

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE SULU ORTAMDAN Ni(II)
İYONLARININ AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu ÖZTÜRK

**HAZİRAN 2019
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında
Arzu ÖZTÜRK Tarafından Hazırlanan**

**BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE SULU ORTAMDAN Nİ(II)
İYONLARININ AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 15/ 05 /2019 gün ve 3153 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Miraç OCAK

Üye : Prof. Dr. Celal DURAN

Üye : Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ



**Prof. Dr. Asim KADIOĞLU
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında sentezlenen bir ligand kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi ile, sulu çözeltilerden Ni (II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve çeşitli çevresel numunelerde tayini gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans Tez çalışmam süresince değerli zamanlarını bana ayıran, desteğini, bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Celal DURAN'a ilgisi için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen, ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Doktora Öğrencisi Murat YAZAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her konuda sürekli desteğini gördüğüm arkadaşım Elif AKÇAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, ligandı sentezleyen ve analitik amaçlı kullanımı için izin veren Sayın Doç. Dr. Hacer BAYRAK ve danışmanı Prof. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ'a teşekkür ederim.

Benim için her türlü fedakarlığı yapan ve her daim yanımda olup maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen annem Sevgi ÖZTÜRK, babam Mehmet ÖZTÜRK, babaannem ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ediyorum.

Arzu ÖZTÜRK

Trabzon 2019

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığım Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi ile Sulu Ortamdan Ni(II)İyonlarının Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini başlıklı bu çalışmayı baştan sonuna kadar danışmanım Prof.Dr. Celal DURAN'ın sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 12/06/2019



Arzu ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
1.2. Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri	2
1.2.1. Nikel (Ni).....	3
1.3. Eser Elementlerin Önemi ve Zenginleştirme Yöntemleri	3
1.3.1. Eser Elementlerin Önemi.....	3
1.3.2. Eser Element Tayininde Zenginleştirmenin Önemi	4
1.3.3. Zenginleştirme Yöntemleri.....	5
1.3.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	5
1.3.3.2. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	6
1.3.3.3. Birlikte Çöktürme	6
1.3.3.4. Uçurma Yoluyla Zenginleştirme	7
1.3.3.5. Elektrokimyasal Zenginleştirme Yöntemi.....	7
1.3.3.6. İyon Değişirme	7
1.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	7
1.4.1. CPE ve Önemi	9
1.4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri.....	10
1.4.3. CPE'nin Analitik Uygulamaları	10
1.4.3.1. Surfaktan Seçimi.....	11
1.4.3.2. pH Etkisi	12
1.4.3.3. Ligand Türü ve Derişimi	12
1.4.3.4. Denge Sıcaklığı ve Süresi.....	13

1.4.4.	CPE Yönteminin Avantajları.....	13
1.4.5.	CPE Yönteminin Dezavantajları	14
1.4.6.	Eser Element Tayinlerinde Önem Taşıyan Bazı Genel Kavramlar	14
1.4.6.1.	Kesinlik.....	14
1.4.6.2.	Doğruluk.....	15
1.4.6.3.	Tekrarlanabilirlik	15
1.4.6.4.	Duyarlılık.....	15
1.4.6.5.	Gözlenebilme ve Tayin Sınırı.....	15
1.4.6.6.	Geri Kazanım.....	16
1.4.6.7.	Sinyal/Gürültü Oranı	16
1.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	16
1.5.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	16
1.5.2.1.	Işın Kaynakları	17
1.5.2.1.1.	Oyuk Katot Lamba	17
1.5.2.1.2.	Yüksek Işımalı Lambalar	18
1.5.2.1.3.	Buhar Boşalım Lambaları.....	18
1.5.2.1.4.	Elektrotsuz Boşalım Lambaları	18
1.5.2.2.	Atomlaştırıcılar	19
1.5.2.2.1.	Alevli Atomlaştırıcılar	19
1.5.2.2.2.	Alevsiz (Elektrotermal) Atomlaştırıcılar	20
1.5.2.2.3.	Özel Atomlaştırma Teknikleri	20
1.5.2.2.3.1.	Hidrür Oluşturma Yöntemi.....	20
1.5.2.2.3.2.	Soğuk Buhar Yöntemi	21
1.5.5.3.	Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)	22
1.5.4.	Dedektör	22
1.5.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....	22
1.5.5.1.	Kimyasal Girişimler	23
1.5.5.2.	İyonlaşma Girişimleri.....	23
1.5.5.3.	Spektral Girişimler	24
1.5.5.4.	Fiziksel Girişimler	24
1.5.5.5.	Zemin (Matriks) Girişimleri	24
1.5.6.	Zemin Düzeltme Teknikleri	25
1.5.6.1.	Sürekli Işın Kaynağı ile Zemin Düzeltme Yöntemi	25

1.5.6.2.	Çift Çizgi Zemin Düzeltme Yöntemi	25
1.5.6.3.	Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi.....	25
1.5.6.4.	Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi	26
1.5.7.	Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Nicel Analiz	26
1.5.7.1.	Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması.....	26
1.5.7.2.	Standart Ekleme Yönteminin Kullanılması.....	27
1.6.	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Literatür Taraması	28
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
2.1.	Materyal ve Metot	32
2.2.	Kullanılan Cihazlar.....	32
2.3.	Kullanılan Reaktifler	33
2.4.	Çözeltilerin Hazırlanması	34
2.4.1.	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	34
2.4.2.	Ligand Çözeltilerinin Hazırlanması	35
2.4.3.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	35
2.5.	Çevresel Örneklerin Alındığı Yerler	36
2.6.	Çevresel Örneklerin Hazırlanması.....	36
2.7.	Yöntem	37
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
3.1.	CPE ile Nikel (II) Tayininde Parametrelerin Optimizasyonu	38
3.1.1.	pH Etkisi	38
3.1.2.	Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi	39
3.1.3.	Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi.....	39
3.1.4.	Denge Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi	40
3.1.5.	Santrifüjleme Hızı ve Süresinin Etkisi	42
3.1.6.	Yöntemin Analitik Performansı.....	43
3.1.7.	Yabancı İyon Etkisi	44
3.1.8.	Numune Hacmi Etkisi	44
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
5.	KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....		57

ÖZET

**BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE SULU
ORTAMDAN Ni(II) İYONLARININ AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
FAAS İLE TAYİNİ**

Arzu ÖZTÜRK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Celal DURAN
2019, 56 Sayfa

Bu çalışmada, Ni (II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi ile sulu çözeltiden zenginleştirilme şartları incelenmiştir. Bu amaçla sulu fazda bulunan Ni (II) iyonlarının Etil [3-(4-klorofenil)-5-(syanometil)-4*H*-1,2,4-triazol-4-il] karbamat reaktifi ile hidrofobik şelatı oluşturulduktan sonra, ortama Triton X-114 yüzey aktif maddesi ilave edilerek misel oluşumu sağlanmış, daha sonra karıştırılarak belli bir sıcaklıkta bulutlanma noktası belirlenmiştir. Bulutlanma noktasında oluşan hidrofobik kompleksçe zenginleşmiş misel fazı santrifüjlenerek ayrılmış ve metanolde hazırlanmış 2 mL 2 M HNO₃ ile çözülmüş, daha sonra çözeltideki Ni (II), FAAS ile tayin edilmiştir. Yöntemin optimizasyonu için; çözelti pH'ı, ligant miktarı, TritonX-114 konsantrasyonu, sıcaklık ve denge süresi gibi ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler çalışılmış; pH:7,0, ligand miktarı 4µg, Triton X-114 konsantrasyonu %0,2 (a/h), denge sıcaklığı 70°C, denge süresi 30 dak., santrifüjleme hızı 2000 dev/dak santrifüjleme süresi 10 dak. olarak belirlenmiştir. Buna ilaveten bazı anyon ve katyonların geri kazanım verimine etkileri incelenmiştir. Optimum şartlarda yöntem için gözlenebilme sınırı: 0,12 µg/L tayin sınırı: 0,36 µg/L⁻¹, zenginleştirme faktörü: 20 ve % bağıl standart sapma: %1,8 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem çevresel katı ve sıvı numunelere başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Eser element, ayırma ve zenginleştirme, bulutlanma noktası, FAAS

Master Thesis

SUMMARY

SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF Ni (II) IONS FROM AQUEOUS MEDIA WITH CLOUD POINT EXTRACTION AND DETERMINATION BY FAAS

Arzu ÖZTÜRK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate
Program Supervisor: Prof. Dr. Celal DURAN
2019, 56 Pages

In this study, the preconcentration conditions for the extraction of Ni (II) ions by using cloud point extraction (CPE) method was investigated. After forming hydrophobic chelates of Ni (II) ions in the aqueous phase with Ethyl [3- (4-chlorophenyl) -5- (cyanomethyl) -4H-1,2,4-triazol-4-yl] carbamate reagent, micelles are generated by adding the surfactant Triton X-114 to the medium, and then cloud point was determined by mixing. The hydrophobic complex-rich micelle phase formed at cloud point was separated by centrifugation, then dissolved in 2 mL 2 M HNO₃ (in methanol), and Ni (II) ions in solution were determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). For method optimization, the parameters that affect the extraction performance such as pH of solution, concentrations of ligand and Triton X-114, equilibrium temperature and time were studied; the optimal conditions were determined as follows: pH 7.0, ligand quantity 4 µg, Triton X-114 volume 0.2 (w/v), equilibration temperature 70 °C, equilibration time 30 min, and centrifugation time 10 min. In addition, the effects of some anions and cations on recovery yield were investigated. Under the optimal conditions, the limit of detection (LOD) was determined as 0.12 µg/L, limit of quantification (LOQ) as 0.36 mg/L, preconcentration factor as 20 and % relative standard deviation as % 1.8 The developed method was successfully applied to environmental solid and liquid samples.

Key Words: Trace element, separation and preconcentration, cloud point, FAAS

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Bir kantitatif analizin basamakları	4
Şekil 2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi.....	8
Şekil 3. Misel oluşumunun gösterimi	9
Şekil 4. Metal zenginleştirilmesi için CPE'nin şematik gösterimi	11
Şekil 5. Triton X-114 yüzey aktif maddenin molekül yapısı ve özellikleri (Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether (CMC: 0.35 mM, CPT: 23 °C, Molekül Kütlesi: 537 g/mol, n: 7-8)	12
Şekil 6. AAS Cihazı Blok Gösterimi.....	16
Şekil 7. Oyuk katot lambanın yapısı.....	17
Şekil 8. Elektrotsuz Boşalım Lambası.....	18
Şekil 9. Elektrotermal atomlaştırıcı (grafit tüpü) yapısı.....	20
Şekil 10. Hidrür Sistemi Düzeneci.....	21
Şekil 11. Kalibrasyon Grafiği.....	27
Şekil 12. Standart Ekleme Yöntemi	27
Şekil 13. EKOFESTİK Ligandının (Etil [3-(4-klorofenil)-5-(syanometil)-4H-1,2,4- triazol-4- il] karbamat) kimyasal yapısı	34
Şekil 14. Ni (II) iyonlarının geri kazanımına pH' ın etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak).....	38
Şekil 15. Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine ligant miktarının etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, pH: 7,0, TX-114 kons: % 0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)	39
Şekil 16. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yüzey aktif madde etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı: 4 mg, pH: 7,0, denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)	40

- Şekil 17. Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine denge sıcaklığının etkisi
(N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:
4 mg, pH: 7,0, TX-114 kons: % 0,2 (a/h), denge süresi 30 dk, santrifüj hızı:
2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak) 41
- Şekil 18. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine denge süresi etkisi (N:3,
numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg,
pH: 7,0, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, santrifüj
hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak) 41
- Şekil 19. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi (N:3,
numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı 4:mg,
pH: 7,0, TX-114 kons: % 0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge
süresi 30 dk, santrifüj süresi: 10 dak)..... 42
- Şekil 20. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi
(N:3, numune hacmi: 40 mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg,
TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk,
santrifüj hızı: 2000 dev/dak)..... 43

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Yanıcı- yakıcı gaz karışımları	19
Tablo 2. Metal iyonları ve tuzları	33
Tablo 3. Anyonlar ve tuzları.....	33
Tablo 4. Kullanılan katı ve sıvı kimyasallar.....	34
Tablo 5. Katı Numunelerin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemiyle Çözünürleştirilmesi İçin Uygulanan Program	36
Tablo 6. Ni (II) tayini için geliştirilen yöntemin analitik ölçütleri.....	43
Tablo 7. Yabancı iyonların Ni (II)'nin geri kazanımına etkisi (N:3, Numune hacmi: 40 mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, pH: 7,0, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)	44
Tablo 8. Çevresel numunelerdeki Ni (II) Tayini Sonuçları (N:3, son hacim: 2 mL).....	46
Tablo 9. Çevresel numunelerdeki Ni (II) Tayini Sonuçları (N:3, numune hacmi: 40 mL, Son hacim: 2 mL)	46
Tablo 10. EKOFESTİK Ligandı için elde edilen deneysel optimum değerler.....	47

SEMBOLLER DİZİNİ

AAS:	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi/Spektrometri
AES:	Atomik Emisyon Spektroskopisi/Spektrometri
AFS:	Atomik Floresans Spektroskopisi/Spektrometri
CPE/BNE:	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
BSS:	Bağıl Standart Sapma
FAAS:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GF-AAS:	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
CE:	Kapiler Elektroforez
ETAAS:	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi/Spektrometri
HGAAS:	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
ICP-OES:	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometri
EKOFESTİK :	Etil [3-(4-klorofenil)-5-(syanometil)-4H-1,2,4-triazol-4 il]karbamat
GS:	Gözlenebilme Sınırı
TS:	Tayin Sınırı
UV:	Ultraviyole
UV-Vis:	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ZF:	Zenginleştirme Faktörü
CMC:	Kritik Misel Derişimi
CMT:	Kritik Misel Sıcaklığı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Günümüzde gelişen sanayileşme ve teknoloji ile birlikte çevre kirliliği de artış göstermektedir. Bu kirlilikler sadece insan hayatını değil diğer yaşayan canlı organizmaların hayatını da olumsuz etkilemektedirler. Endüstriyel kirlilik, organik kirliliğin yanısıra inorganik kirliliğe de yol açmaktadır. Organik kirlilikler zaman içerisinde doğada yok olabilirken, ağır metal kirlilikleri kendi kendilerine yok olmazlar. Kentleşme, endüstriyel gelişim, ağır trafik koşulları suların da ağır metaller ile kirlenmesine sebep olmaktadır. Ağır metaller eser oranlarda olsa dahi insan ve diğer canlı metabolizmalarına önemli zararlara neden olabilmektedirler [1].

Eser element analizi analitik kimyanın önemli alanlarından birini oluşturmaktadır. Sulardaki ağır metallerin tayini için Kapiler Elektroforez (CE), Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometri (UV-Vis), X-Işınları Spektrometri (XRF, XRD), Atomik Spektrometri gibi birçok analitik teknik kullanılsa da bunlardan en çok kullanılanları; Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS), Atomik Emisyon Spektrometri (AES) ve Atomik Floresans Spektrometri (AFS) teknikleridir. Atomik Absorpsiyon tekniklerinden; Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (FAAS), Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (GF-AAS) ve Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri (HGAAS) yaygın kullanılan tekniklerdir. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometri (ICP-AES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS) de günümüzde bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. FAAS, ağır metal iyonlarının analizi için birçok laboratuvarında bulunabilen; uygulaması diğer tekniklere göre daha rahat, kolay ve ucuz olduğundan bu amaçla kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Bununla birlikte çeşitli matrikslerde $\mu\text{g/L}$ düzeylerde doğrudan FAAS ile element tayini sorunlu ya da olanaksızdır. Bu problemi çözmek için, ayırma, zenginleştirme yöntemleri önerilmektedir. Bu uygulama hem element derişimi artırılabilenkte hem de tayine bozucu etkiler yapan karmaşık matriksten kurtulmayı sağlamaktadır. Elementleri bir matriksten ayırma ve zenginleştirme için; birlikte çöktürme, flotasyon, uçurma,

buharlaştırma, iyon değiştirme, membran ayırması, elektrokimyasal yöntemler ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

Bu yöntemlerden bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) basitliği, seçiciliği, çevre dostu ve düşük maliyetli olması nedeniyle ayırma ve zenginleştirmede yaygın olarak uygulama alanı bulmuştur. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerde meydana getirdiği misellerin bir araya gelerek oluşturduğu faz ayırımına dayanır. Yüzey aktif maddeler inkübasyon sıcaklığına vardığında faz ayrımı meydana gelir, bunun yanında basınç değişimi ya da başka bir madde ilavesi ile de faz ayrımı oluşturulabilir. Alt kısımdaki faz analit iyonlarının zenginleştirilmiş olduğu faz olan yüzey aktif maddece zengin olan fazdır. Metal iyonlarının hidrofobik (suyu sevmeyen) ligantlarla oluşturduğu kompleksler, yüzey aktif madde ile oluşan miselde kalarak yüzey aktif maddece zengin faz ortamına alınır ve ortamdaki diğer fazlardan ayrılır [3].

Bu çalışmada çevresel numunelerde bulunan Ni (II) iyonlarının FAAS ile tayinleri öncesinde bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesi amaçlandı. Kompleksleştirici madde olarak; şimdiye kadar bu amaçla hiç kullanılmamış Etil [3-(4-klorofenil)-5-(syanometil)-4H-1,2,4-triazol-4-il] karbamat (EKOFESTİK) ve yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Ligand deşişimi, yüzey aktif madde deşişimi, pH, ortak iyon etkisi, inkübasyon sıcaklığı ve süresi optimize edilmiş ve geliştirilen yöntem gerçek numunelere uygulanmıştır.

1.2. Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri

Tehlikeli kimyasalların kullanım mevzuatlarında, bilimsel makalelerde ve çevre kirliliği konularında “ağır metal” terimi sıkça kullanılır. Ağır metaller, çevrede çok düşük deşişimde bulunsa bile önemli toksik veya kansorejen etkiye sahip olabilecek potansiyel taşıır. Tanım olarak ağır metaller; yoğunlukları 5 g/cm³'den büyük olan metallerdir. Bu gruba; kadmiyum, krom, kurşun, civa, bakır, nikel ve çinko başta olmak üzere 50'den fazla element girmektedir. Bu elementler doğada karbonatları, sülfürleri, oksitleri ya da silikatları gibi kararlı bileşikleri halinde bulunabilirler. Fakat bir elementin yoğunluğu büyük oranda o elementin periyodik sistemdeki grubuna ve gruptaki sırasına bağlı iken, kimyasal özellikleri o elementin ait olduğu gruba bağlıdır. Bundan dolayı metallerin

ekolojik ve biyolojik sistemler üzerindeki etkileri düşünülürken metalin yoğunluğu yerine metalin ait olduğu gruba göz önünde bulundurulması daha doğrudur [4].

Ağır metallerin yoğunluğu, suda çözündükleri için son derece zehirlidir. Ağır metaller, vücudun çeşitli bölgelerinde biyolojik yarı ömürlerinin fazla olması nedeniyle de zararlıdır. Ağır metaller vücuttan veya canlı metabolizmadan tam olarak atılmadığı için çok düşük miktarları bile zarar vermeye devam eder [5].

1.2.1. Nikel (Ni)

Nikel (Ni) atom numarası 28, atom kütlesi 58,69 g/mol ve yoğunluğu 8,908 g/cm³ olan parlak, hafif altın rengi ile karışık metalik rengi ve gümüş rengi bir elementtir. Günümüzde modern endüstri nikel ve bileşiklerini elektroliz yöntemiyle kaplama ve biçimlendirme endüstrisinde, nikel-kadmiyum bataryaların üretiminde ve elektronik donanımların üretimi gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Nikel aynı zamanda mücevherat ve medikal protez yapımında da kullanılabilir. Makineler, silahlar ve elektrikli aletler nikel alaşımlarıyla üretilmektedir, paslanmaz çelik buna örnek olarak verilebilir. Nikel içeren maddelerin üretimi ve geri dönüşümü ile bu elementin üretilme ve işletilme kaynakları çevresel nikel kirliliğine sebep olmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha da zehirleyicidir.

Nikel ağır metaline maruz kalmaları insan sağlığı için olumsuz sonuçlara yol açabilir. Vücutta en bilinen nikel tepkisi nikel alerjisinin yol açtığı cilt iltihabıdır. Vücutta nikel birikimi gözlemlendiğinde, nikelin kanserojen etkinliği nedeniyle akciğer fibröz dejenerasyonu ile kalp, damar ve böbrek hastalıkları meydana gelebilir [6].

1.3. Eser Elementlerin Önemi ve Zenginleştirme Yöntemleri

1.3.1. Eser Elementlerin Önemi

Teknolojinin gelişmesi, sanayileşme ve hızlı nüfus artışı ile toprak, su ve hava kirlenmesi gibi çevre sorunlarının zaman geçtikçe önemini artırması, eser element analizlerinin analitik kimyada çalışılan en önemli araştırma alanlarından birisi haline getirmiştir. Eser element terimi, genel olarak mg/L ya da µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik

alanlarda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve eser elementlerin tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır [7,8].

Eser elementler, temel ya da majör bileşenlerinin bulunduğu matriks olarak adlandırılan örnekte tayin edilirler. Ortam metaller, bileşikler, madenler, su, mineraller, sulu çözeltiler, biyolojik ve organik maddelerden oluşabilir. Molibden (Mo), mangan (Mn), krom (Cr), bakır (Cu), kobalt (Co), çinko (Zn), arsenik (As), civa (Hg), vanadyum (V), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), antimon (Sb) ve benzeri elementler analizi yapılan başlıca eser elementlerdir ve ağır metal olarak da adlandırılır. Çinko, bakır, demir, mangan gibi metaller belirli bir sınıra kadar canlılar için hem gerekli hem de faydalıdır. Fakat bu elementlerin yüksek derişimlerde olması canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir [9].

1.3.2 Eser Element Tayininde Zenginleştirmenin Önemi

Tipik bir kantitatif analiz süreci, Şekil 1’de gösterilen basamaklar dizisini içerir.



Şekil 1. Bir kantitatif analizin basamakları [11]

Bazı durumlarda, bu basamakların bir veya daha fazlası bulunmayabilir. Bununla beraber, çoğunlukla analizin başarısında bütün basamaklar önemli rol oynar [10].

1.3.3. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme, bir ortamdaki eser elementin diğer matriks bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim veya kütle ortamına alınması işlemidir. Eser elementlerin zenginleştirilmesi işlemlerinde “geri kazanım” terimi kullanılır. Geri kazanım; eser elementin ilk bulunduğu ortamdaki miktarının bir ölçüsü olup, ikinci ortama çekilen derişiminin ilk derişimine oranı olarak ifade edilir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$R = \frac{q_c}{q_s} \quad (2.1.)$$

Bu eşitlikte q_c eser elementin ikinci ortamdaki miktarı, q_s ise numunedeki miktardır.

Yüzde geri kazanım ise;

$$\% R = \frac{q_c}{q_s} \times 100 \quad (2.2.)$$

eşitliği ile gösterilir. Zenginleştirme, matriksi uzaklaştırarak ya da eser elementi ayırarak yapılır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında en çok kullanılan yöntemler arasında çözücü ekstraksiyonu (sıvı-sıvı ekstraksiyon) ve çeşitli katı materyallerle sorpsiyon söylenebilir. Bunların yanı sıra birlikte çöktürme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, flotasyon, uçurma, buharlaştırma, iyon değiştirme, membran ayırması ve elektrokimyasal yöntemler zenginleştirme kullanılan metotlardandır.

1.3.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu hızlı ve basit yöntem olması yönüyle ayırma işleminde ve ön derişirmede yaygın olarak kullanılır.

Ekstraksiyon yöntemi iki aşamadan oluşur. Birincisi ana bileşen ortamdan uzaklaştırılır ve eser elementler sulu faz ortamında bırakılır. İkinci yöntem ise sulu fazdaki eser elementlerin şelatları veya çeşitli iyonik kompleksleri oluşturularak organik olan faza alınmasıdır [12]. Genellikle en çok ikinci yöntem kullanılır. Organik faza alınan eser elementlerin analize başlamadan önce yeniden sulu faz içine alınması işlemine geri ekstraksiyon denir. Bu yöntemde seçimlilik; pH, ligant, sıcaklık ve çözücü türü gibi faktörlere bağlıdır [13].

1.3.3.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, sıvı fazın içerisinde var olan analitin, katı faz üzerinde birikmesi ile meydana gelen bir yöntemdir. Bu teknik, katı bir adsorban madde ile çözeltideki analitin saflaştırılmasını ve analitin deriştirilmesini esas alır. Bu yöntemde esas yaklaşım sıvı haldeki analiti tutan adsorban madde içeren bir kolon, bir disk veya kartuşun içinden geçmesidir. Bütün numuneler, sorbentin içinden geçtikten sonra, tutulmuş olan analit uygun olan bir çözücü ile elüe edilerek tayini yapılır [14].

Son yıllarda katı faz ekstraksiyonunda, silika, sepiolit veya amberlit üzerine immobilize edilmiş mikroorganizmalar da eser metallerin zenginleştirilmesinde kullanılmıştır [15,16].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi amaca ve örneğe bağlı olarak üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar; çalkalama (batch), süzme (membran) ve kolon yöntemi olarak sınıflandırılır [17].

1.3.3.3. Birlikte Çöktürme

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri de birlikte çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde bir toplayıcı çökelek yardımıyla metal iyonları çöktürülmekte, çökelek uygun bir çözücüde çözüldükten sonra, çözeltideki metal derişimleri AAS, ICP-MS gibi bir enstrümantal yöntemle tayin edilmektedir [18].

Örnek çözeltilisine süzme ya da santrifüjle minimum miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için az miktarda çöktürücü reaktiften eklemek gerekir. Çöktürücü reaktif olarak daha çok, suda zor ve geç çözünen metal şelatları meydana getiren organik karakterli çöktürücüler kullanılır [19].

1.3.3.4. Uçurma Yoluyla Zenginleştirme

Bu yöntemin uygulanması için matriks ve eser elementin uçuculuk farkının yüksek olması gerekir.

Uçurma yoluyla zenginleştirme ya eser elementin uçurulması ya da matriksin uçurulması ile gerçekleştirilir. Hangisinin uçuculuğu yüksek oranda ise o uçurulur [20].

1.3.3.5. Elektrokimyasal Zenginleştirme Yöntemi

Elektrokimyasal ön deriştirme; elektrotun üzerinde veya içinde analitin birikmesini ihtiva eder. Birikme işlemi ön deriştirme adımını oluşturur. Çünkü bu, seyreltik bir çözelti ortamında mevcut olan türleri elektrotta çok küçük bir hacime toplar [20]. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük oranda numunenin bileşimine ve elektrolite, elektrotun şekline ve türüne, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

1.3.3.6. İyon Değişirme

Bu teknikte küçük bir kolondan yüksek hacimde olan eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak eser elementlerin tutulması sağlanır. Eser elementler az bir miktar hacimli olan elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir [21]. Sonraki hacim buharlaştırma yapılarak daha da azaltılabilir. İyon değişirme işleminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değişirme hızı, değişirme kapasitesi, iyon değişiricinin rejenerasyonu ve uygun bir elüent kullanımına dikkat edilmesi gerekir [22].

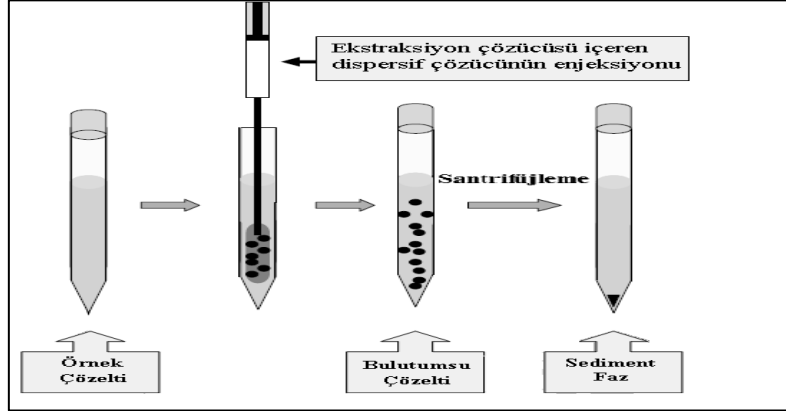
1.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bazı organik kimyasal maddelerin ve eser elementlerin deriştirilmesinde yüzey aktif maddelerin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemidir. İlk uygulama 1978'de Watanabe H., ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [23]. Bu yöntem metal analizinde önderiştirme işlemleri için yüksek hassaslık sağladığından dolayı tercih edilmiş ve uygulama alanı bulmuştur. 1997'de bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile spektrofotometrik mangan tayini [24], 2002'de arsenik ayırması ve zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir [25].

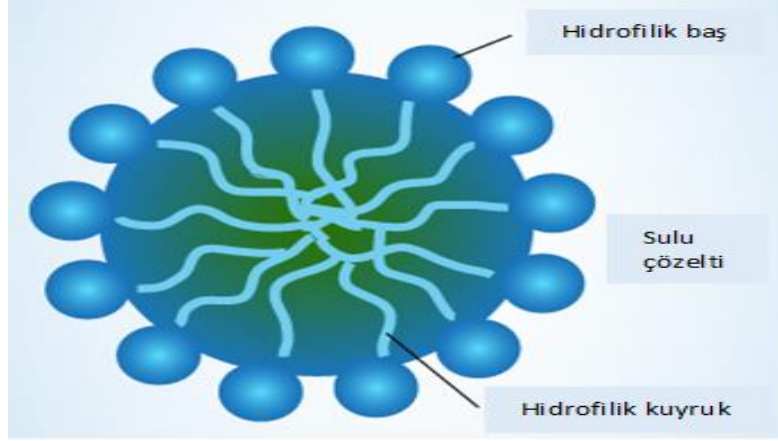
2005’de Evangelos K., ve arkadaşları o zamana kadar yapılan çalışmaları derlemiştir [26]. 2013’e kadar benzer pek çok çalışma yapılmıştır [27-30].

CPE yönteminin en belirgin özellikleri; uygulananın basitliği, çevreci bir yöntem oluşu, düşük maliyeti, zenginleştirme faktörü ve çoğu tayin yöntemine uygulanabilirliği olarak sıralanabilir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda temel olarak ele alınan birlikte kümeleşme yapan yüzey aktif maddeler iyonik sıvılar ile birlikte modern çağın çözücüleri olarak kabul edilmişlerdir [27]. Yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmadan sulu fazda kalabileceği en düşük derişime “Kritik Misel Derişimi (CMC)” denilir. Bu seviyede çözeltideki monomerlerin kimyasal potansiyelleri en yüksek kademeye ulaşır. Sulu fazda bulunan yüzey aktif madde derişimi arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik misel derişimine yaklaşır. Düşük sıcaklıklarda ise yüzey aktif maddeler kristal halde çöker. Sıcaklık yükseldikçe kristaller monomerler şeklinde çözeltiye geçerek misel oluşumu başlar. Yüzey aktif madde monomerlerinin kritik misel derişimine ulaştığı sıcaklığa “Kritik Misel Sıcaklığı (CMT)” adı verilir. Misel faz, kristal katı faz ve monomer fazın denge halinde bulunduğu sıcaklığa ise ‘Kraft Noktası’ denir [4].



Şekil 2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi [3].



Şekil 3. Misel oluşumunun gösterimi [31].

Miseller küresel olduğu gibi çift tabakalı, elipsoidik ve silindirik şekilde de olabilir. Misellerin şekilleri ve boyutları; surfaktan moleküllerinin geometrisine, surfaktan derişimine, sıcaklık, pH, iyonik şiddet gibi ortam koşullarına bağlıdır.

1.4.1. CPE ve Önemi

Bulutlanma noktası ekstraksiyon yönteminin uygulandığı çalışmalarda yüksek verim elde edilmektedir. Küçük örnek hacimlerinde bile yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilir.

Eser element analizlerinde ayırma ve zenginleştirme amacıyla misel çözeltilerin kullanıldığı CPE'nin önemli uygulama alanlarının bulunduğu görülmektedir. Ohashi A., ve arkadaşlarının CPE ile La, Lu ve Eu tayini yaptığı çalışmada, bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin oldukça avantajlı, uygulaması kolay ve ekonomik olduğundan bahsedilmektedir [29].

Bazı yüzey aktif maddelerin sulu çözeltileri sıcaklık ve basıncın değişmesiyle ya da çözeltiye uygun bir maddenin ilave edilmesiyle bulanık hale gelerek iki faza ayrılır, bu fazlardan düşük hacimli olan yüzey aktif maddece zengin fazdır. Bu zengin faz analit ve metal içerirken büyük hacimli olan ise seyreltik sulu çözeltiyi oluşturur. Fazların ayrılması genellikle sıcaklığın artırılması ile gerçekleşir. Düşük sıcaklıkta her bir yüzey aktif madde molekülü su molekülleri tarafından sarılır [30].

1.4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

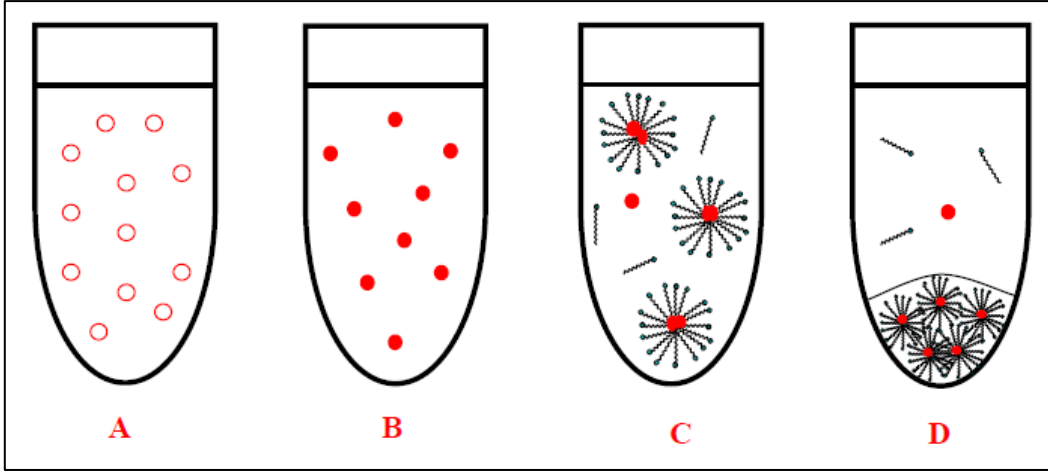
İlave edildikleri sıvı ortamın vizkozitesini artıran, yüzey gerilimini düşüren kimyasal maddelere yüzey aktif maddeler denir. Yüzey aktif maddeler hidrofilik (suyu seven) baş ve hidrofobik (suyu sevmeyen) uç kısımdan oluşur. Molekülün hidrofobik uç kısmında uzun hidrokarbon zinciri vardır, uzun hidrokarbon zinciri yüzey aktif özelliği sağlar. Hidrofilik baş kısım ise polar grup oluşturur [32-35].

Tipik bir yüzey aktif madde, R: 8-18 karbonlu hidrokarbon zinciri, X; polar ya da iyonik bir grup olmak üzere R-X yapısına sahiptir. Hidrofilik grubun türüne göre yüzey aktif maddeler; katyonik, anyonik, amfoterik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler olmak üzere 4 gruba ayrılır [36].

Kullanılacak yüzey aktif maddeler çoğunlukla iyonik olmayan (noniyonik) türlerdir. Çünkü iyonik yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası sıcaklıkları 100 °C'in üstündedir. Bulutlanma noktası sıcaklığının yüksek olması deneysel şartları zorlamakta ve oluşan metal-ligant komplekslerinin bozulmasına yol açmaktadır. Bu amaçla en yaygın kullanılan yüzey aktif maddeler; Triton X-45, Triton X-100, Ponpe 7.5 ve Triton X-114'dür. Bu surfaktanların gözlenen bulutlanma noktası sıcaklıkları sırasıyla, 35°C, 65°C, 45°C, 60°C'dir [37].

1.4.3. CPE'nin Analitik Uygulamaları

CPE ile metal tayini oldukça kolaydır. Yüzey aktif maddenin derişik çözeltisinden belli bir miktar alınır ve analit çözeltisine ilave edilir. Gerekiyorsa şelatlaştırıcı reaktifin sudaki veya bir organik çözücüdeki çözeltisi eklenip, karışım bulutlanma noktasının üzerine kadar ısıtılır. Isıtma işlemi ile birlikte ilave edilen yüzey aktif madde çeşidine göre bulutlanma noktası sıcaklık değerine ulaşınca çözelti ortamı Şekil 4'te görüldüğü üzere iki faz görünümünde olur. Bu iki faz birbirinden santrifüj yardımıyla ayrılarak bir enjektör veya pipet yardımıyla kolayca ayrımı sağlanır ve CPE işlemi tamamlanmış olur.



Şekil 4. Metal zenginleştirme için CPE'nin şematik gösterimi [38]

- (A) Sulu çözelti içindeki düşük derişimde bulunan metal iyonları,
 (B) Kompleksleştirici reaktif ilavesiyle meydana gelen metal-ligand kompleksleri,
 (C) Ortama surfaktan eklenmesiyle, metal şelatlarının misel merkezinde toplanması,
 (D) Bulutlanma noktası sıcaklığına ulaşınca kadar ısıtma ve santrifüj işlemlerinden sonra surfaktanca zengin olan fazın ayrılması

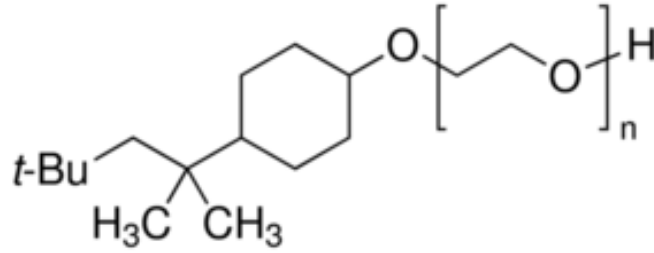
1.4.3.1. Surfaktan Seçimi

Bu amaçla kullanılacak surfaktanlar çoğunlukla noniyoniktir. Çünkü iyonik surfaktanların bulutlanma noktası sıcaklıkları genellikle $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üstündedir [39]. Çoğunlukla Triton ve Ponpe serisi noniyonik surfaktanlar kullanılmıştır. Bu surfaktanlar, yüksek analitik saflıkta elde edilebilir, fiyatları ucuz, toksik özellik göstermeyen, uçucu olmayan çevre dostu kimyasallardır [40].

Surfaktan derişimi hem ekstraksiyon etkinliğini hem de zenginleştirme faktörünü etkiler. Ekstraksiyon etkinliği, belli bir değere kadar yüzey aktif madde derişim ile artar ve genellikle bu değerde maksimum nicel geri kazanım gözlenir. Maksimum zenginleştirme faktörü elde etmek için sulu faz/surfaktanca zengin faz hacmi oranı büyük olmalıdır. Bu nedenle surfaktan hacmi minimum değerde tutulmalıdır. Ancak surfaktan

derişimi bir eşik değerden daha az olursa, kritik misel derişimine ulaşamayacağı için faz ayrımı gözlenemez. Bu nedenle iyi kontrol edilip optimize edilmelidir [37].

Bu çalışmada kullanılan iyonik olmayan yüzey aktif madde Triton X-114 aşağıda Şekil 5’ de verilen açık formüle sahiptir.



Şekil 5. Triton X-114 yüzey aktif maddenin molekül yapısı ve özellikleri (Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether (CMC: 0.35 mM, CPT: 23 °C, Molar Kütlesi: 537 g/mol, n: 7-8)

1.4.3.2. pH Etkisi

Analitin ligantla kompleksleşme dengesi ve oluşan kompleksin surfaktan ortama geçişi ortam pH’ına doğrudan bağlı olduğundan izlenmesi gereken önemli parametrelerden birisi de pH’dır. Metal-ligand kompleksinin oluşacağı uygun bir pH değerinde çalışılması son derece önemlidir.

Ortamın pH’ı asidik bölgeye ilerledikçe ortamdaki “+” yüklü iyon miktarı fazlalaşmakta, bu durum yüzey aktif maddenin çözelti içindeki hidrofilik baş kısmının aktivitesini engelleyici özellik göstermektedir [42].

1.4.3.3. Ligand Türü ve Derişimi

CPE deneylerinde kullanılan ligandlar, analit ile kararlı kompleks oluşturabilen analite karşı seçici davranan hidrofobik karakterli kimyasal reaktiflerdir. Ligandın analite özgünlüğü arttıkça CPE yöntemi daha bir duyarlı hale gelir [39]. CPE metodundan yüksek verim elde edilebilmesi için özenli bir ön araştırma ile kullanılacak

kompleksleştirici seçilmelidir. Uygun ligand seçiminden sonra ligand derişiminin optimize edilmesi gerekir. Ligadın derişimi yeterli olmadığı zaman ekstraksiyon etkinliği düşer ve bulutlanma noktası sıcaklığı değişeceğinden faz ayrımı da zorlaşır.

1.4.3.4. Denge Sıcaklığı ve Süresi

Sıcaklık ve süre etkisi bulutlanma noktası ekstraksiyonunda önemli rol oynar. Komleksleştirici yapısına bağlı olarak gerekli olan reaksiyon için yüksek sıcaklık, ayırma işleminde verimi azaltıcı etki gösterir [37]. Sıcaklığın yükselmesiyle, yüzey aktif maddece zengin olan çözeltideki su miktarı azalır, böylelikle bu fazın hacmi düşer. Etkin bir faz ayrımının sağlandığı en kısa denge süresi ve mümkün olan en düşük denge sıcaklığında çalışmak tercih edilir [43]. İyonik olmayan surfaktanlar ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında genellikle 5-15 dk'lık bir süre 40-60 °C'lik sıcaklığın yeterli olduğu görülmüştür.

1.4.4. CPE Yönteminin Avantajları

- CPE metodu diğer zenginleştirme yöntemlerinden yüksek oranda verim sağlar.
- Sonuçların güvenilirliği ve özütleme işleminin maliyetinin düşük olması bu yöntemin başka avantajıdır.
- Yöntem basit ve kullanışlıdır.
- Kullanılan donanım her laboratuvarda bulunabilecek basit aletlerdir.
- Yöntemin uygulanması kısa zaman alır.
- Küçük kütleli/hacimli örneklerde veya düşük derişimlerde doğrudan analize izin verir.
- Organik yapıların tayini ve ayrılması için sıvı-sıvı özütleme yöntemine bir alternatiftir.
- CPE metodu katı örneklerdeki organik yapıların da ekstraksiyonunu sağlar. Bu uygulamada ilk başta katı örnek sulu non- iyonik surfaktan içeren faz ile muamele edilir. Isıtma işlemi ile organik yapının, katı yüzeyinden desorbsiyonu ve misel ortamında çözünmesi sağlanır. Katının ayrılması için çözelti süzülür. Bu işlem sonrasında bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi aşamaları uygulanır [44].

- Surfaktan ticari alanda bulunabilirliği oldukça yaygın ve maliyeti hesaplıdır.

1.4.5. CPE Yönteminin Dezavantajları

- Uygun şartlar geniş çaplı olarak araştırılmadığı takdirde istenilen başarıya ulaşılamayabilir. Çünkü CPE metodu çeşitli parametrelere bağlı olarak gerçekleşen çok hassas bir yöntemdir.
- Surfaktanca zengin faz oldukça viskoz olduğundan birçok tayin yöntemi öncesinde seyreltilmesi gerekir.
- Çalışmalarda optimum olarak belirlenen sıcaklık yüksek değerlerde olursa santrifüjleme sırasında bu sıcaklık kolay korunamayacağından santrifüjleme sıcaklığı optimum sıcaklıktan biraz düşük olacaktır. Bu farkı azaltmak için düşük bulutlanma noktası sıcaklığına sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır [45].
- Optimum sıcaklık değerinin yüksek olması, kompleksleştiricinin de o sıcaklıkta dayanıklı olmasını gerektirir. Düşük sıcaklıklarda optimum sıcaklık yakalanamıyor ise yeni başka kompleksleştiriciler üzerine araştırma yapmak gerekebilir [46].

1.4.6. Eser Element Tayinlerinde Önem Taşıyan Bazı Genel Kavramlar

Atomik absorpsiyon, alev emisyon ve atomik floresans gibi analitik spektroskopik yöntemlerde analitin performansı ile ilgili terimler, maddeler şeklinde kısa olarak açıklanmıştır [47].

1.4.6.1. Kesinlik

Sistemin tekrarlanabilirliğinin aynı zamanda belirsiz veya rastgele hataların ölçüsüdür. Deneysel verilerin aynı yolla elde edilmesi sonucu aralarındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Elde edilen analitik işlemlerin sonuçlarının birbirine yakınlığı kesinliği belirler [48].

1.4.6.2. Doğruluk

Ölçülen değer “gerçek” değer ile aynı olmalıdır. Birçok hata olması nedeniyle gerçek sonuca ulaşmak zordur. Doğruluk ölçülen değerın “gerçek” değere ne kadar yakın olduğunu gösterir [49].

1.4.6.3. Tekrarlanabilirlik

Bağımsız deney sonuçlarının kısa bir süre içerisinde, benzer donanım kullanılarak, aynı deneyi yapan kişi tarafından, eş değer deney maddeleri üzerinde metodun aynısı kullanılarak elde edildiği şartlar altındaki kesinliktir. Yapılan ölçümlerin birbirleriyle ne ölçüde yakın olduğunu ifade eder, aynı zamanda aynı veriyi yeniden elde etme becerisi olarak da tanımlanır [50].

1.4.6.4. Duyarlılık

Düşük analit değerine alınan sinyalin büyüklüğünün ifadesidir. Kalibrasyon duyarlılığı ise; analit derişimindeki birim değişime karşı, sinyal şiddetindeki değişimdir. Aynı zamanda kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Eğim ne kadar büyük ise duyarlılık o kadar yüksektir. Duyarlılığın iyi olması doğruluğun da iyi olduğunu göstermez. Analitik duyarlılık, tayini yapılacak elementin cinsine, tayindeki fiziksel ve kimyasal etkenlere ve aynı zamanda cihaza da bağlıdır [51,52].

1.4.6.5. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD) zemin gürültüsünden farklı olarak saptanan ancak oranı belirlenemeyen en küçük analit derişimi, tayin sınırı (LOQ) uygun kesinlik ve doğruluk oranı saptanabilen en küçük derişimdir [53].

1.4.6.6. Geri Kazanım

Bir maddenin analiz sonucunda elde edilen derişimin, teorik olarak bulunan derişime oranıdır [54]. Geri kazanım şu şekilde formüle edilir.

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim}}{\text{Teorik olarak bulunan derişim}} \times 100$$

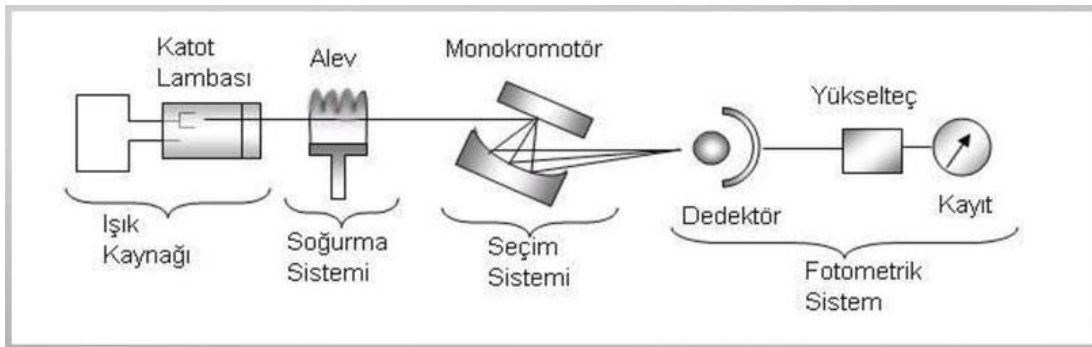
1.4.6.7. Sinyal/Gürültü Oranı

Ölçümlerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği Sinyal/Gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. En az 3 olması istenir. S/N oranı düşerse bağıl standart sapma yükselir, tekrarlanabilirlik düşer. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı yükselir [55,56].

1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Bir AAS cihazı, analitin absorplayacağı ışını yayan ışın kaynağı, örnek çözeltisindeki analitin atomik buhar halinde getirildiği atomlaştırıcı, dalga boyu ayırıcı olarak monokromatör, ışın şiddetinin ölçüldüğü ve ışın enerjisini elektrik enerjisine çeviren dedektör ve işletim sistemi gibi temel kısımlardan oluşur [57].



Şekil 6. AAS Cihazı Blok Gösterimi

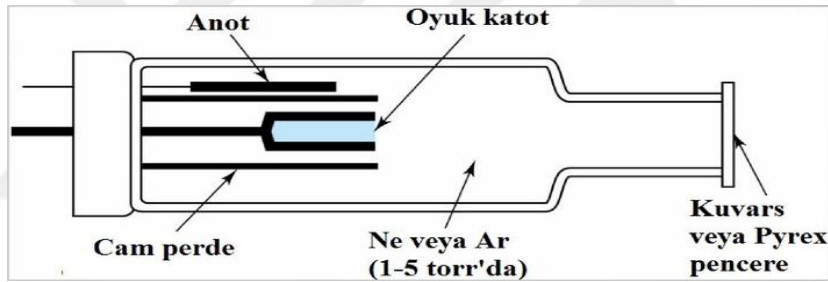
1.5.2.1. Işın Kaynakları

AAS'de kullanılan ışın kaynakları; Oyuk Katot Lamba, Yüksek Işımalı Lambalar Buhar Boşalım Lambaları ve Elektrotsuz Boşalım Lambalarıdır.

AAS de çalışılan elementler dar bir dalga boyu aralığında soğurma yaptığından dolayı emisyon çizgisi dar olan ışın kaynakları tercih edilir. Bu amaçla kullanılan en yaygın ışın kaynağı oyuk katot lambasıdır.

1.5.2.1.1. Oyuk Katot Lamba

Bu ışık kaynağı AAS de en sık kullanılan kaynaktır. Oyuk katot lamba, düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam silindirdir.



Şekil 7. Oyuk katot lambanın yapısı

Katot, incelenen elementin saf metalinden ya da o elementi bulunduran bir alaşımdan oluşturulmuştur. Anot ise çoğunlukla tungsten veya nikel bir teldir. Lamba çok düşük basınçta argon ya da neon gazı ile doldurulmuştur.

Atomik absorpsiyon spektrofotometre ile analizlerde her elemente farklı bir lamba kullanımı ihtiyacı gereği, çok elementli katotların yapılması fikrine yol açmış ve üretilmiştir. Üç veya daha fazla element bir lambada bulunduğunda, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması çok elementli lambaların bir dezavantajı olarak ortaya çıkmıştır [57,58].

1.5.2.1.2. Yüksek Işımalı Lambalar

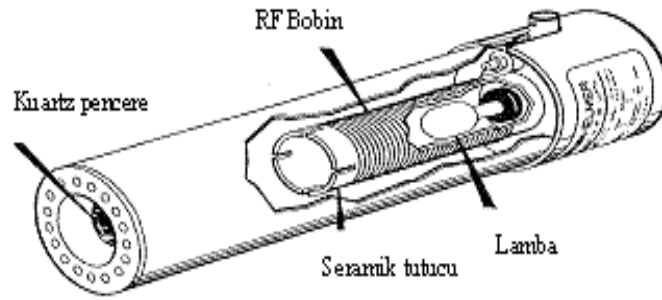
Yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katot lambaya ek olarak elektrod da içerir. Yüksek ışmalı lambalar, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, yapılarının karmaşıklığı, emisyonun kararlı bir hale gelmesi için uzun müddet beklenmesi sebebiyle tercih edilmemektedir.

1.5.2.1.3. Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları, ölçümü yapılacak elementi içeren bir buhardan elektrik akımını geçirilerek emisyon yapar. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesiyle önemlerini kaybetmişlerdir.

1.5.2.1.4. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Şekil 8’de yapısı verilen elektrotsuz boşalım lambaları, birkaç torr basınçta Argon gibi inert gaz bulunduran kapalı kuvars ya da cam tüpten yapılan lambalardır. Bu lambaların ısınma süresi kısa, ışın şiddeti yüksek ve kararlıdır. As, Se, Sb gibi kısa dalga boylarında (<200 nm) emisyon ve absorpsiyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir [59].



Şekil 8. Elektrotsuz Boşalım Lambası

Tablo 1. Yanıcı- yakıcı gaz karışımları [60].

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit(N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

1.5.2.2. Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da bilinen atomlaştırıcının görevi, analizi yapılacak elementin temel haldeki atom buharını oluşturmaktadır. Oluşturulan atom buharının bağlı bolluğu; alınan sinyali, tayin performansını ve analizin etkinliğini artırır. Kullanılan atomlaştırıcılar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere iki başlık altında incelenir.

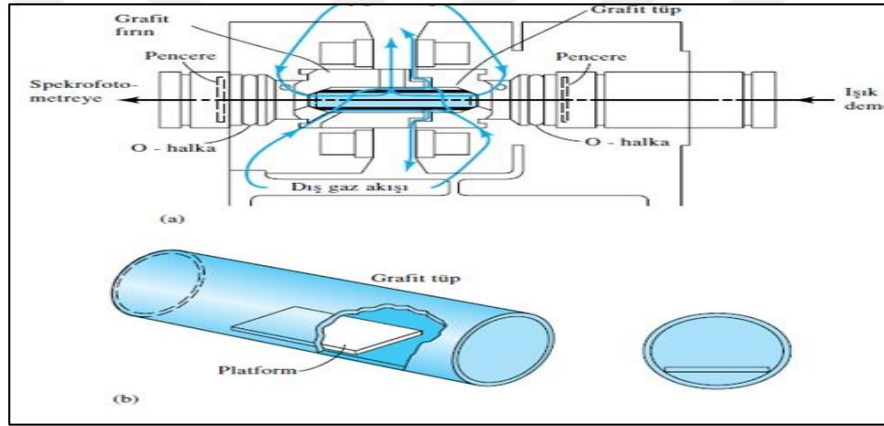
1.5.2.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücünün buharlaşması ile çözelti damlacıkları kurur. Buharlaşmanın sonucunda meydana gelen katı partiküller, alev sıcaklığının etkisiyle birçok değişikliğe uğrarlar. Organik maddeler yanar, inorganik bileşikler ayrışarak birbirleri ile ya da alev gazları ile tepkimeye girebilirler.

Alevin kendisi hiçbir şekilde absorpsiyon yapmamalı, mümkün ise atomlaşma nicel olmalıdır. Ayrışmamış moleküller, yaygın spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından ışın kaybına sebep olurlar. Alevin sıcaklığının artmasıyla atomlar, moleküller ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bundan dolayı atomik, iyonik ve moleküler, spektrumlar oluşur.

1.5.2.2.2. Alevsiz (Elektrotermal) Atomlaştırıcılar

Temel enerji seviyesinde bulunan serbest atomların elde edilmesinde kullanılan alevden başka bulunan düzenekler; floman atomizerler, fırınlar ve diğer alevsiz düzenekler olarak sayılabilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda; grafit tüp grafit platform yüzeyinde ya da iç yüzeyinde, elektriksel olarak ısıtılarak, numunenin 10 – 20 μL 'si önceden kurutulur ve sonra numune kül edilir. Küllenme işleminden sonra yaklaşık olarak 2000 – 3000 $^{\circ}\text{C}$ ' ye artan sıcaklığın etkisi ile numune atomlarına ayrışır. Alevsiz atomlaştırıcılar, az zaman içinde bütün numunenin atomlaştırılması ve optik olarak atomların ortama kalma sürelerinin bir saniye ya da daha çok sürede olması durumunda duyarlılıkta yükseliş sağlar.



Şekil 9. Elektrotermal atomlaştırıcı (grafit tüpü) yapısı

1.5.2.2.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri

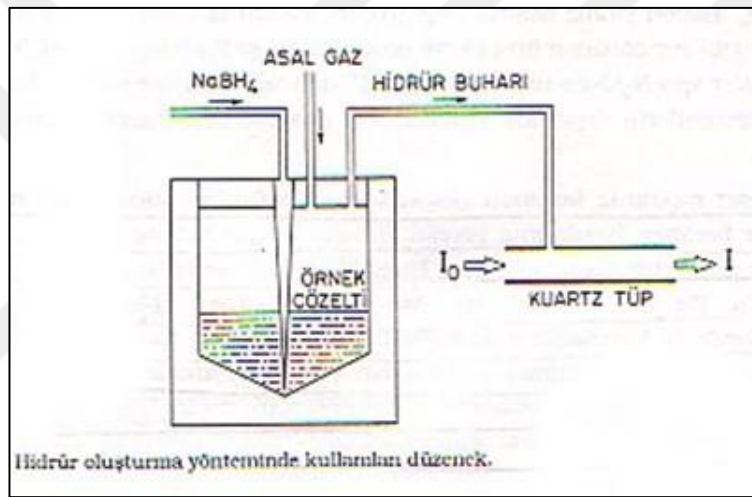
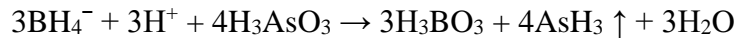
Günümüzde, atomik buhar elde edilmesinde lazer veya başka yöntemler kullanılsa da en yaygın kullanılan atomlaştırma teknikleri; alevli ve alevsiz atomlaştırma teknikleridir.

1.5.2.2.3.1. Hidrür Oluşturma Yöntemi

Bu yöntemde tayini yapılacak elementler indirgeyici yardımıyla uçucu hidrürleri şekline dönüştürülür. Sonra aleve ya da ısıtılmış kuvars küvete gönderilir. Gönderme

işlemi ise atomlaşma hücreesine inert taşıyıcı gaz (Ar, He) yardımıyla gerçekleştirilir. Taşıyıcı gaz olarak inert gazlardan azot tercih edilmez, çünkü hidrür yerine nitrür oluşur [61].

Hidrür oluşturma yönteminin iki önemli avantajı vardır; ilki, örnek matriksinden analit uzaklaştırılarak birçok girişimin engellenmesini sağlar. Diğeri ise; gözlenebilme sınırı grafit fırınla elde edilenden daha düşüktür.



Şekil 10. Hidrür Sistemi Düzenegi

1.5.2.2.3.2. Soğuk Buhar Yöntemi

Cıva elementi, oda sıcaklığında buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaştırma için dışarıdan ilave olarak ısı enerjisi verilmesine gerek duyulmaz. Bu sebeple cıva analizi için ilk akla gelen (atomlaştırma metodu olarak) soğuk buhar yöntemidir [62]. Cıva analizi yaparken çözelti içerisine Sn^{+2} iyonu veya sodyum bor hidrür ilave edilerek, cıva iyonları indirgenir ve metalik cıvaya dönüştürülür. Daha sonra elementel cıva buharı, inert gaz akımıyla absorpsiyon hücreesine gönderilir.

1.5.5.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

AAS de monokromotatörün görevi, oyuk katot lambanın yaydığı, çalışması yapılan elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Basit bir monokromotör bile emisyon spektrumu farklı elementlerin bir arada bulunduğu durumda da bu ayırmayı sağlayabilir.

Atomik absorpsiyon spektrometride kullanılan monokromatörde ışın miktarı ve ayırıcılık ilişkisi göz önünde bulunmalıdır. Monokromotörler; giriş ve çıkış yarığı (slit), yardımcı optik bileşenler (ayna ve mercekler) ve dalga boylarına ayırma bileşenlerinden (prizma veya grating) meydana gelir. Işın kaynağından çıkan ışın absorpsiyon hücresinden geçtikten sonra giriş yarığından girer, dalgaboylarına ayrıldıktan sonra uygun ışın demeti çıkış yarığına gönderilir. Buradan sonra ışın, detektöre gider[63].

1.5.4. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde, ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek için, fotoçoğaltıcı tüp dedektör olarak kullanılır. Atomik absorpsiyonun incelendiği bütün spektral aralıkta yeterli bir duyarlılığa sahip olan fotoçoğaltıcı tüp bulmak zordur. Fotoçoğaltıcı tüp dedektörleri dinod adı verilen ek elektrotlar sayesinde düşük ışın gücünü hassas bir şekilde ölçebilir. Dinodların herbiri fotoelektronları ilave elektronlarla bir diğerine aktarılır. Yük- eşleşmiş düzeneklerde ışın enerjisini elektrik enerjisine çeviren transdüşer kullanılır. Transdüşer fotonların oluşturduğu yükleri toplayarak kısa aralıklarla toplanan yük miktarını ölçer [64].

1.5.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde karşılaşılan birçok girişim vardır. Bu girişimlerden en çok karşılaşılanları; kimyasal, iyonlaşma, spektral, fiziksel ve zemin girişimleridir.

1.5.5.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, bir elementin nicel olarak serbest atom haline gelmesini engelleyen veya ortamdaki kolay olarak uzaklaşmasına sebep olan herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanabilir. Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristik özelliğini değiştiren, atomlaşma sırasında meydana gelen birçok kimyasal bileşik oluşumu ile meydana gelir. Bu kimyasal tepkimeler, analit atomunu uçuculuğu çok olmayan bileşiklere dönüştürür, uyarır veya iyonlaştırır [65].

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerin içinden önemli olanı, serbest atomların ortamdaki diğer atom ya da radikallerle reaksiyona girmesi durumudur. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucunda, nitrürler, karbürler ya da hidroksitler meydana gelir. Bu girişim sonucunda yaklaşık 30'a yakın metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluştuğu için tayini yapılamaz.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükselmesiyle uzaklaştırılabilir. Bunun haricinde girişimler de kimyasal olarak giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltilere ilave edilir, böylelikle standart çözeltiler ve örnek matrisi birbirine benzetilebilir. Oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, tayin yapılacak katyon kompleks içinde tutularak kimyasal girişim giderilebilir ya da örnek çözeltisine fazla eklenen başka bir katyonla bağlanabilir [66].

1.5.5.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle sıcaklığı fazla olan alevde birden çok element iyonlaşır. Böyle durumlarda temel haldeki toplam atom sayısı azalacağı için duyarlılıkta da azalma olur. İyonlaşma girişiminin giderilmesinde iki yöntem mevcuttur. Birincisi; atomlaşma sıcaklığı düşük olan bir alevde uyarma yapılabilir. Fakat bu yöntem elementlerin birçoğu için geçerli değildir. İkinci olarak hem standart hem de örnek çözeltilerine lityum, potasyum veya sezyum gibi düşük iyonlaşma enerjisine sahip elementlerin tuzları ilave edilerek iyonlaşma girişimi bertaraf edilir ya da azaltılır [66,67].

1.5.5.3. Spektral Girişimler

Spektral girişimler, ışınların saçılmasına neden olan katı partiküllü ürünlerden ya da geniş bant absorpsiyonu meydana getiren yanma ürünlerinden oluşur. Bu girişimlerin her ikisi de gelen ışının gücünü zayıflatarak pozitif analitik hataya neden olur. Bu ürünlerin kaynağı sadece yükseltgen ve yanıcı karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümünün yapılmasıyla kolaylıkla sağlanabilir. Saçılma nedeniyle oluşan girişimlere, numunede organik türlerinin bulunduğu ya da numuneyi çözmeye organik çözücüler kullanıldığı zaman daha sık rastlanabilir.

1.5.5.4. Fiziksel Girişimler

Çözeltilerin vizkozitesi, özgül ağırlığı ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerin örnek ve referans maddede aynı olmaması sebebiyle meydana çıkan girişimdir. Analit çözeltisinin yüzey gerilimi, vizkozitesi ve yoğunluğu çözeltilerin sisleşme veriminde etkilidir. Özgül ağırlığı ve viskozitesi sudan daha az olan organik çözücülerin püskürtmeleri daha kolaydır. Yüzey gerilimin düşük olması, sisleşmenin daha kolay olmasını ve buna bağlı olarak daha fazla örneğin birim zamanda aleve ulaşmasını sağlar. Standart çözeltilerin ve örneğin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek matriks uyumu ile fiziksel girişimler giderilebilir [40].

1.5.5.5. Zemin (Matriks) Girişimleri

Numunede analit dışında kaynaklanan girişimlere matriks veya zemin girişimi adı verilir. Zemin girişimleri, AAS ile yapılan bir analizde bulunan radikal, molekül veya iyonların absorpsiyon yapması sonucu meydana gelen girişim türüdür. Işığın örnek çözeltisindeki çok atomlu türler tarafından absorplanması analizde önemli problemlere sebep olmaktadır. Böyle bir durum AAS'de önemli bir hata kaynağıdır. Zemin engellemesine, küçük parçacıkların ışığı saçmasının da payı bulunur.

1.5.6. Zemin Düzeltme Teknikleri

Sürekli ışın kaynağı, Zeeman zemin düzeltme yöntemi, Çift çizgi zemin düzeltme yöntemi, Smith-Hieftje zemin düzeltme yöntemi başlıca zemin düzeltme teknikleridir.

1.5.6.1. Sürekli Işın Kaynağı ile Zemin Düzeltme Yöntemi

AAS' de zemin düzeltme tekniklerinden en fazla kullanılanı oyuk katot lambaya ilave olarak halojen lambası ya da döteryum gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışına yapabilen (bant spektrumu) lamba kullanılır. Oyuk katot lambadan saçılan ışın analit atomları ve zemin girişimine sebep olan türler tarafından soğurulurken sürekli ışın kaynağından saçılan ışın zemin girişimine sebep olan moleküler ve diğer türler tarafından soğurulur. İki sinyalin farkı analit atomlarına ait absorbanı verir.

1.5.6.2. Çift Çizgi Zemin Düzeltme Yöntemi

Çift çizgi yöntemi, absorbanın iki farklı dalga boyunda iki kere ölçülmesi esasına dayanır. Ölçümün birincisi analite ait dalga boyunda yapılırken, ikincisi ise bu çizgiye en yakın olan bir dalga boyunda (asal gaz lambası veya bir başka elementin oyuk katot lambası) gerçekleştirilir. İkinci çizgide ölçüm yapılan absorban zemin girişimine sebep olan türlerin neden olduğu absorbanıdır. İki absorbanın arasındaki fark ($\Delta A = A_T - A_{zemin}$) analit atomlarına ait olan absorbanı verir.

1.5.6.3. Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi

Bu metod oyuk katot lambasının yüksek akım ve düşük akımda çalıştırılarak ayrı ayrı absorbanlarının kaydedilmesi esasına dayanır. Tek bir ışın kaynağı kullanılır. Birinci olarak normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır, analit ile zemine ait absorban ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorban ölçülür.

1.5.6.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi

Zeeman etkisi ile zemin düzeltme tekniği bir mıknatısın varlığında atomların manyetik bileşenlerinin spektral hat yarılmaları olgusunu kullanarak yapılan bir düzeltme yöntemidir ve güvenilirliği yüksektir. Bu işlem için ışığın polarize olmuş olması gerekir. Kullanılan magnetik alan en az 1T (Tesla) şiddette olmalıdır [68,69].

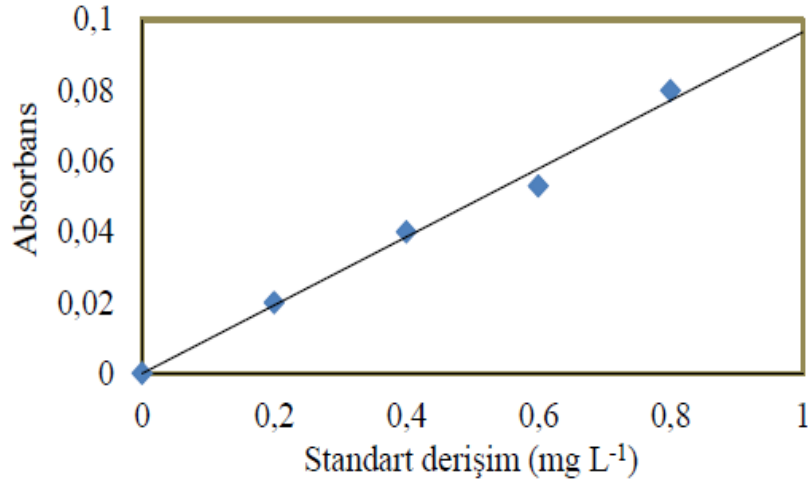
1.5.7. Atomik Absorpsiyon Spektrometri ile Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, Lambert-Beer yasalarına uyar. Absorbans (A), atomik ortama gelen ışın şiddetinin (I_0) atomik ortamdan çıkan ışın şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanır. Absorbans ile çalışılan elementin derişimleriyle doğru bir orantı vardır. AAS'de nicel bir analiz yapılırken;

1. Kalibrasyon (Çalışma) Grafiklerinden,
2. Standart Ekleme Yönteminden faydalanılır [40].

1.5.7.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

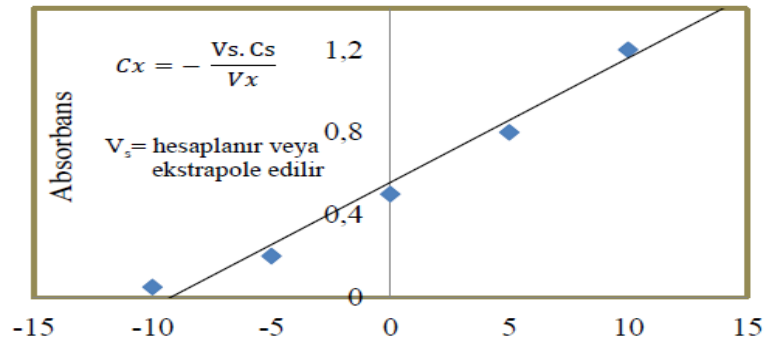
Teorikte atomik absorpsiyon spektrometrik ölçümler, absorbansın derişimle doğru orantılı olduğu Lambert-Beer kanununa uyar. Bunun yanında, gerçekte doğrusallıktan sapmalar ise sıklıkla ortaya çıkar. Bunun için kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Analit derişimi bilinen standart birkaç çözelti cihaza okutularak sinyal ölçülür. Analitin derişimine karşı sinyali grafiğe geçirilir (Şekil 11). Kalibrasyon eğrisi oluşturmada en az iki en fazla yedi ortalama beş standart çözelti kullanılır. Elde edilen eğrinin doğrusal kısmı analiz için kullanılır ve regresyon katsayısı R^2 en az 0,99 olmalıdır.



Şekil 11. Kalibrasyon Grafiği

1.5.7.2. Standart Ekleme Yönteminin Kullanılması

Standart ekleme yöntemi, numunedeki matriksten kaynaklanan kimyasal girişimleri belirlemek için AAS’de sıklıkla tercih edilir. Matriks etkisinin yüksek oranda var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ekleme yöntemi özellikle faydalıdır. Farklı standart ekleme yöntemleri de vardır. En çok kullanılan yöntem ise, eşit oranda alınan numune kısımlarına artan miktarda analit ekleme yönteminden faydalanılır. Ölçüm öncesi çözeltiler belli oranlarda seyreltilir.



Şekil 12. Standart Ekleme Yöntemi

Numune çözeltilisine eklenen analitin geri kazanımı tam ise matriks girişiminin olmadığı, değil ise pozitif veya negatif girişimin olduğu kanaatine varılır. Numune miktarı düşük olduğunda, belirli bir miktar numune içerisine artan miktarlarda standart ekleme yapılabilir [70].

1.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Literatür Taraması

F. Silva, E. S. Cerutti ve L. D. Martinez tarafından yapılan çalışmada, Pb(II), amonyum pirrolidinditiyokarbamat (APDC) ile kompleksleştirilip, 1-hekzil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil) iyonik çözücüsünde bulutlanma noktası sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi ile önderiştirme yapılmış, inkübasyon süresi ve sıcaklığı ve santrifüjleme hızı ve süresi gibi çoğu deneysel parametreler temel olarak araştırılmıştır [3].

Sürme Y., sulu ortamda bulunan kurşun (II) iyonlarını miseller sistem ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirmiş ve atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayin etmiştir. Bunun için Pb(II) iyonları Brilliant Creasyl Blue ligandı ile kompleksleştirilip miseller fazda zenginleştirilmiştir. Çalışmada pH, sıcaklık, ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, bekleme zamanı ve çözücü viskozitesi gibi değişkenler optimize edilmiştir [4].

Pytlakowska K. ve çalışma grubu, son zamanlarda çekici bir araştırma alanı haline gelen ve sıvı-sıvı ekstraksiyonuna bir alternatif olan eser metallerin sulu çözeltilerden ayrılması ve ön deriştirilmesi için; kolay, güvenli, çevre dostu, hızlı ve ucuz bir yöntem olan bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin 2000-2012 yılları arasında yapılan farklı uygulamalarını derlemiştir. Makalede ayrıca, CPE'de kullanılacak organik ligandlar sınıflandırmış ve özelliklerine yer verilmiştir [27].

Silva, M.A.M., ve arkadaşları, altın ve gümüşü CPE yöntemi kullanarak jeolojik örneklerden ayırıp zenginleştirerek FAAS ile tayin etmiştir. Analit örneklerinin asidik (HCl) çözeltilerinden altın ve gümüşü amonyum O-dietilditiyofosfat ile kompleksleştirip Triton X-114 ilavesi ile yüzey aktif madde bakımından zengin fazda toplayıp ayırmıştır [30].

Bezerra, M.A., Arruda, M.A.Z. ve Ferreira, S.L.C tarafından yapılan çalışmada, bulutlanma noktası ekstraksiyon temelli, metal şelatlar için ekstraksiyon mekanizmaları hakkında genel düşünceler göz önünde bulundurulduktan sonra, seçilen spektroanalitik

tekniklerle bunların misel fazındaki metallerin analizi için çeşitli uygulamaları ele alınmaktadır [36].

Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S. ve Tataridis, P. tarafından yapılan çalışmada, zeytinyağlı atıksulardan doğal antioksidanların (fenoller) izolasyonunda çeşitli surfaktantlar kullanarak fenol ve fenol karışımlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi işlemleri test edilmiştir [38].

Ulusoy, H. tarafından yapılan çalışmada, su örneklerindeki arsenik(V) iyonları için, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve atomik absorpsiyon spektrometriye dayalı iki farklı tayin yöntem geliştirilmiştir. Her iki yöntemde de pH ve diğer ekstraksiyon koşullarının optimizasyonu çalışılmıştır. İlk yöntemde; As(V) iyonları Pyronine B ligandı ile kompleksleştirildikten sonra noniyonik surfaktan olarak Triton X-114 fazına alınmış, metanolde hazırlanmış 1 M HNO₃ 'de çözülerek FAAS ile tayin edilmiş. İkinci yöntemde ise yine Pyronine B ligandı ile kompleksleştirilen arsenik(V) iyonları iyonik surfaktan olarak sodyum dodesil sülfat kullanılarak surfaktan fazdaki arsenik 1M HCl'de çözülerek HGAAS ile tayin edilmiştir [39].

Aksoy, Ü. tarafından yapılan doktora çalışmasında, çeşitli gıda örneklerindeki Pb ve Sn türlerinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrometrik (FAAS) tayine dayalı bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi geliştirilmiştir. Yöntem, pH 6,0'da hidroksi formlarında metalik türlerin Acridine Orange (AO) ile kompleksleşmesinden sonra 45 °C'da Triton X-114 surfaktan fazına çekilmesine, surfaktanca zengin fazın 1,0 M HNO₃'ün metanoldeki çözeltisiyle çözüldükten sonra FAAS ile tayinine dayanmaktadır [40].

Farajzadeh, M.A. ve Fallahi, M.R., dokuz farklı ağır metal katyonunu 8-kinolinol ile kompleksleştirip pH 7,0'da bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile surfaktan (Triton X-114) fazına almış, daha sonra çözünürleştirerek alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) ile tayin etmiştir. Böyle bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi ile çalışılan metaller için 0,8 - 15,0 µg/L tayin sınırı aralığını rapor etmiştir[43].

Giokas, D.L.ve çalışma grubu Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni ve Fe elementlerini bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ve düşük sıcaklık yönelimli kristalizasyon (LTDC) tekniği arasında karşılaştırmalı bir çalışma sunmuştur. Her iki yöntemle de bu elementler model ve doğal su örneklerinden ayırma/önderiştirme ve çözünürleştirmenin ardından atomik spektroskopik (FAAS ve ICP-AES) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Karşılaştırma sonuçları; ekstraksiyon etkinliği, doğruluk, hassasiyet, numune verimi ve girişimler açısından değerlendirilmiştir [45].

Duran C. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, iyonik olmayan Triton X-100 yüzey aktif maddesini kullanarak su ve atık suların Rhodamin 6G (R6G) boyar maddesinin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. pH, Triton X-100 miktarı, yabancı iyon etkisi, denge sıcaklığı ve inkübasyon süresi gibi farklı analitik parametrelerinin R6G ekstraksiyon verimliliğine etkileri araştırılmış ve ekstraksiyon için optimum koşullar belirlenmiştir[71].

Duran C. ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada; yeni, basit ve hızlı bir demir tayin yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem yine bir iyonik olmayan yüzey aktif madde olan Triton X-114 varlığında Fe (III) iyonu ile N, N'-(2,2'-(etan-1,2-diilbis(oksi)) bis(etan-2,1-diil)) bis(2-kloroasetamid) (EDBOCA) reaktifinin kompleksleşmesine dayandırılmıştır. Fe (III) için optimum koşullar; çözelti pH'ı, TX-114 ve EDBOCA derişimleri, denge sıcaklığı ve süresi, santrifüjleme hızı ve süresi gibi birçok deneysel parametre esas alarak araştırılmıştır [72].

Temel, N.K. ve arkadaşları tarafından çalışmada, süt bazlı ürünlerde Ni (II) ve Co (II)' yi belirlemek için sesötesi dalgalar kullanarak bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu (UA-CPE) geliştirilmiştir. Ekstraksiyon ve zenginleştirme sonrası örneklerdeki Ni(II) ve Co(II) FAAS ile belirlenmiş, çeşitli analitik parametrelerin UA-CPE yönteminin yeterliliğine etkisi araştırılmıştır. Yöntem için belirlenen tayin sınırı Ni (II) ve Co (II) için sırasıyla; 0,56 ve 0,78 µg/L, zenginleştirme faktörü ise; 48,6 ve 53,9 dur[73].

Çandır, S., tarafından yapılan çalışmada, kurşun (II), bizmut (III), paladyum (II), mangan (II) ve krom (III) gibi iyonlar için miseller sistem ekstraksiyonu metoduyla zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini gerçekleştirmiştir. Anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat, non-iyonik yüzey aktif madde olarak Tergitol TMN6 ve Tween 80 misel ortamları oluşturmak için kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için, reaksiyonun sıcaklığı, çözelti pH'sı, NaCl miktarı, örnek hacmi ve yüzey aktif madde miktarı gibi parametrelerin yöntem etkileri incelenmiştir. Nihai olarak analitin bulunduğu miseller fazı metanolde hazırlanmış 1M HNO₃ ile çözülmüş ve analitler FAAS ile tayin edilmiştir[74].

Sezgi, H.N., tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında sulu fazdaki Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonları, bir şelat yapıcı reaktif olan 1 (5-metil-4-[[3-fenilprop-2-en-1-ilidin]amino]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on) ve 4-((2-fluoro-4-nitrophenyl)

amino)-5-(furan-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol ile kompleksleştirilmiş, oluşan hidrofobik kompleks, Triton X-114 ile yüzey aktif maddece zengin faza kantitatif olarak ekstrakte edilerek analit iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sürfaktan faz 2 M HNO₃ içerisinde çözülerek metal içerikleri FAAS ile tayin edilmiştir. Her iki ligand için; çözelti pH'ı, ligant ve Triton X-114 konsantrasyonu, denge sıcaklığı ve süresi gibi ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler incelenerek optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntem, çeşitli çevresel katı ve sıvı numunelerde ve gıda numunelerinde analit iyonların belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır [75].

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, sulu çözeltiler ve gerçek numunelerde bulunan eser elementlerinin FAAS ile tayinleri öncesi CPE yöntemiyle zenginleştirilmesi ve analitik değişken koşullarının optimizasyonu çalışılmıştır. Bu amaçla yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Misellerle etkileşebilen Ni-ligand kompleksi bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi ile misel fazına alınıp, bir ayırmayı takiben çözünürleştirildikten sonra FAAS ile analiz edilerek bir ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, çevresel örneklerde bulunan Cd, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, Co, Fe gibi birçok metalin bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi üzerine denemeler yapılmıştır. Ancak Ni metali hariç, diğer metallerde kantitatif geri kazanım elde edilmediğinden, Ni metalinin tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (CPE/FAAS) ile analiz yöntemi geliştirilmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Ön deriştirme işleminden sonra surfaktanca zengin olan fazda Ni analizlerinde, Perkin Elmer AAnalist 400model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak kullanılan Ni oyuk katot lambasının optimum akımı 30 mA'de sabit tutulmuştur. Dalga boyu 232,00 nm, slit aralığı 0,5 nm olarak ayarlanmıştır. Zemin düzeltme tekniği olarak döteryum (D2) lambası kullanılmıştır. Maksimum sinyal/gürültü oranı yakalamak için asetilen gazı akış hızı ve alev yüksekliği optimize edilmiştir ve deney boyunca asetilen akış hızı 3.0 L/dk hava akış hızı 15.0 L/dk olarak kullanılmıştır.

pH Metre: Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için Hanna pH-211 model pH metre kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı: Faz ayırımını kolaylaştırmak için NF 815 Nüve ve Sigma 3-16P model santrifüj cihazları kullanılmıştır.

Saf su Cihazı: Çözeltilerin hazırlanmasında Merck-Millipore Direct-Q 8UV ultra saf su kullanılmıştır.

Sabit Sıcaklık Su Banyosu: Tez çalışması boyunca misellerin meydana gelmesi için gerekli olan sıcaklık Nüve marka BM 402 model sabit sıcaklıkta su banyosu kullanılarak sağlanmıştır.

2.3. Kullanılan Reaktifler

Bu çalışmada kullanılan, HNO₃, NaOH, dimetil sülfoksit (DMSO), etil alkol, NaCl, CaCl₂, Pd(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄, KI, NaF, NaCH₃COO, SeO₂, SbO₃, V₂O₅, (NH₄)Mo₇O₂₄.4H₂O, NH₄NO₃, As₂O₃, BiO(NO₃), SnCl₂, K₂Cr₂O₇, Cd(NO₃)₂, H(AuCl₄), Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, H₂PtCl₆, Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, KH₂PO₄, KHC₈H₄O₄, glükol, Na₂HPO₄ gibi reaktifler analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt/Germany) ve Fluka (Buch/Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. Yabancı iyonların geliştirilen metot üzerine etkilerini incelemek için katyon ve anyon tuzlarının çözeltileri hazırlanmıştır. Bu iyonların uygun çözeltileri ana stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır. Tablo 2 ve 3’de kullanılan bileşikler gösterilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan diğer katı ve sıvı kimyasallar Tablo 4’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Metal iyonları ve tuzları

Metal İyonları	Metal Tuzları	Metal İyonları	Metal Tuzları
Ca ⁺²	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Ni ⁺²	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Mg ⁺²	Mg(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Pb ⁺²	Pb(NO ₃) ₂
Al ⁺³	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Zn ⁺²	Zn(NO ₃) ₂
Cr ⁺³	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Ba ⁺²	Ba(NO ₃) ₂
Mn ⁺²	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Cu ⁺²	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O
Fe ⁺³	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Na ⁺ ve K ⁺	NaCl ve KCl

Tablo 3. Anyonlar ve tuzları

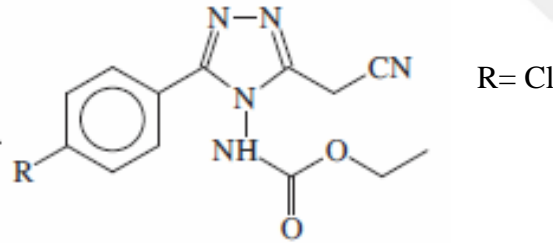
Anyonlar	Anyon tuzları
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄ , Merck (Darmstadt/Germany)
PO ₄ ⁻³	Na ₃ PO ₄ , Fluka (Buch/Switzerland)
HCO ₃ ⁻³	NaHCO ₃ Fluka (Buch/Switzerland)

Tablo 4. Kullanılan katı ve sıvı kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edildiği Firma
Kloroform(CHCl ₃)	Merck (Darmstadt/Germany)
Etanol(C ₂ H ₅ OH)	Merck (Darmstadt/Germany)
Aseton (C ₃ H ₆ O)	Merck (Darmstadt/Germany)
Asetonitril(ACN)	Merck (Darmstadt/Germany)
Dimetilsülfoksit(DMSO)	Merck (Darmstadt/Germany)
Nitrik Asit(HNO ₃)	Merck (Darmstadt/Germany)
Asetik Asit(CH ₃ COOH)	Merck (Darmstadt/Germany)
Hidroklorik asit(HCl)	Merck (Darmstadt/Germany)
Amonyak (NH ₃)	Merck (Darmstadt/Germany)
Sodyum hidroksit(NaOH)	Fluka (Buch/Switzerland)

EKOFESTİK LİGANDI:

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan ligand Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalında' nda sentezlenmiş olup, bu ligandın adı ve açık yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 13. EKOFESTİK Ligandının (Etil [3-(4-klorofenil)-5-(syanometil)-4H-1,2,4-triazol-4- il]karbamat) kimyasal yapısı

2.4. Çözeltilerin Hazırlanması

2.4.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Değişik pH değerlerinde tampon çözelti hazırlamak için çözeltiler ve çözelti hacimlerin karışım oranları aşağıda verilmiştir:

pH 2 tamponu: 43.5 g Na_2SO_4 ve 34.5 g $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ultra saf su ile çözüldükten sonra son hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 77.0 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ve 228 mL CH_3COOH ultra saf su ile çözüldükten sonra son hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 5.85 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ bir miktar ultra saf suda çözüldükten sonra üzerine derişik CH_3COOH ' den 2.5 mL ilave edilerek son hacim 500 mL'ye seyreltildi.

pH 6 tamponu: 58.5 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ve 5.5 mL CH_3COOH saf su ile çözüldükten sonra son hacim 500 mL ye seyreltildi.

pH 8 tamponu: 4 mL NH_3 ve 53.5 g NH_4Cl saf su ile çözüldükten sonra son hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

pH 10 tamponu: 285 mL NH_3 ve 35.0 g NH_4Cl saf su ile çözüldükten sonra son hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

2.4.2. Ligand Çözeltisinin Hazırlanması

100 mL %0,5 (a/h)' lik EKOFESTİK ligandının çözeltisinin hazırlanması için 0,5 g EKOFESTİK ligandı tartılıp 25 mL DMSO ile çözüldükten sonra etanol ile 100 mL'ye tamamlandı.

2.4.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışılacak olan elementlerin %5 (a/a)'lik HNO_3 'te hazırlanmış olan 1000 mg/L derişimdeki stok çözeltileri amaca uygun derişimde, günlük olarak seyreltilerek kullanılmıştır. Ni (II) tayini için yapılan çalışmalarda Sentetik örnek ve standartların hazırlanması için, 1000 mg/L derişimli Ni (II) stok çözeltisi kullanıldı. 20 mg/L ara çözelti hazırlamak için; stok çözeltiden 0,5 mL alınıp, 0,5 mol/L HNO_3 ile 25 mL'ye saf suyla seyreltildi.

2.5. Çevresel Örneklerin Alındığı Yerler

Su numunelerinden; dere suyu Trabzon/Maçka'dan ve deniz suyu Trabzon/Merkez'den, katı numunelerden; çay, pirinç ve bulgur marketlerden temin edildi.

2.6. Çevresel Örneklerin Hazırlanması

Geliştirilen CPE yöntemi çeşitli su ve gıda numunelerine uygulandı. Bu amaçla katı numune olarak; çay, pirinç ve bulgur, sertifikalı referans materyal olarak da CRM-SA-C Sandy Soil C seçildi. Katı numunelere uygulanan kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme programı Tablo 5'de verilmiştir. Bu amaçla; 0,1 mg hassasiyette 0,75 g olarak tartılmış katı numuneler ve 0,25 g olarak tartılmış CRM-SA-C referans materyal teflon kaplara konuldu. Referans materyal için çözünürleştirme reaktifleri olarak 4,5 mL HCl, 1,5 mL HNO₃, 1,0 mL HF ve 2,0 mL H₂O₂ kullanılırken pirinç, çay ve bulgur numuneleri için 6,0 mL HNO₃ ve 2,0 mL H₂O₂ kullanıldı. Daha sonra numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde çözünürleştirildi. Elde edilen çözeltiler kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra saf su ile seyreltildi ve geliştirilen yöntem uygulandı.

Tablo 5. Katı Numunelerin Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemiyle Çözünürleştirilmesi İçin Uygulanan Program

Basamak	Zaman(dak)	Güç(W)	Basınç(atm)	Sıcaklık(°C)
1	6	250	45	160
2	6	400	45	180
3	6	650	45	220
4	6	250	45	220
Havalandırma süresi: 3 dak				

Çalışmalarda kullanılan su numuneleri 0,45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzüldü, 0,5 M HNO₃ içecek şekilde asitlendirildi ve analiz edilinceye kadar polietilen şişelerde saklandı.

2.7. Yöntem

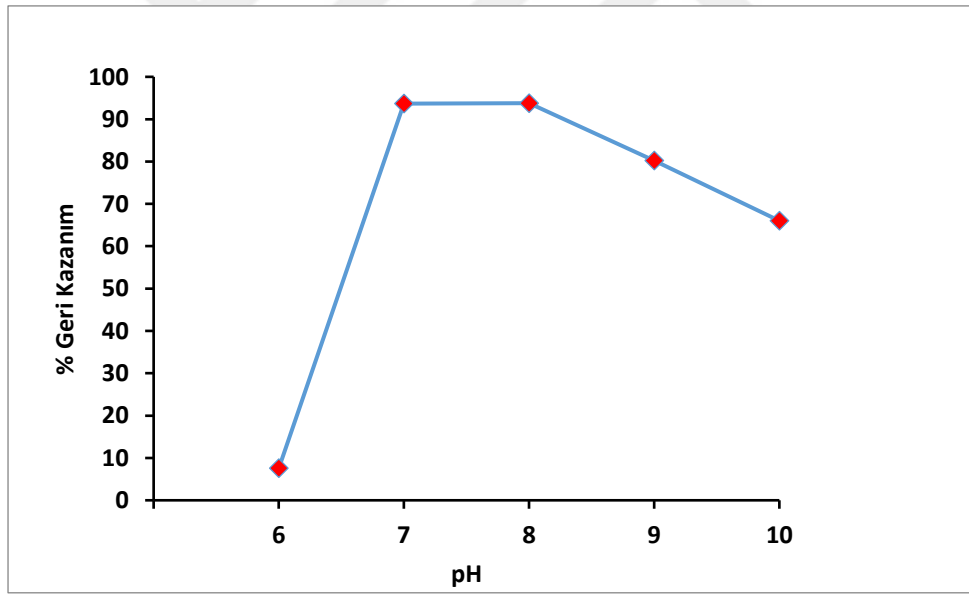
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile sulu çözeltilerden Ni(II)'nin ekstaksiyonu için; pH, kompleksleştirici ve surfaktan miktarı, analit derişimleri, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi parametreleri optimize edildi. Optimum koşullar altında; 10 µg (0,5 mL, 20 mg/L) Ni(II) iyonları içeren analit çözeltilerine, 0,8 mL EKOFESTİK ligandı çözeltisi, 1,0 mL pH 7,0 tamponu, 2,0 mL % 4 'lük (h/h) TX-114 eklendikten sonra karıştırılıp son hacim deiyonize saf su ile 40 mL'ye seyreltildi. Daha sonra su banyosunda denge sıcaklığında inkübasyona alındı. Çözeltiler 70 °C da termostatlı su banyosunda 30 dakika bekletildikten sonra, 2000 dev/dak. hızda 10 dak. sanrifüjlenip yoğunluğu fazla olan surfaktan faz, tüpün alt kısmında toplanırken yoğunluğu düşük olan sulu faz üstten aktarma ve damlalık yardımıyla ayrıldı. Surfaktanca zengin olan faz, 2 mL 1M HNO₃'in metanoldeki çözeltisiyle çözülüp, 80 °C daki su banyosunda bekletilerek organik matriks parçalandıktan sonra çözeltideki Ni(II), Alevli AAS ile tayin edildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. CPE ile Nikel (II) Tayininde Parametrelerin Optimizasyonu

3.1.1. pH Etkisi

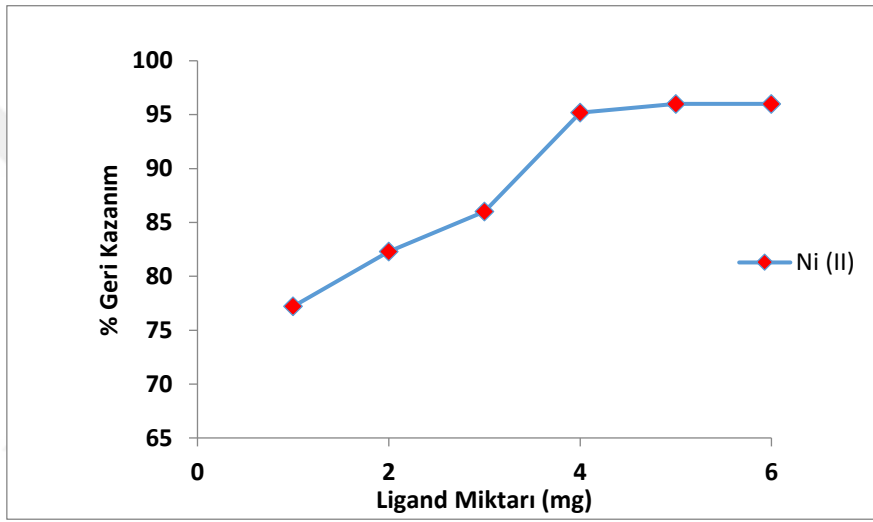
pH, kompleksleşme reaksiyonlarında temel parametrelerden biri olduğundan, ilk olarak incelenmesi gereken değişkendir. Bu amaçla pH 4,0 – 10,0 arasındaki değerler için geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Şekil 14’de Ni(II) iyonlarının geri kazanımına pH’ın etkisi görülmektedir. Uygun pH’ın 7,0-8,0 olduğu görülmüş, pH 7,0 optimum pH olarak belirlenmiştir. Bunun için çözeltiler, 2.7.’deki gibi hazırlanmıştır.



Şekil 14. Ni (II) iyonlarının geri kazanımına pH’ın etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)

3.1.2. Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi

Kullanılan kompleksleştiricinin metal iyonları ile hızlı ve kararlı bir kompleks yapı oluşturması istenir. Ni (II) iyonu ile kararlı kompleks oluşturabilen EKOFESTİK ligandının hangi miktarının yüksek geri kazanım sağladığını görme amacıyla 40 mL hacimde 0-6 mg ligand içerecek şekilde ilaveler yapılarak Ni (II) geri kazanımları çalışılmış ve Şekil 15'deki veriler bulunmuştur. Buradan 4 mg ligand miktarının en yüksek geri kazanımı sağladığı görülerek optimum değer olarak seçilmiştir.

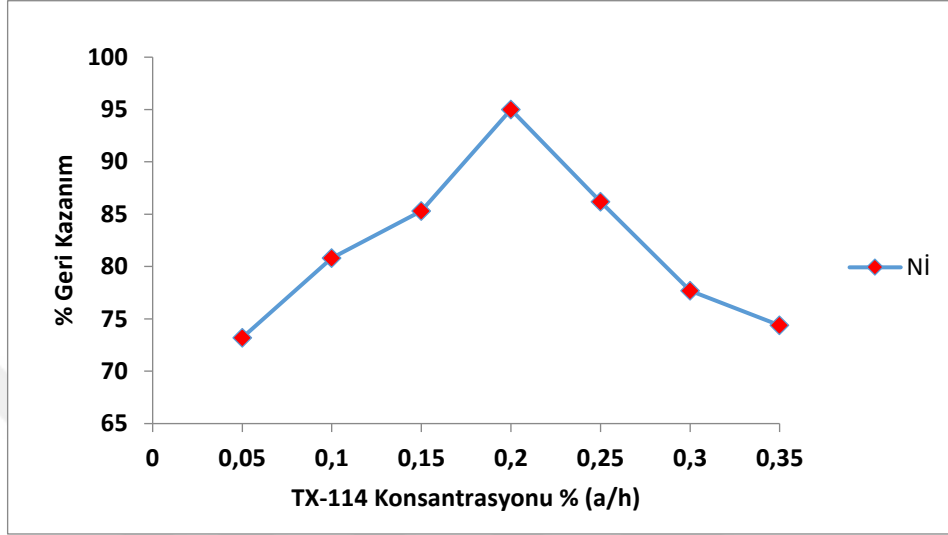


Şekil 15. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine ligand miktarının etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, pH: 7,0, TX-114 kons: % 0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)

3.1.3. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu uygulanırken araştırılması gereken diğer bir optimizasyon yüzey aktif madde derişimidir. Yüzey aktif madde derişimi gereğinden az olduğu durumda yeterli miktarda misel oluşmaması ya da kompleksin tamamının surfaktan fazına geçmemesi ekstraksiyon verimini düşürür. Yüzey aktif madde

derişiminin yüksek olduğu durumda ise yüzey aktif maddece zengin olan fazın hacmi artacağı için önderiştirme faktörü azalır [27]. Şekil 16' de Ni (II) iyonlarının geri kazanımına yüzey aktif madde derişiminin etkisi verilmiştir.

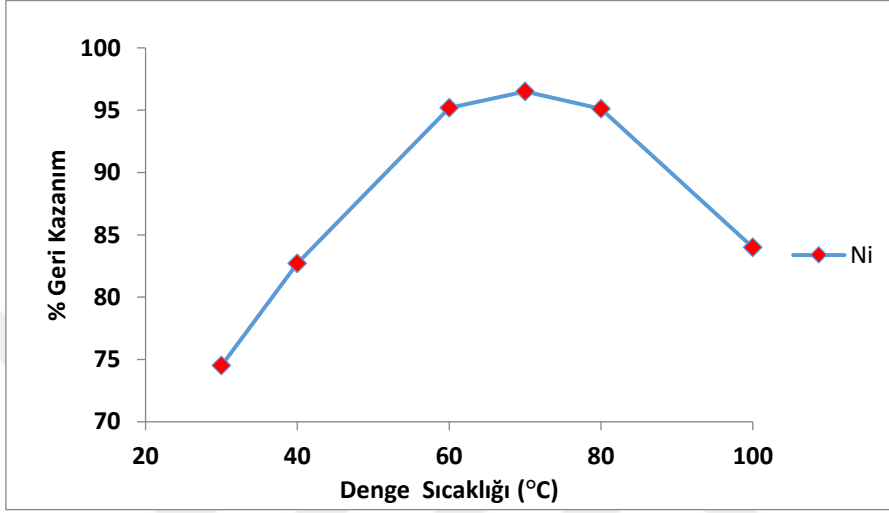


Şekil 16. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine yüzey aktif madde etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, pH: 7,0, denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)

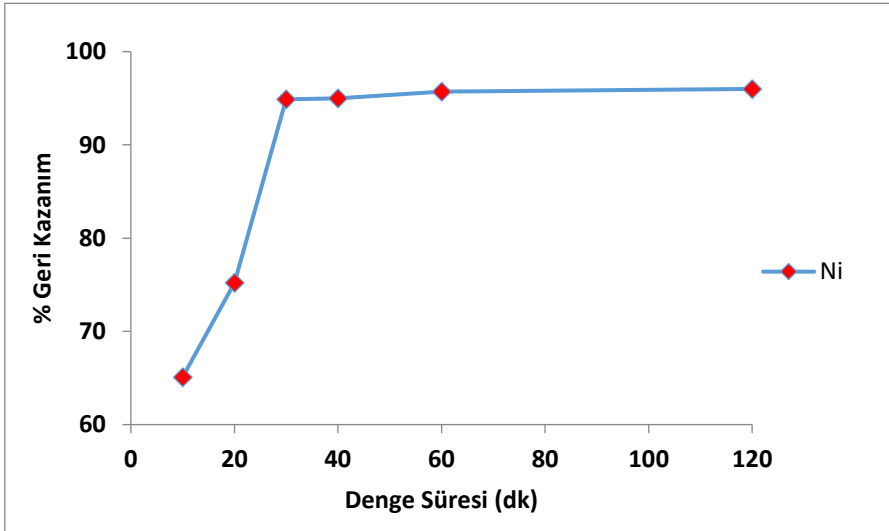
3.1.4. Denge Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi

Önderiştirme işlemlerinde çalışılması gereken diğer önemli parametrelere iki tanesi ise; denge sıcaklığı ve süresidir. Düşük sıcaklık ve sürelerinde kompleks oluşumu tam olarak gerçekleşmediğinden veya yeterli bir sürede yüzey aktif maddenin bulutlanma sıcaklığına ulaşamaması durumunda düşük ekstraksiyon verimleri ile karşılaşılabilir. Yüksek sıcaklık ve uzun denge sürelerinde ise oluşan yapılar kararsız hale gelebileceğinden bu iki parametre için uygun optimum değerlerin bulunması gerekir. Denge sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla deneyler farklı sıcaklıklarda (30°C-100°C aralığında) gerçekleştirilmiştir. Şekil 17' de görüldüğü üzere en yüksek geri kazanımın %95'le 70°C olduğu görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda kompleksin surfaktan faza geçme yüzdesi azaldığından geri kazanım azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise bulutlanma olmadığından faz ayrımı gözlenmemiştir. Örnekler 70°C

sabit sıcaklıkta farklı sürelerde tutularak süre optimizasyonu da yapılmıştır. 10 ile 120 dak. arasında yapılan deneylerde, Şekil 18’de görüldüğü gibi 30 dk’lık bekleme süresinin uygun olduğu görülmüştür. 30 dakikadan sonra geri kazanımda kayda değer bir artış olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 17. Ni(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine denge sıcaklığının etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, pH: 7,0, TX-114 kons: % 0,2 (a/h), denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)

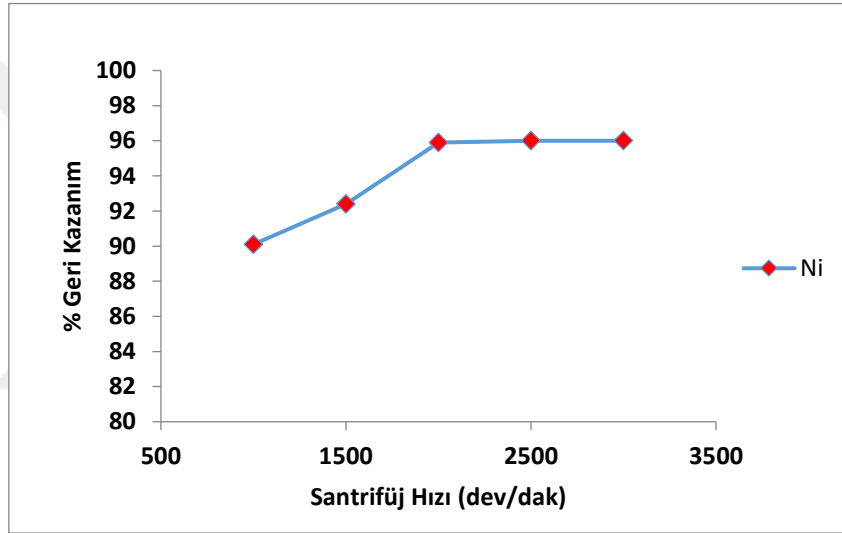


Şekil 18. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine denge süresi etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg,

pH: 7,0, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)

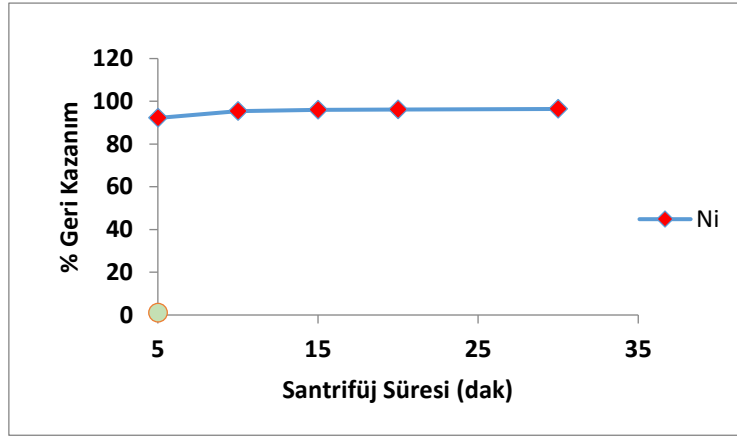
3.1.5. Santrifüjleme Hızı ve Süresinin Etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metoduyla Ni (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüjleme süresi ve hızının etkisi de incelenmiştir. Optimum koşullar altında Ni (II) içeren çözeltiler bulutlanma noktası gözlemlendikten sonra 1000 ile 3000 dev/dak. arasındaki farklı hızlarda santrifüjlenmiştir. Şekil 19'da görüldüğü gibi faz ayırımı için 2000 dev/dak. lık bir santrifüjleme hızının yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 19. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi (N:3, numune hacmi: 40mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı 4:mg, pH: 7,0, TX-114 kons: % 0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj süresi: 10 dak)

Şekil 20'de görüldüğü gibi faz ayırımı için 5-30 dak. aralığındaki santrifüj sürelerinde geri kazanımda önemli bir artış görülmediğinden, optimum santrifüj süresi olarak 10 dak. seçilmiştir.



Şekil 20. Ni (II) iyonlarının geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi (N:3, numune hacmi: 40 mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak)

3.1.6. Yöntemin Analitik Performansı

Kesinliğin bir ölçüsü olan bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu yöntemi için deneyler 10'ar kez tekrarlanmıştır. Gözlenebilme sınırı (GS), 10 adet tanık denemeden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp Ni (II) iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmıştır. Tayin sınırı (TS), standart sapmanın 10 katının zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü (ZF) optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem için BSS, GS, TS, ZF değerleri Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 6. Ni (II) tayini için geliştirilen yöntemin analitik ölçütleri

Parametre	Değer
BSS (%)	1,8
GS (µg/L)	0,12
TS (µg/L)	0,36
ZF	20

3.1.7. Yabancı İyon Etkisi

Eser elementlerin tayininde karşılaşılan en büyük problemlerden biri de matriks bileşenlerinden kaynaklanan girişimlerdir. Farklı miktarlarda anyon ve katyonlar belirli miktarda analit iyonları içeren sulu çözeltilere ilave edilmiş ve optimum şartlarda geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tablo 7'deki anyon ve katyonların Ni(II) iyonlarının geri kazanımına nasıl etki ettikleri incelenmiştir.

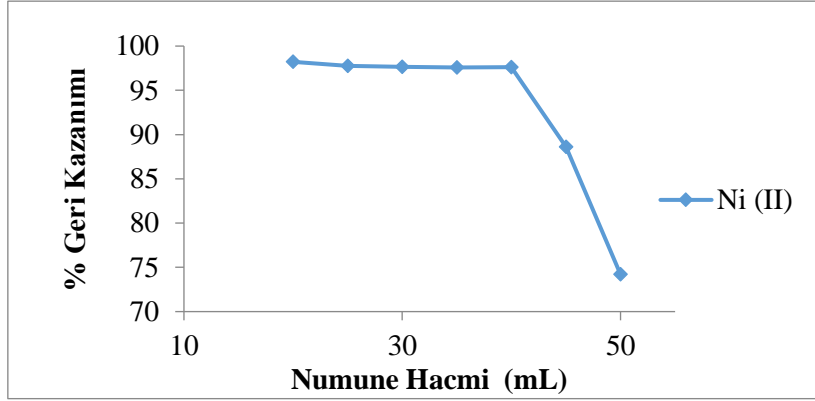
Tablo 7. Yabancı iyonların Ni (II)'nin geri kazanımına etkisi (N:3, Numune hacmi:40 mL, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, pH: 7,0, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)

İyon	Eklenen tuzu	Konsantrasyon(mg/L)	Ni (II) geri kazanımı (%)
Na ⁺	NaCl	10000	92,1 ± 2,1
K ⁺	KCl	1000	90,6 ± 1,3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	95,4 ± 3,2
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	92,3 ± 0,9
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	94,4 ± 0,7
F ⁻	NaF	250	101,5 ± 3,3
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	1000	98,9 ± 0,2
Zn(II), Fe (II), Cu(II) Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	95,1 ± 2,3
Karışım**			96,1 ± 5,2

* V (V) iyonu V₂O₅ bileği halinde diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.
 ** 5000 mg/L Na⁺, 8000 mg/L Cl⁻, 2000 mg/L NO₃⁻, 250 mg/L Ca⁺², K⁺, Mg⁺², CO₃²⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ ve PO₄³⁻, 10 mg/L Al⁺³, Co⁺², Cu⁺², V⁺⁵, Mn⁺², Cr⁺³, Zn⁺², Fe⁺³

3.1.8. Numune Hacmi Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi için; 10-50 mL arasındaki numune hacmi ile çalışılmıştır. 40 mL'ye kadar %95 ve üzeri geri kazanımlar sağlanmış ancak 40 mL'den daha yüksek hacimlerde geri kazanım veriminin düştüğü gözlenmiştir. Sonuçlar Şekil 22'deki gibidir.



Şekil 22. Analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacmi etkisi (N:3, Ni (II) miktarı: 10 µg, ligand miktarı:4 mg, pH: 7,0, TX-114 kons: %0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70 °C, denge süresi 30 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi: 10 dak)

3.1.9. Gerçek Numune Uygulamaları

Ni (II) tayini için geliştirilen CPE yöntemi çeşitli gıda ve su numunelerine uygulandı. Katı numune olarak; çay, pirinç ve bulgur numuneleri seçildi. Katı numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirildi. Bu amaçla; 0,1 mg hassasiyette 0,75 g olarak tartılmış katı numuneler teflon kaplara konuldu. Referans materyal için çözünürleştirme reaktifleri olarak 4,5 mL HCl, 1,5 mL HNO₃, 1,0 mL HF ve 2,0 mL H₂O₂ kullanıldı. Pirinç, çay ve bulgur numuneleri için 6,0 mL HNO₃ ve 2,0 mL H₂O₂ kullanıldı. Elde edilen çözeltiler kuruluğa yakın buharlaştırıldıktan sonra saf su ile seyreltilmiş ve geliştirilen yöntemle Ni (II) tayinleri yapılmıştır.

40'ar mL musluk suyu, dere suyu, deniz suyu alınarak Ni (II) iyonundan belli derişimlerde ekleme yapılmış ve önerilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Gerçek numune matrikslerine Ni (II) eklendiği durumda elde edilen geri kazanım değerleri %95,0 ile %102,5 arasındadır. Su örnekleri 0,45 µm lik selüloz nitrat membran filtreden süzöldükten ve pH 7,0' a ayarlanıp sonra önerilen yöntemle göre Ni (II) analiz edilmiştir. Katı ve sıvı gerçek numunelere ilişkin bulunan sonuçlar Tablo 8 ve 9'da verilmiştir.

Tablo 8. Çevresel numunelerdeki Ni (II) Tayini Sonuçları (N:3, son hacim: 2 mL)

Eklenen (μg)		Pirinç		Çay		Bulgur	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Ni (II)	0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	2,0	2,1 \pm 0,4	105,0	1,9 \pm 0,3	95,0	1,9 \pm 0,2	95,0
	4,0	3,9 \pm 0,6	97,5	4,1 \pm 0,7	102,5	3,8 \pm 0,5	95,0

Tablo 9. Çevresel numunelerdeki Ni (II) Tayini Sonuçları (N:3, numune hacmi: 40 mL, Son hacim: 2 mL)

Eklenen (μg)		Deniz Suyu		Musluk Suyu		Dere Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Ni (II)	0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	2,0	1,8 \pm 0,2	90,0	1,9 \pm 0,1	95,0	2,1 \pm 0,2	105,0

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, bazı eser düzeyde metaller için başarılı bir şekilde uygulanan basit, seçici, hızlı, yüksek duyarlılıkta ve düşük derişimlerde çalışma olanağı sunan ve aynı zamanda çevre dostu olan yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi sulu çözeltideki Ni(II) iyonlarının tayini için geliştirilmiştir. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi ile EKOFESTİK ligandı kullanarak çeşitli katı ve sıvı numunelerde eser düzeyde bulunan nikel iyonunun zenginleştirme sonrası FAAS ile tayini mümkün hale gelmiştir. Ayrıca, ilk defa KTÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı Lisansüstü Laboratuvarları'nda sentezlenmiş olan bir maddenin (EKOFESTİK) bir ligand olarak Ni (II) iyonu ile kompleks oluşturabilirliği incelenmiş ve bu kompleksin oluşumu yardımıyla analitik amaçlı çeşitli numunelerde Ni (II) tayininde kullanılabilirliği ortaya konmuştur.

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile sulu çözeltide Ni (II) tayininde; optimum pH: 7,0, ligand miktarı: 4 mg, yüzey aktif madde derişimi: % 0,2 (a/h), denge sıcaklığı: 70°C, denge süresi: 30 dak, santrifüj hızı: 2000 dev/dak, santrifüj süresi:10 dak, numune hacmi: 40mL bulunmuştur (Tablo 10). Ayrıca Tablo 7'de ayrıntıları verilen birçok katyon ve anyonun bulunduğu matrikslerde Ni (II) iyonlarının nicel geri kazanımının etkilenmediği (düşmediği) ortaya konmuştur. Ni (II)'nin nicel geri kazanım kriteri olarak %95-%105 aralığı esas alınmıştır.

Tablo 10. EKOFESTİK Ligandı için elde edilen deneysel optimum değerler

Parametre	Optimum Değer
pH	7,0
Ligand Miktarı	4 mg
Yüzey aktif madde derişimi	% 0,2 (a/h)
Santrifüj hızı ve süresi	2000 dev/dak - 10 dak
Denge sıcaklığı ve süresinin etkisi	70°C- 30 dak
Maksimum Numune Hacmi	40 mL
Zenginleştirme Faktörü	20

Aynı zamanda çevre dostu olan CPE yönteminin eser element zenginleştirilmesinde kullanımının yaygınlaşması sağlanarak çevre kirliliğinin azaltılması ve değerli elementlerin zenginleştirilmesinde fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

Geliştirilen yöntem ile deniz suyu, dere suyu, musluk suyu, siyah çay, bulgur ve pirinç gibi çevresel numunelerde bulunan Ni (II) iyonlarının zenginleştirilip, karmaşık ve pahalı cihazlara ihtiyaç duyulmadan, çevreye herhangi bir zarar vermeden tayin edilebileceği görülmüştür.



5. KAYNAKLAR

1. Melek E., Tuzen M. ve Soylak M., Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium (II) and Lead (II) After Their Solid Phase Extraction as Dibenzylidithiocarbamate Chelates On Dowex Optipore V-493, Anal. Chim. Acta 578 (2006) 213–219.
2. Tarley C.R.T. Ferreira S.L.C. and Arruda M.A.Z. Use of Modified Rice Husks As A Natural Solid Adsorbent of Trace Metals: Characterization and Development of On-Line Preconcentration Systemfor Cadmium and Lead Determination by FAAS, Microchem. J. 77 (2004) 163–175.
3. Silva, M.F., Cerutti, E.S. and Martinez, L.D. Coupling Cloud Point Extraction to Instrumental Detection Systems for Metal Analysis, Microchim Acta 155 (2006) 349-364.
4. Sürme, Y., Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2005.
5. Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B. and Mittat, N., Heavy Metal Accumulation in Vegetables Irrigated with Water from Different Sources, Food Chemistry, 111 (2008) 811-815.
6. Denkhaus E. and Salnikow K., Nickel Essentiality, Toxicity, and Carcinogenicity, Critical Reviews in Oncology/Hematology 42 (2002) 35–56.
7. Mizuike A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer Verlag, New York, 1983.
8. Morrison (Editor) G.H., Trace Analysis Physical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1967.
9. He, Z.L., Yang, X.E. and Stoffella P.J. Trace Elements in Agroecosystems and Impacts on the Environment. J. Trace Element Med. Biol., 19 (2005) 125-140.
10. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, 7.Baskı, Bilim Yayınevi, 1996.
11. Batı, B., Yağan Aşçı, M., Bazı Yeni O, O'- Dialkilditiyofosforik Asit Türevlerinin Sentezi ve Eser Element Tayininde Önderiştirme Amacıyla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

12. Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Farastelis, G.C. and Stratis, J.A. Online Liquid-Liquid Extraction System Using A New Phase Separator for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Ultratrace Cadmium in Natural Waters, Talanta, 62 (2004) 437-443.
13. El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S. and Bahaffi, S.O., Chemical Speciation and Recovery of Gold (I, III) From Wastewater and Silver by Liquid-Liquid Extraction with the Ion-Pair Reagent Amiloride Mono Hydrochloride and AAS Determination, Talanta, 72 (2007) 1494-1499.
14. Altundağ, H., Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği ile Talyum Türlendirme Çalışması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü, Sakarya, 2007.
15. Saraçoğlu, S., Divrikli, Ü., Soylak, M. and Elçi, L. Determination of Copper, Iron, Lead, Cadmium, Cobalt and Nickel by Atomic Absorption Spectrometry in Baking Powder and Baking Soda Samples After Preconcentration and Separation, Journal of Food and Drug Analysis, 10 (2002) 188-194.
16. Baytak, S. and Türker, A.R., The Use of Agrobacterium Tumefaciens Immobilized on Amberlite XAD-4 As A New Biosorbent for the Column Preconcentration of Iron (III), Cobalt (II), Manganese (II) and Chromium (III), Talanta, 65- 4 (2005) 938-945.
17. Mihaljevi, M., Sivr, L., Etlar, V., Tebek, O. and Prusa, J. Oxidation of As-Bearing Gold Ore—A Comparison of Batch and Column Experiments, Journal of Geochemical Exploration, 81 (2004) 59-70.
18. Özcan, B., Soylak, M. and Elçi, L., Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürüldükten Sonra FAAS ile Tayinleri, XV. Ulusal Kimya Kongresi Bildirileri, Eylül 2001, İstanbul, AK- P38.
19. Aydın, F. A., Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütleme ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
20. Alfassi, Z. B. and Wai, C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Pres Inc., Florida, 1992.
21. Soylak, M. ve Önal, G., Doğal Su ve Gıda Örneklerindeki Bazı Metal İyonlarının Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi,, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2005.
22. Kunsuz, S., Çeşitli Örneklerde Kromun Türlemesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2011.

23. Watanabe H. and Tanaka H., A Non-Ionic Surfactant As A New Solvent for Liquid—Liquid Extraction of Zinc (II) With 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol, 25 (1978) 585-589.
24. Goto K., Fukue Y. And Watanabe H., Spectrophotometric Determination of Manganese with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol and A Non-Ionic Surfactant, 24 (1997) 752–753.
25. Constantine D.S., *Micelle – Mediated Extraction As A Tool For Separation and Preconcentration In Metal Analysis* ", Trends In Analytical Chemistry, 21(2002) 343 – 355.
26. Evangelos K. Paleologos, Dimosthenis L. Giokas, Miltiades I. and Karayannis, *Micelle-Mediated Separation and Cloud-Point Extraction*, Trends in Analytical Chemistry, 24 (2005) 426 – 436.
27. Pytlakowska K., Kozik V. and Dabioch M., *Complex-Forming Organic Ligands in Cloud-Point Extraction of Metal Ions, A review*, Talanta 110 (2013) 202–228.
28. Zorida S.F., Carolina P.S., Cristina M.S. and Jose J.S.R., *The Use of Micellar Systems in the Extraction and Pre-Concentration of Organic Pollutants in Environmental Samples*, Trends in Analytical Chemistry, 23 (2004) 479 – 489.
29. Ohashi, A., Hashimoto, T., Imura, H. and Ohashi, K., *Cloud Point Extraction Equilibrium of Lanthanum (III), Europium (III) and Lutetium(III) Using Di(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid and Triton X-100*, Talanta, 73 (2007) 893-898.
30. Silva, M.A.M., Frescura, V. L. A., Aguilera, F. J. N. and Curtius, A. J., *Determination of Ag and Au in Geological Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13 (1998) 1369-1373.
31. Efeçinar, *Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal İyonlarının Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu. Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
32. Willie L.H. and Pramauro E.A., *Critical Review of Surfactant- Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions); Theory and Applications*, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24 (1993) 133-177.
33. Peter C.K. and Neil E.S., *Organic Chemistry* W.K., Freeman and Company, New York, 2004.
34. Moroi Y., *Micelles Theoretical and Applied Aspects* A. Division of Plenum, Publishing Corporation, New York, (1992) 183-194.

35. Szymanowski, J., Surfactant Enhanced Non-Classical Extraction, J. Radioanal. Nucl. Chem., 246 (2000) 635-642.
36. Bezerra, M.A., Arruda, M.A.Z. and Ferreira, S.L.C., Cloud Point Extraction As A Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques, Applied Spectroscopy, 40 (2015) 269-299.
37. Olgaç, E., Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirme Sonrası İndirekt Spektrofotometri ile Alkollü ve Alkolsüz Bazı İçecek ve Sebzelerde Eser Nitritin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2015.
38. Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S. and Tataridis, P., Application of Cloud Point Extraction Using Surfactants in the Isolation of Physical Antioxidants (Phenols) from Olive Mill Wastewater, Fresenius Environmental Bulletin, 15 (2005) 277-29.
39. Ulusoy, H. İ., Eser Düzeydeki İnorganik Arsenik Türlerinin Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/AAS Yöntemi Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2012.
40. Aksoy, Ü., Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, CPE/FAAS ile Çevresel Örneklerde Pb ve Sn'nin Eş Anlı Tayin Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2012.
41. Constantine D.S., "Micelle – Mediated Extraction As A Tool for Separation and Preconcentration in Metal Analysis ", Trends In Analytical Chemistry, 21 (2002) 343 – 355.
42. Sun, Z., Liang, P., Ding, Q. ve Cao, J., Cloud Point Extraction Preconcentration of Manganese(II) from Natural Water Samples Using 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Sciences, 22 (2006) 911.
43. Farajzadeh, M.A. and Fallahi, M.R., Simultaneous Cloud-Point Extraction of Nine Cations from Water Samples and Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Sciences 22 (2006) 635-639.
44. Komaromy-Hiller G., Calkins N. and Wandruszka R., Changes in Polar and Aggregation Number Upon Clouding of A Nonionic Detergent: Effect of ionic Surfactants and Sodium Chloride, Langmuir 12 (1996) 916-920.
45. Giokas, D.L., Eksperiandova, L.B., Blank A.B. and Karayannis, M.I., Comparison and Evaluation of Cloud Point Extraction and Low-Temperature Directed

Crystallization As Preconcentration Tools for the Determination of Trace Elements in Environmental Samples, Anal. Chim. Acta 505 (2004) 51-58.

46. Saracoglu, S., Soylak M. and Elçi, L, On-Line Solid Phase Extraction System for Chromium Determination in Water Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Lett. (2002) 1519-1530.
47. Nişli, G. ve Ertaş, F.N., Eser Analizin Önemi ve Yöntem Seçimi, Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi, İzmir, 2001.
48. Townshend, A., Trends and Developments in On-Line Preconcentration, 1.Ege Analitik Kimya Günleri, Kasım,1998, Ege Üniversitesi, İzmir.
49. Jeoloji Mühendisleri Odası Resmi Web Sayfası, www.jmo.org.tr/resimler/ekler/965f76632d7672e_ek.doc
50. <https://kms.kaysis.gov.tr/Home/Goster/58442?AspxAutoDetectCookieSupport>
51. <http://mumin.kimyam.net/uploads/6/9/0/6/6906133/k21402analitikveridegerlendirme090301.pdf>
52. Kılınç, E. ve Köseoğlu, F., Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1991.
53. <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental.pdf>
54. Ercan, Ö., Bakır (II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
55. Uluözlü, Ö.D., Tokat Yöresi Bazı Sulama Göletlerinin Suyunda ve Balıklarında Eser Element Tayini, Yüksek lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2005.
56. Armağan, F., Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2000.
57. Welz, B., Atomic absorption spectrometry, Weinheim, 115, Federal Republic of Germany, 1985.
58. Tsogas, G.Z., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G. and Evmiridis, N.P., On the Re-Assessment of the Optimum Conditions for the Determination of Platinum, Palladium and Rhodium in Environmental Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Microwave Digestion, Talanta, 76 (2008) 635-641.

59. Aydın, F., Çeşitli Örneklerde Vanadyumun HPLC-AAS ile Türlemesi ve Arsenik Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2009.
60. Cesur, H., Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Ders Notları, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Samsun, 2002.
61. <https://zaferbayhan.files.wordpress.com/2012/04/hidrc3bcr-oluc59fturmalc4b1-teknikle.pdf>
62. Kunert I., Komarek J. and Sommer L., Determination of Mercury by Atomic Absorption Spectrometry with Cold Vapour and Electrothermal Techniques, Analytica Chimica Acta, 106 (1979) 285-297.
63. Skoog, D.A., Holler, F. J. and Nieman T.A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, 206-227, 1998.
64. Wilhard, H. H., et al., Instrumental Methods of Analysis, p.224, 247, 250-253, Wadsworth, California, 1998.
65. Skoog, D.A, Holler, F.J. ve Neiman, A.T., Enstrümantal Analiz İkeleri, 5. Baskı, Bilim Yayıncılık, 217–222, Ankara, 1998.
66. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, Ankara, 1993.
67. Kılıç, E. ve Köseoğlu, F., Analitik Kimya, Ankara, 1996.
68. Tuzen, M. ve Saygı, K.O., Separation and Speciation of Selenium in Food and Water Samples by the Combination of Magnesium Hydroxide Coprecipitation-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination, Talanta, 71 (2007) 424-429.
69. https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/38810/mod_resource/content/0/F%C4%B0Z205-10.pdf
70. Sneddon J., In Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry; Settle, F., Ed.; Prentice-Hall: Upper Saddle River, Atomic Absorption Spectrometry, New Jersey, 1997.
71. Duran, C. Ozdes, D., Bulut, V.N., Tufekci, M., and Soylak, M., Cloud-Point Extraction of Rhodamine 6G by Using Triton X-100 as The Non-Ionic Surfactant, Journal of Aoac International, (2011) 286-292.
72. Duran, C., Özdeş, D., Celenk Kaya, E., Kantekin, H., ve Bulut, V.N. ve Tüfekçi, M., Optimization of A New Cloud Point Extraction Procedure for The Selective Determination of Trace Amounts of Total İron in Some Enviromental Samples, Turk J Chem, 36 (2012) 445 - 456.

73. Temel, N.K., Sertakan, K. and Gürkan, R., Preconcentration and Determination of Trace Nickel and Cobalt in Milk-Based Samples by Ultrasound-Assisted Cloud Point Extraction Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry, Biological Trace Element Research, (2018) 1-11.
74. Çandır, S., Gıda, Su ve Farmasötik Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Tayini / Preconcentration and Determination of Some Trace Metal İons in Food, Water and Pharceutical Samples, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2014.
75. Sezgi, H.N., Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuyla Su ve Gıda Örneklerinde Bazı Ağır Metallerin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2015.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Bartın'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kızılelma İlkokulu'nda, lise öğrenimini ise Turgut Işık Sağlık Lisesi'nde tamamladı. 2010-2011 Eğitim- Öğretim Dönemi'nde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı, 2015 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programı'na başladı. Yabancı dili İngilizcedir.

