T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL SÜREÇLERİNDEN KAYNAKLI FORMALDEHİTİN GAZ KROMATOGRAFİSİ YÖNTEMİYLE TAYİNİ

Korel GÜNEŞ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Ayşem ARDA

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 23.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Ayşem ARDA(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Keyser SÖZGEN BAŞKAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. F. Julide HIZAL YÜCESOY
Yalova Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 50004 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve özellikle tez çalışmam sırasında bana her zaman büyük bir sabır, özveri ve güler yüzle yol gösteren ve destek olan çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşem ARDA'ya,

Bana her zaman destek olan ve ihtiyacım olduğu anlarda beni teşvik eden, sevgi ve desteklerini her zaman hissettiğim sevgili babam Latif GÜNEŞ, annem Zeynep GÜNEŞ, kardeşlerim İlkay GÜNEŞ ve İsmail GÜNEŞ'e,

Yüksek Lisansımı tamamlamam için beni cesaretlendiren sevgili eşim Karolina GÜNEŞ ve zorlandığım zamanlarda beni neşelendiren biricik oğlum Kaan GÜNEŞ'e,

Tez çalışmamı bitirmeme vesile olan, laboratuvar imkanlarını sonuna kadar kullanmama izin veren çok değerli yöneticilerime ve bana yardımlarını esirgemeyen çok sevdiğim iş arkadaşlarıma, bir parçası olmaktan gurur duyduğum Setaş Kimya Sanayi A.Ş. ailesine,

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımı yürüttüğüm Analitik Kimya Anabilim Dalı kürsüsündeki sayın hocalarım ve sevgili arkadaşlarıma, İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve burada bulunan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019 Korel GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. FORMALDEHİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER 3
2.1.1. Formaldehitin Tarihi 3
2.1.2. Formaldehitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 4
2.1.3. Doğal Olarak Oluşan Formaldehit 5
2.1.4. Formaldehitin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkisi 7
2.1.4.1. Formaldehit Metabolizması 8
2.1.4.2. Formaldehitin Sebep Olduğu Hastalıklar 8
2.1.5. Formaldehitin Üretim Yöntemleri 9
2.1.5.1. Metanol Balast Prosesi 10
2.1.5.2. BASF Prosesi 11
2.1.5.3. Oksit (Formox) Prosesi 11
2.1.6. Formaldehitin Sanayideki Kullanımı 11
2.1.6.1. Reçine Üretimi 12
2.1.6.2. Biyomedikal 13
2.1.6.3. Formaldehitin Tekstil Sanayisindeki Kullanımı 13
2.1.6.3.1. Boya Sentezinde Formaldehit Kullanımı 13
2.1.6.1.2. Çapraz Bağlayıcılarda Formaldehit Kullanımı 13
2.1.6.1.3. Binder (Bağlayıcı) Üretiminde Formaldehit Kullanımı 14
2.1.6.1.4. Aşındırma Baskı Kimyasallarında Formaldehit Kullanımı 15
2.1.6.1.5. Dispergatörlerde Formaldehit Kullanımı 16
2.2. FORMALDEHİTİN TAYİN YÖNTEMLERİ 18

2.2.1. Spektrofotometrik Yöntemler 18
2.2.1.1 Asetilaston ile Spektrofotometrik Tayin 18
2.2.1.2 Triptamin ile Spektrofotometrik Tayin 19
2.2.1.3 Kromotropik Asit ile Spektrofotometrik Tayin 20
2.2.1.4. Pararozanilin ile Spektrofotometrik Tayin 20
2.2.1.5. Diğer Spektrofotometrik Tayinler 21
2.2.2. Kromatografik Yöntemler 21
2.2.2.1 Sıvı Kromatografisi ile Tayin Yöntemleri 21
2.2.2.1.1. DNPH ile HPLC'de Formaldehit Tayini 22
2.2.2.1.2. Asetilaseton ile HPLC'de Formaldehit Tayini 22
2.2.2.2. Gaz Kromatografisi ile Tayin Yöntemleri 22
2.2.2.2.1. PFBHA ile Formaldehit Tayini 22
2.2.2.2.2. DNPH ile Formaldehit Tayini 24
2.2.2.2.3. Headspace Örnekleme Tekniği 26
2.2.2.2.4. İç Standart Yöntemi 34
2.3. FORMALDEHİTİN TAYİNİNE YÖNELİK ULUSLARASI STANDARTLAR 35
2.3.1. International Organization for Standardization (ISO) 35
2.3.1.1. ISO 14184-1:2011 35
2.3.1.2. ISO 14184-2:2011 36
2.3.1.3. ISO 17226-1:2018 36
2.3.1.4. ISO 17226-2:2018 36
2.3.1.5. ISO 17226-3:2018 36
2.3.2. United States Environmental Protection Agency (US EPA) 36
2.3.2.1. EPA Method 556.1 36
3. MALZEME VE YÖNTEM 37
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR 37
3.2. KULLANILAN KİMYASALLAR 37
3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI 37
3.4. GELİŞTİRİLEN METODUN OPTİMİZASYONU 38
3.4.1. Türevlendirme Süresi 40
3.4.2. Türevlendirme Sıcaklığı 41
3.4.3. Türevlendirme Ajanı Konsantrasyonu 41
3.4.4. pH 41
3.4.5. İç Standart 41

3.4.6. Tuz Etkisi....42
3.4.7. Tuz Konsantrasyonu Etkisi....43
3.5. GELİŞTİRİLEN METODUN UYGULANMASI....43
3.5.1. Tuz Etkisi Varlığında....43
3.5.2. Tuz Etkisi Yokluğunda....43
3.6. ÇALIŞMA GRAFİĞİNİN HAZIRLANMASI....44
3.7. GERÇEK ÖRNEKLERDEN NUMUNE HAZIRLANMASI....44
3.8. KARŞILAŞTIRMA METODUNUN UYGULANMASI....44
4. BULGULAR....45
4.1. YÖNTEMİN OPTİMUM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ....45
4.1.1. Türevlendirme Süresi....45
4.1.2. Türevlendirme Sıcaklığının Belirlenmesi....46
4.1.3. Türevlendirme Ajanı Konsantrasyonunun Belirlenmesi....46
4.1.4. pH'ın Belirlenmesi....47
4.1.5. İç Standard Düzeltmesi....48
4.1.6. Kullanılan Tuz Tipinin Belirlenmesi....50
4.1.7. Tuz Konsantrasyonunun Belirlenmesi....50
4.2. ÇALIŞMA GRAFİĞİNİN OLUŞTURULMASI....51
4.3. GELİŞTİRİLEN METOT İLE GERÇEK NUMUNELERLE YAPILAN ÇALIŞMA....53
4.4. GELİŞTİRİLEN METODUN TEKRARLANABİLİRLİĞİ....55
4.5. KARŞILAŞTIRMA METODUNDAN ELDE EDİLEN BULGULAR....60
4.5.1. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların Formaldehit için İstatistiksel Kıyaslanması....62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ....63
KAYNAKLAR....65
ÖZGEÇMİŞ....68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Formaldehit metabolizma mekanizması (Reingruber ve Pontel, 2018) 8

Şekil 2.2: Metanolden formaldehit elde edilmesine yönelik prosesler. 10

Şekil 2.3: Ülkelerin formaldehit üretimindeki payları (2017 yılı). 12

Şekil 2.4: Poli(4-hidroksi-2-*N*,*N*-dimetilfenilazo-3'-nitrobenzen) polimerik azo boyar maddesinin sentezi (Habibu ve diğerleri, 2013). 13

Şekil 2.5: *N*,*N*-Dimetilol üre ve *N*,*N*-Dimetoksimetil üre sentezi. 14

Şekil 2.6: *N*,*N*-Dimetoksimetil üre ile selüloz elyafı arasındaki çapraz bağlanma. 14

Şekil 2.7: Sodyum formaldehit sülfoksilat'ın kimyasal yapısı. 16

Şekil 2.8: Naftalenden çıkılarak Sodyum naftalen sülfoksilat formaldehit sentezlenmesi basamakları. 18

Şekil 2.9: Asetilaseton ile formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyon. 19

Şekil 2.10: Triptamin ile formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyon. 19

Şekil 2.11: Kromotropik asit ile formaldehit arasındaki reaksiyon (Birkeland ve diğerleri, 2010). 20

Şekil 2.12: Pararozanilin ile formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizması. 21

Şekil 2.13: Formaldehit ile PFBHA arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizması. 23

Şekil 2.14: Aldehit ve kotonlar ile DNPH arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması. 25

Şekil 2.15: Bir headspace vialinin şematik gösterimi. 26

Şekil 2.16: İdeal bir ikili karışımda kısmi basınç ve mol kesri arasındaki ilişki. 28

Şekil 2.17: Negatif aktifive katsayılarına sahip kloroform ve aseton karışımındaki kısmi basıç ve mol kesri arasındaki ilişki. 29

Şekil 2.18: Pozitif aktifive katsayılarına sahip n-hegzan ve etanol karışımındaki kısmi basıç ve mol kesri arasındaki ilişki. 30

Şekil 2.19: Su içerisindeki etanolün headspace içerisindeki konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi. 32

Şekil 2.20: Suyun buhar basıncının sıcaklığa göre değişimi. 32

Şekil 3.1: 1-bromo-4-fluorobenzene ve formaldehit-oksim'e ait GC-FID kromatogramı. 40

Şekil 4.1: İnkübasyon süresinin formaldehit-oksim pik alanına karşı elde edilen optimizasyon grafiği (n=3). 45

Şekil 4.2: İnkübasyon sıcaklığına karşı elde edilen pik alanlarına ait optimizasyon grafiği (n=3). 46

Şekil 4.3: Türevlendirme ajanı konsantrasyonuna karşı elde edilen pik alanlarına ait optimizasyon grafiği (n=3). 47

Şekil 4.4: Ortam pH'sına karşı elde edilen pik alanlarına ait optimizasyon grafiği (n=3). 48

Şekil 4.5: İç standart düzeltmesi yapılmadan çizilen kalibrasyon grafiği (n=3). 49

Şekil 4.6: İç standart düzeltmesi yapılarak çizilen kalibrasyon grafiği n=3; R^2= 0,997). 49

Şekil 4.7: Artan NaCl konsantrasyonunun analit sinyali üzerinde etkisi (n=3). 50

Şekil 4.8: Tuz etkisi varlığında oluşturulan kalibrasyon eğrisi (n=3). 52

Şekil 4.9: Tuz etkisi yokluğunda oluşturulan kalibrasyon eğrisi (n=3). 53

Şekil 4.10: 1. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1) 55

Şekil 4.11: 1. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1). 55

Şekil 4.12: 2. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1) 56

Şekil 4.13: 2. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1) 56

Şekil 4.14: 3. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1) 57

Şekil 4.15: 3. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1) 57

Şekil 4.16: 4. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1) 58

Şekil 4.17: 4. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1) 58

Şekil 4.18: 5. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1) 59

Şekil 4.19: 5. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1) 59

Şekil 4.20: Karşılaştırma metodunda kullanılan formaldehit-asetilaseton türevinin absorbans grafiği. 60

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Formaldehitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. 5

Tablo 2.2: Bazı gıdalarda tespit edilmiş formaldehit miktarları (Nowshad, 2018). 6

Tablo 2.3: Formaldehitin sebep olduğu bazı hastalıklar (Nowshad, 2018). 9

Tablo 2.4: PFBHA'nın bazı fiziksel özellikleri 23

Tablo 2.5: Literatürde yer alan bazı çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan türevlendirme süresi, ekstraksiyon solventi ve süresi (Rodigast ve diğerleri, 2015). 24

Tablo 2.6: DNPH'ın bazı fiziksel özellikleri. 25

Tablo 2.7: Bazı kimyasalların 60°C'deki su ve gaz fazlarındaki dağılım katsayıları (Kolb ve diğerleri, 1991). 27

Tablo 2.8: Bazı kimyasalların su ve hava fazları içerisindeki dağılım katsayılarının sıcaklığa göre değişimi (Kolb ve diğerleri, 1991). 31

Tablo 2.9: Su numunelerinin içerisine eklenen bazı tuzların headspace içerisindeki etanol konsantrasonundaki potansiyel artışları. 33

Tablo 3.1: Sitrat tamponu hazırlanmasında kullanılan tablo. 38

Tablo 3.2: GC-FID ve Headspace koşulları 39

Tablo 3.3: Verilen koşullarda 1-bromo-4-fluorobenzene ve formaldehit-oksim alıkonma süreleri. 40

Tablo 3.4: 1-bromo-4-fluorobenzene'in bazı fiziksel özellikleri 42

Tablo 3.5: Tuz etkisinin gözlenmesi amacıyla kullanılan farklı tiplerdeki tuzların bazı fiziksel özellikleri. 43

Tablo 4.1: Farklı tuz tipleriyle elde edilen pik alanları (n=2). 50

Tablo 4.2: Tuz etkisi varlığında 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0, 5,0, 10 mg/kg'lık kalibrasyon standartlarından elde edilen 1-bromo-4-florobenzen (ISTD) ve formaldehit-oksim alanları ve %RSD'leri (n=3). 51

Tablo 4.3: Tuz etkisi yokluğunda 0, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 25, 50 mg/kg'lık kalibrasyon standartlarından elde edilen 1-bromo-4-florobenzen (ISTD) ve formaldehit-oksim alanları ve %RSD'leri (n=3). 52

Tablo 4.4: Bazı tekstil kimyasallarının geliştirilen metotla elde edilmiş formaldehit sonuçları (n=5). 54

Tablo 4.5: Karşılaştırma metoduyla UV-Spektrofotometre cihazında oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait absorbans değerleri (n=3). 61

Tablo 4.6: Karşılaştırma metodu ile elde sodyum naftalen sülfoksilat formaldehitte ölçülen formaldehit miktarları 62

Tablo 4.7: Sodyum naftalen sülfonat formaldehit örneğindeki formaldehit tayininde yararlanılan gaz kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlerden elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması. 62

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
°C	: Santigrad derece
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
ΔA	: Absorbans farkı
r	: Lineer korelasyon katsayısı
®	: Tescilli marka

Kısaltmalar	Açıklama
DNPH	**:** 2,4-Dinitrofenilhidrazin
FID	**:** Alev iyonizasyon dedektörü (Flame ionisation detector)
GC	**:** Gaz kromatografisi (Gas chromatography)
HCHO	**:** Formaldehit
HPLC	**:** Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High performance liquid chromatography)
HS	**:** Headspace
ISO	**:** Uluslararası Standartlar Teşkilatı (Internation Organization for Standardization)
ISTD	**:** İç standart (Internal standard)
LOD	**:** Tespit limiti (Limit of detection)
LOQ	**:** Tayin limiti (Limit of quantitation)
MF	**:** Melamin-Formaldehit reçine
MS	**:** Kütle spektrometresi (Mass spectrometer)
PFBHA	**:** *o*-(2,3,4,5,6-Pentaflorobenzil)hidroksilamin hidroklorür
RSD	**:** Bağıl standart sapma (Relative standard deviation)
SFS	**:** Sodyum Formaldehit Sülfoksilat
TS	**:** Türk Standardı
TSE	**:** Türk Standartları Enstitüsü
ÜF	**:** Üre-Formaldehit reçine
US EPA	**:** Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL SÜREÇLERİNDEN KAYNAKLI FORMALDEHİTİN GAZ KROMATOGRAFİSİ METODUYLA TAYİNİ

Korel GÜNEŞ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşem ARDA

Formaldehit (HCHO) renksiz, düşük molekül ağırlıklı bir maddedir. Bu kimyasal, proteinleri sertleştirip çürümeleri önlediğinden biyolojik örneklerin saklanmasında ve mumyacılıkta, ayrıca böcekleri ve birçok mikroorganizmayı öldürdüğünden dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tıpta, özellikle anatomi laboratuvarlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Doğada gaz ve suda çözünmüş halde bulunan formaldehit, tekstil ürünlerinin çekmesini, çabuk kurumasını ve kırışmasını önlemek için kullanılan bitirme maddesidir. Tekstil sektöründe ürünlerin işlenmesinde kullanılmakta olup ev tekstilleri ve dokuma üürünlerinden yayılan formaldehit zararlı olabilmektedir. Yasal düzenlemeler çerçevesinde tekstil ürünlerinde formaldehit kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Tekstil sektöründe formaldehit tayini analiz numunesinde ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ürünün kolorimetrik reaktiflerle kompleks oluşturulup UV-Görünür bölge spektrofotometrisi ile analizine dayanmaktadır. Özellikle mevcut metodların analitik anlamda hassasiyeti, gerek metodsal olarak gerekse kullanılan boya ve kimyasallar kaynaklı girişimler (interferans) nedeniyle güçleşmektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek üzere bu tez çalışmasında formaldehitin gaz kromatografisi ile tayini için

yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada formaldehit *o*-(2,3,4,5,6-Pentaflorobenzil)hidroksilamin hidroklorür (PFBHA) ile türevlendirilip Headspace GC-FID ile tayin edilmiştir. Geliştirilen metotta headspace örnekleme tekniği kullanıldığından gaz kromatografik analizlerde analitlerin sulu numunelerden organik çözücülere çekilmesi için yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemine gerek kalmamıştır. Metot geliştirilirken elde edilen cihaz sinyalinin en yüksek seviyeye çıkartılması ve metot hassasiyeti arttırılarak tespit ve tayin sınırının düşürülmesi için bir dizi parametre değiştirilerek en uygun koşullar bulunmaya çalışılmıştır. Bu aşamada türevlendirme süresi ve sıcaklığı, türevlendirme reaktifinin konsantrasyonu, pH, iç standart kullnımı ve tuz etkisi gibi parametreler araştırılmıştır. Tuz etkisi varlığında hazırlanan çalışma grafiği 0,1-10 ppm aralığında, tuz etkisi yokluğunda ise 0,1-50 ppm aralığında doğrusaldır. Geliştirilen metodu karşılaştırmak üzere tekstil laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan ve temeli formaldehitin Nash reaktifi ile türevlendirilip oluşan sarı renkli ürünün 412 nm'deki absorbansının spektrofotometrede ölçülmesine dayanan ISO 14184-1 metodu kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemle kıyas yöntemi arasında t- ve F- testleri açısından anlamlı bir fark yoktur. Geliştirilen yöntem tekstil ürünlerinin sulu ekstraktlarına ve tekstil boya ve kimyasallarına uygulanabileceği gibi tekstil işletmelerinin proses sularına ve atık sularına da uygulanabilmektedir. Bu da tüm kalite kontrol süreçlerinin sadece tek bir metot kullanılarak gerçekleştirilmesine olanak sağlar.
Haziran 2019, 84 sayfa.

Anahtar kelimeler: Formaldehit, tekstil, türevlendirme, gaz kromatografisi

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DETERMINATION OF FORMALDEHYDE RESULTING FROM TEXTILE PROCESSES WITH GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

Korel GÜNEŞ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ayşem ARDA

Formaldehyde (HCHO) is a colorless, low molecular weight substance. This chemical is used as a disinfectant for storing biological specimens and mummification, as it kills insects and many microorganisms as it hardens proteins and prevents decay. It is also widely used in medicine, especially in anatomy laboratories. Formaldehyde, which is in the form of gas and liquid in nature, is the finishing agent used to prevent the products from shrinking, drying quickly and wrinkling. Formaldehyde released from home textiles and woven products can be harmful. Restrictions have been made on the use of formaldehyde in textile products within the framework of legal regulations. Determination of formaldehyde in textile sector is based on UV-Vis spectrophotometry with complex formation of colorimetric reagents. In particular, the analytical sensitivity of the present methods is made difficult both methodically and by interference from dyes and chemicals used. In order to overcome this problem, this thesis aims to develop a method for the determination of formaldehyde by gas chromatography. Formaldehyde was derivatized with *o*-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl) hydroxylamine

hydrochloride (PFBHA) and determined by Headspace GC-FID. Since the headspace sampling technique was used in the developed method, no liquid-liquid extraction process was required to extract analytes from aqueous samples to organic solvents in gas chromatographic analyzes. In order to maximize the device signal obtained during the method development and to decrease the detection and determination limit by increasing the method sensitivity, a number of parameters have been tried to find the most optimum conditions. At this stage, parameters such as derivation time and temperature, concentration of derivatization reagent, pH, internal standard use and salt effect were investigated. The graph prepared in the presence of salt effect is linear in the range of 0.1-10 ppm and in the absence of salt effect is linear in the range of 0.1-50 ppm. In order to compare the developed method, ISO 14184-1 method, which is widely used in textile laboratories and based on measuring the absorbance at 412 nm of the yellow product formed by derivation of formaldehyde with Nash reagent, was used. There was no significant difference between the developed method and the comparison method in terms of t- and F-tests. The developed method can be applied to aqueous extracts of textile products and textile dyes and chemicals as well as to process water and waste water of textile plants. This allows all quality control processes to be handled using only one method.
June 2019, 84 pages.

Keywords: Formaldehyde, textile, derivization, gas chromatography

1. GİRİŞ

Formaldehit, başta inşaat sektöründe kullanılan MDF ve sunta gibi ağaç ürünlerinin üretiminden tekstil endüstrisine, kozmetik ve ev temizlik ürünlerinin üretiminden otomotiv endüstrisine kadar pek çok farklı alanda kullanım alanı bulmuştur. Çok reaktif bir kimyasal olan formaldehit, oda sıcaklığında gaz fazında olması sebebiyle insan sağlığını tehdit etmektedir. Dünya Sağlık Örgütü olarak kanserojen olarak sınıflandırılan formaldehitin sağlık üzerindeki etkilerini araştırmak üzere literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Formaldehit vücuda solunum, ağız yolu ve hatta deri yoluyla alınabilmektedir. Özellikle formaldehitin sağlık üzerine olan olumsuz etkilerinin yeteri kadar bilinmediği dönemlerde üretilmiş ve evlerde kullanılmış olan üre-formaldehit reçinelerden mamül izolasyon malzemeleri yüksek miktarda formaldehit salınımına sebep olarak iç ortam hava kalitesini düşürmektedir. Dış ortam hava sahasındaki formaldehitin en büyük sorumlusu ise endüstri kuruluşlarıdır. Formaldehit bazı gıdalarda doğal olarak bulunması sebebiyle ağız yoluyla da vücuda alınmaktadır. Doğal proseslerle, insan kaynaklı kirleticilerle ve formaldehit içeren sularla da insan vücuduna alınabilmektedir.

Formaldehit insan vücudunda metabolize olabilen bir kimyasaldır. Formaldehit önce formata, sonra da karbondioksite bozunarak solunum yoluyla vücut dışına atılabilir. Ancak insan vücudunun üstesinden gelebileceğinden daha fazla formaldehitin vücuda alınması formaldehitin DNA, RNA ve yapısal proteinler gibi makromoleküllerle çapraz bağlar kurmasına ve hasar vermesine sebep olarak DNA ve RNA moleküllerinin tamirinden sorumlu sistem üzerinde stres oluşturmaktadır.

Formaldehit maruziyetinin en büyük sorumlularından bir tanesi de tekstil ürünleridir. Formaldehit tekstil endüstrisinde kullanılan pek çok kimyasalın yapısına girmektedir. Bu kimyasalların tekstil ürünlerindeki kullanımını sınırlandıran düzenlemelerin öncüleri ise genellikle büyük giyim markaları olmuştur. Özellikle bebek ve çocuk ürünlerinde formaldehit kalıntı limitleri sınırlandırılmıştır.

Formaldehitin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri aydınlatıldıkça kullanımına yönelik sınırlandırmalar da artmıştır. Bu da kalite kontrol laboratuvarlarında kullanılacak olan

metotların tayin sınırlarının da inmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Günümüzde bu laboratuvarlarda yoğun olarak kullanılan metotların temelleri bundan yaklaşık yüz yıl önce keşfedilmiş tayin yöntemlerine dayanmaktadır. Düşen limitler ve artan kullanım alanları ise bu metotların çeşitlendirilmesi gerekliliği doğurmuştur.

Formaldehit kullanım miktarının çokluğu ve sağlık üzerine olan olumsuz etkileri sebebiyle analitik kimyacıların dikkatini çekmiş ve bu maddenin tayinine yönelik pek çok metot geliştirilmiştir. Literatürde ortam havasındaki, insan idrar ve kanındaki, gıdalardaki ve hatta insan organlarındaki formaldehitin tayinine yönelik pek çok metot geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde kullanılan analitik cihaz çeşitliliği de bir o kadar fazladır. Ancak tekstil endüstrisinde kullanılan formaldehitin tayinine yönelik literatürde çok az çalışma vardır. Bunun yanında ISO gibi uluslararası standartları ve test metotlarını belirleyen kuruluşlar da eski metotları güncellemekle yetinmekte ve kapsamı daha geliş metotları yayımlamamaktadır.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinin her safhasında kullanılan ve bitmiş ürünlerde bulunan formaldehitin tespitine yönelik bir metot geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilen metodun tekstil endüstrisinin hemen her yerine kullanılması amaçlanmıştır. Örneğin tekstil boyası ve yardımcı kimyasalı üreten bir firma üretimde kullandığı ve atık olarak ürettiği suyu da ürettiği boya ve kimyasalı da aynı metotla tayin edebilmelidir. Bu kimyasalları kullanıp tekstil ürünü üreten bir boyahane yine aynı metodu kullanarak kalite kontrolünü yapabilmelidir. Geliştirilen metotta kromatografi tekniği kullanıldığı için bozucu etkilerden büyük oranda arındırılmış sonuçlar elde edilmesi ve headspace örnekleme tekniği kullanılması sayesinde de çok çeşitli matrislere uygulanabilmesi sağlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. FORMALDEHİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1.1. Formaldehitin Tarihi

Formaldehit 1859 yılında Rus kimyager Aleksandr Mikhaylovich Butlerov tarafından Metilen Glikol sentezine yönelik çalışmaları sırasında keşfedilmiştir. Butlerov, deneyleri sırasında Metilen Asetatın hidrolizi sonucunda su ve keskin bir kokusu olan formaldehit oluştuğunu gözlemlemiştir. Keşfettiği bu yapıya ilk olarak Dioxymethylen (Methylene Dioxide, $C_4H_4O_4$) olarak isimlendirmiştir ancak sonraki yıllarda yapılan çalışmalar bu yapının aslında doğru olmadığını gösterecektir (Butlerow, 1859).

Formaldehitin gerçek yapısının ortaya konulması 1967 yılında August Wilhelm von Hofmann tarafından yapılmıştır. Hofmann, Metil Alkol (metanol) buharının atmosferik basınç altında ısıtılmış platin tel ile temas etmesiyle oluşan bu yapıya o dönemde Metil Aldehit adını vermiştir. Hofmann'ın geliştirdiği metal katalizli bu metot, modern formaldehit üretim metotlarının öncüsü olacaktır (Hofmann, 1867). August Kekule, 1882 yılında formaldehitin saf olarak elde edilmesine olanak sağlayacak olan yöntemi ortaya koymuştur. Aynı yıl Tollens'in reaksiyon verimini etkileyen metanol buharı ve havanın oranını düzenleyen metodu geliştirmesiyle formaldehitin endüstriyel olarak üretilebilmesinin önü açılmıştır. Loew, 1886 yılında katalizör olarak bakırı kullanarak daha öncekilerden yüksek konsantrasyonda formaldehit elde etmeyi başarmıştır (Loew, 1887).

Formaldehitin ilk ticari üretimi ise 1889 yılında Mercklin & Lösekan adlı bir Alman şirket tarafından yapılmıştır. İlerleyen yıllarda üretim tesislerinin büyümesiyle daha yüksek miktar ve verimlerde formaldehit üretimine devam edilmiştir. Farklı katalizörler kullanarak daha yüksek hacimli üretimler yapılmaya çalışılmıştır. 1905 yılında Badische-Anilin & Soda-Fabrik (BASF) gümüş katalizör kullanarak kontinü formaldehit üretimine başlamıştır. Bu fabrikanın 1905 yılında yıllık 54 ton olan üretim kapasitesi 2015 yılında 600 bin tona çıkmıştır (Jubilee of 111 years. Accessed June 27, 2019).

Formaldehit üretiminin metanole bağlı olması üretim hacmini kısıtlayan bir unsur olmuştur. Formaldehitin üretiminin başladığı yıllarda methanol, odunun kömür elde etmek amacıyla yüksek sıcaklıklarda karbonize edilmesi işleminin yan ürün olarak ortaya çıkmaktaydı. 450 -

550°C sıcaklıkta yapılan bu işlem sırasında oluşan metanol miktarı, kullanılan odunun tipine göre değişiklik göstermekle birlikte yaklaşık %1-2 civarında olmaktaydı (Destructive Distillation of Wood. Accessed June 27, 2019).

1923 yılında Badische-Anilin & Soda-Fabrik (BASF) firmasında çalışan Alman kimyagerler Alwin Mittasch ve Mathias Pier, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen gazlarından oluşan ve sentez gazı adı verilen bir gaz karışımı kullanarak metanolün gerçek anlamda endüstriyel olarak üretilmesini sağlamışlardır (Mittasch ve Pier, 1924).

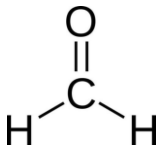
Bu gelişmenin bir sonucu olarak, hammadde olarak kullanılan methanol formaldehit üretimini kısıtlamaktan çıkmıştır.

2.1.2. Formaldehitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Formaldehit, aldehitler sınıfının en düşük molekül ağırlıklı üyesidir. Chemical Abstract Service (CAS) kayıt numarası 50-00-0'dır. Oda sıcaklığında gaz fazındadır. Keskin bir kokuya sahiptir, renksiz ve çok reaktiftir. Basit kimyasal yapısı CH_2O ya da HCHO şeklindedir. Su içerisinde oldukça iyi çözünür. Sulu çözeltisine başta formalin olmak üzere farklı isimler verilmiştir. Toluen, eter, kloroform ve etil asetat gibi polar olmayan solventlerle her oranda karışır. Ancak polar olan alkol, amin ve asitler, formaldehitin ya polimerleşmesine sebep olur ya da formaldehitle reaksiyona girerek metilol ya da metilen bileşikleri oluştuturlar. Oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda polimerizasyona uğrayıp metilen glikol ve polioksimetilen oluşturur. 80°C'nin üzerinde ise polimerizasyon göstermez (Reuss ve diğerleri, 2012).

Ticari olarak, formalin adı altında su içerisindeki %37'lik çözeltisi ya da polimeri halinde satılmaktadır. Formalin içerisinde %16'ya kadar metanol bulunabilmektedir.

Tablo 2.1: Formaldehitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	**Değer**
Molekül formülü	
Kimyasal formülü	CH_2O ya da HCHO
Molekül ağırlığı	30,026 g/mol
Erime Noktası	−92°C
Kaynama Noktası	−19°C
Yoğunluğu	0,8153 g/cm^3 (−20°C'de)
Çözünürlüğü	400 g/L (20°C'de suda)
Buhar basıncı	3886 mmHg (25°C'de)
Henri Yasası sabiti	$3.37x10^{-7}$ atm·m^3/mol (25°C'de)

2.1.3. Doğal Olarak Oluşan Formaldehit

Formaldehit doğaya insanoğlu tarafından salınabildiği gibi, düşük molekül ağırlığı ve basit kimyasal yapısı sebebiyle doğada kendiliğinden oluşabilmektedir.

Doğada oluşan formaldehitin başlıca kaynağı orman ve çalılık yangınlarıdır. Suda oluşan formaldehit ise su tabanındaki maddelerin güneş ışığı ile fotooksidasyonu sonucunda oluşur (Dünya Sağlık Örgütü – WHO, 2002).

Formaldehit metabolik bir ürün olduğu için canlı organizmalarda düşük konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Yapılan çalışmalar meyve, sebze, balık, et ve deniz kabukluları gibi gıdalarda değişen miktarlarda formaldehit olduğunu göstermiştir. Formaldehit, bazı deniz canlılarında bulunan trimetilamin oksidin (TMAO) parçalanma ürünüdür. Canlı öldüğünde trimetilamin oksit aynı oranda formaldehit ve dimetil amine bozunur (Nowshad, 2018).

Tablo 2.2: Bazı gıdalarda tespit edilmiş formaldehit miktarları (Nowshad, 2018).

Gıda tipi	Gıda Adı	Formaldehit içeriği (mg/kg; ortalama ± SS)
Meyveler	Muz (AAA genome of *Musa* spp.)	20,7 ± 3,1
	Üzüm (black; *Vitis vinifera*)	15,7 ± 6,2
	Nar (*Punica granatum*)	6,7 ± 1,1
	Ananas (*Ananas comosus*)	20,8 ± 3,0
	Yeşil elma (*Malus domesticus*)	13,4 ± 4,0
	Kırmızı elma (*Malus domesticus*)	17,2 ± 2,6
	Portakal (*Citrus sinensis*)	56,9 ± 5,7
	Mandalina (*Citrus reticulata*)	58,3 ± 3,9
	Armut (*Pyrus communis*)	57,7 ± 5,5
	Mango (Himsagor; *Mangifera indica*)	22,4 ± 5,6
	Zeytin (*Olea europaea*)	56,6 ± 4,2
	Erik (*Prunus domestica*)	10,3 ± 1,0
Sebzeler	Havuç (Daucus carota)	10,8 ± 2,1
	Turp (Raphanus sativas)	6,4 ± 2,2
	Domates (Solanum lycopersicum)	14,7 ± 6,2
	Salatalık (Cucumis sativus)	6,4 ± 1,6
	Limon (Citrus limon)	Tespit limitinin altında
	Pancar (Beta vulgaris)	37,5 ± 2,1
	Lahana (Brassica oleracia var.capitata)	8,1 ± 6,3
	Karnabahar (Brassica oleracia var.botrytis)	30,8 ± 4,5
	Patates (Solanum tuberosum)	16,5 ± 3,8
	Soğan (Allium cepa)	10,5 ± 5,5
Et ürünleri	Kümes hayvanı eti	8,2 ± 1,0
	Dana eti	8,5 ± 0,6
	Pişmiş kümes hayvanı eti	4,0 ± 1,1
	Pişmiş dana eti	4,3 ± 2,3
	Koyun eti	15,2 ± 3,2

Formaldehitin yıldızlararası boşluktaki varlığı 1969 yılında Snyder ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Şili'nin kuzeyinde Ulusal Radyo Astronomi Gözlemevi'nde (National Radio Astronomy Observatory) çalışan gökbilimciler Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA) aldı radyo teleskobunu kullanarak formaldehitin K-doublet geçişlerini kaydetmişlerdir. Formaldehit uzayda tespit edilen ilk poliatomik bileşik olmuştur (Snyder ve diğerleri, 1969).

Formaldehitin ormanlarda ağaçlar tarafından doğal olarak üretildiğine dair literatürde pek çok çalışma vardır. Formaldehitin oluşum mekanizmasına yönelik pek çok teori vardır ancak hiçbir çalışma bu mekanizmayı kesin olarak ortaya koyamamıştır (Taleiekhozani ve diğerleri, 2013).

2.1.4. Formaldehitin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkisi

İnsanların formaldehite maruz kalması iki şekilde olabilir. Birincisi su, iç ve dış ortam havası ya da gıdalar gibi çevresel koşullar, ikincisi ise çalışma koşullarıdır.

Çevre koşulları ile maruz kalınan formaldehit, formaldehit kaynağındaki formaldehit miktarı, bu kaynağa olan uzaklık, maruziyet süresi ve şekli gibi parametrelere bağlı olarak değişebilir.

Sudaki formaldehit suda yaşayan canlıların metabolik atıkları ile oluşabileceği gibi, su içerisindeki başka organik moleküllerin güneş ışığı ile fotooksidasyonu ile ya da sanayi atıkları ile de oluşabilmektedir.

Dış ortam havasındaki formaldehitin sebeplerinin başlıcaları ise kara, deniz ve hava taşıtlarının egzoz gazları, endüstri kuruluşları, ısınma ve enerji üretimi için yakılan fosil yakıtlar, sigara dumanı ve formaldehit içeren reçinelerin bozunmasıyla açığa çıkan formaldehittir.

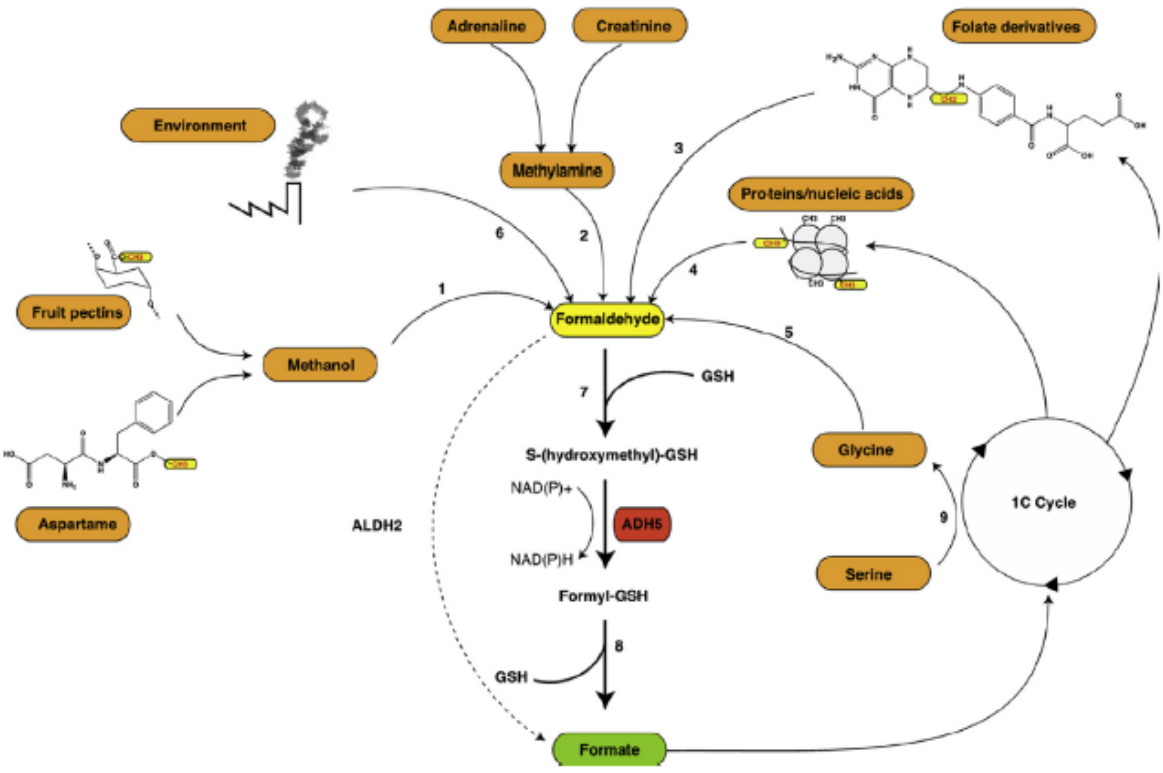
Formaldehit reçineler, mobilyalarda kullanılan ve sıkıştırılmış ağaç parçacıkları ya da tozu içeren sunta ve MDF üretiminde sıklıkla kullanılırlar ve iç ortam havasındaki formaldehitin başlıca sorumlusudurlar. Bunun dışında duvar boyaları ve ahşap cilaları da başlıca formaldehit kaynağıdır. Sigara kullanan insanlar da çok miktarda formaldehite maruz kalmaktadırlar.

İnşaat, tarım, ormancılık, sağlık ve kimya sektörlerinde çalışan kişiler bu sektörlerde kullanılan kimyasallar sebebiyle formaldehite maruz kalmakta ve formaldehitin sebep olduğu sağlık sorunları ile mücadele etmektedir.

2.1.4.1. Formaldehit Metabolizması

Formaldehit, enzim katalizli reaksiyonlar sonucunda insan vücudunda bulunabilmektedir. Diğer taraftan, hücreler içerisindeki bazı enzimler tarafından da hücre dışına formaldehit atımı gerçekleşmektedir. Sonuç olarak hücre içerisinde formaldehit miktarını azaltan ve arttıran prosesler arasında bir denge vardır. Heck ve Casanova (2004) kandaki normal formaldehit konsantrasyonunu 0,1 mM olarak belirlemiştir.

Formaldehit vücuda doğruda ağız ya da solunum yoluyla alınabildiği gibi metabolize olduklarında formaldehit açığa çıkartan gıdalarla da dolaylı yoldan alınmış olur. Örneğin gıdalarda tatlandırıcı olarak kullanılan aspartam önce metanole sonra da formaldehite bozunur. Formaldehit metabolizma mekanizması Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1: Formaldehit metabolizma mekanizması (Reingruber ve Pontel, 2018)

2.1.4.2. Formaldehitin Sebep Olduğu Hastalıklar

Formaldehit çok reaktif bir kimyasal olması sebebiyle çok sayıda moleküle reaksiyona girebilmektedir. Özellikle amin gruplarıyla reaksiyona girebilmesi sebebiyle proteinlerin yapısını bozabilir ve DNA ve RNA hasarına sebep olabilir. Vücuda alınan formaldehit

miktarının formaldehiti ortadan kaldıran mekanizmanın kaldırabileceğinden fazla olması çok sayıda hastalığın başgöstermesine sebep olabilir. Bu hastalıklardan bazıları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3: Formaldehitin sebep olduğu bazı hastalıklar (Nowshad, 2018).

Vücuda alım şekli	**Sağlığa olası zararları**
Ağız yolu ile	• Mukoz zar ile sarılı hemen hemen tüm iç organlarda ağrı ve ateşe sebep olan ülser ve kangren • Bulantı • Kan kusma • Kanlı dışkılama ve ishal • İdrarda kana rastlanması • Mide-bağırsak lezyonları • Asit zehirlenmesi • Vertigo ve dolaşım yetmezliği • Metabolik asidoz • Merkezi sinir sistemi depresyonu ve koma • Solunum güçlüğü • Böbrek yetmezliği • Karaciğer yetmezliği • Kanser ve tümör gelişimi • Geridönüşsüz nörotoksisite
Solunum yolu ile	• Nazofarenks kanseri • Mide-bağırsak kanseri • Beyin kanseri • Kan kanseri

2.1.5. Formaldehitin Üretim Yöntemleri

Formaldehit üretim kapasitesi yıllar içerisinde yüzlerce kat artmıştır ancak üretim teknolojisinin temelleri 100 yıl önce ortaya atılmıştır. Metanol formaldehit üretiminde önemli bir yere sahiptir. Dünyada üretilen metanolün %85'i başka kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır ve formaldehit üretimi %35 ile başı çekmektedir. Formaldehit metan ve propan gibi başka

kaynaklardan da üretilebilmektedir ancak bu yolla üretilen formaldehit ekonomik değildir ve tercih edilmez (Trulsson, 2015).

Metanolden formaldehit üretimi temel olarak Gümüş Prosesi ve Oksit (Formox) prosesi olarak ikiye ayrılmaktadır. Gümüş Prosesi de kendi içerisinde Metanol Balast Prosesi ve BASF prosesi olarak ikiye ayrılmaktadır.

Gümüş Prosesinde adından da anlaşılabileceği gibi katalizör olarak gümüş bant ya da kristaller kullanılır. Metanol Balast Prosesi ve BASF Prosesi atmosferik basınçta yürüyen birbirine oldukça benzer iki prosestir.



Şekil 2.2: Metanolden formaldehit elde edilmesine yönelik prosesler.

2.1.5.1. Metanol Balast Prosesi

Formaldehit üretimi sırasında aşağıdaki üç reaksiyon meydana gelir.

$$CH_3OH \leftrightarrow CH_2O + H_2 \qquad \Delta H_r^\circ = +84 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H_r^\circ = -243 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \qquad \Delta H_r^\circ = -159 \text{ kJ/mol}$$

Metanol Balast Prosesi 600°C sıcaklıkta çalışmaktadır. BASF Prosesine göre daha düşük sıcaklıkta yürüdüğü için reaksiyona giren metanol miktarı ve reaksiyon verimi daha düşüktür. Metanol Balast Prosesinde reaksiyona girmeyen metanol sisteme geri verilerek verim yükseltilmeye çalışılır. Oluşan üründeki formaldehit miktarı yaklaşık %42'dir ve konsantrasyonu yükseltmek için distilasyon yapılarak konsantrasyon %55'e kadar çıkartılabilir. Metanol Balast Prosesinin verimi %91-92'dir (Trulsson, 2015).

2.1.5.2. BASF Prosesi

BASF Prosesi, Metanol Balast Prosesinden farklı olarak 700°C'de çalışmaktadır ve metanolün tam olarak formaldehite çevrilmesi amaçlanmaktadır. Bu prosesteki metanolün formaldehite dönüşümü %97-98 seviyesindedir ve proses verimi %90 civarındadır.

Metanol Balast Prosesi ve BASF Prosesinde yan ürün olarak oluşan Metil Format ve Formik Asit iyon değiştiriciler yardımıyla temizlenir.

2.1.5.3. Oksit (Formox) Prosesi

Oksit ya da diğer adıyla Formox prosesinde katalizör olarak Demir Molibden Oksit ya da Vanadyum Oksit gibi metal oksitleri kullanılmaktadır. Bu proses atmosferik basınçta ve 300-400°C sıcaklıkta çalışmaktadır. Bu sıcaklık aralığında aşağıdaki reaksiyon meydana gelir.

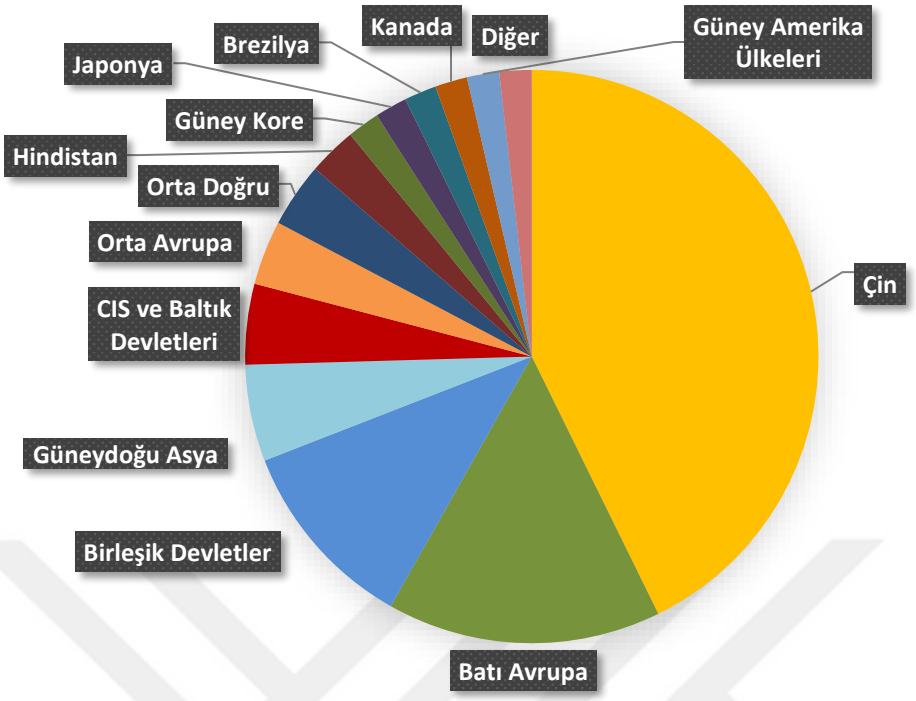
$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \qquad \Delta H_r^\circ = -159 \text{ kJ/mol}$$

Formox Prosesi sıcaklığa oldukça bağımlıdır. Sıcaklık 470°C'nin üzerine çıktığında ise aşağıdaki yan reaksiyon yürümeye başlar ve formaldehit verimi düşmeye başlar. Su buharı ise metanolün oksidayonunu inhibe eder.

$$CH_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H_r^\circ = -215 \text{ kJ/mol}$$

2.1.6. Formaldehitin Sanayideki Kullanımı

2017 yılında tüm dünyadaki formaldehit üretim miktarı 52 milyon tonla ticari olarak en çok üretilen aldehit olmuştur. 2015 yılında Üre-Formaldehit (UF), Fenol-Formaldehit (PF) ve Melamin-Formaldehit (MF) reçine üretimi, formaldehit talebinin yaklaşık %70'ini oluşturmuştur. Poliasetal reçineler, pentaeritritol, metilenbis(4-fenil izosiyanat) (MDI), 1,4-bütandiol (BDO) ve hekzametilentetramin (HMTA) üretimi için gerekli olan formaldehit miktarı da oldukça fazladır. Formaldehit üretimi 2010 ve 2015 yılları arasında %3 artış gösterirken aynı dönemde formaldehite olan talep ise ortalama %4,4 artmıştır. Şekil 2.3'te ülkelere göre formaldehit üretim miktarları verilmiştir.



Şekil 2.3: Ülkelerin formaldehit üretimindeki payları (2017 yılı).

Formaldehit reçineler ahşap endüstrisinde ağırlıklı olarak yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu reçinelerin üretimindeki artış ağırlıklı olarak inşaat sektöründeki artış ile doğrudan ilişkilidir. Dünyada üretilen formaldehitin %50'si inşaat sektöründe kullanılmaktadır. İnşaat sektörünü otomotiv sektörü izlemektedir.

Formaldehit talebinin önemli bir bölümünü %42 ile Çin tek başına yapmaktadır (Baber ve diğerleri, 2018).

2.1.6.1. Reçine Üretimi

Formaldehit, yüksek reaktivitesi, bağlanma özelliği ve bulunabilirliği sebebiyle ahşap dolaplar, raf sistemleri ve mobilyalar için yapıştırıcı ve reçine üretiminde kullanılmaktadır. Formaldehit en çok Üre-Formaldehit (UF), Fenol-Formaldehit (PF) ve Melamin-Formaldehit (MF) reçine üretiminde kullanılmaktadır. Bu ürünler formaldehitin üre, fenol ve melaminle reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir.

2.1.6.2. Biyomedikal

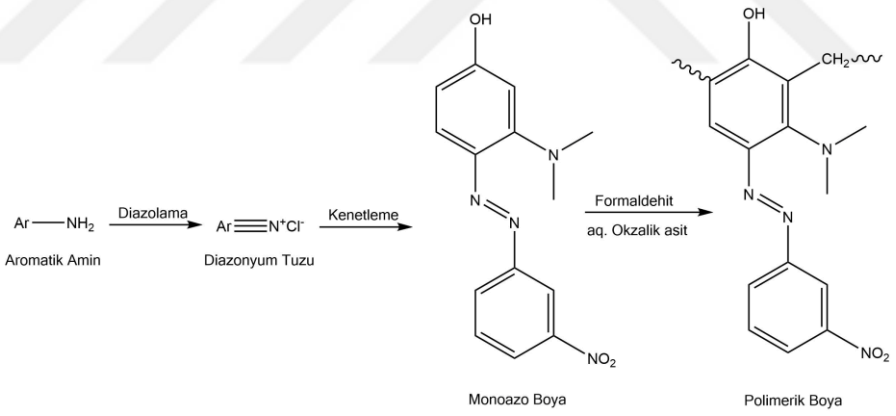
Formaldehit hastanelerin patoloji ve anatomi laboratuvarlarında biyolojik numunelerin korunması amacıyla kullanılmaktadır. Biyolojik materyaller formaldehit içeren bir kabın içerisine konularak korunmuş olur. Formaldehit ayrıca iyi bir dezenfektandır ve numunelerde sertleşmeye sebep olmaz. Biyopsi ve ameliyat numunelerinin saklanması için mükemmel bir ortam oluşturur.

2.1.6.3. Formaldehitin Tekstil Sanayisindeki Kullanımı

Formaldehitin tekstil sektöründe pek çok kullanım alanı vardır. Boya sentezinde, boya fiksatörü, bağlayıcı ve dispergatör üretimleri bunlardan bazılarıdır.

2.1.6.3.1. Boya Sentezinde Formaldehit Kullanımı

Formaldehit bazı tekstil boyalarının üretiminde kullanılabilir. Buna bir örnek olarak monomerik boyaların formaldehit kondenzasyonu ile polimerik boyaların üretilmesi gösterilebilir.

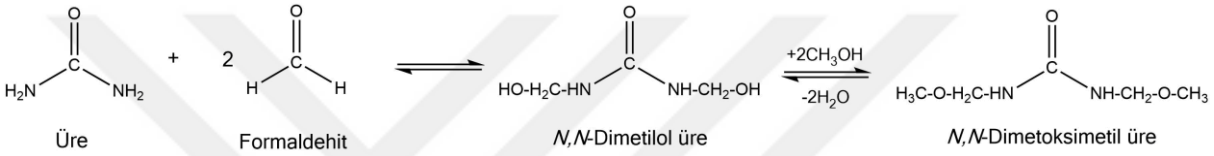


Şekil 2.4: Poli(4-hidroksi-2-*N*,*N*-dimetilfenilazo-3'-nitrobenzen) polimerik azo boyar maddesinin sentezi (Habibu ve diğerleri, 2013).

2.1.6.1.2. Çapraz Bağlayıcılarda Formaldehit Kullanımı

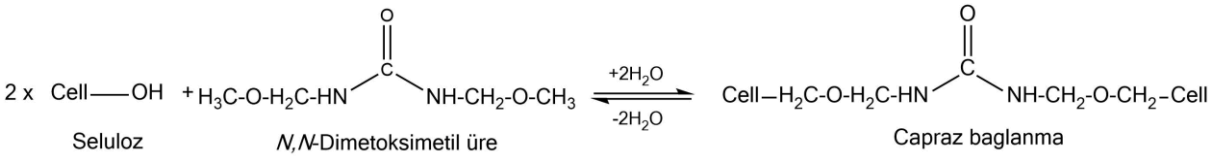
Pamuk elyafından üretilen kıyafetler nem çekme özellikleri ve rahatlıkları sebebiyle en çok tercih edilen kıyafet tiplerindendir. Pek çok avantajının yanında, pamuk elyafından imal edilen kıyafetlerin de kırışma gibi bazı dezavantajları vardır. Kumaşın buruşturulması ve yıkama gibi bazı işlemlere maruz bırakılması kırışıklıklara sebep olur. Pamuk elyafına suyun nüfuz etmesi selüloz molekülleri arasındaki amorf bölgelerin hareket etmesine ve yeni bir dizilim oluşmasına

sebep olarak kırışıklıkları meydana getirir. Kırışıklıkların önüne geçmenin en iyi yolu ise polimer/reçine yapısındaki çapraz bağlayıcılar kullanarak selüloz moleküllerinin hareketinin engellenmesidir. 1920'lerin sonunda Üre-Formaldehit ve Melamin-Formaldehit reçineler piyasaya çıkmaya başlamıştır. Bu kimyasallardaki fonksiyonel grup *N*-Metiloldür ve selüloz moleküllerindeki hidroksil gruplarına bağlanır. Bir Üre-Formaldehit molekülünde 2 *N*-Metilol grubu varken bir Melamin-Formaldehit molekülünde ise reaksiyon koşullarına göre 3 ya da 6 *N*-Metilol grubu olabilir. Şekil 2.5'te Üre-Formaldehit reçinenin nasıl üretildiği gösterilmiştir. *N*-Metilol grupları metanol ile reaksiyona sokularak daha stabil olan *N*,*N*-Dimetoksimetil üre oluşturulur (Dehabadi, 2013).



Şekil 2.5: *N*,*N*-Dimetilol üre ve *N*,*N*-Dimetoksimetil üre sentezi.

Bir *N*,*N*-Dimetoksimetil üre molekülü iki tane selüloz molekülündeki -OH fonksiyonel gruplarına bağlanırak çapraz bağlanma gerçekleştirir. Molekülünün iki selüloz molekülüne bağlanma şekli Şekil 2.6'da gösterilmiştir. (Dehabadi, 2013).



Şekil 2.6: *N*,*N*-Dimetoksimetil üre ile selüloz elyafı arasındaki çapraz bağlanma.

2.1.6.1.3. Binder (Bağlayıcı) Üretiminde Formaldehit Kullanımı

Kumaşlara uygulanacak boyalar kumaşın tipine göre seçilmektedir. Pamuk elyaf boyanırken genellikle reaktif boyalar kullanılırken polyester sentetik elyafın boyanmasında dispers boyalar kullanılır. Pigment boyalar yüksek ışık haslıkları sebebiyle tercih edilirler ancak hiçbir kumaş tipine afinite göstermezler ve doğrudan uygulanamazlar. Pigment boyaların uygulanmasında binder adı verilen tekstil kimyasalları kullanılır. Pigment boyalar bu binderler ile karıştırılırlar ve kumaş üzerine bir şablon yardımıyla desen oluşturacak şekilde uygulanırlar. Diğer bir deyişle pigmentler binder yardımıyla kumaşa yapıştırılırlar.

Binderlerin pek çoğunda çapraz bağ yapmalarını sağlayacak fonksiyonel gruplar yoktur. Binderlere bu özelliği verebilmek için Üre-Formaldehit ve Melamin-Formaldehit gibi çapraz bağlayıcılar ilave edilir ve bu da formaldehit salınımı riski doğurur.

Binderler genellikle vinil klorür, dikloroeten, akrilik asit, akrilonitril gibi doymamış monomerlerden üretilir. Pigment baskıda genellikle stiren-bütadien, stiren akrilat ve vinil asetat-akrilat kopolimerleri kullanılır. Kullanılacak binder istenen haslık, yumuşaklık, plastisisite gibi özelliklere göre seçilir.

Binderler kumaş üzerinde film oluşturan makromoleküllerdir ve kumaş ve pigment ile birlikte üç boyutlu bir ağ oluşturur. Binderlerin selüloz elyafa tutunma şekli aşağıdaki denklemle gösterilmiştir (Iqbal ve diğerleri, 2012).

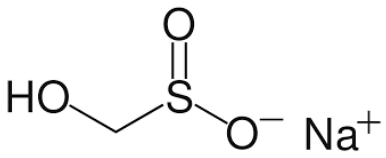
$$\text{Binder - } CH_2\text{-OR + OH-Seluloz} \leftrightarrow \text{Binder-}CH_2\text{-O-Seluloz + ROH}$$

2.1.6.1.4. Aşındırma Baskı Kimyasallarında Formaldehit Kullanımı

Aşındırma baskı işlemi, boyanmış kumaşın belli bir bölgesine uygulanarak o bölgedeki boyayı indirgemek ya da yükseltgemek suretiyle yapısını bozarak, bozunan bölgeye bu aşındırıcılara dayanıklı başka bir boya uygulama şeklinde uygulanır. Azo boyalar kolayca aşındırılabilirken antrakinon, fitalosiyanin ve trifenilmetan boyalar aşındırmaya karşı oldukça dirençlidir.

Tekstil endüstrisinde en çok kullanılan aşındırma ajanları ve bunların ticari isimleri aşağıdaki gibidir.

- Zinc bis(hydroxymethanesulphinate) (CI Reducing agent 6, Decroline®).
- Calcium bis(hydroxymethanesulphinate) (CI Reducing Agent 12, Rongalit H®).
- Sodium hydroxymethanesulfinate (CI Reducing Agent 2, Rongalit C®, Sodyum formaldehit sülfoksilat).



Şekil 2.7: Sodyum formaldehit sülfoksilat'ın kimyasal yapısı.

Sodyum formaldehit sülfoksilat (SFS), ya da bilinen ticari ismiyle Rongalit C, tekstil endüstrisinde yoğun bir şekilde kullanılan indirgen bir malzemedir. Sodyum ditionit ile formaldehitin reaksiyona girmesi ile sentezlenmektedir.

$$Na_2S_2O_4 + 2\ CH_2O + H_2O \rightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}SO_3Na + HO\text{-}CH_2\text{-}SO_2Na$$

Sodyum formaldehit sülfoksilat asidik ortamda formaldehit ve sülfoksilata bozunur. Oluşan SO_2^{2-} nükleofil ya da redüktan olarak işlev görür ve boyanın yapısını bozan redüksiyon ajanı budur. Sodyum formaldehit sülfoksilatın bozunma ürünlerinden bir diğerinin de formaldehit olması, ekolojik bir indirgen ajana ihtiyaç doğurmuştur ve bunun üzerine bazı firmalar formaldehit içermeyen indirgen ajanlar üretmiş olsalar da SFS tekstil sektöründe hala yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Sodyum formaldehit sülfoksilatın farklı koşullarda bozunması ve bozunma ürünleri konusunda da çok sayıda çalışma yapılmıştır. Alkali ortamda 70-120°C arası sıcaklıklarda SFS'nin bozunma reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (Kunim, 1948).

$$CH_2(OH)SO_2^- \rightarrow HSO_2^- + HCHO$$

9 ve daha yukarı pH'larda SFS anyonunun oksidasyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir (Kolthoff ve Tamberg, 1958).

$$CH_2(OH)SO_2^- + 2OH^- \rightarrow CH_2(OH)SO_3^- + H_2O + 2e^-$$

$$CH_2(OH)SO_3^- + OH^- \leftrightarrow HCHO + SO_3^{-2} + H_2O$$

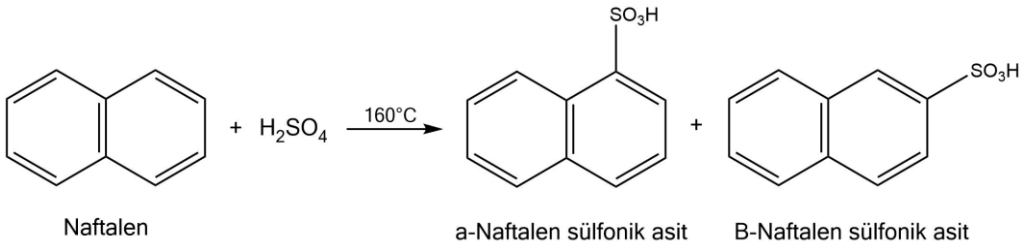
2.1.6.1.5. Dispergatörlerde Formaldehit Kullanımı

Tekstil boyalarının bazıları suda iyi şekilde çözünürken bazıları ise suda çözünmez ya da çok az çözünürler. Reaktif boyalar suda iyi çözünürler ve selülozik elyafın boyanmasında yaygın olarak kullanılırlar. Sentetik elyafın boyanmasında kullanılan dispers boyalar nonyonik yapıları

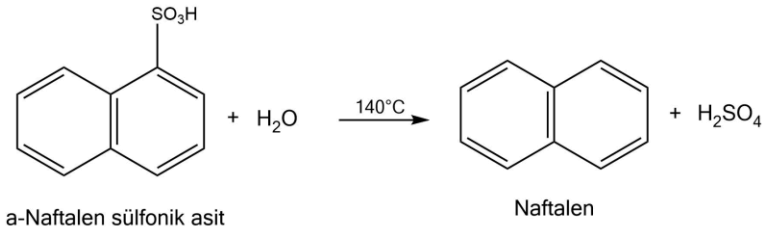
sebebiyle suda çok az çözünürler ve genellikle farklı tanecik büyüklüklerinde agglomeratlar oluştururlar (Biedermann, 1971). Bu da kumaş üzerinde düzgün olmayan boyamaya sebep olur. Dispersiyon ajanları bu büyük tanecikleri parçalarlar ve boya moleküllerinin boya banyosunda iyi bir şekilde dağılmasını sağlarlar. Dispersiyon ajanları aynı zamanda disperse olmuş boyanın kumaş yüzeyine taşınmasına ve liflerin içerisine nüfuz etmesine yardımcı olur (Johnson, 1989).

Bu dispergatörlerden en çok kullanılanlardan biri de Sodyum naftalenen sülfonat formaldehittir. Sodyum naftalen sülfonat formaldehit ticari olarak ilk kez 1930'larda sentetik kauçuk üretiminde kullanılmıştır. Bu kimyasal aynı zamanda hazır çimento üretiminde süperakışkanlaştırıcı olarak kullanılır (Piotte, 1993).

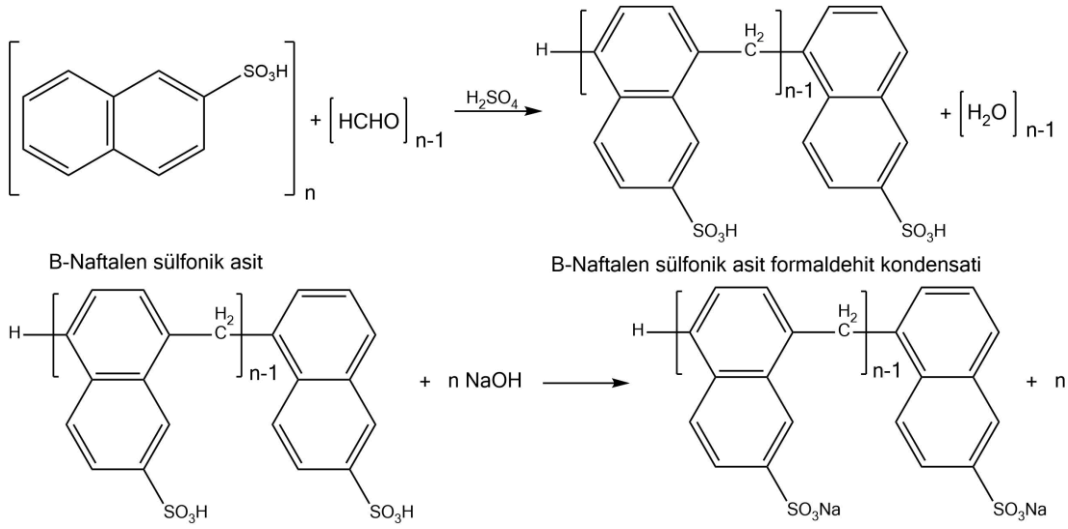
Sodyum naftalenen sülfonat formaldehit, naftalenin 160°C'de derişik sülfürik asitle sülfolanması, oluşan naftalen sülfonik asidin formaldehit varlığında asit katalizli olarak polikondenzasyonu ve kostikle nötralizasyon basamaklarıyla üretilmektedir (Zhang ve diğerleri, 2019). 1. basamakta, 100°C'nin altında naftalen sülfonik asidin α- izomeri oluşurken 150°C ve üzerinde ise β- izomeri oluşmaktadır (Gelardi ve diğerleri, 2016). Sadece β-naftalen sülfonat polimerinin dispergatör etkisi arzu edilen düzeyde olduğu için 1. basamakta oluşan α-naftalen sülfonat hidroliz edilerek giderilmelidir (2).



(1)



(2)



Şekil 2.8: Naftalenden çıkılarak Sodyum naftalen sülfoksilat formaldehit sentezlenmesi basamakları.

Sodyum naftalen sülfoksilat formaldehit suda çok iyi çözünür ve formaldehitle polikondenzasyon reaksiyonu sırasındaki reaksiyon koşullarına göre serbest halde formaldehit içerebildiğinden maruziyet riski oluşturmaktadır.

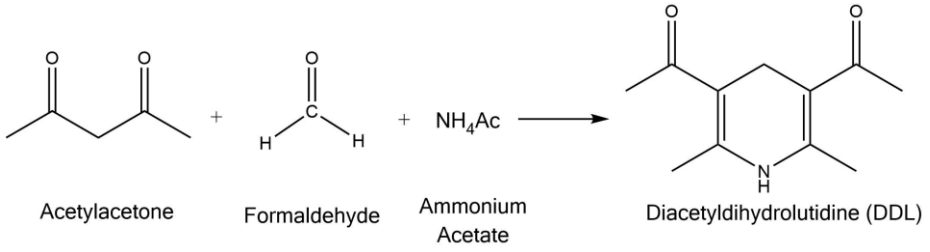
2.2. FORMALDEHİTİN TAYİN YÖNTEMLERİ

2.2.1. Spektrofotometrik Yöntemler

Formaldehitin spektrofotometrik olarak tayinine yönelik çok sayıda metot geliştirilmiştir. Formaldehitin kendi başına spektrofotometrik olarak tayin edilemez, bu sebeple formaldehit başka reaktifler ile reaksiyona sokularak görünür bölgede maksimum absorbans veren ürünlerinin tayini yapılarak formaldehit miktarı bulunabilir. Bu reaktiflerin bazıları sadece formaldehit ile reaksiyona girecek şekilde yüksek seçiciliğe sahipken bazıları ise aldehitlerle ve hatta hem aldehitlerle hem de ketonlarla reaksiyona girdiklerinden seçicilikleri daha azdır.

2.2.1.1 Asetilaston ile Spektrofotometrik Tayin

Bu yöntemin temelleri 1881 yılında Arthur Rudolf Hantzsch'in önerdiği ve Hantzsch Pridin Sentezi ya da Hantzsch Dihidropiridin Sentezi olarak bilinen bir reaksiyona dayanmaktadır. Bu önermeye göre formaldehit gibi bir aldehit ve iki eşdeğer β-keto ester, amonyak ya da amonyum asetat gibi bir azot donörü varlığında gerçekleşen bir halka kapanma reaksiyonudur (Hantzsch, 1881).



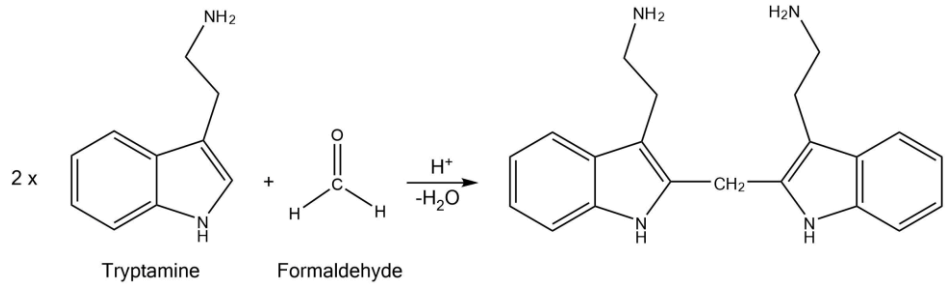
Şekil 2.9: Asetilaseton ile formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyon.

Nash 1952 yılında bu reaksiyonu temel alarak sulu ortamdaki formaldehitin tayinine yönelik bir metot geliştirmiştir. Bu metoda göre, formaldehit Nash reaktifi olarak da bilinen asetilaseton ve amonyum asetat ile reaksiyona girer ve meydana gelen reaksiyon sonucunda diasetildihidrotoluidin oluşur. Oluşan diasetildihidrotoluidin'in absorbansı 412 nm'de ölçülerek formaldehit miktarı hesaplanabilir (Nash, 1952).

Bu metot hem spektrofotometrik hem de kromatografik metotlarda kullanılabilmektedir.

2.2.1.2 Triptamin ile Spektrofotometrik Tayin

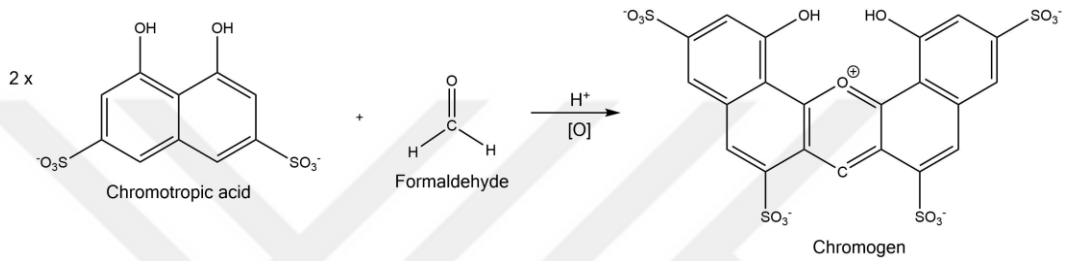
Yasri ve arkadaşları, formaldehitin triptamin (indol-3-etilamin) ile reaksiyona sokulmasıyla spektrofotometrik olarak tayinine yönelik bir metot geliştirmişlerdir. Bu metot triptaminin derişik sülfürik asit ve bir miktar sodyum nitrit varlığında formaldehitle reaksiyona girmesiyle oluşan kırmızı-mor renkli ürünün absorbansının 558 nm'de ölçülmesine dayanmaktadır. Geliştirilen metot yağmur suyu, orman ürünlerine ve sigara dumanına başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Triptamin ve formaldehit arasında gerçekleşen olası reaksiyon Şekil 2.10'da verilmiştir (Yasri ve diğerleri, 2011).



Şekil 2.10: Triptamin ile formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyon.

2.2.1.3 Kromotropik Asit ile Spektrofotometrik Tayin

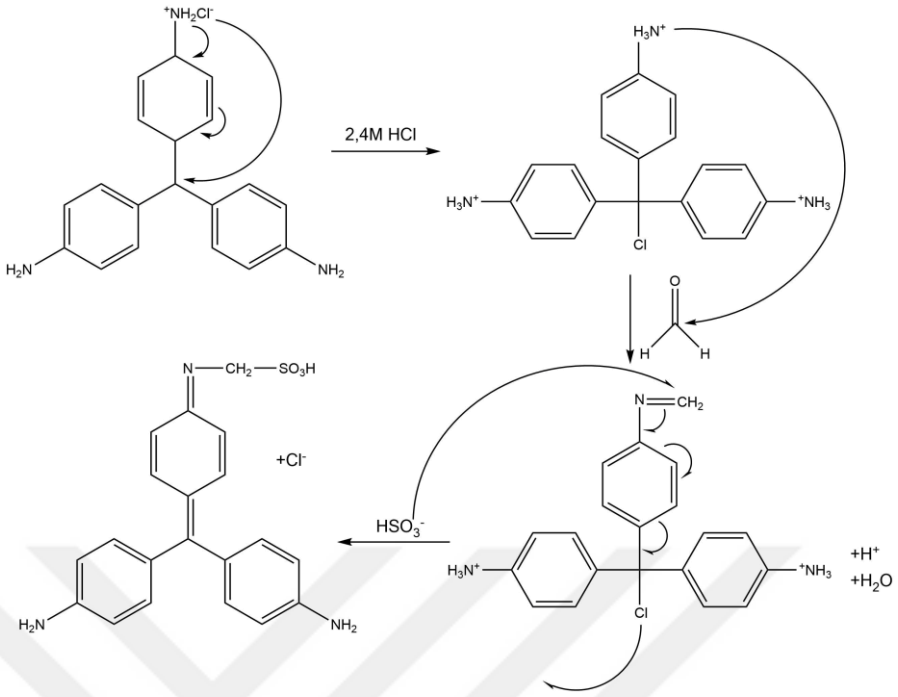
Bu metot National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) tarafından da önerilmiş olup 3500 numaralı metodunda işçilerin maruz kaldığı formaldehitin spektrofotometrik olarak tayinine yönelik bir yöntem yayımlanmıştır. Bu yöntemde Kromotropik asit (4,5-dihidroksi-2,7-naftalen disülfonik asit) sıcak derişik süfürik asit varlığında formaldehitle reaksiyona sokularak oluşan kromogen molekülünün absorbansı 580 nm'de ölçülür. Bu reaksiyon Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11: Kromotropik asit ile formaldehit arasındaki reaksiyon (Birkeland ve diğerleri, 2010).

2.2.1.4. Pararozanilin ile Spektrofotometrik Tayin

Pararozanilinin hidroklorik asit varlığında formaldehitle reaksiyona girip 576 nm'de maksimum absorbans veren bir ürün oluşturması esasına dayanan bir yöntemdir (Gani ve diğerleri, 2013).



Şekil 2.12: Pararozanilin ile formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizması.

2.2.1.5. Diğer Spektrofotometrik Tayinler

Formaldehit yukarıda belirtilenler dışında başka reaktifler ile de tayin edilebilmektedir. Bunlardan bazıları metil asetoasetat (Li ve diğerleri, 2008), MBTH (3-metil-2-benzothiazolon hidrazon) (Sawicki ve diğerleri, 1962), Purpald (4-amino-3-hidrazino-5-mekapto-1,2,4-triazol) (Quesenberry ve diğerleri, 1996) reaktifleri ile yapılan tayinlerdir.

2.2.2. Kromatografik Yöntemler

2.2.2.1 Sıvı Kromatografisi ile Tayin Yöntemleri

Formaldehitin sıvı kromatografisi ile tayinine yönelik çalışmaların sayısı oldukça fazladır. Formaldehit doğrudan tayin edilemediği için formaldehit ile reaksiyonu sonucunda sıvı kromatografide kullanılan dedektörlerde sinyal veren ürünler oluşturan türevlendirme ajanları kullanılmaktadır. Bu çalışmaların da pek çoğu formaldehitin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile türevlendirilip UV dedektör ile tayin edilmesi esasına dayanmaktadır. Bunun yanında asetilaseton ve spektrofotometrik tayinlerde kullanılan diğer reaktiflerin kullanıldığı çok sayıda HPLC-UV metotları vardır.

2.2.2.1.1. DNPH ile HPLC'de Formaldehit Tayini

Formaldehitin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu sonucunda oluşan formaldehit-2,4-dinitrofenilhidrazin hem spektrofotometrik yöntemlerle hem de gaz ve sıvı kromatografik yöntemlerle tayin edilebilmektedir.

2.2.2.1.2. Asetilaseton ile HPLC'de Formaldehit Tayini

Formaldehitin türevlendirilmesi için Nash reaktifinin kullanıldığı bu metotta C18 kolon ve mobil faz olarak metanol – su karışımı kullanılmaktadır. Oluşan ürünün absorbansı 412 nm'de ölçülerek konsantrasyon belirlenir.

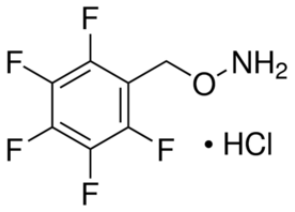
2.2.2.2. Gaz Kromatografisi ile Tayin Yöntemleri

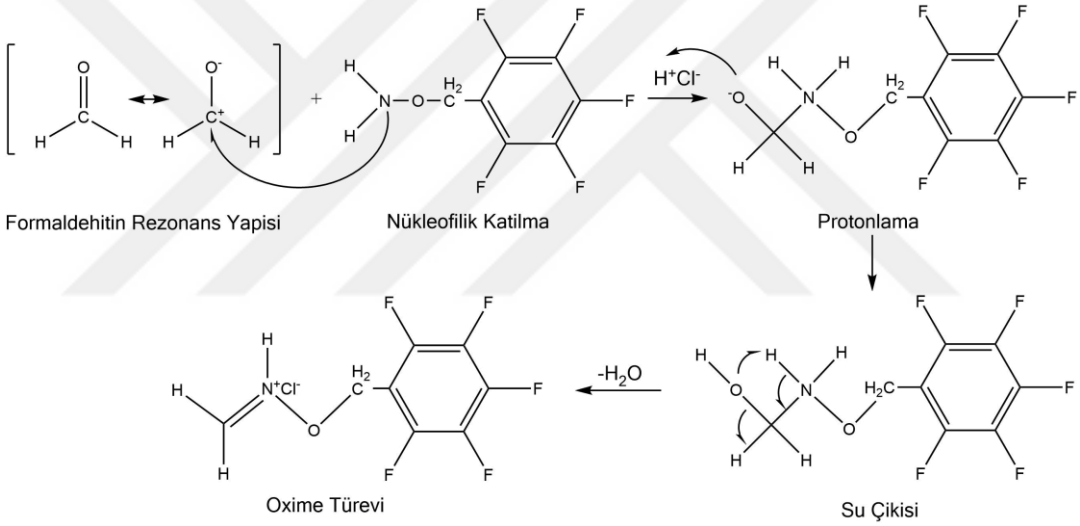
Gaz kromatografisi, uçucu ve termal olarak stabil kimyasalların tayininde oldukça yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte numune, oda sıcaklığında gaz fazında olan bir mobil faza enjekte edilir ve bir kapiler kolonda alıkonularak içerisindeki bileşenler birbirlerinden ayrılır.

2.2.2.2.1. PFBHA ile Formaldehit Tayini

Formaldehit ile *o*-(2,3,4,5,6-pentaflorobenzil)hidroksilamin hidroklorür (PFBHA) reaksiyona sokulup pek çok gaz kromatografi dedektörü ile tespit edilebilen oksim türevi elde edilmesine dayanan bir tayin yöntemidir. Oluşan formaldehit-oksim yüksek karbon sayısı sayesinde FID dedektörde ve yüksek molekül ağırlığı ve elektron bombardımanı sonucunda yapıdan kopabilecek fonksiyonel grup içermesi sebebiyle MS dedektörlerde tayin edilebilir. Ayrıca yüksek buhar basıncı sayesinde headspace örnekleme tekniğine de uygundur. Formaldehitin gaz kromatografi cihazı ile tayin edilmesine yönelik literatürde çok sayıda çalışma vardır. Bu çalışmaların bazıları Tablo 2.5'te verilmiştir (Rodigast ve diğerleri, 2015).

Tablo 2.4: PFBHA'nın bazı fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Molekül formülü	
Kimyasal formülü	$C_7H_4F_5NO \cdot HCl$
Molekül ağırlığı	249,57 g/mol
Erime Noktası	227°C



Şekil 2.13: Formaldehit ile PFBHA arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizması.

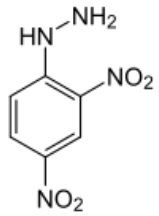
Tablo 2.5: Literatürde yer alan bazı çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan türevlendirme süresi, ekstraksiyon solventi ve süresi (Rodigast ve diğerleri, 2015).

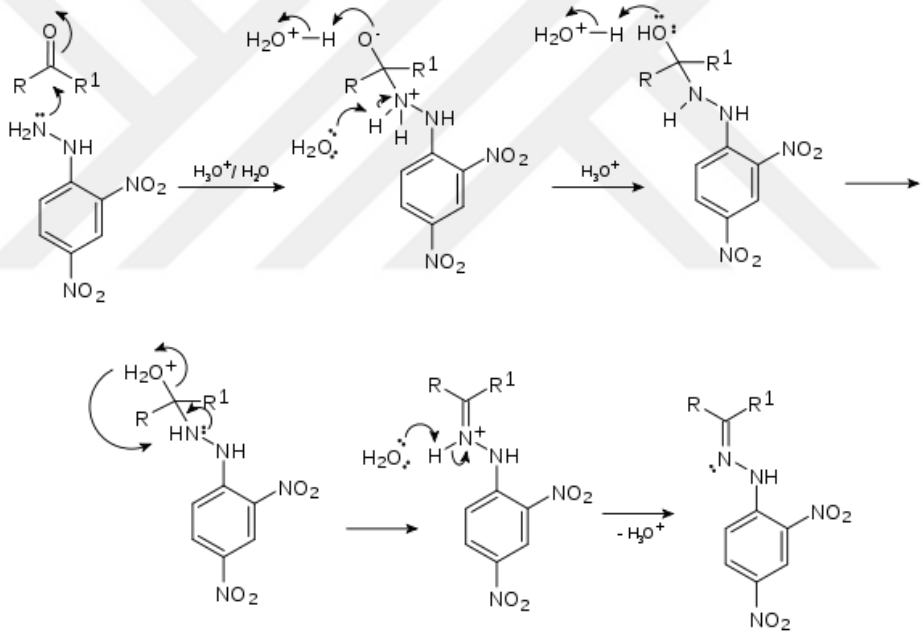
PFBHA (mg/mL)	Türevlendirme Süresi	Ekstraksiyon Solventi	Ekstraksiyon süresi (dakika)	Referans
0,1	40 dakika, ketonlar için 24 saat	Etil asetat	-	Kobayashi ve ark. (1980)
0,1	2 saat (ketonlar için daha uzun süre)	Hekzan	0,5	Glaze ve ark (1989)
>10 kat	24 saat	Hexan, Metilter-butil eter	1	Lelacheur ve ark (1993)
0,8	20 saniye (900 Watt)	Toluen	-	Strassing ve ark (2000)
0,5	24 saat	Diklorometan	-	Spaulding ve Charles (2002)
0,06	4 saat (60°C)	-	-	Sugaya ve ark (2004)
0,2	24-96 saat	Hekzan	-	Seaman ve ark (2006)
0,06	2 saat	-	-	Hudson ve ark (2007)
-	4 saat	-	-	Takeuchi ve ark (2007)
0,75	10 dakika	-	-	Saison ve ark (2009)
0,05	<10 dakika	Klorobenzen	2	Ye ve ark (2011)
0,5	1 dakika (60°C)	Hekzan	1	Serrano ve ark (2013)
0,75	2 saat (35°C)	Hekzan	3	EPA Method 556 (1998)

2.2.2.2.2. DNPH ile Formaldehit Tayini

Brady ve Elsmie (1926), 2,4-dinitrofenilhidrazinin (DNPH) karbonil grubu içeren aldehit ve ketonların tayininde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Reaksiyon temel olarak bir mol DNPH ve bir mol aldehit ya da ketonun reaksiyona girdiği ve bir mol suyun çıktığı bir kondenzasyon reaksiyonudur. DNPH nükleofilik ataklara karşı daha kararlı olan karboksilik asit ve amidlerle ise reaksiyona girmez.

Tablo 2.6: DNPH'ın bazı fiziksel özellikleri.

Özellik	**Değer**
Molekül formülü	
Kimyasal formülü	$C_6H_6N_4O_4$
Molekül ağırlığı	198,14 g/mol
Erime Noktası	198 - 202°C

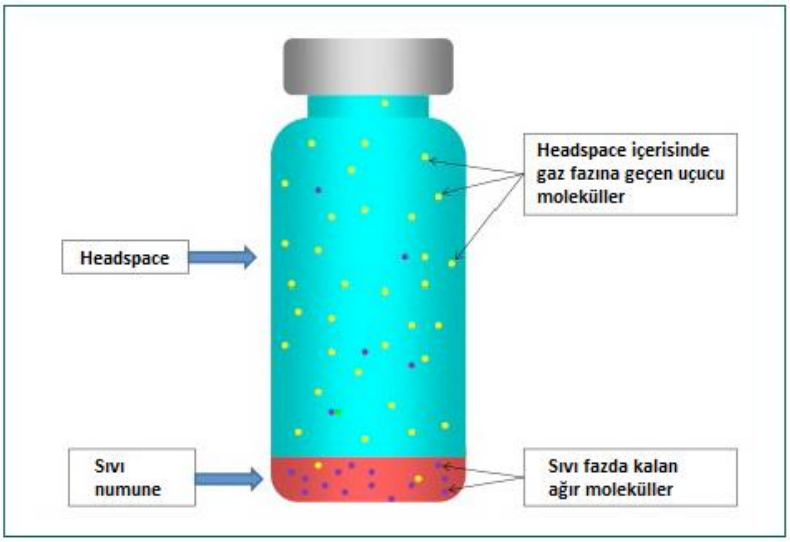


Şekil 2.14: Aldehit ve kotonlar ile DNPH arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması.

DNPH'ın aldehit ve ketonlar ile reaksiyonundan oluşan hidrazon türevleri gaz kromatografi tekniği ile tayin edilebildiği gibi bir sıvı kromatografi tekniği olan HPLC ile de tayin edilebilmektedir.

2.2.2.2.3. Headspace Örnekleme Tekniği

Headspace gaz kromatografide kullanılan ve pek çok avantajı olan bir örnekleme yöntemidir. Bu yöntemle katı ve sıvı numunelerdeki analitlerin kalitatif ve kantitatif analizleri büyük bir hassasiyetle yapılabilmektedir. Ayrıca gaz kromatografi cihazına enjekte edilmemesi gereken kompleks matrisler de bu teknik sayesinde kolayca ilave işlem ve kimyasal gerektirmeksizin analiz edilebilmektedir. Bunun yanında, çoğu analitik kolon üzerinde bozucu etkisi olan sulu numuneler de ilave bir ekstraksiyon basamağı kullanılmadan analiz edilebilmektedir.



Şekil 2.15: Bir headspace vialinin şematik gösterimi.

Headspace örnekleme tekniğinde numune cam bir viale konur ve kapağı sıkıca kapatılır. Ardından bu viale sıcaklık uygulanır ve numune içerisindeki uçucu bileşenler gaz fazına geçerek headspacete toplanır. Diğer taraftan gaz kromatografi tekniğinde istenmeyen uçucu olmayan diğer bileşenler ise katı ya da sıvı içerisinde bulunmaya devam ederler. Bu anlamda Headspace örnekleme tekniği aynı zamanda bir ayırma yöntemidir.

$$K = C_s / C_g$$

K = dağılma katsayısı

C_s = maddenin sıvı fazındaki konsantrasyonu

C_g = maddenin gaz fazındaki konsantrasyonu

Denklemden de anlaşılabileceği gibi, K değeri yüksek olan maddeler sıvı fazında daha çok bulunurken K değeri düşük olan maddeler ise gaz fazına daha çok geçerler.

Tablo 2.7: Bazı kimyasalların 60°C'deki su ve gaz fazlarındaki dağılım katsayıları (Kolb ve diğerleri, 1991).

Madde	**K Değeri (60°C'de)**
Dioksan	642
Etanol	511
İzopropil Alkol	286
n-Bütanol	238
Metil Etil Keton	68,8
Etil Asetat	29,3
n-Bütil Asetat	13,6
Benzen	2,27
Toluen	1,77
o-Ksilen	1,31
Diklorometan	3,31
1,1,1-Trikloroetan	1,47
Tetrakloroetilen	1,27
n-Hegzan	0,043
Siklohekzan	0,040

Tablo 2.7'de, en alt ve en üstte yer alan iki örnek ele alındığında; etanol ve siklohekzan'ın K değerleri arasında çok yüksek bir fark olduğu görülebilir. Bu da etanolde bulunan hidroksil gruplarının su molekülleri ile yaptığı güçlü hidrojen bağlarıyla açıklanabilir.

Numune Miktarının Etkisi

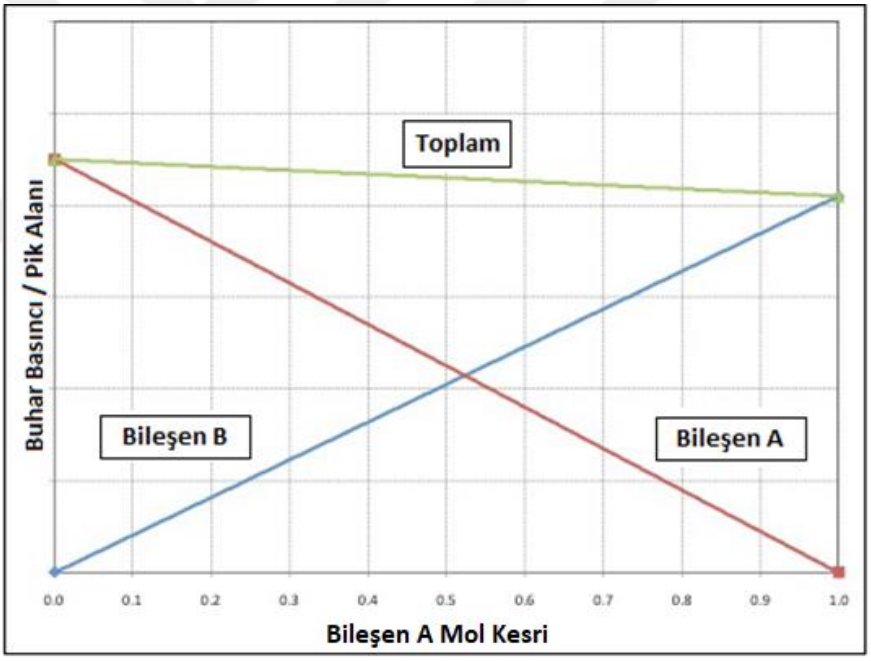
Headspace tekniğinde hassaslık üzerinde etkisi olan bir diğer parametre ise numune miktarıdır. Raoult yasasına göre bir karışım içerisindeki bir bileşenin buhar basıncı, o bileşenin karışım içerisindeki mol oranı ile doğru orantılıdır.

$$P_i = P_i^0 . x_{S(i)}$$

P_i^0 = i saf bileşeninin headspace içerisindeki buhar basıncı

$x_{S(i)}$= sıvı fazındaki i bileşeninin mol kesri

Buna göre bir maddenin gaz fazındaki konsantrasyonu sıvı fazındaki konsantrasyonu ile orantılıdır.



Şekil 2.16: İdeal bir ikili karışımda kısmi basınç ve mol kesri arasındaki ilişki.

Şekilde ideal ikili bir karışım içerisindeki bileşenlerin mol oranları ile pik alanları ve buhar basınçları arasındaki doğru orantı görülmektedir. Ancak genellikle bileşenler arasındaki etkileşimlerden dolayı bu ideal durumdan sapmalar olur. Bu etkileşimler şu şekilde olabilir:

- A bileşeni ile A bileşeni arasında
- B bileşeni ile B bileşeni arasında
- A bileşeni ile B bileşeni arasında

İdeallikten sapmanın olacağı böyle bir durumda denkleme bir de aktivite katsayısı eklenmelidir.

$$P_i = P_i^0 \cdot \gamma_i \cdot x_{S(i)}$$

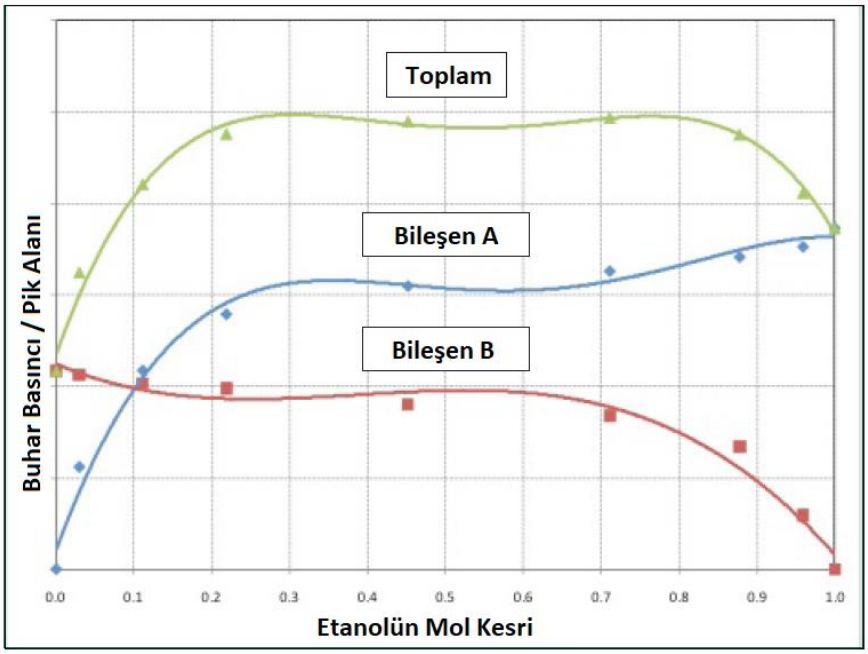
γ_i= numune karışımındaki i bileşeninin aktivite katsayısı

Eğer bileşenler arasındaki bu üç etkileşim birbirine benziyorsa bu γ_i değeri 1'e yakın olacaktır. Farklı moleküller arasındaki etkileşim aynı moleküller arasındaki etkileşimden daha fazla olursa γ_i değeri düşer ve negatife doğru gider. Böyle bir duruma örnek olarak kloroform ve aseton karşımı verilebilir.



Şekil 2.17: Negatif aktifive katsayılarına sahip kloroform ve aseton karışımındaki kısmi basıç ve mol kesri arasındaki ilişki.

Eğer farklı moleküller arasındaki etkileşimler aynı moleküller arasındaki etkileşimlerden daha zayıf ise γ_i değeri yükselir ve kısmi basınçlar üzerinde pozitif bir etki yapar. Bu duruma örnek olarak n-hegzan ve etanol karışımı gösterilebilir.



Şekil 2.18: Pozitif aktifive katsayılarına sahip n-hegzan ve etanol karışımındaki kısmi basıç ve mol kesri arasındaki ilişki.

Sonuç olarak numune miktarının kısmi basınçlar ve pik alanları üzerine etkisi pek çok farklı parametreye bağlı olsa da, sabit hacimli bir vial içerisine konan numunenin artan miktarının, headspace alanını azaltacağından dolayı kısmi basıncı ve pik alanlarını arttırması beklenmektedir.

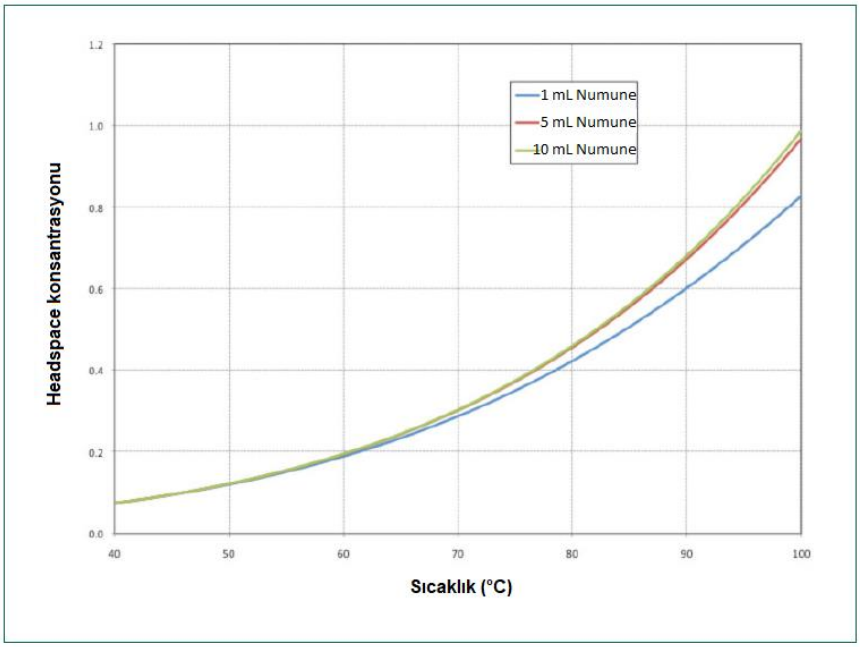
Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın yükselmesi buhar basıncını yükseltir ve daha fazla maddenin gaz fazına geçmesine sebep olur. Bu da K değerinin düşmesine sebep olur.

Tablo 2.8: Bazı kimyasalların su ve hava fazları içerisindeki dağılım katsayılarının sıcaklığa göre değişimi (Kolb ve diğerleri, 1991).

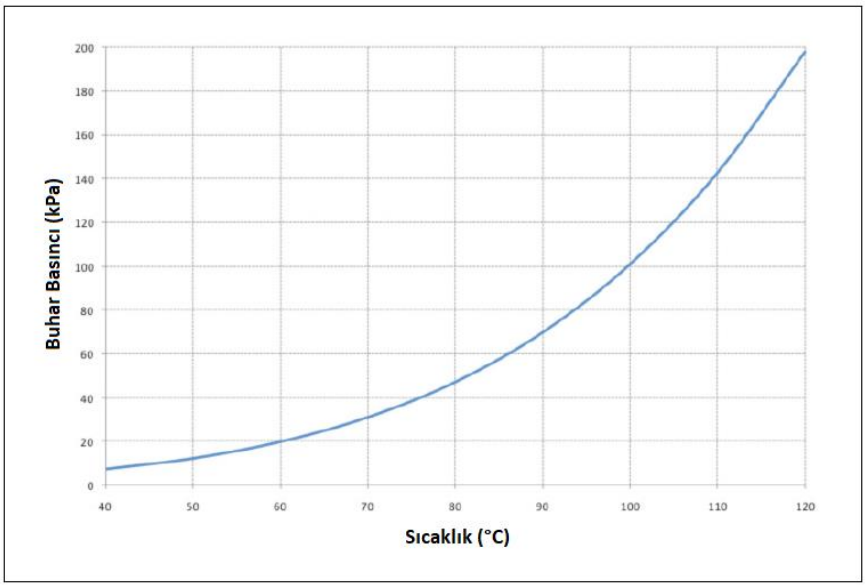
Madde	**40°C**	**60°C**	**70°C**	**80°C**
Dioksan	1618	642	412	288
Etanol	1355	511	328	216
İzopropil Alkol	825	286	179	117
n-Bütanol	647	238	149	99
Metil Etil Keton	139,5	68,8	47,7	35
Etil Asetat	62,4	29,3	21,8	17,5
n-Bütil Asetat	31,4	13,6	9,82	7,58
Benzen	2,90	2,27	1,71	1,66
Toluen	2,82	1,77	1,49	1,27
o-Ksilen	2,44	1,31	1,01	0,99
Diklorometan	5,65	3,31	2,60	2,07
1,1,1-Trikloroetan	1,65	1,47	1,26	1,18
Tetrakloroetilen	1,48	1,27	0,78	0,87
n-Hekzan	0,14	0,043	0,012	-
Siklohekzan	0,077	0,040	0,030	0,023

Tablo 2.8'den de görülebileceği gibi sıcaklığın dağılım katsayısı üzerindeki etkisi her madde için farklıdır. Etanol artan sıcaklığın dağılım katsayısına olan pozitif etkisine çok iyi bir örnektedir. Sıcaklık yükseldikçe birim sıcaklık artışına karşılık gelen buhar basıncı artışı çok daha fazla olmaktadır. Bu da enjeksiyon yapılmadan önce sistemin dengeye ulaşmasının önemini arttırmaktadır. Zira sistem dengeye gelmeden önce yapılacak bir enjeksiyonun hassasiyet ve tekrarlanabilirlik üzerinde olumsuz etkisi olacaktır. Tekrar eden analizler arasında 0,1°C'den fazla fark olmamasına dikkat edilmelidir.



Şekil 2.19: Su içerisindeki etanolün headspace içerisindeki konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık artışının su içerisindeki maddelerin buhar basınçlarında artışa sebep olurken diğer yandan matris içerisindeki suyun buhar basıncında da artış olacağı unutulmamalıdır. Bu da özellikle sudan olumsuz etkilenen kolon ve dedektörler kullanıldığında dikkate alınmalıdır.



Şekil 2.20: Suyun buhar basıncının sıcaklığa göre değişimi.

Matris etkisi

Numune matrisine dışarında tuz ya da başka bir solvent ilave edilmesi aktivite katsayısının değişmesine ve bunun sonucu olarak da dağılım katsayının değişmesine sebep olur. Numune matrisine inorganik tuzların eklenmesi ortamın iyonitesini arttırırak moleküller arasındaki etkileşimi değiştirir. Bu da dağılım katsayısını arttırır.

Tablo 2.9: Su numunelerinin içerisine eklenen bazı tuzların headspace içerisindeki etanol konsantrasonundaki potansiyel artışları.

Tuz	Konsantrasyon artışı
Amonyum Sülfat	5 kat
Sodyum Klorür	3 kat
Potasyum Karbonat	8 kat
Amonyum Klorür	2 kat
Sodyum Sitrat	5 kat

Aynı şekilde bir çözücünün üzerine eklenecek başka bir çözücü de matris içerisindeki bir analitin buhar basıncı ve dağılım katsayısı üzerinde etkisi olabilir.

Türevlendirme (İnkübasyon) Süresi

Bir numune matrisi üzerindeki gazların dağılım katsayıları sıcaklık, numune miktarı, matris içerisindeki maddelerin birbirleri ile olan etkileşimleri gibi pek çok etmene bağlı olarak değişmektedir. Bu da sıvı ya da katı numune fazı ile gaz fazı arasındaki kütle transferi için yeterli süreye etki etmektedir. Ayrıca numunenin belirli bir hızla karıştırılması ile dengelenme süresinin azaltılması ve homojen bir dağılım sağlanmasına katkı sağlayacaktır.

Günümüzde kullanılan headspace örnekleme sistemleri oldukça hassas sıcaklık kontrolü ve karıştırma fonksiyonları ile donatılmıştır.

2.2.2.2.4. İç Standart Yöntemi

İç standart, nicel bir analizdeki bazı sistematik ve rastgele hataların giderilmesine yönelik bir yöntemdir. Bir analitik cihaz tarafından bir analite ait sinyal ölçülürken, o sinyali analit konsantrasyonundan bağımsız olarak arttıran ya da azaltan etkilerin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

İç standart yönteminin kullanımı, analitik cihazda oluşabilecek bazı hataların analizini yapan kişi tarafından tespit edilmesine yardımcı olur. Örneğin bir HPLC ya da GC analizinde, eşit konsantrasyonda olduğu bilinen üç numune arasındaki sinyal farkı enjeksiyon tekrarlanabilirliğinin kötü olduğu sonucunu verir. Ayrıca iç standart sinyalinin hiç olmaması enjeksiyon işlemi sırasında bir hatanın olduğu gösterir. Bir ICP-MS analizinde iç standart sinyalinin kararsız olması peristaltik pompadaki bir hatadan kaynaklanabilir.

İç standart yöntemi kullanılırken dikkat edilmesi gereken en önemli şey doğru iç standardın seçimidir. İç standardın mümkün olduğunca analit ile benzer yapıda olması ancak analit sinyalinin şiddeti üzerinde herhangi bir etkisi olmaması gerekmektedir. Ayrıca kullanılan cihazın analit ve iç standart sinyallerini ayırt edebiliyor olması gerekmektedir. Seçilen iç standardın analizi yapılacak numune matrisinde bulunma olasılığı olmaması yine dikkat edilmesi gereken konulardandır. Kromatografik analizlerde iç standardın alıkonma süresinin analitinkine yakın olması ancak yeterli analitik rezolüsyonun da sağlanmış olması gerekir. Ayrıca elde edilen piklerin de analit pikiyle benzer şekilde olmalı, kuyruklanma ve simetri özellikleri uyumlu olmalıdır. Elemental analizlerde de analizi yapılan elementin kütle numarasına yakın ve benzer kararlılıktaki elementler iç standart olarak seçilmelidir.

İç standardın seçimi kadar uygulanması da önemlidir. İç standart konsantrasyonunun her bir numunede aynı olması gerekmektedir. Bir HPLC ya da GC analizinde her bir viale eşit miktarda iç standart eklemesi yapılabileceği gibi numune hazırlamada kullanılan çözücü içerisine iç standart eklenerek vial içerisine yapılacak ekleme sırasında pipetlemeden kaynaklanan hatanın önüne geçilmiş olur.

2.3. FORMALDEHİTİN TAYİNİNE YÖNELİK ULUSLARASI STANDARTLAR

2.3.1. International Organization for Standardization (ISO)

1946 yılında 25 ülkeden gelen delegelerin katılımıyla gerçekleştirilen bir toplantıda endüstriyel standartların uyumlandırılması konusunda uluslararası bir kurumun kurulması kararı alınmıştır ve bunun sonucu olarak International Organization for Standardization yani kısa adıyla ISO kurulmuştur.

ISO bugüne kadar tüm endüstri dallarında 22 binin üzerinde standart yayımlamıştır. Yayımlanan bu standartlardan bazıları Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından Türkçe'ye çevrilerek Türk Standardı (TS) numaraları ile yayımlanmaktadır.

ISO'nun her ne kadar doğrudan tekstil endüstrisinde kullanılan kimyasallar içerisindeki formaldehitin tayinine yönelik bir standardı olmasa da bitmiş tekstil (özellikle deri) ürünlerindeki ekstrakte edilebilir formaldehit tayinine yönelik standartları vardır. Bunlardan şu anda güncel olanları aşağıdaki gibidir:

2.3.1.1. ISO 14184-1:2011

Bu metot tekstil numunelerinindeki serbest haldeki ya da sulu ekstraksiyon ile hidroliz edilmiş formaldehitin tayine yöneliktir. Metodun kapsamında 16 mg/kg ile 3500 mg/kg arasında formaldehit içeren her türlü tekstil ürününe uygulanabileceği belirtilmiştir.

Test numunesi öncelikle küçük parçalara kesilir ve 10 mg hassasiyetle 1 g numune tartılır. Formaldehit içeriğine göre bu miktar 2,5 grama kadar çıkartılabilir. Tartılan test numunesi 250 mL'lik kapaklı bir erlene alınarak üzerine 100 mL su konulur. 40 ± 2°C'de 60 ± 5 dakika boyunca çalkalayarak ekstraksiyon yapılır ve bu süre sonunda süzülür. Süzüntüden 5 mL bir test tüpüne alınarak üzerine 5 mL asetilaseton reaktifi eklenirek 40 ± 2°C'de 30 ± 5 dakika boyunca su banyosunda tutulur ve ortam sıcaklığında 30 ± 5 dakika bekletilir. Daha sonra bu solüsyon 10 mm'lik küvete alınarak absorbansı suya karşı 412 nm'de ölçülür.

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için 0,15, 0,30, 0,75, 1,50, 2,25, 3,00, 4,50, 6,00 mg/kg'lık standart formaldehit çözeltileri hazırlanıp numune ektstraktlarında olduğu gibi 5 mL asetilaseton reaktifi ile 40 ± 2°C'de 30 ± 5 dakika su banyosunda bekletilerek absorbansı ölçülür.

2.3.1.2. ISO 14184-2:2011

Bu metodun ISO 14184-1 numaralı metottan farkı numune hazırlama kısmıdır. ISO 14184-1 numaralı metotta tekstil numuneleri 40 ± 2°C'de ekstrakte edilmekteydi. Bu metotta ise bir kavanozun içerisine su konularak tekstil numunesi kavanozun içerisine su ile temas etmeyecek şekilde askıda tutulur. Daha sonra bu kavanoz hızlandırılmış raf ömrü testine tabi tutulmak üzere inkübatörde bekletilerek tekstil numunesinden salınan formaldehitin ne kadarının suya geçtiği ISO 14184-1 metodunda verilen analitik yöntemle tayin edilir.

2.3.1.3. ISO 17226-1:2018

Bu standartta deriden mamül tekstil ürünlerindeki serbest ya da hidroliz olabilen formaldehitin DNPH ile türevlendirilerek HPLC ile tayin edilmesine dayanmaktadır.

2.3.1.4. ISO 17226-2:2018

Bu standart ISO 14184-1:2011 numaralı standartla büyük benzerlik göstererek tekstil ürünlerindeki serbest haldeki ve su ile hidroliz olabilen formaldehit içeriğinin asetilaseton ile tayin edilmesine esaslıdır.

2.3.1.5. ISO 17226-3:2018

Bu standart da yine tekstil ürünlerindeki formaldehit emisyonunun tayinine yöneliktir.

2.3.2. United States Environmental Protection Agency (US EPA)

Amerika Birleşik Devletleri'nde kurulmuş bağımsız çevre koruma kuruluşudur. Birleşik Devletler genelinde çok sayıda laboratuvarı bulunmaktadır.

2.3.2.1. EPA Method 556.1

Bu metotta içme suyundaki aldehitlerin PFBHA ile türevlendirilerek gaz kromatografi cihazı ile tayin edilmesine dayanmaktadır. Her ne kadar metodun kapsamında tekstil ürünleri olmasa da tekstil ürünlerinin sulu ekstraktlarına uygulanabilir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu tez çalışmasında Precisa LS 220A SCS marka analitik terazi, Eppendorf marka 100 uL, 1000 uL ve 5000 uL'lik mikropipet, WTW pH 3110 marka pH metre, Lab Companion UCP-10 marka ultrasonik banyo, Lab Companion BS-32 su banyosu, Merck MilliQ marka ultra saf su cihazı, Shimadzu GC-2010 Plus marka GC-FID cihazı, Shimadzu AOC-5000 Plus otomatik örnekleyici (Autosampler), Restek Rtx-Wax kapiler kolon (30m, 0,32 mm ID, 0,25 um dış çap), IsoLab marka vortex kullanılmıştır. Karşılaştırma metodunda ise Shimadzu UV-1800 spektrofotometre kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN KİMYASALLAR

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar; 1000 mg/kg'lık formaldehit standardı (Sigma-Aldrich ICS045-100ML), türevlendirme ajanı olarak *o*-(2,3,4,5,6-Pentaflorobenzil)hidroksilamin hidroklorür (PFBHA, Sigma-Aldrich 76735-1G), iç standart olarak 1-bromo-4-florobenzen (BFB, Sigma-Aldrich B67201-100G), tampon hazırlanmasında trisodyum sitrat dihidrat (Merck 1064481000) ve sitrik asit monohidrat (Merck 1002441000), tuz olarak sodyum klorür (Merck 1064041000), kotasyum klorür (Merck 1049361000), kalsiyum klorür dihidrat (Merck 1023821000) ve su olarak Millipore Direct-Q UV cihazından elde edilen 0,05 uS/cm iletkenlikteki ultra saf su kullanılmıştır.

Karşılaştırma metodunda renklendirme için asetilaseton (Merck 1096000100), amonyum asetat (Merck 1011161000) ve glasiyel asetik asit (Merck 1000632511) kullanılmıştır.

3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Türevlendirme ajanı olan PFBHA'nın 1000 mg/kg'lık çözeltisi hazırlanırken, 100 mg PFBHA tartılarak 100 mL'lik balon jojeye tartılır. Bir miktar ultra saf su ile ultrasonik banyoda çözülür ve yine ultra saf su ile hacme tamamlanır.

İç standart olarak kullanılacak olan 100 mg/kg'lık BFB çözeltisi, 100 mL'lik balon joje içerisine 80-90 mL ultra saf su konularak üzerine 10 uL BFB konularak iyice çözülene kadar vortex ve

ultrasonik banyo yardımıyla çözülür. BFB'nin sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğu için (136 mg/kg) çözme işlemi çok dikkatli yapılmalıdır.

Formaldehit kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması için önce 1000 mg/kg'lık stok formaldehit standardından 50 mg/kg'lık ara stok çözelti ultra saf su ile hazırlanmıştır.

Sitrat tamponu hazırlanırken önce 0,1 M'lık sitrik asit ve 0,1 M'lık trisodyum sitrat çözeltileri alınmıştır. Daha sonra X mL sitrik asit monohidrat ve Y mL trisodyum sitrat dihidrattan alınarak karıştırılır.

Tablo 3.1: Sitrat tamponu hazırlanmasında kullanılan tablo.

pH	X mL 0.1 M sitrik asit	Y mL 0,1 M trisodyum titrat
3.0	82,0	18,0
4.0	59,0	41,0
5.0	35,0	65,0
6.0	11,5	88,5

Karşılaştırma metodunda kullanılacak olan Nash reaktifi hazırlanırken, 150 g amonyum asetat 800 mL'de saf su ile çözülür, üzerine 3 mL glasiyel asetik asit ve 2 mL asetilaseton eklenerek 1000 mL'ye tamamlanır.

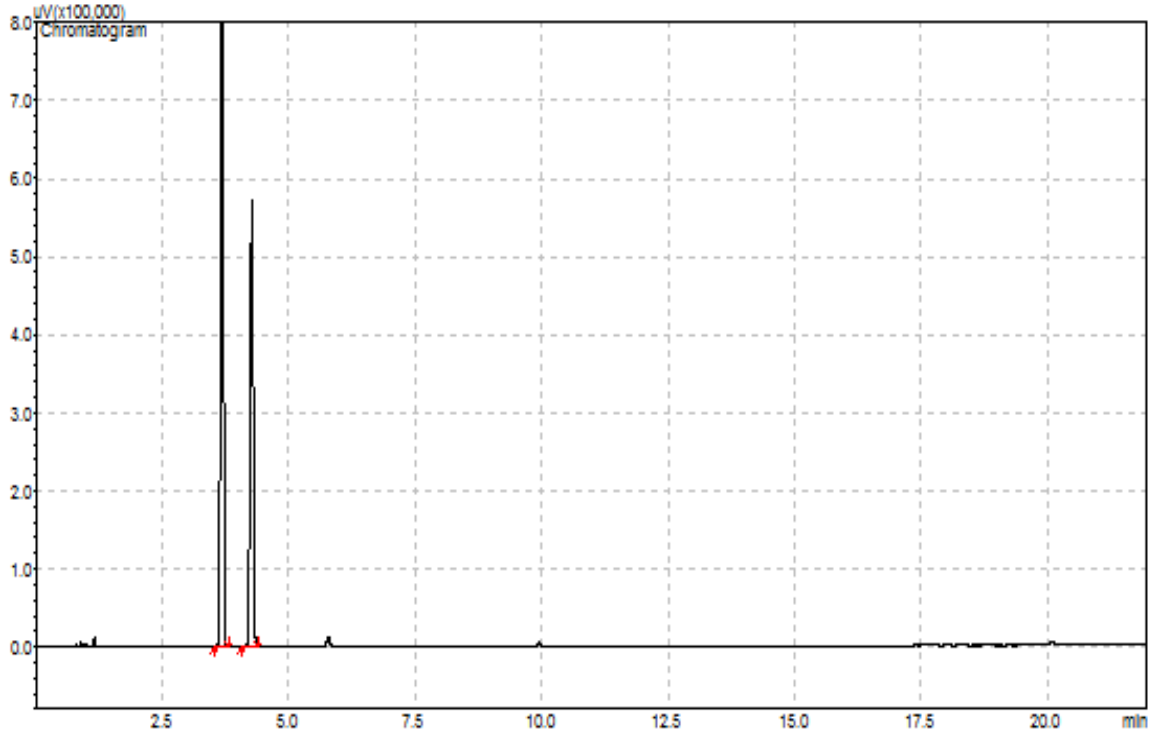
3.4. GELİŞTİRİLEN METODUN OPTİMİZASYONU

Metot geliştirilirken elde edilen cihaz sinyalinin en yüksek seviyeye çıkartılması ve metot hassasiyeti arttırılarak tespit ve tayin sınırının düşürülmesi için bir dizi parametre değiştirilerek en uygun koşullar bulunmaya çalışılmıştır. Uygun parametrelerin belirlenmesi sırasında hazırlanan numuneler GC-FID cihazı ile analiz edilmiştir ve denemeler Tablo 3.2'de verilen cihaz parametreleri ile yapılmıştır.

Tablo 3.2: GC-FID ve Headspace koşulları

Parametre	**Değer**
GC Parametreleri	
Giriş sıcaklığı	300°C
Taşıyıcı gaz	Azot
Gaz akış hızı	5,56 mL/dakika
Enjeksiyon modu	Split
Bölünme oranı	10
Kolon sıcaklığı	İlk Sıcaklık 60°C 120°C'ye 5°C/dakika ile çıkartılır; 200°C'ye 20°C/dakika ile çıkartılır ve 5 dakika tutulur. Toplam süre 22 dakikadır.
Dedektör sıcaklığı	300°C
Headspace Parametreleri	
İnkübasyon sıcaklığı	60°C
İnkübasyon süresi	30 dakika
Enjektör sıcaklığı	150°C
Karıştırma hızı	500 dev/dakika
Enjeksiyon hacmi	1000 uL

Belirlenen koşullarda elde edilen GC-FID kromatogramı Şekil 3.1'de, aynı koşullardaki analit ve iç standart alınkonma süreleri de Tablo 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1: 1-bromo-4-fluorobenzene ve formaldehit-oksim'e ait GC-FID kromatogramı.

Tablo 3.3: Verilen koşullarda 1-bromo-4-fluorobenzene ve formaldehit-oksim alıkonma süreleri.

Analit	Alıkonma süresi (dakika)
1-bromo-4-fluorobenzene	3,681
formaldehit-oksim	4,269

3.4.1. Türevlendirme Süresi

Formaldehit ve PFBHA arasındaki türevlenme reaksiyonunun verimine sürenin etkisinin araştırılması için otomatik örnekleyicideki inkübatörde sırasıyla 0, 30, 60 ve 90 dakika süre ile, başlangıç sıcaklığı olarak seçilen 60°C'lik sıcaklığa maruz bırakılmıştır. Bu esnada inkübatörün karıştırma fonksiyonu da devreye alınarak homojen bir inkübasyon hedeflenmiştir. Numuneler belirlenen süre inkübatörde tutulduktan sonra gaz geçirmez bir enjektör yardımıyla kolona enjekte edilmiştir.

Numune hazırlanırken 20 mL'lik headspace vialine 1000 mg/kg'lık PFBHA çözeltisinden 2 mL ve 100 ppm formaldehit standardından da 0,5 mL ilave edilerek hazırlanmış olup her bir sıcaklık için üçer adet numune hazırlanmıştır.

3.4.2. Türevlendirme Sıcaklığı

Türevlendirme verimine inkübasyon sıcaklığının etkisinin belirlenmesi için numuneler sırasıyla 30, 40, 60 ve 80°C'lik sıcaklıklara 30 dakika boyunca maruz bırakılarak üçer farklı numuneden birer enjeksiyon yapılmıştır. Numuneler türevlendirme süresinin belirlenmesi çalışmasındaki ile aynı şekilde hazırlanmıştır.

3.4.3. Türevlendirme Ajanı Konsantrasyonu

Türevlendirme ajanı konsantrasyonunun türevlendirme verimine olan etkisinin incelenmesi için 250, 500 ve 1000 mg/kg konsantrasyonlarda türevlendirme ajanı çözeltileri saf su içerisinde hazırlanmıştır. 20 mL'lik headspace viallerinin üzerine 2 mL türevlendirme ajanı ve 0,5 mL 100 mg/kg formaldehit standardı eklenerek vialler kapatılmıştır. Her bir konsantrasyondan üçer tane numune hazırlanarak birer enjeksiyon yapılmıştır.

3.4.4. pH

Formaldehitn PFBHA ile olan reaksiyonunun asidik ortamda gerçekleştiği bilinmektedir. Daha geniş bir asidik pH aralığında tamponlama özelliği gösterdiği için sitrat tamponu seçilmiştir. Sitrik asit monohidrat ve trisodyum sitrat dihidrat ile pH 3,0, 4,0, 5,0 ve 6,0'lık sitrat tamponları hazırlanmıştır. Her bir pH için üçer adet numune hazırlanarak analiz edilmiştir. Numuneler hazırlanırken pH tamponu içerisinde çözünmüş 250 mg/kg PFBHA'dan 2 mL alınarak üzerine 0,5 mL 100 mg/kg formaldehit eklenmiştir.

3.4.5. İç Standart

İç standart olarak kimyasal yapısının PFBHA ile benzerliği sebebiyle 1-bromo-4-fluorobenzene (BFB) kullanılmıştır. İç standart denemeleri yapılırken, her bir numunede mümkün olduğunca aynı sinyalin alınması ve insan hatasının en aza indirilmesi için her bir numune üzerine ayrı ayrı ekleme yapmak yerine, türevlendirme ajanı ile birlikte çözeltisi hazırlanmıştır. Böylece her bir numune üzerine türevlendirme ajanı eklenirken aynı konsantrasyonda iç standart eklendiğinden emin olunmuştur. İç standart içeren türevlendirme ajanı çözeltisi hazırlanırken

100 mL'lik balon joje içerisine 25 mg PFBHA tartılarak yaklaşık 80 mL ultra saf suda çözülüp ve üzerine 10 uL BFB iç standardı eklenmiştir. Birkaç dakika ultrasonik banyoda tutulup vortekslendikten sonra hacme tamamlanmıştır.

Tablo 3.4: 1-bromo-4-fluorobenzene'in bazı fiziksel özellikleri

Özellik	**Değer**
Kimyasal Yapısı	
Kimyasal formülü	C6H4BrF
Molekül ağırlığı	175 g/mol
Erime Noktası	−92°C
Kaynama Noktası	150°C
Yoğunluğu	0,8153 g/cm^3 (−20°C'de)
Çözünürlüğü	0,136 g/L
Buhar basıncı	4,07 mmHg (25°C'de)

3.4.6. Tuz Etkisi

Tuz ya da diğer bir değişle matris etkisi headspace tekniği ile metot geliştirirken kontrol edilmesi gereken parametrelerden biridir. Bu amaçla, çalışmada öncelikle farklı tuzların ne kadar etki ettiğinin araştırılmıştır. Hemen hemen tüm laboratuvarlarda bulunan sodyum klorür, potasyum klorür ve kalsiyum klorür ile denemeler yapılmıştır. Her bir tuzdan 1,00 gram tartılarak headspace vialine konularak ve üzerlerine 2 mL 250 mg/kg PFBHA ve 100 mg/kg BFB içeren çözeltiden eklenmiştir ve alanlar kaydedilmiştir.

Tablo 3.5: Tuz etkisinin gözlenmesi amacıyla kullanılan farklı tiplerdeki tuzların bazı fiziksel özellikleri.

Parametre	**Sodyum klorür**	**Potasyum klorür**	**Kalsiyum klorür**
Kimyasal formülü	NaCl	KCl	$CaCl_2$
Molekül ağırlığı	58,44 g/mol	74,55 g/mol	110,98 g/mol
Çözünürlük	360 g/L	253,9 g/L (20°C)	74,5 g/100 mL (20°C) (susuz)

3.4.7. Tuz Konsantrasyonu Etkisi

Eklenen tuz konsantrasyonunun geliştirilen metotun performansına etkisinin ne düzeyde olduğunun anlaşılabilmesi için farklı konsantrasyonlarda sodyum klorür eklemesi yapılmıştır. Bu amaçla her bir Headspace vialine 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g ve 1,0 g sodyum klorür ilave edilerek analiz edilmiştir.

3.5. GELİŞTİRİLEN METODUN UYGULANMASI

3.5.1. Tuz Etkisi Varlığında

Tuz etkisinin headspace ile yapılan analizlerde analit sinyalini arttırma özelliği sebebiyle numunelere tuz eklenmesi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Ancak analiz edilecek numunelerin sudaki çözünürlükleri dikkate alındığında, sinyali arttırmak için eklenen tuzların doygun ya da doyguna yakın çözeltiler oluşturması bir riski de beraberinde getirir. Tuz eklenmesi numune içerisindeki katıların çözünürlüklerinin düşmesine ve çökmelerin gözlenmesine sebep olabilir. Çözünürlüğü düşen numunelerdeki formaldehit miktarının tespit edilebilmesi ise çok güçtür. Bu yüzden numumune tiplerine göre kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Proses suyu, atık su ve tekstil ürünlerinin sulu ekstraktları gibi matrislerde tuz etkisinden yararlanarak 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0, 5,0 ve 10 mg/kg'lık formaldehit standartları hazırlanarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Her bir seviyeden üçer adet standart hazırlanarak birer enjeksiyon yapılmıştır.

3.5.2. Tuz Etkisi Yokluğunda

Toz ve sıvı formadaki yüksek katı içerikli tekstil boya ve yardımcı kimyasallarının tayininde tuz etkisinden yararlanılmamıştır. Bu tür matrislerde formaldehit içeriğinin daha yüksek olma ihtimali dikkate alınarak kalibrasyon aralığı daha geniş tutulmuştur. 0, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 25, 50 mg/kg'lık üçer formaldehit standardı hazırlanarak birer enjeksiyon yapılmıştır.

3.6. ÇALIŞMA GRAFİĞİNİN HAZIRLANMASI

Tuz etkisi varlığında ve tuz etkisi yokluğunda hazırlanan kalibrasyon standartlarından elde edilen pik alanları ve konsantrasyon değerleriyle oluşturulan çalışma grafikleri Bulgular kısmında Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmiştir.

3.7. GERÇEK ÖRNEKLERDEN NUMUNE HAZIRLANMASI

Geliştirilen metotta analiz edilmek üzere tekstil sektöründe çok yoğun şekilde kullanılan ve formaldehit barındırma riski bulunan örnekler seçilmiştir. 1,0 g dispers boya, 1,0 g florasan p boya, 0,5 g sodyum naftalen sülfoksilat formaldehit ve 0,1 g melamin-formaldehit reçine numuneleri ayrı ayrı tartılarak 100 mL'lik balon joje içerisinde bir miktar ultra saf su ile çözülerek hacme ultra saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Yapılan tayin sonucunda elde edilen sonuçlar Bulgular bölümünde Tablo 4.4'te verilmiştir.

3.8. KARŞILAŞTIRMA METODUNUN UYGULANMASI

Geliştirilen metodun karşılaştırılması için tekstil laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan ve temeli formaldehitin Nash reaktifi ile türevlendirilip oluşan sarı renkli ürünün 412 nm'deki absorbansının spektrofotometrede ölçülmesine dayanan ISO 14184-1 metodu kullanılmıştır. Ancak bu tez çalışmasının yapılmasına sebep olan renkli tekstil boyaları ve kimyasallarının spektrofotometrik tayinlerde bozucu etki göstermesi sebebiyle karşılaştırma metodunda sadece sodyum naftalen formaldehit sülfoksilat tayini yapılmıştır. Bu ürünlerle beşer tekrarlı çalışma yapılmış olup elde edilen sonuçlar geliştirilen gaz kromatografi tayininden elde edilen sonuçlar ile t- ve F-testi ile karşılaştırılmıştır.

Karşılaştırma yapılırken numuneler formaldehit içeriklerine göre önce ultra saf su ile 100 kat seyreltilmişlerdir. Sonrasında 15 mL'lik amber santrifüj tüpü içerisinde 5 mL seyreltilmiş numune ve 5 mL Nash reaktifi ilave edilmiştir. 40°C'ye ayarlı çalkalamalı su banyosunda 30 dakika çalkalama işlemi yapılarak tutulmuştur. 30 dakikanın sonunda oda sıcaklığına gelmesi için 30 dakika beklenmiştir. Absorbans köre karşı ölçülmüştür.

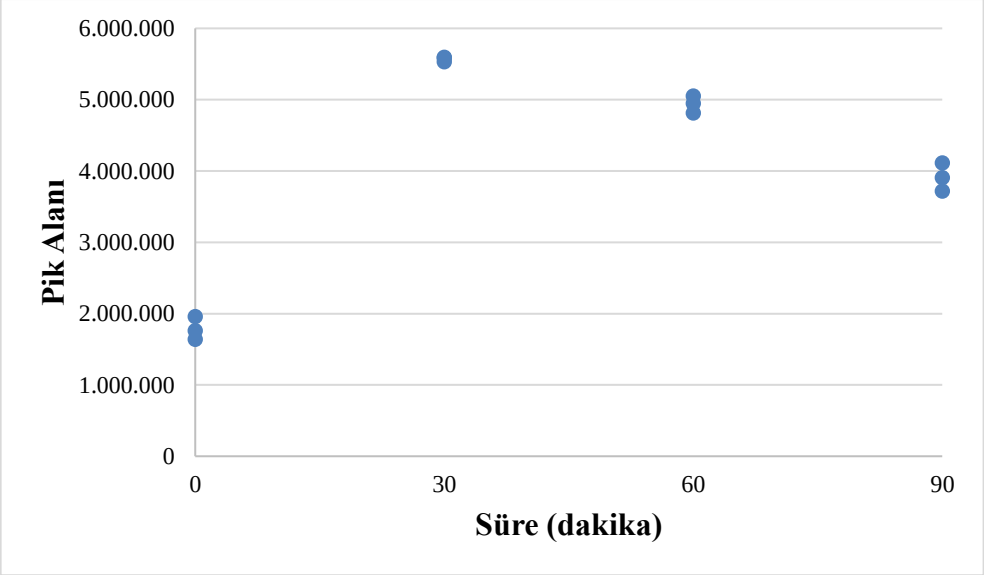
4. BULGULAR

4.1. YÖNTEMİN OPTİMUM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Geliştirilen yöntemin uygulanmasındaki en uygun parametrelerin belirlenmesi için yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirilmiştir. En yüksek analit sinyali ve bunun sonucu olarak da en yüksek hassasiyetin elde edilebilmesi için her bir parametrelerde değişiklik yapılarak üçer tekrarlı enjeksiyonlar yapılarak optimum koşullar belirlenmiştir.

4.1.1. Türevlendirme Süresi

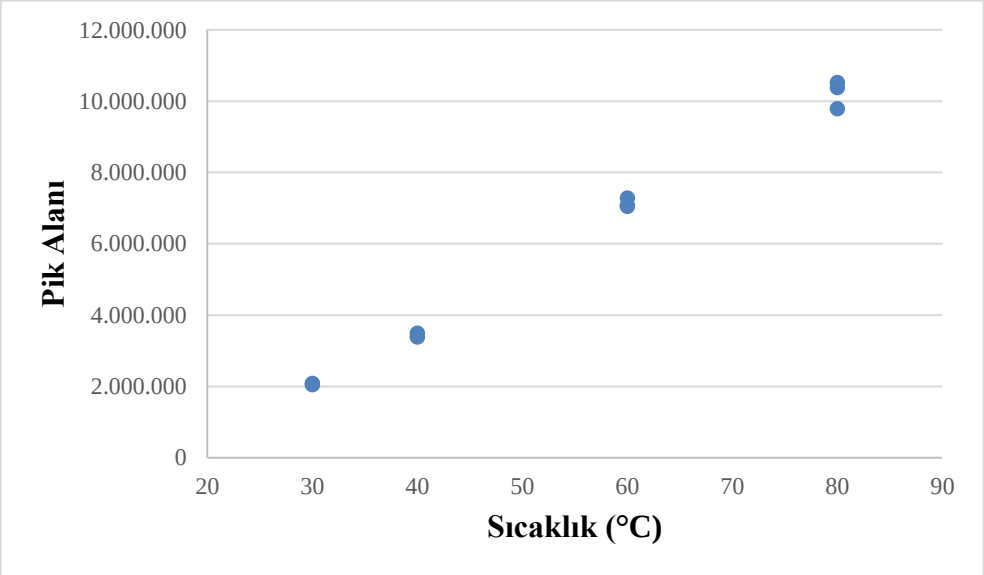
Artan türevlendirme süresiyle türevlenme veriminin artması ve bir noktadan sonra sabit kalması beklenen bir durumdur. Ancak yapılan çalışmada türevlendirme verimi en yüksek noktaya 30 dakikada çıkmış, sonrasında ise 60 ve 90. Dakikalarda ciddi biçimde düştüğü gözlenmiştir. Bu da türevlendirme reaksiyonu sonucunda oluşan formaldehit-oksim molekülünün artan inkübasyon sıcaklıklarında kararlı olmadığını ve bozunduğuna işaret etmektedir. Bu sebeple 30 dakika optimum inkübasyon süresi olarak seçilmiştir.



Şekil 4.1: İnkübasyon süresinin formaldehit-oksim pik alanına karşı elde edilen optimizasyon grafiği (n=3).

4.1.2. Türevlendirme Sıcaklığının Belirlenmesi

Türevlendirme sıcaklığının elde edilecek formaldehit-oksim pik alanına olan etkisi iki şekilde olabilir. Bunlardan birincisi, artan inkübasyon sıcaklığının reaksiyon verimine olan pozitif etkisi, diğeri ise gazların çözünürlüğünün sıcaklık ile düşmesi, dolayısı ile daha fazla analitin gaz fazına geçmesidir.



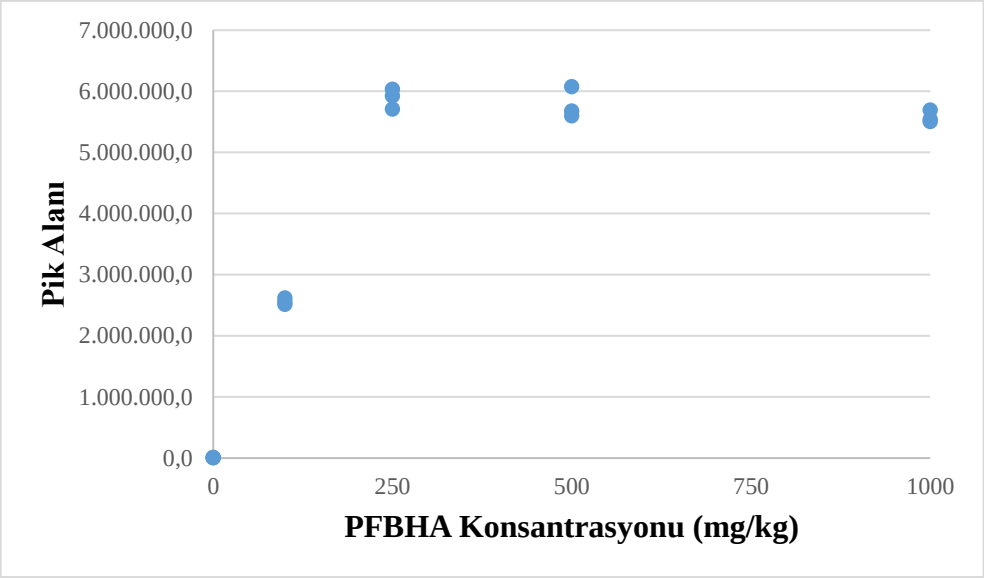
Şekil 4.2: İnkübasyon sıcaklığına karşı elde edilen pik alanlarına ait optimizasyon grafiği (n=3).

Elde edilen verilerde artan inkübasyon sıcaklığının reaksiyon verimine pozitif yönde etki yaptığı görülmektedir. Elde edilen verilerde en yüksek pik alanının 80°C'lik inkübasyon sıcaklığında elde edildiği görünmüştür ancak bu sıcaklıkta suyun buhar basıncı da çok artarak kolon ve cihaz üzerinde olumsuz etkisi olacaktır. Her ne kadar bir miktar suyun kolona gitmesi engellenemese de bu miktarı mümkün olduğunca düşürmek kolonun ve cihazın kullanım süresini arttıracaktır. Hem yeterli sinyali vermesi hem de cihazın ve kolonun korunması açısından 60°C'lik inkübasyon sıcaklığı optimum sıcaklık olarak kabul edilmiştir.

4.1.3. Türevlendirme Ajanı Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Formaldehit kaynama noktası düşük ve buhar basıncı yüksek olsa da düşük karbon sayısı sebebiyle FID detektördeki sinyal seviyesi çok düşüktür. Bu sebeple analizden önce daha yüksek karbon sayılı bir ürüne dönüştürülmesi önemlidir. Formaldehitin PFBHA ile olan reaksiyonunun koşulları kadar PFBHA'nın konsantrasyonu da önemlidir. Düşük PFBHA konsantrasyonu gerçekleşen reaksiyonun verimini düşürebileceği gibi yüksek konsantrasyon da

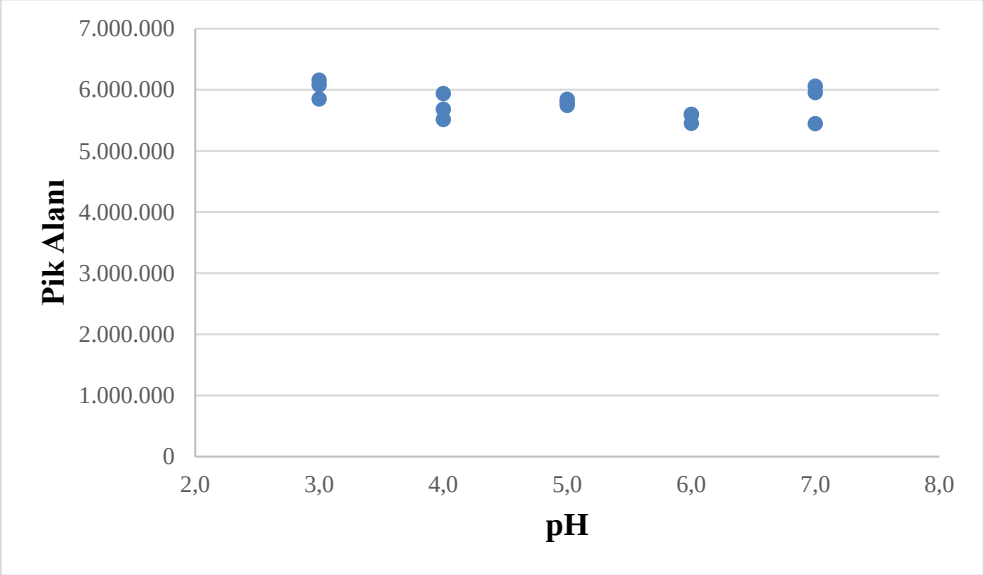
gereksiz kimyasal kullanımına ve hatta verim kaybına sebep olabilir. Yapılan çalışmada en yüksek pik alanı 250 mg/kg'lık PFBHA konsantrasyonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.3: Türevlendirme ajanı konsantrasyonuna karşı elde edilen pik alanlarına ait optimizasyon grafiği (n=3).

4.1.4. pH'ın Belirlenmesi

Formaldehit ile PFBHA'nın reaksiyonunun asit katalizli bir reaksiyon olduğu bilinmektedir. Artan asidite yani düşen pH'da reaksiyon veriminin nasıl değişeceği incelenmiştir. Bu amaçla oldukça geniş bir pH aralığında tamponlama etkisi gösteren sitrat tamponundan yararlanılmıştır. Daha önce belirlenen inkübasyon sıcaklığında ve süresinde analiz edilen tamponlanmış numunelerden elde edilen formaldehit-oksim pik alanları incelenmiştir ve azalan pH'ın reaksiyon verimine bir katkısı görülmemiştir. Bu sebeple tampon kullanılmamasına karar verilmiştir.

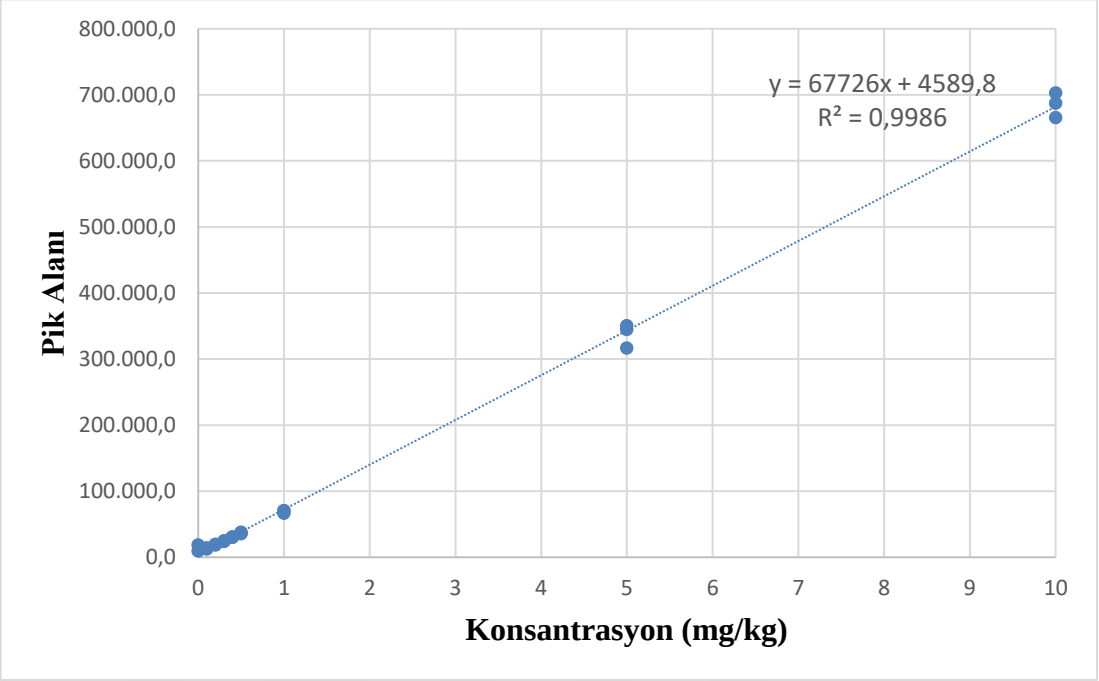


Şekil 4.4: Ortam pH'sına karşı elde edilen pik alanlarına ait optimizasyon grafiği (n=3).

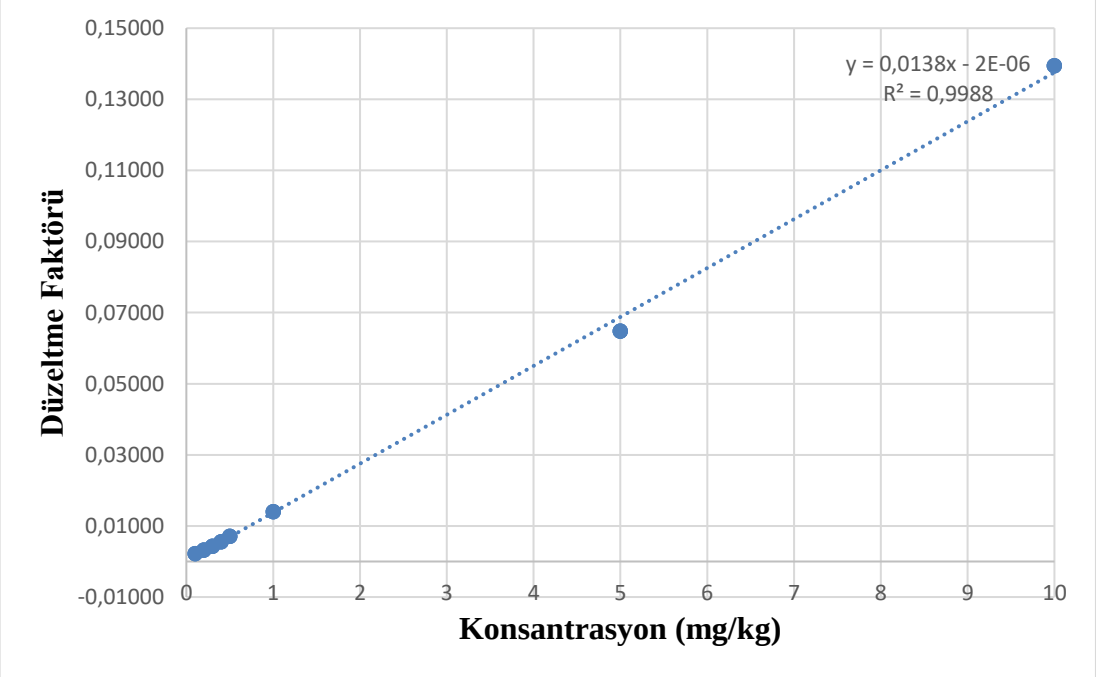
4.1.5. İç Standard Düzeltmesi

Geliştirilen metotta iç standart düzeltmesi yapılıp yapılmamasına karar vermek amacıyla iç standart düzeltmesi yapılmayan ve yapılan kalibrasyon eğrilerindeki R^2 değerlerine bakılmıştır. İç standart kullanıldığında R^2 değerlerinde bir iyileşme görülmediği için iç standart düzeltmesi yapılmamasına karar verilmiştir. Ancak numune hazırlanması ve cihaz koşullarındaki olumsuzluklardan kaynaklanabilecek sorunların belirlenebilmesi için iç standart kullanımından vazgeçilmemiştir. İç standart düzeltmesiz grafikler konsantrasyona karşı pik alanı ile çizilirken iç standart düzetmeli grafikler ise konsantrasyona karşı düzeltme faktörü ile çizilmiştir.

Düzeltme faktörü = Formaldehit-oksim pik alanı / 1-bromo-4-florobenzen pik alanı (ISTD)



Şekil 4.5: İç standart düzeltmesi yapılmadan çizilen kalibrasyon grafiği (n=3).



Şekil 4.6: İç standart düzeltmesi yapılarak çizilen kalibrasyon grafiği n=3).

4.1.6. Kullanılan Tuz Tipinin Belirlenmesi

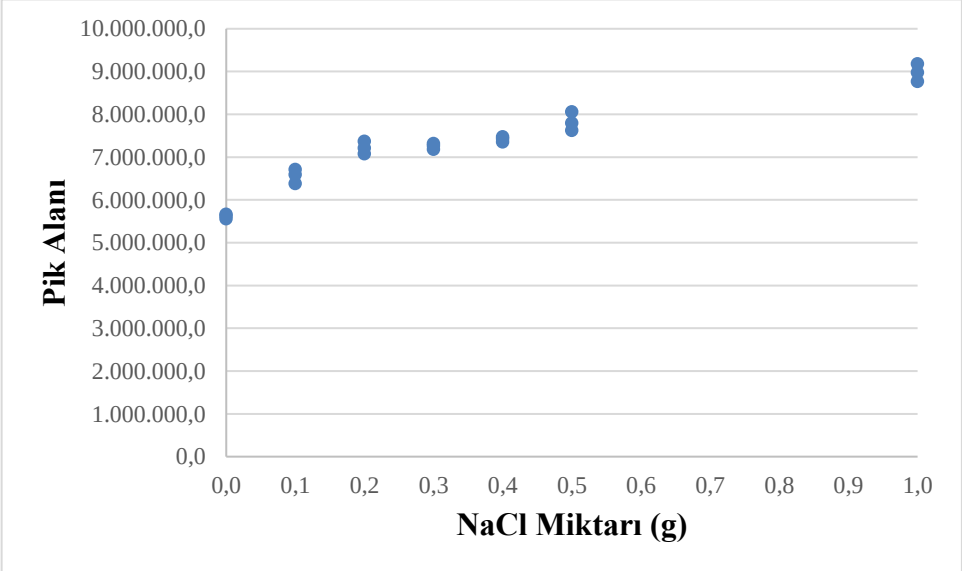
Denemelerde kullanılan üç farklı tipte tuzun analit sinyaline pratikte bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sodyum klorür en kolay bulunan tuz olması sebebiyle tercih edilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı tuz tipleriyle elde edilen pik alanları (n=2).

Tuz Tipi	#	Pik Alanı
NaCl	1	4.489.897,7
	2	4.479.648,6
KCl	1	4.381.894,8
	2	4.505.261,9
$CaCl_2$	1	4.505.398,1
	2	4.502.849,3

4.1.7. Tuz Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Artan NaCl konsantrasyonunun analit sinyali üzerinde olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. 1,0 gram NaCl en uygun tuz konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.



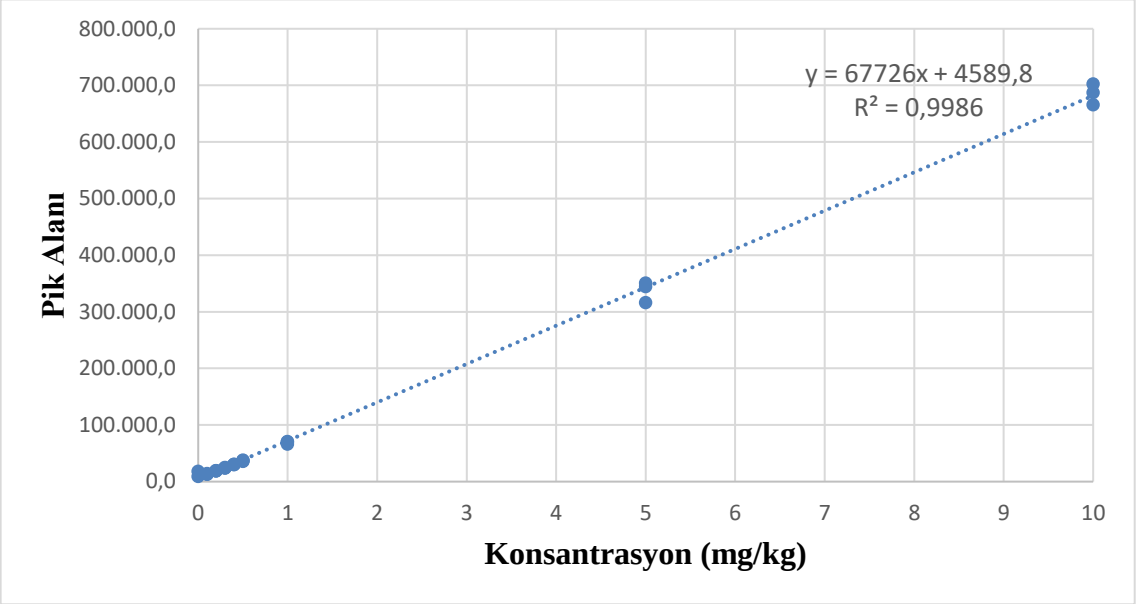
Şekil 4.7: Artan NaCl konsantrasyonunun analit sinyali üzerinde etkisi (n=3).

4.2. ÇALIŞMA GRAFİĞİNİN OLUŞTURULMASI

Çalışma grafiğinin oluşturulmasında kullanılan konsantrasyon değerleri ve karşılık gelen pik alanları aşağıda Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4.2: Tuz etkisi varlığında 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0, 5,0, 10 mg/kg'lık kalibrasyon standartlarından elde edilen 1-bromo-4-florobenzen (ISTD) ve formaldehit-oksim alanları ve %RSD'leri (n=3).

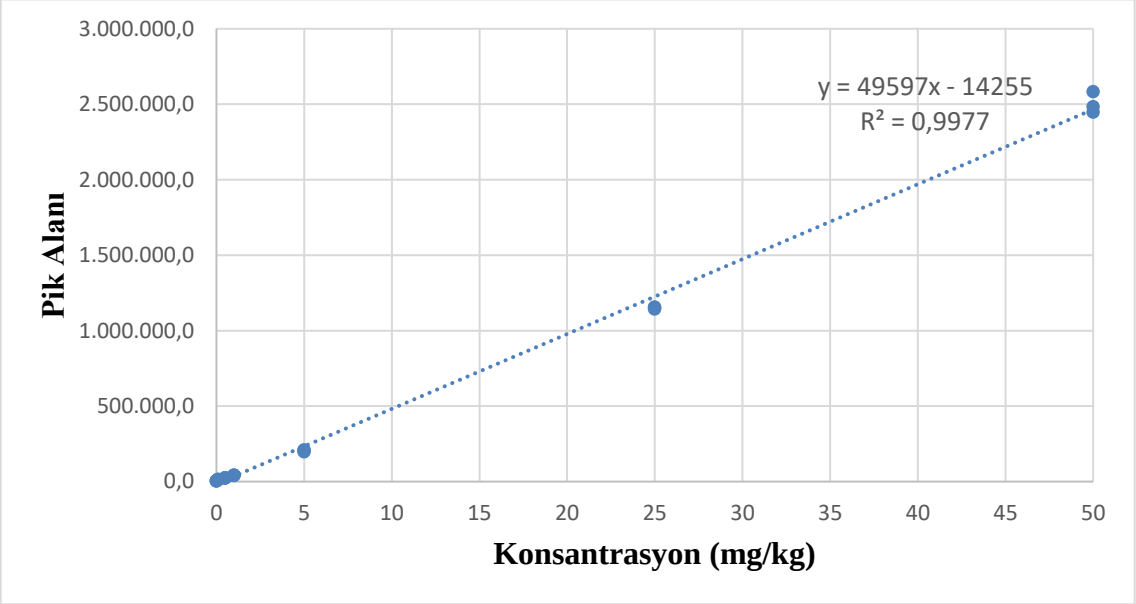
Konsantrasyon (ppm)	Formaldehit Alan	Formaldehit %RSD	ISTD Alan	ISTD %RSD
0,1	12.974,8	4,9	6.069.835,3	11
	14.021,0		6.015.977,8	
	12.829,9		5.787.376,5	
0,2	19.582,9	2,4	5.887.705,3	
	19.049,2		5.886.888,6	
	18.667,1		5.928.854,4	
0,3	24.050,1	1,7	5.617.101,7	
	24.852,1		5.685.829,3	
	24.644,7		5.919.134,4	
0,4	30.206,7	1,1	5.385.500,3	
	30.204,2		5.401.507,6	
	30.783,4		5.542.694,0	
0,5	35.757,6	3,0	5.301.412,5	
	36.713,3		5.054.031,6	
	37.936,2		5.306.843,9	
1	66.457,1	3,3	4.892.177,7	
	70.515,2		4.887.599,7	
	70.251,8		4.959.756,1	
5	344.731,6	5,4	5.383.470,6	
	316.481,1		4.842.404,3	
	350.738,7		5.398.513,9	
10	687.257,0	2,7	4.941.460,8	
	702.721,7		4.804.441,4	
	665.725,2		5.002.892,7	



Şekil 4.8: Tuz etkisi varlığında oluşturulan kalibrasyon eğrisi (n=3).

Tablo 4.3: Tuz etkisi yokluğunda 0, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 25, 50 mg/kg'lık kalibrasyon standartlarından elde edilen 1-bromo-4-florobenzen (ISTD) ve formaldehit-oksim alanları ve %RSD'leri (n=3).

Konsantrasyon (ppm)	Formaldehit Alan	Formaldehit %RSD	ISTD Alan	ISTD %RSD
0,1	14.047,0	3,7	5.182.130,2	7
	13.506,3		5.332.515,9	
	14.549,0		5.394.766,1	
0,5	22.750,4	4,2	5.165.502,4	
	23.737,4		5.106.439,7	
	24.767,5		5.233.470,9	
1,0	43.737,9	3,1	5.263.671,3	
	43.689,9		5.037.629,5	
	41.406,7		4.857.214,9	
5,0	197.806,8	3,0	4.872.669,3	
	206.466,5		5.036.389,4	
	209.492,0		5.215.002,9	
25	1.154.765,8	0,5	5.340.325,6	
	1.144.077,6		5.266.999,6	
	1.155.221,3		5.519.903,5	
50	2.484.032,6	2,8	5.377.884,6	
	2.584.032,6		5.382.951,1	
	2.448.015,3		5.176.757,7	



Şekil 4.9: Tuz etkisi yokluğunda oluşturulan kalibrasyon eğrisi (n=3).

Formaldehit tayini için belirlenen LOD ve LOQ değerleri aşağıda sunulmuştur.

LOD= 0,05 mg/L

LOQ= 0,167 mg/L

Doğru denklemi A = mC + n ve

A= Absorbans, m= eğim, n= kayım olmak üzere;

Belirtme sınırı (LOD) = 3 σ_{bl} /m

Tayin sınırı (LOQ) = 10 σ_{bl} /m'dir.

4.3. GELİŞTİRİLEN METOT İLE GERÇEK NUMUNELERLE YAPILAN ÇALIŞMA

Geliştirilen metot ile tekstil endüstrisinde çok kullanılan ve formaldehit içerme riski taşıyan bazı ürünlerde çalışma yapılmıştır. Tablo 4.2'de geliştirilen metotla elde edilen sonuçlar yer almaktadır (n=5).

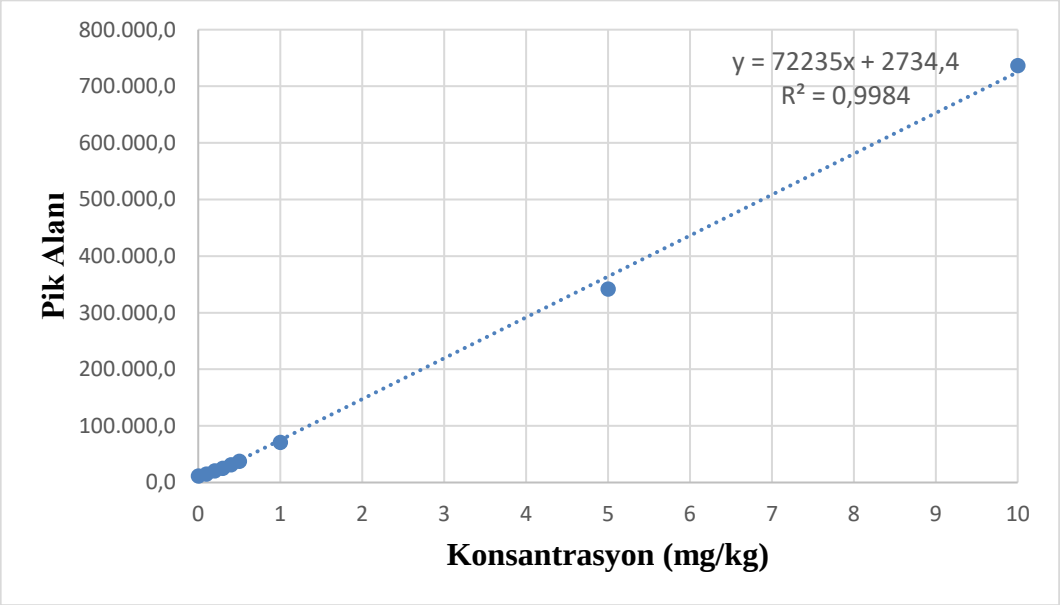
Tablo 4.4: Bazı tekstil kimyasallarının geliştirilen metotla elde edilmiş formaldehit sonuçları (n=5).

Numune	Seyreltme Katsayısı	ISTD Alanı	Formaldehit Alanı	Konsantrasyon mg/kg
Dispers Boya	100 kat	3.315.710,9	96.909,2	360
		3.492.913,8	100.478,6	353
		3.284.433,6	96.988,3	364
		3.277.366,9	102.535,8	383
		3.047.995,6	93.286,8	379
Florasan Pigment Boya	100 kat	2.655.695,5	1.023.847,8	4.199
		2.706.362,8	1.052.794,9	4.236
		2.777.485,6	1.031.246,6	4.044
		2.709.827,5	1.080.514,6	4.340
		2.657.533,9	1.092.845,6	4.475
Sodyum Naftalen Formaldehit Sülfoksilat	200 kat	3.277.737,2	92.350,1	699
		3.292.576,9	94.373,4	709
		3.237.404,3	92.395,2	708
		3.210.708,6	94.555,5	728
		3.104.846,8	89.593,8	719
Melamin Formaldehit Reçine	1000 kat	3.243.092,8	1.979.741,2	66.050
		3.258.878,5	2.063.234,0	68.482
		3.022.989,5	2.150.808,4	76.938
		3.107.828,5	2.204.155,2	76.682
		3.087.019,2	2.237.014,1	78.342

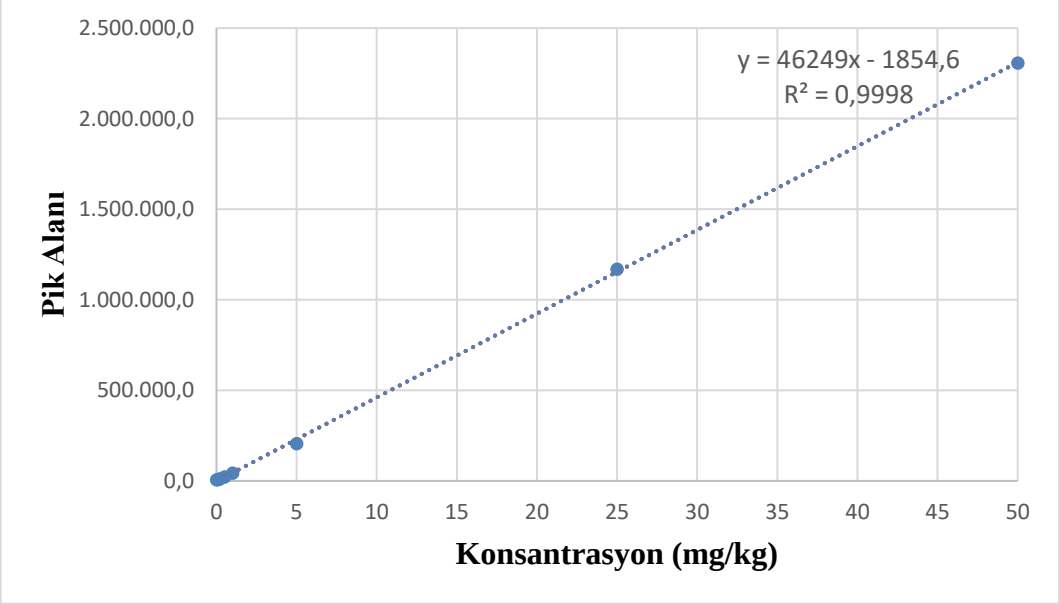
4.4. GELİŞTİRİLEN METODUN TEKRARLANABİLİRLİĞİ

Geliştirilen metodun tekrarlanabilirlik performansının ölçülmesi amacıyla 5 farklı günde hem tuzlu hem de tuzsuz kalibrasyonlar oluşturulmuştur.

1. **Gün:**

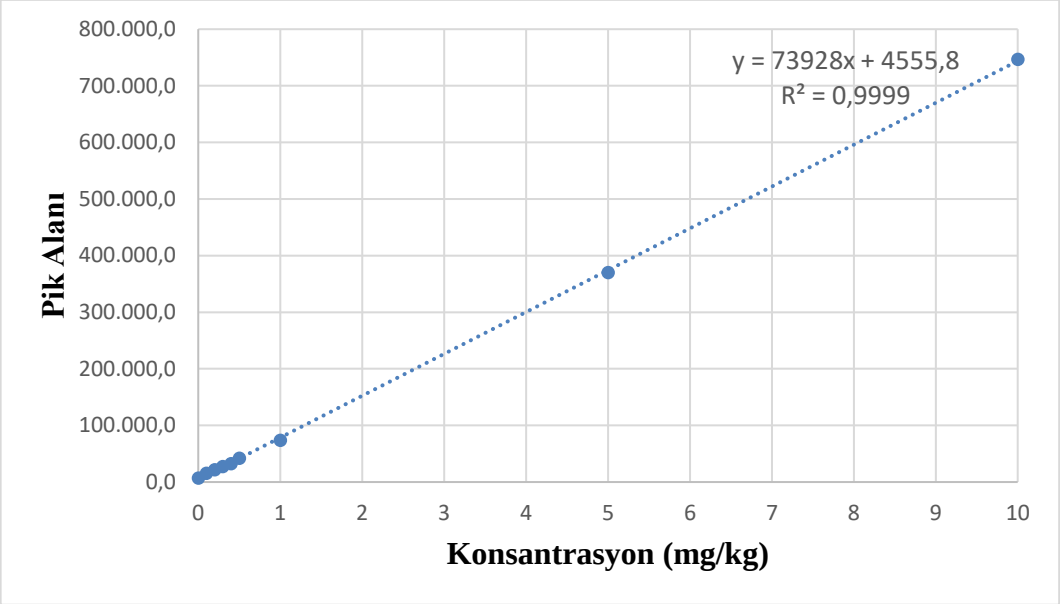


Şekil 4.10: 1. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1)

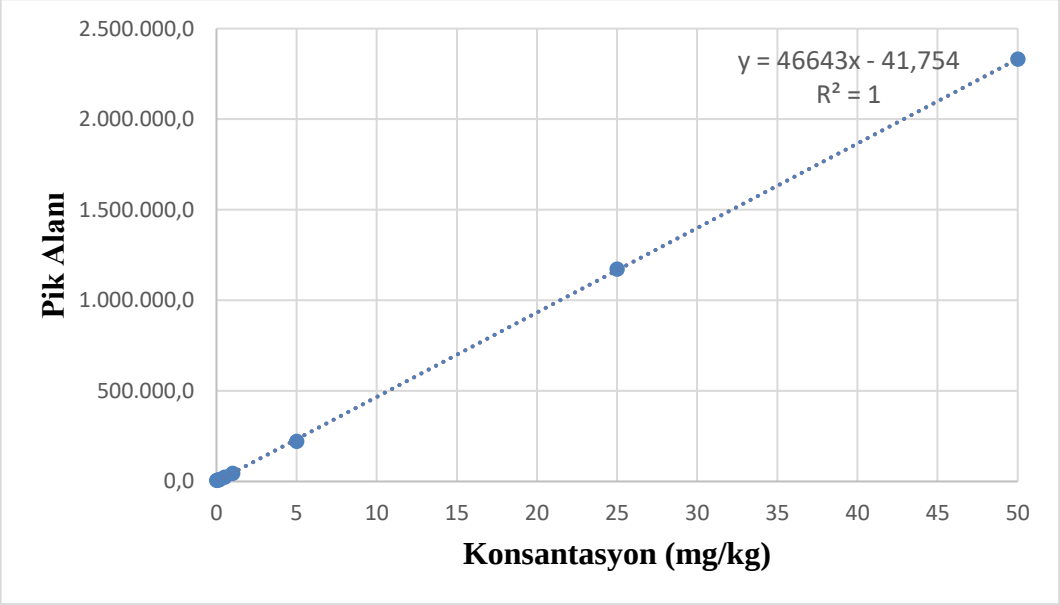


Şekil 4.11: 1. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1).

2. Gün:

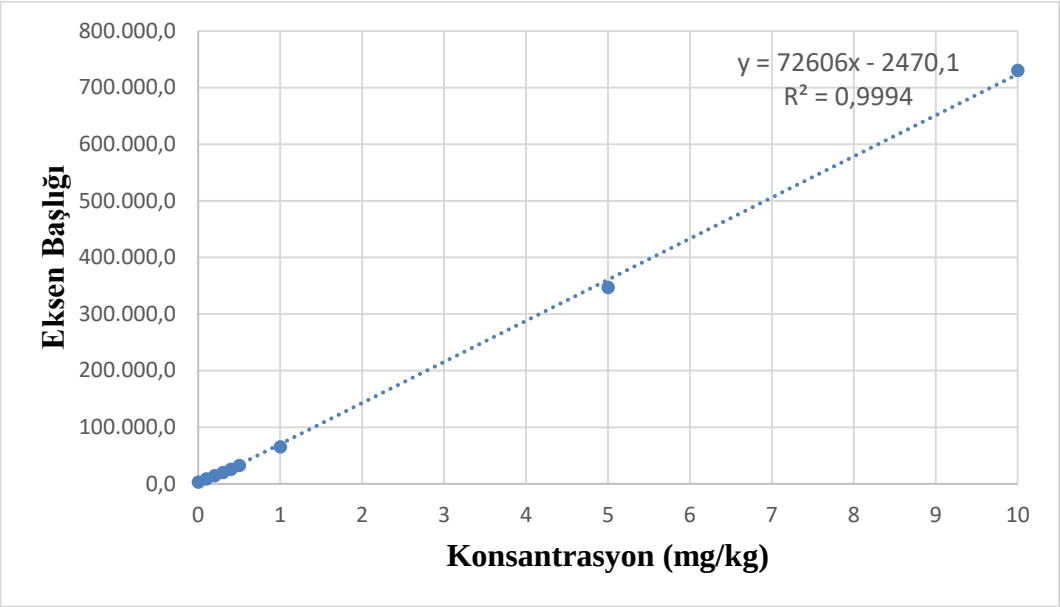


Şekil 4.12: 2. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1)

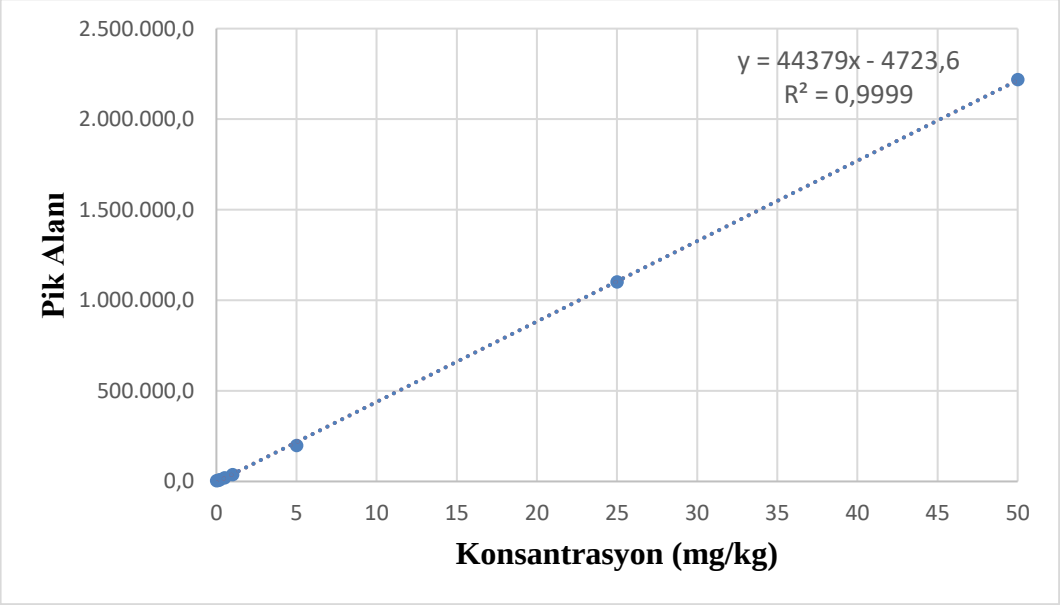


Şekil 4.13: 2. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1)

3. Gün:

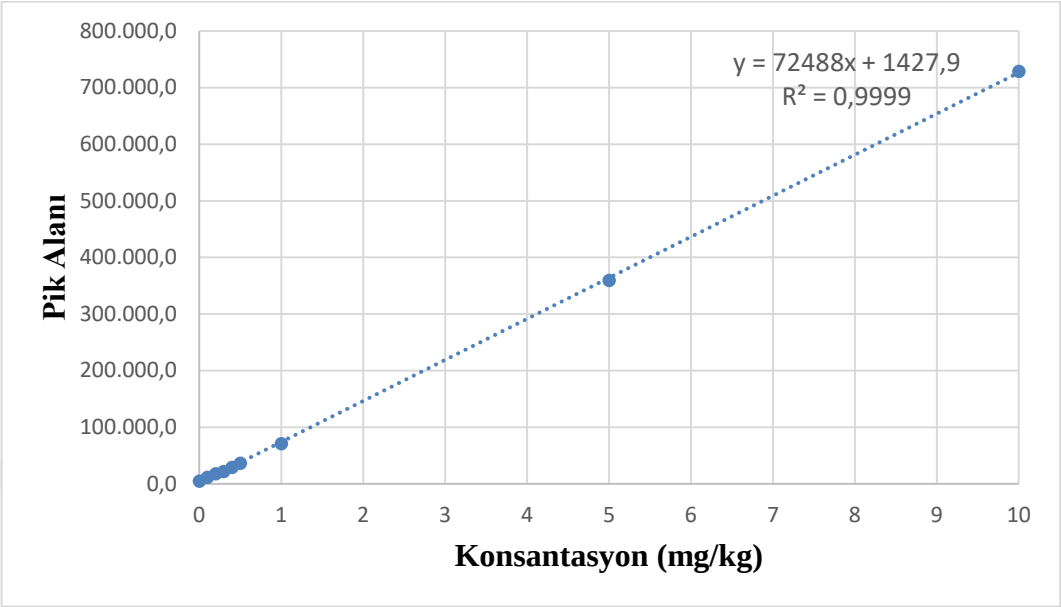


Şekil 4.14: 3. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1)

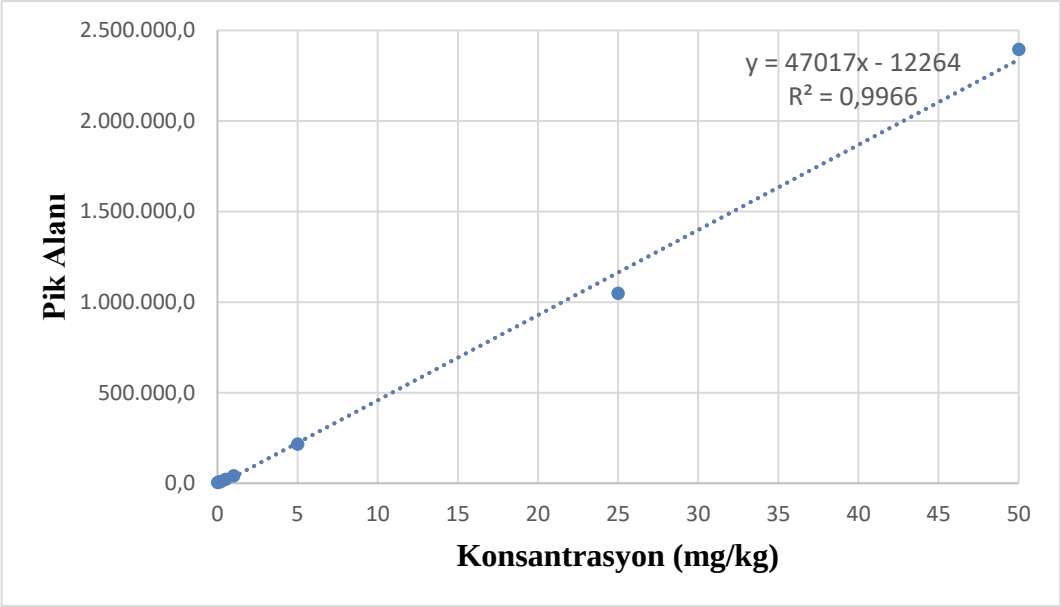


Şekil 4.15: 3. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1)

4. Gün:

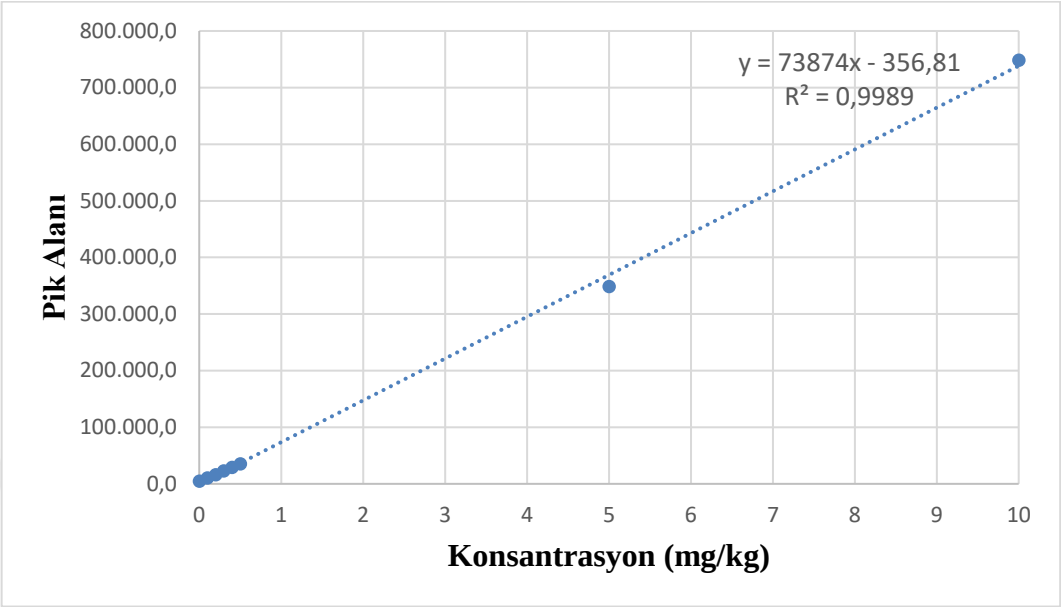


Şekil 4.16: 4. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1)

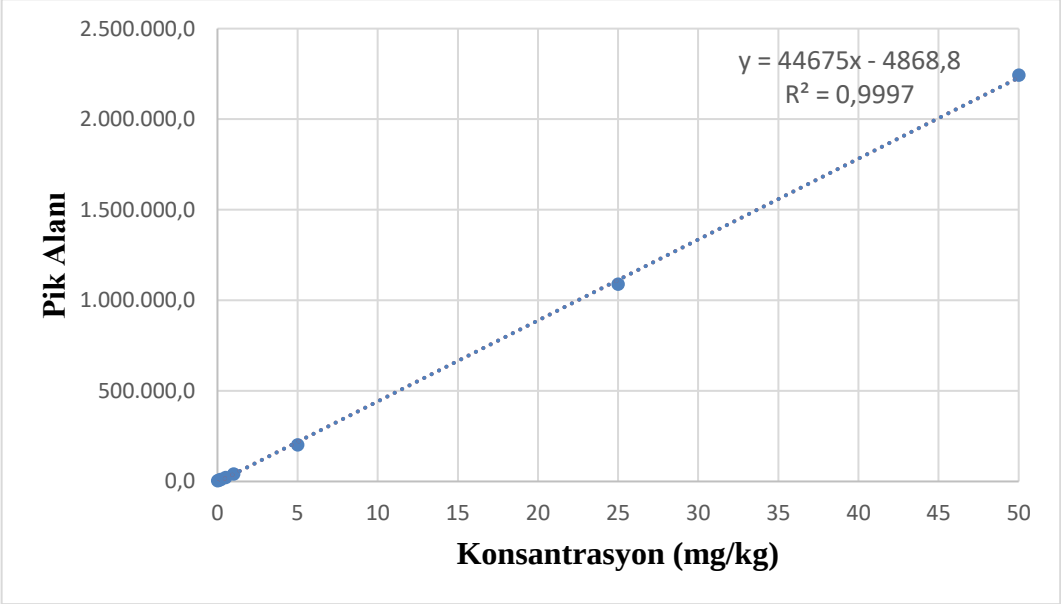


Şekil 4.17: 4. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1)

5. Gün:



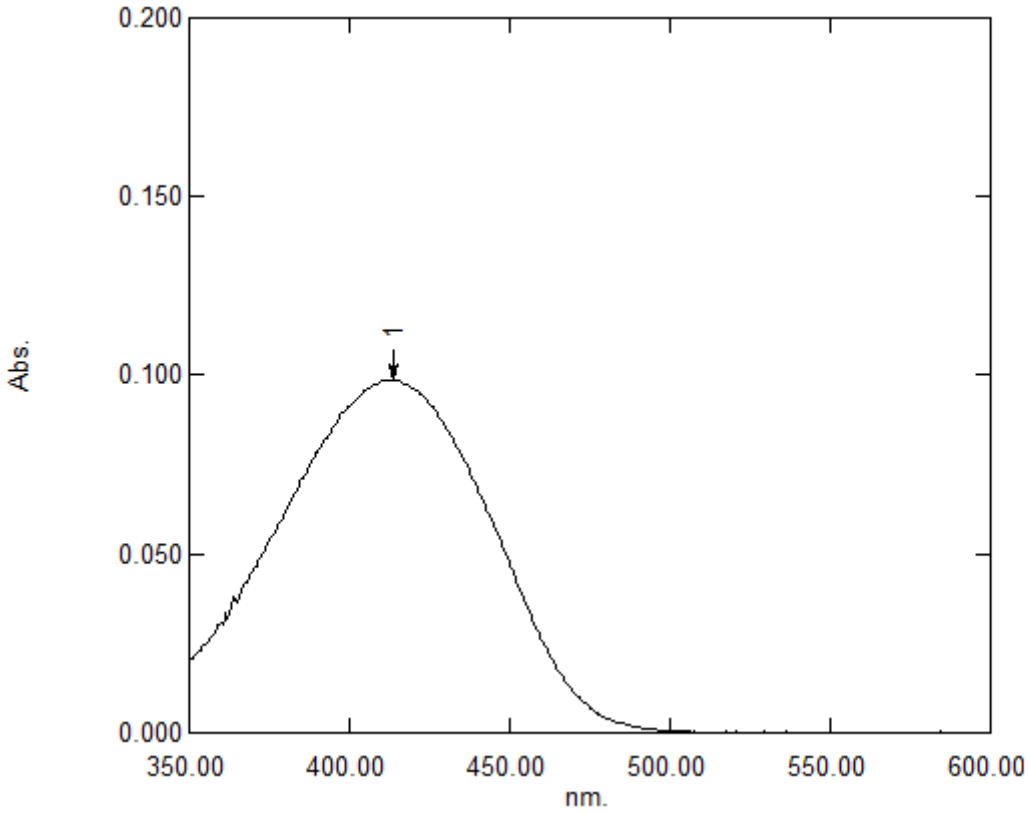
Şekil 4.18: 5. Gün tuzlu kalibrasyon (n=1)



Şekil 4.19: 5. Gün tuzsuz kalibrasyon (n=1)

4.5. KARŞILAŞTIRMA METODUNDAN ELDE EDİLEN BULGULAR

Karşılaştırma metodu olarak kullanılan ISO 14184-1 metoduyla hazırlanan numunelerin formaldehit ile türevlendirilmesi ile elde edilen UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 4.20'de verilmiştir (λ_{max} = 412 nm)



Şekil 4.20: Karşılaştırma metodunda kullanılan formaldehit-asetilaseton türevinin spektrumu.

Tablo 4.5: Karşılaştırma metoduyla UV-Spektrofotometre cihazında oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait absorbans değerleri (n=3).

Konsantrasyon (mg/kg)	#	Absorbans (ΔA)
0,1	1	0,013
	2	0,013
	3	0,013
0,5	1	0,067
	2	0,067
	3	0,067
0,75	1	0,102
	2	0,102
	3	0,102
1,50	1	0,209
	2	0,210
	3	0,210
3,00	1	0,422
	2	0,422
	3	0,422
3,75	1	0,517
	2	0,518
	3	0,518
Doğru denklemi: y=0,139x; r = 0,9998		

Karşılaştırma metodu kullanılarak sodyum naftalen sülfoksilat formaldehit numunesinden elde edilen formaldehit konsantrasyonu verileri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: Karşılaştırma metodu ile elde sodyum naftalen sülfoksilat formaldehitte ölçülen formaldehit miktarları

Numune No	Absorbans (ΔA)	Seyreltme Katsayısı	Formaldehit konsantrasyonu (mg/kg)
1	0,478	200	690
2	0,494	200	710
3	0,489	200	703
4	0,491	200	706
5	0,494	200	710

4.5.1. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların Formaldehit için İstatistiksel Kıyaslanması

Formaldehit tayininde yararlanılan spektroskopik ve kromatografik yöntemlerde elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: Sodyum naftalen sülfonat formaldehit örneğindeki formaldehit tayininde yararlanılan gaz kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlerden elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması.

Yöntem	Ort. Kons. (mg L^{-1})	Std. Sapma	Örn. Std. Sapma	t	t_{Tablo}	F	F_{Tablo}
Gaz kromatografik	712,6	11,149	9,81	1,42	2.776	1.823	6.39
Spektrofotometrik	703,8	8,258					

Formaldehit için kıyaslanan yöntemler arasında t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür, yani bu yöntemler doğruluk ve kesinlik bakımından farklı değildir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tekstil kalite kontrol laboratuvarlarında formaldehit tayini için yaygın olarak kullanılan ISO 14184-1 metodu yine tekstil endüstrisinin ihtiyaçlarını karşılamak için yetersizdir. Bu metodun eksikliklerinden bir tanesi sadece tekstil ürünlerine (kumaş, suni deri vb.) uygulanıyor olmasıdır. Boya ve diğer yardımcı kimyasalların spektrofotometrik tayinlerde yaratacağı sorunlar sebebiyle metodun kapsamına bu kimyasallar alınmamıştır. Ayrıca bu metot, test numunelerinin sulu ekstraktlarındaki formaldehiti ölçütüğü için, kumaş üzerindeki formaldehitin tamamının ölçülüp ölçülmediği konusu kesin değildir. Bunun yanında tekstil boya ve kimyasalların kumaşa tek başına uygulandığı nadir olarak görülmektedir. Örnek olarak pigment boyarmaddeler hiçbir kumaş tipine karşı afinite göstermediği için kumaşa bağlayıcılar (binder) aracılığıyla yapıştırılırlar. Bu da tespit edilen formaldehitin gerçekte binderden mi yoksa pigmentten mi geldiği konusunda bize bilgi vermemektedir. Bunu tespit edebilmek için pigment içermeyen bağlayıcının da kumaşa uygulanıp kör olarak analiz edilmesi gerekmektedir. Ayrıca boya fiksatörleri gibi formaldehit içermesi olası bazı kimyasallar kumaşa yüksek sıcaklıklarda uygulanırlar. Bu da kaynama noktası oldukça düşük olan formaldehitin uygulama sıcaklığında buharlaşmasına sebep olur. Dolayısıyla kumaş üzerinden ekstrakte edilen formaldehit miktarının kimyasal içerisindeki gerçek formaldehit miktarı ile uyumlu olmayan sonuçlar elde edilebilir.

Sözü geçen metodun eksikliklerinden bir tanesi de görece yüksek olan tayin limitidir. Limitlerin sürekli düştüğü günümüzde 16 mg/kg tayin limiti bazı tekstil standartlarına göre yüksek kalmaktadır ve bu da bu metodun uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Daha düşük tayin limitine ihtiyaç duyan laboratuvarların başka bir metoda geçiş yapmaları gerekmektedir.

Standart metodun spektrofotometrik bir metot olması ve spektrofotometrik metotlarda bir ayrım yapılmaması sebebiyle numune matrisindeki diğer maddelerin tayinin yapıldığı 412 nm'de absorbans yapma ihtimalleri de oldukça yüksektir. Kromatografik metotların spektrofotometrik metotlara göre en önemli üstünlüklerinden bir tanesi de bir analitik kolon yardımıyla numune matrisindeki bileşenlerin birbirlerinden ayrılmasıdır. Bu da numune matrisindeki analit dışındaki diğer maddelerin analit sinyalini arttırma olasılıkları neredeyse yoktur.

Geliştirilen metotta headspace örnekleme tekniği kullanıldığı için gaz kromatografik analizlerde analitlerin sulu numunelerden organik çözücülere çekilmesi için yapılan sıvı-sıvı

ekstraksiyon işleminin yapılmasına gerek kalmamıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminde su içerisindeki bir analitin, o analiti daha iyi çözen ve su ile karışmayan bir organik solvent ile çalkalanıp, analitin organik faza alınması temeline dayanmaktadır. Ancak bu işlemin analiti derişiklendirme gibi avantajları olabiliyorsa da geri kazanım ve tekrarlanabilirlik sorunları gibi dezavantajları da vardır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi yapılmaması da zaman ve sarfedilecek kimyasaldan da tasarruf yapılması anlamına gelmektedir.

Geliştirilen metodun standart metoda olan bir üstünlüğü de bu metodun sadece FID dedektörlerde değil, gaz kromatografi cihazlarında çok yaygın olarak kullanılan MS detektörlerle de oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

Bir diğer standart metot olan ISO 14184-2 de kromatografik bir analiz olsa da sadece tekstil ürünlerinin sulu ekstraktlarındaki formaldehit tayinini kapsamaktadır. Sulu ekstraktlarda spektrofotometrik metoda ilave olarak bir kromatografik ayrım yapılıyor olsa da tekstil boyaları ve diğer yardımcı kimyasallarına uygulanabilirliği ortaya konulmamıştır.

Geliştirilen metot tekstil ürünlerinin sulu ekstraktlarına ve tekstil boya ve kimyasallarına uygulanabileceği gibi tekstil işletmelerinin proses sularına ve atık sularına da uygulanabilmektedir. Bu da tüm kalite kontrol süreçlerinin sadece tek bir metot kullanılarak halledilmesine olanak sağlar. Yani bir işletmeye giren su ve atık su analiz edilerek bu işletmenin doğaya saldığı formaldehit miktarını kontrol edebilmesi ve bu miktarı düşürme konusunda çalışma yapmasına kolaylık sağlar. Ayrıca bir tekstil ürünündeki formaldehit miktarının kullanılan boyadan mı yoksa diğer yardımcı kimyasallardan mı, ya da kullanılan proses suyundan mı kaynaklandığı tespit edilebilir.

Tekstil ürünlerindeki formaldehit miktarı tespit edilirken sulu ekstraktlarındaki formaldehit miktarları analiz edilmektedir. Bu da tekstil numunelerinin küçük parçalara kesilerek sabit süre ve sıcaklıkta ekstrakte edilmesini gerektirir. Ancak bu ekstraksiyon işlemi de bazı analit kayıplarına sebep olabilir. Formaldehit -19°C olan kaynama noktasıyla oda sıcaklığında gaz fazında olan bir madde olup oda sıcaklığından yukarı çıkıldıkça buhar basıncı artmaktadır ve daha çok buharlaşmaktadır. Bu sebeple sulu ekstraksiyon sonucunda bazı kayıplar ve tekrarlanabilirlik sorunları oluşabilir. Tekstil ürününün ekstraksiyonu ve türevlendirme işleminin tek bir vial içerisinde ve tek basamakta yapılabilirse bu kayıplar ortadan kalkacaktır. Bu da ayrı bir çalışmanın konusu olabilir.

KAYNAKLAR

Baber, A.A., Ali, Z., Zeeshan, M., Anjum, W. (2018). Production of 66000 tpy of Formaldehyde from Metanol Using Silver Catalyst (Yayımlanmamış Lisans Tezi). Department of Chemical Engineering, Wah Engineering College, University of Wah, Wah Cantt.

Biedermann, W. (1971). Effect of Crystal Modification on Dyeing Behaviour of Disperse Dyes. *Coloration Technology*, 87 (4), 105 - 111.

Birkeland, M. J., Lorenz, L. F., Wescott, J. M., Frihart, C. R. (2010). Determination of Native (Wood Derived) Formaldehyde by the Desiccator Method in Particleboards Generated During Panel Production, *Holzforschung* 64, 429 – 433.

Brady, O. L., Elsmie, G. V. (1926). The Use of 2:4-Dinitrophenylhydrazine as a Reagent for Aldehydes and Ketones. *Analyst*, 51 (599), 77 - 78.

Butlerow, A. (1859). On some derivatives of methylene iodide. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 111, 242 – 252.

Dehabadi, V. A., Gutmann, J. S. (2013). Durable press finishing of cotton fabrics: An overview. *Textile Research Journal*, 83, 42 – 47.

Destructive Distillation of Wood. Accessed June 27, 2019. https://encyclopinteedia2.thefreedictionary.com/Destructive+Distillation+of+Wood

Gani, A. A., Yuwono, M., Kuswandi, B. (2013). Development of Optical Chemical Sensor Based on Pararosaniline in Sol-Gel Matrix for Detection of Formaldehyde in Food Samples. *American Journal of Analytical Chemistry*, 04 (11), 661 – 667.

Gelardi, G., Mantellato, S., Marchon, D., Palacios, M., Eberhardt, A. B., Flatt, R. J. (2016). Science and Technology of Concrete Admixtures (149 – 218). Cambridge, England: Woodhead Publishing.

Habibu, S., Gumel, S. M., Ibrahim, M. B., Ladan, M., Fagge, I. I. (2013). Synthesis, Characterization and Application of Some Polymeric Dyes Derived From Monoazo Disperse Dyes. *Journal of Applied Chemistry*, 5, 42-47.

Hantzsch, A. R. (1881). Condensationprodukte aus Aldehydammoniak und Ketonartigen Verbindungen. *Chemische Berichte*, 14 (2), 1637 - 1638. doi:10.1002/cber.18810140214.

Heck, H.D., Casanova, M. (2004). The implausibility of leukemia induction by formaldehyde: a critical review of the biological evidence on distant-site toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 40, 92 - 106.

Hoffman, A. (1868). Contributions to the history of methylic aldehyde. *Royal Society*, 16, 540 – 542.

Iqbal, M., Mughal, J., Sohail, M., Moiz, A., Ahmed, K., Ahmed, K. (2012). Comparison between Pigment Printing Systems with Acrylate and Butadiene Based Binders. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 2, 87 – 91.

Johnson, A. (1989). The Theory of Coloration of Textiles. Bradford, UK: SDC.

Jubilee of 111 years. Accessed June 27, 2019. http://www.intermediates.basf.com/chemicals/topstory/formaldehyde-plant-jubilee

Kolb, B., Welter, C., Bichler, C. (1992). Determination of Partition Coefficients by Automatic Equilibrium Headspace Gas Chromatography by Vapous Phase Calibration. *Chromatographia*, 34, 235 – 240.

Kolthoff, I. M., Tamberg, N. (1958). *Journal of the Polarographic Society*, 3, 54.

Kunim, T. I. (1948). *Zhur. Preklad Khim*, 21, 685.

Li, Q., Sritharathikhum, P., Oshima, M., Motomizu S. (2008). Development of Novel Detection Reagent for Simple and Sensitive Determination of Trace Amounts of Formaldehyde and its Application to Flow Injection Spectrophotometric Analysis, *Anal Chim Acta*, 612 (2),165 – 172.

Liteplo, R., Beauchamp, R., Meek, M., Chénier, R. (2002). Formaldehyde. Geneva: World Health Organization.

Loew, O. (1889). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 22, 470 – 478.

Mittasch, A., Pier, M. (1924). Synthetic manufacture of methanol, *US Patent 1569775A*.

Nash, T. (1952). Colorimetric Determination of Formaldehyde under Mild Conditions. *Nature*, 170, 976.

Nowshad, F., Islam, N., Khan, M. (2018). Concentration and formation behavior of naturally occurring formaldehyde in foods. *Agriculture & Food Security*, 7, 17.

Piotte, M. (1993). Caractérisation du Polynaphthalènesulfonate-Influence de son Contre-ion et de sa Masse Moléculaire sur son Interaction avec le Ciment (Doktora tezi). University of Sherbrooke, Quebec.

Reingruber, H., Pontel, L.B. (2018). Formaldehyde metabolism and its impact on human health. *Current Opinion in Toxicology*, 9, 28 – 34.

Reuss, G., Disteldorf, W., Gamer, A., Hilt, A. (2012). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (s. 734), Weinheim, Almanya: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Rodigast, M., Mutzel, A., Iinuma, Y., Haferkorn, S., Herrmann, H. (2015) Characterisation and Optimisation of a Sample Preparation Method for the Detection and Quantification of Atmospherically Relevant Carbonyl Compounds in Aqueous Medium, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 2409 - 2416.

Quesenberry, M. S., Lee, Y. C., (1996). A Rapid Formaldehyde Assay Using Purpald Reagent: Application under Periodation Conditions, *Analytical Biochemistry*, 234, 50 - 55.

Sawicki, E., Hauser, T. R., McPherson, S. (1962). Spectrophotometric Determination of Formaldehyde and Formaldehyde-Releasing Compounds with Chromotropic Acid, 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonic Acid (J Acid), and 6-Anilino-1-napthol-3-sulfonic Acid (Phenyl J Acid). *Analytical Chemistry*, 34, 1460 - 1464.

Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman, B., Palmer, P. (1969). Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde. *Physical Review Letters*, 22, 679.

Talaiekhozani, A., Fulazzaky, M.A., Ponraj, M., Abd Majid, Z.M. (2013). Formaldehyde from production to application. Conference Paper, November, 2013.

Trulsson, A. (2015). By-Products from production of Formaldehyde for Haldor Topsøe (Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Department of Chemical Engineering Lund University, Lund.

Yasri, N. G., Seddik, H., Mosallb, M. A. (2011). Spectrophotometric Determination of Formaldehyde Based on the Telomerization Reaction of Tryptamine. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 487 – 494.

Zhang, Y. M., Guo, G. Z., Zhang, L. L., Song, J. H. (2019). Synthesis, Analysis and Application of Naphthalene Sulfonic Acid Formaldehyde. *Condensate IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 237.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Korel GÜNEŞ
Doğum Yeri	Adapazarı
Doğum Tarihi	23.05.1984
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	+90 535 872 58 85
E-Posta Adresi	korelgunes@gmail.com
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	Sakarya Üniversitesi
Fakülte	Fen-Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	24.06.2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya

Makale ve Bildiriler