

MODİFİYE SORBENTLER KULLANILARAK ESER ELEMENT ÖNDERİŞTİRİLMESİ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ, FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ, KİMYA BÖLÜMÜ
MELİS KAYA

DANIŞMAN: Prof.Dr. SEMA BAĞDAT

*Katkılarından dolayı Doç. Dr. Feyzullah TOKAY'a teşekkür ederiz.



ESER ELEMENT NEDİR ? ÖNEMİ NELERDİR ?

Bir numune içerisinde çok düşük derişimlerde bulunan ve mevcut yöntemler ile kantitatif analizi çok zor olan (sıvı numunelerde mg/L - µg/ml, katı numunelerde mg/kg - µg/g) elementlere eser element denir.[1]

Vücut için yaşamsal öneme sahip olan elementlerin de gereğinden fazla alınması vücuda toksik etki yaparken, yetersiz alınması durumunda ise eksikliklerinden kaynaklanan birçok hastalık ve gelişim bozukluklarına neden olmaktadır.

Örneğin: Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Cr ve Se canlılar için gerekli bazı elementlerdir. İnsan vücudu için gerekli olan ve olmayan metaller, başta besinler olmak üzere su ve hava gibi diğer yollarla alınmaktadır ve böylece "vücut metal yükü" oluşmaktadır.

Al, Pb, Cd gibi metaller ise toksik etki göstermektedirler. Bu metallere zaman içerisinde maruz kalındığında vücutta birikerek derişimlerini arttırmaktadırlar. [2]

ÖNDERİŞTİRİLME NEDİR ?

Önderiştirme, bir analitin orijinal matriksindeki oranının artırılması ve bu analitin tayini için uygun ve yeni bir matrikse alınmasını belirten genel bir tanımlamadır.

ÖNDERİŞTİRİLME İŞLEMİ NİÇİN GEREKLİDİR ?

Eser elementlerin;

- Derişimlerinin tayin sınırının altında olması
- Fiziksel halinin tayine uygun olmayışı
- Ortamda bulunan diğer bileşenlerin girişim etkileri yaratması sebebi ile tayinlerin yapılmasındaki zorlukları önlemek için önderiştirilme işlemi gerekmektedir.

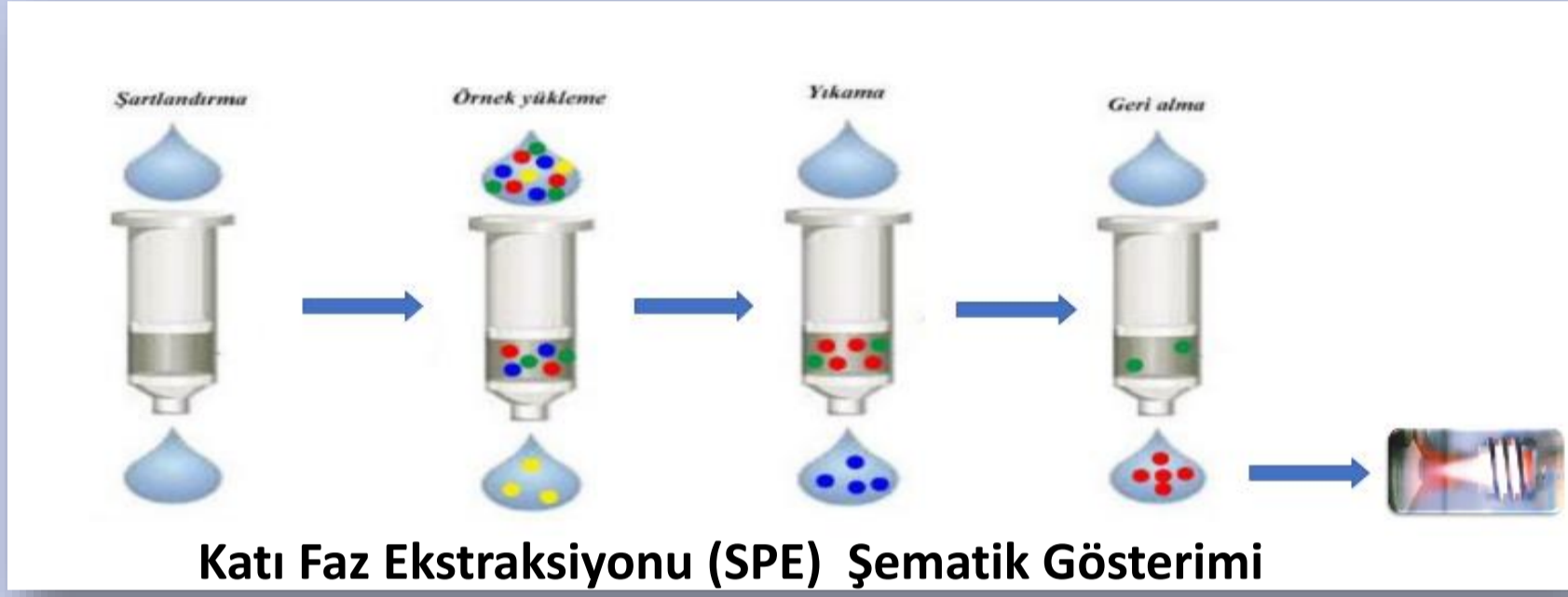
*Önderiştirilme işlemi ile, gözlenebilir sınırının düşmesi, duyarlılığın artması, girişimlerin giderilmesi, yüksek doğrulukta sonuçların elde edilmesi tayin basamağında sağlanan iyileştirmeler arasındadır.

FARKLI MODİFİYE SORBENTLERİN KULLANIMI

KATI FAZ EKSTRAKSİYONU (SPE)

SPE, karmaşık matriksli örneklerden düşük derişimlerde ki analitlerin önderiştirilmesi ve ayrılması için kullanılan önemli yöntemlerden biridir. SPE'de temel prensip, analitin (organik veya inorganik karakterli) çözeltiden en yakınındaki katı fazın aktif kısmına transferidir. SPE'da sulu çözelti fazı ile katı yüzeyi arasında analitin dağılımı söz konusudur ve katı yüzeyine analitin tutunması adsorpsiyon, birlikte çökelme, kompleks oluşumu ve diğer kimyasal reaksiyonlar gibi mekanizmalar sayesinde olur.

Çeşitli Sorbentler : silika jel, selüloz, poliüretan köpük, moleküler baskılanmış polimerler (MIP), iyon baskılanmış polimerler (IIP) kullanılarak SPE yapılabilmektedir.



Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) Şematik Gösterimi

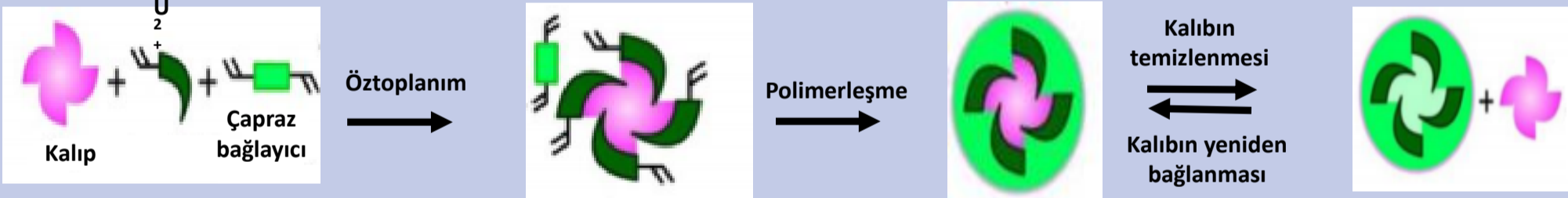
Molekül veya İyon Baskılı Polimer Kullanılarak Önderiştirme:

Bir molekül veya iyonun baskılandığı polimerler kullanılarak, ilgili iyon ya da moleküle spesifik çalışan, seçimli sorbentler son yıllarda sentezlenmektedir. Bu tür çalışmalar özellikle analitik seçimli olduğu ve sorbentin tekrar tekrar kullanıma uygun olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. Öncelikle analite afinite gösteren bir fonksiyonel gruba sahip reaktif ile analit arasında kompleks bir bileşik (baskılanmış molekül, imprint molekül) oluşturulur. Daha sonra bu molekül çapraz bağlayıcı monomerin polimerleşmesi (kopolimerizasyonu) sağlanır. Böylece çapraz bağlı polimer üzerinde fonksiyonel grup tutturulmuş olur. Analitin uzaklaştırılması analitin şekil ve büyüklüğüne bağlı olan bağlanma bölgesini ortaya çıkarır. (şekil 1) böylece boş kalan bu bağlanma bölgesindeki oyuk bölüme sadece analit iyon veya molekülü girebilir.

Analit+fonsiyonel grup içeren organik molekül =imprint molekül

Monomer+imprint molekül = MIP

Ardından polimerleşme olur , böylece çapraz bağlı polimer üzerinde fonksiyonel grup tutturulmuş olur. Analitin uzaklaştırılması analitin şekil ve büyüklüğüne bağlı olan bağlanma bölgesini ortaya çıkarır. (şekil 1)[3]



MIP'de kullanılan analitler: ilaçlar, pestisitler, amino asitler, peptitler, nükleotit bazlar, steroidler, şekerler Burada IIP kullanılarak Uranyum önderiştirilmesi yapılan bir çalışma örnek olarak verilmiştir.[3]

S.No.	Description of the sample	Uranyum (µg/g)		Recovery (%)
		Added	Found	
1.	Soil sample from Station 1	—	6.90	—
		6.00	12.90	1000
2.	Soil sample from Station 2	—	8.00	—
		8.0	16.05	1006
3.	River sediment Karamara River, Trivandrum	—	16.0	—
		16.00	24.00	1000
4.	Marine sediment (Arabian sea, Trivandrum)	—	5.00	—
		5.0	10.00	1000

Silika Jel Kullanılarak Önderiştirme:

Silika jel veya modifiye silika jel kullanımı önderiştirme çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Son yıllarda bu alanda çok sayıda uygulama olduğu göze çarpmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili raporlanan çalışmalar incelendiğinde, %90 oranında silika jelin kullanıldığı görülmektedir. %10'luk grubu ise alümina, aktif karbon ve sentetik polimerler oluşturmaktadır.

Amorf ve gözenekli yapıya sahip silika jel, yeryüzünde en çok bulunan silisyum ve oksijenden oluşan silikanın (SiO₂) hidratlanmış formudur. Silika jel, sıcaklık ve basınç değişikliği gibi durumlarda veya farklı çözücüler içerisinde büzülme ve şişmeye karşı dayanıklı bir yapıya sahip olmasının yanında, düşük maliyeti, rejenerasyonunun kolaylığı, sahip olduğu hidroksil grupları sayesinde fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla modifiye edilebilirliği gibi sebeplerle önderiştirme çalışmalarında tercih edilmektedir.

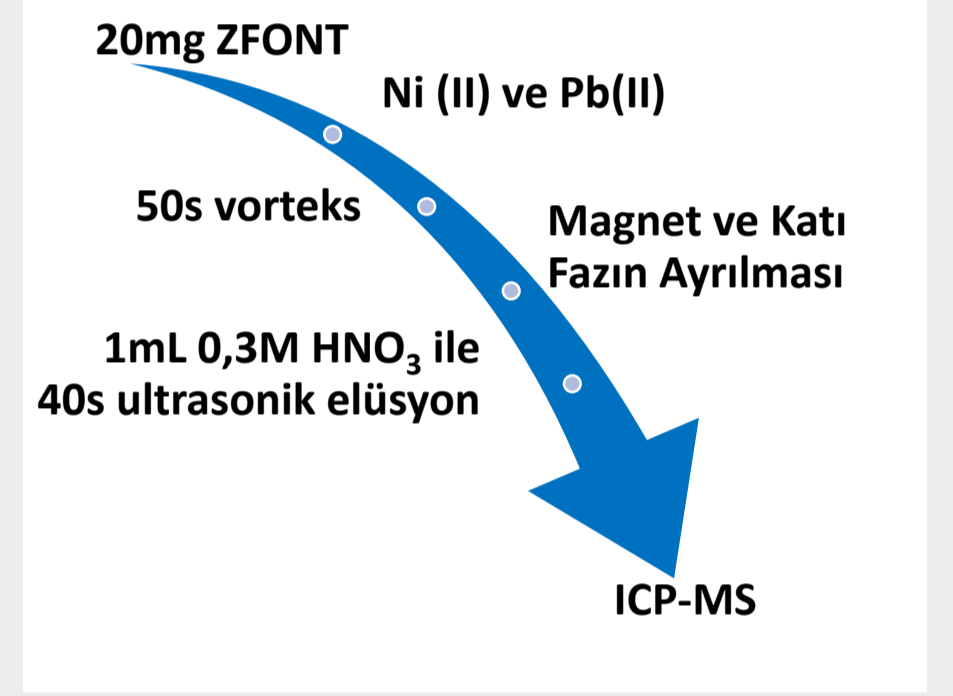
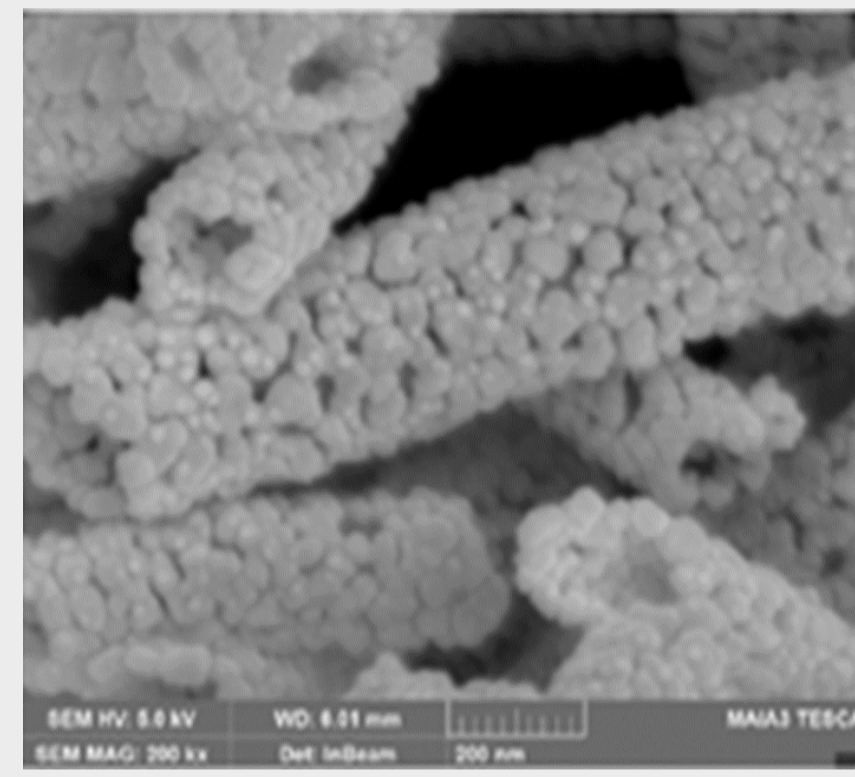
Modifikasyon için kullanılan reaktif	Analit Örnek	Tayin tekniği / LOQ	Referans
N, N'-bis(salisiliden) fenilen-1,3-diamin	Cd(II), Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) / doğal su örnekleri	FAAS / 3- 5 ng L ⁻¹	[4]
2,2'-[1,6-heksandil bis (nitroetiliden)]bis-1-naftol (HDN)	Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Ni(II) / çevresel örnekler	ICP-OES	[5]
N,N'-bis-(α-metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiamin (SBTD)	Cr(III) , Cr(VI) / Deniz ve nehir suyu	GF-AAS / 0,024µg L ⁻¹	[6]
1,5-bis (2 piridil)-3-sulfonil metilen tiyokarbonhidrazid	Hg türlemesi / Deniz ürünleri	FI-CV-AAS / 10 ng L ⁻¹	[7]

Silika jelin yüzeyinde silanol gruplarının görünümü

Modifiye Silika Jel kullanılarak yapılan önderiştirme çalışmalarına bazı örnekler

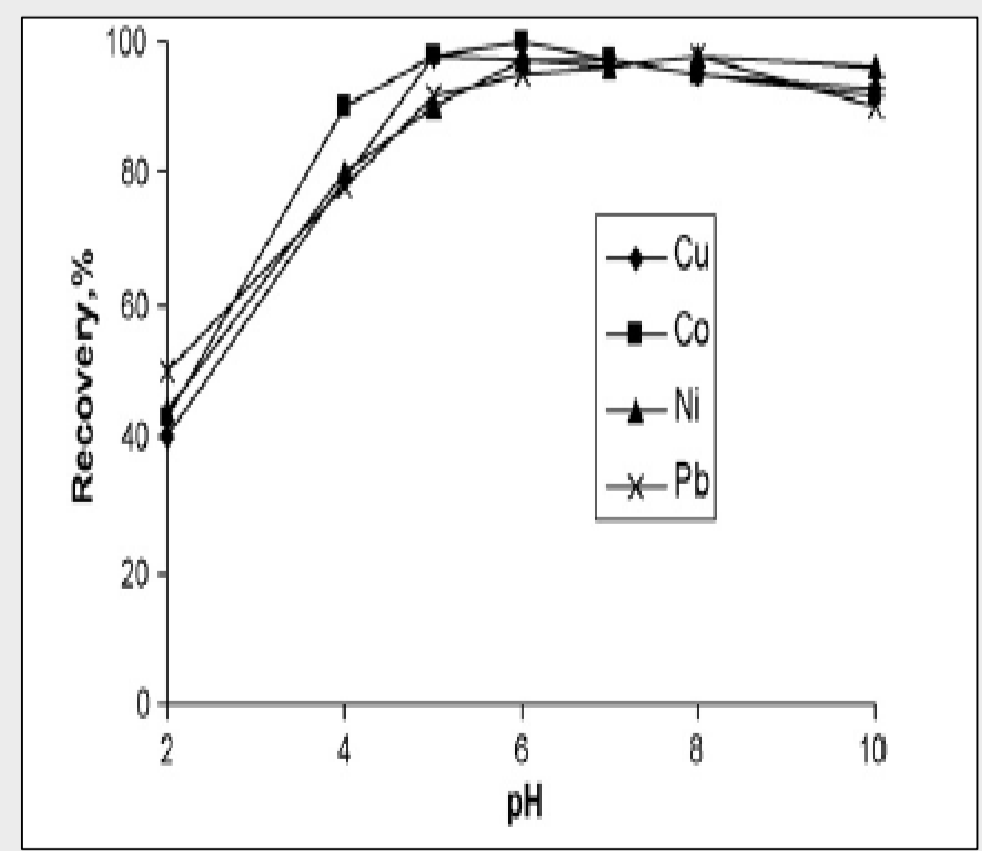
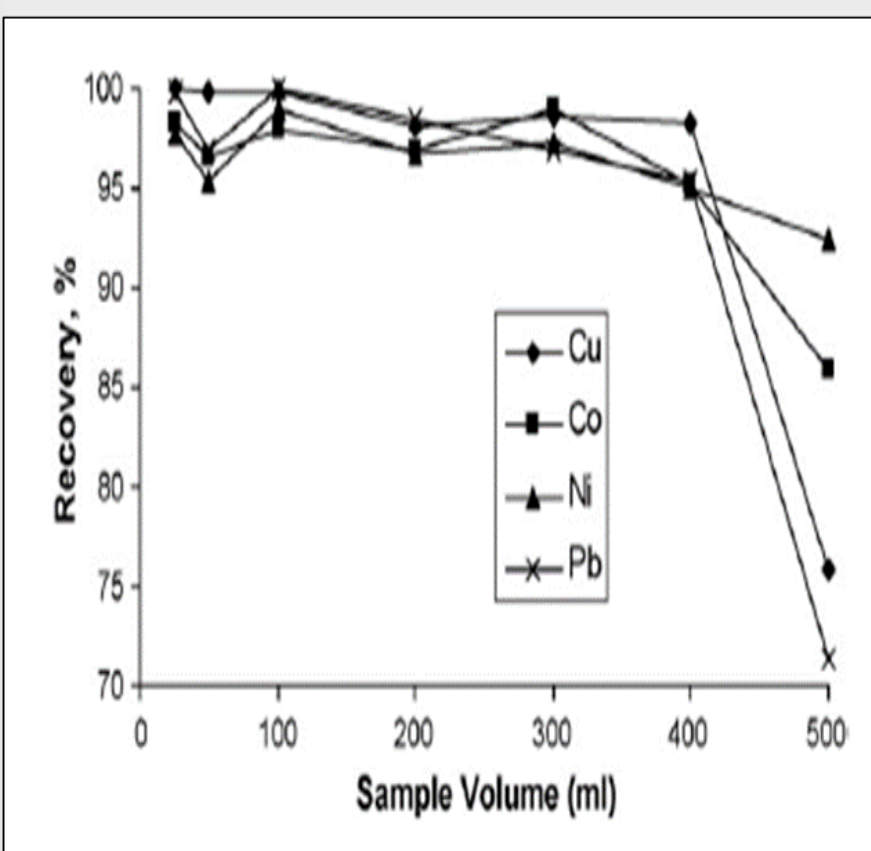
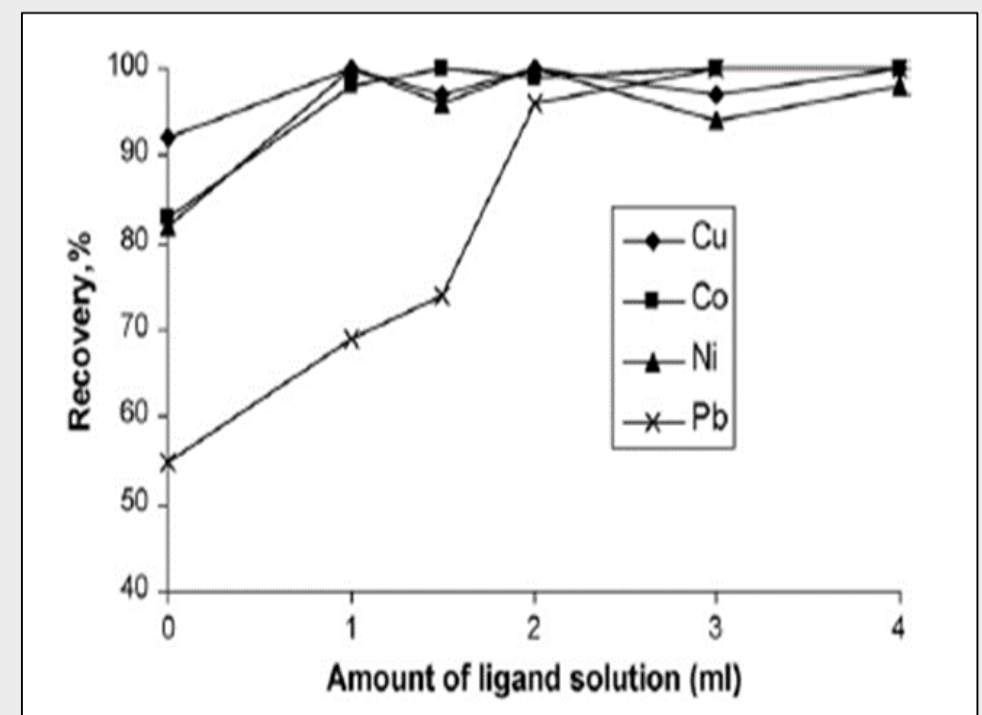
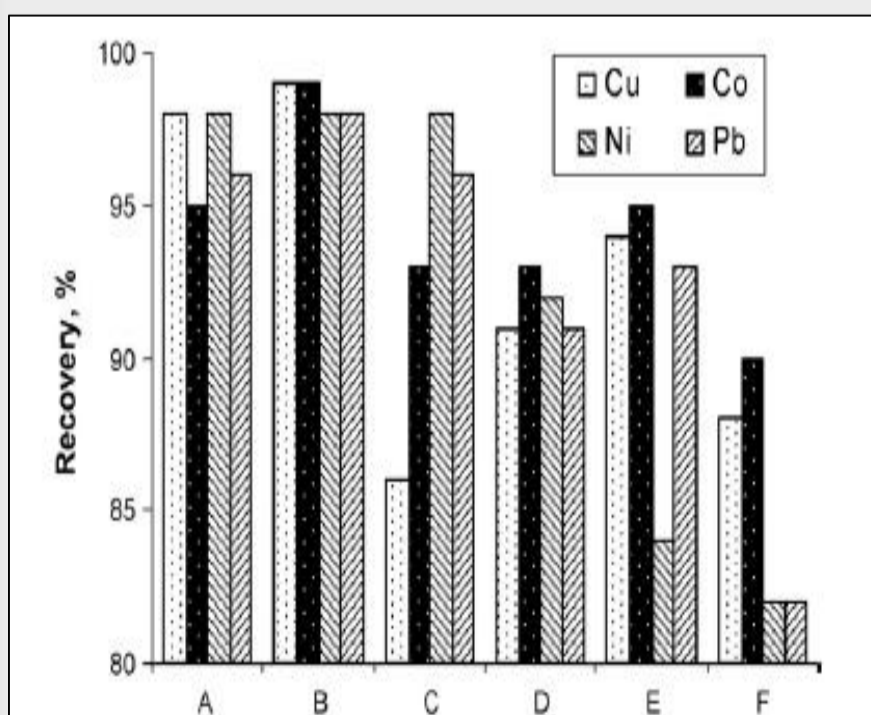
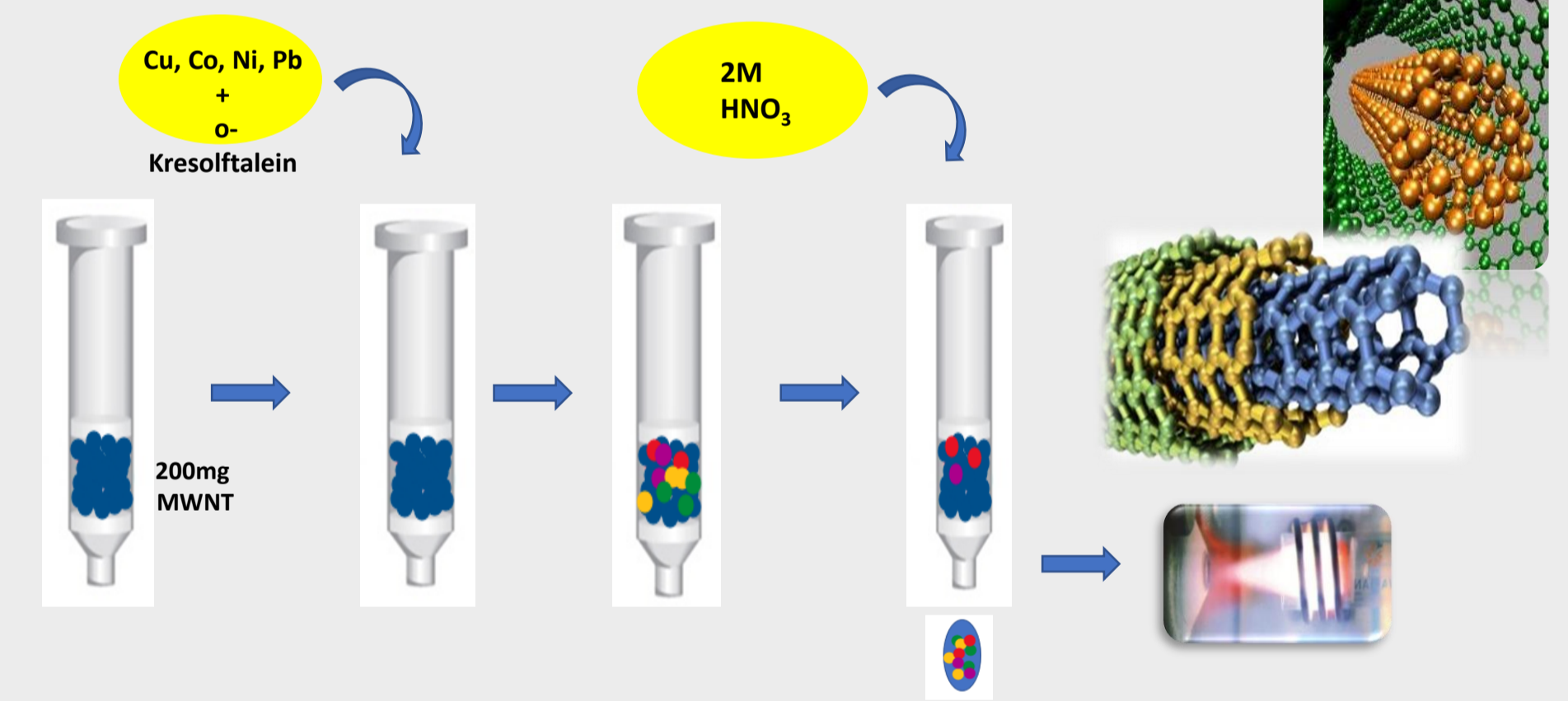
Manyetik Nanoparçacıklar kullanılarak Önderiştirme:

Manyetik nanopartiküller, daha küçük parçacık büyüklüğü, büyük yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon aktivitesi ve manyetik özellikleri nedeniyle adsorbanlar kadar büyük potansiyel göstermiştir. Örnek bir çalışmada, manyetik dispersive mikro katı faz ekstraksiyonu (DM-SPE) yöntemi ile inorganik ve organik maddelerin önderiştirilmesi ve ayrılması için bazı manyetik nanomalemler kullanılmıştır. Bu çalışmada sorbent olarak Manyetik ZnFe₂O₄ (çinko ferrit) nanotüpleri (ZFONT) kullanılmış. Manyetik ZnFe₂O₄ nanotüpleri sadece tübüler yapıya sahip değil, aynı zamanda duvarlarında birçok gözenek bulundurmaktadır.[8]



Çok duvarlı Karbon Nanotüp (MWNT) kullanılarak Önderiştirme:

Karbon nanotüpleri ve grafen yüzey özellikleri sayesinde son yıllarda oldukça fazla alanda kullanılmaktadır ve literatürde oldukça çok uygulamalarına rastlanmıştır.[9]



KAYNAKÇA

- [1] Özdemir, G. "Meyve Sularında Eser Element Konsantrasyonlarının Tayini", Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2018. Edirne.
- [2]Şahinbaş, H.D. " Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Metal İyonların Zenginleştirilmesi", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011. Kayseri.
- [3]Rao, T.P., Daniel, S., Gladis, J.M., Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 1 (2004), 28-35
- [4]Cui, C., He, M. and Hu, B., "Membrane solid phase microextraction with alumina hollow fiber on line coupled with ICP-OES for the determination of trace copper, manganese and nickel in environmental water samples," J. Hazard. Mater., 187 (1-3), 379-385, (2011).
- [5]Khorrami, A. R., Fakhari, A. R. and Shamsipur, M., "Pre-concentration of ultra trace amounts of copper, zinc, cobalt and nickel in environmental water samples using modified C18 extraction disks and determination by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry", International Journal of Environmental, 89 (5), 37-41, (2009).
- [6]Santelli, R. E.,Freire, A. S., Oliveira, E. P., Lemos, V. A. and Bezerra, M. A., "Use of functionalized resin for matrix separation and trace elements determination in petroleum produced formation water by inductively coupled plasma mass spectrometry", ISRN Analytical Chemistry, 2012, 1-8, (2011).
- [7]Alonso, E. V, Cordero, M. T. S., de Torres, G., Rudner, P. C. and Pavón, J. M. C., "Mercury speciation in sea food by flow injection cold vapor atomic absorption spectrometry using selective solid phase extraction", Talanta, 77 (1), 53-59, (2008).
- [8]Chen, S., Yan, J., Li, J., Lu, D., Magnetic Dispersive Micro-solid Phase Extraction of Ni(II) and Pb(II) on ZnFe2O4 Nanotubes for Their Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Atomic Spectroscopy (2019), Vol. 40(2), 42-48
- [9]Duran, A., Tuzen, M., Soylak, M., Preconcentration of Some Trace Elements Via Using Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid Phase Extraction, Journal of Hazardous Materials 169 (2009), 466-471.