

**ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE METAL
İYONLARININ TAYİNİ İÇİN BULUTLANMA NOKTASI
EKSTRAKSİYONU**

**CLOUD POINT EXTRACTION FOR THE
DETERMINATION OF METAL IONS BY ATOMIC
ABSORPTION SPECTROMETRY**

MELİS EFEÇİNAR

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Sema Bektaş

Üye :.....
Prof. Dr. Kadir Pekmez

Üye :.....
Doç. Dr. Serdar Abacı

Üye :.....
Yrd. Doç. Dr. Ebru Büyüktuncel

Üye :.....
Doç. Dr. Nuray Öğün Şatıroğlu

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Erdem YAZGAN
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE METAL İYONLARININ TAYİNİ İÇİN BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU

Melis Efeçınar

ÖZ

Günümüzde giderek artan çevre kirliliği sonucu çeşitli örneklerde eser miktarda metal tayini önem kazanmıştır. Doğal sularda, biyolojik örneklerde ve gıda örneklerinde ağır metal iyonlarının tayini analitik kimyada oldukça önemlidir. Ancak, düşük derişimlerinden ve matriks etkisi gösteren türlerden dolayı, örnekler içindeki eser metallerin doğrudan tayini zordur. Bu nedenle örnek analiz edilmeden önce ilgilenilen türün matriksden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu temeline dayanan ayırma ve önderiştirme önemli ve pratik bir uygulamadır. Analitik açıdan bakıldığında, hidrodinamik sistemlere enjeksiyondan önce yüzey aktif maddece zengin faz, çeşitli türlerin ayrılması ve önderiştirilmesi için oldukça uygundur.

Bu çalışmada, eser miktarda demir, krom ve kurşun'un ayrılması ve önderiştirilmesi için yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Para-nitrofenilazoresorsinol ve oktilfenoksi polietoksietanol (Triton X-114), sırasıyla hidrofobik ligand ve noniyonik yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Faz ayırımından sonra, önderiştirilmiş metal iyonları alevli atomik absorpsiyon ile tayin edilmiştir.

25 mL'lik çözelti kullanılarak elde edilen gözlenebilir sınırlar (3s), Fe(III) için $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$, Cr(III) için $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb(II) için $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. $200 \mu\text{g L}^{-1}$ seviyesindeki bağıl standard sapma, Fe(III) için 2.3%, Cr(III) için 2.2% ve Pb(II) için 2.4%'tür. Yöntem, su örneklerinde, gıda örneklerinde ve standard referans maddelerde, Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) tayinine uygulanmıştır. Önderiştirme faktörü Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) için sırasıyla 17, 17 and 19'dur.

Anahtar Kelimeler: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, atomik absorpsiyon spektrometresi, metaller.

Danışman: Doç.Dr. Nuray Şatıroğlu, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

CLOUD POINT EXTRACTION FOR THE DETERMINATION OF METAL IONS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Melis Efeçinar

ABSTRACT

Today, determination of trace metal ions has gained importance in various samples as a result of growing environmental pollution in many instances. Determination of trace metal ions in natural water, biological and food samples is important for analytical chemistry. However, it is difficult to determine trace metals in their samples directly, because of their low concentration and coexistence of matrix species. Therefore, some methods were developed for preconcentration and separation of analyte before measuring. Separation and preconcentration based on cloud point extraction are becoming an important and practical application. Analytical perspective, surfactant rich phase is really suitable for separation and preconcentration of various species before injection to the hydrodynamic systems.

In this study, a new cloud point extraction method was applied for separation and preconcentration of trace amount of iron, chromium and lead. Para-nitrophenylazoresorcinol and octylphenoxypolyethoxyethanol (Triton X-114) were used as hydrophobic ligand and nonionic surfactant, respectively. After phase separation, preconcentrated metal ions were determined by flame atomic absorption spectrometry.

The detection limits (3s) of $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for Fe(III), $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(III) and $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II) are obtained using 25 mL of solution. At the $200 \mu\text{g L}^{-1}$ level the relative standard deviation is 2.3% for Fe(III), 2.2% for Cr(III) and 2.4% Pb(II). The method was applied to the determination of Fe(III), Cr(III) and Pb(II) in water samples, food samples and standard reference materials. Preconcentration factor of Fe(III), Cr(III) and Pb(II) are 17, 17 and 19 respectively.

Keywords: Cloud point extraction, atomic absorption spectrometry, metals.

Advisor: Doç.Dr. Nuray Şatıroğlu, Hacettepe University, Chemistry Department, Analytical Chemistry Section

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sũresince bana yol gũsteren ve beni destekleyen tez danıőmanım ve değerli hocam **Doç. Dr. Nuray ŞATIROğLU**'na verdiği emekten dolayı en içten teőekkũrlerimi sunarım.

Yorum ve ȃnerileri ile katkıda bulunan saygıdeğer hocam **Prof. Dr. Sema BEKTAŞ**'a teőekkũr ederim.

Çalıőmalarım sırasında karőılaőtıęım gũlũklerin aőılmasında teknik ve teorik bilgisiyle ve tecrũbesiyle yardımcı olan değerli hocam **Dr. Çiğdem ARPA ŐAHİN**'e, bu sũrete bana her tũrlũ yardımı gũsteren değerli hocam **Arő. Gȃr. İlknur TOKGȃZ**'e, Atomik Spektroskopi Ve evre Analiz Laboratuvarındaki deneysel çalıőmalarımda yardımcı olan arkadaőım **Melek Alparslan** ve tũm çalışma grubuma teőekkũr ederim.

Eğitim ve ȃęretim hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek veren **aileme** içtenlikle teőekkũr ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Metal İyonlarının Ekstraksiyonu Ve Önderiştirilmesi	5
2.1.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	7
2.1.1.1. Yüzey aktif maddeler ve miseller	9
2.1.1.2. Kritik misel derişimi	11
2.1.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etki eden faktörler	12
2.1.2.1. Ortam pH'sının etkisi	12
2.1.2.2. Sıcaklık ve zaman etkisi	13
2.1.2.3. İyonik güç ve santrifüj	13
2.1.2.4. Kompleksleştirici seçimi	13
2.1.2.5. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi	14
2.1.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunun uygulama alanları	14
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	16
2.2.1. Işık kaynakları	16
2.2.1.1. Oyuk katot lambaları	17
2.2.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	18
2.2.2. Atomlaştırıcı	19
2.2.2.1. Alevli atomlaştırıcılar	19
2.2.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar	23
2.2.2.3. Özel atomlaştırma teknikleri	24
2.2.3. Atomlaştırıcı ünitesinin kısımları	25
2.2.3.1. Nebulizer	25

2.2.3.2. Alev başlığı	25
2.2.3. Elektronik sinyalleri alan kısım (Fotodedektör).....	25
2.2.4. Monokromatörler (Dalgaboyu seçicileri).....	26
2.2.5. Tek-ışık yollu spektrofotometreler	26
2.2.6. Çift-ışık yollu spektrofotometreler	26
2.2.7. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler	27
2.2.7.1. Spektral engellemeler	28
2.2.7.2. Kimyasal engellemeler.....	28
2.2.7.3. İyonlaşma girişimi	29
2.2.7.4. Zemin absorpsiyonu	29
2.2.8. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Uygulamaları	32
3. DENEYSEL ÇALIşMALAR.....	34
3.1. Reaktifler.....	34
3.2. Kullanılan Cihazlar	35
3.3. Deneyin Yapılışı.....	35
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIşMA.....	37
4.1. Fe(III) İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	37
4.1.1. pH etkisi	37
4.1.2. Kompleksleştirici derişiminin etkisi	38
4.1.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi.....	39
4.1.4. Sıcaklık ve zaman etkisi	40
4.1.5. Analitik performans.....	41
4.2. Cr(III) İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu.....	44
4.2.1. pH etkisi	44
4.2.2. Kompleksleştirici derişiminin etkisi	45
4.2.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi.....	45
4.2.4. Sıcaklık ve zaman etkisi	46
4.2.5. Analitik performans.....	48
4.3. Pb(II) İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	50
4.3.1. pH etkisi	50
4.3.2. Kompleksleştirici derişiminin etkisi	50
4.3.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi.....	51
4.3.4. Sıcaklık ve zaman etkisi	52
4.3.5. Analitik performans.....	54

4.4. Tuz Etkisi	56
4.5. Engellemeler.....	56
4.6. Metodun Doğruluğu	58
4.6. Bazı Gıda Örnekleri ve Musluk Suyunda Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) analizi	61
4.7. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yönteminin Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) İçin Analitik Performans Özellikleri	64
5.SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi	8
Şekil 2.2. Yüzey aktif madde	10
Şekil 2.3. Misel yapısı	10
Şekil 2.4. Yüzey aktif maddeler	11
Şekil 2.5. Kritik misel konsantrasyonunu aşan misel monomerlerinin çözelti içerisinde öbekenmesi	12
Şekil 2.6. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri	16
Şekil 2.7. Oyuk Katot Lambası	18
Şekil 2.8. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti	19
Şekil 2.9. Atomlaştırma Sırasında Oluşan Süreçler	20
Şekil 2.10. Ön-karıştırmalı yakıcı.....	21
Şekil 2.11. Bir alevin bölgeleri	22
Şekil 2.12. Bir grafit fırının kesiti.....	23
Şekil 2.13. Tipik alev spektrometreleri	27
Şekil 2.14. Zemin değerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımı.....	31
Şekil 2.15. Zeeman etkisi	32
Şekil 3.1. p-(Nitrofenilazo)rezorsinol'un yapısı	34
Şekil 3.2. Triton X 114 yüzey aktif maddesinin yapısı.....	34
Şekil 3.3. Yüzey aktif maddece zengin fazın sulu fazdan ayrılması	36
Şekil 4.1. Ortam pH' sının Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	37
Şekil 4.2. Kompleksleştirici derişiminin Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	38
Şekil 4.3. Yüzey aktif madde derişiminin Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	39
Şekil 4.4. Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi	40
Şekil 4.5. Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda zaman etkisi	41

Şekil 4.6. Fe(III) iyonlarının sulu çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu.....	42
Şekil 4.7. Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon	43
Şekil 4.8. Ortam pH' sının Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	44
Şekil 4.9. Kompleksleştirici derişiminin Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	45
Şekil 4.10. Yüzey aktif madde derişiminin Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	46
Şekil 4.11. Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda sıcaklığın etkisi	47
Şekil 4.12. Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda zaman etkisi	48
Şekil 4.13. Cr(III) iyonlarının sulu çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu	49
Şekil 4.14. Cr(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon	49
Şekil 4.15. Ortam pH' sının Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	50
Şekil 4.16. Kompleksleştirici derişiminin Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	51
Şekil 4.17. Yüzey aktif madde derişiminin Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi	52
Şekil 4.18. Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda sıcaklığın etkisi	53
Şekil 4.19. Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda zaman etkisi	54
Şekil 4.20. Pb(II) iyonlarının sulu çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu	55
Şekil 4.21. Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Yüzey aktif madde çeşitleri	11
Çizelge 2.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun uygulamaları	15
Çizelge 2.3. Alevlerin özellikleri	22
Çizelge 4.1. 200 µg L ⁻¹ Fe(III) tayinine yabancı iyon etkisi	57
Çizelge 4.2. 200 µg L ⁻¹ Cr(III) tayinine yabancı iyon etkisi	57
Çizelge 4.3. 200 µg L ⁻¹ Pb(II) tayinine yabancı iyon etkisi	57
Çizelge 4.4. Sertifikalı su örneği TM-23.2 (Fortified water).....	58
Çizelge 4.5. Sertifikalı su örneği LGC6010 (Hard drinking water).....	58
Çizelge 4.6. Sertifikalı su örneği TMDA 51.3 (Fortified water).....	59
Çizelge 4.7. Sertifikalı üre örneği Seronorm LOT 0511545 (Urine).....	59
Çizelge 4.8. Önderiştirme işlemi uygulanmış sertifikalı referans örneklerde Fe(III) tayin sonuçları	60
Çizelge 4.9. Önderiştirme işlemi uygulanmış sertifikalı referans örneklerde Cr(III) tayin sonuçları	60
Çizelge 4.10. Önderiştirme işlemi uygulanmış sertifikalı referans örneklerde Pb(II) tayin sonuçları	61
Çizelge 4.11. Gıda örneklerinde Fe(III) tayin sonuçları, N=3.....	62
Çizelge 4.12. Gıda örneklerinde Cr(III) tayin sonuçları, N=3.....	62
Çizelge 4.13. Gıda örneklerinde Pb(II) tayin sonuçları, N=3.....	63
Çizelge 4.14. Musluk suyunda Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) tayini sonuçları	63
Çizelge 4.15. Yöntemin analitik performans özellikleri.....	64

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla artan nüfus ve endüstrileşmeyle birlikte, doğal kaynaklarımız tüketilmekte, üretim ve tüketim artıklarıyla da çevre kirletilmektedir. Bunun sonucu olarak doğal çevre ve dolayısıyla canlı yaşam yönünden önem taşıyan değerler giderek yok olmaktadır. Kirleticilerin bir bölümünü oluşturan ağır metaller, metal bileşikleri ve çeşitli mineraller, göller, nehirler, körfezler ve okyanuslar ile bunların sedimentlerine geniş şekilde yayılmıştır.

Ağır metallerin birikimine dair birçok araştırma yapılmıştır ve bunların vücuda alınmaları, vücutta meydana getirdiği fizyolojik değişiklikler ile ilgili çalışmalar; toksik etkileri açısından önemli ipuçları vermektedir. Genelde deriden geçerek veya doğrudan besinler yoluyla sindirim sisteminden alınan iyonik metaller hücre içinde proteinlerin belirli bölgelerine bağlanarak etkilerini göstermektedirler. Son yıllarda teknolojinin gelişmesi sonucu, endüstri ve sanayi atıkları ile kentsel atıkların bulunduğu kanalizasyon sularının boşaltıldığı nehir ve göller kirlenmekte, sulu ortamda yaşayan canlı organizmaların hayatını tehdit etmektedir. Ağır metaller erozyonla taşınan kaya parçalarıyla, rüzgarın taşıdığı tozlarla, volkanik aktivitelerle, ormanların yanmasıyla ve bitki örtüsüyle sulara taşınır. Kimyasal kirleticiler atmosfer yoluyla da önemli ölçüde sulu ortama karışır. Çünkü atmosferde bulunan bu elementler zamanla rüzgar ve yağışlarla suya geçmektedir. Sulardaki ağır metal kirliliğinin sebeplerinin başında madencilik endüstrisi gelmektedir. Maden cevherlerinden metallerin kazanılması sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez tabii tutuldukları işlemlerle aktifleşip birer kirlilik kaynağı haline gelir [Tümen et al., 1992; Uluozlu et.al., 2007; Li et al., 2000; Tuzen et al., 2007; Ming et al., 2005; Elci et al., 2008; Suleiman et.al., 2009]. Bu metaller daha sonra atmosferik etkilerle çözünerek yeryüzü ve yeraltı sularına geçmektedir. Önemli kirleticiler arasında bulunan bu ağır metaller sonuçta organizmalarda birikerek zararlı seviyelere ulaşmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir [Salomans et al., 1987].

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları

zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve bir çok oksidasyon ve indirgenme prosesinin vazgeçilmez parçasıdır [Bigersson et al., 1988]. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimlerde dahi fizyolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır [Duffus et al., 1996; Kahvecioğlu vd., 2004].

Bu nedenle içme sularında, atık sularda, göl ve deniz sularında bulunan ağır metallerin tayini büyük önem taşımaktadır. Sularda metal iyonlarının tayini, birçok analitik yöntem kullanılarak yapılır. Bu yöntemlerden sadece birkaçı düşük miktarlardaki analit ölçümü için kullanılır [Şatiroğlu et al., 2008]. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlar; elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) [Chen et al., 2009; Huang et al., 1993], indüklenmiş eşleşmiş plazma – atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) [Liang et al., 2008] ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresidir.

Bu çalışmada, demir, krom ve kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction - CPE) kullanılarak bir önderiştirme metodu geliştirilmiştir. Kompleksleştirici madde olarak p-nitrofenilazoresorsinol kullanılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunu etkileyen pH, p-nitrofenilazoresorsinol derişimi, yüzey aktif madde derişimi, çözücü cinsi gibi değişkenler ve miktarı taranıp yöntem optimize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Krom, gümüş gibi parlak mavimsi beyaz, kolay kırılan sert bir metaldir. Havaya karşı çok dayanıklıdır, nemli havada bozulmaz ve paslanmaz. Bu niteliğinden dolayı paslanma olasılığı büyük olan madenlerden birçoğu ince bir krom tabakası ile kaplanır. Krom, doğada genellikle kayalar içinde ince kristaller halinde bulunur. Kromun birçok filizi bilinmektedir; bunlardan zümrüt, yakut ve safir değerli taşlar olduğundan süs eşyası yapımında kullanılır. Ama en yaygın krom filizi kromittir. Krom en başta demiri sertleştirmekte kullanılır. Krom-demir alaşımı çok sert olduğundan aşındırıcı aletlerin yapımında kullanılır. Krom-nikel alaşımının katıldığı demir ise çok dayanıklı ve esnek bir çelik türüdür. Bunlardan çeşitli makine parçaları, zırhlar, köprüler, elektrik dirençleri yapılır. Ayrıca krom bileşikleri boya sanayiinde de geniş ölçüde kullanılır [<http://www.bilim.biz/maden-ve-elementler/krom.html>]. Doğada her yerde bulunan krom havada $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve kirlenmemiş suda ortalama $1 \mu\text{g}/\text{L}$ seviyesinde bulunur [http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf]. Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtlarının, ağaç ve kağıt ürünlerinin yanması neticesinde doğada 6 değerlikli krom oluşmaktadır. Kromun kayalardan ve topraktan suya, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Et, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır, süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom içerir.

Biyolojik olarak krom sindirim ve solunum sistemlerinden absorbe olur. İnsanlar için üç değerlikli krom gerekli elementler arasında yer almasına karşın, toksik etki gösterdiği bilinmektedir. Cr(III) bileşiklerinin kullanıldığı işletmelerde çalışan insanlarda kanser vakalarına rastlanmamıştır [<http://www.inchem.org>; <http://www.healthy.net>]. Kimyasal ve biyolojik olarak stabil özellik gösteren Cr(III), oksidant değildir, tahrip edici değildir, hücre zarına geçmez, kanserojen bir madde olarak düşünülmemektedir. Cr(VI) insan derisiyle temasında ciddi deri hastalıklarına sebep olan bir ağır metaldir. Cr(VI) iyonunun önemli deri hastalıklarından olan egzamaya da yol açtığı bilinmektedir. Cr(VI) hücre zarından kolaylıkla geçerek Cr(III)'e indirgenir. Cr(VI) hücre içindeki öğelere Cr(III) gibi bağlanarak zarar verir. Yüksek dozda alımına bağlı olarak sıklıkla ölümle

sonuçlanan patolojik sonuçlar ortaya çıkar [Güler, 1997; Mertz, 1987; Memon et al., 2009; Romina et al., 2008].

Demir, metalik gri renkte olup uzayda en çok bulunan elementlerden biridir. Yerkabuğunda %5 oranında bulunur. Demirin büyük bir çoğunluğu, hematit, magnetit, ve takonit mineralleri içinde oksitli olarak bulunur. Dünyanın çekirdeğinin de büyük oranda metalik demir nikel alaşımından meydana geldiği tahmin edilmektedir. Besin maddelerinde, suda ve topraklarda bol miktarda demir bileşikleri bulunur. Bitkiler demiri topraktan, hayvan ve insan organizması da bitkilerden alır. Günlük ihtiyaç 8 - 10 mg kadardır. Demir için en iyi kaynaklar karaciğer, böbrek, kalp, sakatatlar, yumurta sarısı, balık, istiridye, fasulye, ıspanak, buğday ve yulaf unu, hurma, ceviz, fındık, kuru kayısı ve pekmezdır. Organizmada hemoglobin, miyoglobin, solunum enzimlerinde bulunur. Demir besinlerde Fe(III) şeklinde bulunur. Demir, insan organizmasında özellikle alyuvarların yapısında bulunan, hemoglobinin fonksiyonel parçası olması yönünden önemlidir. Bunun dışında demir, sitokrom, peroksidaz ve katalaz sistemlerinde yer alan yaşamsal önemde bir mineraldir İçme sularında ise yaklaşık olarak 0.3 mg/L demir bulunur [http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/iron.pdf]. Bedende yeterli demir olmadığında, kemik iliğindeki sürekli yeni kan üretimi aksamaya başlar. Demir eksikliği, ağır kanamaların, besin yoluyla alınan demir miktarındaki azalmanın veya mide ve bağırsakların demiri gereğince özümseyememesinin bir sonucudur. Fazla oranda alınan demirin ise böbreklere ve karaciğere zararı vardır [Kahvecioğlu vd., 2004].

Kurşun, yumuşak, ağır, zehirleyici, kolay dövülebilen bir metaldir. Yeni kesildiğinde mavimsi beyazdır, ancak zamanla havada oksitlenmesi sonucu mat gri bir renk alır. Kararlı elementler içinde en yüksek atom numarasına sahip olandır. Korozyona dayanıklı olmasından dolayı aşındırıcı sıvıların (örneğin, sülfürik asit vb.) depolanmasında kullanılır. Saf metal olarak kurşun, levha, yapı kaplamaları, tel ve kablo imalatında kullanılmaktadır. Kurşun dioksit (patlayıcı fitili olarak), kurşun klorür, tetraetil ve tetrametil kurşun (benzine katkı maddesi olarak) gibi birçok bileşiği de sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır [Dündar vd., 2005]. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. dir [Kahvecioğlu vd., 2004; Vural, 1993].

Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara taşınır ve kemiklerde biriken kurşun zamanla çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir

nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre kurşun 2. sınıf kanserojen maddeler grubundadır. İçme sularında yaklaşık olarak 2.0 µg/L kurşun bulunmaktadır [http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf].

Düşük dozlarda kurşun alımında akut etkiler, çoğunlukla hissedilmez. Yüksek miktarda ve tekrarlanarak alınan kurşun ağızda metalik tat, mide ağrısı, kusma, sinir sistemi hasarına bağlı koma, solunum durması ve hatta ölüme kadar uzayan sonuçlar doğurabilir. Kurşun zehirlenmelerinde demir eksikliği anemileri görülebilmektedir.

2.1. Metal İyonlarının Ekstraksiyonu Ve Önderiştirilmesi

Günümüzde giderek artan çevre kirliliği sonucu çeşitli çevresel örneklerde ve biyolojik örneklerdeki ağır metal iyonlarının tayini önem kazanmaktadır. Ancak ortamda bulunan başka iyonların ve organik maddelerin yanında çok düşük derişimlerdeki metal iyonlarının tayini güçtür. Eser elementlerin analizinden önce matriksten ayrılması için kullanılan yöntemlere önderiştirme veya zenginleştirme denir. Örnek analiz edilmeden önce ilgilenilen türün matriksden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir.

Önderiştirme ve ayırma için; buharlaştırma, sıvı sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme [Tuzen et al., 2009], adsorpsiyon [Xingguang et al., 2003], katı faz ekstraksiyonu ve iyon değiştirme [Pohl, 2009; Parham et al., 2009; Sadeghi et al., 2009] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler bazı biyolojik ve su örnekleri için uygun değildir. Çünkü yüksek hacimli örnekler gerektirirler.

Buharlaştırma işlemi önderiştirme için kullanılan en basit yöntemdir. Ancak bu yöntemde hedef metalin yanında diğer metallerinde derişimi de artacağından engellemeye sebep olur ve yöntemin seçiciliği azalır. Bu nedenle buharlaşma ile önderiştirme yöntemi çok tercih edilmez.

Sıvı sıvı ekstraksiyonu analitik kimyada bilinen en eski ekstraksiyon metodlarından olup ayırma ve önderiştirme amacıyla en çok kullanılan metottur [Anthemidis et al., 2004]. Bu metotta sulu faza eklenen şelatlaştırıcı reaktif, analiz edilecek metal ile kompleks oluşturur ve oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğü az olduğundan ortama eklenen organik çözücü içine ekstrakte edilir. Organik çözücü olarak

genellikle polaritesi düşük olan hekzan, toluen, benzen gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Kompleksleştirici seçimindeki en önemli faktörlerden biri, seçilen kompleksleştiricinin söz konusu elementlerin tümüyle kompleks oluşturmasıdır. Hedef analitin, ekstraksiyon ile bulunduğu matriks ortamından, çözücü ortamlarına geçirilmesi çok kullanılan yöntemlerden birisidir [Evangelos et al., 2005].

Çöktürme, ayırma ve önderiştirme amacıyla çok kullanılan bir yöntem olmakla birlikte, çökelek çözünürlüğünün az olması veya çok az miktarda çökelek oluşması gibi dezavantajları vardır. Birlikte çöktürme, özellikle su analizlerinde yaygın olarak kullanılır ve Al, Fe, La, Mg gibi metallerin hidroksitleri genel çöktürücülerdir.

Yüzey adsorpsiyonu yönteminde metal iyonlarının kompleksi oluşturulur ve oluşan kompleks, silika jel, aktif karbon ve alumina gibi doğal bir sorbente adsorbe edilir. Daha sonra metal kompleksini geri kazanmak için desorpsiyon basamağında asit veya organik çözücüler kullanılır [Bakırcıoğlu et al., 2000].

Metal iyonlarının buldukları ortamdan uzaklaştırılmasında ve tayininde uygulanan yaklaşımlardan biri de katı faz ekstraksiyonudur. Bu ekstraksiyon yönteminde kullanılan sorbentler bir taşıyıcı matriks ve buna bağlı fonksiyonel gruplardan oluşur. Matriks materyal olarak ilk uygulamalarda silika, alumina ve cam gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır [Kantipuly et al., 1988]. Günümüzde metal iyonları ile etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplara sahip polistiren, polimetilmetakrilat gibi sentetik polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik sorbentlerin yaygınlaşmasının en önemli nedeni farklı polimerik matrikslerin kolaylıkla üretilibilmeleri ve yapının yüzeyine uygun fonksiyonel grupların kolaylıkla modifiye edilebilmeleridir. Ayrıca metal absorpsiyonunda önemli bir faktör olan polimerik matriksin gözenek büyüklüğünün istenilen boyutlarda hazırlanabilmesi önemli avantajlarından biridir [Emteborg et al., 1993; Emteborg et al., 1995; Cornelis et al., 2003; Pehlivan et al., 2007]. Polimerik sorbentlerin bir diğer avantajı ise, kolon dolgu maddesi olarak kullanıma uygun boyutlarda hazırlanabilir olmalarıdır. Bu şekilde hazırlanmış sorbentler sayesinde metal iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini daha hızlı gerçekleştirilebilmektedir. Katı faz ekstraksiyonu kullanılarak Pb, Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Mn, Co gibi pek çok metal iyonu, önderiştirme işlemi yapıldıktan sonra AAS veya ICP teknikleri ile tayin edilmiştir [Camel, 2003].

Yukarıda bahsedilen yöntemlerin, önemli miktarda kimyasal madde kullanımını gerektirmesi, çözücü kayıplarının olması, fazla miktarda ikincil atıkların ortama verilmesi, önderiştirme faktörlerinin düşük olması ve zaman alıcı işlemler gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle son yıllarda, çok az miktarda örnek ve kimyasal madde kullanımını gerektiren mikro ekstraksiyon yöntemleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Mikro ekstraksiyon metotları, biyolojik ve su örneklerinden metal iyonların ayrılması ve önderiştirilmesi amacına oldukça uygundur. Son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan mikro ekstraksiyon yöntemleri; katı faz mikroekstraksiyonu, dispersif sıvı-sıvı ekstraksiyon, homojen sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu, faz transfer ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu'dur.

2.1.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

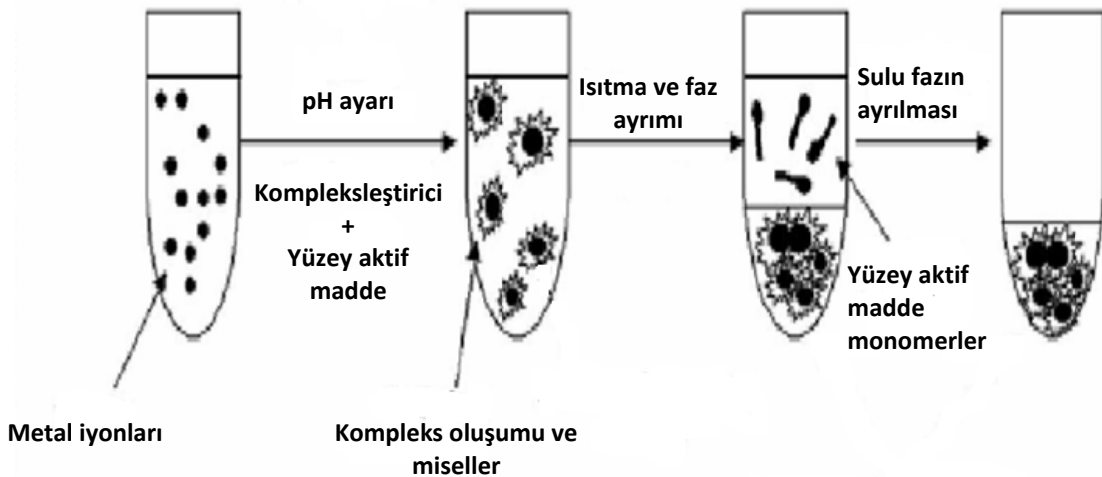
Ayırma ve önderiştirme amacıyla yüzey aktif maddelerin varlığında, misel ortamında gerçekleştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu ilk olarak organik kirleticilerin önderiştirilmesi ve analizi için kullanılmıştır. Son yıllarda metal iyonlarının önderiştirilmesi ve matriksten ayrılması amacıyla da kullanılmaktadır [Silva et al., 2009; Aranda et al., 2008; Lemos et al., 2008; Gholivand et al., 2008]. Misel ortamında gerçekleştirilen ayırma ve önderiştirme diğer ayırma yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Analitik açıdan bakıldığında, yüzey aktif maddece zengin faz, çok farklı türde analitin, hidrodinamik sistemlere enjeksiyonları öncesi ayrılması ve/veya önderiştirilmesi için oldukça uygundur.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), metallerin hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra ayırma ve önderiştirme amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemin temeli, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerinin sulu çözeltilerinde miseller oluşturması ve bulutlanma noktası sıcaklığı olarak bilinen sıcaklığa kadar ısıtıldığında bulanıklaşması özelliğine dayanır.

Bulutlanma noktası ve faz ayrılması tersinir bir olaydır. Çünkü faz ayrılması entropi ve entalpi arasındaki ilişkiye bağlıdır. Entropi, misellerin sulu çözelti içerisinde karışabilirliği olarak tanımlanır. Entalpi ise, faz ayırımında önemlidir [Hinze et al., 1993; Pereira et al., 2003]. Ayrılması istenilen metal iyonunu içeren çözelti ortamına kompleksleştirici ilave edilerek metal iyonlarının kompleksi oluşturulur. Ardından ortama konulan yüzey aktif madde aracılığı ile su içerisinde hidrofobik

hücreler oluşur. Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerinde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; yüzey aktif maddece zengin faz olan yoğun faz ve yüzey aktif madde derişiminin çok daha düşük olduğu sulu fazdır [Zorida et al., 2004; Rosen et al., 1987]. Bu faz oluşumunun ardından santrifüj işlemleri yapılarak fazlar birbirinden ayrılır. Santrifüj ile fazlar ayrıldıktan sonra, tüpler buz banyosunda soğutulur. Hidrofobik türler, misellerin hidrofobik bölgeleri ile etkileşir ve yüzey aktif maddece zengin olan faza geçerek küçük bir hacimde deriştirilmiş olur [Pinto et al., 1996; Sirimanne et al., 1996]. Sulu çözelti kısmı pipet yardımıyla alınır. Bu sayede hedef analit sulu ortamdan ayrılıp, daha önceden bulunduğu çözelti hacmine göre çok daha küçük bir hacim içerisinde toplanmış olur [Constantine, 2002]. Bu yöntemde önemli olan yüzey aktif madde fazını minimuma indirmektir. Örneğin; 10 mL başlangıç örnek hacmine karşın, 100 µL kadar küçük bir fazda misellerin toplanması istenir. Şekil 2.1’de bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin basitçe şeması gösterilmiştir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, yüzey aktif maddeler organik bir çözücü gibi davranır ve metal kompleksleri, organik faz ile sulu faz arasında dağılır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun verimi, komplekslerin misel yapısı ile etkileşimine bağlıdır. Ayrıca metal kompleksinin oluşum sabiti, kompleks oluşum reaksiyonunun kinetiği, metal komplekslerinin misel ortamına transferi gibi faktörler bulutlanma noktası ekstraksiyonu verimini doğrudan etkilemektedir.



Şekil 2.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, metaller sulu ortamdan yüzey aktif maddece zengin faz ortamına geçerler. Ekstraksiyon verimi veya önderiştirme faktörü ise sulu çözelti hacminin, yüzey aktif maddece zengin faz hacmine oranı ile elde edilir [Tani et al., 1997; Akita et al., 1999; Frankewich et al., 1994].

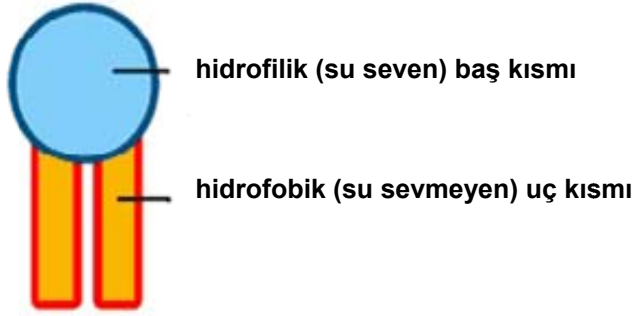
Yöntemin birçok avantajı olmakla beraber bazı dezavantajları veya sınırlamaları mevcuttur. Örneğin, yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesinin fazla olmasından dolayı organik veya sulu bir çözücü ile seyreltilerek cihaza verilmesi gerekir. Bu da önderiştirme faktörünü etkiler.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi kolay, hızlı, düşük maliyetli ve seçicilik gösteren, çevresel örneklerdeki kirleticileri deriştirme amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, birçok biyolojik ve gıda örneklerine de uygulanabilir. Çok sayıda analitin önderiştirme kapasitesinin yüksek verimle gerçekleşmesi ve yüzey aktif madde miktarının ayarlanarak önderiştirme katsayısının değiştirilmesi gibi avantajları vardır. Önderiştirme faktörü, ilk hacmin son hacme oranından hesaplanır. Ayrıca, önderiştirme faktörü F_c , $F_c = C_s/C_i$ eşitliği ile ifade edilmektedir. Burada, C_s faz ayırımından sonra yüzey aktif maddece zengin fazdaki analit derişimi, C_i ise önderiştirme basamağından önce, başlangıç çözeltisindeki analit derişimidir. Önderiştirme faktörü, analitin fazlar arasındaki dağılma katsayısına ve kullanılan yüzey aktif madde derişimine bağlıdır [Farajzadeh et al., 2006].

2.1.1.1. Yüzey aktif maddeler ve miseller

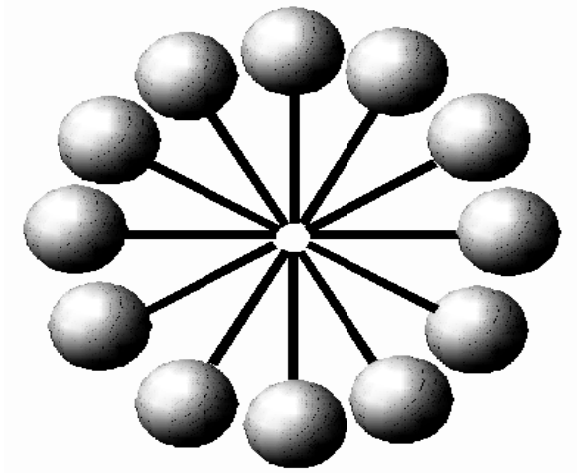
Bütün sıvılarda, sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri bulunmaktadır. Sıvılarda iç kısımlarda moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, diğer bir ifadeyle küresel simetrik şekilde, çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkileyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül, buhar fazı ile sıvı faz arasındaki yoğunluk farkı dolayısıyla yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Yüzey gerilimi, bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzer özellikler göstermesinden kaynaklanan etkiye verilen addır [Atkins, 2005]. İlave edildikleri sıvı ortamında sıvının ıslatıcılığını ve ortam viskozitesini arttıran, yüzey gerilimini azaltan kimyasal

maddelere ise yüzey aktif madde denir. Yüzey aktif maddenin şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.



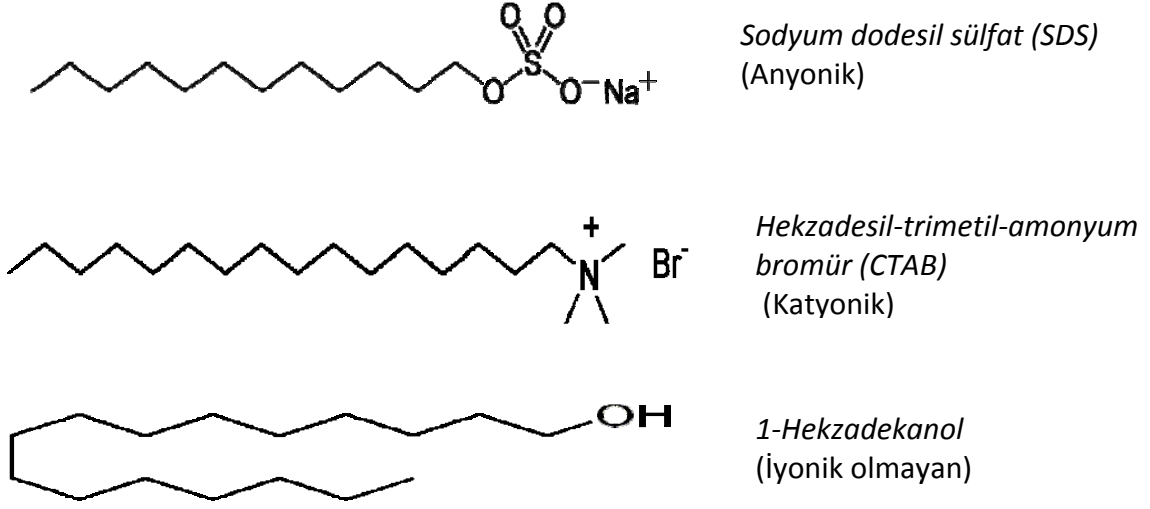
Şekil 2.2. Yüzey aktif madde

Yüzey aktif maddeler hidrofilik baş kısım ve hidrofobik uç kısım olmak üzere iki ana kısımdan oluşur. Misel, çözültide dağılmış yüzey aktif moleküllerin kümelenmesidir. Yüzey aktif maddelerin oluşturduğu miseller birkaç düzine molekülden oluşabildiği gibi birkaç bin molekülün bir araya gelmesiyle de oluşabilmektedir [Wade, 2002]. Şekil 2.3'te misel yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Misel yapısı

Yüzey aktif maddeler, sentetik veya doğal olmak üzere ikiye ayrılırlar. Ayrıca, iyonik (katyonik veya anyonik), iyonik olmayan ve amfoterik olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilir. Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin (sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar) hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik gruptur. Çizelge 2.1'de yüzey aktif madde çeşitleri örneklerle gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Yüzey aktif maddeler

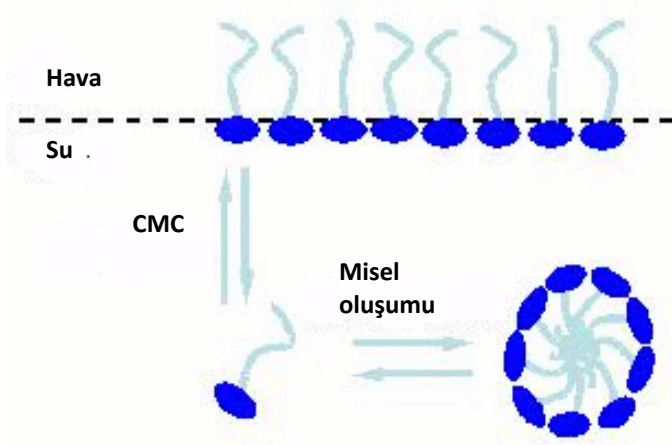
Çizelge 2.1. Yüzey aktif madde çeşitleri

	Yük	Ürün İsmi	Ürün tipi
Katyonik	+	CTAB (Hekzadesil-trimetil-amonyum bromür)	Sülfoksüksinatlar Amonyum tuzları
Anyonik	-	TRITON ve DOWFAX	Sülfatlar Sülfonatlar Disülfonatlar Fosfat esterleri
İyonik olmayan	yüksüz	TRITON™ ve TERGITOL™	Etoksilatlar Glikositler
Amfoterik	+/-	Euroquat LA 47	Dodesil betain

2.1.1.2. Kritik misel derişimi

Su ve yüzey aktif madde karışımı belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında bulanıklaşır, çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçer ve bu noktadaki yüzey aktif madde su fazından ayrılır. Yüzey aktif madde derişimi belirli bir değerin üzerinde olduğunda miseller oluşur, bu değer, kritik misel derişimidir ve çözelti ortamında yüzey aktif

maddenin misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum derişim değerini temsil eder [Willie et al., 1993]. Şekil 2.5'te kritik misel derişimini aşan monomerlerinin çözelti içerisinde toplanıp misel oluşturması gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Kritik misel konsantrasyonunu aşan misel monomerlerinin çözelti içerisinde öbeklenmesi

2.1.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etki eden faktörler

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun uygulanabilmesi için, kompleksleştirici maddenin seğiminin yanı sıra, pH, yüzey aktif madde türü ve derişimi, sıcaklık ve zaman gibi deneysel parametrelerin optimize edilmesi gerekir.

2.1.2.1. Ortam pH'sının etkisi

Organik türlerde ortamın pH'sı, hedef analitin misel faz içinde tutulmasını ayarlamak için oldukça önemli bir yer tutar. Fenoller ve aminler gibi kolay iyonlaőabilen türlerde maksimum verim elde edebilmek için, hedef analitin yüksüz olduğu pH değeri tercih edilir. İnorganik türlerde ise, oluşan kompleksler kovalent ve yüksüz olmaktadır. Dolayısıyla pH, ekstraksiyon verimi için kontrol edilmesi gereken önemli parametrelerden biridir. Özellikle metal iyonlarının önderiőtirilmesinde ortam pH'sı oldukça önemlidir.

2.1.2.2. Sıcaklık ve zaman etkisi

Özellikle inorganik türler için, sıcaklık ve zaman etkisi bulutlanma noktası ekstraksiyonunda önemli bir rol oynar. Örneğin, krom veya civa gibi bazı metal kompleksleri için, yüksek sıcaklık ($> 80^{\circ}\text{C}$) başarılı bir ekstraksiyon elde etmek için gereklidir. Bulutlanma ve ayrılma, bu şekilde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebildiği gibi, oda sıcaklığında da gerçekleşmesi mümkündür. Sıcaklık, önderiştirme faktörünü ve ekstraksiyon verimini etkileyen bir parametredir.

Ekstraksiyon zamanı ise özellikle metaller için, kompleksleştirici madde ile reaksiyonun tamamlanması ve bu kompleksin misel içine alınması için, bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde önemli 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 sıcaklığındakinin yarısı kadardır. Triton X-114 için bulutlanma noktası sıcaklığındaki artış, yüzey aktif maddece zengin faz hacminde hafif bir azalmaya sebep olur [Akita et al.,1995]. Bu, sıcaklığın artmasıyla hidrojen bağlarının bozulması ve dehidrasyon oluşması ile yorumlanır. Sıcaklığın artmasıyla, yüzey aktif maddece zengin fazdaki su miktarı azalır, böylece bu fazın hacmi düşer. Ekstraksiyonun tamamlandığı ve etkin bir faz ayrımını sağlandığı en kısa denge süresi ve mümkün olan en düşük denge sıcaklığında çalışmak tercih edilir. Tatminkar önderiştirme faktörü değerleri elde etmek için, bulutlanma noktası sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışılması önerilmektedir [Farajzadeh et al., 2006].

2.1.2.3. İyonik şiddet ve santrifüj

Ortamda iyonik şiddetin artması; bulutlanma noktası sıcaklığının düşürülmesi ve organik moleküllerin misel fazına itilmesi sebebiyle faz ayrımını artırır.

Santrifüj, misel oluşumunu etkilemezken faz ayrımını hızlandırır ve misel fazının sulu fazdan ayrılmasını kolaylaştırır.

2.1.2.4. Kompleksleştirici seçimi

Kompleksleştirici madde seçiminde en önemli nokta, metal iyonları ile hidrofobik özellikte kompleksler oluşturacak kompleksleştirici seçimidir. Bu maddeler

metallerle yapmış oldukları reaksiyonlar ve oluşum sabitlerine (K_f) dayanarak seçilir. Hızlı ve yüksek verimle hidrofobik kompleksler oluşturan, ditiyo karbomatlar, piridilazo, kinonlar, dithizon, naftol türevleri gibi reaktifler en çok kullanılan kompleksleştiricilerden bazılarıdır.

2.1.2.5. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

Yüzey aktif madde miktarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu üzerine etkisi önemlidir. Yüzey aktif madde miktarındaki artış, elde edilen son hacimde artışa neden olur, bu durumda önderiştirme faktörü düşer. Yüzey aktif madde miktarının çok küçük olması durumunda önderiştirme faktörü artar ancak ölçüm basamağında yöntemin tekrarlanabilirliği azalır [Evangelos et al., 2005].

2.1.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunun uygulama alanları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi vitaminlerin, hormonların, enzimlerin ve proteinlerin ayrılması ve tayini için biyolojik örneklere, organik kirleticilerin ve metallerin önderiştirilmesi ve tayini için çevresel örneklere uygulanmaktadır [Pohl, 2009].

Faz ayırımının ardından ölçüm basamağında, hidrodinamik sistemlere örneği vermeden önce, viskozitesi yüksek olan yüzey aktif madde fazının viskozitesinin düşürülmesi gerekir. Yüzey aktif madde fazının viskozitesini düşürmek için çözücü veya çözücü karışımları kullanılır. Bu amaçla; etanol, metanol, asetonitril, toluen gibi organik çözücüler veya asitlendirilmiş etanol, metanol kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2'de bazı metal iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu ile uygulamalarına örnekler verilmiştir [Teo et al., 2001; Manzoori et al., 2002; Manzoori et al., 2003; Giokas et al., 2002; Paleogolos et al., 2001; Giokas et al., 2004; Karimia et al., 2008; Ghaedi et al., 2008]

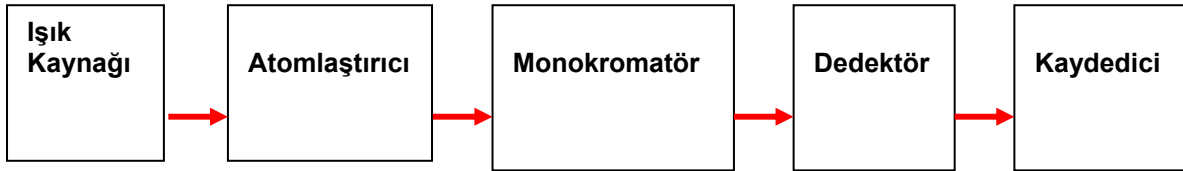
Çizelge 2.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun uygulamaları

ELEMENT	KOMPLEKSLEŞTİRİCİ	YÜZEY AKTİF MADDE	Gözlenebilme sınırı (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme Faktörü	ÖLÇÜM TEKNİĞİ
Cd (II), Pb (II)	DDTP	TRİTON X 114	0.62, 2.86	22, 43	Alevli AAS
Co (II), Ni (II)	TAN	TRİTON X 114	0.24, 0.44	57, 65	Alevli AAS
Ag (I)	DITHIZON	TRİTON X 114	0.56	43	Alevli AAS
Fe (II), Fe (III)	APDC	TRİTON X 100	3	50	Alevli AAS
Cr (III)	8-HQ	TRİTON X 114	0.2	75	SPEKTROFLORİMETRE
Cu (II)	ARS	TRİTON X 114	1.07	21	Alevli AAS
Co(II), Ni(II), Fe(III), Cu (II)	PPKO	TRİTON X 114	0.8, 0.7, 0.7, 0.7	93	Alevli AAS
Cu (II), Ni (II), Co (II)	MPKO	TRİTON X 114	1.6, 1.9, 2.1	65, 58, 67	Alevli AAS

DDTP: o,o-dietilditiyofosfat; TAN: (2-thiazoylazo)-2-naphthol; PAN: 1-(2 -pyridylazo)-2-naphthol; APDC: amonyum pirolidin ditiyokarbomat; 8-HQ: 8-hydroxyquinoline; ARS: arsenazo III; PPKO: fenil 2-piridilketon oksim; MPKO: metil 2-piridilketon oksim

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanan nicel amaçlı spektroanalitik bir yöntemdir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayırıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [Welz, 1999].



Şekil 2.6. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri

Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik türlerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu etkinin büyüklüğü,

$$N_j/N_0 = P_j/P_0 \exp (-E_j / kT)$$

Şeklinde ifade edilen Boltzmann eşitliği ile verilir. Burada N_j ve N_0 sırasıyla uyarılmış haldeki ve temel haldeki atomların sayısı, k Boltzmann sabiti, T Kelvin olarak sıcaklık ve E_j ise uyarılmış hal ve temel hal arasındaki joule cinsinden enerji farkıdır. P_j ve P_0 büyüklükleri her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayısı ile belirlenen istatistiksel faktörlerdir.

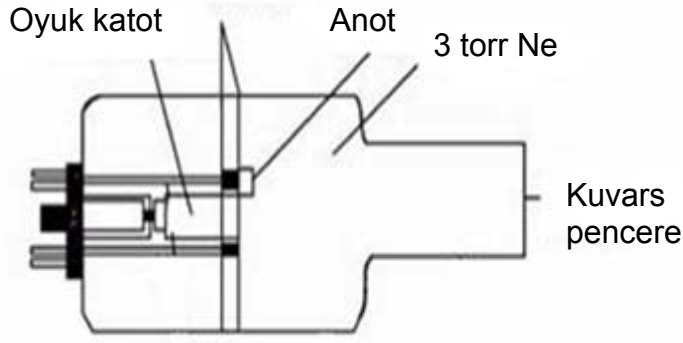
2.2.1. Işık kaynakları

Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması sebebiyle oldukça spesifiktir. AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların

örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri elde edilir ve genellikle eğimler küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar. Bu problem, daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Örneğin, 589,6 nm'deki sodyum pikinin absorbansı, sodyum tayini için kullanılacaksa, aynı dalga boyunda sodyum emisyon piki izole edilip bu amaçla kullanılır. Bu durumda, çizgi, elektriksel boşalım ile sodyum atomlarının uyarıldığı bir sodyum buharı lambası vasıtasıyla oluşturulur. Kaynaktan yayılan diğer sodyum çizgileri filtreler ile veya nispeten ucuz monokromatörler ile süzülür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha az olacak şekilde seçilir [Skoog et al., 1998].

2.2.1.1. Oyuk katot lambaları

Oyuk katot lambaları, düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalgaboyundaki ışınımı yayarlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

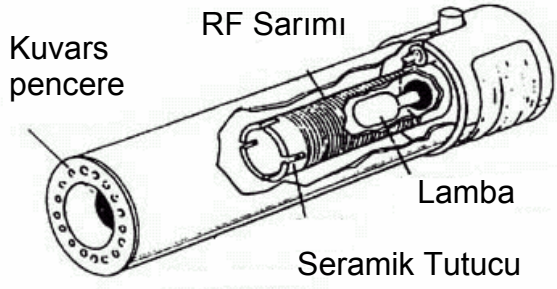


Şekil 2.7. Oyuk Katot Lambası

AAS nin dezavantajı her element için ayrı bir oyuk katot lambası gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynı anda tayin edebilmek için incelenecek elementlerin alaşımlarını içeren lambalar tasarlanmıştır. Ancak bunlarda lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu gözlenebilme sınırı artar. Oyuk katot lambasına uygulanan gerilim dolayısıyla yüksek akım daha şiddetli ışımaya yol açar. Bu avantaja karşın lambadan oluşan hatların Doppler genişlemesi artar [Yıldız vd., 1997].

2.2.1.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları, As, Se, Sb gibi uçucu ve düşük dalgaboylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Bu lambalar, atomik çizgi spektrumları yayarlar ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışık şiddetlerine sahiptir. Tipik bir lamba ilgilenilen metalin küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılmıştır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır. Hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur.



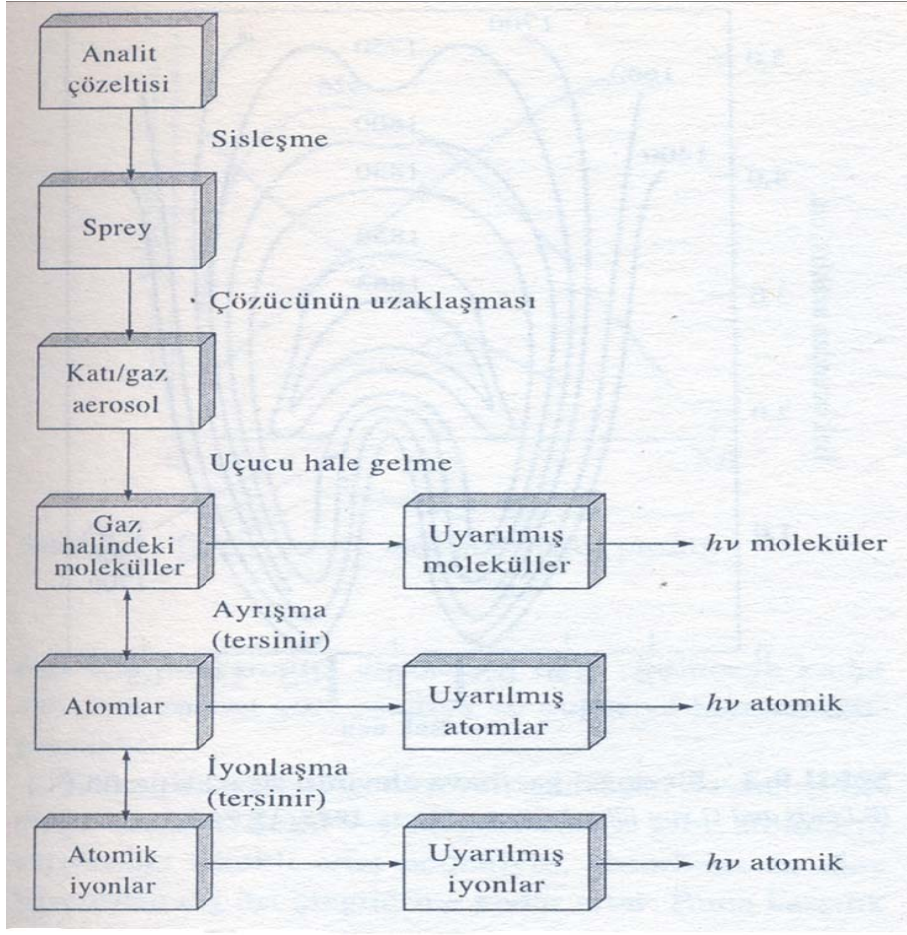
Şekil 2.8. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti

2.2.2. Atomlaştırıcı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılardır.

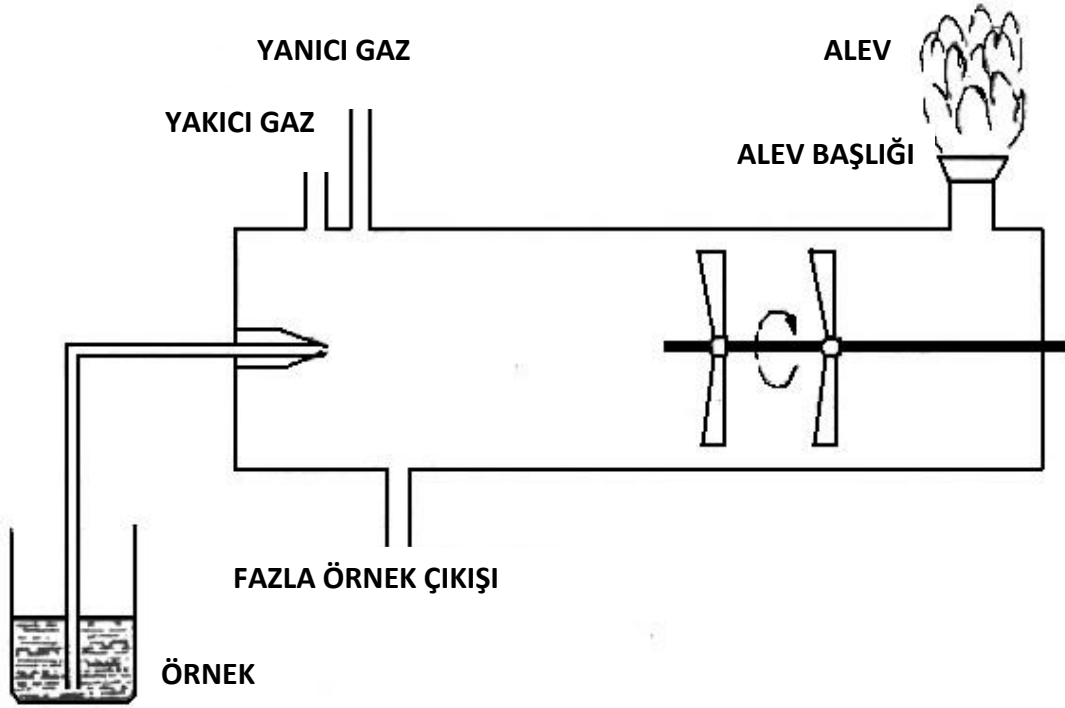
2.2.2.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO₂, CO, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, N₂ gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Şekil 2.8'de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur.



Şekil 2.9. Atomlaştırma Sırasında Oluşan Süreçler

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevin oluşturulduğu iki tür yakıcı kullanılır. Ön-karıştırmasız tür yakıcılarda, örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar, birbirleriyle temas etmeden ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar. Ön-karıştırmalı yakıcılarda ise, örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Ön-karıştırmalı yakıcı

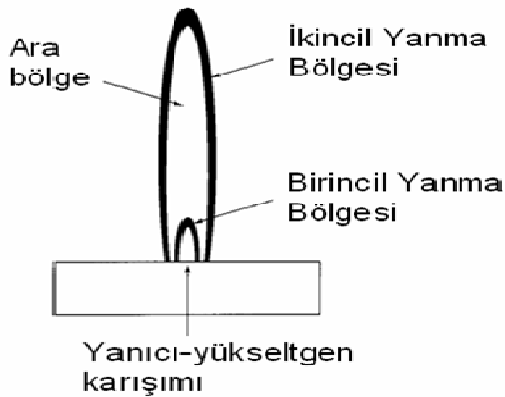
Çizelge 2.3'de en çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları verilmiştir. Yükseltgen olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700 °C – 2400 °C sıcaklıklar elde edilebilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozulan örnekler atomlaştırılır. Daha refrakter örnekler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, bu yükseltgenle 2500 °C – 3100 °C sıcaklık oluşturur.

Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir. Bu bölge alevin kararlı olduğu yerdir. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir.

Çizelge 2.3. Alevlerin özellikleri

Yanıcı gazlar	Yakıcı gazlar	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

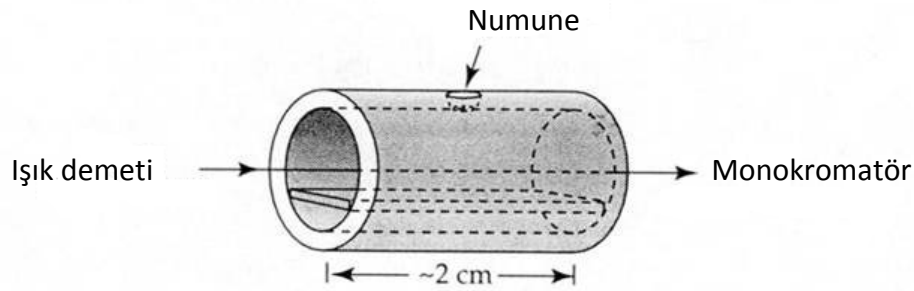
Bir alevin önemli bölgeleri; birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağlı büyüklüğü yanıcı/yakıcı gaz oranına olduğu kadar, yanıcı ve yakıcı yükseltgenin tipine de bağlıdır. Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C₂, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi lüminesansla fark edilir. Stokiyometrik hidrokarbon alevlerinde bağlı olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen/nitröz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşabilir. İkincil reaksiyon bölgesinde, iç merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar, alev dışına dağılır. Bir alevin sıcaklık profilinde, maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2,5 cm yukarısında görülür.



Şekil 2.11. Bir alevin bölgeleri

2.2.2.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunların biri, elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlardır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat alevle oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar, çok küçük örnek hacimleri (5-50 μL) gerektirirler; bunların kullanımı ile alevle püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık alevle oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalgalarda bulunan şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.12. Bir grafit fırının kesiti

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. Örnek çözeltisinin fırına enjekte edilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde, elektrotermal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır. Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın, 30 saniye süreyle çözücünün kaynama noktasının biraz üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 °C olarak seçilir. Kütleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltide bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu

basamak çok kritiktir. Çünkü sıcaklığın fazla artırılması, ilgilenilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350-1200 °C arasında seçilir ve fırın 45 s süreyle bu sıcaklıkta tutulur. Üçüncü basamakta, yani atomlaşma basamağında fırın, ilgilenilen elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklığa ısıtılır. Analizi yapılacak elemente göre fırın bu basamakta, 2000-3000 °C arasında bir sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm atıkların uzaklaşması sağlanır.

2.2.2.3. Özel atomlaştırma teknikleri

Halen, atomik absorpsiyon tekniklerinde en yaygın numune verilme teknikleri, alevler ve elektrotermal atomlaştırıcılarıdır. Fakat başka atomlaştırma yöntemleri de vardır.

Hidrür Yöntemi

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan Se, Sb, Bi, Ge, Te, Sn ve Pb gibi elementlerin asidik ortamda sodyumborhidrür (NaBH_4) ile oluşturdukları uçucu hidrürlerden yararlanılarak, bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. Hidrür oluşturma tekniğinin iki temel avantajı vardır; birincisi, analit örnek matrisinden uzaklaştırılır ki, bu birçok girişimi önler. İkincisi, gözlenebilme sınırı grafit fırınla elde edilenden daha düşüktür.

Soğuk Buhar Yöntemi

Cıvanın buhar basıncı düşük ve difüzyon hızı yüksektir. Gözlenebilme sınırını düşürmek ve moleküler absorpsiyon, saçılma gibi en önemli engellemelerin önüne geçmek için soğuk buhar yöntemi uygulanmaktadır. Burada çözeltide bulunan Hg^{2+} asitli ortamda SnCl_2 veya NaBH_4 çözeltisi ile elementel cıvaya dönüşür ve oluşan elementel cıva atomları hava, argon gibi taşıyıcı gazla absorpsiyon hücresine gönderilir. Atomların absorpsiyon ortamında daha uzun süre kalmasını temin için grafit fırın veya alev yerine 10-15 cm uzunluğunda özel kuvarz hücreler

kullanılmaktadır. Bu yöntemle 1 µg/L miktarındaki cıvayı kolayca tayin edebilmek mümkündür. Ayrıca matriks engellemelerinin de önüne geçilmiş olur.

2.2.3. Atomlaştırıcı ünitesinin kısımları

2.2.3.1. Nebulizer (Sisleştirici)

Sıvı örneğin kılcal bir boru yardımıyla emilip küçük damlacıklar halinde verildiği kısımdır. Örnek burada oksitleyici gazla karışır. Bunların şu avantajları vardır; En uygun absorpsiyon değerleri elde etmek için nebulizer'in sıvı çekiş hızı ayarlanabilir, büyük absorpsiyon değerleri elde ediliyorsa (organik çözücülerde olduğu gibi) çekiş hızı düşürülerek fazla numune harcanması önlenir.

Oksitleyici gaz numune içinden geçerken numuneyi beraberinde sürükler ve büyük damlalar küçülerek püskürtme başlığına püskürtülür. Burada numune yakıt gazla karışarak alev başlığına ulaşabilir. Büyük damlacıklar dipte kalır. Atılan kısım, toplam hacmin %80-90'nı kadardır.

2.2.3.2. Alev başlığı

Alevin etkisiyle atom buharlarının oluştuğu ve bunların ışın kaynağından gelen ışığı absorbe ettikleri yerdir. Yakıt gaz, alev başlığına düzgün bir şekilde akar ve yaprak şeklinde düzgün bir alev meydana gelir. Burada en önemli nokta alev sıcaklığıdır. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açamayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Yüksek absorpsiyon değerleri elde etmek için alev başlığı ayarı da önemli bir faktördür. Bu nedenle alev başlığının optik yola göre konumunun çok iyi ayarlanması gerekir.

2.2.3. Elektronik sinyalleri alan kısım (Fotodedektör)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Bu tür dedektörlerde, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Ultraviyole ve görünür bölgenin tümünde yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcı bulmak zordur. Bu nedenle ultraviyole

bölge ile görünür bölgenin kısa dalgaboylarında CsSb, görünür bölgenin daha uzun dalgaboylarında ise Se katotlu tüpler kullanılır.

2.2.4. Monokromatörler (Dalgaboyu seçicileri)

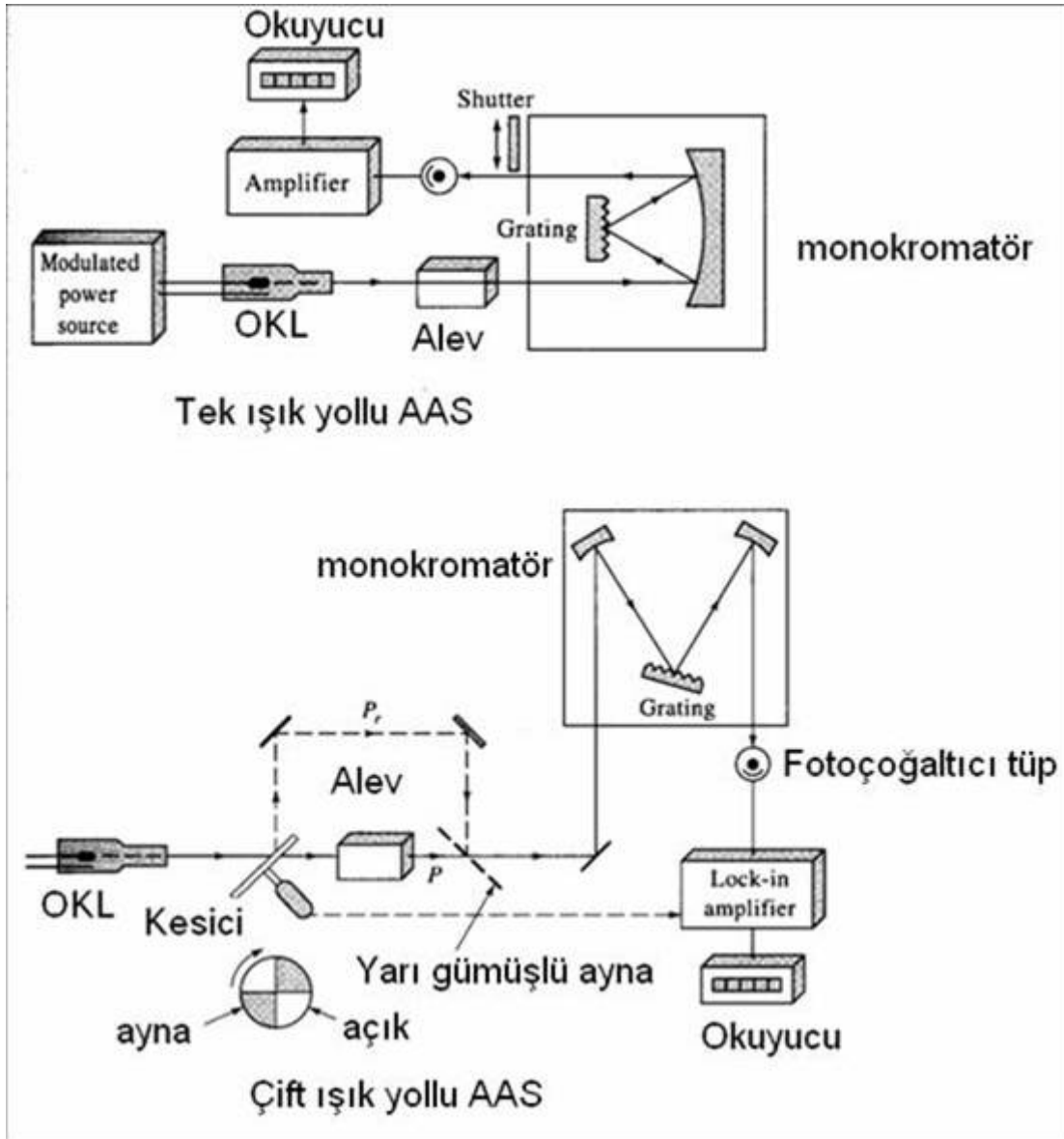
Absorbansın ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalgaboyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Spektroskopik yöntemlerin çoğunda kullanılan aletin üstünlüğü, doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisinde bu o kadar önemli değildir. Monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokromatör bu ayırmayı sağlayabilir.

2.2.5. Tek-ışık yollu spektrofotometreler

En basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalgaboyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür, bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle bir spektrofotometreye, tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir.

2.2.6. Çift-ışık yollu spektrofotometreler

Spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe, diğeri ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlere çift ışık yollu spektrofotometreler denir.



Şekil 2.13. Tipik alev spektrometreleri

2.2.7. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engelleme ile karşılaşılır. Bu engellemeleri, spektral, kimyasal, iyonlaşma ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

2.2.7.1. Spektral engellemeler

Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişim az görülür. Böyle bir girişimin oluşması için iki çizgi arasında 0.1 Å'dan daha az fark olması gerekir.

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı taneciklerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yakıcı karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti alev püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir.

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksinden ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışık şiddeti, matriks bileşenleri tarafından azaltılır; sonuçta absorbansta, dolayısıyla derişimde pozitif hata olur.

Ti, Zr, W gibi metallerin derişik çözeltileri alev püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı taneciklerde oluşur ve böyle hallerde de spektral girişim görülür. Saçılmadan ileri gelen titreşimler, numunenin organik türler içerdiği durumlarda veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler bırakır.

Alev atomlaşmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, geniş ölçüde karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yakıcı oranı gibi analitik değişkenler ile önlenabilir. Alternatif olarak, girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir. Standart numuneye eklenen matriks derişiminin, numune matriksi derişimine göre büyük olması halinde, numune matriksinin katkısı önemsiz olacaktır.

2.2.7.2. Kimyasal engellemeler

Kimyasal engellemeler; atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişiminin azalmasına, dolayısıyla absorban değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir,

düşük sıcaklıktaki alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Örneğin hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer.

2.2.7.3. İyonlaşma girişimi

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı 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 önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir.

İyonlaşma girişiminin giderilebileceği ikinci yöntem ise,



dengesini, alevde aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmaktadır. Pratikte standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek dengenin sola kayması sağlanır.

2.2.7.4. Zemin absorpsiyonu

Atomik absorpsiyon spektrometresinde başlıca hata kaynağı, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu zemin absorpsiyon etkileri, absorbans okumalarında gerçek olmayan artmalara neden olarak yanlış analizlere yol açarlar.

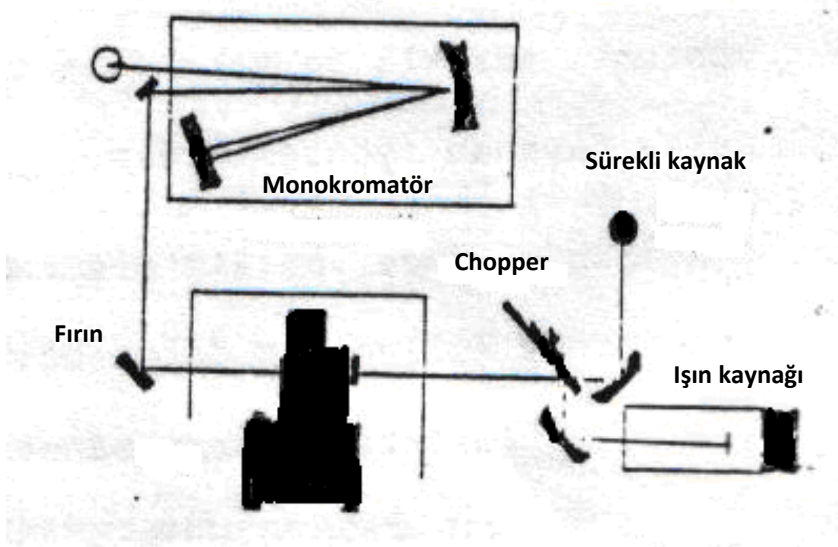
Işık saçılması alevde yanmanın tam olmaması veya buharlaşmadan dolayı olabilir. Elektrotermal atomlaştırıcıda ise örneğin enjekte edildiği atomlaştırıcının orta kısmında sıcaklığın hızla artması sonucu oluşan tanecikler veya duman nedeni ile olur. Çok yüksek atomlaşma sıcaklıklarında tanecikler grafit fırın yüzeyinden atılabilirler.

Moleküler absorpsiyonun alevli atomik absorpsiyondaki etkileri uzun süredir bilinmektedir. Kolaylıkla atomlaşan bir element, zorlukla atomlarına ayrılan bir matriks varlığında düşük sıcaklıkta tayin edildiğinde alevde çok sayıda molekül oluşabilir. Bundan başka matriksde yüksek derişimde bulunan bir element alev gazları ile oksit molekülleri veya hidroksit radikalleri oluşturabilir. Bu durumda incelenen elementle molekül aynı spektral aralıkta absorplama yapıyorlarsa doğal olarak bir girişim söz konusu olacaktır.

Moleküler absorpsiyonun atomik absorpsiyona etkisi, düşük atomlaşma sıcaklıklarında bileşik ve radikallerin tam ayrışmaması nedeniyle artar. Dolayısıyla alevli atomik absorpsiyonda nitroz oksit/asetilen alevi bu etkilerden en bağımsız olanıdır. Elektrotermal atomlaşmada ise, analiz elementinde kayıp olmaksızın uygulanabilecek en yüksek bozunma sıcaklığı veya uygun bir kimyasal ön işlem kullanılarak atomlaşma basamağından önce moleküler matriks uzaklaştırılmalıdır. Ön sıcaklık ayarlaması ile girişime neden olan bileşenin uzaklaştırılması spesifik olmayan ışık kayıplarının önlenmesini veya en azından azaltılmasını sağlar. Örneğin grafit fırına enjekte edilmesinden sonra ilk sıcaklık basamağında genellikle çözücü buharlaşır. Asitler gibi daha yüksek sıcaklıkta kaynayan bileşenler, ikinci sıcaklık basamağında uzaklaştırılmaz. Ön sıcaklık programı, belirli bir matriks içinde incelenen elementin atomlaşmaya başladığı sıcaklığa kadar uygulanabilir. Eğer ön sıcaklık ayarlaması ile matriks büyük ölçüde uzaklaştırılabilirse element herhangi bir engelleme olmadan tayin edilebilir. İncelenen elementin uçucu olması nedeniyle matriks ayrılmazsa veya ayırma kısmen başarılı olursa girişimleri kabul edilebilir düzeye indirecek başka program olanakları araştırılır. Bütün zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp girişimden doğan absorbans bundan çıkarılmalıdır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde üç yöntem; çift hat yöntemi, sürekli ışık kaynağı kullanılması ve Zeeman hat yarılmasına dayanan yöntemlerdir.

Çift hat yönteminde, önce analiz elementinin atomik absorpsiyonla tayininde kullanılan dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm, analiz elementinin absorbansı

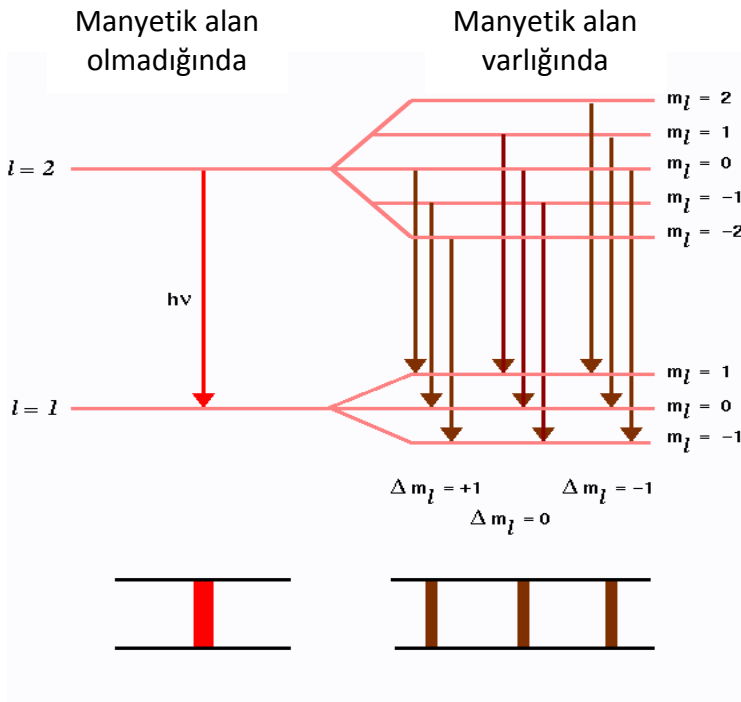
ile zemin sinyali oluşturan öteki türlerin absorpsiyonunun toplamıdır. İkinci ölçüm ise, analiz elementinin absorpsiyonunu yapmadığı yakın bir dalga boyunda alınır. İkinci ölçüm yalnız zemin absorpsiyonuna ait olup birinciden çıkarıldığında düzeltilmiş sinyal elde edilir. Atomik absorpsiyonda, zemin değerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanılması ilk olarak 1965 de Koirtz ve Pickett tarafından önerilmiş ve ticari aletlerde en çok kullanılan sistem haline gelmiştir. Şekil 2.14'te zemin değerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağının aletsel yerleşimi görülmektedir. Bu tasarımda sürekli kaynaktan ve oyuk katot lambasından gelen ışık sıra ile grafit fırından geçirilir. Temel kaynaktan gelen dar emisyon hattı, analitin absorpsiyonunu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenir. Sürekli kaynağın geniş emisyon bandı ise yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenecektir. İki sinyal elektronik olarak karşılaştırıldığında zemin absorpsiyonu her iki sinyali de eşit etkilediğinden zemin absorpsiyonunun etkisi yok edilmiş veya büyük ölçüde azaltılmış olur.



Şekil 2.14. Zemin değerinin düzeltilmesi için sürekli ışık kaynağı kullanımı

Bir atomik spektral hattın kuvvetli manyetik alan etkisinde birbirinden az farklı dalga boylarında bileşenlere ayrılması Zeeman etkisi denir (Şekil 2.15). Bu bileşenler σ ve Π 'dir. Oyuk katot lambası manyetik alan içinde olmadığından, yaydığı ışığa tek dalgaboyundadır. Analiz elementinin absorpsiyon hattının Π bileşeni oyuk katot lambasının yaydığı ışığa ile aynı dalgaboyunda fakat manyetik alana paralel yönde polarize ışığı absorplayabilir. Oyuk katot lambasına gelen

ışıkta Π bileşeni ile aynı yönde polarize ışık ise, bu ışık analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Fakat oyuk katot lambasının ışığı manyetik alana dik yönde polarize bir ışık ise, aynı dalga boyunda olduğu halde, analiz elementinin atomları tarafından absorplanamaz, sadece zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Monokromatöre ardarda ulaşan iki absorpsiyon arasındaki fark ölçülerek doğru absorpsiyon değeri elde edilir.



Şekil 2.15. Zeeman etkisi

2.2.8. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Uygulamaları

AAS eser miktardaki metallerin (mg/L, $\mu\text{g/L}$ düzeyde) nicel analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası veya elektrotsuz boşalım lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda kalibrasyon doğru elde edilir.

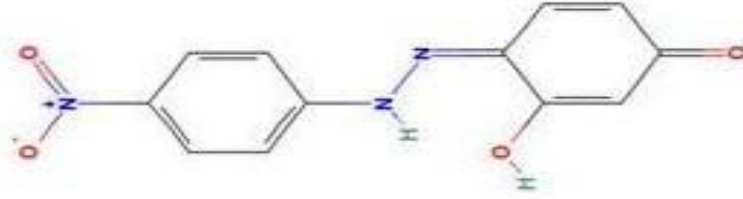
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin uygulama alanı spesifik olmasından dolayı çok geniştir. Tıp, biyokimya ve toksikolojide; vücut sıvılarında ve dokularda Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn ve diğer eser elementler (Al, B, Co, Mn, Mo, Ni, Rb, Se, Sr,); toksik elementlerin (Ag, As, Be, Bi, Cd, Hg, Pb, Se, Te, Tl) miktar

tainlerinde, zirai kimya alanında; toprak, gübre ve bitki analizlerinde, gıda kimyasında; gıda analizlerinde, evre kirlenmesi kontrolünde; sıvı ve hava analizleride, metal endüstrisinde, petrokimya alanında; ara ürünlerde, kirlilik ve atık maddelerinin kontrolünde, kullanılmış yağlarda, seramik, imento, plastik, tekstil ve kağıt sanayiinde geniş bir kullanım alanına sahiptir [Mertz, 1987].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

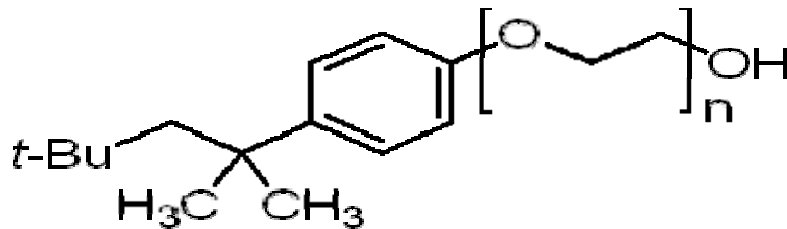
3.1. Reaktifler

Fe(III), Cr(III), Pb(II) standart çözeltileri (1000 mg L^{-1}) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tuzlarının (Merck) deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ı, asetik asit ve NaOH (Merck) kullanılarak ayarlanmıştır. Çalışmada kompleksleştirici olarak p-(Nitrofenilazo)rezorsinol (Sigma-Aldrich), yüzey aktif madde olarak Triton X-114 (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. p-(Nitrofenilazo)rezorsinol, etanolde çözülerek hazırlanmıştır. Yüzey aktif maddece zengin fazın çözülmesi için etanol, metanol (Sigma-Aldrich) ve nitrik asit (Merck) kullanılmıştır. Kompleksleştirici maddenin kimyasal formülü Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. p-(Nitrofenilazo)rezorsinol'un yapısı

Triton X-114, fiziksel özellik bakımından, yoğunluğu $1.058 \text{ g mL}^{-1}(25^\circ\text{C})$, bulutlanma noktası değeri 23°C olan şeffaf görünümlü sıvı bir maddedir. Kimyasal formülü Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Triton X 114 yüzey aktif maddesinin yapısı

3.2. Kullanılan Cihazlar

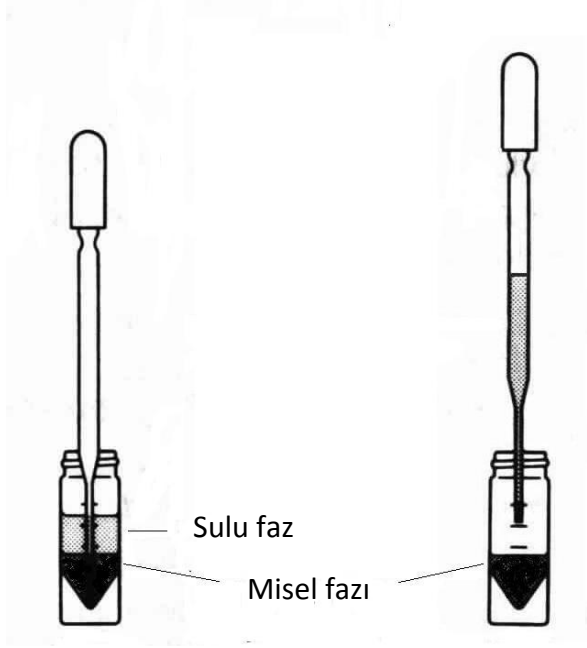
Önderiştirme işleminden sonra yüzey aktif maddece zengin fazda bulunun Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) analizlerinde, Perkin-Elmer AAnalyst 800 alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak kullanılan Fe oyuk katot lambasının optimum akımı 30 mA'de sabit tutulmuştur, dalgaboyu 248.3 nm, slit aralığı 0.2 nm olarak ayarlanmıştır. Cr oyuk katot lambasının optimum akımı 15 mA, dalgaboyu 357.9 nm, slit aralığı 0.7 nm olarak, Pb oyuk katot lambasının ise optimum akımı 10 mA, dalgaboyu 283.3 nm, slit aralığı 0.7 nm olarak ayarlanmıştır. Maksimum sinyal/gürültü oranı elde etmek için asetilen gazı akış hızı ve alev yüksekliği optimize edilmiştir. Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için Fisher scientific accumet 15 model pH metre, bulutlanma noktası ekstraksiyonu için çözeltilerin ısıtılmasında ise Clifton NE1-22 model termostatik su banyosu kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında Barnstead Nanopure Diamond model deiyonize su cihazı, karıştırılmasında Fisons Whirlmixer model vorteks kullanılmıştır.

3.3. Deneyin Yapılışı

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu deneylerinde, pH, metal iyon derişimleri, kompleksleştirici ve yüzey aktif madde miktarı, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi taranmıştır. Deneylerde, başlangıç derişimi 10-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında değişen Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) çözeltileri kullanılmıştır. 25 mL' lik metal iyon çözeltisi üzerine 2 mL asetik asit ve NaOH, 1 mL p-(Nitrofenilazo)rezorsinol ve 1 mL %10' luk Triton X-114 eklendikten sonra vortekste 15 saniye karıştırılmıştır. Çözeltiler, 70 °C' de termostatik su banyosunda 45 dakika bekletildikten sonra yüzey aktif maddece zengin faz ile sulu fazın ayrılması ve viskozitesinin artması için örnek tüpü 20 dakika buz banyosunda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda daha yoğun olan yüzey aktif madde fazı tüpün alt kısmında toplanır, üst kısımda yer alan sulu faz ise pipet yardımıyla alınarak iki faz birbirinden ayrılır.

Yüzey aktif madde fazı, alevli AAS'nin örnekleme sistemine doğrudan verilemeyecek kadar yoğun olduğundan uygun bir çözücüde çözülmesi gerekir. Bu amaçla, çözücü olarak etanol, metanol, asitli etanol, asitli metanol çözeltileri denenmiştir. Asitli etanol kullanılan deneylerde absorbans değerlerinin arttığı

gözlenmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde en az üç ölçüm alabilmek için son hacim 1.5 mL olacak şekilde seyreltme yapılmıştır.



Şekil 3.3. Yüzey aktif maddece zengin fazın sulu fazdan ayrılması

Bu çalışmada, bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunun uygulanabilirliğini tespit etmek amacıyla 4 farklı referans standart madde ve gerçek örnekler ile çalışılmıştır. Önderiştirme faktörü, ekstraksiyon sonucunda alevli AAS'den alınan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin, sulu kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesi ile hesaplanmıştır.

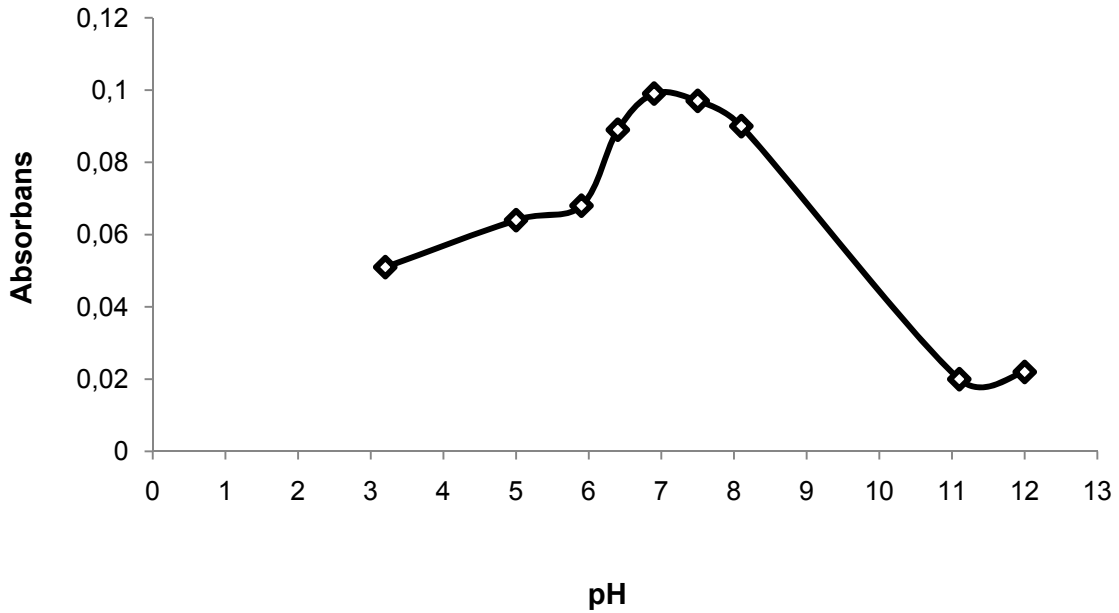
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Fe(III) İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

4.1.1. pH etkisi

Metal iyonlarının uygun bir kompleksleştirici madde ile komplekslerini oluşturması ortamın pH'ına bağlıdır. Bu nedenle kompleks oluşumunu dolayısıyla ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen pH değerinin saptanması gerekmektedir. Ortamın pH değeri asidik bölgeye kaydıkça ortamdaki pozitif yüklü iyon miktarı artar ve bu durum yüzey aktif maddenin hidrofilik baş kısmının çözelti ortamı içerisinde aktivitesini engelleyici etki gösterir. Ancak bu etki yüzey aktif maddenin türüne göre değişim göstermektedir.

p-(Nitrofenilazo)rezorsinol ile Fe(III) iyonlarının kompleks oluşturması için en uygun pH değerinin saptanması gerekmektedir. Bu amaçla Triton X-114 varlığında Fe(III) çözeltilerinin pH' ı 3 ile 12 arasında değiştirilerek en uygun çalışma pH' ı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1' de verilmiştir.

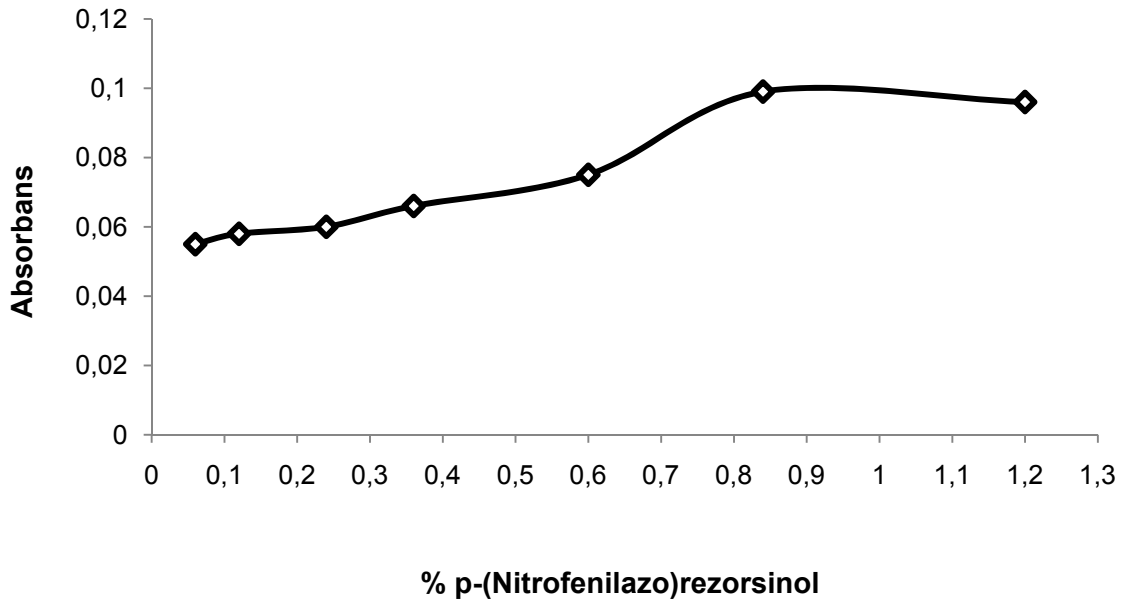


Şekil 4.1. Ortam pH' ının Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Fe(III) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, maksimum absorbans değeri pH 7 civarında gözlenmiştir. Daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde ise elde edilen absorbans değerlerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar kompleks oluşumunun pH 7 civarında gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.2. Kompleksleştirici derişiminin etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda kompleksleştirici maddenin hidrofobik özellikte olması, metal iyonları ile hızlı ve kararlı bir kompleks yapı oluşturması istenir. Bu nedenle kompleksleştirici madde seçimi önemlidir. Kompleks oluşumunda pH ile birlikte ortamdaki metal iyonlarının tamamının kompleks oluşturması için kompleksleştirici madde miktarının yeterli olması gerekir. Bu çalışmada kompleksleştirici madde olarak p-(Nitrofenilazo)rezorsinol kullanılmıştır. pH' ı ayarlanmış 25 mL Fe(III) çözeltisine %0.05 ile %1.2 arasında 1mL p-(Nitrofenilazo)rezorsinol eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2' de verilmiştir.

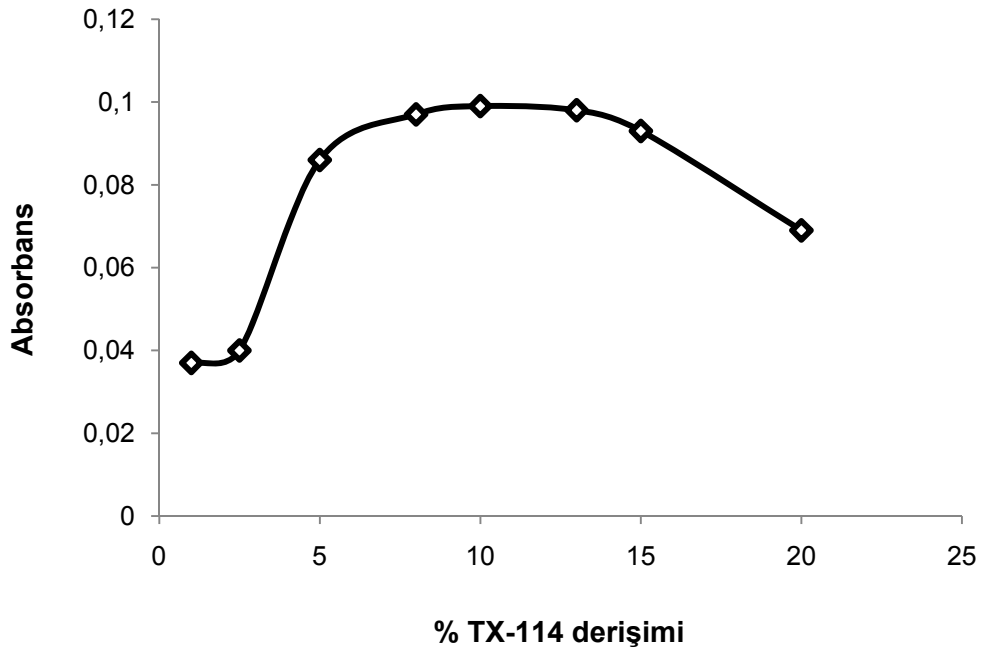


Şekil 4.2. Kompleksleştirici derişiminin Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Fe(III) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, kompleksleştirici derişimi arttıkça Fe(III)'e ait absorbands değeri artmakta, %0.84 civarında maksimum absorbands değerine ulaşmaktadır.

4.1.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

Yüzey aktif madde derişimi bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çünkü yüzey aktif madde derişiminin küçük olması durumunda misel oluşumu yeterince gerçekleşmez veya oluşan kompleksin tamamı yüzey aktif madde fazına geçemez dolayısıyla ekstraksiyon veriminde düşme gözlenir. Yüzey aktif madde derişiminin yüksek olması durumunda ise fazla tutulursa bu sefer yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi artacağından önderiştirme faktörü düşer. Yapılacak ayırma işlemleri için en uygun yüzey aktif madde derişimi dar bir aralıkta gözlemlenir. Bu çalışmada yüzey aktif madde olarak TX-114 kullanılmıştır. pH' ı ayarlandıktan sonra kompleksleştirici eklenmiş Fe(III) çözeltisine %1 ile %20 arasında 1 mL TX-114 eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' de verilmiştir.

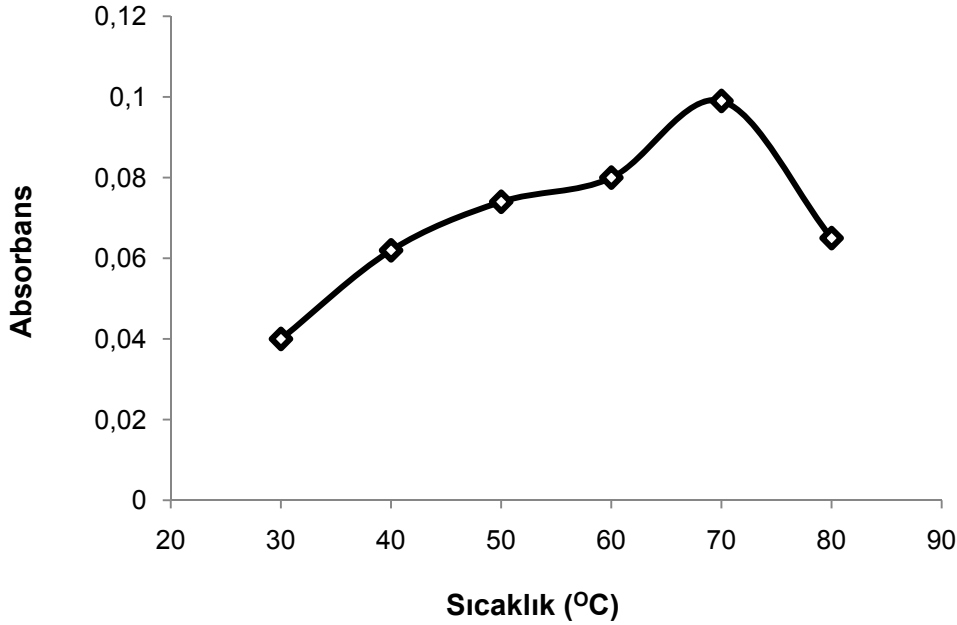


Şekil 4.3. Yüzey aktif madde derişiminin Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Fe(III) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, TX-114 yüzey aktif madde derişimi arttıkça absorbans artmakta, %10 civarında maksimum absorbans değerine ulaşılmaktadır.

4.1.4. Sıcaklık ve zaman etkisi

Diğer parametrelerin yanında, bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda sıcaklık ve zaman değeri ekstraksiyon verimi açısından önemli bir faktörlerdir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda sıcaklık, misel oluşumunda önemli bir parametredir. Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla, deneyler farklı sıcaklıklarda ($30^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiştir.



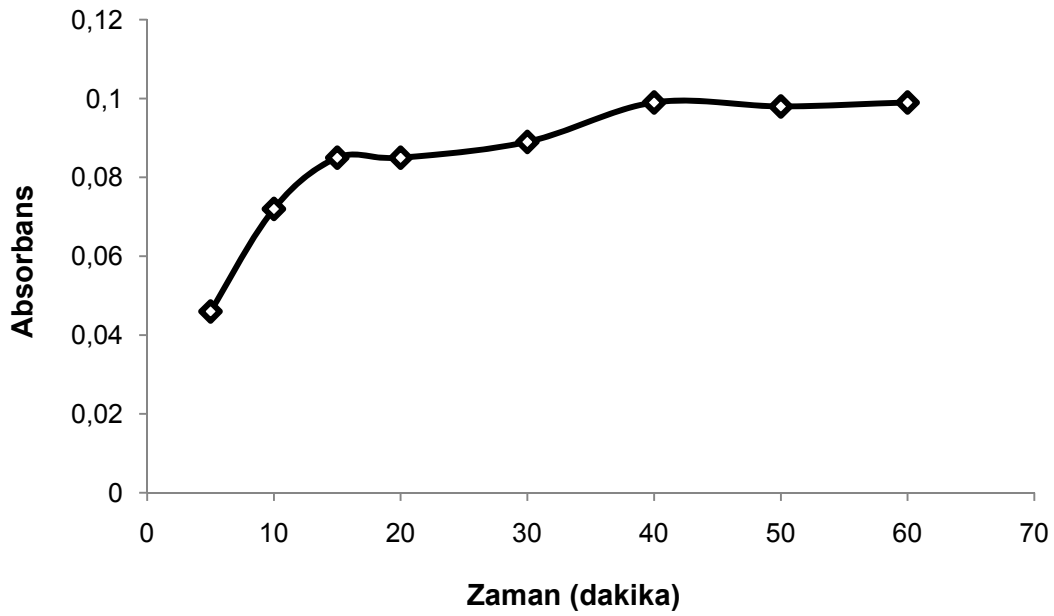
Şekil 4.4. Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Fe(III) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, 70°C civarında maksimum absorbans değerine ulaşılmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar, 70°C 'de misel fazının sulu fazdan tam olarak ayrıldığını ve maksimum ekstraksiyon verimine ulaşıldığını ifade eder.

Yüzey aktif maddelerin karakteristik özellikleri birbirinden farklı olmakla birlikte, çalışılan yüzey aktif madde için tespit edilen bulutlanma noktası değerinin çok üzerindeki sıcaklıklar verim açısından negatif etki göstermektedir.

Kompleksleştirici yapısı ve ayırma işlemi için gerekli olan reaksiyon açısından yüksek sıcaklık, verimi azaltıcı etki gösterir. Bunun nedeni, yükselen sıcaklık değerleri ile birlikte ayırma işleminde kullanılan kimyasal maddelerin veya oluşan kompleksin bozunmasıdır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, mümkün olan en düşük sıcaklıkta ve en kısa sürede yüksek verimde ekstraksiyonun gerçekleşmesi istenir. Bu nedenle pH'ı ayarlanıp p-(nitrofenilazo)rezorsinol ve TX-114 eklenmiş Fe(III) çözeltileri 70 °C'de 5 ile 60 dakika arasında bekletilerek zaman taraması yapılmıştır.



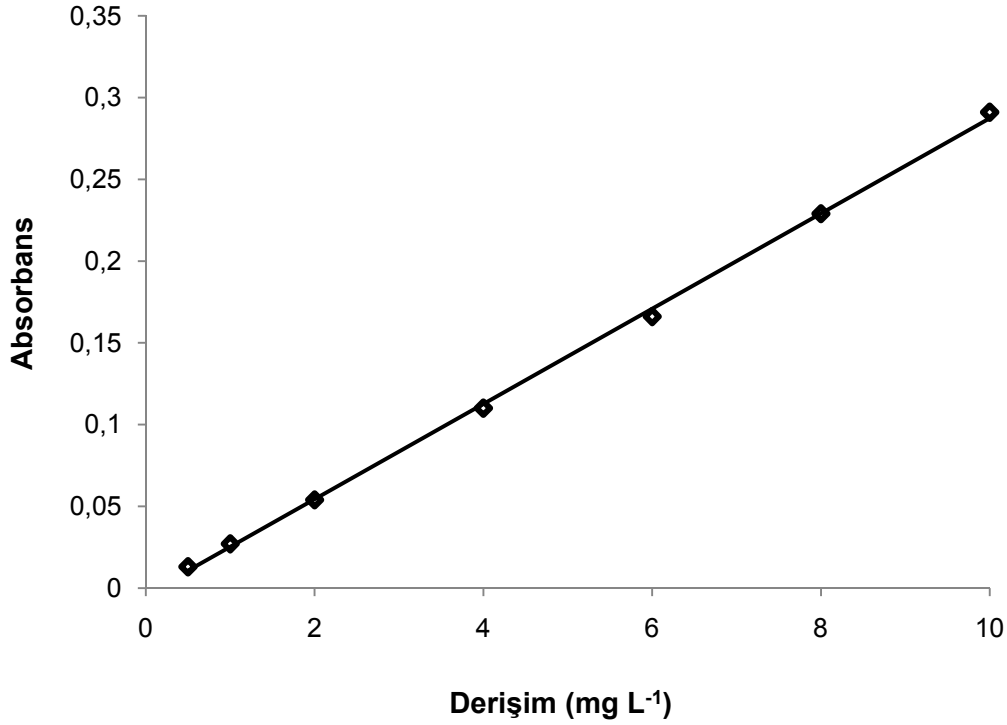
Şekil 4.5. Fe(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda zaman etkisi

Bekleme süresi arttıkça ortamdaki türlerin etkileşimi artmaktadır. Bu artış sistemin verimini pozitif yönde etkiler. Şekilden de görüldüğü gibi, 200 µg L⁻¹ Fe(III) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, süre arttıkça Fe(III) absorbansı artmakta, 40 dakika civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır.

4.1.5. Analitik performans

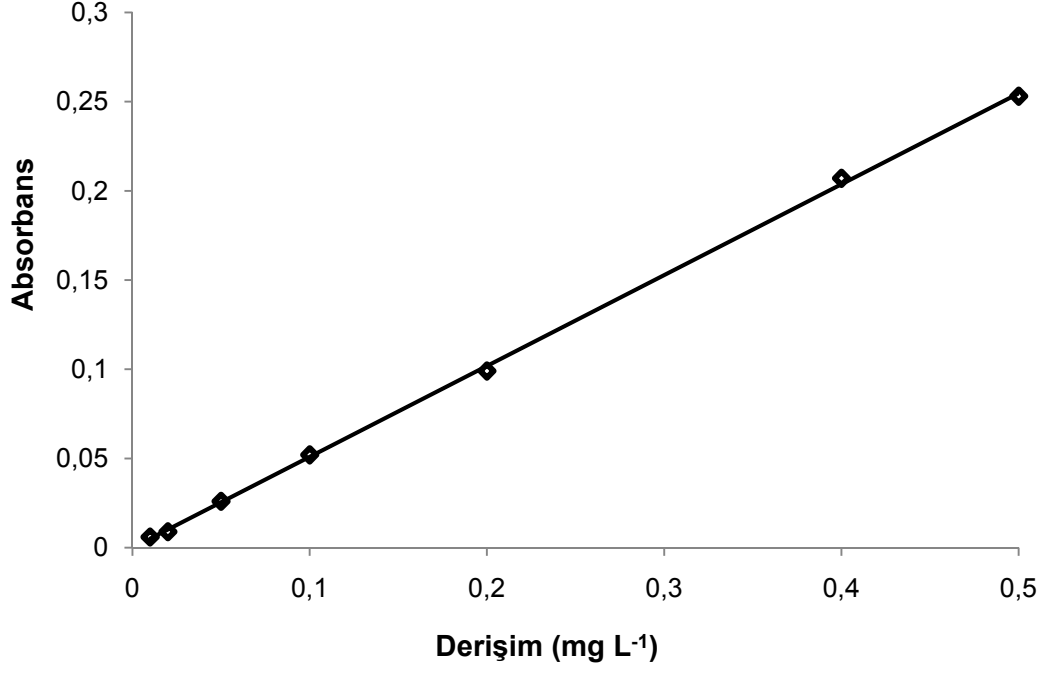
Atomik absorpsiyon spektrometresinde önderiştirme yapmadan doğrudan Fe(III) iyonlarının sulu çözeltileri ile alevli AAS'de elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi $A = 3 \times 10^{-5} C - 0.003$ ($R^2=0.999$) olarak bulunmuştur. Denklemde A,

absorbans; C ise demir çözeltisinin $\mu\text{g L}^{-1}$ cinsinden derişimini ifade eder. Lineer bir grafik elde etmek için kullanılan Fe(III) çözeltisi derişim aralığı $0.5-10 \text{ mg L}^{-1}$ ' dir. Şekil 4.6'da sulu kalibrasyon grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Fe(III) iyonlarının sulu çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu için en uygun deneysel koşulların belirlenmesinin ardından, $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyesindeki Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla $10-500 \mu\text{g L}^{-1}$ Fe(III) çözeltileri ile çalışılmıştır. Bu çözeltilere önderiştirme işleminin uygulanmasının ardından, yüzey aktif maddece zengin faz etanolde hazırlanmış 0.1 M HNO_3 çözeltisi ile 1.5 mL 'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 4.7' de verilmiş olup, bu doğruya ait denklem $A = 5 \times 10^{-4} C + 5 \times 10^{-7}$ ($R^2 = 0.999$) olarak bulunmuştur. Denklemde A, absorbans; C misel fazındaki $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak Fe(III) derişimini ifade eder.



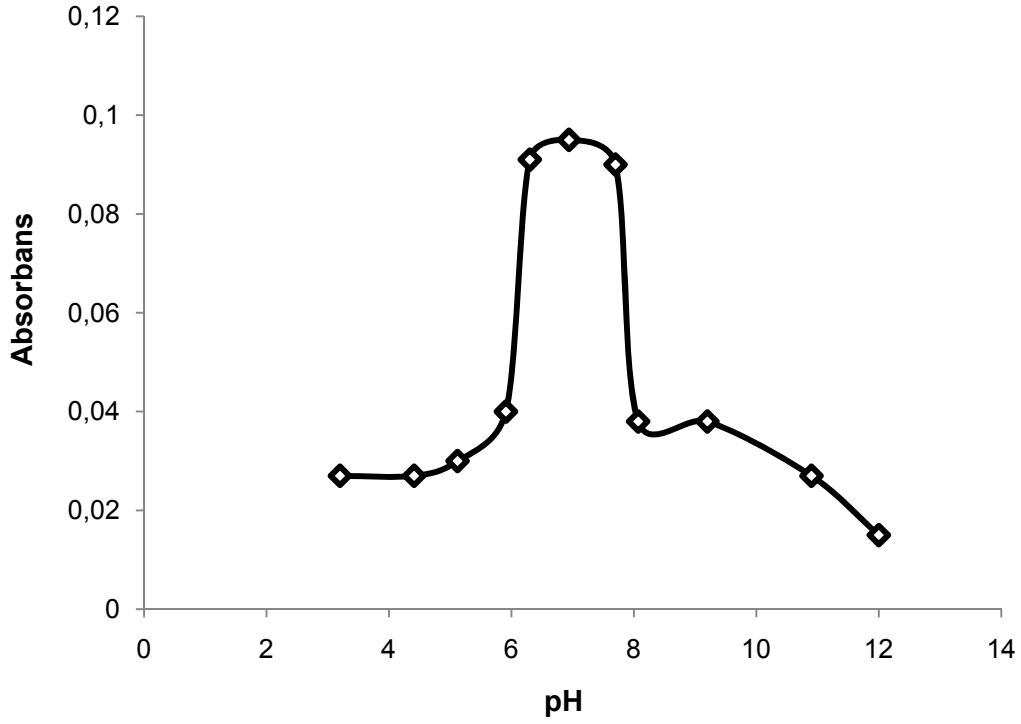
Şekil 4.7. Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon

Önderiştirme faktörü, Fe(III) iyonlarının önderiştirilme işleminden sonra elde edilen doğrunun eğiminin, sulu kalibrasyon doğrusunun eğimine oranından hesaplanmıştır. Bu çalışmada Fe(III) iyonlarının önderiştirme faktörü 17 olarak hesaplanmıştır.

4.2. Cr(III) İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

4.2.1. pH etkisi

Cr(III) iyonlarının p-(Nitrofenilazo)rezorsinol ile kompleks oluşumunu, dolayısıyla ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen pH değerini belirlemek amacıyla ortamın pH' ı 3-12 arasında değiştirilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, pH' ın artmasıyla Cr(III) absorbansı artmakta ve pH 7 civarında maksimum absorbansa ulaşılmaktadır.

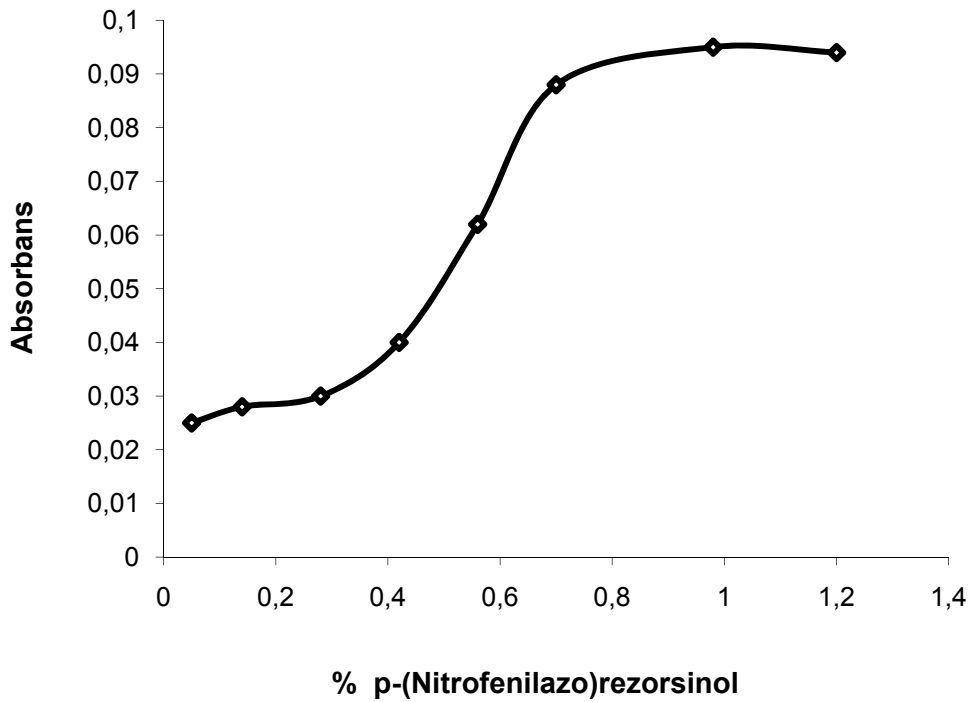


Şekil 4.8. Ortam pH' sının Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

4.2.2. Kompleksleştirici derişiminin etkisi

Bu çalışmada kompleksleştirici madde olarak p-(Nitrofenilazo)rezorsinol kullanılmıştır. pH' ı 7 civarında ayarlanmış 25 mL Cr(III) çözeltisine %0.05 ile %1.2 arasında 1mL p-(Nitrofenilazo)rezorsinol eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9' da verilmiştir.

Kompleksleştirici derişimi $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) kullanılarak taranmıştır. Şekilden görüldüğü gibi, kompleksleştirici derişimi arttıkça Cr(III) absorbansı artmakta, %0.9 civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır.



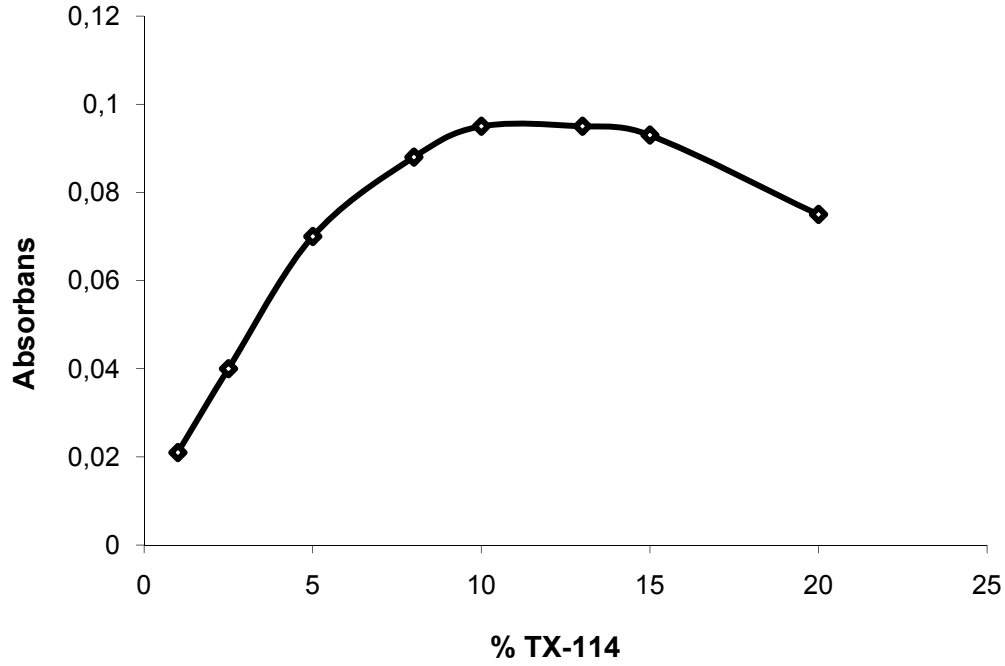
Şekil 4.9. Kompleksleştirici derişiminin Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

4.2.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

Yüzey aktif madde derişimi bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda taranması gereken önemli bir parametredir. pH' ı ayarlanıp kompleksleştirici eklenmiş Cr(III) çözeltisine %1 ile %20 arasında 1 mL TX-114 eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10' da verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, TX-114 derişimi arttıkça Cr(III) absorbansı artmakta, %10 civarında

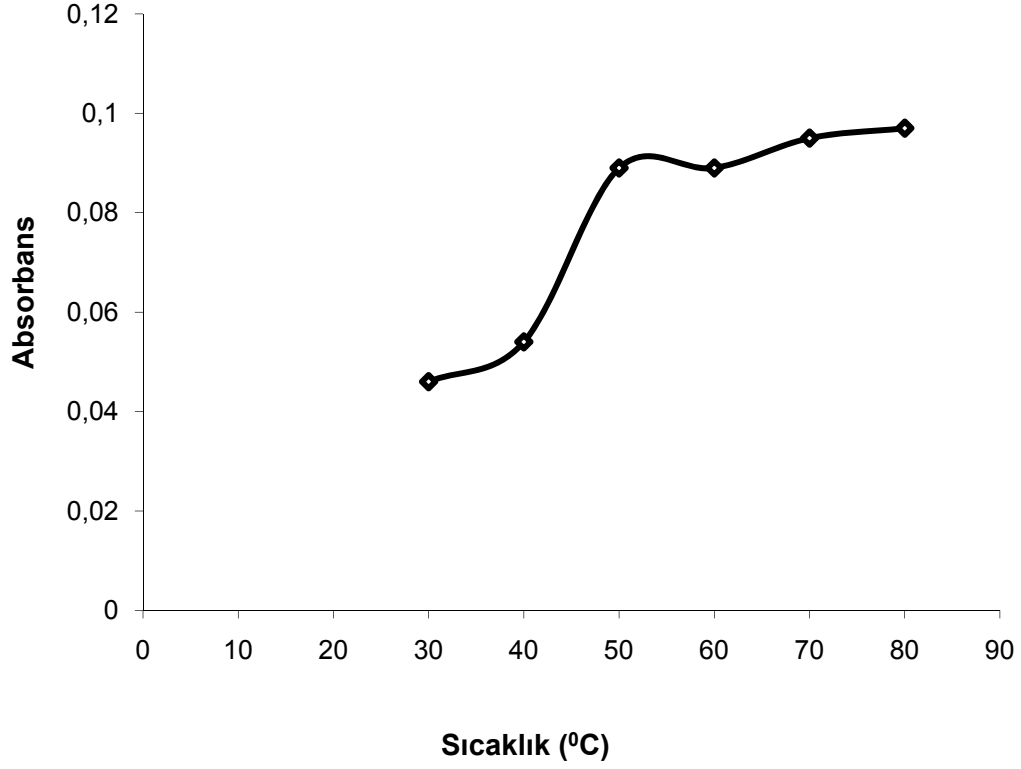
maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır. Yüzey aktif madde derişimi %10' dan daha büyük olduğu durumda, ekstraksiyon sonunda elde edilen TX-114 hacmi artar ve bunun sonucu olarak önderiştirme faktörü düşer. Bundan dolayı yüksek TX-114 derişimlerinde Cr(III)'e ait absorbans sinyallerinde düşme gözlenir. Çünkü faz oldukça yoğun olduğu için cihaza verilmeden önce daha fazla seyreltmek gerekmekte, bu durum da absorbansı ve önderiştirme faktörünü negatif yönde etkilemektedir.



Şekil 4.10. Yüzey aktif madde derişiminin Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

4.2.4. Sıcaklık ve zaman etkisi

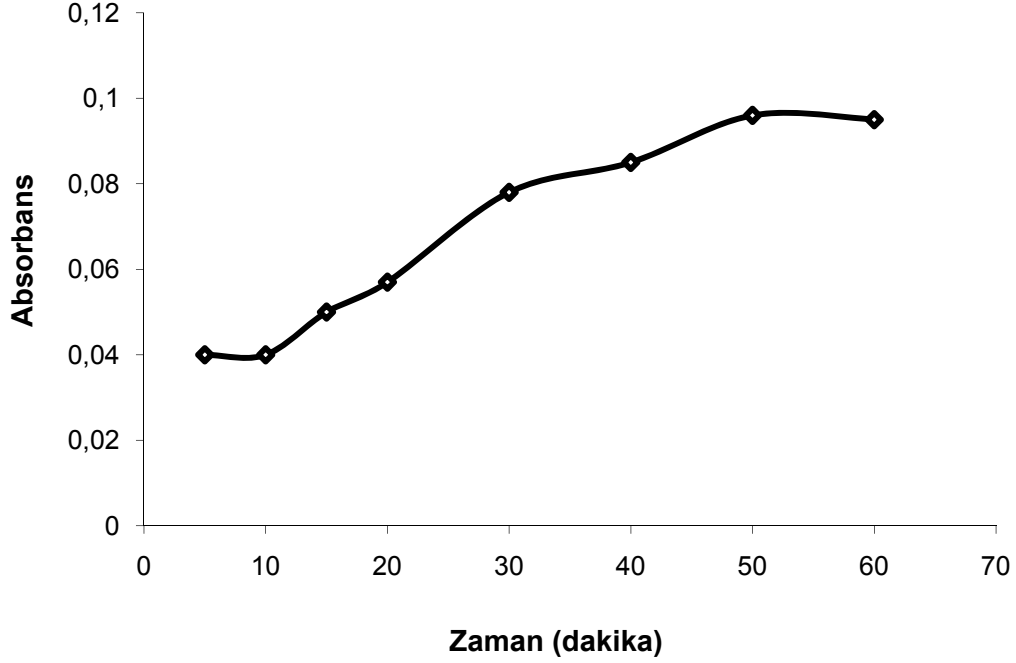
Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.11' de verilmiştir. Bu deneylerde bütün koşullar aynen korunmuş, sadece ortamın sıcaklığı değiştirilmiştir.



Şekil 4.11. Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) çözeltisi kullanılarak yapılan sıcaklık taraması sonucunda, su banyosunda belirli bir zaman bekletilen örnekler için, sıcaklık değeri arttıkça Cr(III) absorbansı artmakta, 70-80 °C civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır.

Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda zaman etkisi Şekil 4.12' de verilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında ortamın sıcaklığı sabit tutulurken, su banyosunda beklenmesi gereken zaman taranmıştır. pH' ı ayarlanıp p-(Nitrofenilazo)rezorsinol ve TX-114 eklenmiş $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) çözeltisi için, su banyosunda 5 ile 60 dakika arasında zaman taraması yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi, bekleme süresi arttıkça Cr(III) absorbansı artmakta, 50 dakika civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır.

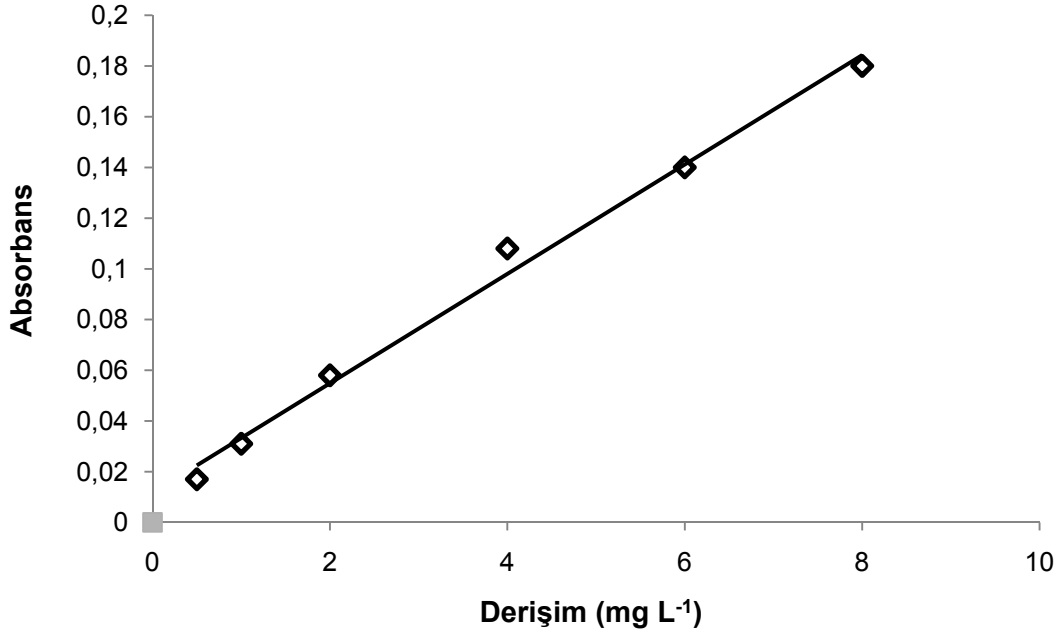


Şekil 4.12. Cr(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda zaman etkisi

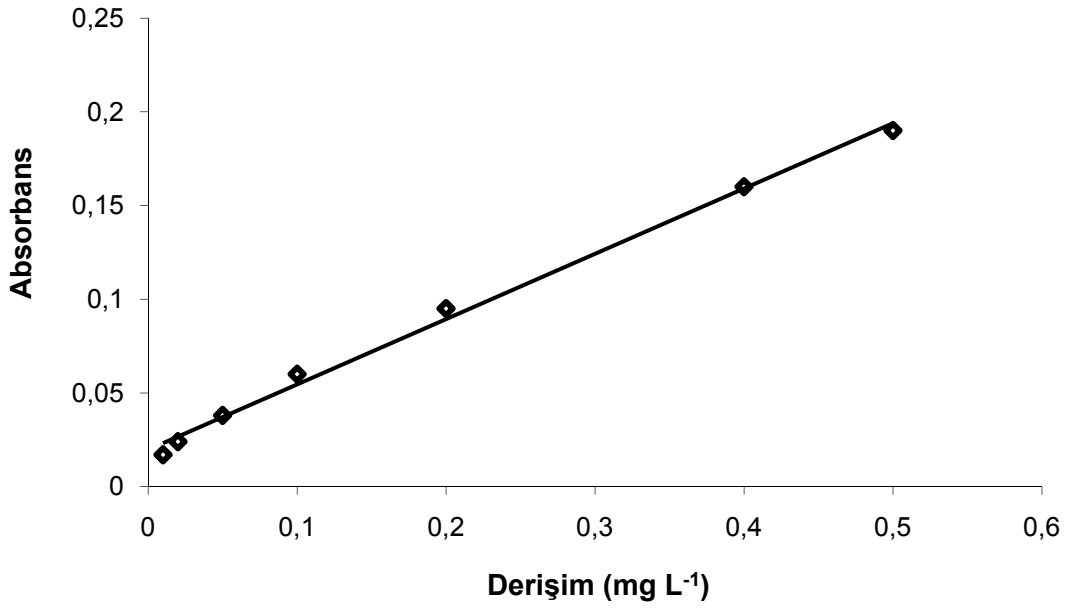
4.2.5. Analitik performans

Lineer bir grafik elde etmek için önderiştirme yapılmadan Cr(III) iyonlarının sulu çözeltisinin kalibrasyon grafiği Şekil 4.13'de verilmiştir. Derişim aralığı $0.5-8 \text{ mg L}^{-1}$ ' dir. Elde edilen kalibrasyon denklemleri $A = 2 \times 10^{-5} C + 0.011$ ($R^2=0.992$) olarak bulunmuştur. Denklemlerde A, absorbans; C ise krom çözeltisinin $\mu\text{g L}^{-1}$ cinsinden derişimini ifade eder.

Bütün parametrelerin optimize edilmiş değerleri kullanılarak, Cr(III) iyonlarının önderiştirme amacıyla 10 ile $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 4.14'de verilmiş olup, bu doğruya ait denklem $A = 3.48 \times 10^{-4} C + 1.97 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0.996$) olarak bulunmuştur. Denklemlerde A, absorbans; C $\mu\text{g L}^{-1}$ cinsinden Cr(III) derişimini ifade eder.



Şekil 4.13. Cr(III) iyonlarının sulu çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu



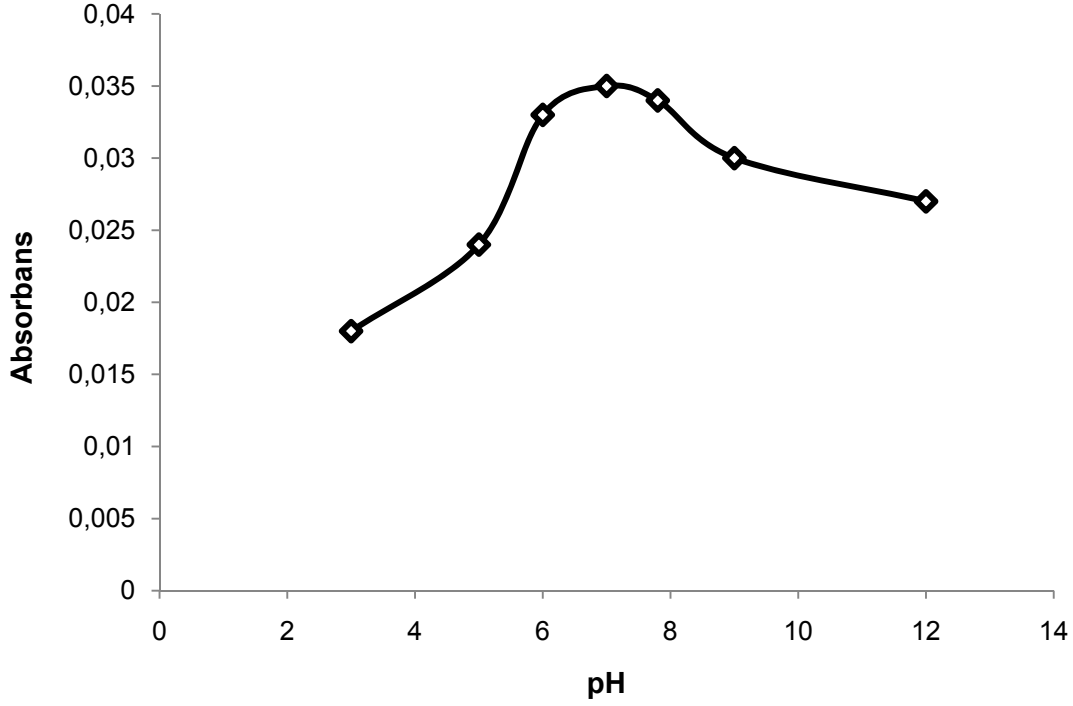
Şekil 4.14. Cr(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon

Bu veriler doğrultusunda önderiştirme faktörünü hesaplayabilmek için, Cr(III) iyonunun önderiştirilme işleminden sonra doğrunun eğimi, sulu kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmüştür. Bu çalışmada Cr(III) iyonlarının önderiştirme faktörü 17 olarak hesaplanmıştır.

4.3. Pb(II) İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

4.3.1. pH etkisi

Pb(II) iyonlarının olarak p-(Nitrofenilazo)rezorsinol ile kompleks oluşturması için uygun pH' ın belirlenmesi amacıyla ortamın pH' ı 3-12 arasında değiştirilmiştir.



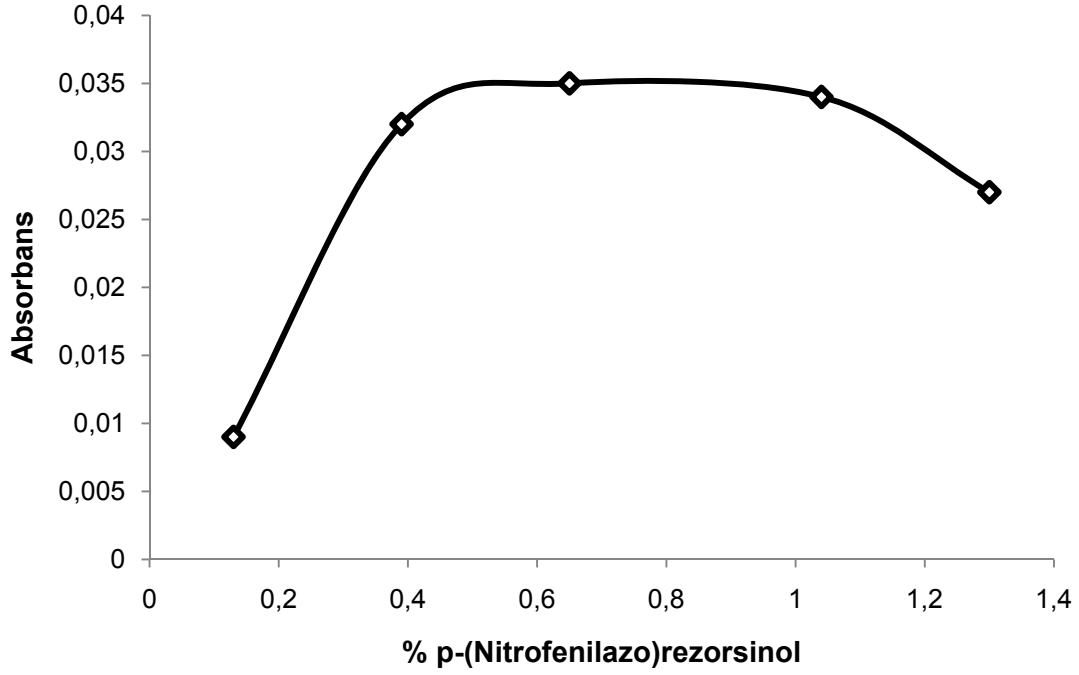
Şekil 4.15. Ortam pH' ının Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisi kullanılarak analitin olarak p-(Nitrofenilazo)rezorsinol ile kompleks oluşturduktan sonra misel faz içinde tutulmasını sağlamak için yapılan çalışma sonucunda, Pb(II)'ye ait maksimum absorbans değeri pH 7 civarında gözlenmiştir.

4.3.2. Kompleksleştirici derişiminin etkisi

Yüzey aktif maddece zengin misel fazı içine hidrofobik kompleks oluşumunu gerçekleştiren kompleksleştirici madde miktarı taranmıştır. Bu çalışmada kompleksleştirici madde olarak p-(Nitrofenilazo)rezorsinol kullanılmıştır. pH' ı 7

civarına ayarlanmış 25 mL Pb(II) çözeltisine % 0.1 ile % 1.3 arasında 1mL p-(Nitrofenilazo)rezorsinol eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16' da verilmiştir.

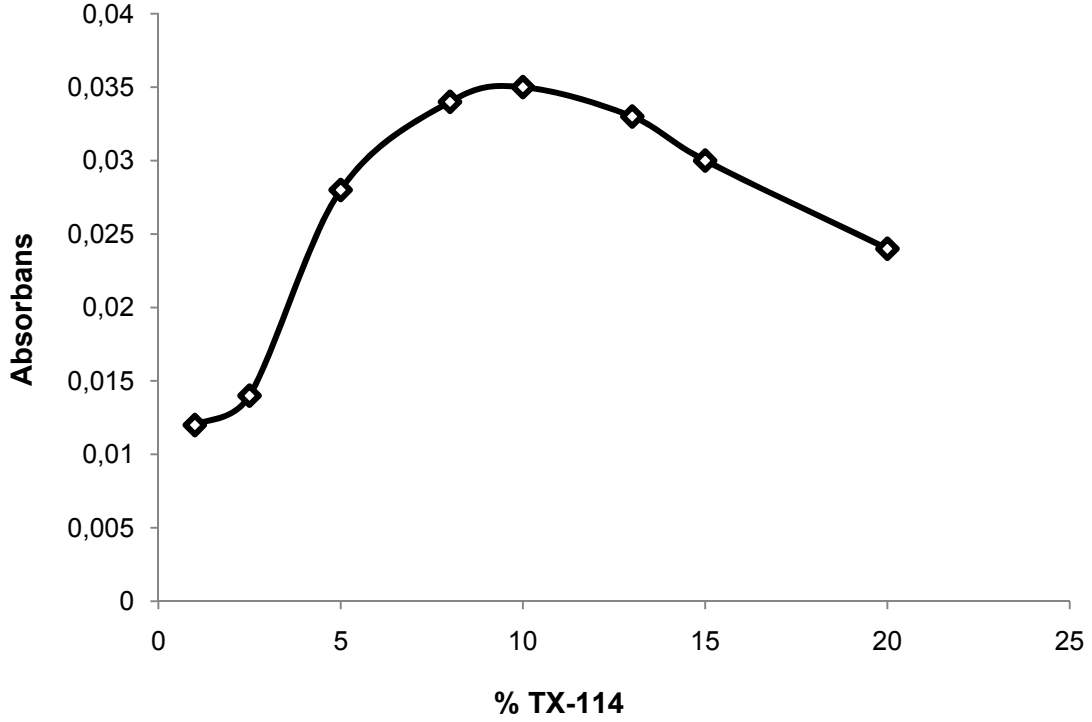


Şekil 4.16. Kompleksleştirici derişiminin Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisi kullanılarak yapılan bu çalışmada, kompleksleştirici derişimi arttıkça Pb(II) absorbansı artmakta, % 0.7 civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır.

4.3.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

pH' ı ayarlanıp kompleksleştirici eklenmiş Pb(II) çözeltisine %1 ile %20 arasında 1 mL TX-114 eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17' de verilmiştir.

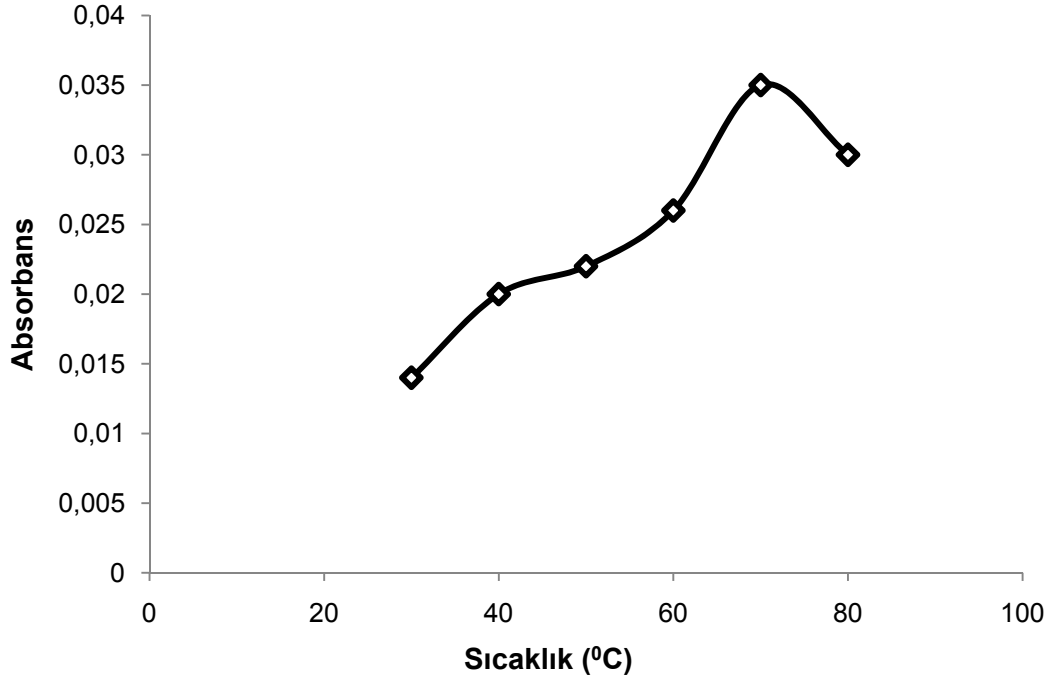


Şekil 4.17. Yüzey aktif madde derişiminin Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, TX-114 yüzey aktif madde derişimi arttıkça Pb(II) absorbans artmakta, %10 civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır. %7'den daha küçük veya %10'dan daha büyük TX-114 derişimlerinde ekstraksiyon veriminin daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Yüzey aktif madde derişiminin %5'ten az olması durumunda ise misel fazının yeterince oluşmadığı gözlenmiştir. Yüzey aktif madde derişim taraması $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisi kullanılarak yapılmıştır.

4.3.4. Sıcaklık ve zaman etkisi

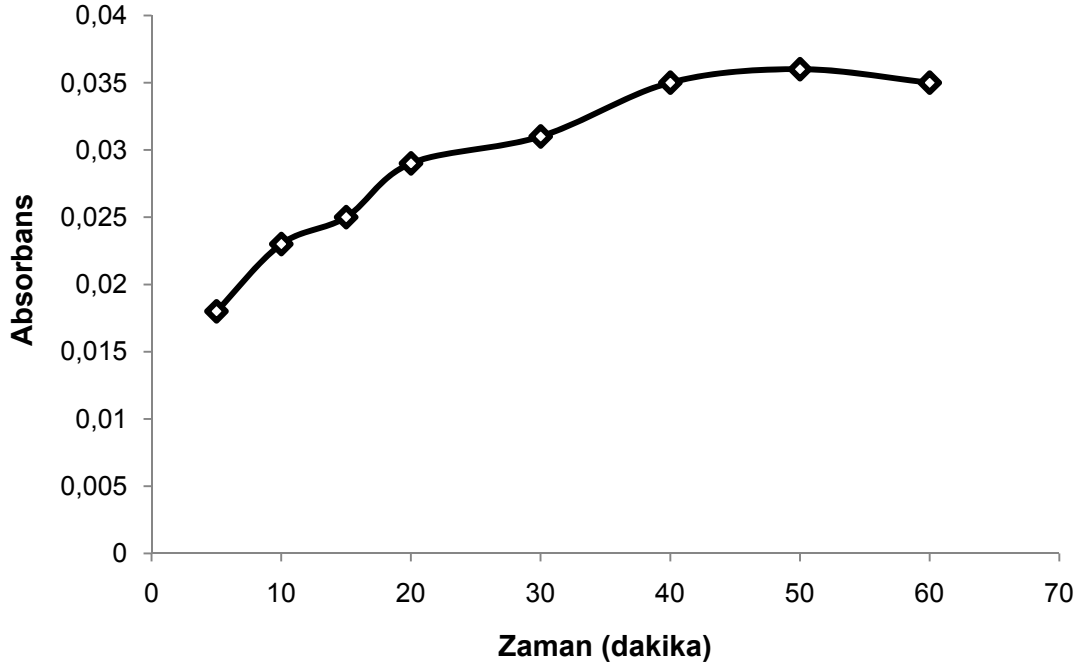
Sıcaklık ve zaman etkisi bulutlanma noktası ekstraksiyonunda önemli bir rol oynar. Sıcaklık, önderişirme faktörünü ve ekstraksiyon verimini etkileyici bir parametredir. Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.18' de verilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda bütün deney koşulları aynen korunmuş, sadece ortamın sıcaklığı değiştirilmiştir.



Şekil 4.18. Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi

Şekilden görüldüğü gibi, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda, örneklerin bekletildiği su banyosu sıcaklığı arttıkça Pb(II) absorbansı artmakta, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır.

Pb(III) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda türlerin etkileşmesi için gereken zaman taraması Şekil 4.19'da verilmiştir. pH' ı ayarlanıp p-(Nitrofenilazo)rezorsinol ve TX-114 eklenmiş $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisi, 5 ile 60 dakika arasında su banyosunda bekletilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, bekleme zamanı arttıkça Pb(II) absorbans artmakta, 40 dakika civarında maksimum absorbans değerine ulaşmaktadır.

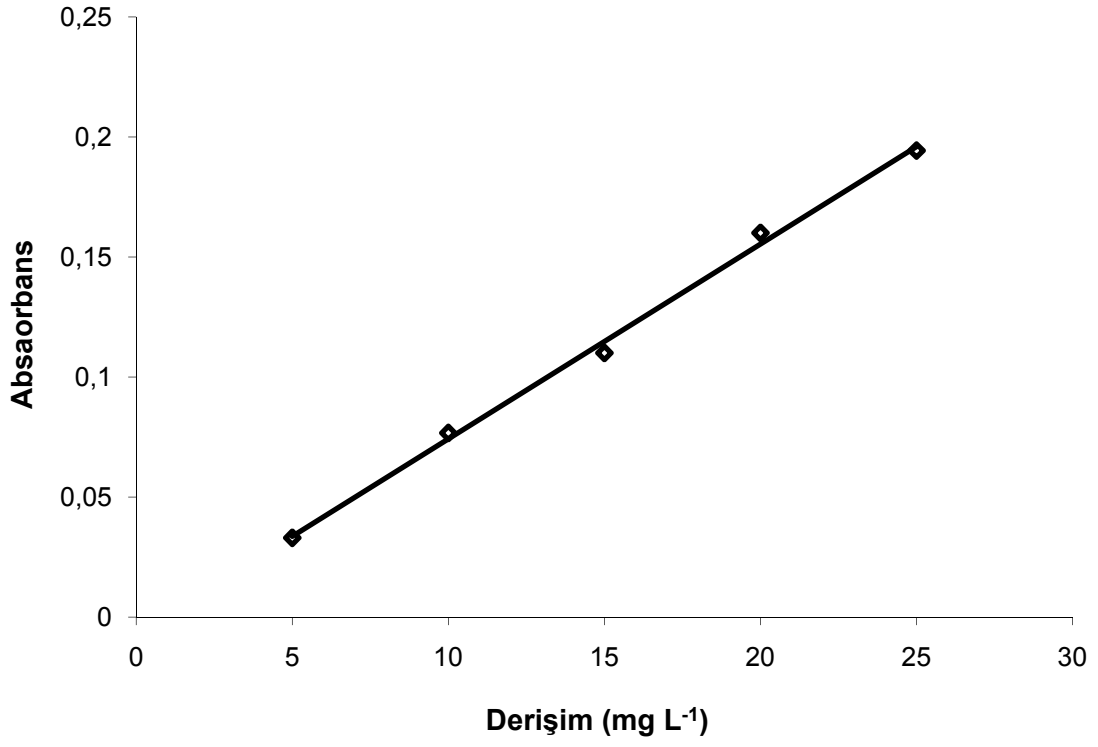


Şekil 4.19. Pb(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda zaman etkisi

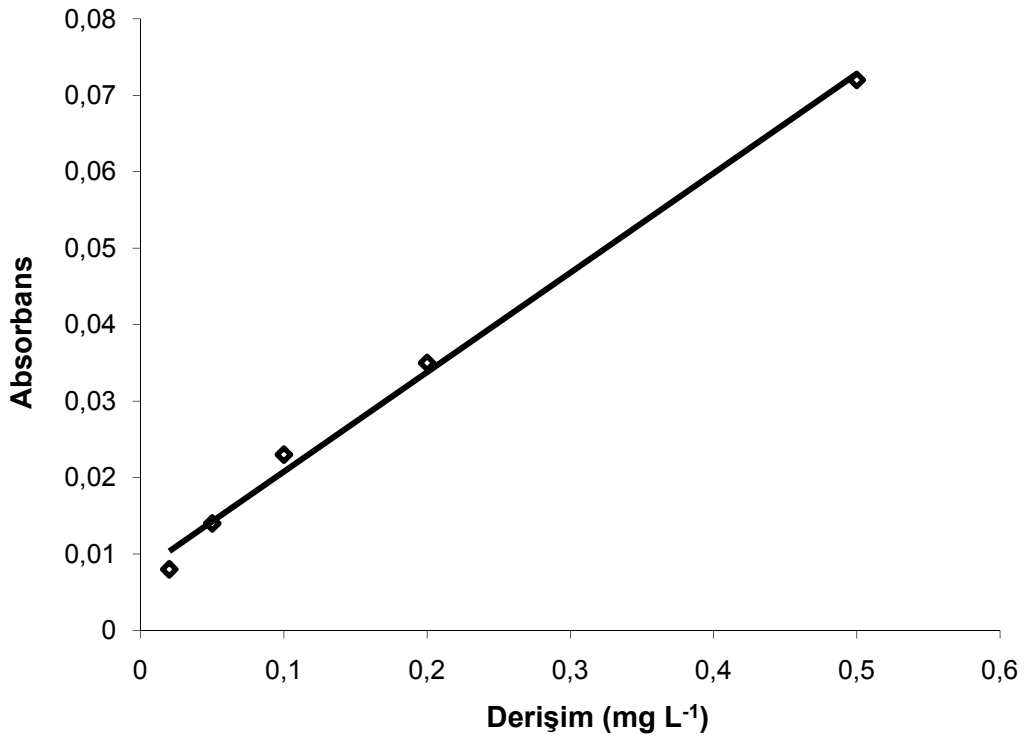
4.3.5. Analitik performans

Önderiştirme yapılmadan elde edilen Pb(II) iyonlarının sulu çözeltisinin lineer kalibrasyon grafiği Şekil 4.20' de verilmiştir. Derişim aralığı $5-25 \text{ mg L}^{-1}$ ' dir. Elde edilen kalibrasyon denklemi $A = 8.01 \times 10^{-6} C + 0.00551$ ($R^2=0.999$) olarak bulunmuştur. Denklemden A, absorbans; C ise kurşun çözeltisinin $\mu\text{g L}^{-1}$ cinsinden derişimini ifade eder.

Bütün parametrelerin optimize edilmiş değerleri kullanılarak, Pb(II) iyonlarının önderiştirme amacıyla 20 ile $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 4.21'de verilmiş olup, bu doğruya ait denklem $A = 1.30 \times 10^{-4} C + 7.76 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0.995$) olarak bulunmuştur. Bu denklemden A, absorbans; C $\mu\text{g L}^{-1}$ cinsinden Pb(II) derişimini ifade eder.



Şekil 4.20. Pb(II) iyonlarının sulu çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.21. Pb(II) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon

Pb(II) iyonunun önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu eğiminin, sulu kalibrasyon doğrusu eğimine oranı alınarak önderiştirme faktörü hesaplanır. Bu çalışmada Pb(II) iyonunun önderiştirme katsayısı 19 olarak bulunmuştur.

4.4. Tuz Etkisi

İyonik şiddetin bulutlanma noktası ekstraksiyonu metoduna etkisi, Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) için ayrı ayrı taranmıştır. Farklı derişimlerde NaCl ($0.005-0.05 \text{ mol L}^{-1}$) metal iyonu içeren çözeltilere eklenerek bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile önderiştirme işlemi uygulanmıştır. Yapılan deneylerde iyonik şiddetin önderiştirme faktörüne etki etmediği görülmüştür. Ortamda iyonik şiddetin artması, sadece faz ayırımını kolaylaştırdığı gözlenmiş olup, absorbans değerleri üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı saptanmıştır.

4.5. Engellemeler

Metodun seçiciliğini test etmek amacıyla, çözelti ortamındaki analiz edilecek metal iyonuna diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Analiz edilecek $200 \mu\text{g L}^{-1}$ metal iyonu içeren çözeltilere farklı metal iyonları eklendikten sonra önerilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu uygulanmıştır. Bu deneylerde yabancı iyon etkisi Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) iyonları için ayrı ayrı çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. Tablolarda yer alan tolerans sınırı değerleri, ilgilenilen metal iyonunun derişim değerinden $\pm\%5$ bağıl hataya karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.1. 200 µg L⁻¹ Fe(III) tayinine yabancı iyon etkisi

İYON	TOLERANS SINIRI (mg L⁻¹)
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	200
Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺	20
Cd ²⁺ , Al ³⁺	10
Pb ²⁺	2

Çizelge 4.2. 200 µg L⁻¹ Cr(III) tayinine yabancı iyon etkisi

İYON	TOLERANS SINIRI (mg L⁻¹)
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , Ni ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	200
Co ²⁺ , CO ₃ ²⁻ ,	100
Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	20
Al ³⁺	10
Cd ²⁺	2

Çizelge 4.3. 200 µg L⁻¹ Pb(II) tayinine yabancı iyon etkisi

İYON	TOLERANS SINIRI (mg L⁻¹)
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	200
Fe ³⁺	100
Cr ³⁺ , Ni ²⁺	20
Cd ²⁺ , Al ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	10

4.6. Metodun Doğruluğu

Metodun doğruluğunu ve uygulanabilirliğini tespit etmek amacıyla Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) içeren sertifikalı örnekler kullanılmıştır. Bu örneklerdeki metal derişimleri çizelge 4.4, 4.5 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu için optimize edilen koşullar sertifikalı örneklere uygulanmıştır. Bu örnekler içerisindeki metal iyonlarının kompleksini oluşturduktan sonra bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu yardımı ile yoğun misel fazında deriştirilmesi amaçlanmıştır. Sonuçlar çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sertifikalı su örneği TM-23.2 (Fortified water)

Element	Sertifika değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Element	Sertifikalı değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	96	Mn	8.4
As	8.4	Mo	5.1
Ba	14.7	Ni	5.4
Be	1.6	Pb	3.8
Cd	2.6	Sb	2.7
Co	7.6	Se	4.2
Cr	6.5	Sr	59.4
Cu	9.7	V	2.2
Fe	12.7	Zn	11.1

Çizelge 4.5. Sertifikalı su örneği LGC6010 (Hard drinking water)

Element	Sertifika değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Element	Sertifikalı değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ag	6.2	Mg	4200
Al	208	Mn	48
As	55	Na	21900
Ba	116	Ni	48
Ca	83200	Pb	95
Cr	48	Sb	11.9
Fe	236	Se	9.5
K	5.1	Zn	542

Çizelge 4.6. Sertifikalı su örneği TMDA 51.3 (Fortified water)

Element	Sertifika değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Element	Sertifikalı değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ag	13.2	Mo	58.4
Al	96.8	Ni	68.3
As	15.7	Pb	73.3
Ba	75.4	Sb	13.8
Be	9.83	Se	13.2
Cd	25.8	Sn	18.4
Co	71.5	Sr	119
Cr	67.5	Ti	13.6
Cu	89.2	Tl	21.1
Fe	109	U	29.1
Li	17.6	V	48.4
Mn	84.9	Zn	137

Çizelge 4.7. Sertifikalı üre örneği Seronorm LOT 0511545 (Urine)

Element	Sertifika değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Element	Sertifikalı değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	100	Li	10.2
As	142	Mg	71.1
Au	24	Mn	12.3
Ba	51	Mo	49.3
Be	4.9	Na	2307
Bi	20.1	Ni	50.4
Ca	107	Pb	40.3
Cd	4.6	Sb	99.9
Co	10.0	Se	58.6
Cr	19.7	Sn	54.6
Cu	72	Sr	110
Cs	6.2	Te	25.3
Fe	12.3	Ti	21.0
Hg	40.7	Tl	9.26
K	1903	V	25.2
La	31	Zn	1168

Çizelge 4.8. Önderiştirme işlemleri uygulanmış sertifikalı referans örneklerde Fe(III) tayin sonuçları

	Sertifika Değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Gerikazanım (%)
TM-23.2 (Fortified water)	12.7	12.2±0.9	96.1
LGC6010 (Hard drinking water)	236	232±7.0	98.3
TMDA 51.3 (Fortified water)	109	108.8±5.8	99.8
Seronorm LOT 0511545 (Urine)	12.3	11.9±0.8	96.7

Çizelge 4.9. Önderiştirme işlemleri uygulanmış sertifikalı referans örneklerde Cr(III) tayin sonuçları

	Sertifika Değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Gerikazanım (%)
TMDA 51.3 (Fortified water)	67.5	66.6±4.2	98.7
Seronorm LOT 0511545 (Urine)	19.7	20.3±0.5	103.0

TM-23.2 (Fortified water) sertifikalı su örneği içindeki Cr(III) miktarının çok düşük olması nedeniyle önderiştirme işlemleri yapılmamıştır.

Çizelge 4.10. Önderiştirme işlemleri uygulanmış sertifikalı referans örneklerde Pb(II) tayin sonuçları

	Sertifika Değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Gerikazanım (%)
TMDA 51.3 (Fortified water)	73.3	72.6±2.3	99.0
Seronorm LOT 0511545 (Urine)	40.3	42.2±1.6	104.7

4.6. Bazı Gıda Örnekleri ve Musluk Suyunda Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) analizi

İspanak, lahana, marul, tahıllı ekmek, beyaz ekmek, salça ve fındık gibi doğal ve işlem görmüş gıdalarda demir, krom ve kurşun miktarı tayin edilmiştir.

İspanak, lahana, marul, tahıllı ekmek, beyaz ekmek, salça, örnekleme işleminden önce 110⁰C'de etüvde bir gece bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler ve fındık öğütülüp homojen hale getirilmiştir. Hazırlanan gıda örneklerinden yaklaşık 1.5 g alınarak 15 mL 0.5 mol L⁻¹ nitrik asit ve arkasından 30 mL derişik nitrik asit eklenmiştir. Isıtıcı üzerinde 100⁰C'de fazla asit uzaklaştırıldıktan sonra soğumaya bırakılmıştır. Örnek çözünene kadar perklorik asit eklenerek tekrar ısıtıldıktan sonra soğutulmuş ve süzülerek balon jøjeye aktarılmıştır [Afkhami et al., 2009]. Deiyonize su ile 250 mL'ye seyreltilen örneklerden 25 mL alınarak önerilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Ayrıca çözünmüş olan bu örneklere 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) çözeltileri eklenerek gerikazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Analiz sonuçları çizelge 4.11, 4.12 ve 4.13'te listelenmiştir. Salça, marul, fındık, beyaz ekmek, lahana ve ıspanak örnekleri için yapılan ön denemeler sonucunda bulunan demir miktarı, alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilebilecek seviyededir. Bundan dolayı, tahıllı ekmek dışındaki ürünlere bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile önderiştirme işlemleri uygulanmamıştır.

25 mL musluk suyu alınarak çalışılan metal iyonlarından belli derişimlerde ekleme yapılmış ve önerilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Musluk suyunda Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) için yapılan analiz sonuçları çizelge 4.14'te

listelenmiştir. Gerçek örneklere Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) eklendiği durumda elde edilen geri kazanım değerleri %95 ile %103 arasındadır.

Çizelge 4.11. Gıda örneklerinde Fe(III) tayin sonuçları, N=3

Gıda Maddesi	Eklene (µg g ⁻¹)	Bulunan (µg g ⁻¹)	Gerikazanım (%)
Tahıllı Ekmek	-	64±4.5	-
	8.3	73±4.9	100.9

Çizelge 4.12. Gıda örneklerinde Cr(III) tayin sonuçları, N=3

Gıda Maddesi	Eklene (µg g ⁻¹)	Bulunan (µg g ⁻¹)	Gerikazanım (%)
Salça	-	4.3±0.5	-
	8.5	12.4±0.9	96.9
Marul	-	5.8±0.12	-
	11.2	16.9±1.7	99.4
Tahıllı Ekmek	-	4.8±0.7	-
	8.3	12.8±0.8	97.7
Fındık	-	4.4±0.4	-
	8.7	12.6±0.6	96.2
Beyaz Ekmek	-	4.1±0.5	-
	8.1	12.2±0.4	100
Lahana	-	7.6±0.7	-
	8.2	16.1±1.1	101.9
Ispanak	-	2.5±0.3	-
	8.2	10.4±0.2	97.2

Çizelge 4.13. Gıda örneklerinde Pb(II) tayin sonuçları, N=3

Gıda Maddesi	Eklenen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Gerikazanım (%)
Salça	-	12.5±1.1	-
	8.5	20.9±1.9	99.5
Marul	-	25±1.0	-
	11.2	36.7±1.7	101.4
Tahıllı Ekmek	-	7.5±1.4	-
	8.3	15.7±3.1	99.3
Fındık	-	4±0.22	-
	8.7	12.8±2.7	100.8
Beyaz Ekmek	-	12.5±1.1	-
	8.1	21.1±3.7	102.4
Lahana	-	12.6±0.9	-
	8.2	21.2±1.0	101.9
Ispanak	-	2.2±0.7	-
	8.2	10.7±0.9	102.9

Çizelge 4.14. Musluk suyunda Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) tayin sonuçları, N=3

Musluk suyunda metal	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Gerikazanım (%)
Fe(III)	-	249±9.5	-
	5	254±10.0	100
	10	258±10.9	99.6
	50	300±11.3	100.3
Cr(III)	-	39.0±3.5	-
	5	44.1±4.0	100
	10	49.4±6.0	100.8
	50	87.7±7.5	98.5
Pb(II)	-	37±3	-
	5	42±2	100
	10	46±4	97.9
	50	83±3	95.4

4.7. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yönteminin Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) İçin Analitik Performans Özellikleri

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre önerilen yönteme ait önderiştirme faktörü, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, kesinlik ve lineer çalışma aralığı gibi analitik performans özellikleri çizelge 4.15'te listelenmiştir.

Çizelge 4.15. Yöntemin analitik performans özellikleri

PARAMETRE	ANALİTİK ÖZELLİK		
	Fe(III)	Cr(III)	Pb(II)
Önderiştirme Faktörü	17	17	19
Örnek Hacmi (mL)	25	25	25
Gözlenebilme Sınırı (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.5	2.4	1.5
Tayin Sınırı (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5	8	5
Kesinlik (200 $\mu\text{g L}^{-1}$, n=10) RSD (%)	2.3	2.2	2.4
Lineer derişim aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10-500	10-500	20-500

4.8. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yönteminin Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) İçin Analitik Performans Özellikleri

5.SONUÇLAR

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), son yıllarda çok kullanılan önemli bir ayırma ve ekstraksiyon yöntemidir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile yapılan çalışmalarda hedef yapının özellikleri, seçilen kompleksleştiricinin yapısı, metal iyonları ile kompleks oluşturma şartları, ortam pH'sı, kullanılacak yüzey aktif madde türü ve miktarı araştırılması gereken parametrelerdir.

Çevresel sularda ve bazı gıdalarda ağır metal iyonlarının tayininde metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturacak kompleksleştiriciler kullanılır. Bu çalışmada, metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturma özelliğine sahip olan p-(Nitrofenilazo)rezorsinol kullanılmıştır.

Metal iyonlarının, kompleks oluşturmada önce ortamın pH'ı ayarlanmalıdır. Ortam pH'sının yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değerine etkisi incelendiğinde asidik bölgedeki pH'larda faz ayırmasının gerçekleşmediği gözlenmiştir. Başarılı bir ekstraksiyon işlemi için uygun pH belirlenmesi önemlidir. Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) metal iyonlarını içeren çözeltilerin pH'ı 3-12 arasında değiştirilerek, her üç metal iyonu için de en uygun çalışma pH'ının 7.0 olduğu saptanmıştır. Uygulanan metodun derişim aralığını belirlemek amacıyla farklı derişimlerde metal iyonu çözeltileri için bulutlanma noktası ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra alevli AAS'de tayin edilebilecek minimum Pb(II) derişiminin $20 \mu\text{g L}^{-1}$, Fe(III) ve Cr(III) derişimlerinin ise $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olduğu saptanmıştır. Sulu çözelti kalibrasyonunda ise Pb(II) için minimum 5 mg L^{-1} , Fe(III) ve Cr(III) için minimum 0.5 mg L^{-1} derişimleri için ölçüm alınabilmektedir. Dolayısıyla, bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunun avantajı sulu kalibrasyona göre daha düşük derişimlerdeki metal iyonlarının tayin edilebilmesidir. Grafit fırın AAS'de tayin edilebilecek en düşük derişimler Fe(III) için $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$, Cr(III) için $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ dir.

Ekstraksiyon verimine etki eden faktörlerden biri de kompleksleştirici derişimidir. Kompleksleştirici derişiminin yeterli olmadığı durumda metal iyonlarının tamamı kompleks oluşturamayacağından ekstraksiyon verimi düşer, derişimin büyük

olduđu durumda ise kompleksleřtiricinin yzey aktif madde fazına geçmesi ve yine ekstraksiyon veriminin dűřmesine neden olur. Bu nedenlerden dolayı en uygun kompleksleřtirici deriřiminin saptanması gerekir. Bu amaçla yapılan deneylerde p-(Nitrofenilazo)rezorsinol deriřiminin Fe(III) için %0.8, Cr(III) için %0.9, Pb(II) için %0.7 olduđu belirlenmiřtir.

Optimize edilen diğer koşullar ise çalışılan her üç metal iyonu için yaklaşık olarak aynıdır. Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) çözeltileri tüm reaktifler eklendikten sonra 70°C'de 40-50 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Bu yöntemde gerçekteşen reaksiyon açasından yüksek sıcaklık, kimyasal maddelerin yapılarında ortaya çıkan bozulmalardan dolayı verimi azaltıcı etki göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise faz ayrımı gerçekteşmemektedir.

Yzey aktif madde olarak %10 TX-114 kullanılmıştır. Misel fazının viskozitesi yüksek olduğundan alevli AAS'nin örnekleme kapilerine doğrudan verilemez, seyreltilmesi gerekir. Nitrik asit, etanol, metanol, asitli etanol gibi çözücüler denenmiştir. Etanolde hazırlanmış 0.1 M nitrik asit kullanıldığı durumda misel fazının tamamen çözündüğu gözlenmiştir.

Teorik olarak önderiştirme faktörü, başlangıçta alınan sulu çözelti hacminin, misel fazının hacmine oranından elde edilir. Başlangıçta alınan sulu çözelti hacmi 25 mL'dir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu sonunda misel fazı 1.5 mL'ye seyreltilmiştir. Bu durumda teorik önderiştirme faktörü 17 kat bulunur. Deneysel sonuçlara göre hesaplanan önderiştirme faktörleri ile teorik olarak hesaplanan önderiştirme faktörleri uyum içindedir.

Önderiştirme işleminden sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilebilecek en düşük derişimler (LOQ-Limit of Quantitation) blank çözeltilisinin standart sapmasının 10 katı, gözlenebilme sınırı ise (LOD-Limit of Detection) 3 katı olarak verilmiştir. Gözlenebilme sınırı Fe(III) için 1.5 µg L⁻¹, Cr(III) için 2.4 µg L⁻¹, Pb(II) için 1.5 µg L⁻¹'dir.

Yöntemin doğruluğu, Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) içeren sertifikalı örneklere bulutlanma noktası ekstraksiyonunun optimize edilmiş deney koşullarıyla uygulanması ile test edilmiştir ve geri kazanım değerlerinin %95-105 olduğu saptanmıştır.

Son olarak metot, farklı gıda örneklerine de uygulanmıştır. Marul, lahana, tahıllı ekmek, beyaz ekmek, ıspanak, fındık ve salça gibi gıda örneklerinde Fe(III), Cr(III) ve Pb(II) miktarı tayin edilmiştir. Buradan elde edilen geri kazanım değerleri metodun sadece sulu örneklere değil farklı örneklere de uygulanabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Bilimsel Periyodikler

- Aceto, M., Abollino, O., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanini, C., Melandrino, M., 2002, Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review, *Food Addit Contam* 19, p. 126.
- Afkhami, A., Abbasi-Tarighat, M., Khanmohammadi, H., 2009, Simultaneous determination of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural networks, *Talanta* 77, p. 997.
- Akita, S., Takeuchi, H., 1999, Cloud point extraction using polyoxyethylene nonyl phenyl ethers. *J. Chinese Inst. Chem. Engin.* 30 (4), p. 273–281.
- Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Farastelis, G.C., Stratis, J.A., 2004, Online liquid–liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultratrace cadmium in natural waters, *Talanta* 62, p. 437–443.
- Aranda, P.R., Gil, R.A., Moyano, S., Vito, I.D., Martinez, L.D., 2008, Cloud point extraction for ultra-trace Cd determination in microwave-digested biological samples by ETAAS, *Talanta* 77, p. 663.
- Bakırcıoğlu, Y., Seren, G., Akman, S., 2000, Concentration of cadmium, copper, and zinc using water soluble polyacrylic acid polymer. *Spectrochim. Acta Part B* 55, p. 1129–1133.
- Bigersson, B., Sterner, O., Zimerson, E., 1988, *Chemie und Gesundheit “Eine verständliche Einführung in die Toxikologie”*, VCH Verlagsgesellschaft, , ISB 3-527-26455-8
- Camel, V., 2003, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58, P. 1177-1233.
- Chen, X.W., Huang, L.L., He, R.H., 2009, Silk fibroin as a sorbent for on-line extraction and preconcentration of copper with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 78, p. 72.
- Constantine, D.S., 2002, Micelle – mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, *Trends in Analytical chemistry* 21, p. 343 – 355.
- Cornelis, R., Heumann, K.G., 2003, *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*, John Wiley and Sons.

- Duffus, J.H., Worth, H.G.J., 1996, *Fundamental toxicology for chemists*, Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry Information Services.
- Dündar, Y., Aslan, R., Mayıs 2005, Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri, *Kocaftepe Tıp Dergisi*.
- Elci, L., Kartal, A.A., Soylak, M., 2008, Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples, *Journal of Hazardous Materials* 153, p. 454.
- Emteborg, H., Baxter, D.C., Sharp, M., Frech, W., 1995, Evaluation, mechanism and application of solid phase extraction using a dithiocarbamate resin for the sampling and determination of mercury species in humic-rich natural waters, *Analyst* 120, p. 69-77.
- Emteborg, H., Baxter, D.C., Frech, W., 1993, Speciation of mercury in natural waters by capillary gas-chromatography with a microwave-induced plasma emission detector following preconcentration using a dithiocarbamate resin microcolumn installed in a closed flow-injection system, *Analyst* 118, p. 1007-1013.
- Evangelos, K.P., Dimosthenis, L.G., Miltiades, I.K., 2005, Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, *Trends in Analytical Chemistry* 24, p. 426-436.
- Farajzadeh, M.A., Fallahi, M.R., 2006, Simultaneous cloud-point extraction of nine cations from water samples and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences* 22, p. 635-639.
- Frankewich, R.P., Hinze, W.L., 1994, Evaluation and optimization of factors affecting nonionic surfactant-mediated phase separations. *Anal. Chem.* 66 (7), p. 944-954.
- Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Ahmadi, F., Rajabi, H.R., Soylak, M., 2008, Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 150, p. 533-540.
- Gholivand, M.B., Babakhanian, A., Rafiee, E., 2008, Determination of Sn(II) and Sn(IV) after mixed micelle-mediated cloud point extraction using α -polyoxometalate as a complexing agent by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 76, p. 503.
- Giokas, D.L., Blank, A.B., Ekseriandova, L.P., Karayannis, M.L., 2004, Comparison and evaluation of cloud point extraction and low-temperature directed crystallization as preconcentration tools for the determination of trace elements in environmental samples, *Analytica Chimica Acta* 505, p. 51.

- Giokas, D.L., Paleologos, E.K., Karayannis, M.I., 2002, Speciation of Fe(II) and Fe(III) by the modified ferrozine method, FIA-spectrophotometry, and flame AAS after cloud-point extraction , *Anal. Bioanal. Chem.* 373, p. 237.
- Güler, Ç., 1997, Su Kalitesi Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi 43 , Ankara.
- Hinze, W.L., Pramauro, E., 1993, A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions)—Theory and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24 (2), p. 133–177.
- Huang, S., Shih, K., 1993, Direct determination of copper in seawater with a graphite furnace atomic absorption spectrometer, *Spectrochim Acta B* 48, p. 1451.
- Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Kartal, G., Timur, S., 2004, Metallerin Çevresel Etkileri-I-II-III, *Metalurji Dergisi* s.136,137,138.
- Kantipuly, C.J., Westland, A.D., 1988, Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta* 35, p. 1.
- Karimia, H., Ghaedia, M., Shokrollahia, A., Rajabia, H.R., Soylak, M., Karamia, B., 2008, Development of a selective and sensitive flotation method for determination of trace amounts of cobalt, nickel, copper and iron in environmental samples, *Journal of Hazardous Materials* 151, p. 26-32.
- Lemos, V.A., Santos, M.S., David, G.T., Maciel, M.V., Bezerra, M.A., 2008, Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination in food samples, *Journal of Hazardous Materials* 159, p. 245.
- Li, X.A., Zhou, D.M., Xu, J.J., Chen, H.Y., 2000, In-channel indirect amperometric dedection of heavy metal ions for electrophoresis on a poly(dimethylsiloxane) microchip, *Talanta* 71, p. 1130-1135.
- Liang, P., Sang, H., 2008, Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* 154, p. 1115.
- Manzoori, J.L., Karim-Nezhad, G., 2003, Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination *Analytica Chimica Acta* 484, p. 155.
- Manzoori, J.L., Tabili-Tabrizi, A., 2002, Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair, *Analytical Chimica Acta*, 470, p. 215.

- Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhangera M.I., Khuhawar, M.Y., 2009, Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water, *Journal of Hazardous Materials* 163, p. 511-516.
- Mertz, W., 1987, *Trace Elements in Human And Animal Nutrition*, 15th Edition Volume 1 Academic Pres.
- Ming, H.Y., 2005, *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, 2nd edition, CRC Pres, p. 23.
- Paleogolos, E.K., Stalakis, C.D., Tzouwara-Karayanni, S.M., Karayannis, M.I., 2001, Selective speciation of trace chromium through micelle-mediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysis-spectrofluorimetry, *Analytica Chimica Acta*, 436, p. 49.
- Parham, H., Pourreza, N., Rahbar, N., 2009, Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 163, p. 588.
- Pehlivan, E., Kara, D., 2007, Iron speciation by solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry using N,N'-bis-(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3- diiminopropane, *Mikrochim. Acta* 158, p. 137- 144.
- Pereira, M.G., Arruda, M.A.Z., 2003, Trends in pre-concentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques, *Microchim. Acta*. 141 (3-9), p. 115-131.
- Pinto, C.G., Perez Pavon, J.L., Cordero, B.M., Beato, E.R., Sanchez, S.G., 1996, Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium, *J. Anal. At. Spectrom.* 11, p. 37.
- Pohl P., 2009, Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines *Food Chemistry* 114, p. 996.
- Romina P.M., Jorgelina, C.A., Luis, D.M., Rodolfo, G.W., 2008, A novel fiber-packed column for on-line preconcentration and speciation analysis of chromium in drinking water with flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 153, p. 454.
- Rosen, M.J., 1987, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley Interscience, New York.
- Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E., 2009, Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples, *Journal of Hazardous Materials* 163, p. 861.

- Salomans, W., Rooij, N.M., Kerdijk, H., Bril J., 1987, Sediments as a Source for Contaminants, *Hydrobiologia* 149, p. 13-30.
- Silva, E.L., Roldan, P.S., 2009, Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 161, p. 142.
- Sirimanne, S., Barr, J., Patterson, D., Ma, L., 1996, Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins in Human Serum by Combined Micelle-Mediated Extraction (Cloud-Point Extraction) and HPLC, *Analytica Chimica Acta* 68, p. 1556.
- Suleiman, J.S., Hu, B., Peng, H., Huang C., 2009, Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES, *Talanta* 77, p. 1579.
- Şatıroğlu, N., Arpa, Ç., 2008, Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta* 162, p. 107.
- Tani, H., Kamidate, T., Watanabe, H., 1997, Micelle-mediated extraction. *J. Chrom. A.* 780 (1-2), p. 229-241.
- Teo, K.C., Chen, J., 2001, Determination of Cobalt and Nickel Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction, *Analytical Chemical Acta*, 434, p. 325.
- Tuzen, M., Çıtak, D., Mendil, D., Soylak, M., 2009, Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination. *Talanta* 78, p. 52.
- Tuzen, M., Sesli, E., Soylak, M., 2007, Trace element levels of mushroom species from East Black Sea region of Turkey, *Food Control* 18, p. 806-810.
- Tümen, F., Bildik, M., Baybay, M., Cici, M., Solmaz B., 1992, Pollution potential of Ergani copper smelter's rigid wastes. *Doğa Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences.* 16, p. 43-53.
- Uluozlu, O.D., Kınalıoğlu, K., Tuzen, M., Soylak, M., 2007, Trace metal levels in lichen samples from roadsides in East Black Sea region, Turkey, *Biomed, Environmental Science* 20, p. 203-207.
- Vural, H., 1993, Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler, *Çevre Dergisi*, Sayı 8.

Wade, L.G., 2002, Organic Chemistry, Whitman College, New Jersey, p. 1168 - 1169.

Willie L.H., Pramauro E., 1993, A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions), Theory and Applications", Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24 (2), p. 133 -177.

Xingguang, S., Meijia, W., Yihua, Z., Hangi, Z., Qinhan, J., 2003, Semi-online preconcentration of Cd, Mn and Pb on activated carbon for GFASS, Talanta 59 p. 989–997.

Zorida, S.F., Carolina, P.S., Cristina, M.S., Jose, J.S.R., 2004, The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples, Trends in Analytical Chemistry 23, p. 479 – 489.

Kitaplar

Atkins, P.W., 2005, Physical Chemistry, Sixth Edition, p. 702-704.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, Principles Of Instrumental Analysis, Fifth Edition, p: 206-227.

Welz, B., 1999, Atomic Absorption Spectrometry, Third Edition, Wiley-Vch, Weinheim, p. 103.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997, Enstrümantal Analiz Yöntemleri, İkinci Baskı, s: 85-111.

İnternet Kaynakları

<http://www.bilim.biz/maden-ve-elementler/krom.html>

<http://www.healthy.net>

<http://www.inchem.org>

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/iron.pdf

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melis EFEÇİNAR

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1984

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1998-2002 Ayrancı Anadolu Lisesi

Lisans : 2002-2007 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce