*, vol.13, 629-632.

Rayman, M.P., "The argument for increasing selenium intake", *Proc. Nutr. Soc.*, 61: 203-215 (2002).

Rayman, M.P., "The importance of selenium to human health", *Lancet*, 356: 233-241 (2000).

Reilly, C., "Selenium: A new entrant into the functional food arena", *Trends Food Sci. Techn.*, 9: 114-118 (1998).

Reimann, C., Caritat, P., "Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist", Springer Verlag, New York, 397 (1998).

Schwarz, K., Foltz, C.M., "Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration", *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 3292-3293 (1957).

Somer, G., Ekmekçi, G., "Spectrophotometric determination of selenium in the presence of copper and tellurium", *Anal. Sci.*, 13(2): 205-208 (1997).

Sun, H.W., Ha, J., Zhang, D.Q., Yang, L.L., Sun, J.M., "Determination of Trace Selenium in Urine by Derivative Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Sci.*, 18: 603-605 (2002).

Şimşek, A., Sarı F., Artık, N., "Selenyumun insan beslenmesi ve sağlığı açısından önemi", *Anadolu University J. of Science and Technology*, 2: 245251 (2004).

Tanaka, K., Nazarenko, I.I., Ermakov, A.N., "Analytical Chemistry of Selenium and Tellurium", John&Willey Inc., New York, 58 (197

Tinggi, U., "Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: A review", *Toxico. Lett.*, 137: 103-110 (2003).

Ursel, A., "Natural Care -Vitamins & Minerals Handbook. Dorling Kindersley, London 324 (2001).

Wanger, P.D. 1998, Metabolism of Selenium in Humans, *T. J.Trace Elem.Exp. Med.*, 11: 227-240.

Welz, B., "Atomic absorption spectrometry", VCH, Weinheim, 115 (1985).

West, P.W. and Ramakrisna ,T.V. 1968, A Catalytic Method For Determining Traces of Selenium, Anal. Chem., 40(6), 966-969

World Health Organisation (WHO),. 1996, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva.

Zhang, Y., Frankenberger, W.T., "Speciation of selenium in plant water extracts by ion exchange chromatography-hydride generation atomic absorption spectrometry", Sci. Total Environ., 269: 39-47 (2001).

6. ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Sivas' ta doğdu. İlk ve orta öğretimini Erzurum' da tamamladı. 2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu.

2005 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Mehmet Akçay danışmanlığında yüksek lisans eğitimine başladı.