

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE BAZI AĞIR METALLERİN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRİ İLE TAYİNLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Havva Nur SEZGİ

MAYIS 2015

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE BAZI AĞIR METALLERİN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRİ İLE TAYİNLERİ

Havva Nur SEZGİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 / 04 / 2015
Tezin Savunma Tarihi : 22 / 05 / 2015

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Trabzon 2015

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında
Havva Nur SEZGİ Tarafından Hazırlanan**

**BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONUYLA SU VE GIDA
ÖRNEKLERİNDE BAZI AĞIR METALLERİN ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRİ İLE TAYİNLERİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 28 / 04 / 2015 gün ve 1600 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK

Üye : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Doç. Dr. Ali GÜNDOĞDU

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında sentezlenen iki ligant kullanılarak, bazı eser elementlerin ayrılması, zenginleştirilmesi ile çeşitli çevresel ve gıda numunelerinde tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans Tez çalışmam süresince değerli zamanlarını bana ayıran, desteğini, bilgi ve tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ' ye sabrı ve ilgisi için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK, Doç. Dr. Celal DURAN ve Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Dr. Hamide ELVAN BAYRAK hocama teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım ligantların sentezi ve karakterizasyonunu gerçekleştiren Sayın Yrd. Doç. Dr. Serpil ÇAKMAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her konuda sürekli desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Murat YAZAR ve Yakup ŞİRİN' e, değerli hocalarım Zekeriyya BAHADIR ve Dr. Nurcan HACISALİHOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve her zaman yanımda olup beni destekleyen anneme ve rahmetli babama sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Havva Nur SEZGİ
Trabzon 2015

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuyla Su ve Gıda Örneklerinde Bazı Ağır Metallerin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri ile Tayinleri’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ’nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, 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. 22/05/2015

Havva Nur SEZGİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi.....	2
1.3. Zenginleştirme Yöntemleri	4
1.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	4
1.3.2. Elektrolitik Biriktirme	4
1.3.3. Birlikte Çöktürme	5
1.3.4. İyon Değişirme	5
1.3.5. Buharlaştırma.....	6
1.3.6. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	6
1.3.7. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (BNE).....	6
1.3.7.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Metodunun Uygulanışı	8
1.3.7.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Metoduna Etki Eden Faktörler.....	9
1.3.7.2.1. Ortam pH'sının Etkisi.....	9
1.3.7.2.2. Kompleksleştiricinin Türü ve Derişimi	9
1.3.7.2.3. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu	10
1.3.7.2.4. Sıcaklık ve Bekleme Süresi Etkisi.....	11
1.3.7.3. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK).....	12
1.3.7.4. Yüzey Aktif Maddeler (YAM)	12
1.3.7.4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	14
1.3.7.4.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	14

1.3.7.4.1.2.	Katyonic Yüzey Aktif Maddeler	14
1.3.7.4.1.3.	Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler	15
1.3.7.4.1.4.	Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	15
1.3.7.4.1.5.	Doğal Yüzey Aktif Maddeler	16
1.3.7.5.	Yüzey Aktif Maddelerin Fonksiyonel Özellikleri	16
1.3.7.5.1.	Misel Oluşturma	16
1.3.7.5.2.	Krafft Sıcaklığı	18
1.4.	Tayini Yapılan Elementler ve Özellikleri	19
1.4.1.	Kadmiyum	19
1.4.2.	Bakır	20
1.4.3.	Kobalt ..	20
1.4.4.	Nikel	21
1.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	21
1.5.1.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Kısımları.....	23
1.5.1.1.	Işın Kaynakları.....	24
1.5.1.1.1.	Oyuk Katot Lambaları	24
1.5.1.1.2.	Elektrotsuz Boşalım Lambaları	25
1.5.1.2.	Atomlaştırıcılar	25
1.5.1.2.1.	Alevli Atomlaştırıcılar	26
1.5.1.2.2.	Elektrotermal Atomlaştırıcılar	26
1.5.1.3.	Monokromatör	27
1.5.1.4.	Dedektörler	27
1.5.2.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Karşılaşılan Girişimler.....	28
1.5.2.1.	Kimyasal Girişimler.....	28
1.5.2.2.	Fiziksel Girişimler	29
1.5.2.3.	İyonlaşma Girişimleri	29
1.5.2.4.	Spektral Girişimler.....	30
1.5.2.5.	Zemin Girişimi.....	31
1.5.2.5.1.	Sürekli Işın Kaynağı ile Zemin Düzeltme Yöntemi	31
1.5.2.5.2.	Çift Çizgi Zemin Düzeltme Yöntemi	31
1.5.2.5.3.	Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi.....	32
1.5.2.5.4.	Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi	32
1.5.3.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Tayin Yöntemleri.....	33

1.5.3.1.	Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	33
1.5.3.2.	Standart Ekleme Yöntemi.....	34
1.5.4.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	35
1.5.4.1.	Duyarlılık.....	35
1.5.4.2.	Doğruluk	36
1.5.4.3.	Keskinlik.....	36
1.5.4.4.	Gözlenebilme Sınırı	37
1.5.4.5.	Tayin Sınırı	37
1.5.4.6.	Doğrusal (Dinamik) Aralık.....	37
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	38
2.1.	Kullanılan Cihazlar	38
2.2.	Kullanılan Reaktifler	38
2.3.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	39
2.3.1.	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	39
2.3.2.	Ligant Çözeltilerin Hazırlanması.....	40
2.3.3.	Metal Çözeltilerin Hazırlanması.....	41
2.4.	Geliştirilen Yöntemler	41
2.5.	Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler.....	42
2.6.	Çevresel Numunelerin Analizi.	42
3.	BULGULAR.....	44
3.1.	Geri Kazanım Üzerine Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonu	44
3.1.1.	Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi.....	44
3.1.2.	Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarı Etkisi	45
3.1.3.	Geri Kazanım Üzerine Yüzey Aktif Madde Miktarı Etkisi.....	47
3.1.4.	Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi	48
3.1.5.	Geri Kazanım Üzerine Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi	49
3.1.6.	Geri Kazanım Üzerine Sıcaklık Etkisi.....	52
3.1.7.	Geri Kazanım Üzerine Yabancı İyon Etkisi	53
3.1.8.	Yöntemin Analitik Performansları	54
3.1.9.	Metot Validasyonu.....	55
3.1.9.1.	Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları	55
3.1.9.2.	Katı Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları.....	56

3.1.9.3.	Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları.....	58
3.1.10.	Gerçek Numune Uygulamaları	58
4.	TARTIŞMA	60
5.	SONUÇLAR.....	64
6.	KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE SU VE GIDA ÖRNEKLERİNDE BAZI AĞIR METALLERİN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRİ İLE TAYİNLERİ

Havva Nur SEZGİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ
2015, 68 Sayfa

Bu çalışmada, zenginleştirme yöntemi olarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) kullanılmıştır. Bu yöntem kobalt, bakır, kadmiyum ve nikelin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini öncesi zenginleştirilmesi için başarıyla kullanılmıştır. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltileri, bulutlanma noktasında çöktürülerek ortamdaki hidrofobik türler sulu çözeltilen uzaklaştırılmıştır. Yüzey aktif madde bakımından zengin olan fazın hacmi, toplam hacimden çok daha düşük olduğundan yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Sulu fazdaki Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonları, bir şelat yapıcı reaktif olan I (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 ve oluşan hidrofobik kompleks, Triton X-114 ile yüzey aktif maddece zengin faza kantitatif olarak ekstrakte edilerek analit iyonların bulutlanma noktası ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Metal içeriklerinin FAAS ile tayini öncesi yüzey aktif maddece zengin faz etanolde 2 mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde çözülmüştür. L1 ve L2 ligantları için optimize koşullar: pH 8, pH 7,5; 0,5 mg, 0,5 mg (ligant miktarı için); 0,4 mL, 0,2 mL (Triton X-114 miktarı için); 65 °C, 65 °C (denge sıcaklığı için); 15dk, 15 dk (santrifüjleme süresi için). Çözelti pH'ı, ligant ve Triton X-114 konsantrasyonu, denge sıcaklığı ve süresi gibi ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler incelenerek optimize edilmiştir. Optimized conditions for L1 and L2 ligands: pH 8, pH 7,5; 0,5 mg, 0,5mg (for concentration of ligant); 0,4 mL, 0,2 mL (for concentration of Triton X-114), 65 °C, 65 °C (for equilibration temperature), 15dk, 15 dk (for centrifugation time). Ayrıca bazı katyon ve anyonların girişim etkileri incelenmiştir. Optimum koşullarda sırasıyla gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve bağıl standart sapma değerleri hesaplanarak değerlendirilmiştir. Yöntemlerin doğruluğu sertifikalı standart referans madde analizi (CRM-SA-C Sandy Soil C) ve ekleme/geri kazanma testleri ile kanıtlanmıştır. Geliştirilen metot, çeşitli çevresel katı ve sıvı numunelerde ve gıda numunelerinde analit iyonların belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

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

Master Thesis

SUMMARY

WITH ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATIONS OF SOME HEAVY METALS WITH CLOUD POINT EXTRACTION IN WATER AND FOOD SAMPLES

Havva Nur SEZGİ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ
2015, 68 Pages

In this study, the cloud point extraction (CPE) was used as a preconcentration method. This methodology was successfully employed for preconcentration of trace copper, cadmium and nickel prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The aqueous solutions of a nonionic surfactant materials become cloudy above a critical temperature, which is called as cloud point temperature and the analyte(s) are precipitated together with the surface active material removing the hydrophobic species from the aqueous solution. The volume of surfactant-rich phase is much lower than that of aqueous phase and a high enrichment factor is obtained. For the cloud point extraction of Cd(II), Cu(II), Ni(II) in the aqueous phase, analyte ions were complexed with a chelating reagent 5-metil-4-[[3-fenilprop-2-en-1-ilidin]amino]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on ligant and 4-((2-fluoro-4-nitrophenyl)amino)-5-(furan-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol ligant and the hydrophobic complex formed was quantitatively extracted to the surfactant rich phase of Triton X-114. The surfactant-rich phase was dissolved in 2 mol L⁻¹ HNO₃ in ethanol prior to metal content determination by FAAS. L1 ligantı ile Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) , L2 ligantı ile Cd(II)' nin sırasıyla GS ve TS değerleri: 0,31µg L⁻¹, 0,29 µg L⁻¹, 0,30 µg L⁻¹, 1,43 µg L⁻¹, 0,16 µg L⁻¹; 1,04 µg L⁻¹, 0,95 µg L⁻¹, 0,99 µg L⁻¹, 4,77 µg L⁻¹, 0,53 µg L⁻¹. The parameters affecting the extraction efficiency, such as solution pH, concentration of LİGANT and Triton X-114, equilibration temperature and time were evaluated and optimized. In addition, the interference effects of the matrix ions on the developed methods were investigated. In order of values LOD and LOQ of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Co(II) with ligant L1, Cd(II) with ligant L2: 0,31µg L⁻¹, 0,29 µg L⁻¹, 0,30 µg L⁻¹, 1,43 µg L⁻¹, 0,16 µg L⁻¹; 1,04 µg L⁻¹, 0,95 µg L⁻¹, 0,99 µg L⁻¹, 4,77 µg L⁻¹, 0,53 µg L⁻¹. Analytical performance of the methods were evaluated by calculating the values of limit of detection limit (LOD), limit of quantification (LOQ) and relative standart deviations (RSD). The accuracy of the methods were proved by test of analyte spiked/recovery and standart materials (CRM-SA-C Sandy Soil C and CRM TMDW-500 Drinking Water) analysis. The developed methods were successfully applied to environmental solid and liquid samples and food samples.

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Bulutlanma olayından önce ve sonra çözelti durumunun görünümü	7
Şekil 2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin şematik görünümü	8
Şekil 3. Triton X-114 yüzey aktif maddesinin molekül yapısı	10
Şekil 4. Misel oluşumu yapısı	12
Şekil 5. Yüzey aktif madde molekülünün yapısı	13
Şekil 6. Yüzey aktif madde moleküllerinin suda yapılanması	13
Şekil 7. Anyonik yüzey aktif madde molekül yapısı	14
Şekil 8. Katyonik yüzey aktif madde molekül yapısı	15
Şekil 9. Noniyonik yüzey aktif madde molekül yapısı	15
Şekil 10. Amfoterik yüzey aktif madde molekül yapısı	16
Şekil 11. Bazı doğal yüzey aktif maddelerin molekül yapısı	16
Şekil 12. YAM konsantrasyonuna bağlı iletkenlik ve yüzey gerilim değişim grafikleri ..	17
Şekil 13. Polar ve apolar çözücülerde misel yapıları	17
Şekil 14. Farklı şekillerdeki misel yapıları	18
Şekil 15. Krafft sıcaklığı faz diyagramı	19
Şekil 16. AAS yöntemi için örnek kalibrasyon grafiği	23
Şekil 17. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi'nin başlıca kısımları	24
Şekil 18. Oyuk katot lambasının şematik görünümü	25
Şekil 19. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.....	25
Şekil 20. Elektrotermal atomlaştırıcı ve grafit tüpün yapısı.....	27
Şekil 21. Zeeman etkisine dayanan zemin düzelimli bir elektrotermal atomik absorpsiyon cihazının şeması.....	33
Şekil 22. Kalibrasyon grafiği	34
Şekil 23. Standart ekleme yöntemi	35
Şekil 24. L1'in kimyasal yapısı	40
Şekil 25. L2'nin kimyasal yapısı	41
Şekil 26. BNE ile L1 için Cd(II),Cu(II),Ni(II) ve Co(II)'nin geri kazanım üzerine pH etkisi.....	44
Şekil 27. BNE ile L2 için Cd(II)'nin geri kazanım üzerine pH etkisi	45

Şekil 28. Cd(II),Cu(II),Ni(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi...	46
Şekil 29. Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine L2 miktarının etkisi.....	46
Şekil 30. Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ile L1'de analit iyonlarının geri kazanımı üzerine yüzey aktif madde (Triton X-114) miktarının etkisi	47
Şekil 31. Cd(II) ile L2'de analit iyonlarının geri kazanımı üzerine yüzey aktif madde (Triton X-114) miktarının etkisi	48
Şekil 32. Cd(II),Cu(II),Ni(II),Co(II) ile L1'de analit iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi	49
Şekil 33. Cd(II) ile L2'de analit iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi.....	49
Şekil 34. L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi	50
Şekil 35. L2 ile Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi	50
Şekil 36. L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi	51
Şekil 37. L2 ile Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi.....	51
Şekil 38. L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine sıcaklık etkisi....	52
Şekil 39. L2 ile Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine sıcaklık etkisi	53

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Yanıcı-yakıcı gaz karışımları	26
Tablo 2. Ölçüm dalga boyu çakışan elementler	31
Tablo 3. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program	43
Tablo 4. Yabancı İyonların Geri Kazanıma Etkisi (L1)	54
Tablo 5. Yabancı İyonların Geri Kazanıma Etkisi (L2)	54
Tablo 6. Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin analitik ölçütleri (L1)	55
Tablo 7. Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin analitik ölçütleri (L2)	55
Tablo 8. Bazı su numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L1).....	56
Tablo 9. Bazı su numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L2)	56
Tablo 10. Bazı katı gıda numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L1)	57
Tablo 11. Bazı katı gıda numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L2)	57
Tablo 12. Geliştirilen yöntemin standart referans materyal maddeler ile test edilmesi (L1)	58
Tablo 13. Geliştirilen yöntemin standart referans materyal madde ile test edilmesi (L2)	58
Tablo 14. Çevresel numunelerdeki Cd(II),Ni(II),Co(II) ve Co(II) seviyelerinin tespiti (L1)	58
Tablo 15. Çevresel numunelerdeki Cd(II) seviyesinin tespiti (L2)	59
Tablo 16. Geliştirilen yöntemlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması	63

KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
AFS	: Atomik Floresans Spektroskopisi
BN	: Bulutlanma Noktası
BNE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
BSS	: Bağlı Standart Sapma
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EDTA	: Etilendiamin Tetraasitikasit
ETA-AAS	: Elektrotermal Atomlaşmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
GS	: Gözlenebilme Sınırı
KMK	: Kritik Misel Konsantrasyonu
Ligant1	: 5-metil-4-{{3-fenilprop-2-en-1-ilidin}amino}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on
Ligant2	: 4-((2-fluoro-4-nitrophenyl)amino)-5-(furan-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol
PVC	: Polivinil Klorür
TS	: Tayin Sınırı
UV	: Ultraviyole
YAM	: Yüzey Aktif Madde
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Yirminci yüzyılın başından itibaren artan nüfusun baskısıyla modern tarıma geçilmesi ve hızlı sanayileşmeyle birlikte, çevre kirliliği problemleri de ortaya çıkmaya başlamıştır. Endüstrileşme ve kentleşmeye bağlı olarak artan çevre kirliliği ile birlikte toprak kirliliği de ortaya çıkmış ve canlılar üzerinde tehlikeli olabilecek boyutlara ulaşmıştır. Doğrudan ve dolaylı yollardan oluşabilen çevre ve toprak kirliliği probleminden besin zinciri yoluyla bütün organizmaların etkilenmesi, bu problemin büyüklüğünü ve tehlikesini daha da arttırmaktadır. Çevre ve toprak kirliliğine neden olan faktörlerden biri de ağır metal kirliliğidir [1].

Atmosferik etkilerle çözünerek yeryüzü ve yeraltı sularına geçen ağır metaller organizmalarda birikerek zararlı seviyelere ulaşır ve canlı hayatını tehdit eder. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılmaktadır. Yaşamsal olarak tanımlananların, organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimlerde dahi fizyolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu nedenle içme sularında, atık sularda, göl ve deniz sularında bulunan ağır metallerin tayini büyük önem taşımaktadır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi ile eser elementlerin tayininde karşılaşılan en büyük sorun, tayin edilecek analit konsantrasyonunun çok düşük olması ve matriks ortamından kaynaklı girişimler nedeni ile tayinin doğru yapılamamasıdır. Matriks ortamından kaynaklanan girişimlerin engellenmesi ve analit konsantrasyonunun tayin sınırının üstüne getirilmesi amacı ile ayırma/önderiştirme metotları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu, mikro-ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, gibi tekniklerin yanı sıra özellikle son yıllarda bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) eser elementlerin tayininde oldukça etkin bir ayırma/önderiştirme yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin diğer tekniklere göre daha basit, ucuz, çevre ve insan sağlığı için toksik maddelerin üretim ve

kullanımının az olması, hızlı ve etkili bir ayırma ve önderiştirme sağlaması gibi üstünlükleri vardır.

Yüzey aktif madde kullanılarak yapılan zenginleştirme yöntemlerinde, faz ayrımının önderiştirme basamağı olarak kullanılması, diğer ekstraksiyon tekniklerine alternatif bir ekstraksiyon yöntemi oluşturmaktadır. Analitler, çözeltideki miseller ile bunlara bağlanan analitler arasındaki etkileşime bağlı olarak çeşitli yollarla ekstrakte edilmektedir. Metal iyonları, yüzey aktif molekülün polar uçlarına elektrostatik olarak bağlanabilir veya yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde, hidrofobik metal şelatları, misellerin hidrofobik bölgelerini tercih edebilirler. Hedef yapıya bir ligant bağlandığında misellerle etkileşebilen türler, uygun sıcaklığa erişerek yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte edilip zenginleştirilmektedir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinin bulanık hale geçtiği başlangıç safhası ile başlar ve tamamen yüzey aktif maddeden oluşan zengin fazın ayrılmasıyla oluşan küçük ve son hacmin elde edilmesi ile devam etmektedir. İki fazın birbirinden ayrılmasıyla önderiştirme yöntemi gerçekleştirilmiş olur [2].

1.2. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Yetişkin insan vücudunda Cr, Co, Fe, Mn, Cu, Zn ve Se gibi eser elementlerin toplam miktarı yaklaşık 10 g' dır. Bu elementler bazı biyolojik olaylardaki görevlerinden dolayı fazla ya da eksik alınmaları olumsuz etkilere neden olmaktadır. Metal işleme gibi endüstriyel tesislerin deşarj sularından kaynaklanan ağır metaller, suları kirletmekte ve dolaylı olarak bütün canlıları tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle eser elementlerin gıda, su, toprakta, sediment gibi çevresel örneklerde analizleri önemlidir.

Eser element litresinde mg (ppm) ya da litresinde μg (ppb) düzeyindeki element derişimidir. Eser elementlerin çeşitli spektroskopik aletlerle doğrudan tayinlerinde gözlenebilir bir sinyal elde edilebilmesi için, eser derişimin tayin sınırının üzerinde olması gerekmektedir. Ayrıca matriks (metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler) adı verilen ortam, eser element analizinde olumsuz etki yapmaktadır. Böyle ortamda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme yöntemleri uygulanmaktadır [3].

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında aşağıda belirtilen bazı kolaylıklar sağlanmış olur. Bunlar:

- Eser elementler, buldukları hacimden daha küçük bir hacim içine alındığında derişimleri arttığı için yöntemin tayin kapasitesi artırılmış olur.
- Eser elementler, uygun ortama alındığından matriksten kaynaklanan girişimler giderilir, dolayısıyla duyarlık artar.
- Eser elementler, ayırma işlemi ile bilinen bir ortam içine alındığından standartla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Numune matriksinden kaynaklanan zemin girişimleri azaltılır.
- Seçimlilik artar.

Zenginleştirme yönteminin değerlendirilmesinde iki kriter önemlidir. Bunlar; geri kazanım verimi ve zenginleştirme katsayısıdır. Geri kazanım verimi R ile gösterilmektedir.

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analit miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası ortamda bulunan analit miktarı

İdeal bir ayırmada geri kazanım verimi, %100 olmalıdır. Bununla birlikte uygulamada %95-%105' lik geri kazanım verimi de yeterlidir.

Zenginleştirme katsayısı ise, aşağıdaki formülle gösterilir. Burada M matriks, T analiti ifade eder.

$$F_{T/M} = \frac{C_t/C_m}{Q_T/Q_T} \quad (2)$$

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriks miktarı

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ortamda bulunan analit ve matriksin miktarı

Formülden de anlaşılacağı gibi matriks etkisi zenginleştirme faktörünü etkilemektedir.

1.3. Zenginleştirme Yöntemleri

1.3.1. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi basit ve hızlı bir yöntem olması nedeniyle ön deriştirme ve ayırma işlemlerinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntemde, sulu fazda bulunan eser metaller şelatları ya da iyon çifti komplekslerine çevrilerek organik faza alınmaktadır. Bu yöntem iki ayrı uygulama ile yapılmaktadır. Birincisinde ana bileşen organik faza alınırken eser elementler sulu fazda kalır. İkinci yöntemde ise eser elementler şelatları ya da değişik kompleksleri halinde organik faza alınmaktadır. Genellikle daha çok ikinci yol tercih edilir. Organik faza alınan eser elementlerin analiz edilmeden önce yeniden sulu faza alınmaları gerekir ve bu işleme geri özütleme denir. Bu yöntem de seçicilik; pH, ligant miktarı, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerle sağlanır [4,5].

1.3.2. Elektrolitik Biriktirme

Elektroliz, eser elementlerin çeşitli çözeltilerden ayrılması için de kullanılan uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki etmektedir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanı sıra en çok kullanılan diğer bir yöntemde, sıyırma yöntemidir.

Bu yöntemde zenginleştirilmek istenen eser element çözeltilisine bir elektrot (genelde Pt elektrot) daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element derişimi AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) yöntemiyle tayin edilerek belirlenir. Analiz, Faraday' ın elektroliz kanununa dayanır ve toplam madde miktarı aşağıdaki formülle verilmektedir.

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F} \quad (3)$$

Formülde m (g); çözeltiliye geçen veya çözeltiden biriktirilen iyonların kütlesi, E; elementin eşdeğer kütlesi, I (amper); uygulanan akım şiddeti, F (96478 coulomb/eşdeğer

gram); Faraday sabiti, t (saniye); sistemden geçen akım süresidir. Katotta toplanma süresi, hazırlanan model çözümlerden elde edilen süre baz alınarak hesaplanmaktadır [6,7].

1.3.3. Birlikte Çöktürme

Deney şartları altında çözünen eser elementlerin inorganik ya da organik yapıda olan bir çökelek üzerinde safsızlık olarak biriktirilmesine birlikte çöktürme denir. En eski zenginleştirme yöntemlerinden biri olan birlikte çöktürme eser element analizinde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu terim, eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenden ayrılmasında da kullanılmaktadır.

Birlikte çöktürme yönteminde eser elementler süzme, santrifüjleme ve membran süzgeçte toplama gibi tekniklerle uygun pH'da bir çökelek üzerinde toplanmaktadır. Çökelek üzerinde toplanan çökelekler uygun bir çözücü ile küçük hacimde çözümlenerek zenginleştirilmektedir. Daha sonra eser elementlerin uygun aletli analiz tekniğiyle tayinleri yapılmaktadır [8].

1.3.4. İyon Değiştirme

Bu yöntemde eser elementler iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek elementlerin tutunmaları sağlanmaktadır. Reçine üzerinde tutunan eser elementler uygun bir çözücü ile küçük bir hacme alınarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Doğal ve yapay olmak üzere organik veya inorganik karakterli birçok iyon değiştirici kullanılmaktadır. Killer ve zeolitler en çok kullanılan inorganik karakterli iyon değiştiricilerdir. Organik iyon değiştiriciler anyonik ve katyonik iyon değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılır. Katyon değiştirici reçineler olarak sülfone edilmiş polistiren veya karboksil grubu içeren polimetakrilat, anyon değiştirici olarak kuaterner amonyum grubu içeren polistiren veya poliaminpolistiren kullanılmaktadır [9].

1.3.5. Buharlaştırma

Yöntem kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygundur. Ancak inorganik eser analizde, metallerin uçurma ile

zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Bu zenginleştirme yönteminde matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekmektedir. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ve Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS)'de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), doğru akım ark uyarmalı AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindedir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı atomik absorpsiyon spektrometresinde (ETA-AAS) matriks ayrılması yaygındır [10].

1.3.6. Katı Faz Ekstraksiyonu

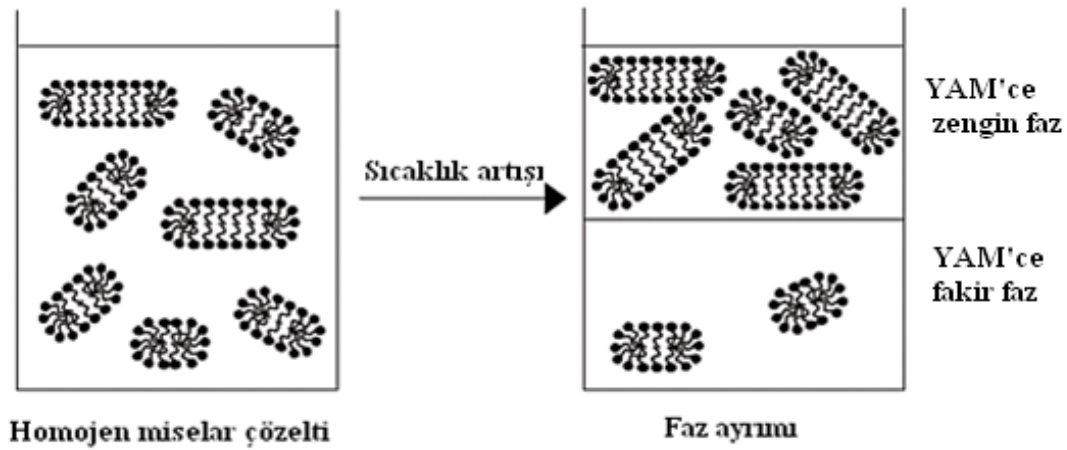
Bu yöntemde sulu fazdaki metallerin çeşitli organik veya inorganik karakterli ligantlarla şelatları oluşturulur ve oluşan bu şelatlar bir adsorban üzerinde biriktirilir. Daha sonra ilk baştaki çözelti hacmine göre daha düşük hacimdeki bir çözücü ile şelatlar kolondan elue edilerek zenginleştirilme işlemi gerçekleştirilir. SPE yöntemiyle metal iyonların zenginleştirilmesi, geniş yüzey alanına ve adsorblama özelliğine sahip adsorban maddeler kullanılarak, çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin bu maddeler üzerinde biriktirilmesi ile gerçekleştirilir [11]. SPE yönteminde kullanılacak geniş yüzey alanına ve adsorblama özelliğine sahip en iyi adsorban madde olarak aktif karbon düşünülse bile, aktif karbonun yüksek maliyeti, eluasyon tekniğine daha az uygun olması ve tekrar kullanılabilirliğinin sınırlı olması nedeniyle son yıllarda aktif karbona alternatif olarak çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır [12]. Bu amaçla en yaygın kullanılan adsorbanlar, gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip olan polimerik yapıdaki Amberlit türü reçinelerdir [13,14].

1.3.7. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (BNE)

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) tekniği ilk olarak 1976 yılında H. Watanabe isimli bilim adamı tarafından rapor edilmiştir [15]. O zamandan beri bu yöntem metal ekstraksiyon alanında kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu özellikle 1990'lı yıllardan sonra ayırma ve zenginleştirme amacıyla analitik kimyacılar tarafından sıkça kullanılmaya başlanmıştır [16]. Bulutlanma noktası ekstraksiyon işleminde ayrılması

istenen tür ile etkileşen yüzey aktif madde (YAM) ısıtma ile birlikte küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşmaktadır. Bu uygulamada bir çözelti ortamına ilave edilen yüzey aktif madde, ortamdan ayrılması düşünülen madde ile hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak misel yapı oluşturmaktadır. Oluşan misel ilk etapta çözelti ortamında tek fazlı görünüm sergilemektedir.

Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerindeki değerlerde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; yüzey aktif maddece zengin faz ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun çok az olduğu sulu fazdır. Bu sistem geri dönüşümlü olarak elde edilebilir yani bulutlanma noktasına kadar ısıtılan çözelti bulutlanma noktasında iki ayrı faz oluşturmasına rağmen aynı sistem faz ayrımı gerçekleştikten sonra soğutularak tekrar tek fazlı homojen görünümlü sistem elde edilebilir [17].



Şekil 1. Bulutlanma noktasının tayini ve bulutlanma olayından önce ve sonra çözeltinin durumu

Bulutlanma olayı daha çok noniyonik YAM'lere ait bir durumdur. İyonik YAM'ler de miseller yüklü olduğu için Van der Waals kuvvetlerine ek olarak miseller arasında elektrostatik itmeler de mevcuttur ve iyonik YAM'ler için bulutlanma olayı nadiren gözlenmektedir [18]. Bulutlanma noktası civarında noniyonik YAM'lerin adsorbsiyonu artmakta ve faz ayrımının meydana geldiği sıcaklıkta aktiviteleri en iyi olmaktadır [19,20]. Bulutlanma noktası üzerinde çözünürlüğün azalması nedeniyle YAM'ler sahip oldukları fonksiyonel özelliklerin tamamını ya da bir kısmını kaybetmektedirler.

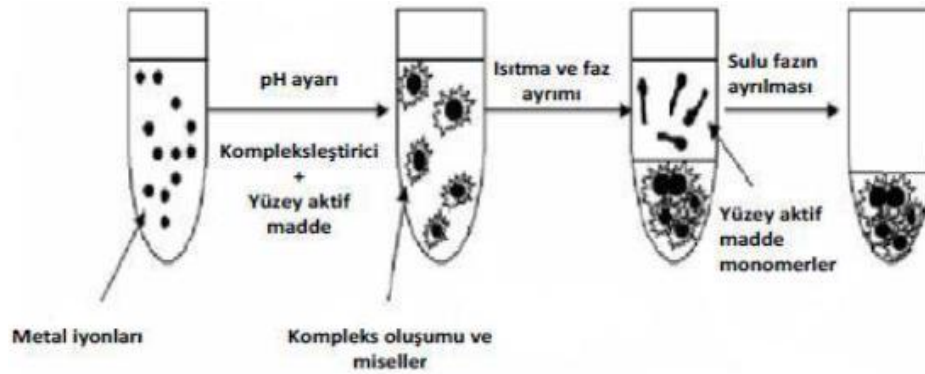
Genel olarak fazların ayrılması sıcaklığın artırılması ile gerçekleştirilmektedir. Düşük sıcaklıkta her bir yüzey aktif madde molekülü su molekülleri ile sarılır. Sıcaklık

arttığı zaman, entropi artışı ile bu örgü bozulur ve yüzey aktif madde molekülleri arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri üstün gelecek faz ayrımı meydana gelmektedir [21].

1.3.7.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Metodunun Uygulanışı

Bulutlanma noktası olgusu, kritik misel derişiminin üstündeki noniyonik bir surfaktan çözeltisinin belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında önce çözeltinin bulanması, sonra iki farklı faza ayrılmasıyla açıklanmaktadır. Bu faz ayrılması anyonik surfaktanlarda ise yüksek asidik derişimlerde olur [22].

Bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu işleminin temel basamakları Şekil.2'de görülmektedir.



Şekil 2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu yönteminin şeması

Yukarıda verilen şema incelendiğinde Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu metodunun temel basamakları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Analit-Ligant kompleksinin uygun şartlarda oluşumu
- Ortama iyonik şiddet artırıcı ve uygun surfaktanın eklenmesi
- Su banyosu yardımıyla surfaktanın bulutlanma noktası sıcaklığına kadar çözeltinin ısıtılması
- Faz ayrımını kolaylaştırmak için karışımın soğutulması ve santrifüjlenmesi
- Surfaktanca zengin faz ve sulu fazın dekantasyonla birbirinden ayrılması
- Surfaktanca zengin fazın uygun bir çözücü ile çözülüp sinyal okumaya hazır hale getirilmesi [23].

1.3.7.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Metoduna Etki Eden Faktörler

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin uygulanabilmesi için, kompleksleştirici madde seçiminin yanı sıra pH, yüzey aktif madde türü ve derişimi, sıcaklık ve zamanla değişimleri gibi deneysel parametrelerin optimize edilmesi gerekir.

1.3.7.2.1. Ortam pH' sının Etkisi

Ortam pH' sı, analitin misel faz içinde tutulmasını sağlamak için önemli bir faktördür. Kolay iyonlaşabilen organik türlerde maksimum verim elde edebilmek için, analitin yüksüz olduğu pH değeri tercih edilmektedir. İnorganik türlerde ise, oluşan kompleksler kovalent ve yüksüz olmaktadır. Bu sebeple,

pH, ekstraksiyon verimi için kontrol edilmesi gereken önemli bir parametredir. pH değeri azaldıkça ortamdaki pozitif yüklü iyon miktarı artmakta ve bu durum yüzey aktif maddenin hidrofilik uç kısmının çözelti ortamı içerisinde aktivitesini engelleyici etki göstermektedir. Ancak bu etki yüzey aktif madde çeşidine göre değişim göstermektedir. Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkileşim gösterebilmeleri için ortam pH'sının ayarlanması gerekmektedir [24].

Özellikle metal iyonlarının önderiştirilmesinde ortam pH'sı oldukça önemlidir. Ayrıca bazı analitlerin kullanılan tampona göre seçicilik gösterdiği bilinmektedir. Örneğin hepsi de pH 8,0 olmasına rağmen aynı analitin, amonyak, borat ve fosfat tamponlarındaki sinyaller farklı olabilir. Ayrıca ligantsız ekstraksiyon deneylerinde analitin surfaktan faza geçişi doğrudan ortam pH'sı ile kontrol edilebilmektedir. Çünkü ortam pH'sı doğrudan analitin ve surfaktanların yükünü tayin etmektedir [23].

1.3.7.2.2. Kompleksleştiricinin Türü ve Derişimi

Kompleksleştirici madde seçiminde en önemli nokta, metal iyonları ile hidrofobik özellikte kompleksler oluşturacak kompleksleştirici seçimidir. Ligantın analite özgünlüğü arttıkça BNE yöntemi daha duyarlı hale gelmektedir. Ayrıca seçilen ligantın hidrofobik özellikte olması oluşan kompleksin bulutlanma noktası sonrasında surfaktan faza geçişini

kolaylaştırmaktadır. Kompleksleştirici seçimi, metallere yapmış oldukları reaksiyonlar ve oluşum sabitlerine (K_f) dayanarak seçilir.

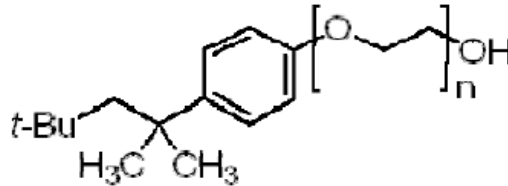
Uygun ligant seçiminden sonra ligant derişiminin optimize edilmesi gerekir. Ligant derişimi yeterli olmadığında ekstraksiyon etkinliği düşerken, gereğinden fazla olduğunda ise bulutlanma noktası sıcaklığı değişeceğinden faz ayrımı zorlaşmaktadır.

1.3.7.2.3. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu

Yüzey aktif madde miktarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu üzerine etkisi önemlidir. Ekstraksiyon etkinliği, belli bir değerere kadar yüzey aktif madde derişimi ile artar ve genellikle bu değererde maksimum nicel geri kazanım gözlenmektedir. Yüzey aktif madde derişimi hem ekstraksiyon etkinliğini hem de zenginleştirme faktörünü etkilemektedir. Maksimum zenginleştirme faktörü elde edebilmek için sulu faz/yüzey aktif maddece zengin faz hacmi oranı olabildiğince büyük olmalıdır. Bu nedenle yüzey aktif madde hacmi minimum değererde tutulmalıdır. Ancak yüzey aktif madde derişimi çok da az olursa kritik misel derişimine ulaşamayacağı için faz ayrımı gözlenmez. Bu nedenle iyi kontrol edilip optimize edilmelidir.

Bugüne kadar Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu yöntemi ile metal analizinde çoğunlukla polioksi etilen alkil fenol türevlerinden oluşan Triton serisi noniyonik yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin hepsi, yüksek analitik saflıkta elde edilebilir, fiyatları ucuz, uçucu olmayan, toksik özellik göstermeyen çevre dostu kimyasallardır.

Bu tez çalışmasında kullanılan noniyonik yüzey aktif maddeler, Triton X-114 Şekil 3'de verilen açık formüle sahiptir.



Şekil 3. Triton X-114 yüzey aktif maddesinin molekül yapısı [23]

1.3.7.2.4. Sıcaklık ve Bekleme Süresi Etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda sıcaklığın kontrol edilmesi son derece önemlidir. Çünkü eğer ortam sıcaklığı yeterince yüksek değilse bulutlanma noktası ve faz ayrımı gözlenmez. Sıcaklık çok fazla olduğunda ise faz ayrımı gözlenir fakat, bu kadar sıcaklıkta analit-ligant kompleksinin bozulma ihtimali vardır [25]. Bulutlanma ve ayrılma, bu şekilde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebildiği gibi, oda sıcaklığında da gerçekleşmesi mümkündür. Sıcaklık, önderiştirme faktörünü ve ekstraksiyon verimini etkileyen bir parametredir.

Belli bir yüzey aktif madde derişiminde, bulutlanma noktası sıcaklığı ve denge süresinin artmasıyla yüzey aktif maddece zengin faz hacmi azalabilir. Bazı yüzey aktif maddelerin 70 °C daki yüzey aktif maddece zengin faz hacmi, oda sıcaklığının yarısı kadardır. Triton X-114 için bulutlanma noktası sıcaklığındaki artış, yüzey aktif maddece zengin faz hacminde hafif bir azalmaya sebep olmaktadır [26]. Bu, sıcaklığın artmasıyla hidrojen bağlarının bozulması ve dehidrasyon oluşması ile yorumlanmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla, yüzey aktif maddece zengin fazdaki su miktarı azalır, böylece bu fazın hacmi düşmektedir. Ekstraksiyonun tamamlandığı ve etkin bir faz ayrımının sağlandığı en kısa denge süresi ve mümkün olan en düşük denge sıcaklığında çalışmak tercih edilmektedir. Tatminkar önderiştirme faktörü değerleri elde etmek için, bulutlanma noktası sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışılması önerilmektedir [27].

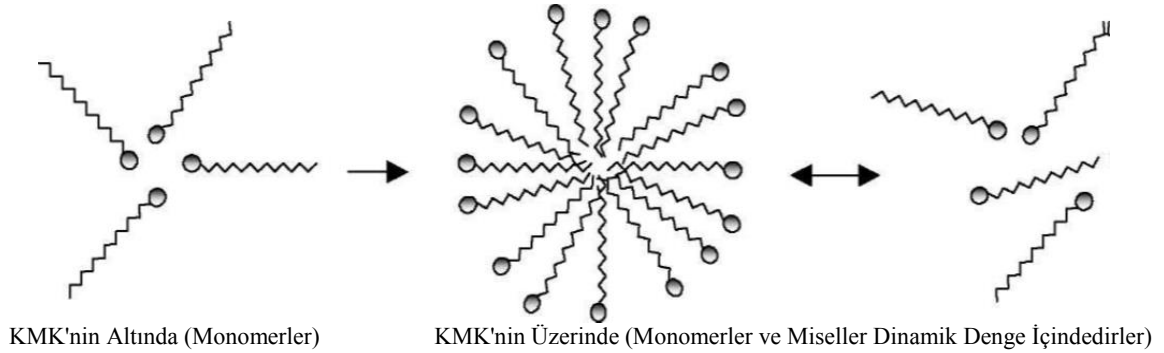
Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu işleminde en iyi zenginleştirme faktörü denge sıcaklığı bulutlanma noktası sıcaklığının üstünde olduğu durumlarda elde edilmektedir. % 1'lik bir surfaktan çözeltisiyle çalışıldığında, sıcaklık 25 °C'den 90 °C'ye artırıldığında surfaktanca zengin fazın hacminin 5 kat azaldığı görülmüştür [28]. Noniyonik surfaktanlar ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında genellikle 5-15 dk'lık bir süre 40-60 °C'lik bir sıcaklığın yeterli olduğu görülmüştür [29].

Sıcaklığın kontrol edilmesi son derece önemlidir. Çünkü ortam sıcaklığı yeterince yüksek değilse bulutlanma noktası ve faz ayrımı gözlenmez. Sıcaklık çok fazla olduğunda ise faz ayrımı gözlenirse de bu kadar sıcaklıkta koordinasyon bağlarının kopması nedeniyle analit-ligant kompleksinin bozulma ihtimali vardır.

1.3.7.3. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığında çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçer. Bu noktadaki yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu olarak (KMK) isimlendirilmektedir.

Yapılan çalışmalarda yüksek ekstraksiyon verimi elde edebilmek amacı ile kullanılması gereken yüzey aktif madde konsantrasyonu belirli bir değerin üzerinde olmalıdır. Kritik misel konsantrasyonu olarak isimlendirilen bu değer çözelti ortamında yüzey aktif maddenin misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum konsantrasyon değerini temsil etmektedir. Bu değer birçok parametreye bağlı olarak değişim gösterir (pH, sıcaklık, tuz-iyon türü vs). Çözelti ortamında kompleks oluşumu ve oluşan kompleksin misel ortam içine hapsedilmesi verim üzerinde en önemli rolü oynamaktadır. Çeşitli çalışmalarda farklı noniyonik yüzey aktif maddelerin yapı, isimlendirme ve KMK değerleri gösterilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken husus KMK değerinin ortamda çeşitli ilaveler ve safsızlık olması durumunda değişebileceği gerçeğidir [28].

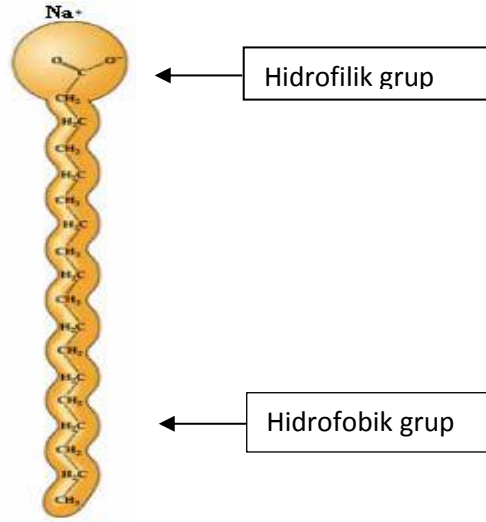


Şekil 4. Misel Oluşumu

1.3.7.4. Yüzey Aktif Maddeler (YAM)

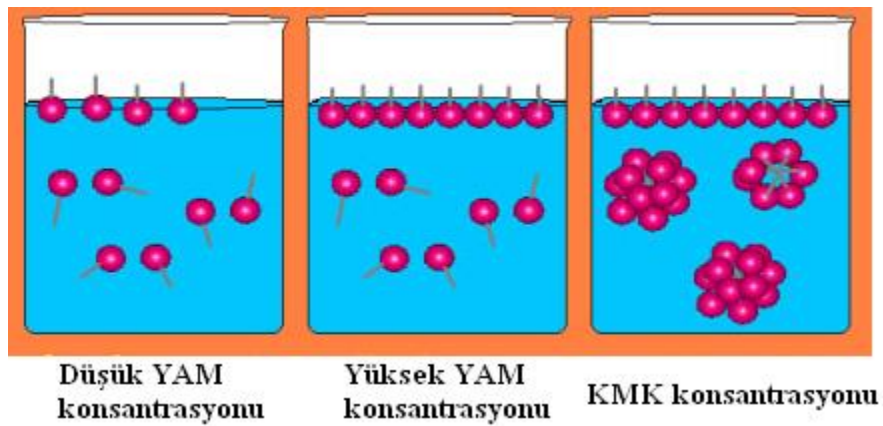
Suda veya sulu bir çözeltide çözüldüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklerdir. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkilemektedir. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan surface active agent sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan surfactant kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılmaktadır. Su içerisinde kendi kendine organize

olabilen yüzey aktif maddelerin en önemli karakteristik özelliği uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplarına sahip olmalıdır. Uzun hidrokarbon zinciri molekülün suyu sevmeyen (hidrofobik) kısmını teşkil eder ve yüzey aktif özelliği sağlar, polar grup ise molekülün suyu seven (hidrofilik) kısmını oluşturur ve suda çözünmeyi sağlar.



Şekil 5. Yüzey aktif madde molekülünün yapısı

Yüzey aktif maddeler suya ilave edildiğinde başlangıçta hidrofobik kısım suyun dışında olacak şekilde yerleşmektedir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça ise miseller oluşmaya başlar. Ancak misellerin oluşumundan sonra yani kritik misel konsantrasyonuna ulaşıktan sonra bu maddeler etkisini göstermeye başlamaktadır.



Şekil 6. Yüzey aktif madde moleküllerinin suda yapılanması

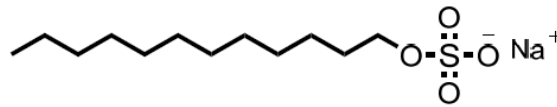
Yüzey aktif maddeler gıda, ilaç, ziraat, tekstil, kimya ve plastik endüstrisi, boya, selüloz, fotoğraf endüstrisi, yapıştırıcılar, metal işleme, yol yapımı, maden ve metalürji, petrol saha kimyasalları, yangın söndürücüler, inşaat malzemeleri gibi oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olduklarından günümüzde bu maddelerle ilgili çalışmalar devam etmektedir.

1.3.7.4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler genellikle suyu seven hidrofilik grubun özelliğine göre sınıflandırılmaktadır.

1.3.7.4.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözündüklerinde hidrofilik grup negatif yük taşır. Karboksilatlar, sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatlar örnek olarak verilebilir. Köpürme ve temizleme yetenekleri yüksek olduğu için çoğunlukla çamaşır ve bulaşık makinesi deterjanlarında ve şampuanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca tekstilde kumaşlarda kalmış kimyasal maddelerin temizlenmesinde de kullanılmaktadırlar.

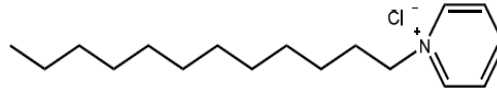


Sodyum dodesilsülfat

Şekil 7. Anyonik yüzey aktif madde molekül yapısı.

1.3.7.4.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözündüklerinde hidrofilik grup pozitif yük taşımaktadır. Aminler ve kuaterner amonyum tuzları örnek verilebilir. Yumuşaklığı sağladıkları için kumaş yumuşatıcılarında ve dezenfeksiyon özelliklerinden dolayı ev ve banyo temizlik ürünlerinde kullanılmaktadırlar.

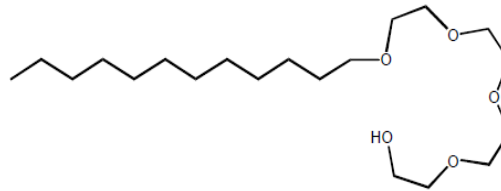


Dodesilpiridinyum klorür

Şekil 8. Katyonik Yüzey Aktif Madde molekül yapısı

1.3.7.4.1.3. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

Herhangi bir yüklü grup içermezler ve iyonlaşmazlar ancak eterik oksijenlerinin yaptığı hidrojen bağları sayesinde suda çözünebilmektedirler. Etoksilatlar, esterler ve amidler örnek olarak verilebilir. Negatif veya pozitif yük içermedikleri için sert suya karşı dayanıklıdırlar. Yağı çok iyi uzaklaştırabildikleri için çamaşır deterjanlarında, ev temizleyicilerinde ve elde bulaşık yıkama ürünlerinde kullanılmaktadırlar.

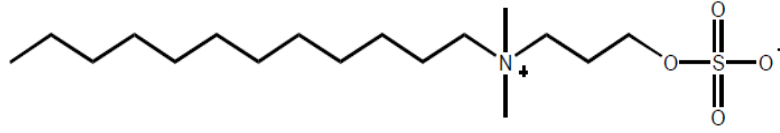


Polietilenglikol (4) lauril eter

Şekil 9. Noniyonik yüzey aktif madde molekül yapısı

1.3.7.4.1.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Aynı molekül içerisinde anyonik ve katyonik hidrofilik grubu birlikte bulundurlar. Buldukları ortamın pH'sına göre pozitif, negatif veya yüksüz hal alırlar. Mükemmel dermatolojik özelliklere sahip olduklarından genellikle kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar. Ayrıca yüksek köpürme sağladıklarından elde kullanılan bulaşık deterjanlarında, ev temizlik ürünlerinde, şampuanlarda ve kozmetik ürünlerinde kullanılırlar.

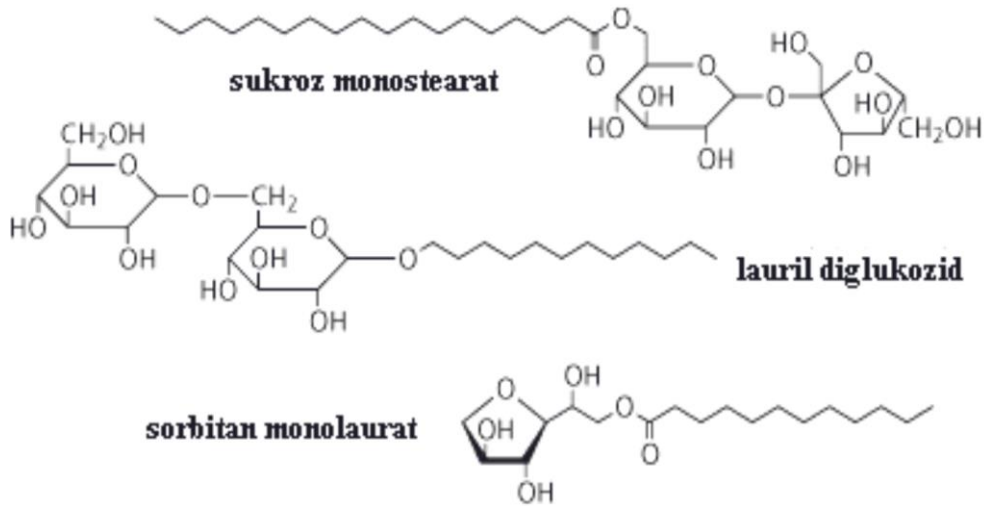


3-(dodesildimetilamnyum)propilsülfat

Şekil 10. Amfoterik yüzey aktif madde molekül yapısı

1.3.7.4.1.5. Doğal Yüzey Aktif Maddeler

Glukozidler, şeker esterleri, fosfolipidler ve proteinler bu gruba girmektedir. Doğada kolay parçalanabilirler ve zehir etkileri bulunmamaktadır.



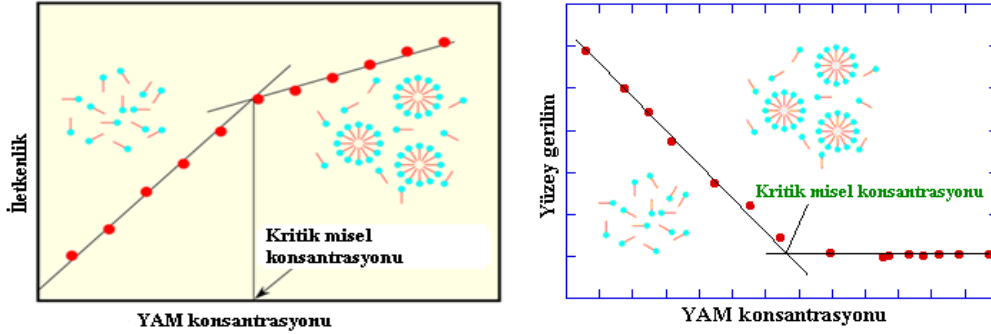
Şekil 11. Bazı doğal yüzey aktif maddelerin molekül yapısı

1.3.7.5. Yüzey Aktif Maddelerin Fonksiyonel Özellikleri

1.3.7.5.1. Misel Oluşturma

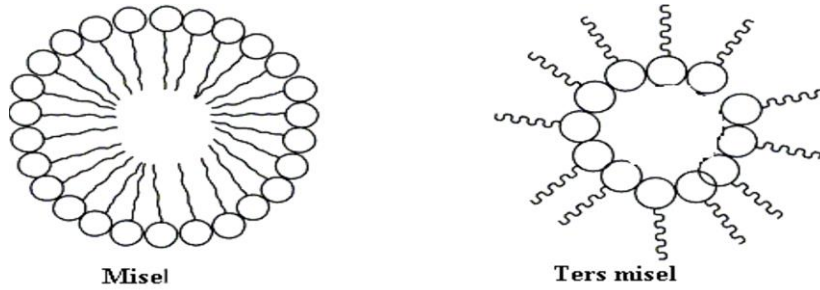
YAM çözeltileri hidrofilik-lipofilik gibi zıt özelliklere sahip olduğundan basit bir çözelti gibi davranmaz, konsantrasyona bağlı olarak değişen özellikler içerir. Seyreltik çözeltilerinde YAM normal çözünen gibi davranırken (iyonik YAM durumunda normal elektrolit davranışı gözlenir) belirli konsantrasyonların üzerinde osmotik basınç, iletkenlik ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri ani değişim gösterirler. Örneğin, konsantrasyon

arttıkça YAM yüzeyde tek moleküllü bir tabaka oluşturur ve çözeltinin yüzey gerilimi minimuma düşer. Misellerin oluşumundan sonra yüzey gerilimi sabit kalarak değişmez.



Şekil 12. YAM konsantrasyonuna bağlı olarak iletkenlik ve yüzey geriliminin değişimi ve grafiklerden kritik misel konsantrasyon tayini

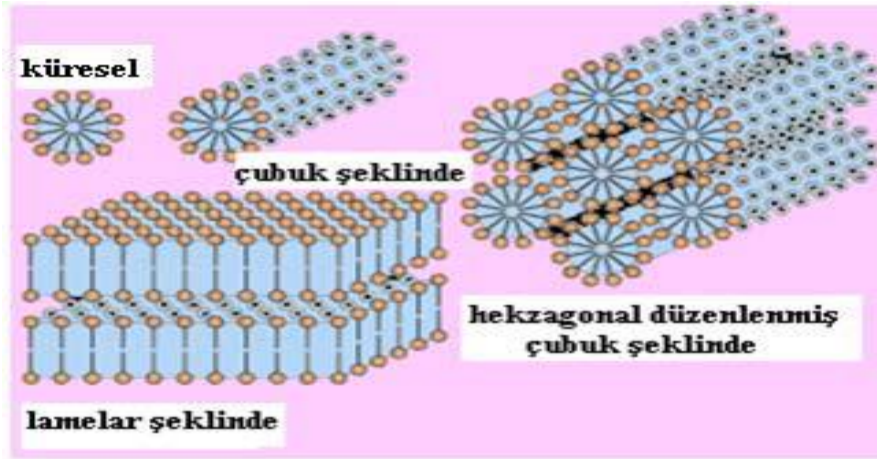
Miseller belirli bir konsantrasyondan ve sıcaklıktan sonra oluşmaya başlarlar. Misellerin oluştuğu bu konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu (KMK) ve sıcaklık da Krafft sıcaklığı olarak adlandırılır. Misel oluşumu çok sayıda molekülün çözücünün özelliğine göre hidrofobik ya da hidrofilik gruplarının bir araya gelerek farklı şekilde düzenlenmesiyle gerçekleşir. Sulu çözültide, hidrofilik gruplar sulu fazla temas halindeyken hidrofobik hidrokarbon zincirleri miselin içine doğru yönelerek YAM iyonlarının miselleri oluşur. Çözücü ortamının apolar olduğu durumlarda ise ters (reverse) miseller oluşur. Bu durumda hidrofobik zincirler miselin dışında hidrofilik polar gruplar misel çekirdeğini oluşturmak üzere misel çekirdeğinde yerleşirler.



Şekil 13. Polar ve apolar çözücülerde misel yapıları

Sulu ortamda büyük-dağınık hidrofilik grup ve uzun-ince hidrofobik grup içeren YAM'ler küresel, büyük hidrofobik grup ve küçük hidrofilik grup içeren YAM'ler ise

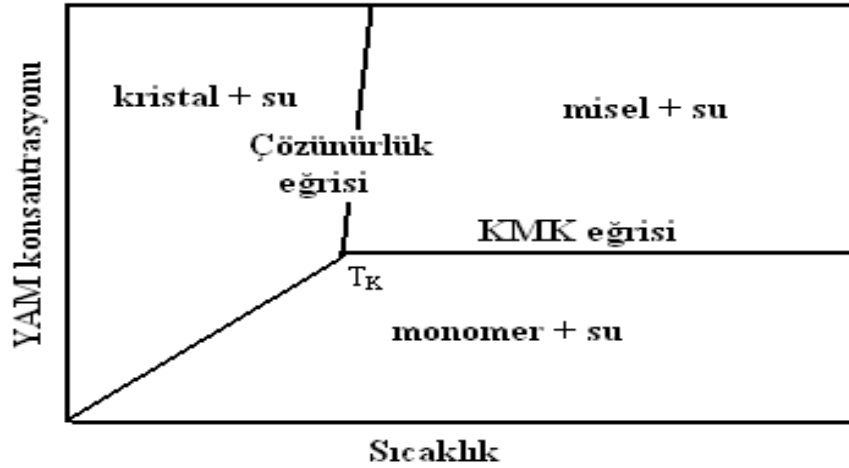
silindirik misel oluşturma eğilimindedirler. Yine konsantrasyon artışı ile de küresel olarak başlayan miseller değişik şekiller alırlar. Misellerin bulundurduğu YAM molekül sayısı o maddenin agregasyon sayısı olarak adlandırılır. Noniyonik YAM'lerin agregasyon sayısı 1000 ve üzeri olabilirken iyonik YAM'lerde yüklü baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelerden dolayı daha az sayıda monomer bir araya gelebilmekte ve iyonik YAM'ler için agregasyon sayısı en fazla 100 olmaktadır.



Şekil 14. Farklı şekillerdeki misel yapıları [30]

1.3.7.5.2. Krafft Sıcaklığı

Krafft sıcaklığı iyonik YAM'lerin sulu çözeltide misel oluşumundan dolayı çözünürlüklerinin hızla artmaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanmaktadır. Bu davranış, miseller yüksek derecede çözünebilir özellik gösterirken, monomer haldeki YAM'nin sınırlı çözünürlüğe sahip olması ile açıklanmaktadır. Krafft sıcaklığının altında YAM'nin çözünürlüğü miselleşme için yetersizdir.



Şekil 15. Krafft sıcaklığı faz diyagramı.

Sıcaklık arttırıldığında, çözünürlük Krafft sıcaklığında kritik misel konsantrasyonuna ulaşıncaya kadar yavaşça artar. Kısmen çok miktarda YAM misel formunda dağılabilir ve bunun sonucunda çözünürlükte büyük bir artış gözlenir [31]. Krafft sıcaklığı genellikle iyonik YAM'lere ait bir özellik olmakla beraber nadiren de olsa noniyonik YAM'lerde de görülebilmektedir. Şekil.15'de görüldüğü gibi başlangıçta bulanık olan çözelti 25 °C'nin üzerine çıkıldığında berrak bir hal alırken ısıtmaya devam edildiğinde yaklaşık 80 °C civarında tekrar bulanıklaşmaktadır. Bu durumda ilk sıcaklık Krafft sıcaklığı ikincisi ise BN (Bulutlanma Noktası) olarak açıklanmaktadır [32].

1.4. Tayini Yapılan Elementler ve Özellikleri

1.4.1. Kadmiyum (Cd)

Günümüzde kadmiyum çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır [33].

Dünya sağlık örgütünün bildirdiğine göre haftalık 0,4-0,5 mg (60 kg'lık insan için) tolere edilebilir olarak kabul edilmektedir. Vücuda alınan kadmiyumun %3-8'i özellikle ciğer ve böbreklerde birikim gösterir. Bu miktar kadmiyum tüm vücutta bulunan miktarın yaklaşık %50' si kadardır. Kadmiyumun biyolojik yarılanma ömrünün insanlarda uzun olması sonucunda (19-38 yıl), ciğer ve böbreklerdeki kadmiyum miktarı yaşa bağlı olarak

artmaktadır. Bu nedenle yüksek Cd'dan kaynaklanan böbrek rahatsızlıkları genellikle elli yaşın üzerindeki insanlarda görülmektedir. Kronik Cd zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki akciğer ve prostat kanseridir. Kemik erimesi, kansızlık, diş dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi önemli etkilerindendir. İnsanlar besin zincirinin yanı sıra çimento üretimi, demir işleme gibi fosil yakıt kullanım işlemleri sonucunda havaya ve dolayısıyla çevreye yayılan Cd'u solunum yoluyla da almaktadırlar [34].

1.4.2. Bakır (Cu)

Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır.

Doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 – 5000 mg/kg (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2 - 740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değeri 2-250 mg/kg) seviyelerindedir [35].

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Pestisitlerde bulunan bakır iyonları sağlık açısından çok tehlikelidir. Az miktarda bakır iyonu alınması vücudun bakır dengesini bozmakta, enzim aktivitesini engellemekte, karaciğer, beyin ve böbreklerin normal çalışmasını bozmaktadır. Ayrıca bakır iyonu bitkilerde uzun süre kalabilir [36].

1.4.3. Kobalt (Co)

Doğada mineral olarak her yerde bulunur, ancak insanlar genellikle B12 kaynaklarıyla beraber alırlar. Hayvanlarda bağırsaktaki florada bakterileri tarafından

sentezlenir. Kobalt havadan solunum yoluyla, içme sularıyla ve diyet yoluyla, organizma tarafından alınır.

Kobalt, soluk alma mekanizmasında bozulma, kalp büyümesi ve genişlemesi, böbrek ve karaciğer rahatsızlıkları, sinüs taşikardiye, astım krizine sebep olur ve bağışıklık sistemini olumsuz yönde etkiler [37].

1.4.4. Nikel (Ni)

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Atom numarası 28'dir. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir.

Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır. Günlük nikel alınımasının yaklaşık yarısı tahılların tüketilmesiyle olmaktadır [35].

Nefes alırken, bir şey yer veya içerken nikel veya nikel bileşimlerine maruz kalabilirsiniz. Toprakla deri teması, duş alırken, doğmamış çocuklar anne kanından, küçük çocuklar anne sütünden nikel ve nikel bileşimlerine maruz kalabilirler.

Nikel, kronik bronşit, akciğer yetersizliği, akciğer kanseri, burun ve sinüs kanserine sebep olmaktadır [38].

1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Herhangi bir uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısının (N_i), temel enerji düzeyindeki atom sayısına (N_o) oranı Boltzman eşitliği ile verilir.

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{P_i}{P_o} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (4)$$

P_i = Uyarılmış enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

P_o = Temel enerji düzeyinin istatistiksel ağırlıkları

K = Boltzman sabiti

E_i = Uyarılma enerjisi

T = Mutlak sıcaklık

Oda sıcaklığında uyarılmış enerji düzeyindeki atom sayısı, temel enerji düzeyindeki atom sayısının yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle temel enerji düzeyinde atom sayısının toplam atom sayısına eşit olduğu kabul edilebilir. Yani absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [39,40].

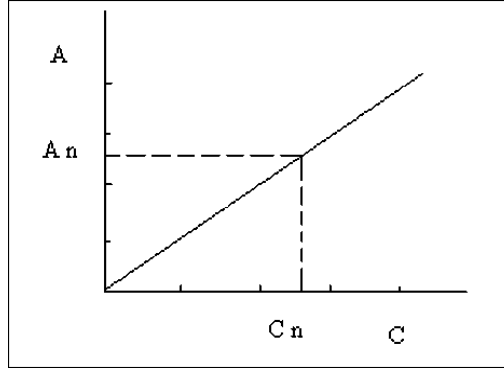
Atomik absorpsiyon spektrometresi ilke olarak, bir elementin serbest atom haline getirilmesi, bu atomlar üzerine belli bir dalga boyunda ışın gönderilmesi ve ışının absorplanan (soğurulan) miktarının ölçülmesi daha sonra da absorbans ile madde miktarının doğrusal ilişkisinden yararlanarak analitin tayin edilmesi temeline dayanır. Bu ilişki Lambert-Beer yasası olarak bilinir. Belli bir şiddetteki ışın demeti çok sayıda atomların bulunduğu bir ortama gönderilirse ışının bir miktarı madde tarafından absorplanır ve şiddetinde azalma meydana gelir. Bu olaya absorpsiyon denir. Işının absorplanma miktarı, atomların miktarı ve ışın yoluna bağlıdır. I_o şiddetinde bir ışın demeti, ϵ molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm) , derişimi C (mol/L), hücre uzunluğu l (cm) olan bir ortamdan geçirilirse şiddeti azalır ve hücreyi I şiddetinde terk eder. I ve I_o arasında,

$$-\log \frac{I}{I_o} = \epsilon l c \text{ şeklinde bağıntı vardır.} \quad (5)$$

Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışınmayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir. Bir çözeltiden geçen ışın miktarı, ışının çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak azalır. Burada $-\log I/I_o$ ise absorbans (A) olarak adlandırılır. Böylece 5 nolu formül aşağıdaki hale dönüşür.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (6)$$

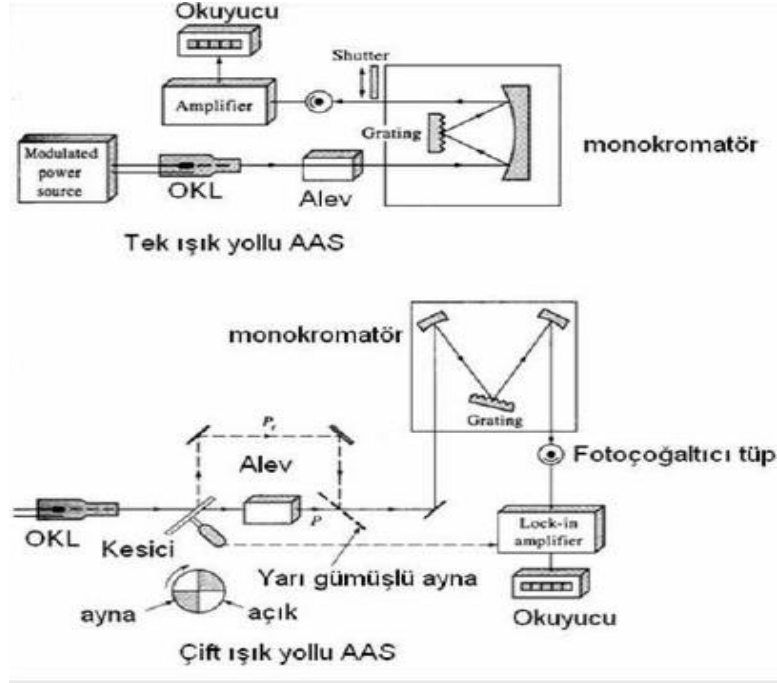
Bu formül absorbansın atomik derişim ile doğru orantılı olduğunu gösterir. Madde derişimine karşı absorbans ölçülerek kalibrasyon grafiği (Şekil 16) hazırlanarak bilinmeyen maddenin derişimi bulunur.



Şekil 16. AAS yöntemi için örnek kalibrasyon grafiği [41]

1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Kısımları

AAS' nin önemli kısımları arasında ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve kaydedici yer almalıdır. Şekil 17' de tek ışın yollu ve çift ışın yollu AAS' nin kısımları verilmiştir.



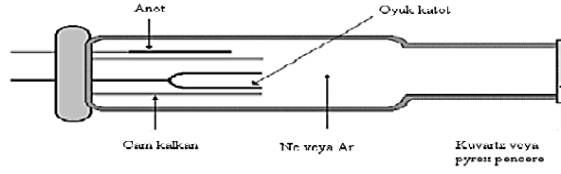
Şekil 17. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi'nin kısımları [15]

1.5.1.1. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini yapılan elementler, çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle emisyon hattı dar olan ışık kaynakları kullanılır. AAS' de ışın kaynağı olarak Elektrotsuz Boşalım Lambaları yanında daha çok Oyuk Katot Lambaları kullanılmaktadır.

1.5.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir (şekil 18). Katot, incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmışken anot nikel, tungsten gibi metallerden yapılmıştır.

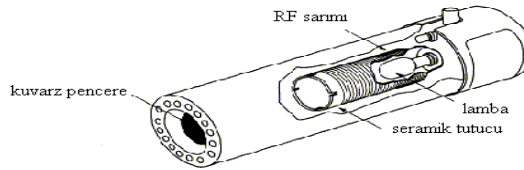


Şekil 18. Oyuk Katot Lambası

Elektrotlar arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA'lık bir akım oluşturularak inert gaz atomları iyonlaştırılır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar [42].

1.5.1.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları, birkaç torr basınçta Ar gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars veya cam tüpten meydana gelir. Tüp yüksek frekans altında yerleştirilir. Alan etkisiyle asal gazda boşalım sağlanır. Boşalımın oluştuğu elektronlar element atomlarıyla çarpışarak uyarma gerçekleşir. Bu tür lambaların emisyon şiddetlerinin yüksek ve Doppler genişlemesinin küçük olması ayrıca kararlı boşalım vermesi ve vakum UV bölgede kullanılabilmesi gibi bazı üstünlükleri vardır [43].



Şekil 19. Elektrotsuz boşalım lambası [44]

1.5.1.2. Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analit elementinin temel haldeki atom buharını oluşturmaktır.

Bu amaçla alev atomlaştırma, elektrotermal atomlaştırma, hidrür oluşturmali ve civa için soğuk buhar sistemi gibi yöntemler kullanılır.

1.5.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

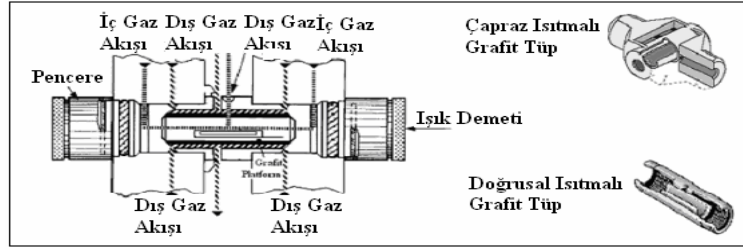
Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Tablo 1’de yaygın olarak kullanılan bazı yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile bu karışımların her biriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları verilmiştir. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomlar karakteristik dalga boylarındaki ışığı absorplayabilirler [45].

Tablo 1. Yanıcı-yakıcı gaz karışımları [44]

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

1.5.1.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılarda; grafit tüp iç yüzeyinde veya grafit platform yüzeyinde, elektriksel olarak ısıtılmak suretiyle, numunenin 10 – 20 µL’si önce kurutulur ve sonra kül edilir. Külleme aşamasından sonra yaklaşık 2000 – 3000 °C’ye yükselen sıcaklık ile numune atomlarına ayrışır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması sebebiyle duyarlıkta artış sağlar.



Şekil 20. Elektrotermal atomlaştırıcı (grafit tüpü) yapısı [15]

1.5.1.3. Monokromatör

Işın kaynaklarından tek dalga boylu ışınlar gelmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamında birden fazla dalga boyunda ışınlar meydana gelmektedir. Bu nedenle atomlaştırıcıdan sonra tayin elementi hattının diğer hatlardan ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla AAS cihazlarında monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağı içeren düzenekler kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde spektral hatların ayrılması sadece monokromatöre bağlı olmayıp ışın kaynağının emisyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,002 nm) ve tayin elementinin rezonans absorpsiyon hattı genişliğine (yaklaşık 0,005 nm) bağlıdır. Yapılan araştırmalardan spektrumu en karmaşık elementler için bile, 0,2 nm ayırıcılığa sahip monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi için yeterli olduğu görülmüştür [15].

1.5.1.4. Dedektörler

AAS de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Atomik absorpsiyonun incelendiği tüm spektral aralıkta yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Fotoçoğaltıcılarda çoğunlukla UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında CsSb, görünür bölge için de Se veya CdSe katot kullanılır.

Her bir element için bir lambanın gerekli olduğu AAS teknikleri çoğunlukla nicel analiz amacıyla kullanılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler ve su örnekleri gibi pek çok örnekteki eser element bileşimi AAS yoluyla tayin edilebilir. Tayinler kalibrasyon doğrusu veya standart ekleme yöntemlerinden biri ile yapılabilir [46].

1.5.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Karşılaşılan Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik metotlarda olduğu gibi analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre bir çok girişimle karşılaşılır. Bu girişimleri; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

1.5.2.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiğini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan çeşitli kimyasal işlemlerden ileri gelir [47]. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde her hangi bir metalin absorbanı, onun kimyasal yapısı ve yakın çevresinin (çözücü, alev, grafit fırın vs) kimyasal formu ile doğrudan ilgilidir. Kimyasal girişim, bir elementin nicel olarak serbest atom haline gelmesini engelleyen ya da ortamdan kolay olarak uzaklaşmasına neden olan herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanabilir. Bazı kimyasal girişim türleri şunlardır:

- Kararlı oksit yapılarının oluşması; eğer kullanılan alev bileşimi oksijence zenginse Fe_2O_3 veya Al_2O_3 gibi bazı kararlı oksitler oluşarak girişim yapabilirler. Bu durum N_2O gibi oksijence fakir bir alev bileşimi kullanılarak önlenir.
- Oksijenin yükseltgen etkisi; analitin yükseltgenme basamağının değişmesine yol açabilir. N_2O gibi oksijence fakir bir alev bileşimi kullanılarak önlenir.
- SO_4^{-2} ve PO_4^{-3} gibi bazı anyonlar metallerin uçucu olmayan tuzlarını oluştururlar. Bunu önlemek için;
 - Alev sıcaklığı biraz daha artırılarak bu tuzlar buharlaştırılır.
 - Bu anyonlar bir anyon değiştirici reçineden geçirilerek uzaklaştırılabilir.
 - Bu anyonlar çöktürülerek uzaklaştırılabilir.
 - EDTA gibi komplekstirici bir ligant eklenerek bu uçucu olmayan tuzların oluşması yerine daha uçucu komplekslerin oluşması sağlanabilir.
- İyonlaşma girişimi; iyonlaşmış tür ve iyonlaşmamış türün soğurumları birbirinden farklı olacağından alev ortamında iyonlaşma istenmeyen bir durumdur. Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılır. Ya da ortama kolay iyonlaşabilen potasyum ve sezyum gibi elementlerin bileşikleri eklenir. Bu maddeler aşırı elektron oluşturarak iyonlaşma dengesini sola kaydırır. Böylece iyonlaşma baskılanmış olur [29].

1.5.2.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiliye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, alev ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin alev ulaşmasını sağlar. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek matriks uyumu ile giderilebilir [42].

1.5.2.3. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alevde birçok element çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişiminin giderilmesi için örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [48,49].

1.5.2.4. Spektral Girişimler

Girişim yapan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgileri, analitin esas çizgisiyle örtüştüğünde veya monokromatörün ayıramayacağı kadar ona yakın olduğu zaman spektral girişim ortaya çıkar [47].

Önemli olabilecek bazı spektral girim türleri şunlardır:

- Bant genişlemesi etkileri; belli dalga boylarında ölçülen absorpsiyon azalmasına yol açarlar. Özellikle emisyon ölçümlerinde daha belirgin hale gelirler. En belirgin iki türü Doppler ve basınç (çarpışma) etkileridir.
- Atomlaşma ortamındaki emisyonlar; yabancı maddelerin ve analitin çevreye yaydığı ışınlar bu türdendir. Bu girişimi önlemek için FAAS cihazlarında alevden sonra dedektörden önce bir monokromotör kullanılır.
- Alevde bulunan katı partiküller ve büyük moleküllerin ışığı saçması; bu durum örneğin iyi süzülmediği, koloidal partiküller içerdiği durumlarda ortaya çıkabilir. Alev sıcaklığı biraz artırılarak veya kimyasal girişimler giderilerek bu etkinin önüne geçilebilir.
- Çalışılan dalga boylarında kullanılan gazların yaptığı absorpsiyon; bu etki genelde UV bölgede çalışılıyorsa ortaya çıkar. Asetilen gibi hidrokarbonlu gazlar bu bölgede soğurum yaparlar. Bunun önüne geçmek için bu bölgede hidrojen-oksijen gaz karışımı kullanılabilir.
- Ölçüm dalga boylarında çakışmalar; bu girişim türü analiz yapılan dalga boylarında başka türlerinde absorpsiyon veya emisyon yapması ile ortaya çıkar. Bu durum, eğer katot uygun olmayan bir element bileşiminden yapılmışsa, çok elementli bir lamba kullanılırsa veya çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa, incelenen element ile beraber başka bir elementin rezonans hattının da dedektöre ulaştığı durumlarda ortaya çıkabilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin rezonans hattı ile çakışmasıdır. Bu girişim türünün sık karşılaşılan az sayıdaki örnekleri Tablo 2’de verilmiştir.

Spektral girişimleri engellemek için, ya girişim yapan iyonlar analit ortamından ayırma teknikleri kullanılarak uzaklaştırılır ya da absorpsiyon ölçümleri alternatif dalga boylarında gerçekleştirilir.

Tablo 2. Ölçüm dalga boyu çakışan elementler [50]

Analit	Analit Dalga Boyu	Girişimci	Girişim Dalga Boyu
Cu	217.894	Sb	217.919
Cu	324.754	Fe	324.728
Cu	327.396	Fe	327.445
Pb	216.990	Sb	217.023
Cd	228.802	As	228.812
Mn	403.307	Ga	403.298
Mn	297.482	Fe	297.470

1.5.2.5. Zemin Girişimleri

AAS ile yapılan bir analizde ortamda bulunan radikal, molekül veya iyonların absorpsiyon yapması sonucu meydana gelen girişim türüdür. Zemin girişiminin önüne geçmek için zemin düzeltme teknikleri kullanılır. Zemin düzeltme tekniklerinde zeminden kaynaklanan ve analiti içine alan toplam absorbans değerinden zemin kaynaklı absorbans değeri çıkarılarak giderilir. Sürekli ışın kaynağı yöntemi, çift hat yöntemi, Zeaman yöntemi ve Smith Hieftje yöntemi başlıca zemin düzeltme teknikleridir.

1.5.2.5.1. Sürekli Işın Kaynağı ile Zemin Düzeltme Yöntemi

AAS' de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanı, oyuk katot lamba ile birlikte bir referans ışığın kullanıldığı yöntemdir. Bu amaçla sürekli ışık kaynağı olan döteryum lambası (D2) kullanılır. D2 ve oyuk katot lambasından yayılan ışın bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ardı ardına ulaştırılır. Oyuk katot lambasından yayılan ışık analit atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanırken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbans bulunur.

1.5.2.5.2. Çift Çizgi Zemin Düzeltme Yöntemi

Çift çizgi yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesine dayanır. Birinci ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. İkinci ölçüm ise bu çizgiye çok yakın olan

bir hatta yapılır. Analitin rezonans çizgisinde yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorptans, bir çizgide yapılır. Analitin rezonans çizgisinde yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorptans, analit atomlarının absorptansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorptanslarının toplamına eşittir. İkinci çizgide ölçülen absorptans, zemin girişimine neden olan türlerin neden olduğu absorptanstır. İki absorptans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorptansı verir.

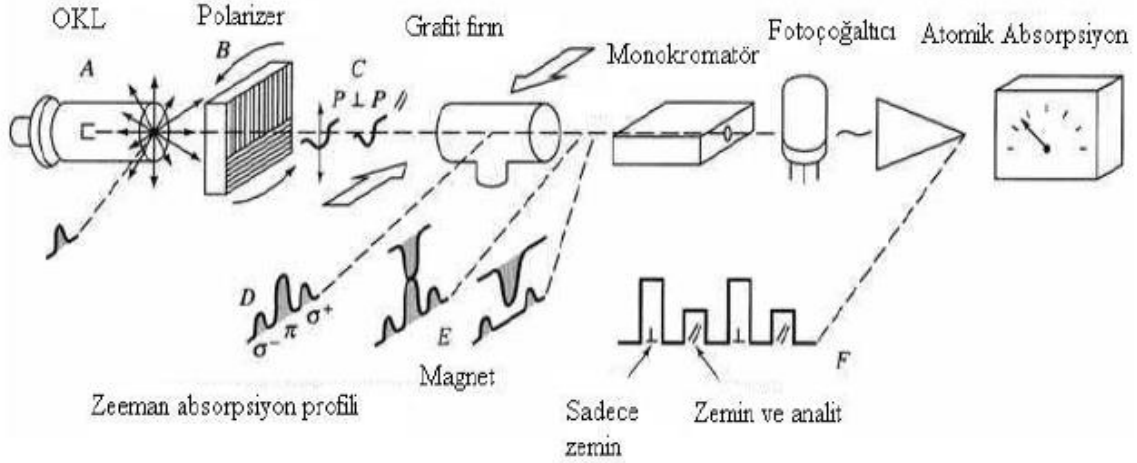
$$\Delta A = A_T - A_{\text{zemin}} \quad (7)$$

1.5.2.5.3. Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi

Tek bir ışık kaynağı kullanılır. İlk olarak normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır ve analit ile zemine ait absorptans ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorptans ölçülür. Oyuk katot lambası belirli frekansta normal ve yüksek akım şiddetinde çalıştırılırsa, önce analit ve zemin absorptansları toplamı, sonra da sadece zemin absorptansı ölçülmüş olur. İkisi arasındaki fark düzeltilmiş analit absorptansını verir.

1.5.2.5.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi

Manyetik alan uygulandığında spektral hatlar üçe ayrılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir. Manyetik alanın etkisiyle hatlar π , σ^+ ve σ^- bileşenlerine ayrılır. Bu ayrılımda, merkez π bileşeni manyetik alana paralel düzlemde orijinal dalga boyunda, bileşenleri σ^+ ve σ^- ise dik düzlemde merkez iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanır. Işık kaynağının emisyonu, manyetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Işık kaynağının yaydığı π ve σ bileşenleri dedektöre ulaşmadan önce dönen bir polarizörden geçerek birbirine dik olan iki bileşenlerine dönüştürülür. Bu bileşenler atomlaştırıcıdan geçerken π bileşeni analitin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşenleri ise sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorptansların farkı ölçülerek analite ait absorptans değeri hesaplanır [51].



Şekil 21. Zeeman etkisine dayanan zemin düzelimli bir elektrotermal atomik absorpsiyon cihazının şeması [52]

1.5.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Tayin Yöntemleri

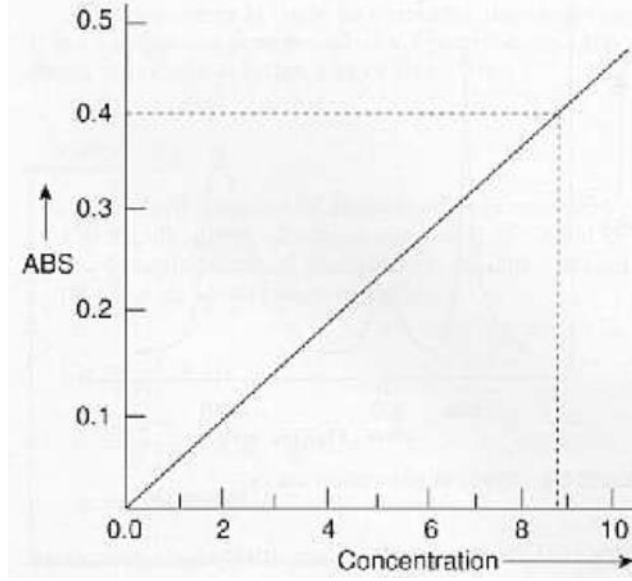
AAS ile nicel analiz, Lambert-Beer yasasına dayanır. Yani atomik ortama gelen ışın şiddetinin (I_0) atomik ortamdan çıkan ışın şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A), ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS' de nicel analiz yapılırken;

1. Kalibrasyon (Çalışma) Grafiklerinden,
2. Standart Ekleme Yönteminden faydalanılır [42].

1.5.3.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

Analit derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti cihaza verilerek sinyal ölçülür. Analit derişimine karşı sinyal grafiğe geçirilir. Kalibrasyon grafiğinin başarısı standart çözeltilerin ortamının analit çözeltilerinin ortamına benzemesine bağlıdır. Ortam hatasını gidermek için ya da azaltmak için girişim yapan maddenin veya analitin ortamdan ayrılması gerekir.

Kalibrasyon eğrisi, standart çözeltilerin cihaz okumalarının (absorbans değerlerinin), konsantrasyonlarına karşı koordinat düzlemine aktarılıp kesişme noktalarının birleştirilmesiyle elde edilen grafikdir. Absorbansa (A) karşı konsantrasyonlar (C), milimetrik kağıt ya da bilgisayar yardımı ile grafiğe aktarılıp kalibrasyon eğrisi elde edilir.

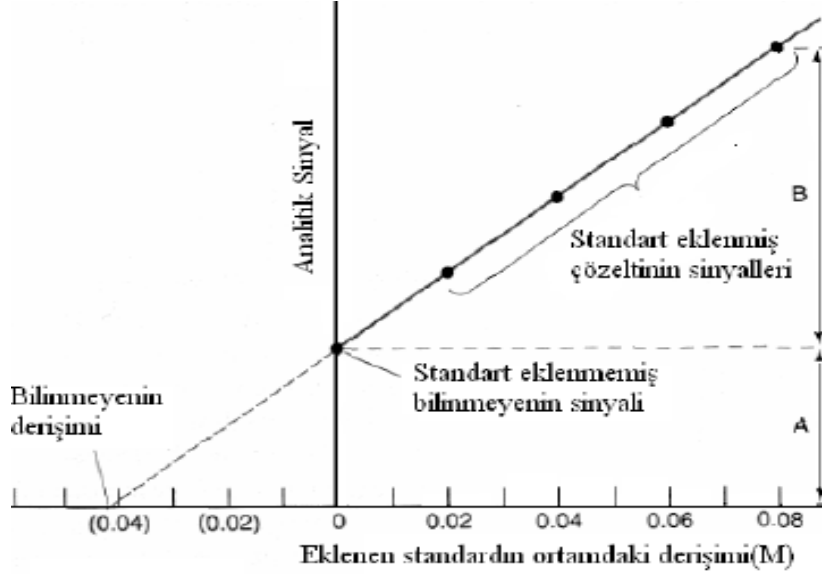


Şekil 22. Kalibrasyon grafiği

1.5.3.2. Standart Ekleme Yöntemi

Enstrumental yöntemlerin pek çoğunda hazırlanan standart çözeltiler ile numune çözeltisinin karşılaştırılması yapılır. Kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde numunedeki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analitin hassasiyetinin değişmesi halinde numunedeki ve standartlardaki analit absorbanslarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur. Bu nedenle standartların numune ile aynı matrikste hazırlanması ve analitlerin aynı bileşimde olması istenir. Ancak bu her zaman mümkün ve pratik değildir. Genellikle örneğin bileşimi tam olarak bilinmez. Bilinse bile matriks ile aynı bileşimdeki standartları hazırlamak için kullanılacak ve analiti eser olarak dahi içermeyen çok saf reaktiflerin elde edilmesi mümkün olmaz veya bu çok masraflı olacaktır. Bu nedenle, tayin edilen elementin birlikte bulunduğu yabancı maddelerden gelen etkilerin niteliği bilinmediğinde analitin numune matriksindeki standardını hazırlamak için standart ekleme yöntemi uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra balon jodelere eşit hacimlerde alınır. Birinci kısım balon jojenin hacmine seyreltilip absorbansı ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda (farklı konsantrasyonlarda eşit hacimde veya eşit konsantrasyonda farklı hacimlerde) standart analit çözeltisi ilave edilir ve balon joje hacmine tamamlanarak absorbanslar ölçülür. İlave edilen standart konsantrasyonları x ekseninde, absorbans değerleri y ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte

(Şekil 23) elde edilen doğrunun, konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbands eksenine olan uzaklığı numune içindeki analit konsantrasyonunu verir [53,54].



Şekil 23. Standart ekleme yöntemi

1.5.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.5.4.1. Duyarlık

Standart çözeltiler için okunan absorbands değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık analitin % 1' lik absorpsiyonuna ya da 0.0044 absorbands değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanır.

Uygulamada duyarlılık bir metodun güvenilir olarak ölçülebileceği en küçük konsantrasyondur. Duyarlılık gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı ile verilebilir. Gözlenebilme sınırı (GS) kör değer standard sapmasının 3 katı olup bu civardaki değerler güvenilir değildir. Tayin sınırı (TS) ise kalibrasyon grafiğinin güvenilir olarak elde edilen en küçük konsantrasyon değeridir ve metottan metoda, bileşenden bileşene değişmekle birlikte gözlenebilme sınırından 5-10 hatta bazen 20 katı yüksek olabilir.

1.5.4.2. Doğruluk

Analitik yöntemin doğruluğu, yöntem ile elde edilen deneme sonuçlarının gerçek değere yakınlığıdır. Bir analitik yöntemin doğruluğu yöntem ve gerçek değer tarafından toplanan test sonuçlarına dayanır. Doğruluk için gerçek değer bir çok farklı yoldan elde edilebilir. Bu yollardan biri; yöntemin sonuçlarını, yerleşik yöntemlerden birinin sonuçlarıyla karşılaştırmaktır. İkincisi ise; doğruluğun bilinen konsantrasyonlara sahip bir örneğin analiziyle kontrol edilmesidir. Doğruluk, analitin matriksten ayrılmasından ve analitik cihaza verilmesinden sonra elde edilecek cevap ile saf bir çözücü içinde çözünmeyen referans materyalin cevabının karşılaştırılmasına bağlıdır. Çünkü bu doğruluk örneğin hazırlanışının etkisini ölçer. Elde edilen değer mümkün olduğunca doğruya yakın olmalıdır. Doğruluk konsantrasyon başına kör hariç en az beş tayin ile belirlenir. Kabul edilebilir kriter, doğruluk için nominal değerden \pm % 15 den fazla sapmanın olmamasıdır.

Doğruluk mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

$$\text{Mutlak hata} = E = x_i - x_t \quad (8)$$

$$\text{Bağıl hata} = E_r = \frac{x_i - x_t}{x_i} \times \%100 \quad (9)$$

1.5.4.3. Kesinlik

Bir analizde (ölçmede) elde edilen sonuçların birbirine yakınlığına veya ortalama değerle herhangi bir değer arasındaki farka kesinlik denir. Kesinlik bir metoda, (bir cihaza) has özelliktir. Kesinliği yüksek olan sonuçların doğruluk dereceleri de genellikle yüksektir. Yapılan bir analizin kesinliğinin verilmesi gerekir. Aksi halde analiz, kantitatif bir anlam taşımaz. Kantitatif anlam taşımayan bir analizin de bilimsel bir değeri yoktur.

1.5.4.4. Gözlenebilme Sınırı

Belli bir güven seviyesinde rapor edilebilir en küçük derişime gözlenebilme sınırı (GS) denir. %95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanan gözlenebilme sınırı, aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$C_L = \frac{\partial C}{\partial A} \cdot k \cdot \sigma \quad (10)$$

Burada;

$(\partial C / \partial A)$: Yöntemin duyarlılığının tersi

σ : Tanık deney ölçümlerinden elde edilen absorbands değerinin mutlak standart sapması,

k : Bir katsayıdır (Genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak %95 veya %97,7 güvenle sırasıyla 2 veya 3 olarak alınır.)

Derişim elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı doğal olarak duyarlılığa bağlıdır.

1.5.4.5. Tayin Sınırı

Tayin sınırı (TS) , bir maddenin belirli bir güven seviyesinde tayin edilebildiği en düşük derişime denir. Normal olarak gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan gerçek tayinler bu sınır civarında yapılamaz. Tayinin yapılabilmesi için GS' nin 5 veya 10 katı alınır, bu değere de tayin sınırı denir.

1.5.4.6. Doğrusal (Dinamik) Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa doğrusal (dinamik) aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve duyarlık (eğim) azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile eğriselliğin başladığı nokta arası olarak kabul edilir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Çalışılan bu yöntemde, metal tayinleri için Perkin Elmer A Analist model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Elementlerin analizinde yanıcı ve yakıcı gaz olarak hava-asetilen kullanılmış ve zemin girişimi döteryum lamba ile giderilmiştir. Tayin edilen her bir elementin absorpsiyon yaptıkları dalga boyları şöyledir: Cd; 228,80 nm, Cu; 324,75 nm, Co; 240,73 nm, Ni; 232,0 nm' dir.

Deneyler sırasında çözelti pH' ları Hanna pH-211 marka cam elektrotlu pH metre ile ayarlandı, katı numunelerin çözünürleştirilmesinde maksimum basıncı 1450 psi ve maksimum sıcaklığı 300 °C olan Milestone Ethos D marka kapalı mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanılmıştır. Deneyler boyunca kullanılan destile/deiyonize suyun elde edilmesinde ise Sartorius Milli-Q System (arium®611UV) kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalar süresince kullanılan aseton, HNO₃, NaOH, etil alkol, dimetilsülfoksit (DMSO), Pd(NO₃)₂, NaCl, CaCl₂, Mg(NO₃)₂, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄, KI, NaF, NaCH₃COO, NH₄NO₃, V₂O₅, K₂Cr₂O₇, Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Mn(CO₃)₂, Al(NO₃)₃, glisin, KHC₈H₄O₄, KH₂PO₄ ve Na₂HPO₄ gibi reaktiflerin hepsi analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt/Germany) ve Fluka (Buch/Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. CRM-SA-C Sandy Soil C (kumlu toprak) sertifikalı referans materyali High Purity Standart Inc. firmasından temin edilmiştir.

2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

2.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Değişik pH aralıklarında tampon çözeltileri hazırlamak için Sorenson Tampon Hazırlama Sistemi'nden yararlanılmıştır. İstenilen pH değerlerinde tampon çözeltileri hazırlamak için gerekli olan çözeltiler ve bu çözeltilerin hacim olarak karışım oranları aşağıda verildiği gibidir:

Çözelti A: 0,1 M HCl çözeltisi (4,05 mL derişik HCl çözeltisi alınarak son hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti B: 0,1 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (3,75 g glisin ve 2,92 g NaCl bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti C: 0,2 M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (20,40 g potasyum hidrojenftalat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti E: 0,1 M NaOH çözeltisi (0,20 g sodyum hidroksit bir miktar saf suda çözülerek çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

Çözelti F: 0,067 M KH_2PO_4 (4,54 g potasyum hidrojen fosfat bir miktar saf suda çözülerek son hacmi 500 mL 'ye tamamlanmıştır.)

Çözelti G: 0,067 M Na_2HPO_4 (5,93 g sodyum hidrojen fosfat bir miktar saf suda çözülerek son çözelti hacmi 500 mL' ye tamamlanmıştır.)

pH 2,0 tamponu hazırlamak için; 51,9 mL B çözeltisi çözelti A ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 3,0 tamponu hazırlamak için; 82,1 mL B çözeltisi çözelti A ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 4,0 tamponu hazırlamak için; 0,80 mL çözelti E üzerine 50 mL çözelti C ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 5,0 tamponu hazırlamak için; 47,70 mL çözelti E üzerine 50 mL çözelti C ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 6,0 tamponu hazırlamak için; 90,90 mL çözelti E üzerine 50 mL çözelti C ilave edilip son hacim saf suyla 200 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 7,0 tamponu hazırlamak için; 61,2 mL G çözeltisi çözelti F ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 8,0 tamponu hazırlamak için; 96,8 mL G çözeltisi çözelti F ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

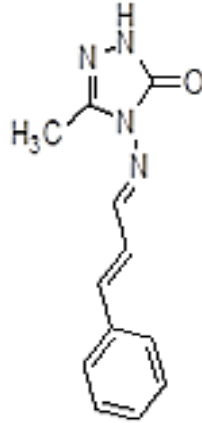
pH 10,0 tamponu hazırlamak için; 38,5 mL E çözeltisi çözelti B ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

2.3.2. Ligant Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan ligantlar 100 mL % 0,2 (a/v)' lik hazırlanmıştır. Buna göre; L1 hazırlamak için 0,2 g L1 tartılıp 20 mL DMSO ve 80 mL etil alkol (1:4) karışımında çözüldü.

L1: 5-metil-4-{{3-fenilprop-2-en-1-ilidin}amino}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on

L1 Molekül Yapısı:

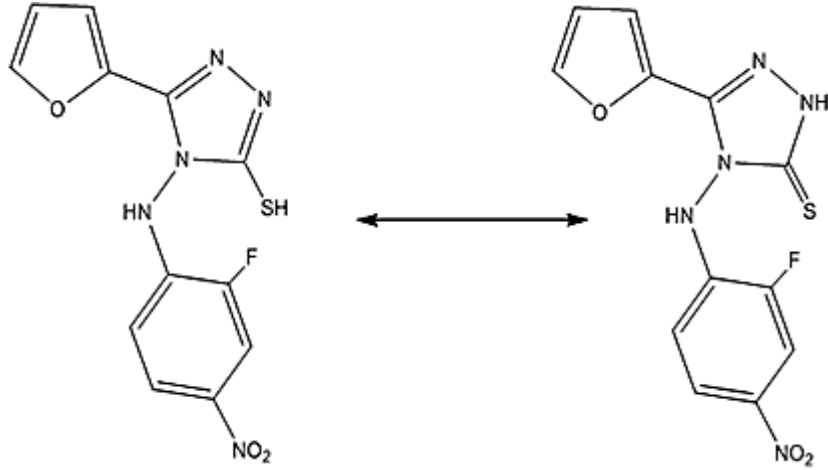


Şekil 24. L1 Molekül yapısı

L2 hazırlamak için 0,2 g L2 tartılıp 20 mL DMSO ve 80 mL etil alkol (1:4) karışımında çözüldü.

L2: 4-((2-fluoro-4-nitrophenyl)amino)-5-(furan-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol

L2 Molekül Yapısı:



Şekil 25. L2 Molekül yapısı

L1 ve L2 ligantları Bölümümüz Araştırma Laboratuvarında Yard. Doç. Dr. Serpil Demirci tarafından sentezlenmiştir.

2.3.3. Metal Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışılacak elementlerin % 0,5 (v/v)' lik HNO_3 'te hazırlanmış olan 1000 mg L^{-1} konsantrasyondaki stok çözeltileri amaca göre seyreltilerek günlük olarak hazırlanmıştır.

2.4. Geliştirilen Yöntemler

Bu çalışmada L1 ve L2 ligantlarının BNE yöntemiyle Cd(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabileceği araştırılmıştır. Bu amaçla, metal iyonlarının FAAS' deki doğrusal aralıklarına göre çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış (Çözelti I : Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Pd(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II) ve Çözelti II : Au(II), Pd(III), Cr(VI), Mn(II)) ve BNE yöntemi hazırlanan bu metal çözeltileriyle denenmiştir. Bulunan sonuçlara göre; L1 ligantının pH 8,0' de Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) için L2 ligantının pH 7,5' de Cd(II) için seçici olduğu ve bu iyonların zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Bu sonuçlar göz önüne alınarak her iki ligant da BNE yöntemiyle gerçek numune matrisine eser element tayini öncesi, optimum çalışma şartlarının belirlenmesi için model çözeltilere uygulanmıştır.

L1 ile BNE yöntemiyle Cd(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 2,5 µg Cd(II), 7,5 µg Cu(II), 12,5 µg Ni(II) ve 3,75 µg Co(II) içeren 50 mL' lik sulu çözeltisi üzerine 0,5 mg (0,25 mL % (a/v)) L1, 0,4 mL Triton X-114 (%4'lük % (a/v)), 1'er mL pH 8 tamponu ilave edilmiştir. Çözelti pH 8' e ayarlandıktan sonra 65 °C' lik sıcak su banyosunda misel oluşumu gerçekleştirilmiş, soğutulmuş ve 2500 rpm' de 15 dk santrifüjlenmiştir. Son olarak altta kalan misel faz son hacim olarak HNO₃/EtOH (3,47mL/500mL (v/v)) ile 2 mL' ye tamamlanarak Cd(II), Cu(II), Co(II) ve Ni(II) konsantrasyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

L2 ile BNE yöntemiyle Cd(II)' nin seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 2,5 µg Cd(II) içeren 30 mL' lik sulu çözeltisi üzerine 0,5 mg (0,25 mL % (a/v)) L1, 0,2 mL Triton X-114 (%4'lük % (a/v)), 1'er mL pH 7,5 tamponu ilave edilmiştir. Çözelti pH 7,5' e ayarlandıktan sonra 65 °C' lik sıcak su banyosunda misel oluşumu gerçekleştirilmiş, soğutulmuş ve 2000 rpm' de 15 dk santrifüjlenmiştir. Son olarak altta kalan misel faz son hacim olarak HNO₃/EtOH (3,47mL/500mL (v/v)) ile 2 mL' ye tamamlanarak Cd(II) konsantrasyonu FAAS ile tayin edilmiştir.

2.5. Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler

Geliştirilen bu yöntemlerde kullanılan su numuneleri, Değirmendere kıyısından (Maçka) dere suyu, Trabzon /KTÜ Sahil Tesisleri önünden deniz suyu alınmıştır. Katı numunelerden, türk kahvesi, pirinç, arpa şehriye, çay, tütün, makarna marketten temin edilmiştir.

2.6. Çevresel Numunelerin Analizi

Bu çalışmada geliştirilen BNE yöntemleri çeşitli çevresel katı gıda ve su numunelerine uygulanmıştır. Kullanılan katı numunelerin parçalanma işlemi Milestone Ethods D mikro dalga çözünürleştirme sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Katı numune olarak; türk kahvesi, pirinç, çay, tütün, arpa şehriye, makarna; sertifikalı referans materyalleri olarak da CRM-SA-C Sandy Soil C kullanılmıştır. Katı numuneler hassas terazide 0,7500'şer g, referans materyaller 0,2500'şer g tartılmış ve teflon kaplara konulmuştur. Referans materyal için çözünürleştirici reaktif olarak 4,5 mL HCL, 1,5 mL HNO₃, 1,0 mL

HF ve 2,0 mL H₂O₂, diğer katı numuneler için 6,0 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ kullanılmıştır. Hazırlanan numunelere Tablo 3’ de verilen programa göre kapalı sistem mikrodalga çözümlerleştirme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen çözeltiler çekir ocakta kuruluğa yakın olacak şekilde buharlaştırıldıktan sonra her birine geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

Tablo 3. Katı numunelerin mikrodalga çözümlerleştirme sistemiyle çözümlerleştirilmesi için uygulanan program

Basamak	Zaman(dk)	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 dk				

Çözümlerleştirilen örnekler Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemiyle zenginleştirildikten sonra kısım 1.5.3’ de belirtildiği şekilde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) yöntemiyle ilgili ağır metallerin konsantrasyonları belirlenmiştir.

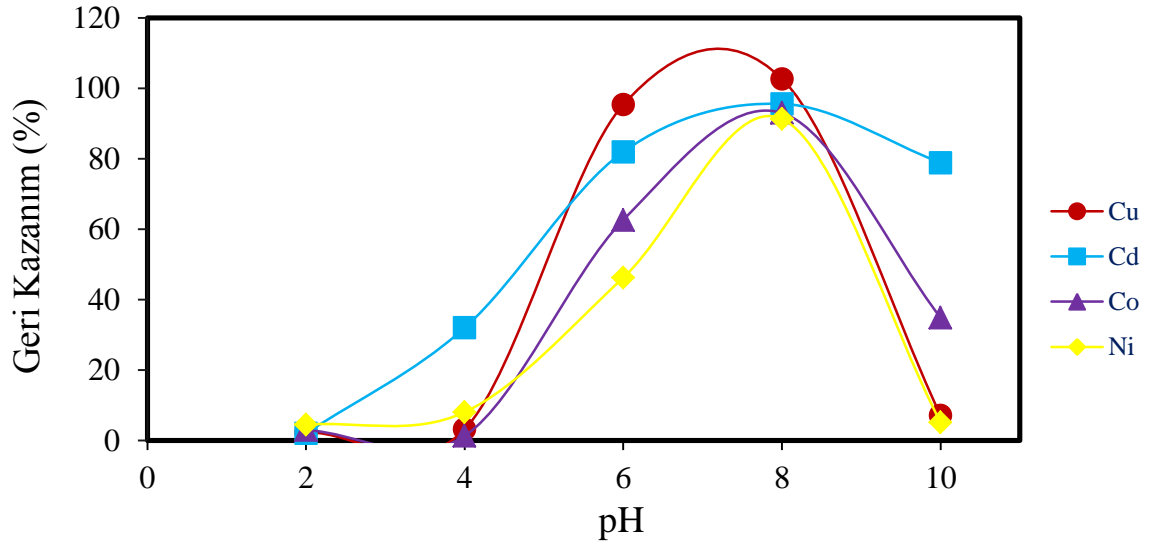
3. BULGULAR

3.1. Geri Kazanım Üzerine Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonu

Geliştirilen BNE yöntemiyle analit iyonlarının geri kazanım üzerine etkilerinin incelendiği parametreler; pH, ligant miktarı, bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi ve numune hacmidir. Bunlara ek olarak gerçek numunelerde bulunma ihtimali olan yabancı iyonların olası etkilerine yönelik yöntemin analitik performansı belirlenmiştir. Yöntemlerin doğruluğunu test etmek amacıyla sertifikalı referans materyaller kullanılmış ve ayrıca katı ve su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır.

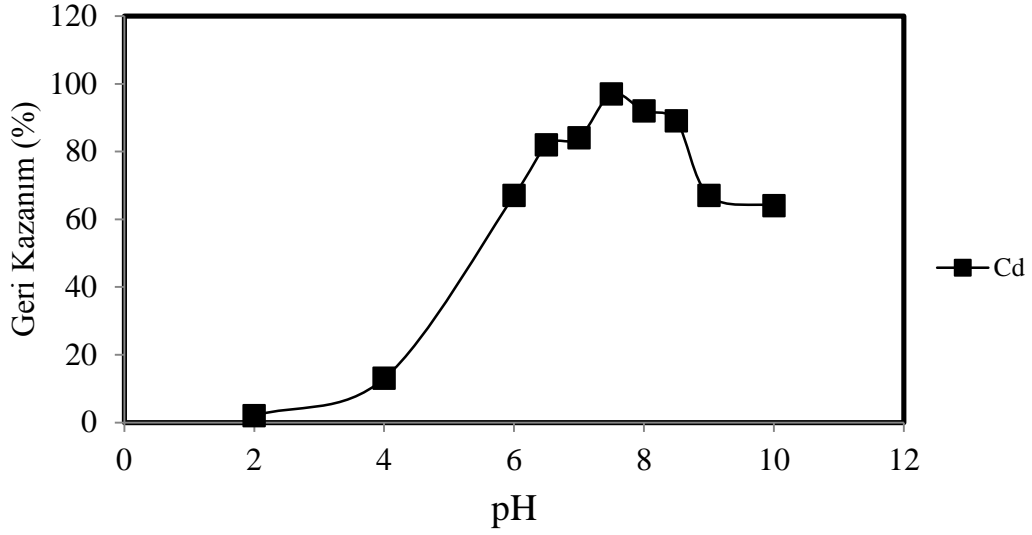
3.1.1. Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimini belirlemek için pH 2-10 aralığında analizi yapılmıştır. BNE ile L1 için Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II), L2 için Cd(II)'nin geri kazanım verimi araştırılmıştır. Elde edilen verilerden, geliştirilen yöntem için pH'a karşılık % geri kazanım grafiği Şekil 26 ve Şekil 27'deki gibi çizilmiştir.



Şekil 26. BNE ile L1 için Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin geri kazanım üzerine pH

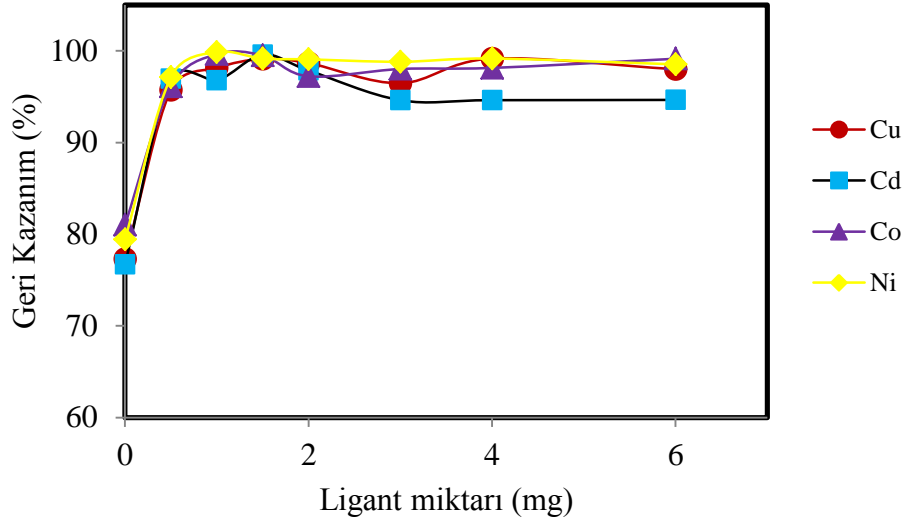
etkisi (Numune Hacmi: 50, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH: 8,0)



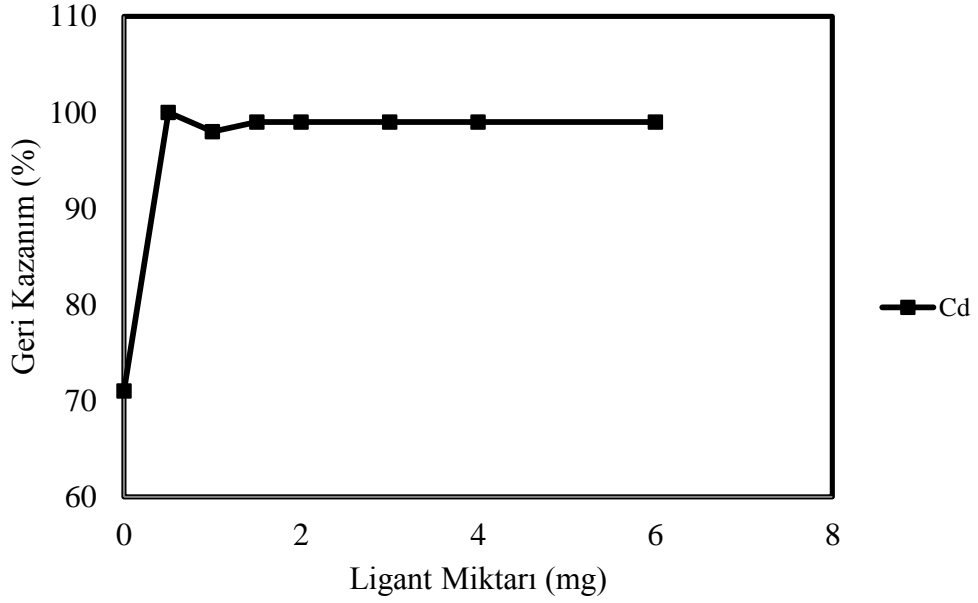
Şekil 27. BNE ile L2 için Cd(II)'nin geri kazanım üzerine pH etkisi (Numune Hacmi: 30, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:7,5)

3.1.2. Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarı Etkisi

Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi ve Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine L2 miktarlarının etkisi, 0-0,6 mg (0-0,3 mL % 0,2(a/v)) aralığında ayrı ayrı incelenmiştir.



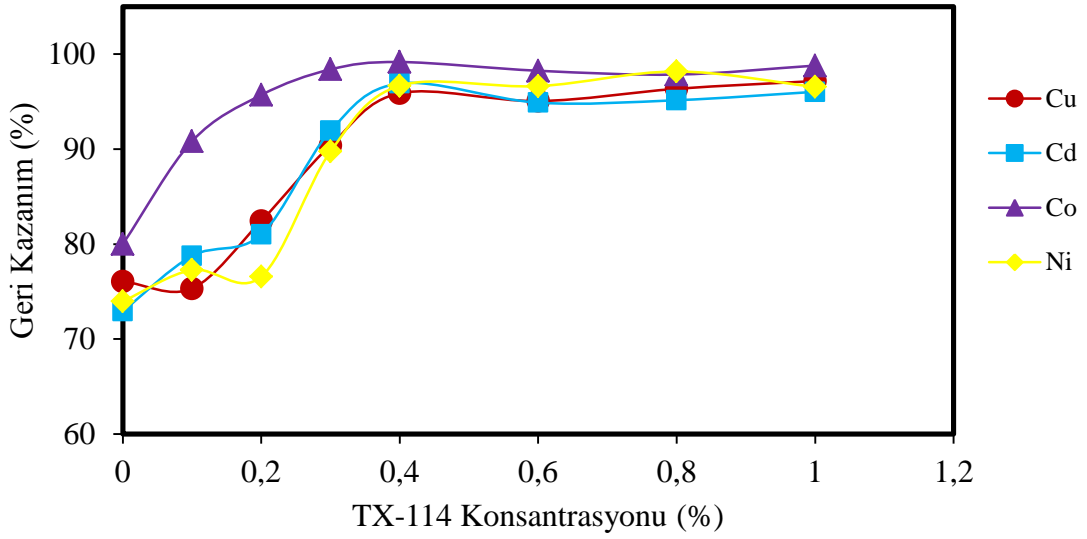
Şekil 28. Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi (Numune Hacmi: 50, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:8,0)



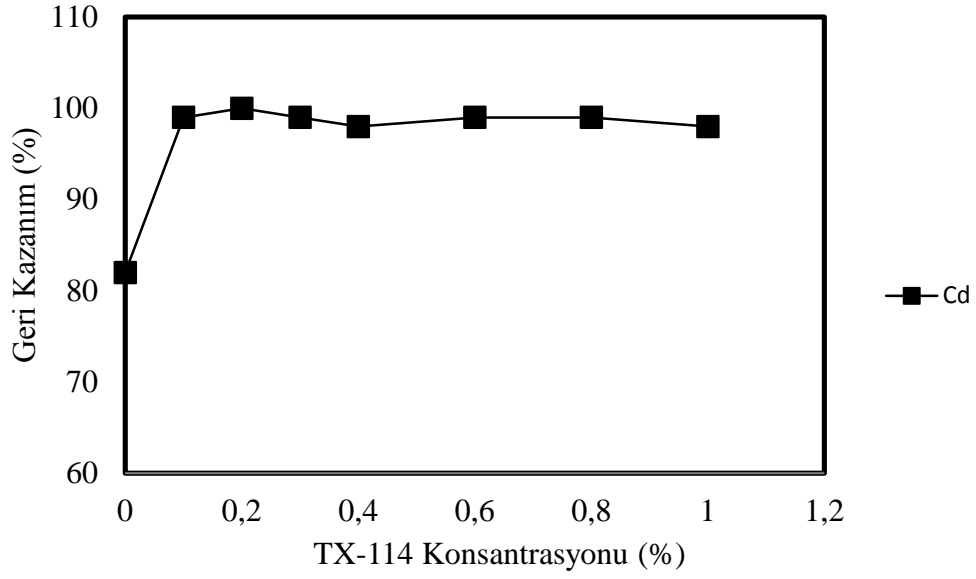
Şekil 29. Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine L2 miktarının etkisi (Numune Hacmi: 30, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:7,5)

3.1.3. Geri Kazanım Üzerine Yüzey Aktif Madde Miktarı Etkisi

Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ile L1 ve Cd(II) ile L2 çalışmasında analit iyonlarının geri kazanımı üzerine yüzey aktif madde (Triton X-114) miktarının etkisi 0-1 ml (% 0,4 (a/v)) aralığında incelenmiş ve elde edilen verilerden, geliştirilen yöntem için ligant miktarına karşı % geri kazanım grafiği çizilmiştir (Şekil 30, Şekil 31).



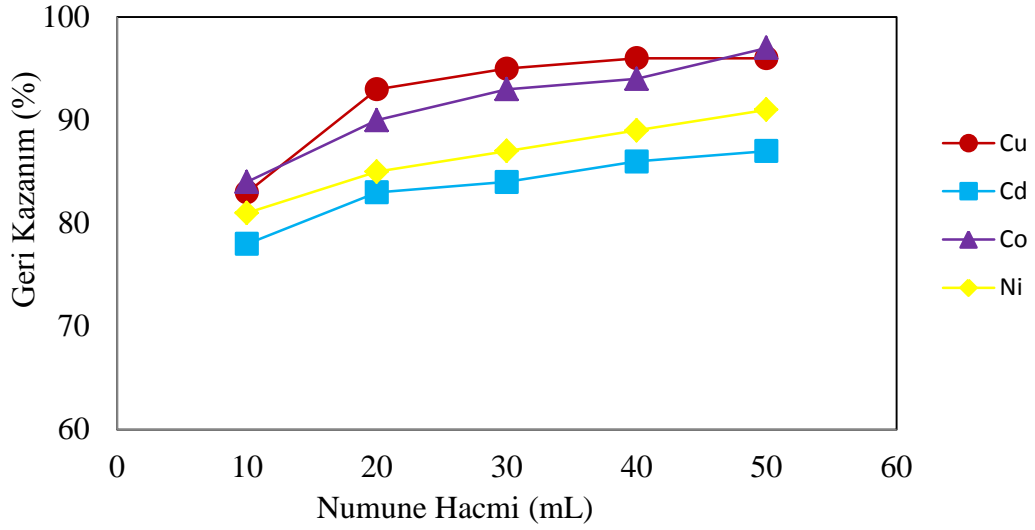
Şekil 30. Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ile L1 çalışmasında analit iyonlarının geri kazanımı üzerine yüzey aktif madde (Triton X-114) miktarının etkisi (Numune Hacmi: 50, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), yüzey aktif madde miktarı: 0,4 mL, santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:8)



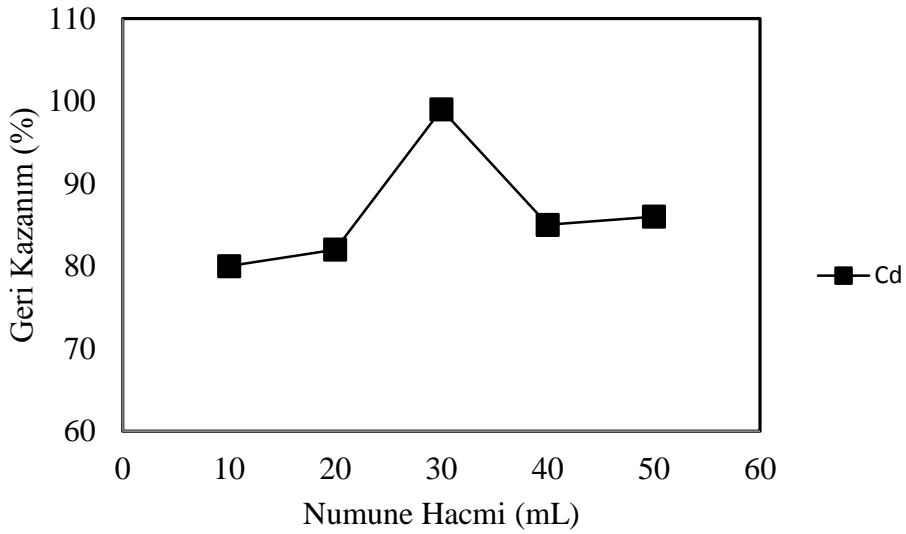
Şekil 31. Cd(II) ile L2 çalışmasında analit iyonlarının geri kazanımı üzerine yüzey aktif madde (Triton X-114) miktarının etkisi (Numune Hacmi: 30, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), yüzey aktif madde miktarı: 0,2 mL, santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:7,5)

3.1.4. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacminin Etkisi

Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ile L1 ve Cd(II) ile L2 çalışmasında analit iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacmi etkisi 10-50 (mL) aralığında incelenmiş ve elde edilen verilerden, geliştirilen yöntem için numune hacmi miktarına karşı % geri kazanım grafiği çizilmiştir (Şekil 32, Şekil 33).



Şekil 32. Cd(II), Ni(II), Cu(II) ve Co(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacmi etkisi (L1) (Numune Hacmi: 50, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:8,0)

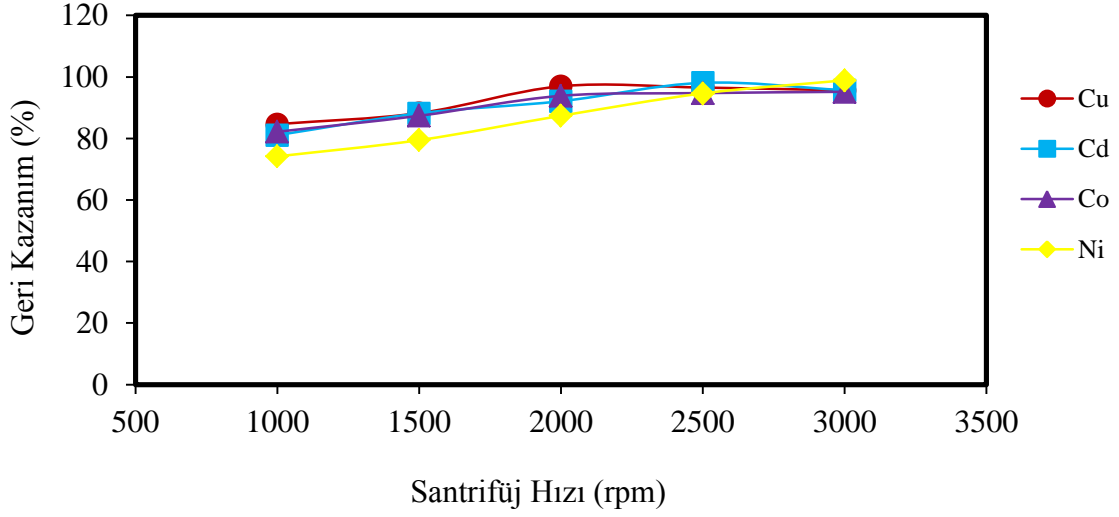


Şekil 33. Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine numune hacmi etkisi (L2) (Numune Hacmi: 30, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH: 7,5)

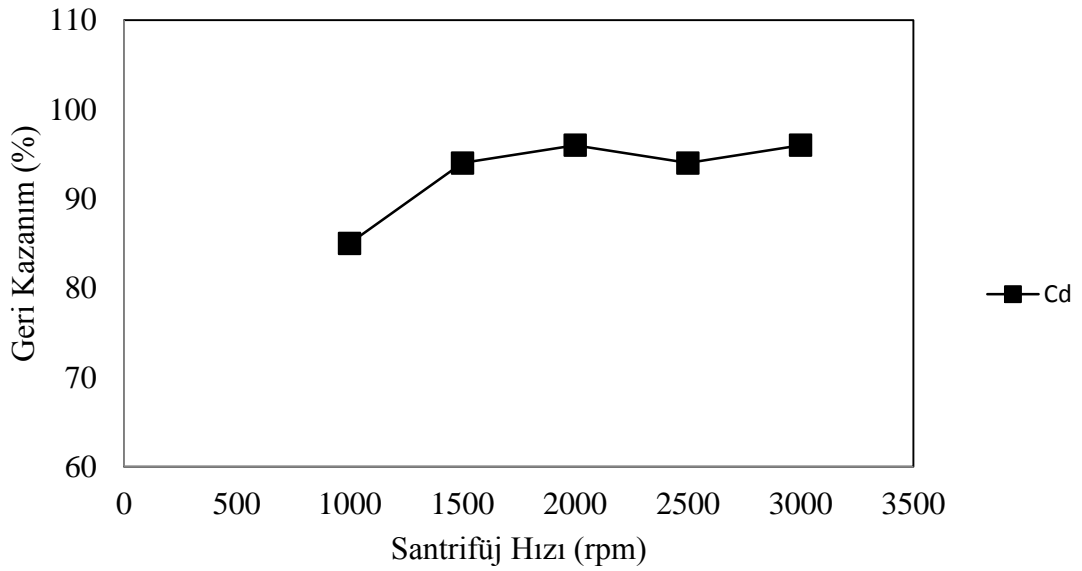
3.1.5. Geri Kazanım Üzerine Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi

L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin ve L2 ile Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi 1000-3000 rpm aralığında incelenmiş ve elde edilen verilerden,

geliştirilen yöntem için santrifüj hızına karşı % geri kazanım grafiği çizilmiştir (Şekil 34, Şekil 35).

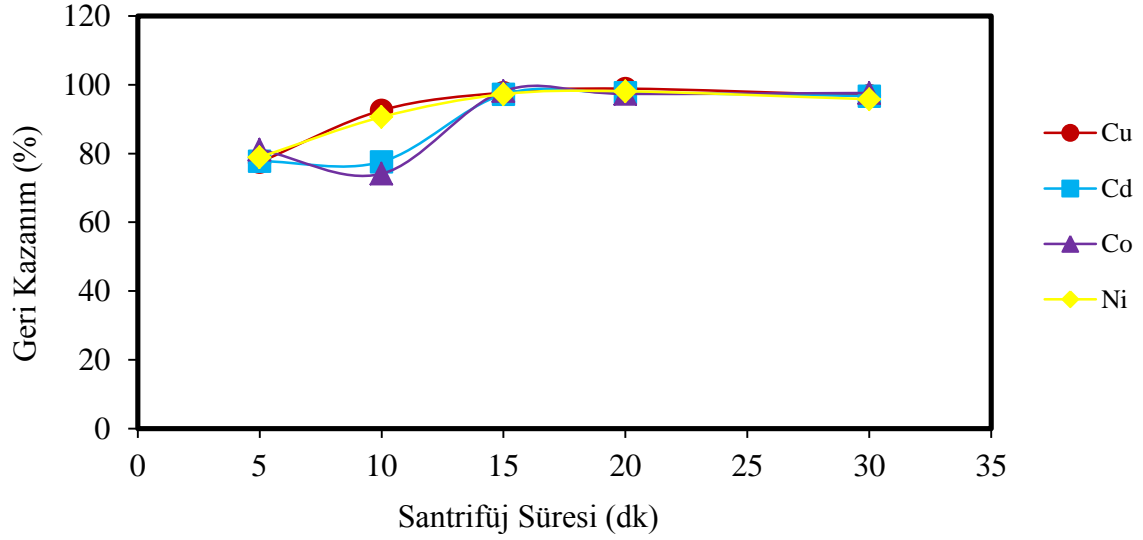


Şekil 34. L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi (Numune Hacmi: 50, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH: 8,0)

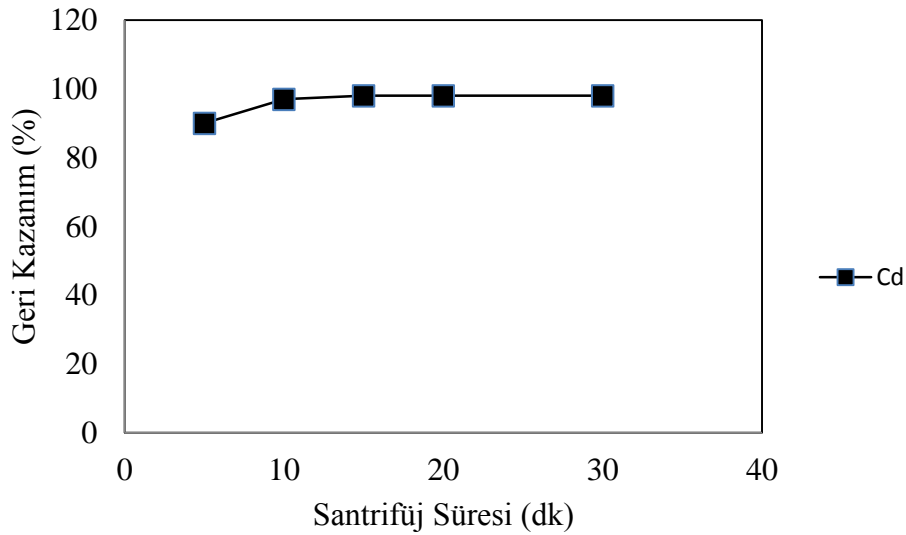


Şekil 35. L2 ile Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine santrifüj hızı etkisi (Numune Hacmi: 30, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH: 7,5)

L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)' nin ve L2 ile Cd(II)' nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi 5-30 dk aralığında incelenmiş ve elde edilen verilerden geliştirilen yöntem santrifüj süresine karşı geri kazanım grafiği çizilmiştir (Şekil 36-37).



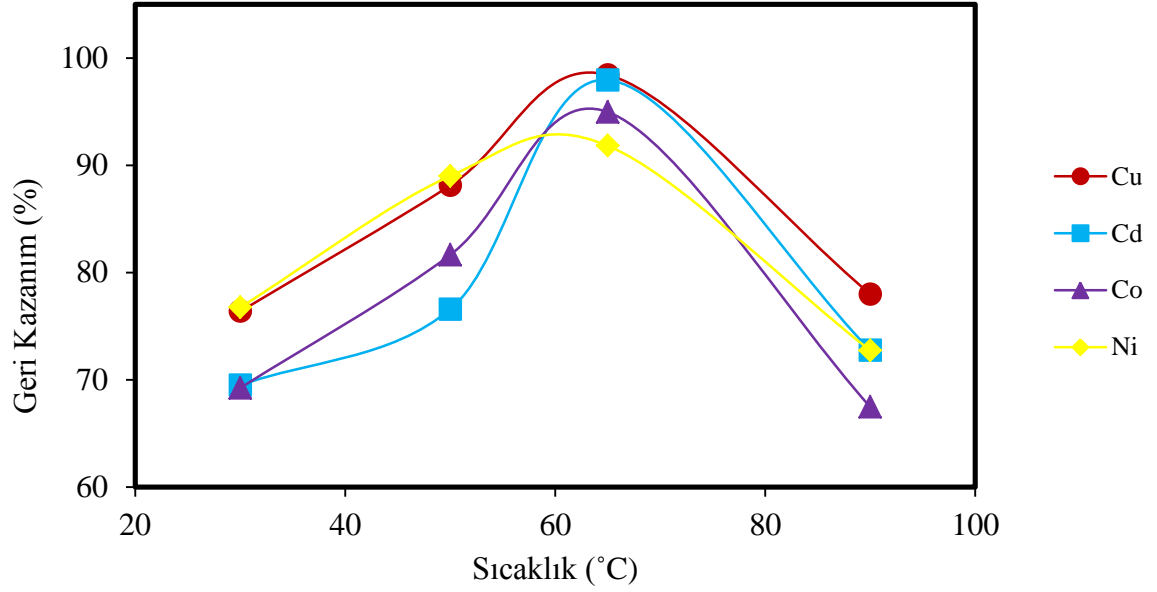
Şekil 36. L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)' nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi (Numune Hacmi: 50, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:8,0)



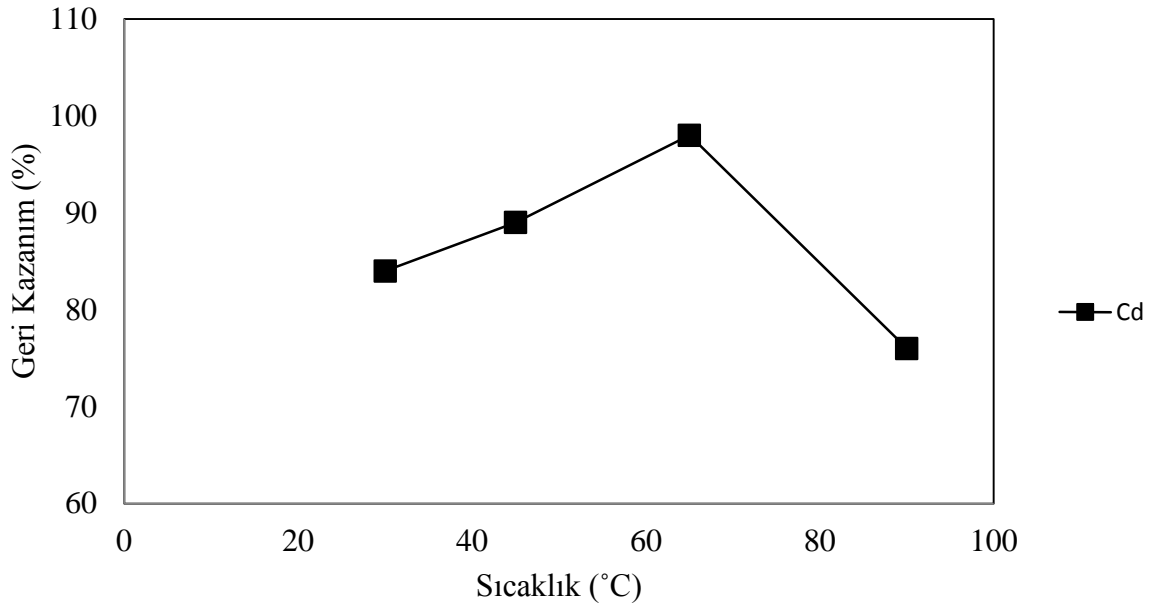
Şekil 37. L2 ile Cd(II)' nin geri kazanımı üzerine santrifüj süresinin etkisi (Numune Hacmi: 30, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 μ L), santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:7,5)

3.1.6. Geri Kazanım Üzerine Sıcaklık Etkisi

L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin ve L2 ile Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine sıcaklık etkisi 30-90 °C aralığında incelenmiş ve elde edilen verilerden, geliştirilen yöntem için sıcaklığa karşı % geri kazanım grafiği çizilmiştir (Şekil 38-39).



Şekil 38. L1 ile Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine sıcaklık etkisi (Numune Hacmi: 50, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), santrifüj hızı: 2500 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:8,0)



Şekil 39. L2 ile Cd(II)'nin geri kazanımı üzerine sıcaklık etkisi (Numune Hacmi: 30, N: 3, ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), santrifüj hızı: 2000 rpm, santrifüj süresi: 15 dk, pH:7,5)

3.1.7. Yabancı İyon Etkisi

Gerçek numunelerde atomik absorpsiyon spektrometresiyle eser element tayinlerinde karşılaşılan en büyük problemlerden biri de matriks bileşenlerinden kaynaklanan girişimlerdir. Bazı katyon ve anyonların geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemleri tayinlerinde analit iyonlarının geri kazanımına nasıl etki ettikleri incelenmiştir (Tablo 4, Tablo 5). Bu amaçla farklı miktarlarda anyon ve katyonlar belirli miktarda analit iyonları içeren sulu çözeltilere ilave edilmiş ve optimum şartlarda denemeler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4. Yabancı iyonların geri kazanıma etkisi (L1)

İyon	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%) Cu	Geri Kazanım (%) Cd	Geri Kazanım (%) Co	Geri Kazanım (%) Ni
Na ⁺	NaCl	10000	93,0 ± 1,5	96,7 ± 4,1	93,0 ± 2,7	92,8 ± 2,6
K ⁺	KCl	1000	91,5 ± 1,7	91,7 ± 0,3	96,0 ± 4,6	93,5 ± 3,7
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	97,4 ± 2,1	92,4 ± 3,2	97,1 ± 2,5	95,2 ± 2,8
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	92,6 ± 1,7	93,2 ± 0,4	96,7 ± 2,4	93,8 ± 0,3
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	93,8 ± 1,8	93,7 ± 0,2	94,7 ± 1,8	92,7 ± 26
F ⁻	NaF	250	96,1 ± 0,9	92,5 ± 3,3	96,4 ± 2,9	93,0 ± 0,2
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	1000	96,2 ± 0,6	91,5 ± 0,2	93,3 ± 0,9	93,5 ± 1,2
Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	95,2 ± 3,1	97,1 ± 1,7	95,7 ± 0,3	96,4 ± 1,0
Karışım**			91,2 ± 0,1	96,1 ± 5,2	98,2 ± 2,7	92,7 ± 1,0

* V(V) iyonu V₂O₅, bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir.
** 10760 mg L⁻¹ Na⁺, 16110 mg L⁻¹ Cl⁻, 2030 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, I⁻, F⁻, 10 mg L⁻¹ Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)

Tablo 5. Yabancı iyonların geri kazanıma etkisi (L2)

İyon	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%) Cd
Na ⁺	NaCl	10000	95,6 ± 3,7
K ⁺	KCl	1000	99,0 ± 0,2
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	96,4 ± 2,8
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	94,7 ± 0,3
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	91,7 ± 0,2
F ⁻	NaF	250	95,0 ± 2,7
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	1000	98,0 ± 0,2
Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)	*	25	97,3 ± 1,4
Karışım**			91,7 ± 4,9

*V(V) iyonu V₂O₅, bileşiği halinde, diğer iyonlar ise nitrat tuzları halinde eklenmiştir. ** 10760 mg L⁻¹ Na⁺, 16110 mg L⁻¹ Cl⁻, 2030 mg L⁻¹ NO₃⁻, 250 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, I⁻, F⁻, 10 mg L⁻¹ Cd(II), Ni(II), Al(III), Pb(II), Cr(III), V(V)

3.1.8. Yöntemin Analitik Performansları

Geliştirilen yöntem için kesinliğin bir ölçüsü olan bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında her bir Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu yöntemi için deneyler 10'ar kez tekrarlanmıştır. Gözlenebilme sınırı (GS),

10 adet tank denemeden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmıştır. Tayin sınırı (TS) ise standart sapmanın 10 katının zenginleştirme faktörüne bölünmesiyle hesaplanmıştır. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü (ZF) optimum numune hacminin son hacme bölünmesiyle hesaplanmıştır. Geliştirilen her yöntem için BSS, TS, GS, ve ZF değerleri Tablo 6-7' de verilmiştir.

Tablo 6. Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin analitik ölçütleri (L1)

Parametreler	Analit iyonları			
	Cu(II)	Cd(II)	Co(II)	Ni(II)
Zenginleştirme faktörü	25	25	25	25
Bağıl standart sapma (%)	2,48	1,89	2,1	1,31
Gözlenebilme sınırı($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,29	0,31	1,43	0,30
Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,95	1,04	4,77	0,99

Tablo 7. Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin analitik ölçütleri (L2)

Parametreler	Analit iyonları
	Cd(II)
Zenginleştirme faktörü	15
Bağıl standart sapma (%)	3,91
Gözlenebilme sınırı($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,16
Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,53

3.1.9. Metot Validasyonu

3.1.9.1. Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için öncelikle her bir yöntem için gerçek numune matrislerine (dere ve deniz suyu) analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmış, bu amaçla 50 mL hacimdeki gerçek su numunelerine farklı miktarlarda analit iyonları ilave edilmiş ve geliştirilen yöntemler hazırlanan çözeltilere uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 8-9'da verilmiştir.

Tablo 8. Bazı su numunelerinin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L1) (N:3, pH: 8,0, Ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), Numune Hacmi: 50 ml, Son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen(µg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	10,0	9,46 ± 0,04	95,0	9,36 ± 0,62	94,0
	20,0	19,32 ± 0,09	97,0	19,43 ± 0,3	97,7
Cd(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	1,0	0,94 ± 0,02	94,0	0,94 ± 0,04	94,0
	2,0	1,89 ± 0,03	95,0	1,90 ± 0,05	95,0
Co(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	2,0	1,90 ± 0,04	95,0	1,88 ± 0,08	94,0
	4,0	3,89 ± 0,04	97,0	3,86 ± 0,09	96,0
Ni(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	5,0	4,85 ± 0,09	97,0	4,80 ± 0,03	96,0
	10,0	9,82 ± 0,16	98,0	9,82 ± 0,05	98,0

* Tayin sınırının altında

Tablo 9. Bazı su numunelerinin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L2) (N:3, pH:7,5, Ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), Numune Hacmi:30 mL, Son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen(µg)	Dere Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cd(II)	0	TSA*	-	TSA*	-
	1,0	0,95 ± 0,02	94,5	0,92 ± 0,04	92,0
	2,0	1,94 ± 0,01	97,0	1,92 ± 0,04	95,0

* Tayin sınırının altında

3.1.9.2. Katı Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin çeşitli gıda numunelerine (türk kahvesi, pirinç, arpa şehriye, çay, tütün ve makarna) uygulanabilirliğini test etmek için analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla farklı miktarlarda analit iyonları belirli miktarlardaki katı numunelere eklenmiş ve hazırlanan çözeltilere geliştirilen yöntemler uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 10, Tablo 11' de verilmiştir.

Tablo 10. Bazı katı gıda numunelerinin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L1) (Numune Hacmi: 50 mL, N: 3, pH: 8, Ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), Numune miktarı: 0,7500 g, Son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen(µg)	Tütün		Pirinç		Çay	
		Bulunan(µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	2,94 ± 0,22	-	2,4 ± 0,12	-	2,09	-
	10,0	12,11 ± 0,09	91,6	11,98 ± 0,12	95,8	11,9 ± 0,2	99,0
	20,0	22,05 ± 0,2	95,5	22,1 ± 0,2	98,5	21,9 ± 0,1	99,0
Cd(II)	0	0,77 ± 0,24	-	TSA*	-	TSA*	-
	1,0	1,7 ± 0,03	93,0	0,98 ± 0,1	98,0	0,95 ± 0,03	95,0
	2,0	2,7 ± 0,1	95,3	1,97 ± 0,1	98,5	1,97 ± 0,1	98,5
Co(II)	0	TSA*	-	TSA*	-	TSA*	-
	2,0	1,98 ± 0,03	99,0	1,98 ± 0,06	99,0	1,92 ± 0,08	96,0
	4,0	3,92 ± 0,04	98,0	3,97 ± 0,07	99,0	3,96 ± 0,06	99,0
Ni(II)	0	0,6	-	0,8	-	0,24	-
	5,0	4,9 ± 0,03	98,0	4,90 ± 0,04	98,0	4,98 ± 0,09	97,8
	10,0	9,96 ± 0,05	99,6	9,85 ± 0,1	98,5	9,88 ± 0,1	98,8

Tablo 11. Bazı katı gıda numunelerinin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (L2) (Numune Hacmi: 30 mL, N: 3, pH: 7,5, Ligant miktarı: 0,5 mg (250 µL), Numune miktarı: 0,7500 g, Son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (µg)	Türk Kahvesi		Şehriye		Sigara	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Cd(II)	0	TSA*	-	TSA*	-	0,97 ± 0,04	
	1,0	1,06 ± 0,06	98,0	1,06 ± 0,03	92,0	1,96 ± 0,01	98,2
	2,0	1,98 ± 0,04	95,3	2,02 ± 0,07	93,7	2,89 ± 0,03	96,0
		Çay		Makarna			
Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)		
Cd(II)	0	0,17 ± 0,01	-	TSA*	-		
	1,0	1,1 ± 0,02	92,5	1,04 ± 0,02	93,5		
	2,0	2,05 ± 0,05	94,8	1,98 ± 0,03	94,3		

3.1.9.3. Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek amacıyla, L1 ile Cd(II), Ni(II), Cu(II), Co(II) ve L2 ile Cd(II) iyonlarının matris ortamından seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde kumlu toprak (CRM-SA-C Sandy Soil C) sertifikalı referans materyali kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 12-13’de gösterilmiştir.

Tablo 12. Geliştirilen yöntemin standart referans materyale uygulanması (L1)

CRM-SA-C Sandy Soil C		
Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu(II)	$63,6 \pm 4,0$	$62,6 \pm 3,2$
Cd(II)	109 ± 8	103 ± 5
Co(II)	$12,4 \pm 0,6$	$10,8 \pm 0,4$
Ni(II)	$48,4 \pm 3,0$	$45,6 \pm 2,6$

Tablo 13. Geliştirilen yöntemin standart referans materyale uygulanması (L2)

CRM-SA-C Sandy Soil C		
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd(II)	109 ± 8	$105,72 \pm 0,9$

3.1.10. Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen yöntemler doğruluğu test edildikten sonra çevresel katı ve sıvı numunelere uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 14-15’de verilmiştir.

Tablo 14. Çevresel numunelerdeki Cd(II), Ni(II), Cu(II) ve Co(II) seviyelerinin tespiti (L1)(N:3, Sıvı numuneler için numune hacmi: 50 mL, Katı örnekler için numune miktarı: 0,7500 g, Son hacim: 2 mL)

Element	Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Su Numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Tütün	Pirinç	Çay	Dere Suyu	Deniz Suyu
Cu(II)	$3,9 \pm 0,16$	$3,2 \pm 0,28$	$2,8 \pm 0,14$	$5,2 \pm 0,16$	$5,6 \pm 0,13$
Cd(II)	$1,0 \pm 0,1$	TSA*	TSA*	$4,26 \pm 0,05$	$4,52 \pm 0,08$
Co(II)	TSA*	TSA*	TSA*	$10,4 \pm 0,36$	$11,5 \pm 5,6$
Ni(II)	$0,8 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,06$	$8,3 \pm 0,54$	$9,62 \pm 0,44$

Tablo 15. Çevresel numunelerdeki Cd(II) seviyelerinin tespiti (L2) (N:3, Sıvı numuneler için numune hacmi: 30 mL, Katı örnekler için numune miktarı: 0,7500 g, Son hacim: 2 mL)

Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Su Numuneleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Element	Türk kahvesi	Arpa Şehriye	Sigara	Çay	Makarna	Dere Suyu	Deniz Suyu
Cd(II)	TSA*	TSA*	$1,3 \pm 0,14$	$0,20 \pm 0,14$	TSA*	$9,84 \pm 0,18$	$4,12 \pm 0,12$

4. TARTIŞMALAR

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE), son yıllarda çok kullanılan önemli bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile yapılan çalışmalarda hedef yapının özellikleri, seçilen kompleksleştiricinin yapısı, metal iyonları ile kompleks oluşturma şartları, ortam pH' sı, kullanılacak surfaktan madde türü ve miktarı araştırılması gereken parametrelerdir. Çevresel sularda ve bazı gıdalarda ağır metal iyonlarının tayininde metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturacak kompleksleştiriciler kullanılır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile çeşitli su ve gıda örneklerinde eser düzeylerde bulunan Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri yapılmıştır. Yüzey aktif madde olarak Triton X-114, metal kompleksleri oluşturmak amacıyla 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 ligant bileşikleri kullanılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin optimizasyonu için pH, ligant miktarı, sıcaklık, yüzey aktif madde miktarı, örnek hacmi ve yabancı iyonların etkisi gibi bazı önemli parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Maksimum ekstraksiyon verimi elde edilmesi açısından pH en önemli parametredir. Bu nedenle Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metallerinin bulutlanma noktası ile kantitatif geri kazanımları üzerine pH' ın etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar L1 için Şekil 26 ve L2 için Şekil 27' de verilmiştir. L1 ile Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) için pH 8,0 ve L2 ile Cd(II) için pH 7,5 diğer çalışmalar için uygun pH'lar olarak seçilmişlerdir. Düşük pH'larda ekstraksiyon verimi düşüktür. Buna nedeni olarak, ligantın metallerden daha çok protonlara ilgi göstermesi ve dolayısıyla ligantın aktif uçlarının protonlanmasıyla kompleks oluşum ihtimalinin azalması gerekçe gösterilebilir.

Metaller genellikle kompleksleri şeklinde ancak misel yapıların içerisine hapsedilirler. Kompleksleştirici derişiminin yeterli olmadığı durumda metal iyonlarının tamamı kompleks oluşturamayacağından ekstraksiyon verimi düşer. Derişimin büyük olduğu durumda ise kompleksleştiricinin yüzey aktif madde fazına geçmesi ve yine ekstraksiyon veriminin düşmesine neden olur. Bundan dolayı geliştirilen bulutlanma ekstraksiyonu yöntemine ligant miktarının etkisi araştırılmış ve sonuçlar L1 için Şekil 28

ve L2 için Şekil 29' da gösterilmiştir. L1 ile 0,5 mg (250 µL) ligant ilave edilerek Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları için L2 ile yine 0,5 mg (250 µL) ligant ilave edilerek Cd(II) iyonu için kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Yüzey aktif madde miktarının analitlerin geri kazanımlarına etkisi incelendi. Sonuçlar L1 için Şekil 30 ve L2 için Şekil 31' de verilmiştir. Yüzey aktif madde miktarı oluşan metal komplekslerinin kantitatif miktarda ayrılması için gereklidir ve yöntemin tekrarlanabilirliği açısından önemlidir. 400 µL L1 ile ve 250 µL L2 ile çalışılan % 4' lük Triton X-114 (4 g Triton X-114/100 mL saf su) ilavesiyle tüm metal iyonlarının geri kazanım değerlerinde kantitatif sonuçlara ulaşılmıştır.

Yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi açısından numune hacmi en önemli faktörlerden birisidir. Numune hacminin geri kazanıma etkisi, 10-50 mL aralığında araştırıldı. Sonuçlar L1 için Şekil 32 ve L2 için Şekil 33' de verilmiştir. L1 ile Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonları için 50 mL L2 ile Cd(II) iyonu için 30 mL' lik numune hacimlerinde maksimum kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Zenginleştirme faktörü, en yüksek kantitatif geri kazanım değeri elde edilen örnek hacminin (50 mL ve 30 mL), en düşük son hacim miktarına (2 mL) oranı ile hesaplanmıştır. Sonuç olarak zenginleştirme faktörü L1 için 25 ve L2 için 15 bulunmuştur.

Santrifüjleme hızı ve süresi, iyi bir faz ayrımı gerçekleşmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Santrifüj hızının (500-3500 rpm(devir/dakika)) ve süresinin (5-30 dk) analit iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar santrifüj hızı optimizasyonu için Şekil 34(L1), Şekil 35(L2) ; santrifüj süresi optimizasyonu için Şekil 36(L1), Şekil 37(L2)' de verilmiştir. L1 için 2500 rpm L2 için 2000 rpm'lik santrifüjleme hızı ve 15 dakikalık santrifüjleme süresinin kantitatif geri kazanımlar ile verimli bir zenginleştirme için yeterli olduğu görüldü.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda çözelti sıcaklığı, misel oluşumunun sağlanması ve bulutlanma noktası değerine ulaşıp misel fazının sulu fazdan ayrılması için büyük önem taşımaktadır. Çözelti sıcaklığının etkisi L1 ile Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) metal iyonlarının geri kazanımı için Şekil 38 ve L2 ile Cd(II) metal iyonunun Şekil 39' da verilmiştir. Her iki çalışmada da 65 °C'den sonra misel oluşumu tamamlandığından dolayı kantitatif değerler elde edilmiştir. 65 °C denge sıcaklığı çok enerji sarf etmeden ulaşılan bir sıcaklık olması nedeniyle yöntemimizi ekonomik yönden öne çıkarmaktadır.

Analit iyonlarının geri kazanımlarına matriks iyonlarının etkisi optimize edilen şartlar altında araştırıldı. Elde edilen sonuçlar gösterdi ki geliştirilen bulutlanma noktası

ekstraksiyonu yöntemleri L1 ile Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve L2 ile Cd(II) metal iyonlarının zenginleştirilmesi için Tablo 4 ve Tablo 5’de verilen matriks iyonları varlığında uygulanabilir bir yöntemdir.

Geliştirilen yöntemlerin analitik performanslarının belirlenmesi için, bağıl standart sapma (BSS), gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) belirlenmiştir (Tablo 6-7).

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için ilk olarak su ve katı numune matrikslerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenerek analit iyonlarının geri kazanımları belirlenmiştir (Tablo 8-11). Sonuçlardan eklenen ve geri kazanılan analit iyonları arasında iyi bir uyum olduğu görülmüştür. Yöntemlerin doğruluğu ayrıca sertifikalı referans materyallere uygulanarak analit iyonların geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sertifikalı değerler ile bulunan değerler arasında da iyi bir uyum olduğu görülmüştür (Tablo 12-13).

Geliştirilen yöntemler doğruluğu test edildikten sonra çevresel katı ve sıvı numunelere uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 14-15’ de verilmiştir.

Ayrıca geliştirilen yöntem literatürdeki bazı bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemleri ile de karşılaştırılmıştır. Kıyaslama ile ilgili bilgiler Tablo 16’de verilmiştir. Tablo 16’de de görüldüğü gibi yöntemimiz bağıl standart sapma, zenginleştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı yönünden literatürdeki çalışmalara göre bazı üstünlükler sağlamıştır.

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi hızlı, uygulaması kolay, ekonomik ve çevreci bir yöntemdir. Ayrıca Cd(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesi için kullanılan Triton X-114/5-metil-4-{[3-fenilprop-2-en-1-ilidin]amino}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on ve Triton X-114/4-((2-fluoro-4-nitrophenyl)amino)-5-(furan-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol sistemleri ilk kez rapor edilmiştir. Her iki sistemin çok az miktarı bile Cd(II), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeterlidir. Çalışmalar esnasında diğer klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonları gibi çok fazla toksik organik kimyasallar kullanılmaması çevre açısından önemli bir avantajdır.

Tablo 16. Geliştirilen yöntemin diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Ligant	Surfaktant	Element	ZF	GS (μgL^{-1})	B.S.S. (%)	Ref.
H2mdo	Triton X-114	Cu Ni	65 59	0,14 0,20	2,20 2,40	(Shemirani ve ark., 2006)
MPKO	Triton X-114	Cu Ni Co	65 58 67	1,60 2,10 1,90	1,50 1,30 1,20	(Ghaedi ve ark.,2008)
TAN	Triton X-114	Cd Cu Pb Zn	57,7 64,3 55,3 63,7	0,099 0,27 1,10 0,095	3,10 1,60 3,50 1,50	(Chen ve Teo, 2001)
2-GBI	Triton X-114	Zn Ni Co Pb	13 15,5 15 29,6	8,8 4,9 7,8 11	5,20 4,30 7,80 3,20	(Dallali ve ark., 2007)
Me-BDBD	Triton X-114	Cu	14	1,5	2,30	(Lemos ve ark., 2007)
APDC	Triton X-114	Fe Co Ni	20 20 20	19 5 11	2,41 1,71 4,76	(Giokas ve ark., 2001)
EDBOCA	Triton X-114	Fe	10	1,22	4,2	(Duran ve ark., 2011)
L1	Triton X-114	Cd Co Ni Cu	25 25 25 25	0,31 1,43 0,30 0,29	1,89 2,1 1,31 2,48	Bu Çalışma
L2	Triton X-114	Cd	15	0,16	3,92	Bu Çalışma

ZF: Zenginleştirme faktörü, GS: Gözlenebilme sınırı, BSS: Bağlı standart sapma, H2mdo: 3-[(8-[(E)-2-hidroksiimino-1-metilpropiliden] amino}-1-naftil) imino]-2-bütanon oksim, MPKO: metil-2-piridilketon oksim, TAN: 1-(2-tiyozolilazo)-2-naftol; 2-GBI: 2-guanidinbenzimidazol, Me-BDBD: 6-[2-(6-metil-benzotiyozolilazo)]-1,2-dihidroksi-3,5-benzendisülfonik asit, APDC: amonyum pirolidinditiyokarbamat

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, bazı eser düzeyde metaller için başarı ile uygulanan basit, hızlı, seçici, yüksek duyarlık ve düşük derişimlerde çalışma olanağı sunan aynı zamanda çevre dostu olan iki farklı bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu deneylere başlanma amacı ise Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile eser düzeydeki kadmiyum, kobalt, nikel ve bakır iyonlarının birbiri yanında eş zamanlı olarak zenginleştirilme sonrası FAAS cihazı ile tayin yapılabilecek hale gelmesidir.

Gerçekleştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemleri ile Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Araştırma Laboratuvarlarında sentezlenerek çeşitli dergilerde yayınlanmış olan ligantlar eser element zenginleştirilmesinde kullanılarak bu atıl durumdaki maddelerin değerlendirilmesini sağlamıştır.

Eser elementlerin tayini birçok spektroskopik yöntemle yapılabilmektedir. Ancak buldukları örnek içerisinde birçok cihazın gözlenebilme sınırının altında derişime sahip olmaları veya içinde buldukları örneklerin karmaşık yapıya sahip olmaları eser elementlerin tayinini güçleştirmektedir. Geliştirilen yöntemlerin yüksek zenginleştirme faktörleri sayesinde çok düşük seviyelerdeki eser elementlerin tayinleri gerçekleştirilebilir hale gelmiştir. Aynı zamanda analit iyonlarının geri kazanımlarına matriks iyonlarının etkisi optimize edilen şartlar altında araştırıldı ve gerçek numunelere uygulanabilir olduğu anlaşılmıştır.

Standart referans maddelerle güvenilirliği kanıtlanan yöntemler sıvı numune olarak dere ve deniz katı numune olarak tütün, arpa şehriye, çay, makarna, sigara, pirinç, türk kahvesi gibi birçok numunede bulunan eser elementlerin zenginleştirilip FAAS ile tayinlerine olanak sağlamıştır.

6. KAYNAKLAR

1. Stresty, T.V.S. and Madhava Rao, K.V., Ultrastructural alterations in response to zinc and nickel stress in the root cell of pigeonpea, Environmental and Experimental Botany, 41 (1999) 3-13.
2. Atılgan, S., Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayin Öncesi Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul , 2011.
3. Elvan Bayrak, H., Çeşitli Çevresel ve Gıda Örneklerinden Eser Element Tayini için Yöntem Geliştirme, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.
4. El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S., 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, 4 (2007) 1494-1499.
5. Ghiasvand, A.R., Shadabi, S. ve Mohagheghzadeh, E., Hashemi, P., Homogeneous liquid-liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum, Talanta, 66, 4 (2005) 912-916.
6. Berkem, A.R., Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Fatih Yayınevi, İstanbul, 2496, 1978.
7. Üneri, S., Elektrokimya, I. Cilt, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, No:138, 2. Baskı, Ankara, 1978.
8. Özdeş, D., Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Uygulamalar, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.
9. Janos, P., Stulik, K. ve Pacakova, V., An Ion-Exchange Separation of Metal Cations on A C-18 Column Coated with Dodecylsulfate, Talanta 39 (1992) 29-34.
10. Alfassi, Z. B. ve Wai, C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Pres Inc., Florida, 1992.
11. Senturk, H.B., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L. ve Tufekci, M., Separation and Enrichment of Gold(III) From Environmental Samples Prior to Its Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 317-323.
12. Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elci, L., Senturk, H.B. ve Tufekci, M., Solid-Phase Extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions from Environmental Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 347-355.

13. Bulut, V.N., Duran, C., Tufekci, M., Elci, L. ve Soylak, M., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) After Column Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-2010, Journal of Hazardous Materials, 143 (2007) 112–117.
14. Bulut, V.N., Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Elci, L. ve Tufekci, M., A Multi-Element Solid-Phase Extraction Method for Trace Metals Determination in Environmental Samples on Amberlite XAD-2000, Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 155–163.
15. Eser, M., CPE/FAAS (Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu / Alevli AAS) Yöntemi ile Gerçek Örneklerde Çözünür İnorganik Sb Türlerinin (Sb(III) Ve Sb(V)) ve Toplam Sb Belirlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2013.
16. 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-Naphtol, Talanta, 25 (10), (1978) 585–589.
17. Zorida, S.F., Carolina, P.S., Cristina, M.S. ve 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.
18. Bales, B.L. ve Zana, R., Cloud Point of Aqueous Solutions of Tetrabutylammonium Dodecyl Sulfate Is a Function of the Concentration of Counterions in the Aqueous Phase, Langmuir, 20 (2004) 1579-1581.
19. Goel, S.K., Critical Phenomena in the Clouding Behavior of Nonionic Surfactants Induced by Additives, J. Colloid Interface Sci., 212 (1999) 604-606.
20. Bomel, A.V. ve Palepu, R.M., n-Alkanol Induced Clouding of Brij 56 and the Energetics of the Process, Colloids Surf. A, 233 (2004) 109-115.
21. Silva, M.A.M., Frescura, V. L. A., Aguilera, F. J. N. ve 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.
22. 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.
23. Yılmaz, Ö., Çevresel Su Örneklerinde Spektroskopik (FAAS) Siyanür Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (BNE) ile Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2012.
24. 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-5-pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Sciences, 22 (2006) 911.

25. Ulusoy, S., Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/FAAS ile Çevresel Örneklerde Kalay Türlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Sivas, 2010.
26. Akita, S. ve Takeuchi, H., Cloud Point Extraction Using Polyoxyethylene Nonyl Phenyl Ethers, J. Chinese Inst. Chem. Engin., 30, 4 (1999) 273–281.
27. Farajzadeh, M.A. ve 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.
28. Willie, L.H. ve Pramauro, E., A Critical Review of Surfactant - Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) : Theory and Applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24, 2 (1993) 133 -177.
29. 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.
30. Batıgöç, Ç., Misel Kısmı Tamamen: Yüzey Aktif Maddelerin Etkileşimlerinin ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2010.
31. Wang, Z., Xu, J.H., Zhang, W., Zhuang, B. ve Qi H., Cloud Point of Nonionic Surfactant Triton X-45 in Aqueous Solution, Colloids Surf. B, 61 (2008) 118-122.
32. Pandit, N.K., Kanjia, J., Patel, K., Pontikes, D.G., Phase Behavior of Aqueous Solutions Containing Nonionic Surfactant-Polyethylene Glycol Mixtures, Int. J. Pharm., 122, (1995) 27-33.
33. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., Metallerin Çevreye Etkileri-I, Ankara, 136, (2004) 47-53.
34. Öktüren Asri, F., Sönmez, S. ve Çıtak, S., Kadmiyumun Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri, 2149-2182, (2007) 32-39.
35. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., Metallerin Çevreye Etkileri-II, Ankara, 137, (2004) 46-51.
36. Şener, Ş., Ağır Metallerin Çevresel Etkileri, Süleyman Demirel Üniversitesi Jeoloji Dergisi, 1, 3, 2010.
37. Deveci, T., Gaziantep’de Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn, Ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi , Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2012.
38. <http://www.caldagi.com/?pnum=212&pt=Nikel%20bileşimlerinin%20kanserojen%20etkisi>, 02.04.2015.
39. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Yayınları, Ankara, 192, 1993.

40. Yılmaz, D., Bazı Metal İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilerek AAS ile Tayini ve Analiz Koşullarının Deneysel Tasarım ile Optimizasyonu, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın , 2011.
41. Aras, N.K. ve Ataman, O.Y., Trace Element Analysis of Food and Diet, Cambridge, England, 2006.
42. 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, 2012.
43. Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Neiman, A.T., Bölüm 9, Enstrümantal Analiz-İkeleri, 5. Baskı, Ankara, Bilim Yayıncılık, 214-216, 1998.
44. Cesur, H., Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Ders Notları, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2002.
45. Skoog, D.A, Holler, F.J, Neiman, A.T., Bölüm 9, Enstrümantal Analiz-İkeleri, 5. Baskı, Ankara, Bilim Yayıncılık, 1998 206-213.
46. Gündüz, T., Enstrümantal Analiz, Gazi Kitapevi, ANKARA, 6.Baskı, 2002.
47. Skoog, D.A, Holler, F.J. ve Neiman, A.T., Bölüm 9, Enstrümantal Analiz _İkeleri, 5. Baskı, Ankara, Bilim Yayıncılık, 217–222, 1998.
48. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, Hacettepe üniversitesi yayınları, Ankara, 1-3, 1993.
49. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1-15, 1996.
50. Skoog, D.A., Leary, J.J., Instrumental Analysis, Sounders college publishing, New York, (1996).
51. Tuzen, M. ve Saygı, K.O., Seperation 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.
52. Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace Company, Orlando, Florida , 1998.
53. Welz, B. ve Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
54. Baysal, A., Slurry Tekniği ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Ünye/Ordu'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ünye Kaledere İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Ünye Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2012 Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimini tamamlayarak Kimyager unvanı aldı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programı'na başladı. Yabancı dili İngilizcedir.