

## Pekmez Toprağında Halojen ve Kükürt İyonlarının İyon Kromatografisi ile Tayini

Şükrü Kalaycı\* 

Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi, 06500, Ankara, Türkiye

### Öne Çıkanlar

- Bu makale pekmez toprağında bulunan F, Cl, Br, I ve kükürt iyonlarının iyon kromatografisi yöntemiyle tayinini içermektedir.
- Metodun validasyonu yapılmış ve analiz için uygun koşullar belirlenmiştir.
- Her bir iyonun seçici elektrotları ile analizler yapılmış ve iki yöntemle elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür.

### Makale Bilgileri

Geliş: 14/10/2022

Kabul: 27/01/2023

### Anahtar Kelimeler

Pekmez toprağı,  
Halojenler,  
Sülfür,  
İyon kromatografisi,  
İyon seçici elektrotlar.

### Öz

Halojenler ve kükürt insan sağlığı için önemli olduğu kadar, halojen ve kükürt tayini de biyolojik ve çevresel rolleri açısından oldukça önemlidir. Bununla birlikte, özellikle düşük konsantrasyonlardaki tayinlerin zorluğu analizlerinin önemini de her geçen gün artırmaktadır. Bundan dolayı tayin için kullanılan yöntemlerin sayısı sınırlıdır. Son zamanlarda ise iyon kromatografisi (IC) yönteminde, halojenler ve kükürt iyonunun tayini gerçekleştirildi. Yöntemin validasyonu gerçekleştirildi. Numune çözünürleştirildi. Örnekler 0,1 mmol/L KOH eklendiği zaman, geri kazanımlar tüm iyonlar için %95 ile %99 arasındaydı. Yöntem, Nevşehir'in Göreme ilçesinden getirilen pekmez toprağı örneğine uygulandı. Pekmez toprağı numunesindeki miktarlar  $12,6 \pm 0,3$  (F),  $65,8 \pm 2,4$  (Cl),  $152,3 \pm 3,5$  (S),  $3,2 \pm 0,3$  (Br),  $17,6 \pm 0,6$  mg/g (I) olarak ölçülmüştür. F, Cl, S, Br, I için LOQ'lar sırasıyla 0,46; 0,85; 1,0; 0,92 ve 0,91 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Her iyonun seçici elektrotu ile aynı numune de analizler yapılmış ve sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür.

## Determination of Halogens and Sulfur Ion in Molasses Soil Using Ion Chromatography

### Highlights

- This article includes the determination of F, Cl, Br, I and sulfur ions in molasses soil by ion chromatography method.
- Validation of the method was performed and suitable conditions for analysis were determined.
- Analyzes were made with the selective electrodes of each ion and the results obtained by the two methods were found to be compatible with each other.

### Article Info

Received: 14/10/2022

Accepted: 27/01/2023

### Keywords

Molasses soil,  
Halogens,  
Sulfur,  
Ion Chromatograph,  
Ion selective electrode.

### Abstract

As halogens and sulfur are important for human health, the determination of halogen and sulfur is also very important in terms of their biological and environmental roles. However, the difficulty of determinations, especially at low concentrations, increases the importance of their analysis day by day. Therefore, the number of methods used for determination is limited. Recently, it is seen that it is used in ion chromatography (IC) method, halogens and sulfur analysis. In this study, the determination of halogens and sulfur ion in molasses soil sample was carried out. Validation of the method was carried out. The sample is solubilized. When using 0.1 mmol/L KOH, recoveries were between 95% and 99% for all analytes. The method was used to a molasses soil that was brought from Nevşehir's Göreme district and thawed. Amounts in molasses soil sample measured as  $12.6 \pm 0.3$  (F),  $65.8 \pm 2.4$  (Cl),  $152.3 \pm 3.5$  (S),  $3.2 \pm 0.3$  (Br),  $17.6 \pm 0.6$  mg/g (I). The LOQs for F, Cl, S, Br, I were calculated 0.46, 0.85, 1.0, 0.92 and 0.91 mg g<sup>-1</sup>, respectively. The same sample was made with the selective electrode of each ion and the results were found to be compatible.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Şükrü Kalaycı, skalayci@gazi.edu.tr



## 1. GİRİŞ

Halojenler ve kükürt insan sağlığı için önemlidir. Halojen ve kükürt tayini, biyolojik ve çevresel rolleri açısından önemlidir. Halojen iyonlarının fazla olması insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir [1]. Klor fazlalığı vücudun tuz oranını artırır, iyodür fazlalığı guatr hastalığına sebep olur, flor fazlalığı dişlerde lekelerin oluşmasını sağlar, bromür fazlalığı sinir ve sindirim sistemine zarar verirken, sülfür fazlalığı ise bilinç kaybına zarar vermektedir [2]. Endüstrinin hızlı büyümesi ile birlikte halojen ve kükürt miktarlarında da artış görülmektedir. Burada özellikle düşük konsantrasyonlarda tayinlerinin zorluğu analizlerinin önemini artırmaktadır.

Halojen ve kükürt analizinde atomik ve moleküler spektroskopi yöntemleri [3-6] ve iyon seçici elektrotlar [7-10] yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, iyon kromatografisi (IC), halojenler ve kükürt analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Analizin hızlı olması, saptama limitinin düşük olması ve rutin analizlerde kullanılması bu yöntemin tercih edilmesini sağlamıştır. IC, yüksek hassasiyeti ve ayırma gücü nedeniyle tüm halojenlerin analizinde en çok tercih edilen yöntemdir.

Piro hidroliz ile ekstrakte edilen halojenler ve kükürt iyonları birçok jeolojik örnekte IC ile analiz edilmiştir [11]. Siyah karbon içeriği yüksek olan elastomer çeşitleri mikrodalga çözünürleştirici ile çözündürüldükten sonra halojen içerikleri incelenmiştir. Burada tayin için spektroskopi yöntemleri kullanıldı. Sonuçlar referans materyallerle karşılaştırıldı ve yöntemin uygun olduğu görüldü [12].

Marketlerde bulunan yumurta örneklerindeki halojen ve kükürt iyonlarının miktarları ölçüldü. Yöntem hem numune hem de sertifikalı referans materyalin analizinde kullanılmış ve sonuçların uyumluluğu kanıtlanmıştır [13].

İnsan saçı, belirli bir prosedürle mikrodalga çözücü içinde çözüldü. Buradaki halojen ve kükürt iyonlarının miktarları ölçüldü. Yöntemin analitik performansları incelenmiştir. Sonuçlar %95 güven düzeyinde verilmektedir [14]. Başka bir çalışmada ise hazır kedi ve köpek mamalarındaki bu elementlerin içerikleri analiz edilmiştir. Sertifikalı referans malzeme ile geri kazanım oranları ölçüldü ve yöntemin hassasiyeti belirlendi [15]. Benzer bir yöntemle organik bileşikler [16], kömür numuneleri [17], jeolojik kayalar [18], çelik artıkları [19], deniz ve nehir çökeltilerinde [20] halojen ve kükürt içerikleri ölçülmüştür.

Bu çalışmada, düşük derişimde halojen iyonlarının ve sülfür iyonunun bulunabileceği pekmez toprağı seçildi. Pekmez toprağındaki halojen iyonları ve kükürt iyonları iyon kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir. Yöntemin tespit limiti ve geri kazanım değerleri ölçülmüş ve validasyon prosedürü incelenmiştir. Numuneler analiz edildi. Sonuçlar I, F, Cl, Br ve S seçici elektrotlar kullanılarak ölçülen değerlerle karşılaştırıldı. Değerlerin birbiri ile iyi bir uyum içinde olduğu görüldü.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Reaktifler

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıktadır. Sodyum klorür, potasyum iyodür, potasyum bromür, sodyum florür (Merck) katı tuzlarından halojen iyonları ve sodyum sülfid (Merck) katı tuzundan ise kükürt iyonun stok çözeltileri 1000 mg/L olarak hazırlandı. Analiz edilecek iyonların standart çözeltileri, ultra saf su (18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>) kullanılarak hazırlandı. Pekmez toprağın çözünürleştirilmesi sürecinde kullanılan nitrik asit ve hidrojen peroksit (Merck) kromatografik saflıktadır.

## 2.2. Cihazlar

Numune, stok ve standart çözeltilerin hazırlanmasında Thermo Fisher marka Pacific TII model ultra saf su cihazı (ABD) tarafından üretilen ultra saf su kullanılmıştır. Pekmez toprağı örnekleri, Milestone mikrodalga sindirim sistemi (Ethos up, Çin) kullanılarak çözüldürüldü. Numunelerin çözüldürülmesi özel bir prosedür kullanılarak gerçekleştirildi. Halojen iyonlarının ve kükürt iyonlarının analizi, bir anyon değıştirme kolonu takılı Thermo Dionex ICS-5000 (ABD) marka iyon kromatografisi kullanılarak yapıldı.  $Cl^-$ ,  $F^-$  ve  $S^{2-}$  iyonlarının ayrıştırılması ve analizi bir kondüktivimetrik detektör ile,  $Br^-$  ve  $I^-$  iyonlarının ise bir kütle detektörü ile yapıldı. Çalışma koşulları *Çizelge 1*'de gösterilmiştir.

*Çizelge 1.  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  and  $S^{2-}$  iyonlarının IC ile tayini için uygun çalışma koşulları*

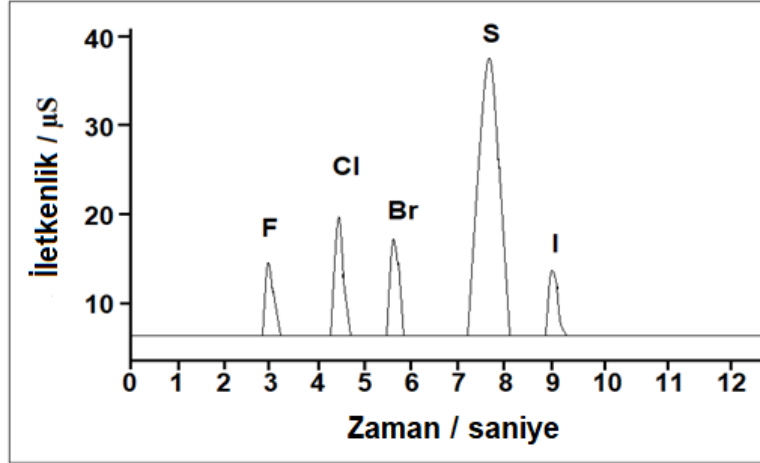
Parametreler	Şartlar	
Absorbent (mmol/L)	KOH (5 to 100)	
Akış hızı (mL/dak)	0,28	
Kolon sıcaklığı (°C)	30	
Enjeksiyon hacmi (µL)	50	
Dedektör	İletkenlik dedektörü	Kütle dedektörü
Analiz iyonu	$Cl^-$ , $F^-$ , $S^{2-}$	$Br^-$ , $I^-$

## 2.3. Pekmez Toprağı Örneğinin Hazırlanması

Pekmez toprak numunesi Nevşehir'in Göreme ilçesinden getirilmiş olup, burada pekmez yapımında kullandıkları numunelerdir. Buradaki pekmez toprağının seçilmesinin nedeni ak toprak olarak bilinen ve kalitesi tescillenmiş olmasından dolayıdır. Analiz edilecek numunelere özel bir çözüldürme prosedürü uygulandı. 0,4 g melas toprağı tartıldı ve bir politetrafluoetilen kabına kondu. Daha sonra 1 mL konsantre nitrik asit ve 2 mL hidrojen peroksit eklendi. Kaplar kapatılarak cihaza yerleştirildi. Çözdürme işlemi 2 kez 80 bar ve 240 derecede gerçekleştirildi. Çözeltinin sıcaklığı oda sıcaklığına ulaştı. Çözülen numuneye 3 mL 0,1 M KOH solüsyonu ilave edilerek 5 dakika bekletildi. Toplam hacim daha sonra ultra saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

## 2.4. IC Ölçümleri İçin Numunelerin Hazırlanması

Çözünmüş pekmez toprağı örneğindeki florür, klorür ve sülfat iyonları iletkenlik detektörü kullanılarak belirlendi. Aynı numunedeki bromür ve iyodür iyonları bir kütle detektörü kullanılarak ölçüldü. İyonların kalitatif analizini gösteren alıkonma süreleri *Şekil 1*'de gösterilmiştir.

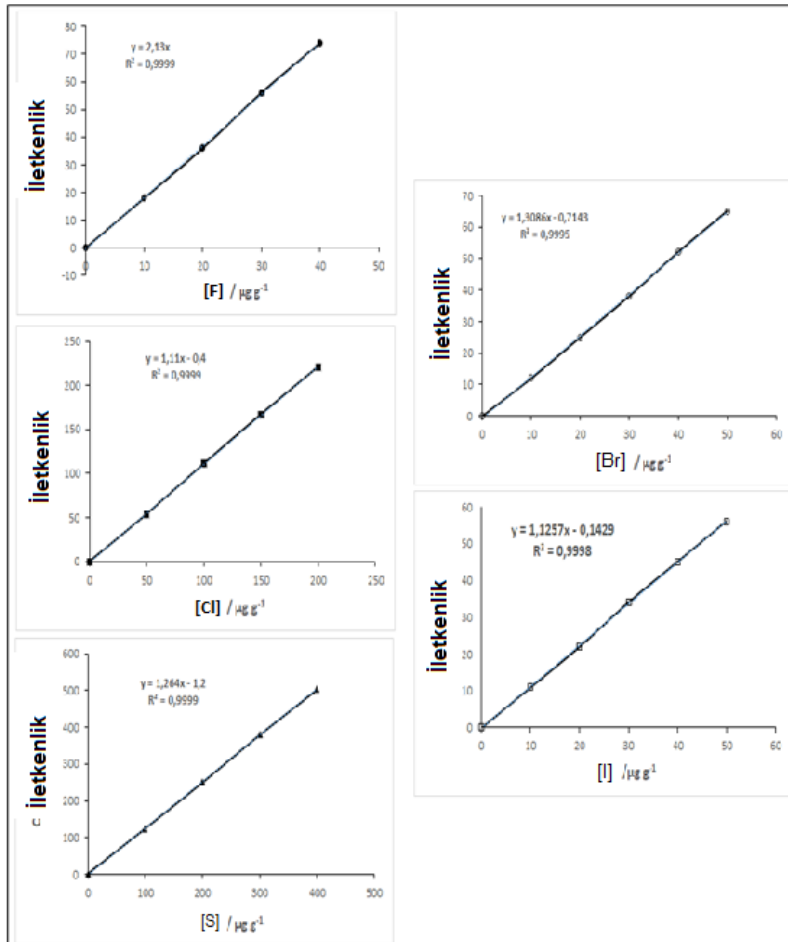


Şekil 1. Pekmez toprağında analiz edilecek iyonların kromatogramı

### 3. BULGULAR

#### 3.1. İyonların Kalibrasyon Grafikleri

Florür iyonu 1-40 aralığında, klorür 1-200 aralığında, sülfat 1-400 aralığında, bromür 1-50 aralığında ve iyodür konsantrasyonları ölçülerek kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. İyon kromatografisi ile 1-50 µg/g. Bu kalibrasyon grafiklerinin analitik göstergeleri ölçüldü ve Şekil 2'de verildi.



Şekil 2. Florür, klorür, bromür, iyodür ve sülfat iyonlarının kalibrasyon grafikleri

### 3.2. Metodun Analitik Performansları

Uygulanan yöntemin validasyon değerlerini belirlemek için her bir iyonun belirli konsantrasyonları eklenmiş ve bulunan değerler karşılaştırılmıştır. Analitik performans göstergeleri *Çizelge 2*'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre yöntemin analitik performans değerlerinin iyi olduğu görülmüştür.

*Çizelge 2. Yöntemlerin analitik performanslarının karşılaştırılması*

İyon	Eklenen (µg/g)	Bulunan (µg/g)	Miktar olarak tayin sınırı (µg/g)	% Geri dönüşüm
F <sup>-</sup>	1,00	0,98 ± 0,11	0,46	98,0
	2,00	1,94 ± 0,18		97,0
Cl <sup>-</sup>	10,00	9,56 ± 0,23	0,85	95,6
	20,00	19,42 ± 0,35		97,1
S <sup>2-</sup>	10,00	9,67± 0,24	1,00	96,7
	50,00	49,10± 0,62		98,2
Br <sup>-</sup>	5,00	4,96 ± 0,21	0,92	99,2
	10,00	9,88 ± 0,25		98,8
I <sup>-</sup>	5,00	4,97 ± 0,22	0,91	99,4
	10,00	9,92 ± 0,26		99,2

### 3.3. Pekmez Toprağı Örneğinde Halojen ve Kükürt İyonlarının Ölçümü

Yöntemin uygulanabilirliğinin yüksek olduğu belirlendikten sonra Nevşehir Göreme'den getirilen pekmez toprağı örneğinde florür, klorür, kükürt, bromür ve iyodür iyonları analiz edilmiştir. Sonuçlar, %90 güven düzeyi ile dört ölçümün ortalaması olarak hesaplandı. Pekmez toprağı örneğinde florür [20], klorür [21], kükürt [9], bromür [8] ve iyodür [22] seçici elektrotlar kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçlar *Çizelge 3*'te verilmiştir. Ölçümler incelendiğinde, sonuçların her iki yöntemle elde edilen değerler arasında uyum içinde olduğu görülmüştür.

*Çizelge 3. Her iki yöntemle ölçülen sonuçların karşılaştırılması*

İyon	İyon kromatografisi (µg/g)	İyon seçici elektrotlar (µg/g)	t-test (t <sub>critical</sub> )=3,18	F test (F <sub>critical</sub> )=9,28
F <sup>-</sup>	12,6 ± 0,3	12,5 ± 0,4	1,25	2,68
Cl <sup>-</sup>	65,8 ± 2,4	65,3 ± 2,7	1,63	3,85
S <sup>2-</sup>	152,3 ± 3,5	149,8 ± 3,4	2,61	4,27
Br <sup>-</sup>	3,2 ± 0,2	3,2 ± 0,3	1,17	2,34
I <sup>-</sup>	17,6 ± 0,6	17,3 ± 0,5	1,35	3,18

#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada Nevşehir'in Göreme ilçesinde pekmez yapımında kullanılan pekmez toprağında bulunan halojen ve kükürt iyonlarının miktarları araştırılmıştır. Analiz için iyon kromatografi yöntemi seçildi. Bu yöntemin halojen ve kükürt iyonlarının miktarı için optimum koşullar araştırıldı. Karar verilen yöntemin validasyon işlemleri gerçekleştirildi. Belirleme limiti, korelasyon katsayısı, kalibrasyon grafiklerinin formülleri, % geri kazanım değerleri incelenmiştir. Bulgular, yöntemin analitik performansının iyi olduğunu göstermiştir. Daha sonra çözündürülmüş pekmez toprağında bulunan halojen ve kükürt iyonlarının miktarları ölçülmüştür. Aynı numune, her bir iyonun seçici elektrotları ile analiz edildi ve sonuçlar t ve F testleri ile doğrulandı.

Tarım Bakanlığı'nın yönetmeliğine göre toprakta klorür 0-200; florür 0-30; iyodür 0-50; bromür 0-8; sülfür 0-300 mg g<sup>-1</sup> aralığında bulunmalıdır. Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar yönetmeliğe uygun aralıkta bulunmaktadır. Dolayısıyla insan sağlığına zararlı olabilecek seviyede bulunmamaktadır.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Kimya Teknolojisi araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

#### YAZAR KATKI ORANI

**Şükrü Kalaycı:** Metodoloji, Araştırma, Materyal temini, Kavramlaştırma, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme.

#### KAYNAKLAR

- [1] Wu, D., Zhao, P., Liu, Y., Liu, X., Wang, X. (2014). Halogen Free flame retardant rigid polyurethane foam with a novel phosphorus–nitrogen intumescent flame retardant. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (11): 1-7.
- [2] Godoi, A.F.L., Grasel, A.M., Polazer, G., Brown, A., Vermak, S., Scremin, D.C., Yamamoto, C.I., Godoi, R.H.M. (2018). Human exposure to hydrogen sulphide concentrations near wastewater treatment plants. *Science of The Total Environmental*, 611, 583-590.
- [3] Uchida U., Berthod A., Winefordner J.D. (1990). Determination of non-metallic elements by capacitively coupled helium microwave plasma atomic emission spectrometry with capillary gas chromatography. *Analyst*, 115, 933-937.
- [4] Welza B., Lepria F.G., Araujo R.G.O., Ferreira S.L.C., Huang M., Okruss M., Mecker-Ross H. (2009). Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review. *Analytical Chimica Acta*, 647 (2), 137-148.
- [5] Tjabadi E., Mketi N. (2019). Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total sulphur and halogens in various matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 207-222.
- [6] Resona M., Garcia-Ruiz E., Aramendia M., Belerra M.A. (2019). Quo vadis high-resolution continuum source atomic/molecular absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 59-80.
- [7] Mendes A. L.G., Nascimento M.S., Picoloto R.S., Floress E.M.M., Mello P.A. (2020). A sample preparation method for fluoride detection by potentiometry with ion-selective electrode in medicinal plants. *Journal of Fluoride Chemistry*, 231, 109459-109466.
- [8] Kalaycı S. (2022). Analysis of halogens in wastewater with a new prepared ion selective electrode. *Monashefte Für Chemie*, 153,1137-1141.
- [9] Kalaycı S. (2021). High Sensitivity Sulphite Membrane Selective Electrode and its Application. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 43(4), 451-455.
- [10] Rakias F., Toth K., Pungor E. (1980). Determination of pharmaceutical compounds containing covalently-bound halogen by means of ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 121, 93-99.

- [11] Michel A., Villemant B. (2007). Determination of Halogens (F, Cl, Br, I), Sulfur and Water in Seventeen Geological Reference Materials. *Geostandards Newsletter*, 27(2), 163-171.
- [12] Moraes D.P., Pereira J.S.F., Diehl L.O., Mesko M.F., Dressler V.L., Painz J.N.G., Knapp G., Flores E.M.M. (2010). Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 563-570.
- [13] Mesko M.F., Toralles I.G., Junior G.S.C., Rondan F.S., Costa V.C., Hartwig C.A., Scaglioni P.T. (2020). Ion chromatography coupled to mass spectrometry as a powerful technique for halogens and sulfur determination in egg powder and its fractions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34(3), e8775.
- [14] De Mello J.E., La Rosa Nova D., Junior G.S.C., Scaglioni P.T., Mesko M.F. (2020). A Green Analytical Method for the Multi elemental Determination of Halogens and Sulfur in Pet Food. *Food Analytical Methods*, 13, 131-139.
- [15] Nagashima H., Dewa Y. (2017). Rapid and Simultaneous Micro-analysis of Halogens and Sulfur in Organic Compounds by Combustion – Ion Chromatography. *Bunseki Kagaku*, 66(2), 81-87.
- [16] Ignjatovic I.D.S., Onjia A.E., Ignjatovic L.M., Todorovic Z.N., Rajakovic L.V. (2015). Experimental design optimization of the determination of total halogens in coal by combustion–ion chromatography. *Analytical Letters*, 48, 2597–2612.
- [17] Shimizu K., Suzuki K., Saitoh M., Konno U., Kawagucci S., Ueno Y. (2015). Simultaneous determination of fluorine, chloride, and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrohydrolysis. *Geochemical Journal*, 49, 113-124.
- [18] Muhammed N., Ali A., Hussain I., Subhani Q., Guo D., Cui H., Zhu Y. (2022). Determination of fluorine and chlorine in standard steel residues and zinc sulfide concentrates by ion chromatography-Matrix interference study. *Journal of Analytical Chemistry*, 50(12), 100147-100151.
- [19] Gao Y., Wang X., Fang X., Yin X., Chen L., Bi J., Ma Y., Chen S. (2022). Simultaneous Determination of Fluorine and Chlorine in Marine and Stream Sediment by Ion Chromatography Combined with Alkaline Digestion in a Bomb. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10, 93-101.
- [20] Somer G., Kalaycı S., Basak I. (2010). Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application. *Talanta*, 80, 1129-1132.
- [21] Kalaycı S. (2020). Preparation of chloride selective membrane electrode. *International Journal of Current Research*, 12(4), 10163-10166.
- [22] Somer G., Kalaycı S., Ekmekci G. (2001). Preparation and application of iodide-mercury selective membrane electrode based on ion exchangers. *Sensors and Actuators B*, 81, 122-12.