

**T.C
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORTAMDAKİ BAZI ESER METAL İYONLARININ
AAS İLE TAYİNLERİ ÖNCESİ MİSELLER SİSTEM
EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Seçil ÇANDIR**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. İbrahim NARİN**

**Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2007
KAYSERİ**

**T.C
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORTAMDAKİ BAZI ESER METAL İYONLARININ
AAS İLE TAYİNLERİ ÖNCESİ MİSELLER SİSTEM
EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Seçil ÇANDIR**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. İbrahim NARİN**

**Analitik Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından SBT. 07.03 nolu
proje ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2007
KAYSERİ**

Doç.Dr.İbrahim NARİN Danışmanlığında **Seçil ÇANDIR** tarafından hazırlanan: “**Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS ile Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

.... / / 2007

JÜRİ

İmza

Başkan : Prof.Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Doç.Dr. İbrahim NARİN (Danışman)

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulununtarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Meral AŞÇIOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Hocam Doç.Dr. İbrahim NARİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bana manevi yardımlarını esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (SBT 07-03) ve (104T330) nolu proje ile AAS aletinin alınmasından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem ve babama teşekkür ederim. Tez çalışmalarım esnasında maddi ve manevi olarak yanımda olan abim Kazım İlker Çandır'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında vefat eden annem Mediha (Serpil) Çandır'ın anısına... .

**SULU ORTAMDAKİ BAZI ESER METAL İYONLARININ
AAS İLE TAYİNLERİ ÖNCESİ MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU
İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

ÖZET

Yüksek matris içerisindeki düşük konsantrasyondaki ağır metallerin atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininde iki temel problem vardır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için ayırma-önderiştirme yöntemlerine sıkça başvurulur. Ayırma-zenginleştirme yöntemleri arasında elektrobiriktirme, membran filtrasyonu, katı faz ekstraksiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu sıkça kullanılmaktadır. 1976'da Watanabe ve çalışma arkadaşları sıvı ekstraksiyonu yerine ve miseller sistem ekstraksiyonunu geliştirmişlerdir. Son yıllarda ve miseller sistem ekstraksiyonu kullanılarak eser element önderiştirilmesi çalışmaları artmıştır.

Bu çalışmada, krom (III), kurşun (II), bakır(II), nikel(II), bizmut(III) ve kadmiyum(II) iyonlarının miseller sistem ekstraksiyonu yöntemiyle önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Non-iyonik yüzey aktif madde olan Tween 80 misel ortamı oluşturmak için kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için, çözelti pH'sı, reaksiyonun sıcaklığı, yüzey aktif madde miktarı ve örnek hacmi gibi parametrelerin yöneme etkisi araştırılmıştır. Yüzey aktif maddece zengin kısmın viskozitesini azaltmak amacıyla bu faz 1mL 1 mol L⁻¹ metanollü HNO₃ ile çözülmüş ve 5 mL'ye 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile tamamlanmıştır. Geliştirilen yöntem bazı maden ve içme suları, gıda maddeleri ve farmasotik örneklerdeki Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III) ve Cd(II) düzeylerinin tayinleri için kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ekstraksiyon, Miseller, Eser metaller, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

**PRECONCENTRATION OF SOME TRACE METAL IONS IN AQUA
PHASE BY MICELLER EXTRACTION BEFORE THEIR
DETERMINATION BY AAS**

ABSTRACT

Low concentration of heavy metals and high matrix levels are two main problems in the flame atomic absorption spectrometric determination of them. The techniques of separation-preconcentration are often applied to overcome these problems. Solid phase extraction, liquid-liquid extraction and micellar system extraction have been used as separation-preconcentration techniques. In 1976, Watanabe and co-workers have introduced Cloud point extraction technique instead of solvent extraction. Last years preconcentration of trace metals with using micellar system extraction is getting increased.

In this study, a micellar system extraction for preconcentration of chromium(II), lead(II), copper(II), nickel(II), bismuth(III) and cadmium(II) ions has been investigated prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. Tween 80 that is nonionic surfactant, is used as micellar media. For optimization of the method, the effects of some analytical parameters like pH, reaction temperature, concentration of surfactant, sample volume have been investigated. To decrease of viscosity surfactant-rich phase, added 1 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ with methanole and to completed 5 mL with 1 mol L⁻¹ HNO₃. The optimized method was applied to determination of the content of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III) ve Cd(II) in tap water, mineral water, some foods and pharmaceutical samples.

Keywords: Extraction, Micellar, Trace metals, Atomic Absorption Spectrometry.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇ KAPAK	I
KABUL VE ONAY SAYFASI	II
TEŞEKKÜR	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
İÇİNDEKİLER	VI
KISALTMALAR	VII
TABLO VE ŞEKİL LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	3
2.2. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	6
2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNDEKİ SINIRLAMALAR	8
2.3.1. Kirlilik	8
2.3.2. Örnek Miktarı	8
2.3.3. Eser Element Kaybı	8
2.3.4. Basitlik ve Hız	8
2.4. MİSELLER SİSTEM EKSTARKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRME	9
2.4.1. İki Fazlı Sistemler.....	9
2.4.2. Topluluk kolloidler- Misel Oluşumu	12
2.4.3. Misellerin Yapısı	15
2.5. YÜZEY AKTİF MADDELERİN ÖZELLİKLERİ.....	20
2.5.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (CMC)	20
2.5.2. Krafft Noktası	21
2.6. TWEEN 80'İN ÖZELLİKLERİ.....	22

	<u>Sayfa No</u>
2.7. ZENGİNLEŞTİRİLEN ESER ELEMENTLER VE ÖNEMİ	26
2.7.1. Krom.....	26
2.7.2. Kurşun	27
2.7.3. Bakır	28
2.7.4. Nikel	29
2.7.5. Bizmut	30
2.7.6. Kadmiyum	30
2.8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	31
2.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları.....	33
2.8.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler	37
2.8.3. AAS ile Analiz.....	40
2.9. DAHA ÖNCE YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR.....	41
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	46
3.1. GEREÇ	46
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	46
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	47
3.2. YÖNTEM.....	48
3.2.1. Cam ve Plastik Malzemelerin Temizlenmesi	48
3.2.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması	48
3.3. MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU.....	50
3.3.1. Analitin yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde tutunmasına pH'nın etkisi	50
3.3.2. Kullanılan Tampon Türünün Yöntemin Performansına Etkisi	51
3.3.3. Sıcaklığın etkisi	51
3.3.4. Yüzey aktif madde miktarının etkisi	52
3.3.5. Kalibrasyon Doğrularının Türetilmesi	52
3.3.6. Yabancı iyonların etkisi	52
3.3.7. Örnek hacminin etkisi.....	52
3.3.8. Gözlenebilme sınırının belirlenmesi.....	53
3.3.9. Sertifikalı Standart Referans Maddenin ve Kromiyum Picolinate'ın Analizi	53
3.3.10. Miseller Sistem Ekstraksiyonunun Gerçek Örneklere Uygulanması.....	54

	<u>Sayfa No</u>
4. BULGULAR	55
4.1. ANALİTİN YÜZEY AKTİF MADDECE ZENGİN FAZ İÇERİSİNDE TUTUNMASINA pH'NİN ETKİSİ.....	55
4.2. KULLANILAN TAMPON TÜRÜNÜN YÖNTEMİN PERFORMANSINA ETKİSİ	55
4.3. SICAKLIĞIN ETKİSİ	57
4.4. YÜZEY AKTİF MADDE MİKTARININ ETKİSİ	57
4.5. KALİBRASYON DOĞRULARININ TÜRETİLMESİ.....	58
4.6. YABANCI İYONLARIN ETKİSİ.....	58
4.7. ÖRNEK HACMİNİN ETKİSİ	62
4.8. GÖZLENEBİLME SINIRININ BELİRLENMESİ	63
4.9. SERTİFİKALI STANDART REFERANS MADDEYE DENEYİN UYGULANMASI	63
4.10. GELİŞTİRİLEN DENEYİN GERÇEK ÖRNEKLERE UYGULANMASI	64
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	68
6. KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ	

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 2.1. Sık kullanılan yüzey aktif madde türlerinin ismi ve kimyasal yapısının gösterimi	11
Tablo 2.2. 400C’de sodyum alkil sülfatların homolog serisi için kritik misel konsantrasyonları.....	14
Tablo 2.3. 250C’de sulu sodyum klorür çözeltilerinde sodyum dodesil sülfatın kritik misel konsantrasyonları.....	15
Tablo 2.4. Suda sodyum alkil sülfat için Krafft sıcaklıklar.....	22
Tablo 2.5. AAS’de kullanılan bazı yakıcı gaz-yanıcı gaz karışımlarının sıcaklık değerleri...	34
Tablo 3.1. Varian marka AA240 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde Ölçülen elementler için dalga boyu, yarı genişliği ve kullanılan akım değerleri	47
Tablo 4.1. Tampon türünün yöntemin performansına etkisi	56
Tablo 4.2. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanımı etkilemediği en yüksek konsantrasyon (mg/L) miktarları	62
Tablo 4.3. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanımı etkilemediği en yüksek konsantrasyondaki geri kazanım değerleri.....	62
Tablo 4.4. Örnek hacmine karşı %geri kazanım değerleri	63
Tablo 4.5. Gözlenebilme sınırı değerleri	63
Tablo 4.6. Standart referans maddeye uygulanan deneyin sonuçları	64
Tablo 4.7. Kromiyum pikolinatın analiz sonuçları.....	64
Tablo 4.8. Deneyin uygulandığı gerçek örneklerin ölçüm sonuçları.....	65
Tablo 4.9. Cr, Pb, Cu elementleri için % R değerleri.....	65
Tablo 4.10. Ni, Bi, Cd elementleri için % R değerleri	67
Tablo 5.1. Literatürdeki çalışmalar verilen tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri	74

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1. İyonize olmayan emülgatörlerin HLB(Hidrofil- Lipofil Denge) değerleri	11
Şekil 2.2. Adsorplanan yüzey aktif moleküllerin buhar-su ve yağ-su ara yüzeyinde monomoleküler tabaka olarak yönelmeleri	12
Şekil 2.3. 25 ⁰ C’de sodyum dodesil sülfat çözeltilerinin fiziksel özellikleri	12
Şekil 2.4. Yüzey aktif maddelerin sıcaklık-faz diyagramı.....	14
Şekil 2.5. Bir yüzey aktif maddenin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.6. Normal misel ve ters faz misel şekli.....	15
Şekil 2.7. Bazı yüzey aktif maddeleri yapılarını şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.8. Akrilonitril(AN) ve N-izopropilakrilamid(NIPAM)’in çapraz bağlanma mekanizmasının kopolimerleşmesinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.9. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun artan miktarlarıyla birlikte değişen fiziksel özelliklerin kabaca şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.10. Miseller ve Vesikül içerisindeki farklı analitlerin çözünme bölgelerinin karşılaştırılması	22
Şekil 2.11. Sorbitol’ün IUPAC adlandırması: heksan-1,2,3,4,5,6-heksol’dür	23
Şekil 2.12. Tween 80’in moleküler yapısı.....	26
Şekil 2.13. AAS’nin Blok Şeması.....	34
Şekil 2.14. Alevde Atomlaşma Basamakları ve Alevdeki Diğer Olaylar.....	35
Şekil 3.1. Miseller sistem ekstraksiyonu deneyinin şematik gösterimi	51
Şekil 4.1. Metal iyonlarının absorbansa karşı pH grafiği	56
Şekil 4.2. Metal iyonlarının absorbansa karşı sıcaklık grafiği	57
Şekil 4.3. Metal iyonlarının absorbansa karşı yüzey aktif madde miktarı grafiği.....	58
Şekil 4.4. Krom için türetilen kalibrasyon doğrusu	59
Şekil 4.5. Kurşun için türetilen kalibrasyon doğrusu	59
Şekil 4.6. Bakır için türetilen kalibrasyon doğrusu	60
Şekil 4.7. Nikel için türetilen kalibrasyon doğrusu	60
Şekil 4.8. Bizmut için türetilen kalibrasyon doğrusu	61
Şekil 4.9. Kadmiyum için türetilen kalibrasyon doğrusu	61

KISALTMALAR

AY	: Asma yaprağı
LJ	: Löwenstein-Jensen
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektromtresi
AES	: Atomik Emisyon Spektromtresi
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektroskopisi
ΔI	: Çıkan ışın şiddeti ile giren ışın şiddeti arasındaki fark
ΔC	: Konsantrasyonlar arasındaki fark
BSS	: Bağlı Standart Sapma
GS	: Gözlenbilme Sınırı
TS	: Tayin Sınırı
HLB	: Hidrofil- Lipofil Denge
KMK	: Kritik Misel Konsantrasyonu
KMS	: Kritik Misel Sıcaklığı
AN	: Akrilonitril
NIPAM	: N-izopropilakrilamid
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişmeye paralel olarak eser element analizlerinin önemi artmıştır. Toprak, atmosfer, deniz suyu, mineraller, kayalar vb. ortamdaki eser elementler kimyasal çalışmalarla analiz edilmektedir. İnorganik eser analizler, fizik, sağlık bilimi ve endüstride çok önemlidir. Yüksek saflıktaki metallerde, yarı iletkenlerde eser safsızlıkların bulunması, bu maddelerin kimyasal dayanıklılıklarında olduğu kadar, elektriksel, magnetik, mekanik, nükleer ve optiksel özelliklerinde de büyük öneme sahiptir.

Eser element terimi, mg/L ya da µg/mL düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser element tayini terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler, buldukları ortamlarda çok küçük derişimde oldukları için, ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler.

Eser elementinlerin tayininde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi enstrümental yöntemler kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente, değişen birçok problem vardır. Ortam tayin için uygun olsa bile, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır.

Eser element analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma ve önderiştirme. Eser metal iyonları için kullanılan ayırma-önderiştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu gibi tekniklerin yanı sıra özellikle son yıllarda misel sistem ekstraksiyonu olarak bilinen ve eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma-önderiştirme yöntemi de kullanılmaktadır.

Misel sistem ekstraksiyonları diğer tekniklere göre daha basit, ucuz maliyetli, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücülere nazaran daha az toksik, kısa süreli, pratik ve oldukça etkili bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir. Yüzey aktif kökenli tekniklerle yapılan faz ayrımının önderiştirme basamağı olarak kullanılması, diğer ekstraksiyon tekniklerine alternatif bir ekstraksiyon modeli oluşturmuştur. Çözeltideki misellere bağlanan analitler misel ile analit arasındaki etkileşime bağlı olarak çeşitli yollarla ekstrakte edilirler. Metal iyonları, yüzey aktif molekülün polar uçlarına elektrostatik olarak bağlanabilir veya yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde, hidrofobik metal şelatları misellerin hidrofobik bölgelerini tercih edebilirler ve böylece ekstrakte edilip önderiştirilebilirler. Miseller sistem ekstraksiyonu bulutlanma noktası denilen ve yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinin bulanık hale geçtiği başlangıç safhası ile başlar. Çözeltinin küçük hacimli ve tamamen yüzey aktif maddeden oluşan zengin faz ile seyreltik sulu faz olarak iki kısmın oluşmasıyla devam eder. Bu iki kısmın birbirinden ayrılmasıyla bir ayırma ve önderiştirme yöntemi gerçekleştirilmiş olur.

Misellerle etkileşebilen türler, doğrudan veya bir ligand bağlandıktan sonra, sıcaklığın artması sonucu oluşan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine kolayca konsantre edilebilirler. İlk olarak metal iyonlarının kompleksleştirilmesinden sonra önderiştirilmesi amacı ile kullanılan yüzey aktif maddeler aynı zamanda çevre açısından önemli organik kirleticilerin ayrılmalarında da kullanılmaktadır.

Çalışmamızda, Cr (III), Pb (II), Cu (II) , Ni (II), Bi (III) ve Cd (II) iyonlarının alevli AAS ile tayinleri öncesi miseller sistem ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirmek amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Endüstrinin ve teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması ve eser elementlerin sağlık üzerindeki etkilerinin anlaşılması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple kalite kontrolünden çevre kirliliğine kadar birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Ağır metallerin hava, deniz ve toprak kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir. Metaller enzim molekülleri ile birleşerek molekülün kararlılığına ve aktivitesine etki eder. Eser elementler proteinler ve nükleik asitlerin sentezinde de görev alırlar. Eser elementler canlı organizmalar için oldukça önemlidir. Yaklaşık 50'ye yakın elementin insan vücudunda eser düzeyde bulunduğu bilinmektedir ve bu miktar ise yaklaşık olarak 10 grama kadar çıkabilmektedir. Eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmaktadır.

“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940’lardan önce, %10⁻¹-10⁻², seyrek olaraksa % 10⁻³ eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10⁻³-10⁻⁵, 1965’lerde ise % 10⁻⁶-10⁻⁸ eser derişim olarak kabul edilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise %10⁻²-10⁻⁶ derişim aralığı eser, %10⁻⁶’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. mg veya µg düzeyindeki eser elementler, buldukları ortamlarda ana bileşenlerinin yanında çok küçük derişimlerde (1).

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yönteme göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Deneysel çalışmalar sonucu alınan sayısal değerler, yapılan deneyin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirleyecek şekilde verilir. Bu tür istatistiksel çalışmalarda karşımıza çıkan kavramlar şu şekilde tanımlanabilir:

Doğruluk: Alınan sonucun gerçek değere yakın olma özelliğidir. Bir sonucun doğruluğu, şüphesiz güvenilirliğin bir ölçüsüdür. Fakat gerçek değer genellikle bilinmediğinden sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Mutlak hata gerçek değerden sapmayı $|x_i - x_t|$ verir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslar arası sertifikalı standart örnekler esas alınmalıdır. Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlar olup, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve yüksek tekrarlanabilirlik niteliklerini birlikte taşımalıdır.

Tekranabilirlik: Paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliği olarak tanımlanır. En sık kullanılan ölçüsü bağlı standart sapma, varyans ve varyasyon katsayısıdır.

Kesinlik: Sonuçların tekrarlanabilirliğini ifade etmektedir. Tamamıyla aynı yolla yapılan iki ya da daha çok ölçümün sayısal değerlerinin uyumu şeklinde tanımlanabilir. Tekrarlanabilirlik, analitik işlemlerin farklı aşamaları içinde istenebilir. Verilerin

kesinliğinin belirtilmesinde birçok yöntem vardır. Bunlar ortalamadan sapma, ortalamadan bağıl sapma, aralık ve standart sapmadır.

Duyarlık: Derişime karşı sinyalin (I) değişimi, yani eğim ($\Delta I/\Delta C$) duyarlık olarak tanımlanır.

Tayin sınırı: Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için sınır TS değeri bazen 5, bazen de 10 kat olarak alınır ki bu değere tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) adı verilir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir. Sağlıklı tayinler için en az TS kadar bir derişim gereklidir.

Dinamik aralık: Sinyal derişim ilişkisinin doğrusal davranışı, genel olarak yüksek derişimlerde değişir, duyarlık azalır ve çalışma grafiği eğri bir yapı kazanır. Çoğu yöntem için TS ile eğrilmenin başladığı noktanın arası, çalışma aralığı veya dinamik aralık olarak tanımlanır. Dinamik aralığın çok geniş olması eser, minör ve majör elementlerin çok elementli bir sistemde aynı anda tayin edilebileceklerini gösterir. Dar bir dinamik aralık ise türlü element derişimlerinin farklı oranlarda seyreltilmelerini gerektirir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir.

Gözlenebilme sınırı: Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Belirsizlik taşıyan iki değer arasında önemli bir fark olup olmadığı istatistiksel bir yöntem olan T-testi ile belirlenebilir. Bir analitik ölçümde derişim çok küçük ise kör ile aynı değerde sinyal alınır. Gittikçe artan derişim belirli bir değerde köre göre önemli bir fark yapar ve T-testi ile belirlenen bu derişim değerine, gözlenebilme sınırı (GS) adı verilir. Derişim (C_L) veya miktar (q_L) olarak gösterilen gözlenebilme sınırı gerçek anlamda güvenli kabul edilebilen en küçük ölçüm olan X_L 'den türetilir. X_L değeri ise:

$$X_L = X_{bl} + k \cdot S_{bl}$$

Bu eşitlikte X_{bl} ve S_{bl} sırası ile kör ölçümlerin ortalaması ve standart sapmasıdır. k ise belirlenen güven aralığına göre seçilen sayısal faktördür. ($k=3$). Gözlenebilme sınırı, bu X_L değerine karşılık gelen derişim olarak analitik eğriden elde edilir.

Geri Kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değerin başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır.

Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Eser element analizinde kullanılan aletsel yöntemlere göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır:

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,
2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması (1-5).

2.2. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi tayin sınırının üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı- sıvı, sıvı- sıvı, sıvı- gaz ve katı- gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması söz konusudur.

1. **Makro – Mikro Ayırma** : Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
2. **Mikro – Makro Ayırma** : Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.
3. **Mikro – Mikro Ayırma** : Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (3,6).

Eser element analizinde, özellikle ikinci uygulama sıkça kullanılmaktadır. Atomik emisyon ve absorpsiyon spektroskopisiyle analizler için eser elementlerin grup olarak ayrılması yaygın olarak kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbiri üzerinde girişimi söz konusu ise (spektral girişimler gibi) eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılması da

gerekebilir. Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında bazı kolaylıklar sağlanmış olur. Bunlar; eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır. Eser elementler uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir. Böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiğinden, örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır. Çünkü ayırma ile eser elementler bilinen matriks içine alınır. Bunun sonucu doğruluk artar. Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar (4).

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formül ile hesaplanır ;

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R % 100 olmalıdır. Bununla birlikte uygulamada % 95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

Ayırma faktörü aşağıdaki formülle gösterilir. Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder.

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)}$$

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriksin miktarı .

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

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü (2,5).

2.3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİNDEKİ SINIRLAMALAR

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

2.3.1. Kirlilik

Ayırma işlemleri sırasında tayini yapılacak örneğe farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Kontaminasyon adı verilen bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir. Kullanılan kaplar, reaktifler, ayırma için kullanılan diğer cihazlar hatta laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmeye neden olabilir. Kirliliği belirleyebilmek için örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek kör denemeler yapılır.

2.3.2. Örnek Miktarı

Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeni ile sınırlıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerinde bağlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0,1-10 gramdır. Bu sıvı örnek için genelde 10–1000 mL'dir.

2.3.3. Eser Element Kaybı

Zenginleştirme esnasında elementlerin bir kısmı kayba uğrayabilir. Bu kayıplar zenginleştirme yöntemleri sırasında meydana gelebilen buharlaşma, dikkatsiz çalışma, tam olmayan ayırma, çalışmada kullanılan malzemenin çeperlerinde kuvvetli adsorbsiyonu sonucu oluşabilir bu faktörler bağlı hatanın yüksek olmasına neden olurlar.

2.3.4. Basitlik ve Hız

Analit derişimi düştükçe, ön işlemlerin uygulanması sırasında çeşitli problemlerle karşılaşılır. Ayrıca, yapılan işlemlerin sayısının artması tekniği daha da karmaşık hale getirebilir. Bu durumda hem zaman kaybına hem de fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olur. Fazla reaktifin kullanılması ise kirlilik riskini arttırır. Bu nedenle analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğunca az tutulmalı ve hızlı olunmalıdır (1,5).

2.4.MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRME

Dağılma katsayısı ve oranına bağlı olarak uygulanan ekstraksiyon yöntemi, elektrolitik biriktirme yöntemi, iyon değiştirme yöntemi, uçuculaştırma yöntemi, birlikte çöktürme yöntemi, batch tekniği ve kolon tekniğini olarak ayrılan kromatografi yöntemleri oldukça sık kullanılan ayırma zenginleştirme yöntemleridir. Bu yöntemlere ek olarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu olarak da adlandırılan miseller sistem ekstraksiyonu ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak günümüzde kullanılmaya başlanmıştır. Yüzey aktif maddelerin analitik kimyadaki en önemli uygulama alanı olan miseller sistem ekstraksiyonu, bu maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin önderiştirilmesinde kullanılmaktadır (8).

2.4.1. İki Fazlı Sistemler

Heterojen sistemlerdir. En az iki fazdan; dispers ve dispersiyon fazlarından oluşur. Dispers fazın partikül büyüklüğüne, katı ve sıvı olmasına göre kolloidler, süspansiyonlar ve emülsiyonlar şeklinde gruplanır.

Emülsiyonlar değişik görünüm ve viskozitede heterojen sistemlerdir. Emülsiyon formüllerinde, birbiriyle karışmayan ve biri hidrofil(su seven) diğeri lipofil(yağ seven) özellikteki iki sıvı faz ile bu fazlar arasındaki yüzey gerilimi düşürmeye yarayan bir veya gerektiğinde birden çok sayıda yüzey etken madde vardır. Yüzey etken maddeler iç fazın dış faz içinde globüller halinde homojen olarak dağılmasını sağlar. Bu duruma göre bir emülsiyonda üç kısım vardır;

1. Dispersiyon fazı (dış faz veya devamlı faz)
2. Dispers faz(iç faz veya devamlı olmayan faz)
3. Yüzey etken madde(emülgatör, emülsiyon ajanı, sürfaktant)

Birbiriyle Karışmayan İki Faz Arasında Yüzey Gerilim Olayı

Birbiriyle karışmayan yüzey gerilimleri farklı iki sıvı faz, karıştırılarak veya çalkalanarak bir arada ve homojen halde bulundurulmak istenirse temas ettikleri yüzeylerin arasında bir gerilim meydana gelir. Bu iki fazdan iyi bir emülsiyon hazırlayabilmek için fazlar arasındaki yüzey gerilimini ortadan kaldırmak bunun için de ortama ilave edilecek yüzey etken maddelerin yüzey gerilimlerini bilmek gerekir. Su ile yağ arasına yerleşen ince partiküller halindeki yüzey etken maddeler hidrofil-lipofil

değerleri ve temas açıları nedeniyle de rölatif ıslanma özelliğine göre bir yerleşim durumunu alır. Her bir parçacık dispersiyon durumu içerisinde daha fazla miktarda toplanıyor ise fazlar arası yüzey gerilim asgari değere küçülür. Temas açısı 90° den büyükse yüzey etken maddenin partikülü yağ fazında olacak ve su/yağ tipi bir emülsiyonu stabilize edecektir. Emülgatörler temas açılarına ve hidrofil-lipofil gruplarının aktivitesine göre deterjan, ıslatıcı, dağıtıcı, çözücü ve emülsiyon yapıcı özellik gösterir.

Emülgatörler: Yüzey etken maddeler, hem suda hem de yağda çözünen kısımları olan ve ilave edildikleri ortamda yüzey gerilimini ortadan kaldıran maddelerdir. Bir emülgatörde, bir lipofil(hidrofob) bir de hidrofil(liyofob) olmak üzere 2 kısım vardır. Bunlar birbiriyle karışmayan, iç ve dış iki fazın oluşmasını ve sistemin devamlı, dayanıklı kalmasını sağlarken emülsiyonlara dayanıklılık verirler. Genellikle yüzey etken maddeler bir emülsiyonun tipini, (su/yağ) veya (yağ/su) şeklinde oluşumunu belirlerler. Yüzey etken maddenin en iyi çözüldüğü faz dış faz olur. Hidrofilik karakterli olan arap zıncığı ve polisorbata 80 yağın su içinde kolay dağılmasını sağlar. Kolesterol, stearyl alkol gibi yağda çözünen yüzey etken maddeler suyun yağlı fazdan globüller haline geçmesine etken olur.

Emülgatörlerde hidrofob ve hidrofil kısımların aktif grupları;

- 1- Yağda eriyen hidrofob kısım, genel olarak çifte bağ içeren hidrokarbon yapısındadır(apolar kısım).
- 2- Suda eriyen hidrofil kısım, genellikle oksijen içeren(-OH, -COOH, -COOR, -SO₃, H-NO₂-NH₂) gibi polar yapıları içerir.

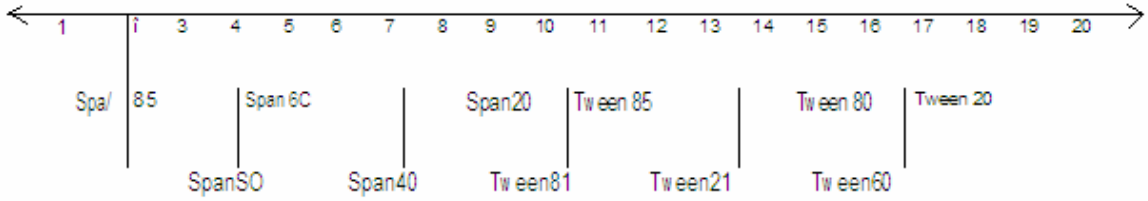
Yüzey etken maddelerin yapılarına göre gruplandırılması;

- Anyonik yapı (sodyum lauril sülfat, sodyum palmitat)
- Katyonik yapı (benzalkonyum klorür veya bromür)
- Non-iyonik veya iyonize olmayan yapı (polisorbata, lesitin)
- Amfoterik yapı (lanette sodyum) olabilir(7-9).

Tablo 2.1.'de sık kullanılan yüzey aktif madde türlerinin ismi ve kimyasal yapısının gösterilmiştir. Şekil 2.1'de ise iyonize olmayan emülgatörlerin HLB(Hidrofil- Lipofil Denge) sabitlerinin değerleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Sık kullanılan yüzey aktif madde türlerinin ismi ve kimyasal yapısının gösterimi.

Yüzey Aktif Madde	İsmi	Kimyasal yapısı
Anyonik	Alkil sülfat Sabun	$\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$
Katyonik	Alkiltrimetil amonyum tuzları Dialkil dimetil amonyum tuzları	$\text{RN}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{X}^-$ $\text{R}_2\text{N}^+ (\text{CH}_3)_2 \text{X}^-$
Non-iyonik	Polioksietilen alkil eter	$\text{RO}(\text{CH}_2 \text{CH}_2)_m \text{H}$
Amfoterik	Alkil dimetilaminoksit	$\text{RN}(\text{CH}_3)_2 \text{OH}$



HLB değeri Kullanılış amacı

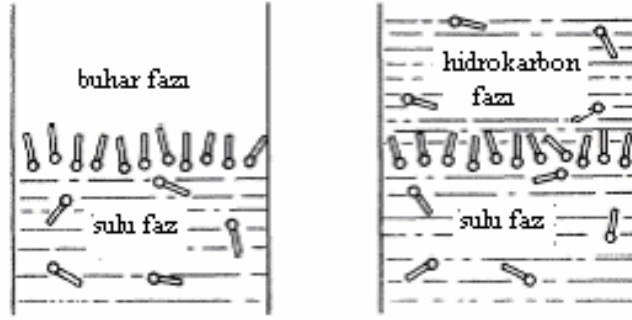
4-6	Su-yağ emülsiyonu
7-9	Islatıcı, dağıtıcı
8-18	Yağ-su emülsiyonu
13-16	Deterjan
10-18	Çözücü

Şekil 2.1. İyonize olmayan emülgatörlerin HLB(Hidrofil- Lipofil Denge)

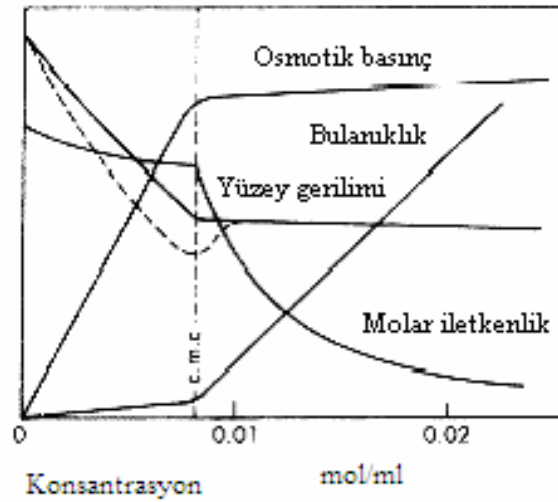
Adsorpsiyon hızı : Adsorplanmış yüzey tabakasının oluşumu, anlık bir proses değildir. Proses sürfaktant, çözeltiden ara yüzeye difüzyon hızı ile yürür. Çözelti seyreltikse ve çözünen moleküller büyük ve asimetricse, sürfaktant çözelti için denge yüzey gerilimine ulaşmak birkaç dakika alabilir. Safsızlıklar varsa, bu süre daha da uzar. Adsorpsiyonda zaman faktörü, dinamik metotla oluşturulan yüzeylerin yüzey gerilimlerinin ölçülmesiyle gösterilebilir. Şekil 2.4'de adsorplanan yüzey aktif moleküllerin buhar-su ve yağ-su ara yüzeyinde monomoleküler tabaka olarak yönelmeleri gösterilmektedir.

2.4.2. Topluluk Kolloidler - Misel Oluşumu

Pek çok yüzey aktif maddenin çözeltileri alışılmadık fiziksel özellikler gösterir. Seyreltik çözeltilerinde sürfaktant, normal çözünen gibi davranmaktadır (iyonik sürfaktant durumunda, normal elektrolit davranışı gözlenir). Fakat belirli konsantrasyonların üzerinde osmotik basınç, iletkenlik, türbidite ve yüzey gerilimi gibi birkaç fiziksel özelliği Şekil 2.3’de görüldüğü gibi beklenmedik bir şekilde değiştiği görülmektedir. Konsantrasyonla osmotik basınç artışındaki hız, anormal olarak düşer ve çözeltinin bulanıklığı çok fazla artar. Bu sonuç, bir topluluğun oluştuğunu gösterir. İyonik çözeltilerin iletkenliği kısmen yüksek kalır, bu iyonik ayrışmanın hala etkisinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.2. Adsorplanan yüzey aktif moleküllerin buhar-su ve yağ-su ara yüzeyinde monomoleküler tabaka olarak yönelmeleri.



Şekil 2.3. 25 °C’de Sodyum dodesil sülfat çözeltilerinin fiziksel özellikleri.

Mc. Bain, bu gözükten anormal davranışın; hidrofilik grupları sulu fazda temas halinde bırakan lipofilik hidrokarbon zincirlerinin, miselin içine doğru yönelmesiyle sürfaktant iyonlarının misel ya da agregatları oluşturması ile açıklanabileceğini belirtmiştir. Yukarıda misel oluşumunun fark edildiği konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu olarak isimlendirilmektedir (10).

Miselleşme sürfaktant çözeltilinde ara yüzey enerjisinin azalabilmesi nedeniyle adsorpsiyon için alternatif bir mekanizmadır. Sürfaktant moleküllerinin miselleşme gücünün hidrokarbon zincirlerine göre arttığı düşünüldüğünde, aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır:

1) Misel içindeki hidrokarbon zincirleri arasındaki moleküller arası etkileşmeler, enerji olarak uygun bir durumu gösterir. Fakat bu çözülmüş sürfaktant molekülleri durumunda alternatif olarak su-hidrokarbon etkileşmesiyle oluşandan daha uygun değildir.

2) Miselleşme kuvvetli su-su etkileşimine (hidrojen bağı) izin verir, eğer sürfaktant çözeltide çözücü su molekülleri arasında kalmış tek moleküller olarak bulunursa, bu durum engellenir. Bu misel oluşumunda ve sulu ara yüzeydeki herhangi bir adsorpsiyon prosesinde çok önemli faktördür, çoğunlukla hidrofobik etki olarak açıklanır.

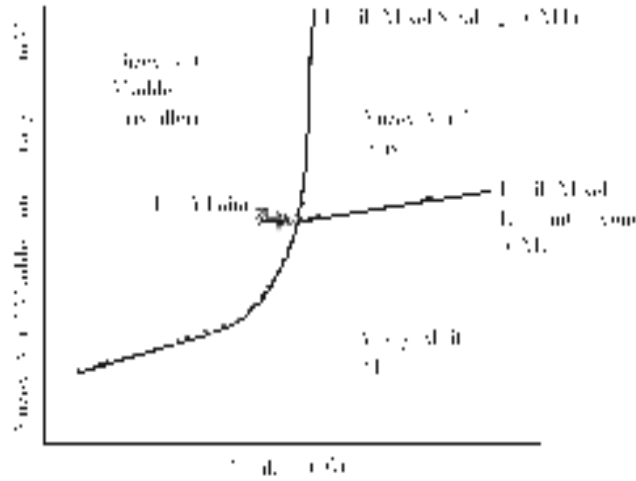
İyonik sürfaktantların misellerinde, misel oluşumu, termal çalkalama ve miselin yüzeyinde yüklü baş gruplar arasında itme ile engellenir. Sonuç olarak kritik misel konsantrasyonunu (k.m.k) düşürmek için aşağıdakiler yapılabilir:

1-Sürfaktant moleküllerinin hidrofobik kısmının artması: (Tablo 2.2.'e bakınız). Sulu ortamda iyonik sürfaktantların k.m.k.'nu, her bir $-CH_2$ grubunun katılmasıyla yaklaşık olarak yarıya iner. Noniyonik sürfaktantlar için k.m.k.'u her bir CH_2 grubu için yaklaşık 10 kattan daha çok azaltılabilir. Homojen serideki C_{16} ve C_{18} üyeleri arasında k.m.k.'unun değişme hızı azalmaya eğilimlidir ve C_{18} üyesinde yaklaşık olarak sabit kalmaya eğilimlidir. Bu, sulu fazda hidrokarbon zincirlerinin kıvrılmasının bir sonucu olabilir.

Tablo 2.2. 400C’de sodyum alkil sülfatların homolog serisi için kritik misel konsantrasyonları

Karbon atomları sayısı	8	10	12	14	16	18
K.M.K /10 ⁻³ mol dm ³	140	33	8	2,2	0,58	0,23

2-Sıcaklığı düşürme: Kritik misel sıcaklığı olarak belirlenen sıcaklığın altında misel oluşumu gerçekleşmez. Bu yüzden kritik misel sıcaklığının üzerine çıkılması gerekir. Fakat miseller dayanıksız bir yapıya da sahip olduklarından miselleşmenin gerçekleştiği sıcaklığın çok üstündeki sıcaklıklarda ise yapıları bozulur ve parçalanırlar. Misel oluşumunda sıcaklık son derece önemlidir. Şekil 2.4’de yüzey aktif maddelerin sıcaklık-faz diyagramı verilmiştir. Verilen şekil incelendiğinde sıcaklık değerinin önemi anlaşılmaktadır.

**Şekil 2.4.** Yüzey aktif maddelerin sıcaklık-faz diyagramı.

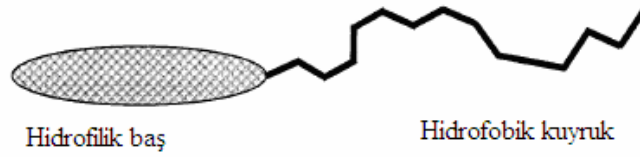
3-Basit elektrolitlerin katılması:(iyonik sürfaktantlar olduğunda) (Tablo 2.3’e bakınız): Misel yüzeyindeki yüklü gruplar arasındaki itme, katılan iyonların perdeleme (screening) eylemi ile azaltılabilir.

Tablo 2.3. 250°C'de sulu sodyum klorür çözeltilerinde sodyum dodesil sülfatın kritik misel konsantrasyonları

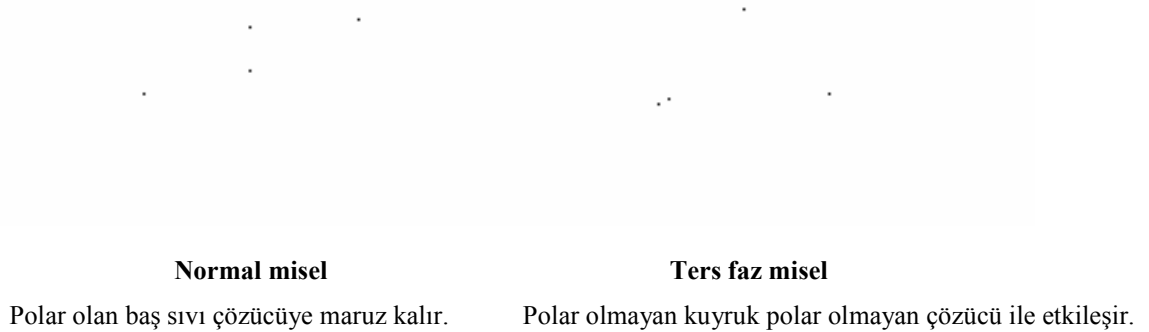
c (NaCl)/ mol dm⁻³	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
K.M.K /10⁻³ mol dm³	8,1	5,6	3,1	1,5	0,7

2.4.3. Misellerin Yapısı

Misel teorisi, hala birçok yönden tartışmaya açıktır. Hartley küresel şekli önermiş ve misellerin aslında çok yüksek yüzey sürfaktant konsantrasyonları dışında yüzeyde bulunan hidrofilik gruplarla kolloidal boyutta yağ damlaları olduğunu ileri sürmüştür. Elde edilen kanıtların çoğu, bu modeli desteklemektedir. Ayrıca, Mc Bain laminar formun var olabileceğini ileri sürmüş ve Harkins silindirik misellerin oluşumunu önermiştir. Bir yüzey aktif madde hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyuktan oluşur. Şekil 2.5'de yüzey aktif maddelerin şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 2.6'de ise normal misel ve ters faz misel şeklinin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.5. Bir yüzey aktif maddenin şematik gösterimi.



Şekil 2.6. Normal misel ve ters faz misel şekli.

Küresel sıvı misellerin oluşumunu destekleyen deneysel kanıtların bazıları aşağıdaki gibi özetlenir:

1) Kritik misel konsantrasyonu, tamamen sürfaktantın liyofobik kısmının doğasına bağlıdır. Eğer misel yapısı, kristal katı düzenlenmenin birkaç türünü içerseydi, liyofilik baş grubunun doğasının da önemli olması beklenirdi.

2) Verilen sürfaktantın miselleri yaklaşık olarak monodisperstir ve onların kapasitesi daha çok sürfaktant moleküllerinin liyofobik kısmının doğasına bağlıdır. Küresel misellerin yarıçapının, bileşen birimlerin uzunluğundan daha az olması beklenir, aksi halde hidrokarbon zincirleri önemli derecede kıvrılır veya misel merkezde bir boşluk ya da iyonik gruplara sahip olur. Difüzyon ve ışık saçma verilerinden hesaplanan misellerin yarıçapı bu beklentiye desteklemektedir. Düz zincirli iyonik sürfaktantlar için, her miselin monomer birimlerinin sayısı, m ve her bir hidrokarbon zincirindeki karbon sayısı n , arasındaki ilişki yaklaşık aşağıdaki gibi ilişkilidir.

N	12	14	16	18
M	33	46	60	78

3) Misel katı olsaydı, difüzyon nedeniyle çözünürleştirme kolay meydana gelmezdi (10).

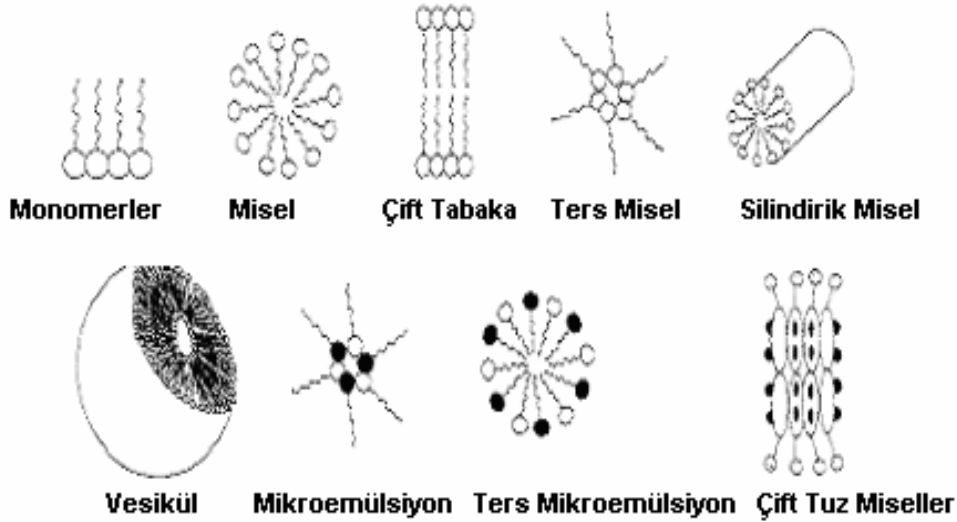
Laminar misel teorisi, sürfaktant moleküllerinin baş gruplarının dışarıya yönelmesiyle çift tabakanın oluştuğunu farz eder. Bu model, bir süre X ışını kanıtıyla destek kazanmıştır. Monokromatik X ışınlarının bir demeti, ince bir sabun çözeltisinden geçirildiğinde, laminar miselde beklenenlerle uyumlu boşluklar veren kırınım örnekleri (Bragg denklemleriyle yorumlanır) gözlemlendi. Benzen gibi yağda çözünebilir madde katılmasıyla uzun boş alanlarda artış gözlemlendi ki, bu misel tabakaları arasında ince film oluşumunda çözünürleştirme ile tutarlıydı.

Laminar teorisi tatmin edici değildir, ayrıca misel büyüklüklerinin sınırlandırılabilirdiği kolay olmayan bir mekanizma sağlar. Gerçekte termodinamik olarak laminar misellerin, hidrokarbon uçlarında ara yüzey enerjisini azaltmak için büyüklüğünü sonsuz arttırmaya eğilimli olması beklenir. Küresel misel, ara yüzey enerjisinin neredeyse tamamen eliminasyonuna izin verir. Ayrıca, yukarıdaki X ışını kanıtının kesin olmadığı şimdi fark edilmektedir. Çünkü, elde edilen sonuç aynı zamanda elektrostatik çekme

kuvvetleriyle oluşan küresel misellerin belli bir miktarının uzun menzilli düzenlenmesine bağlı olabilir. Laminer (ya da silindirik) miseller, sadece derişik çözeltilerde ($c > \%10$) oluşurlar. Streaming birefringence ile ilgili kanıtlar bu durumun olabileceğini ileri sürer.

Şimdiki görüş, misellerin aslında k.m.k.'nunun çok fazla üzerinde olmayan konsantrasyonlarda küresel olduğudur. Ayrıca, misellerin şekli ve büyüklüğü değişir (artar, azalır), çünkü çözeltideki surfaktant molekülleri ve misellerin içine yığılmış surfaktant molekülleri arasındaki denge dinamiktir. Kritik misel konsantrasyonundan çok daha yüksek konsantrasyonlarda laminer miselin temel model olduğu çeşitli sıvı kristal fazlar oluşmaya eğilimlidir.

NMR spektroskopisi ile kısmi molar hacim ölçümlerinden polar baş gruplarından sonra gelen ilk birkaç CH_2 grubunun bulunduğu bölgede miselin iç kısmında az miktarda suyun varlığını gösteren kanıtlar vardır. Miselin iç kısmındaki hidrokarbon, bu nedenle suyla nüfuz edilebilen dış bölge ve suyun dışarı atıldığı iç bölgeye göre düşünülebilir. Şekil 2.7'de çeşitli yapılarıdaki bazı yüzey aktif maddelerin yapılarının şematik gösterimi yer almaktadır (9,10).

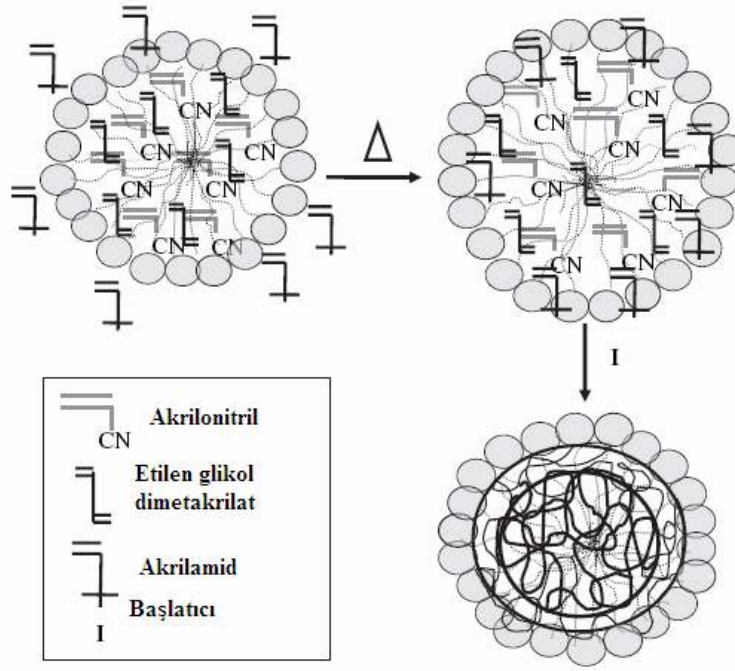


Şekil 2.7. Bazı yüzey aktif maddeleri yapılarını şematik gösterimi.

Çözünürleştirme : Sürfaktantların k.m.k. üzerinde oluşturdukları miseller sonucu, sürfaktantlar çözünmeyen organik maddeyi misel yapının merkezine iletme yoluyla çözebilir. Örneğin, kuru ksilenol saf su içinde dağılarak çözünme gösterdiği halde, bu madde suya sodyum dodesil sülfatın katılmasıyla, koyu kırmızı renkli çözelti verir. Elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerin dengesi çözünmenin yerini belirler, miselin yüzeyine yakın kısımdan iç kısma doğru her hangi bir yerde olabilir.

Çözünürleştirmenin, su-çözünmeyen maddeler içeren farmasotik ürünler, deterjanlar, emülsiyon polimerizasyonu ve organik reaksiyonların misel katalizinin oluşturulmasında pratik önemi vardır.

Yüzey davranışı : Şekil 2.3’de sodyum dodesil sülfat gibi yüksek derecedeki yüzey aktif materyalin düşük konsantrasyonlarda bile suyun yüzey gerilimini dikkate değer bir şekilde nasıl düşürdüğünü göstermektedir. Yüzey gerilimi-bileşim eğrisindeki süreksizlik (discontinuity) kritik misel konsantrasyonu ile açıklanır. Bu konsantrasyonun üstünde hidrokarbon zincirlerini su yüzeylerinden uzakta tutmak için ek bir mekanizma vardır. Miseller kendileri yüzey aktif madde olmadıkları için, yüzey gerilimi kritik misel konsantrasyonunun üzerinde yaklaşık olarak sabit kalır. γ -bileşim (composition) eğrisinin minimumu, kolloidal elektrolit çözeltilerde yapılan ve $d\gamma/dc$ ’nin pozitif olduğu küçük aralığının üzerinde desorpsiyonu öne sürdüğü için Gibbs denklemini açıkça ihmal eden karakteristik ölçülerdir. Bu aykırılık, k.m.k.’unun altında yüzeye adsorplanan ve k.m.k.’unun üzerinde ise misellerle çözünürleştirilen dodesanol gibi safsızlık izlerine dayandırılır. Yeterli saflaştırma ile γ -bileşim (composition) eğrisinin minimumu giderilebilir. K.m.k.’unun üzerinde $d\gamma/dc \sim 0$ olduğu yerde, Gibbs denkleminin uygulaması neredeyse sıfır adsorpsiyonu akla getirebilir, ayrıca $d\gamma/da$ (‘a’ sürfaktant türlerin aktivitesini gösterir) fark edilir derecede negatiftir (12). Şekil 2.8’de Akrilonitril (AN) ve N-izo-propilakrilamid (NIPAM)’in çapraz bağlanma mekanizması ile şematik kopolimerleşmesinin gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.8. Akrlonitril (AN) ve N-izopropilakrilamid (NIPAM)'in çapraz bağlanma mekanizması ile kopolimerleşmesinin şematik gösterimi.

İletkenlik : Misel oluşumu aşağıdaki nedenlerden dolayı iyonik sürfaktant çözeltilerinin iletkenliğini etkiler.

- 1) Sürfaktant moleküller üzerinde toplam viskoz engel, çökme (aggregation) ile azaltılır.
- 2) Karşıt (counter) iyonlar yüksek yükü nedeniyle, kinetik olarak miselin bir parçası olur. Böylece bu, akımı ileten karşıt iyonların sayısını azaltır ve aynı zamanda misellerin net yükünü düşürür.
- 3) Sürfaktant iyonların göçü üzerine serbest karşıt iyonların iyon atmosferlerinin geciktirici etkisi, büyük ölçüde çökmeyi (agregasyon) artırır.

K.m.k.'unun üzerinde konsantrasyonla molar iletkenliğin artışına neden olan son iki faktör, normal olarak ters etkiye sahip olan ilk faktöre (Şekil 2.3) göre ağır basar. İletkenlik ölçümleri çok yüksek alan kuvvetlerinde yapıldığında, iyonik atmosferler tekrar yeteri kadar çabuk oluşmaz ve bu, bağlı karşıt iyonların serbest kalmasına neden olur. Bu koşullar altında, molar iletkenliğin k.m.k. üzerindeki konsantrasyonlarda artması dikkat çekici bir noktadır (9,11).

2.5. YÜZEY AKTİF MADDELERİN ÖZELLİKLERİ

2.5.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

Kritik misel konsantrasyonu (KMK) yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmadan sulu fazda kalabileceği en düşük konsantrasyon olarak tanımlanır. Yani, çözeltideki monomerlerin maksimum kimyasal potansiyele ulaştığı konsantrasyondur. Yüzey aktif maddelerin alkil zincirinin uzaması ya da yapıda dallanmanın artması kritik misel konsantrasyonun azalmasına sebep olur. Sulu çözeltideki yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller konsantrasyonu civarında en düşük seviyeye ulaşır (8).

Kritik misel konsantrasyonunun keskinliği: Miselleşmenin belli kritik konsantrasyonlarda meydana geldiği konusundaki tutarsızlıkla ilgili iki teori bulunmaktadır.

Bu teorilerin ilki, non-iyonik surfaktantların miselleşmesi için aşağıdaki basitleştirilmiş denklemde gösterildiği gibi, birleşmemiş moleküller/iyonlar ve miseller arasındaki dengeye kütle hareketi (mass action) kanununu uygulamaktadır. c çözeltinin stokiyometrik konsantrasyonu ise, x çökmüş (aggregated) monomer birimlerinin kesri ve m her bir miseldeki monomer birimlerinin sayısıdır.

$$mX = (X)_m$$

$$c(1-x) = cx/m$$

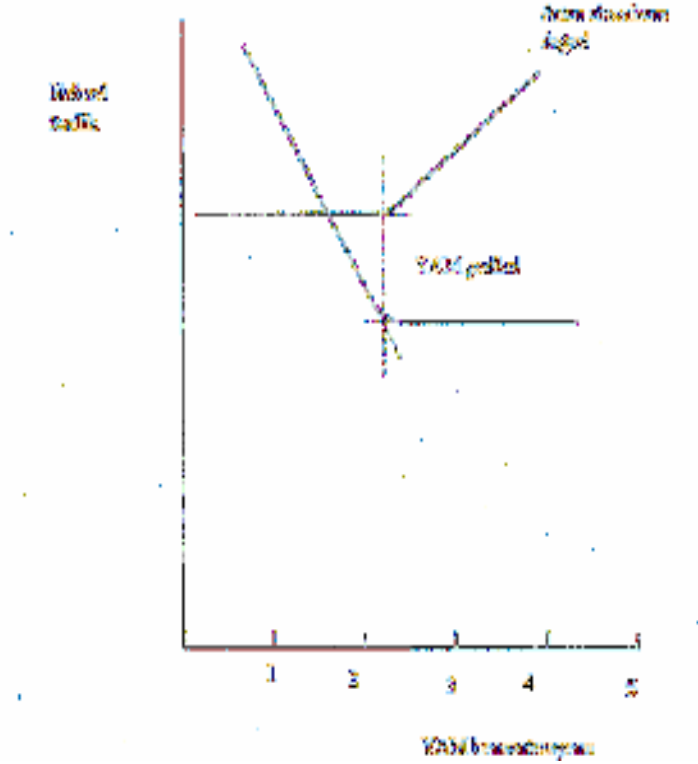
Kütle hareket (mass action) kanununun uygulanmasıyla,

$$K = cx/m / (c(1-x))^m \text{ olur.}$$

m 'nin az çok büyük değerleri için, bu ifadeye göre x , c 'nin belli bir değerine kadar çok küçük kalır ve sonra hızlı bir şekilde artar. Bu süreksizliğin (discontinuity) keskinliği m 'in değerine bağlıdır ($m=\infty$ mükemmel süreksizlik verir). Bu işlem iyonik miselle birleşmiş karşıt iyonları hesaba katmak için modifiye edilirse, süreksizliğin yukarıda açıklananndan daha tutarsız olacağı tahmin edilir.

Alternatif diğer yaklaşım, k.m.k. üzerinde pratik olarak aynı kalan birleşmemiş sürfaktant konsantrasyonu ile birleşmiş formda sürfaktantın basit faz ayırımına göre miselleşmeye muamele etmektir (10-12).

Kütle hareket (mass action) teorisi, k.m.k. öncesinde biraz çökme (aggregation) ve k.m.k. sonrasında birleşmemiş surfaktant konsantrasyonlarının arttığını göstermektedir. Bu deneysel kanıtla uyuşmamaktadır. Şekil 2.9'da yüzey aktif madde konsantrasyonunun artan miktarlarıyla birlikte değişen fiziksel özelliklerin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.9. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun artan miktarlarıyla birlikte değişen fiziksel özelliklerin kabaca şematik gösterimi.

2.5.2. Krafft Noktası

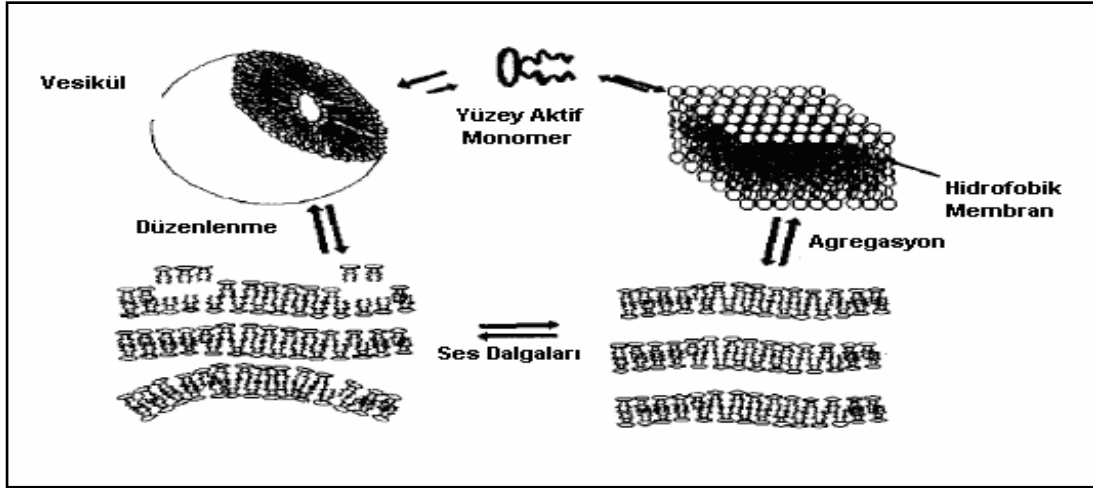
Çok düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çökerler ve çözeltideki çok az monomer ile dengede kalırlar. Sıcaklık arttığında kristaller monomerler halinde çözeltiliye geçmeye başlar ve bu durum kritik misel konsantrasyonuna kadar devam eder. Bu noktada misel oluşumu başlar. Çözeltideki yüzey aktif madde monomerlerinin kritik misel konsantrasyonuna ulaştığı sıcaklık 'Kritik Misel Sıcaklığı'(KMS) olarak adlandırılır.

Öyle bir sıcaklık vardır ki kristal katı faz, monomer faz ve misel faz denge halindedir. Bu durumun olduğu sıcaklıktaki noktaya 'Krafft Noktası' denir. Bu davranış, miseller yüksek derecede çözünebilir özellik gösterirken, birleşmemiş surfaktantın sınırlı çözünürlüğe sahip olması gerçeği ile açıklanır. Krafft sıcaklığının altında surfaktantın çözünürlüğü miselleşme için yetersizdir. Sıcaklık arttırıldığında, çözünürlük Krafft sıcaklığında k.m.k.'ya

ulaşılncaya kadar yavaşça artar. Kısmen çok miktarda sürfaktant misel formunda dağılabilir, bunun sonucunda çözünürlükte büyük bir artış gözlenir. Buna örnek olarak Tablo 2.4’de Suda sodyum alkil sülfat için Krafft sıcaklıkları verilmiştir (6). Şekil:2.10’da miseller ve vesikül içerisindeki farklı analitlerin çözünme bölgelerinin karşılaştırılması ile ilgili görüntülere yer verilmiştir.

Tablo 2.4. Suda sodyum alkil sülfat için Krafft sıcaklıkları

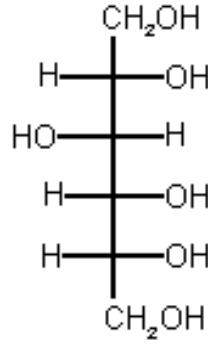
Karbon atomu sayısı	10	12	14	16	18
Krafft sıcaklığı/ ⁰ C	8	16	30	45	56



Şekil 2.10. Miseller ve Vesikül içerisindeki farklı analitlerin çözünme bölgelerinin karşılaştırılması.

2.6. TWEEN 80'İN ÖZELİKLERİ

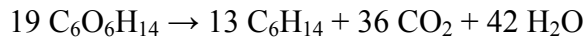
Tween 80; polioksi sorbitol ve oleik asit türevinden bir non-iyonik deterjan ve emülgatördür. Sıklıkla yiyecek maddelerinin yapımında kullanılır. Polisorbat 80 yüksek viskoziteli suda çözünebilir sarı renkli bir sıvıdır. Hidrofilik grupları etilenoksinin polimerleşmesinden oluşan polioksietilen grupları olarak da bilinen polieter bileşiklerinden oluşur. Polisorbat içerisindeki lipofilik grubu temsil eden kısım oleik asittir.



Şekil 2.11. Sorbitol'ün IUPAC adlandırması: heksan-1,2,3,4,5,6-heksol'dür.

Sorbitol her ne kadar öksürük şuruplarının içerisine düşük dozaşlarda eklenmek suretiyle kullanılsa da 50 gram ve üzerindeki dozajlarda yetişkin bir insanda gastrintestinal sorunlara yol açmaktadır. Sorbitol şeker yerine diyet olan yiyecek ve içecek maddelerinin içerisinde ve şeker içermeyen sakızlarda kullanılmaktadır. Bazı sorbus türevleri pek çok meyve çekirdeğinin içerisinde ve kiraz gibi ağaçta yetişen meyvelerde bulunmaktadır. Sorbitol düşük kalori özelliğinden dolayı enerjisi % 50 azaltılmış ürünlerde tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Çünkü Sorbitol'ün 1 gramı 2,6 kalori iken şekerin 4 kalorisinin üzerindedir. Sorbitol vücut tarafından doğal yolla üretilebilmekte ise de bünyenin Sorbitol'e mukavemet gücü pek fazla değildir. Aşırı miktarı hücrelerde tahribata yol açmaktadır. Aşırı miktar diyabetik retinopati ve nöropati olarak göz ve sinir hücrelerine etki eder. Şiddetli bağırsak tahribatına yol açar. Sorbitol kozmetik sektöründe hümektant ve kıvamlaştırıcı olarak kullanılır. Hümektant olarak bazı sigaraların içerisinde de yer almaktadır.

Sorbitol potasyum nitrat ile birleştirildiğinde katı roket yakıtı olarak kullanılabilceği bulunmuştur. Biyoyakıt olarak kullanılan heksan gibi bir alkene reaksiyon ürünü olarak dönüşebilir. Bu özelliğini yapısında bolca bulunan hidrojeninden sağlamaktadır.



Polisorbatlar, PEG-sorbitanın(sorbitol türevi) yağ asitleri ile esterleşmesinden oluşurlar. Genelde Span'lar da olarak isimlendirilen yüzey aktif maddeler (non-PEG-ylated) sorbitanın basit yağ asitleriyle esterleşmesi sonucu oluşurlar.

Polisorbat 80 süt proteinlerine yağ damlacıklarının tamamen toplanmasını önlemek amacıyla dondurmanın içinde kullanılır. Tween 80 halka ve ağları birleştirme, karışım içerisindeki havayı tutma, üretimdeki sabit yapısını dondurma eriyene kadar tutma özelliği kazandırdığından dolayı dondurma endüstrisinde kullanılır. Polisorbat 80 ayrıca ticari turşu ve salamura ürünlerin içerisinde de kullanılmaktadır. Tween 80 (Polysorbate 80), protein zltelerinde, proteinin znebilirliğini ve kararlılığını sağlamak maksadı ile kullanılmaktadır. Tween serileri (20,40,60 ve 80 olan) sorbitan polietoksilatların değişik yağ asidi esterleridir. Tween 80 ise bir oleattır.

Tween 80 retim proseslerinde yaklaşık % 0.1'den daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılmaktadır. LC-MS methodu ile 1/1.000.000'lik konsantrasyonu tam olarak tayin edilebilmiştir. Tween 80, Polysorbatlar olarak USP/NF, BP, EP, gibi yiyecek katkı maddeleri listelerinde ve farmasotikte ağız yoluyla alınan preparatların içerisinde yer almaktadır. Düşük toksik potansiyele sahiptir ve ağız yoluyla alındığında vücut tarafından iyi tolere edilebilir.

Tween 80 ve Span 80 'in günlük kabul edilebilir alım miktarı(ADI), 70 kilogramlık bir yetişkin için 1,75 miligrama uzun dönem maruz kalsa da toksik bir etkiye maruz kalmadığı tespit edilmiştir. Tween 80 kullanımına Avusturalya, Brezilya,in, Japonya, Fransa, Almanya, Hindistan, İskoçya, İsveç, A.B.D gibi pek çok ülkede izin verilmektedir. Pek çok besin maddelerine eklenmektedir. Dondurma, salamuralar, vitamin/ mineral tabletler, gevreklerde, jelatinler, süzme peynirlerde, barbekü sosları gibi gıda maddelerinin içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (10,11,13).

Aşağıda Tween 80'in kullanıldığı katalaz testi anlatılmıştır.

Katalaz testi, katalaz enzimi yapabilen bakterilerin ayırđedilmesinde kullanılan bir testtir.

Prensibi; katalaz, hidrojen peroksidi (H₂O₂), su (H₂O) ve oksijene (O₂) ayıran enzimlerden biridir. İncelenecek bakteri kolonisi zerine H₂O₂ damlatarak baloncuk (O₂) oluşup oluşmadığı gözlenir. Baloncuk oluşuyorsa test pozitifdir. Yani bakteri katalaz enzimini üretmektedir. Bu test eritrosit içeren besiyerlerinde yapılmamalıdır. Çünki eritrositlerde katalaz enzimi bulunmakta ve deney sonunda yanlış pozitiflik gözlenmektedir. Mikobakteriler de katalaz testi yapılarak idantifiye edilebilir. *Mycobacterium gastri* dışındaki tüm mikobakteriler ve isoniazid'e dirençli *M. tuberculosis* türleri katalaz üretmektedir. Katalaz üreten mikobakteri türleri, daha sonra

üretileen enzimnin kantitesi ve enzimnin 68°C'de inaktivasyona dirençli olma yeteneği ile ayırdedilebilir. Üretileen enzimnin kantitesi, Löwenstein-Jensen (LJ) besiyerinde üreyen koloniler üzerine H₂O₂ damlattıktan sonra oluşun O₂ baloncuklarının tüpte meydana getirdikleri yükseklik olarak ölçülmektedir. Bu teste semikantitatif katalaz testi denir.

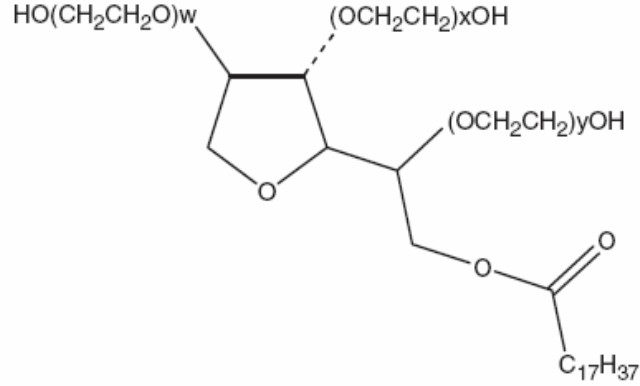
Mikobakteriler için semikantitatif katalaz testi; bu amaçla sıvı kültür kullanılabileceği gibi kültürdeki koloniler direkt olarak da kullanılabilir. Sıvı kültür kullanılacaksa, incelenen organizmanın sıvı kültürü hazırlanır. 7 günden sonra kültür sıvısından 0.1 mL alınarak LJ besiyerinin dip kısmına ekilir. LJ besiyeri üzerinde oluşun kolonileri direkt olarak kullanmak istiyorsak, LJ besiyerinin üst kısmından bir öze dolusu bakteri alınarak, aynı şekilde LJ besiyerinin dip kısmına ekim yapılır. Bu kültür, 35°C'de 2 hafta inkübe edilir. İnkübasyondan sonra tüpe 1 mL Tween-peroxide reajanı eklenir ve oda ısısında 5 dk. bekletilir. Oluşun baloncukların yüksekliği ölçülür. Organizmalar "45 mm'den daha fazla baloncuk oluşturun" ve "45 mm'den daha az baloncuk oluşturun" olmak üzere ikiye ayrılabilir.

68°C'de katalaz testi Birkaç vidalı kapağı olan tüp alınır. Her tüpe 0.67 M fosfat buffer'dan 0.5 mL eklenir. Tamponlu tüplere bakteri ekilir. Tüpler 68°C'lik su banyosunda 20 dk bekletilir. Daha sonra tüpler oda ısısına kadar soğutulur. Tüplere 0.5 mL Tween-peroxide eklenir ve tüpler yeniden gevşek olarak kapatılır. Baloncuk oluşup oluşmadığı gözlenir. Negatif olarak rapor etmeden önce 20 dakika beklenmelidir.

Reajanlar

- H₂O₂ , %3'lük bu sıvı ticari olarak oksijenli su ismiyle mevcuttur.
- Tween-peroxide: Bu reajen test uygulamasından hemen önce hazırlanmalıdır. Eşit miktarda Tween 80 solusyonu ile Superoxol (%30 H₂O₂) karıştırılır. 10 mL Tween 80 ile 90 ml distile su karıştırılarak %10 Tween 80 hazırlanır. 121°C'de 10 dk tutarak steril edilir.

Polysorbate 80 or Tween 80 w,x,y,z'nin toplamı 20'dir.



Şekil 2.12. Tween 80'in moleküler yapısı.

2. 7. ZENGİNLEŞTİRİLEN ESER ELEMANLAR VE ÖNEMİ

2.7.1. Krom

Krom, glikoz tolerans faktöründe bulunur ve karbon hidrat çevriminde etkin rol alır. Ayrıca insulin etkisini de düzenler. Metabolizma için önemli olan kromun günlük miktarı 50-200 µg kadardır. Her yerde krom bulunduğu için eksikliği çok ender söz konusu olabilir. Et, peynir, kepeği ayrılmamış un mamülleri ve bira krom kaynaklarıdır.

Krom toksikolojik açıdan yalnız 6 değerli olursa önemlidir. Krom 3 değerli bileşiklerini alüminyum bileşiklerini gibidir. Farmakolojik açıdan ise bu üç değerli daha önem kazanır. Altı değerli kromun oksidi (CrO₃) çok aşındırıcıdır. Nefes yolları ve akciğer gibi zarsal ve ince derilere zarar verir. Normal deriye zarar vermez. Ancak derideki çatlak ve yaralardan içe geçerse hücre zarlarına ve iç derilere aynı zararlı etkiyi yapar. Hassas ciltlerde allerjik etki yapar ve ekzama oluşturur. Yüksek dozda krom alınır ya da yutulursa böbreklere zarar verir. Kromatlarla uzun süre temasta olanlarda akciğer kanserine yol açtığı görülmüştür. Kromun bu kanserolojik etkisi sigara içenlerde riski daha da artırır.

Havadaki kromat 0,1 mg/m³ ü aştığı zaman akciğer kanseri riskinin 29 kat arttığı bulunmuştur. Şimdiye kadar birçok ülkede toplam 200'ün üzerinde kromatın sebep olduğu akciğer kanseri görülmüştür. Çözünür kromatlar için havadaki sınır değeri 0,5 mg/m³, çözünmeyenler için 1 mg/m³ kabul edilmiştir.

2.7.2. Kurşun

Çok uzun yıllardan beri kurşunlu malzeme kullanıldığı halde bunların güç çözülmesi ve güç emilmesi nedeniyle zehir etkisinin önemi üzerinde fazla durulmamıştır. Çünkü bu tür maddeler çok ender akut zehirlenme yapar. Ama “ kurşun şekeri” olarak bilinen kurşun asetatın yüksek çözünürlüğü, organizma tarafından kolay absorblanması nedeniyle 10-20 gramı insanı öldürebilir. Düşük derişimde ve az miktarda bile uzun süre alındığı zaman kronik zehirlenme yapması kurşun için karakteristiktir. Eski mısırlıların kurşunlu boya süslemeleri, Romalıların içme suyunu kurşunlu borulardan getirmesi, kurşunlu cam malzeme, seramik kaplar ve süs eşyaları yapıcıları ve kurşun madeninde çalışanlarda kurşundan kaynaklanan zehirlenmeler ve erken ölümlerden eski çağlarda bile söz edilmiştir. 1887-1929 yıllarında kurşunun kullanım alanlarına sınır getiren yasalar bile çıkmıştır. Kurşun işyerlerinden çevreye kurşun kirliliği geçmemesi için her ülke kesin kurallar koymuştur. Kurşun borulardan su geçirmeden, radyasyona karşı koruyucu olarak ve kaplama malzemesi olarak laboratuvarında kullanılan kurşundan kaynaklanan rahatsızlık görülmemiştir.

Son yıllarda kurşunun gerçek tehlikesinin buhar, toz ve duman şeklindeki kurşun ve bileşikleriyle çevre kirlenmesi olduğu, kurşunlu benzinlerin de bunda büyük paya sahip olduğu anlaşılmıştır. Benzin katkısı olarak kullanılan tetra etil ve tetra metil kurşun en toksik kurşun bileşikleridir. Bunlar yağda çözünerek kolaylıkla deri ve kana geçtikleri için çok tehlikelidir. Tetra bileşikleri karaciğerde tri bileşiklerine dönüşerek beyne ulaşır ve beyni etkiler. Hayvan deneyleri 0,1mL tetra etil kurşunun at derisine verilmesiyle 8-24 saatte bunları öldürdüğünü göstermiştir. Ama korkulduğunun aksine kurşunlu benzinin tetra etil kurşun ve tetra metil kurşun gibi zehirli olmadığı, benzinden kaynaklanan zehirlenmeye rastlanmadığı birçok araştırmacı tarafından belirtilmektedir. Buna sebep ise benzin içinde ancak % 0,05 oranında vardır ve bu da yanma olayında başka bir kurşun bileşiğine dönüşür. Otoyol ve ana caddeler boyunca havaya geçen ve çayır ve otlarda kalan kurşun zararlı etki yapar. Otoyolların 1-10m kenarlarındaki çayırlarda 80-60 ppm , orta refüjde 260 ppm kurşun (kuru çayıra göre) ölçülmüştür.

Tetraetil kurşun zehirlenmesi, merkezi sinir sistemini etkileyerek yorgunluk, uykusuzluk ve ileri safhada işitme-görme bozukluğu, kramp ve komaya hatta ölüme neden olur. Ölüm olmayan ağır zehirlenmede iyileşme haftalar, aylar alabilir. Bazı

hallerde ise topallama benzeri sakatlık yıllarca sürebilir. Ürpertici rüya, uykusuzluk, sürekli ağırlık kaybı, düşük kan basıncı tipik kronik kurşun zehirlenmesi belirtileridir.

Anorganik kurşun bileşikleri ve metalik kurşunla zehirlenmeler daha az zararlı atlatılabilir. Kurşun işyerlerine kronik kurşun zehirlenmelerinin hangi biyolojik değişikliğe neden olabileceği ilanının aşılması mecburiyeti vardır. Doktorlar eleme tarama testi denen kontrollerle kurşun zehirlenmesini tespit ederler. Kurşun zehirlenmesinde “eritrosit farelenmesi” denen kanda hemoglobin ve eritrosit düşmesi olur. En iyisi idrar ve kanda kurşunun nicel tayinidir. Yalnız kurşunun serum yerine tam kanda tayin edileceği unutulmamalıdır.

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) içme sularında kurşun sınır değerini 0,005mgPb/L olarak belirlemiştir. Sert ve kireçli suların kurşun boru ile taşınmasında hiçbir sakınca yoktur. Asidik ve yumuşak sular için ise sakıncalı olur. Havada sınır değeri olarak 0,2 mg/m³ (ABD gibi bazı ülkeler ise 0,15 mg/m³) kabul edilmiştir.

2.7.3. Bakır

Bakır, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için yaşamsal önemi eser elementlerin ilk sıralarında yer alır. Biyolojik önemi demire yakındır. Bitkiler fotosentez ve oksidatif solunum için, hayvanlar ise oksidasyon olaylarında enzimlerin kontrollü çalışması için bakıra ihtiyaç duyarlar. Bakır içeren hemosiyanin birçok ilkel deniz canlısına kanın rengini verir. Az miktarda bakır özellikle bakır-protein bileşikleri şeklinde enzim etkisini yükseltir. Enzim bileşeni olarak çeşitli madde dönüşüm işlemlerinde görev alır. Süper oksidismutas, sitoksidaz, monoamin oksidaz, tirosinaz, dopamin B hidroksilas, serloplasmin, S amino levulinat dehidratat gibi enzimlerin bileşimidir.

Bitkiler ve hayvanlara etkisi çok değişiktir. Örnek olarak bakır klorürden hazırlanan “Bordo Bulmacı” yosun ve mantarları öldürürken ve bazı bakterilere karşı mücadelede kullanılırken gelişmiş bitkilere bir zarar vermez. Doğal toprak, yapısına göre ton başına 0,5-80 g arası bakır içerir. En az kumda en çok da verimli humuslu toprakta bulunur. Deniz suları 5-34 mg/L bakır içerir. Bu miktar deniz derinliklerinde artabilir. Bakır eksikliği sadece kötü ve az beslenmede görülür. Wilson ve Menkers hastalığında ise bakır metabolizması zarar görür. Yeni doğanlar karaciğerlerinde metalloenzim şeklinde depolanmış bakırla yaşama başlarlar. Anne sütü yerine inek sütü ile beslenmede bakır seviyesi düşer. Ayrıca askorbik asit ve molibden bakır emilişini azalttığı için bu maddeler alındığında da bakır eksikliği görülür.

Bakır eksikliğinde demir hareketi azalacağı için kan formülü bozulur, anemi görülür. Ayrıca bağ dokusu hasarıyla osteoporos olur, saç ve deride renk kaybı gözlenir. Başta karaciğer olmak üzere sakatat, balıklar ve deniz ürünleri bakırca zengindir.

Fındık, fıstık, kakao ve birçok sebzelerde yeterli bakır içerir. Ev ve besi hayvanlarında bakır eksikliğinde büyümeleri yavaşlar. Kusturucu olarak yüksek miktarda bakır alınırca öldürücü olur. Bu durumda tiksintili bir tadı, kusma, ishal izler. Kanlı idrar ve koma durumu hatta 24 saat içinde ölüm olur. Ayrıca kan diyalizi yaptıranların eser bakırdan bile korunması gerekir. Kanda 0,9 mg/L düzeyini geçmemelidir. İçme sularında 0,05-1,5 mg/L WHO'nda belirlendiği sınır değeri olup, bazı ülkelerde sınırlama yoktur. Tozlu havada sınır değer 1 mg/m³ olup, normal havada 0,2 mg/m³ dür.

2.7.4. Nikel

Nikel, biyosferde yaygın bir elementtir. Toprakta ise demir ve alüminyum silikatlarının içinde eser olarak bulunur. Toprağın içerdiği kuvars yüzdesi arttıkça nikel derişimi azalır. Nikelin canlılar için yaşamsal önemi henüz tam anlaşılamamıştır. Ama tüm hayvanlar, yem bitkileri ve besin bitkileri de dahil tüm bitkiler nikel içerir. Kuru baz üzerinden hayvanlar 0,1-3 mg/kg ve bitkiler 0,3-4 mg/kg hatta çay 7,6 mg/kg nikel içerirler. Deniz ve akarsuların litresinde 1-5 mikrogram nikel bulunur. Havada da endüstri bölgelerinde daha çok olmak üzere yaygın bir eser elementtir.

Bütün canlılarda bulunan nikelin çok önemli fizyolojik işlevleri olduğu belirtilmektedir. Nikel, demirin canlılar tarafından daha iyi değerlendirilmesinde yardımcı olur. Arginaz, karboksilaz ve asetil koenzim sintetaz gibi enzimleri ve ayrıca verdeungs fermenti tripsini aktiflediği sanılmaktadır. Asit fosfazatın etkisini azaltmaktadır. Nikelin yağ döngüsü ve hormonları da etkilediği tahmin edilmektedir. İnsan organizması ve deri dışındaki dokularda nikel birikmez. Nikelin az alındığı ve eksikliğinde ne gibi bozukluklar olduğu bilinmemektedir. Ama nikelin eksikliği de söz konusu değildir. Aksine aşırı nikelen zararından korkulur. Nikelin aşırısı toksik etki yapar, nikel allerjisine hatta daha yüksek dozları nikel kanserine neden olur. Ancak bitkisel ve hayvansal gıdalarla alınan nikel tehlikesizdir ve alerjiye neden olmaz. Yiyeceklerle alınan nikel yüksek dozda olursa ancak körelmiş nikel egzamasını yeniden aktif hale getirir. Yiyeceklerle nikelin aşırısı ancak nikelin çevre kirlenmesi sonucu yiyeceklere geçişi ve yüksek derişimde nikel içeren suların içilmesinden kaynaklanabilir.

2.7.5. Bizmut

Bizmutun faydaları 200 yılı aşkındır tıpta kabul görmektedir. Bizmut farmasotikte ilk olarak Frengi'nin tedavisinde kullanılmıştır. Günümüzde kozmetik endüstrisinde kremlerin ve saç boyalarının içerisinde kullanılırken, koloidal tuzları(subsitrat ve subgallat) antiseptik, sıkıştırıcı, kabız yapıcı, diüretik özelliklerinden dolayı farmasotiksel preparatlarda kullanılmaktadır. Anti-ülser, antibakteriyel, anti-HIV ve radyoterapi için kullanılan ilaçların içerisinde yer almaktadır. Bunun yanında bizmut toksik özeliği de bulunmaktadır. Aşırı dozunun nefrotoksik ve nörotoksik etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı bizmutun kullanım dozajı büyük önem taşımaktadır (18).

2.7.6. Kadmiyum

Kadmiyum elementi de çok toksik (zehirli ve organizmaya zarar verici) bir element olup, doku toksikolojisi açısından kurşun ve civadan ayrı bir "aşırı toksik grupta" incelenir. Kurşun ve civanın toksik özelliği yıllardır bilindiği ve genel olarak ayrıntılı şekilde araştırıldığı halde kadmiyumun tehlikeli olduğu ancak son 50 yılda anlaşılmiş ve önem kazanmaya başlamıştır. Kadmiyumun tehlikesi daha çok erime noktasının altında bile uçucu olmasından ve kolaylıkla oksitlenerek CdO dumanı oluşturmasından kaynaklanır. Kadmiyum oksit aynen fosgen gibi zehirlidir. Zehirlenme belirtisi gece terlemesi ve ateş yükselmesidir. Kısa süre kadmiyum oksit etkisinde kalınmışsa ateş birkaç günde geçer. Etkisi yüksekse ateş haftalarca düşmez ve hatta daha yüksek dozda 12 saat içinde nefes tıkanması ile öldürür. Kırmızı kahve renkli CdO dumanı solunursa metalik ve tatlı kokulu olup, kuru öksürük, susuzluk hissi, mide bulantısı ve kusmaya neden olur. Havada 1 mg/m³'ü bile hayatı tehdit edici zehirlenmeye neden olur. Havadaki 40-50 mg/m³ dumanla 1 saat temas toplu ölüme neden olur. Yerden gelen kadmiyum metali tozunun yanan sigarayla geçişiyle bile 23 ağır kadmiyum oksit zehirlenmesi olayı gözlenmiştir. Özellikle kadmiyum kaplamanın metal tozu püskürtmesiyle yapılmasında toplu ölüm tehlikesine nedendir. Böyle bir işlem kapalı bir mekanda insansız ve otomasyonla yapılmalıdır. Dikkat edilmesi gereken bir diğer madde ve tehlike de gümüş kaynak lehimlerinin % 18 kadar kadmiyum içerdiğidir. Bu tür kaynak yapımında mutlaka toz maskesi kullanılmalıdır.

Gümüş lehimini yapan kişilerde kadmiyumun sebep olduğu 6 ölüm olayı görülmüştür. Yapılan incelemede gümüş kaynak-lehimi yapılan ortamın havasında 1-3 mg CdO/m³ olduğu ve ölenlerin bu ortamda üç gün süreyle zehirlendiği açıklanmıştır. Kadmiyum ile zehirlenme doktorlar tarafından güç anlaşılır. Çünkü bu zehirlenme belirtisi gripi andırır. Kadmiyum oksidin zehirleyici dumanı akciğerden alınır, ama karaciğer ve böbreklerde toplanır. İdrarla atılması yavaştır.

Duman halinde çok zehirli olan kadmiyum oksit toz halinde ve kadmiyum sülfüre dönüşünden sonra o kadar kuvvetli zehir etkisi göstermez. Hayvan deneyleriyle ve kadmiyum sanayide çalışan 20 işçide yapılan bir araştırma uzun süreli havasında 17 mg CdO tozu/m³ ve 30 mg CdS tozu/m³ olan işyerlerinde zehirlenme saptandığını göstermiştir. Diğer birçok kadmiyum bileşiğinin zehir etkisi de dumana göre daha az olup, asıl kaçınılması gereken gümüş kaynak lehimini yapımında ve metal yüzeylerin kadmiyum kaplanmasında metal eritme ve ısı işlemlerde kadmiyum oksit dumanının oluşturulmamasıdır. Böyle bir olasılık varsa mutlaka havalandırma iyi yapılmalı ve çalışanlar maske kullanılmalıdır (14-17).

2.8. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışığın yüksek sıcaklıkta plazma halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Günümüzde 70'in üzerindeki elementin duyarlı olarak tayini AAS ile yapılabilir. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. Temel ilkeleri 19.yy'dan bu yana bilinmesine rağmen günlük ve rutin çalışmalara uygulanabilmesi 1955 yılında Walsh ve Alkemade'nin çalışmaları sonucunda gerçekleştirilebilmiştir. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon ölçümleri ise önce L'vov ve daha sonra da Massmann'ın çalışmalarından sonra başlamıştır. Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS çok popüler olmasına karşın alevli teknikler analitik uygulamaların yaklaşık % 90'a varan oranda kullanılabilir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanılması kolay teknikler olarak bilinmektedir (3).

Temel düzeyde bulunan atomların elektromanyetik ışını absorplamaları ile atomlar, uyarılmış elektronik düzeye geçerler. Temel düzeyde ilk uyarılmış düzey arasındaki geçiş “rezonans geçiş” olarak bilinir. Rezonans hat, en şiddetli absorpsiyona sahip olan hattır. Duyarlığı yüksek element atomları analizleri için, analitin rezonans hattı kullanılır. Çoğu metallerin ilk rezonans hattının dalga boyu 219,3 nm'den daha büyüktür. Ametaller için bu hat çoğunlukla UV bölgededir. Bu sebepten dolayı ise AAS yaygın olarak metallerin tayinlerinde kullanılabilir. Dengede bulunan bir sistemde uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann eşitliğiyle verilir. Bu eşitlik;

$$N_j / N_0 = (P_j / P_0) \cdot e^{-E_j / kT}$$
 olarak gösterilir.

Burada k : Boltzmann sabiti

$$k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ J s}$$

T = Sıcaklık (K).

E_j : Uyarılmış düzey ile temel düzey arasındaki enerji farkı.

N_j : Uyarılmış atom sayısı.

N_0 : Temel düzeydeki atom sayısı.

P_j, P_0 : İstatistiksel faktörlerdir.

Uyarılmış atom sayısı temel durumdaki atom sayısından oldukça düşüktür. Atomik absorpsiyon spektrometresinde nicel analiz için esas, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışımaya şiddeti, I_0 , ortamdaki ışımaya şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Absorpsiyon,

$$A = \log (I_0/I) = abc$$
 şeklinde formüle edilir (5).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı pek çok cihaza nazaran daha kolaydır.

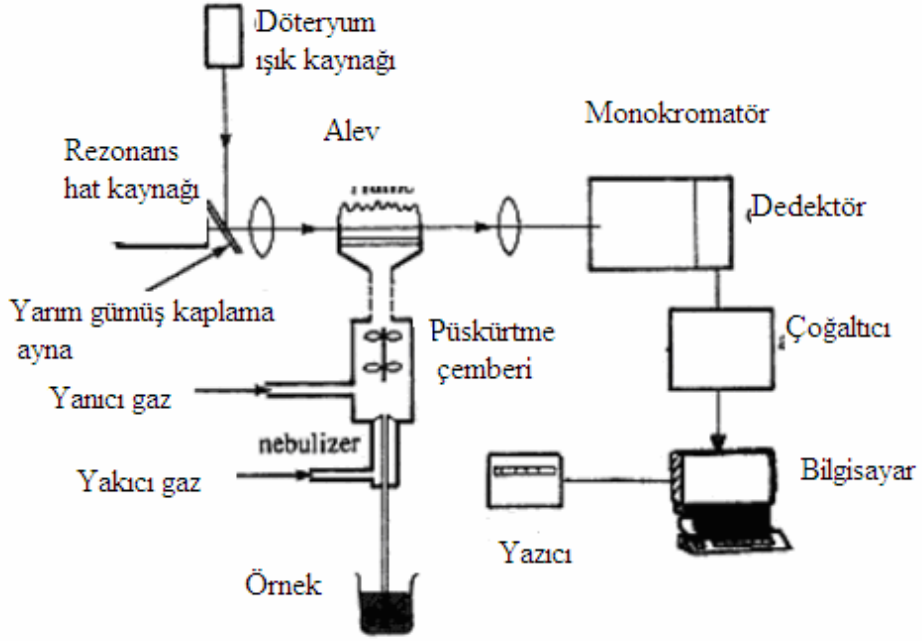
Atomik absorpsiyon gözlenebilme sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Genellikle bu düzey alevde $\mu\text{g/mL}$, grafit fırında ise ng/mL 'dir. Bu gözlenebilme düzeyi, toprak, sediment ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir zenginleştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir (8).

2.8.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analiz elementinin ışınını yayan ışın kaynağı (oyuk katot lambası), örneğin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromotör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü bir alıcı ile elektronik devrelerdir. AAS'nin blok şeması Şekil 2.13'de verilmiştir.

Atomlaştırıcılar : Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

Alevli Atomlaştırıcılar : Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Günümüzde yaygın olarak, hava-hidrojen, diazotoksit-asetilen ve hava-asetilen alevleri kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı ise hava-asetilen alevidir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açmayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Alev sıcaklığı $1800-3100^{\circ}\text{C}$ arasında değişir. Tablo 2.5'de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

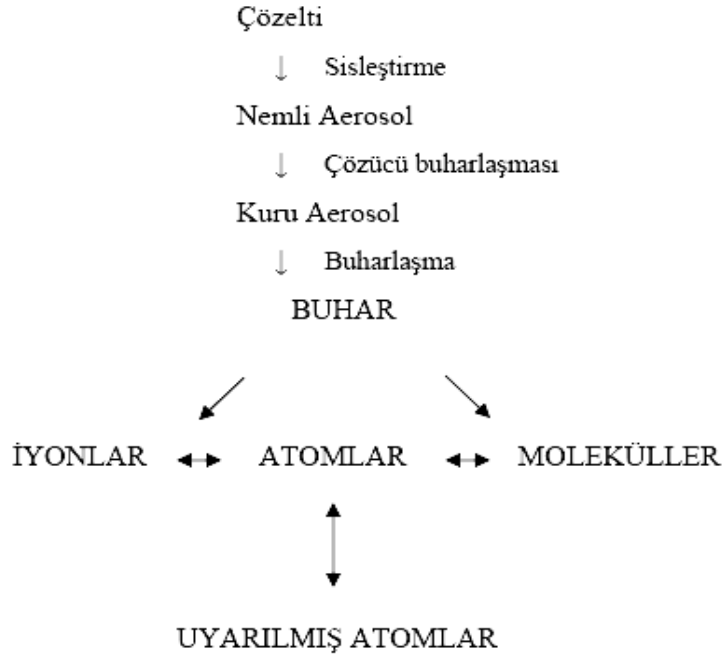


Şekil 2.13. AAS'nin Blok Şeması.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrenin parçaları ve ışığın izlediği yol Şekil 2.13'de verilmiştir. Alet çift ışın yollu, alternatif akımlı sistemdir. Burada kullanılan ışın bölücü, ışın kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışın detektöre sırayla ulaşır ve detektör art arda gelen bu sinyallerin şiddetleri arasındaki farkı ölçer. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında ise sisteme çözelti halinde verilen örneğin atomik buhar haline geçinceye kadar geçirdiği değişimler Şekil 2.14'de verilmiştir.

Tablo 2.5. AAS'de kullanılan bazı yakıcı gaz-yanıcı gaz karışımlarının sıcaklık değerleri

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal gaz	Hava	1800



Şekil 2.14. Alevde Atomlaşma Basamakları ve Alevdeki Diğer Olaylar.

Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir.

Türbülent Yakıcılar : Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Laminer Yakıcılar : Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölmesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır. Karıştırma bölmeli bir laminer yakıcıda örneğin nicel olarak atomlaştırılması oldukça iyi sağlanır. Çünkü bu yakıcıda çok ince zerrecikler oluşur ve yanma hızı türbülent yakıcıya göre yavaştır.

Elektrotermal Atomlaştırıcılar: AAS'de atomlaştırıcı olarak alev dışındaki sistemlerden en önemlisi, elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler.

Bu tür atomlaştırıcılar:

- a) Çok küçük örnek hacimleri (5–50 μL) ile çalışabilme imkanı sağlar.
- b) Bunlarla alevle püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir.
- c) Atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık alevle oranla çok daha fazladır.
- d) Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (< 200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir.
- e) Elektrotermal atomlaştırıcılarda, bir küçük kayıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2–3 cm uzunluğunda ve iç duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzeneğe, örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzeneğe, argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir. Grafitin yanmaması için ortamdaki sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevli atomlaştırıcılar elektrotermal atomlaştırıcılarla karşılaştırıldığı zaman daha iyi bir duyarlılık sağlar. Girişim problemleri elektrotermal atomlaştırıcılarda oldukça karmaşıktır.

Örneğin elektrotermal atomlaştırıcıya enjeksiyonundan sonra şu 4 basamak vardır;

1. Kurutma : Çözücü uçurulur (100 – 110 °C).
2. Kül etme : Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200 – 700 °C)
3. Atomlaşma : Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeye olur.(1800–2500 °C)
4. Temizleme : Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100- 200°C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun bir süre atomlaşma ortamında kalır ve alevle göre daha az örnek gerekir.

2.8.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

AAS'de, nicel tayinlerde, örneğin derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğundan bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle örneğin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Girişimler kaynaklarına göre; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olmak üzere 5 kısma ayrılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını etkiler. Zemin ve spektral girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

Kimyasal girişimler: Bu girişim örnekteki metal iyonlarının birlikte bulunduğu anyonların etkisinden doğmaktadır. Metal iyonu ortamda bulunan anyonlarla bileşik oluşturarak metalin atomlaşmasını önleyebilir. Örnek olarak; CaCl_2 çözeltisi atomlaştırıldığında kalsiyum atomları, kalsiyum fosfatın bulunduğu bir ortamdan daha kolay ayrışır. Çünkü kalsiyum fosfat kalsiyum klorürden daha karardır. Bu nedenle aynı derişimdeki iki ayrı kalsiyum çözeltisinin absorpladıkları ışın miktarı ayrı olacaktır. Dolayısıyla derişimleri de yanlış olarak tayin edilecektir. Bu girişimi önlemek için;

- a) Örnek ve standart matriksleri benzetilir.
- b) Girişim yapan anyon, ilave edilecek başka bir katyon ile bağlanır.
- c) Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur.

Ayrıca refraktör elementlerle yapılan çalışmalarda yaygın olarak karşılaşılan zorluk bu elementlerin alevde tamamen bileşiklerine ayrışmamasından kaynaklanır. Bu problem daha düşük alev sıcaklığına sahip olan hava-asetilen alevinde daha fazla görülür. Bu girişimi önlemek için alev sıcaklığı yükseltilir.

Fiziksel girişimler: Fiziksel girişim çözeltilerin farklı viskozitelere sahip olmalarından kaynaklanır. Örneğin standart çözeltiler çok seyreltik çözeltilerdir ve genellikle düşük viskoziteye sahiptirler. Ancak örnekler hazırlanırken, örnek hazırlama işlemlerinde genellikle yüksek asidik çözeltiler kullanılmaktadır. Bu nedenle örnek çözeltilerin viskozitesi daha yüksektir. Bu nedenle örnekten aleve verilen çözelti daha az olacağından bulunan derişim gerçek derişimden düşüktür. Bu girişimi önlemek için ya örnek çözeltisi tridistile veya distile su ile seyreltilir ya da standart çözeltiler hazırlanırken örnek hazırlamasında kullanılan asitler kullanılır. Böylece aradaki viskozite farkı azaltılarak girişim önlenmiş olur.

İyonlaşma girişimi: Yüksek sıcaklıkta kolaylıkla iyonlaşabilen bazı elementlerin, hava-asetilen alevinde ve kısmen de diazotoksit-asetilen alevinde iyonlaşmasından dolayı ortaya çıkan bir tür girişimdir. Bu durumda temel düzeydeki atom sayısının azalmasına neden olur. Bu girişimin önlenmesi için ya atomlaşma sıcaklığı düşürülür ya da ortama (örnek ve standart çözeltilere) kolay iyonlaşabilen bir element ilave edilir. Ortama 500–5000 m* sodyum, potasyum, lityum, rubidyum veya sezyum ilave edilir. Alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeniyle denge temel düzeydeki metal lehine kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

(M - Metali sembolize eder.)



Spektral girişimler: Analizi yapılacak elementin absorpsiyon hattının (çizgisinin) örnekteki başka bir elementin absorpsiyon hattı ile çakışması sonucu bu tür girişim açığa çıkar. Ancak oyuk katot lambalarının ve elektrot boşalım lambalarının karakteristik ışın hatları çok dar olduğu için atomik spektral girişimler çoğu kez ihmal edilebilir düzeydedir.

Zemin girişimi: Zemin girişiminin moleküler absorpsiyon ve ışın saçılması olmak üzere iki önemli sebebi vardır. Bunlar;

a) Moleküler Absorpsiyon: Numunedeki ayrışmayan moleküllerin ve radikallerin sebep olduğu absorpsiyondur. Bu moleküller atomlaşma ortamında ayrışmadan kalırlar. Bu moleküllerin yaptığı absorpsiyonun pik yarı genliğı özellikle oyuk katot lambasının emisyon hattının ve monokromatörün pik yarı genliğinden daha büyüktür. Bu nedenle analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda bu moleküller de absorpsiyon yaparak zemin girişimine yol açar. Bunun en tipik örneğı alevli atomlaştırıcılarda görülür. Baryumun ana rezonans hattının (536 nm) yakınında Ca(OH)₂ radikal bandı maksimum absorpsiyon yapar. Yani baryum tayinlerinde numunede kalsiyum bileşikleri varsa bu radikaller moleküller absorpsiyon yaparlar. Her hangi bir düzeltme işlemi uygulanmazsa analiz sonucunun doğruluğı bozulur. NaCl, NaNO₃, KCl, KIO₄ da benzer etkiler göstermektedir. Özellikle bu tuzların etkisi grafit fırında kendini göstermektedir. Kararlı karbür bileşikleri oluşturan bazı elementlerin grafit fırınla tayinlerinde de moleküler absorpsiyon görülür. Sonuçta analiz ortamında

(atomlaştırıcıda) oluşan kararlı moleküller analiz edilen elementin absorpsiyon hattında absorpsiyon yapıyorsa; analizin sonucu olumsuz yönde etkilenecek ve bulunan değer gerçek değerden daha yüksek olacaktır.

b) Işın Saçılması: Atomlaşma süresince oluşabilen çok küçük boyutlu tanecikler (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçarlar. Grafit fırın yüzeyinden kopan tanecikler de aynı etkiyi gösterirler. Oyuk katot lambasının yaydığı ışımanın tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti ;

$$\tau = 24\pi^3 (N v^2 / \lambda^4) \text{ eşitliğiyle verilir.}$$

Burada τ saçılan ışığın şiddeti, N birim hacimdeki tanecik sayısı, v parçacık hacmi, λ ışığın dalga boyudur. Yani ışın saçılması problemi analizi yapılacak elementin analiz hattına ait dalga boyuyla yakından ilgilidir.

Rayleigh saçılması yapan taneciklerin boyutu oyuk katot lambasından gelen ışığın dalga boyundan küçüktür. Yani Rayleigh saçılması olabilmesi için çalışılan dalga boyundan küçük boyutlu taneciklerin oluşması gereklidir. Zemin absorpsiyonlarının 3 temel özelliği vardır:

1. Zemin absorpsiyonları fırında daha fazladır. Bu sebeple grafit fırınlı AAS'lerde analizlerde zemin düzeltme hemen hemen her zaman gereklidir. Alevli çalışmalarda ise zemin absorpsiyonu az görüldüğünden dolayı düzeltme işlemine her zaman gerek duyulmayabilir.
2. Zemin problemleri, UV bölgede daha büyüktür. Alevli çalışmalarda bile, vakum UV'ye yakın bölgelerde zemin düzeltilmesi gereklidir. İstisnai olarak bazı çalışmalarda görünür bölgede de zemin düzeltme gerekli olabilir. Zemin şiddeti zamana bağlı olarak değişir.
3. Oyuk katot lambasından gelen ışın, atomik olmayan türler tarafından absorplanarak veya saçılarak, absorpsiyon sinyalinde beklenmeyen artışlara sebep olur. Bu da bulunan derişimin beklenenden daha büyük olmasına sebep olur. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlar çift-hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

2.8.3. AAS ile Analiz

Atomik absorpsiyon yöntemi genellikle çözeltilerin ilgilenilen elementin optimum çalışma aralığında standart çözeltilerle karşılaştırılarak değerlendirilmesidir. Toprak, hayvansal dokular, bitkiler, petrol ürünleri ve mineraller, doğrudan genel çözücülerde çözünmez ve bu yüzden atomlaşma için hazır formdaki analit çözeltisi elde etmek için çoğu zaman yoğun ön işlemler gerekir.

Maksimum duyarlılığı sağlamak için standartların ve örneğin 'esas matriks bileşeni' cinsinden birbirine uydurulması gereklidir. Matriks bileşeni cinsinden standart ve örneklerin birbirine uyumlu olması, çözeltilerin özelliklerini uyumlu yapmak açısından gereklidir.

Bazı durumlarda matriks maddesinin bileşimi veya derişimindeki kontrol edilemeyen değişimler, örneklere uyum gösteren standartların hazırlanmasını güçleştirir. Bazen örneği seyrelterek ve yeterli duyarlılığı sağlamak için skala genişletilmesi yöntemini kullanarak da bu etkileri uzaklaştırmak mümkündür. Bununla beraber, standart ve örnekler arasında yeterince uyum sağlanamadığı zaman 'standart ekleme yöntemi' kullanılır. İncelenen çözeltiden en az üç olmak üzere uygun sayıda ve belli hacimde örnek alınır. Bunlardan biri hariç diğerlerine bilinen çeşitli miktarlarda çalışılan element eklenir. Çözeltilerin analizleri yapılır ve orijinal örneğe eklenen element miktarına karşı ölçülen absorbans değerine ekstrapole edilir ve derişim eksenini kestiği noktada orijinal örnekteki element derişimi olarak alınır.

Eklenen miktar o şekilde olmalıdır ki, birinci ekleme için elde edilen sinyal orijinal örnek sinyalinin yaklaşık iki katı olmalıdır. Yöntemin aksak noktaları vardır. Işık saçılma etkisinden veya spesifik olmayan moleküler absorpsiyondan dolayı ortaya çıkan hatalar bu yöntemin kullanılması ile düzeltilemez. Örnek içinde kimyasal engelleme yapabilecek maddelerin az miktarda bulunması bile hata oluşturabilir. Böyle durumlarda özütleme, elektrolizle toplama, hidrüre çevirme ve soğuk buhar yöntemi gibi işlemlerle matriksden etkilenen element içinde bulunduğu ortamdan ayrılarak analizi yapılmalıdır. Bu ön işlemlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- a) Matriks ayrılması ve bozucu etkilerin önlenmesi,
- b) Eser madde derişimini arttırarak duyarlılığın ve tayin kapasitesinin arttırılması,

c) Büyük örnek miktarları ile çalışılarak numunenin homojen olmayışından gelecek hataların önlenmesi,

d) Çalışma eğrisinde kullanılan standart maddelerin örnek ile aynı tür (uyumlu) olmasını sağlayarak doğruluğun artırılması.

Bu ön işlemlerden hangisinin seçileceği tayin elementinin cinsine ve içinde bulunduğu ortama bağlıdır (2,5)

2.9. DAHA ÖNCE YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür çalışmasında Tween 80 kullanılarak eser element deriştirilmesi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu bölümde Twen 80 kullanılarak yapılan çalışmalara örnekler verilmiştir. Ayrıca eser metal iyonlarının miseller sistem ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi ve tayini ile ilgili yapılan çalışmaların bazıları hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

Luque ve arkadaşları, organik bileşenlerin su örneklerinden ekstraksiyonu sonrasında korunmasında koaservatların uygunluğunu göz önüne alarak, benzalkonyum homolog (C_{12} , C_{14} , C_{16}) yüzey aktif maddelerini kullanarak bir çalışma yapmışlar. Coaservatların 3 sıcaklık değerinde(oda sıcaklığında, $4^{\circ}C$ ve $-20^{\circ}C$) ve 3 HCl konsantrasyonunda (3, 3,75 ve 4,2) kararlı olduğu tespit edilmiştir. 3 ay boyunca değişik deneysel koşullar denediklerinde hiçbir kayıp olmadığını tespit edilmiştir (17).

Cemil Bengin, tezini nodülasyonun böceklerde fungal enfeksiyona karşı önemli bir hücresel savunma mekanizması olup olmadığını belirlemek için yapmıştır. Bu amaçla, fungal enfeksiyonlara karşı patates böceği (*Leptinotarsa decemlineata*) larvalarındaki nodülasyon reaksiyonunda eikosanoidlerin rolünü test edilmiştir. Çalışmada Kahramanmaraş'ın Göksun ilçesinde patates tarlalarından toplanan Coleoptera takımına ait patates zararlısı *Leptinotarsa decemlineata* türüne ait 4. dönem larvalar ve Deuteromycetes sınıfından entomopatojen fungus *Beauveria bassiana* (Balsamo) Vuillemin kullanmıştır. Yağ altında eğik agar stok kültür içinde tutulan fungus, buradan alınıp patates dekstroz agar (PDA) ortamında alt kültüre alınmıştır. Bu ortamda büyüyen fungus miselleri blastospor üretimi için iki farklı ortama almıştır. Bu ortamlar bir litre için aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

1-) 10 gram pepton, 20 gram glikoz, 10 ml %1'lik tween 80, 2 gram yeast ekstrakt

2-) 10 gram pepton, 20 gram glikoz, 10 ml %1'lik tween 80 süspansiyon ortamı oluşturmak maksadı ile kullanılmıştır (18).

Coelho ve arkadaşları, bi-directional electrostacking(BDES) akış sistemli metodunu kullanarak arsenik türlemesini, önderiştirilmesini ve analizini yapmışlardır. Elektrostacking zamanı ve voltaj artırmak gibi parametrelerin tampona ve konsantrasyona bağlı olduğunu bulmuşlardır. Kullandıkları tamponu borik asitle sodyumhidroksitten hazırlamışlar. Çalışılabilen analitik aralığı 2-50 µg/L olarak bulmuşlardır. Tayin sınırını 750V'da 20 dakikada 0,35 µg/L, zenginleştirme faktörünü ise 4,8 olarak bulmuşlardır. Geliştirilen metodu Qoro Preto City'deki mineral ve doğal sulara As(V) tayini için uygulamışlardır (19).

Shemirani ve arkadaşları, analit içeren sulu çözeltiyeye dithizone ekleyip pH'ı sülfürik asitle 3-3,5 arasında bir değere getirmişlerdir. Yüzey aktif madde olarak da Triton X-114 kullanmışlar. 50°C'de bulanıklaşması sağladıktan sonra ayrılan yüzey aktif maddece zengin faz terahidrofuran (THF) kullanılarak çözümlenmiştir. 20 µL'ye zenginleştirdikleri çözeltiyi ve 10µL 0,1%(w/v)'lik Pd(NO₃)₂ kimyasal modifier olarak grafit tüpün içerisine yayıp elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle analit tayin etmişlerdir. Ekstraksiyon şartlarını ve enstrümental parametreleri optimize ettikten sonra 10 mL'lik bir örnek için önderişikleştirilme faktörünü 196 olarak bulmuşlardır. Tayin sınırını 0,02 ng/mL ve analitiksel olarak 0,04-0,6 ng/mL konsantrasyon aralığında lineer olduğunu tespit etmişlerdir. Relatif standart sapma % 5'den daha olarak bulmuşlar. Geliştirilen metod, biyolojik örnekler (üre ve saç) ile içme sularındaki bizmutun tayininde başarı ile uygulanmışlardır (20).

Tabrizi, bulutlanma noktası metodunu Al, Zn gibi eser elementlerin spektrofotometri ile tayininde ilk basamakta ekstrakte etmek amacı ile uygulamışlardır. Al ve Zn elementlerini 8-hidroksiquinoline ile kompleksleştirmiş ve yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanmışlardır. Deneysel koşullar kullanılarak 25 mL'lik örnek % 0,12 (v/v) Triton X-114 ilavesiyle önderişikleştirilme yapmıştır. Al için 0,79 µg, Zn için ise 1,2 µg tayin sınırı olarak bulmuştur. Al ve Zn için yaptığı 5 paralellik çalışmada bağıl standart sapma 40 ve 100 µg konsantrasyon değerleri için % 2,72 ve 2,1 olarak tespit edilmiştir (21).

Shemirani ve arkadaşları, CPE-elektrotermal AAS'yi geliştirmek amacıyla yeni bir yaklaşım tanımlamışlar ve arsenik tayini için kullanmışlardır. As(V)'in molibdatla heteropoli, sarı renkli asidik kompleks Triton X-114 ile H₂SO₄'li ortamda 55°C'de reaksiyonundan sonra oluşturmuşlardır. Santrifüjden sonra non-iyonik yüzey aktif maddece zengin faz viskoziteyi azaltmak ve otosamlara pipetlemeyi kolaylaştırmak maksadı ile 100µL metanolde çözülmüştür. Bundan 20 µL alıp 10 µL % 0,1 (m/v)'lik Pd(NO₂)'a ekleyip grafit tüpün içerisine enjekte ederek tayin etmişlerdir (22).

Manzoori ve arkadaşları, Cd'u soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçmeden önce miseller sistem ekstraksiyonunu kullanarak önderiştirme yapmışlardır. Kadmiyum analizi için non-iyonik yüzey aktif madde olan polietilenglikolmono-p-nonilfenileter(PONPE-7,5) kullanılarak şelatlaştırıcı eklemekten ve eklenerek CPE metodunu uygulamışlardır. 2 mL Cd soğuk buharı, yüzey aktif maddece zengin faz tarafından ekstrakte edilen kısım %3'lük (w/v) sodyumtraetilboratla indirgemiş ve taşıyıcı olarak HCl (0,2mol/L) kullanılmıştır. Zenginleştirme faktörünü 62 olarak bulunmuştur. 4-100 ng/L lineer kalibrasyon aralığının korelasyon katsayısını 0,9992 olarak tespit etmişler. Yöntemin tayin sınırını ise (3S) 0,56 ng/L olarak tespit edilmiştir (23).

Wu ve arkadaşları, CPE metodunu geliştirmek maksadıyla termospray alevli quartz fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile su ve üre örneklerinde bulunan eser düzeydeki Cd miktarını tayin etmişlerdir. Analit, amonyumpirolidinditiyokarbamat (APDCC) ile kompleksleştirip Triton X-114 yüzey aktif maddesini kullanarak misel oluşumunu sağlamışlar. Optimize edilmiş kimyasal ve enstrümental şartlar altında, 10 mL örnek içeren numunedeki tayin sınırını 0,04µg/L olarak bulmuşlardır (24).

Aflchami ve arkadaşları, iyonların olduğu ortamdan Cd'un Triton X-114 ile ligand kullanmadan CPE ile ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin optizasyonundan sonra sağlamışlar. Cd için lineer aralığı 3-300 ng/mL ve tayin sınırını ise 1 ng/mL olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri yöntemi, içme suyu, atık su ve deniz suyuna uygulayarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçmüşlerdir (25).

Manzoori ve arkadaşları, sulu çözeltilerdeki Cd ve Ni'i dithizone ile kompleksleştirerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile miselleşmeyi sağlamışlardır. Zenginleştirilen analitleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile ölçmüşlerdir. Cd ve Ni için zenginleştirme faktörlerini 52 ve 39 olarak, tayin sınırlarını ise 0,31 ve 1,2 µg/L olarak

tespit etmişlerdir. Geliştirilen yöntem su örneklerindeki Cd ve Ni tayini için uygulanmıştır (26).

Donati ve arkadaşları, biyolojik materyallerdeki Co tayninde Termospray Alev Fırını Atomik Absorpsiyon Spektrometresini (TS-FF-AAS) kullanmışlardır. Amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve Triton X-114 ile zenginleştirme işleminden sonra geliştirilen yöntemin tayin sınırını 2,1 µg/L, standart sapmasını ise 100 µg için % 5,8 (n=10) olarak bulmuşlardır (27).

Sürme ve arkadaşları, Pb iyonlarını Brilliant Creasly Blue ligandı ile kompleksleştirerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile miseller sistem ekstraksiyonunu oluşturmuşlardır. Optimize ettikleri yöntemi maden ve içme suları ile sediment örneklerine uygulamışlardır. Gözlenebilme sınırını 50 mL'lik örnek için 7,5 µg olarak bulmuşlardır (28).

Dimosthenis ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Mg(II) iyonları ile reaksiyona giren fakat diğer metal katyonlarına fazla ilgi göstermeyen trizma-kloroanilat şelatlaştırıcısını sentezlemişler ve sentezledikleri bu ligand ile Mg (II) iyonlarını kompleks haline getirdikten sonra yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanarak yeni bir miseller sistem ekstraksiyonu geliştirmişlerdir. Metal şelatlarını içeren yüzey aktif maddece zengin fazı asitlendirmişler, metanolik çözelti ile çözülmüş Mg'un derişimini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişler. Yöntemin tayin limitinin 0,75 µg/L olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yöntemi doğal sular ve maden sularındaki Mg(II) iyonlarının tayin edilmesinde kullanmışlardır (29).

Chen ve Teo, sulu ortamdaki Cd, Cu, Pb ve Zn'nun eşzamanlı önderiştirilmesi amacıyla, metal iyonlarını 1-(2-tiyozolilazo)-2-naftol (TAN) ile kompleksleştirip oktilfenoksi polietoksi-etanol (Triton X-114) miselleri ile yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte etmişlerdir. Faz ayrılmasını etkileyen faktörler incelenmiş ve 50 ml örnek için pH 8,6'da %0,05 Triton X-114 ve 2×10^{-5} mol/L TAN varlığında kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,099, 0,27, 1,1 ve 0,095 ng/mL olarak bulunmuştur. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir (30).

Jamshid ve Ahad, serum, insan saçı ve içme suyu örneklerindeki Cu(II) miktarlarını tespit etmek için metal iyonlarını o,o-dietilditiyofosfat ile kompleks haline getirip Triton X-100 ile ekstrakte etmişlerdir. Kompleksleşme ve ekstraksiyon basamakları optimize edilip bulunan şartlarda 10 ml örnek için %0,1 Triton X-100 kullanıldığında tayin limitinin 0,94 µg/L olduğu saptanmıştır. 5-200 ng/mL arası bakır konsantrasyonlarında tayin yapıldığında bağıl standart sapmanın %3'ün altında olduğunu belirlenmiştir (31).

Safavi ve arkadaşları, nikel ve kobaltın eşzamanlı önderiştirilmesi ve spektrofotometrik tayini için bu iyonları 2-amino-siklopenten-1-ditiyokarboksilik asit (ACDA) ile kompleksleştirip yüzey aktif madde olan Triton X-114 ile ekstrakte etmişlerdir. Optimum deney şartları pH 5, ACDA miktarı 0,07 mmol/L, Triton X-114 derişimi % 0,25 olarak belirlenmiştir. Yöntemin tayin sınırı Ni(II) ve Co(II) için sırası ile 10,0 ve 7,5 µg/L olarak belirlenmiştir. Geliştirilen metot musluk suları ve atık sularda bulunan eser miktardaki Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır (32).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. GEREÇ

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Krom, kurşun, bakır, nikel, bizmut, kadmiyum, tayinleri Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Ana Bilim Dalında bulunan ve TÜBİTAK desteği ile alınan Varian marka AA240 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Dalga boyu, yarık genişliği, lamba akımı gibi aletsel parametreler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Sabit Sıcaklık Su Banyosu: Çalışmalarda miseller sistemin oluşması için gerekli sıcaklık Memmert marka wb 14 model sabit sıcaklık su banyosu kullanılarak sağlanmıştır.

pH Metre: Deneyleerde kullanılan çözeltilerin pH ölçümlerinde WTW 330İ marka cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır.

Distile Su Cihazı: Deneyleerde kullanılan deiyonize su Millipore marka Elix5® model saf su cihazından temin edilmiştir. Cihazdan elde edilen saf su 14 MΩcm⁻¹ direncindedir.

Santrifüj Cihazı: Santrifüj işlemleri Nüve marka NF 800 model cihazda gerçekleştirilmiştir.

Elektrikli Tablalı Isıtıcı: Gerçek örneklerin ısıtma ve buharlaştırma işlemleri Jinbeide marka MEA-3B model tablalı ısıtıcıda gerçekleştirilmiştir.

Analitik Teraz: Tartımlar 0,0001g duyarlıktaki Ohaus marka EP214C model analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1. Varian marka AA240 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülen elementler için dalga boyu, yarı genişliği ve lambaların kullanılan akım değerleri.

Kullanılan elementler	Dalga Boyu, λ (nm)	Yarı Genişliği (nm)	Akım Değeri(mA)
Cr	357,9	0,2	40
Pb	217,0	1,0	20
Cu	224,8	0,5	100
Ni	232,0	0,2	5
Bi	223,1	0,2	15
Cd	228,8	0,5	40

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Microlit marka 20-200 μ L, 10-1000 μ L arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Nüve marka FN 120 model etüv kullanılmıştır.

Buzdolabı: Deneyleerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde Profilo marka BD4602 model buzdolabı kullanılmıştır.

Vortex: Dekantasyon işleminden sonra elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın çözme işleminde Labart marka Multi-Mixer MVS-1 model vorteks cihazı kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo: Geliştirilen yöntemin gerçek örneklere uygulanması esnasında ilaç numunelerinin çözünürleştirilmesi maksadı ile Bandelin marka Sonorex Type RK52H model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik safliktadır.

Tween 80(Polisorbaf 80): Açık formülü şekil 2.12’de verilen Tween 80 yüzey aktif maddesi belirli sıcaklıkta misel oluşturularak metallerin bu miseller içerisine almak için kullanılmıştır. Reaktif Sigma firmasından temin edilmiştir.

Diğer Kimyasallar: HNO₃, NaH₂PO₄.2H₂O, Na₂HPO₄.2H₂O, NaOH, HCl, (NH₄)₂.SO₄, NH₄Cl, Pb(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cd(NO₃)₂, Bi(NO₃), Cu(NO₃)₂, MnCl₂.4H₂O, Cr(NO₃)₂, KCl, Fe(NO₃)₂.9H₂O, NaCl, CH₃OH, C₂H₅OH Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Cam ve Plastik Malzemelerin Temizlenmesi

Deneyde kullanılan cam ve plastik malzemeler, temizlenmesi için önce su ve deterjan ile yıkandı. Ardından 1 mol L⁻¹'lik HNO₃ ile hazırlanan asit kovaşında birkaç saat bekletilip saf sudan geçirilerek cam malzemeler 90⁰C'de, plastik malzemeler ise 40⁰C'de kurutulmuştur.

3.2.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılan metal stok çözeltileri metal derişimleri 1000 µg/mL olacak şekilde, Cr(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂.3H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Bi(NO₃) ve Cd(NO₃).4H₂O'dan hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik HNO₃ (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4⁰C'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir.

% 4'lük Tween 80 çözeltisi Tween 80'den 10 mL alınıp bir miktar su ile çözülerek deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Model çözeltilerde kullanılacak metal iyonları 100 mL'lik balonjojede 50 µg/mL Cr(III), Pb(II), 25 µg/mL Cu(II), Ni(II), Bi(III) ve Cd(II) olacak şekilde 1000 µg/mL'lik stok çözeltilerinden alınarak hazırlanmıştır.

Metanolde 1mol/L HNO₃ çözeltisini hazırlamak için % 65'lik HNO₃'den (d= 1,4 g/mL) 17,4 mL alınmış, içerisinde bir miktar metanol olan 250 mL'lik balon jøjeye aktarılmış ve hacim çizgisine kadar metanol eklenmiştir.

pH'sı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için (d= 1,71g/mL) % 85'lik o-H₃PO₄'den 2,45 mL; NaH₂PO₄.2H₂O'dan 31,18 g alınarak karıştırılmış ve 1L'ye seyreltilmiştir.

pH'sı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H₃PO₄ 'den 1.35 mL; 31.18 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış distile su ile 1L'ye seyreltilmiştir.

pH'sı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 77,00 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (%98, $M_a=77,08$ g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 413 mL derişik CH_3COOH (%100, $M_a=60,05$ g/mol, $d=1,05$ g/mL) eklenmiş ve distile su ile 1L'ye tamamlanmıştır.

pH'sı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 70,00 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (%98, $M_a=7,08$ g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 65 mL derişik CH_3COOH (% 100, $M_a=60,05$ g/mol, $d=1,05$ g/mL) eklenerek distile su ile 1L'ye tamamlanmıştır.

pH'sı 6 olan tampon çözelti hazırlamak için 9,57 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99,99 $M_a=136,08$ g/mol) ve 5,65 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99, $M_a=177,96$ g/mol) karışımı bir miktar distile suda çözülerek 1L'ye distile su ile tamamlanmıştır.

pH'sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 12,44 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99,99 $M_a=136,08$ g/mol) ve 10,67 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99, $M_a=177,96$ g/mol) karışımı bir miktar distile suda çözülerek 1L'ye distile su ile tamamlanmıştır.

pH'sı 7,5 olan tampon çözelti hazırlamak için 3,7 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99,99 $M_a=136,08$ g/mol) ve 17,5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99, $M_a=177,96$ g/mol) karışımı bir miktar distile suda çözülerek 250mL'ye distile su ile tamamlanmıştır.

pH'sı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 0,65g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99,99 $M_a=136,08$ g/mol) ve 14,00 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99, $M_a=177,96$ g/mol) karışımı bir miktar distile suda çözülerek 250mL'ye distile su ile tamamlanmıştır.

pH'sı 8,5 olan tampon çözelti hazırlamak için 0,85 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99,99 $M_a=136,08$ g/mol) ve 15,0 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99, $M_a=177,96$ g/mol) karışımı bir miktar distile suda çözülerek 250mL'ye distile su ile tamamlanmıştır.

pH'sı 9 olan tampon çözelti hazırlamak için 17,02g NH_4Cl (%99, $M_a=53,49$ g/mol) ve 28,26 mL NH_3 (%25, $d=0,91$ g/ml, $M_a=17,007$ g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1L'ye tamamlanır.

pH'sı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 70,00g NH_4Cl (%99, $M_a=53,49$ g/mol) ve 57,0 mL NH_3 (%25, $d=0,91$ g/ml, $M_a=17,007$ g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1L'ye tamamlanır.

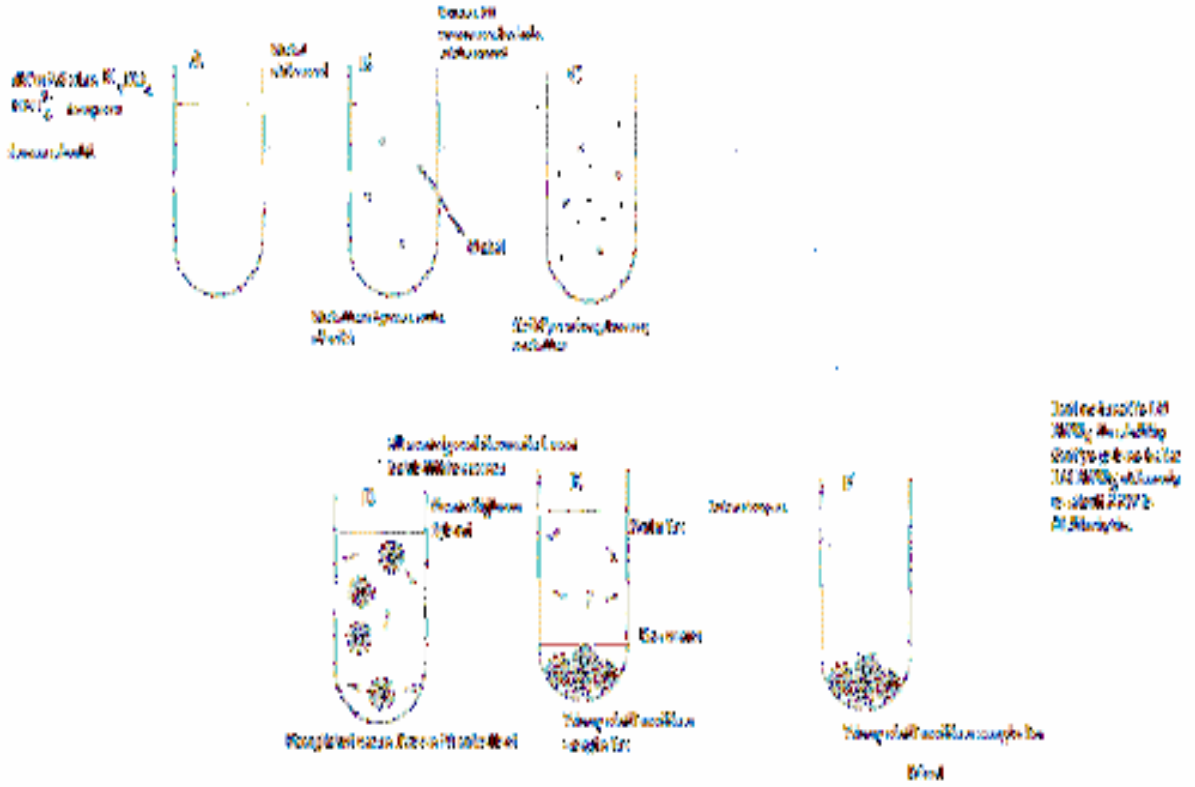
3.3. MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU

Deney tüpü içerisine $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ tamponuyla pH 8,5'a ayarlanmış 10 mL distile suya 10 μg Cr(III), Pb(II), 5 μg Cu(II), Ni(II), Bi(III) ve Cd(II) ilave edildi. Üzerine 3 mL %4 (v/v)'lük Tween 80 eklendi. Tüplerin ağzı kapatılıp çalkalandıktan sonra sıcaklığı 60°C 'ye ayarlanmış su banyosunda misel oluşumunun gerçekleşmesi için 60 dakika bekletildi. Sıcaklığın deney süresince sabit kalması sağlandı. Misel oluşumundan sonra çözelti $+4^\circ\text{C}$ 'deki buzdolabında soğutuldu ve santrifüjlenerek misel fazı sulu fazdan ayrıldı. Ayırma işlemi dekantasyon tekniği ile yapıldı.

Ayrılan misellerin 1mL 1 mol/L derişimindeki metanollü HNO_3 ile çözüldü. Son hacmin 5 mL'ye 1 mol/L HNO_3 eklenerek tamamlandı. Elde edilen çözeltilerdeki metal derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Yöntem şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Tween 80 non-iyonik yüzey aktif maddesiyle gerçekleştirilen ayırma, önderişikleştirme yönteminin optimizasyonuna; model çözeltinin pH'sı, sıcaklık etkisi, ligand miktarının etkisi, yabancı iyonların etkisi, örnek hacmi ve gözlenebilme sınırı gibi çeşitli değişkenlerin etkisi incelenerek yöntem optimize edilmeye çalışıldı. Şekil 3.1'de gerçekleştirilen miseller sistem ekstraksiyonu deneyinin şematik gösterimi safhaları yer almaktadır.

3.3.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nın Etkisi

Geliştirilen yöntemde yüzey aktif maddece zengin faz içerisine kantitatif olarak ekstrakte edildiği pH'nın belirlenmesi için hazırlanan model çözelti ile pH taraması yapıldı. Deney tüpü içerisine pH'sı ayarlanmış distile sulara 50 μg Cr(III), Pb(II), 25 μg Cu(II), Ni(II), Bi(III), Cd(II) ilave edilmiştir. Üzerine 3 ml % 4(v/v)'lük Tween 80 eklenmiştir. Son hacmin 10 mL olması, pH'sı 8,5 olan $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ tamponu eklenerek sağlandı. Tüplerin ağzı kapatılıp çalkalandıktan sonra sıcaklığı 60°C 'ye ayarlanmış su banyosuna misel oluşumunu gerçekleşmesi için bırakıldı. Sıcaklığın deney süresince sabit kalması sağlandı. Misel oluşumundan sonra $+4^\circ\text{C}$ 'deki buzdolabında 1 saat kadar soğutuldu ve 3500rpm'de 12 dakika santrifüjlenip dekante edilerek miseller faz sulu fazdan ayrıldı. Ayrılan miseller faz 1ml 1mol/L metanollü HNO_3 ile çözümlenip son hacim 5 mL'ye 1 mol/L'lik HNO_3 ile tamamlandı. Elde edilen çözeltilerdeki miktarlar alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. pH taraması 2, 4, 6, 7, 7.5, 8, 8.5, 9 ve 10 değerlerinde gerçekleştirildi. Sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Miseller sistem ekstraksiyonu deneyinin şematik gösterimi.

3.3.2. Kullanılan Tampon Türünün Yöntemin Performansına Etkisi

Kullanılan tampon türünün yönteme etkisini incelemek amacıyla farklı iki tampon türü hazırlandı. Amonyak türünün etkisini incelemek için tampon çözelti $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 'den hazırlanmıştır. Fosfat tamponunun etkisi $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tamponu hazırlanarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

3.3.3. Sıcaklığın Etkisi

Misel oluşumuna sıcaklığın etkisini incelemek için bölüm 3.3.1'de anlatıldığı şekilde model çözeltiler hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerle 60-85⁰ C aralığında sıcaklık taraması gerçekleştirildi. Misel oluşumundan sonra +4⁰C'deki buzdolabında 1 saat kadar soğutulan çözelti 3500 rpm'de 11 dakika santrifüjlenerek misel fazın dibine çökmesi sağlandı ve dekantasyon işlemiyle oluşan iki faz birbirinden ayrıldı. Ayrılan miseller bölüm 3.1.1'de anlatıldığı gibi çözülerek ölçüme hazır hale getirildi. Elde edilen çözeltilerdeki miktarlar alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

3.3.4. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

Misel oluşumuna yüzey aktif madde miktarının etkisini incelemek maksadıyla bölüm 3.3.1' de anlatıldığı şekilde model çözeltiler hazırlandı. Hazırlama esnasında eklenen yüzey aktif madde miktarı 0 mL'den başlanmış ve 4,5 mL'ye kadar devam edildi. Bölüm 3.3.1'de anlatılan tüm safhalar yapılarak ölçüme hazır hale getirilerek AAS'de ölçüldü. Sonuçlar Şekil 4.3'de verilmiştir.

3.3.5. Kalibrasyon Doğrularının Türetilmesi

Uygulanan yöntemde gerçek gerçek örneklerin analizi için çalışılan metallerin her biri için ayrı ayrı kalibrasyon doğruları türetildi. Bu amaçla artan konsantrasyon değerlerinde miseller oluşturuldu. Cr(III) ve Pb(II) için 1,5-12 µg/mL aralığında, Cu(II), Ni(II), Bi(III), Cd(II) için ise 0,75-6,5 µg/mL derişim aralığında çalışıldı. Bunun için artan hacimlerde ara stok deney içeren deney tüplerine bölüm 3.3.1'de anlatılan miseller sistem ekstraksiyonu uygulanarak kalibrasyon doğruları türetildi. Sonuçlar Şekil 4.4-4.9'da verilmiştir.

3.3.6. Yabancı İyonların Etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali ve toprak alkali katyonları ile bazı anyonların ve bazı eser metallerin zenginleştirme işlemleri uygulanacak metal iyonunun yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonun etkisi araştırıldı. Bu amaçla incelenen iyonlardan değişik miktarlarını içeren model çözeltiler hazırlanarak deney tüplerine koyuldu. Üzerlerine tayin edilen iyonları içeren ara stoktan metal ilavesi yapıldı ve Bölüm 3.3.1' de anlatılan miseller sistem ekstraksiyonu uygulandı. Metal iyonlarının derişimleri alevli AAS ile ölçüldü. Sonuçlar Tablo 4.2'de yabancı iyonların maksimum tolere edilebilir miktarları, Tablo 4.3'de ise de çalışılan iyonların yüzde geri kazanım değerleri verilmiştir.

3.3.7. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacminin Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III) ve Cd(II) iyonlarının yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 mL distile su içeren deney tüplerine bölüm 3.3.1'de anlatılan ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

3.3.8. Gözlenebilme Sınırının Belirlenmesi

Gözlenebilme sınırını belirlemek maksadı ile farklı metalleri içeren iki ayrı ara stok hazırlandı. İlk ara stok 25 µg Cr(III), 25 µg Pb(II), 25 µg Bi(III), içerecek şekilde ; ikinci ara stok ise 10 µg Cu(II), 10 µg Ni(II), 10µg Cd(II) içerecek şekilde hazırlandı. Deney tüpündeki 50 mL distile suya 25 µg Cr, 25 µg Pb, 25 µg Bi, içeren ara stoktan 2 mL eklendi. Üzerine 3 mL % 4(v/v)'lük Tween 80 eklendi. pH'sı 8,5 olan $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ tamponu eklenerek ortamın pH değeri ayarlandı. Tüplerin ağzı kapatılıp çalkalandıktan sonra 60 dakika su banyosunda bekletildi. Sıcaklığın deney süresince 60°C'de sabit kalması sağlandı. Misel oluşumundan sonra +4°C'deki buzdolabında soğutulmuş ve 3500rpm'de santrifüjlenerek misel fazın dibe çökmesi sağlandı ve dekantasyon işlemiyle oluşan iki faz birbirinden ayrıldı. Ayrılan miseller 1 mL 1mol/L metanollü HNO_3 ile çözülüp son hacim 5 mL'ye 1 mol/L HNO_3 eklenerek tamamlandı. Aynı işlem ikinci ara stoktan alınarak tekrar edildi. Aynı işlem toplam 21 kez gerçekleştirildi. Çözeltilerdeki metal düzeyleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Tayin sonuçlarının ortalamasına standart sapmasının üç katı eklenerek zenginleştirme faktörüne bölündü. Bulunan değer µg/L cinsinden gözlenebilme sınırı olarak Tablo 4.5'de verildi.

3.3.9. Sertifikalı Standart Referans Maddenin ve Kromiyum Picolinate'ın Analizi

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra 07310 numaralı sertifikalı standart referans madde alınarak numuneye çözme işlemi uygulandı. Sertifikalı standart referans maddeden 0,2 gram kadar tartılarak 100 mL'lik behere alındı. 12 mL kral suyu eklendi. Saat camı ile üzeri kapatıldı. Çeker ocakta ısıtıcının üzerine kondu ve sıcaklığın 200°C'yi aşmamasına özen gösterilerek yağ yakma metodu uygulandı. Beherdeki numune yıkanarak ve süzme işlemi uygulanarak santrifüj tüpüne alındı. pH'sı 8,5'a getirilerek bölüm 3.3.1'de anlatılan miseller sistem ekstraksiyonu uygulandı. Bulunması gereken değer, bulunan değer ve bağıl standart sapma Tablo 4.6'da verilmiştir. Kromiyum Picolinate tabletinden 1 adet alındı tartıldı ve 12mL kral suyunda çözülüp 100 mL'lik balonjojeye alındı. Sertifikalı referans madde için yapılan işlemlerin aynısı gerçekleştirilerek ölçüldü. Bulunması gereken değer, bulunan değer ve bağıl standart hatası Tablo 4.7'de verilmiştir.

3.3.10. Miseller Sistem Ekstraksiyonunun Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklerle uygulanarak örneklerin metal derişimleri tayin edildi. Sıvı örnek olarak Nato caddesindeki bir evden alınan musluk suyu, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Araştırma Laboratuvarından alınan musluk suyu, 3 farklı marka Maden suyu numunesine yöntem uygulandı. Sonra aynı miktarda alınan numunelere 20 µg Cr(III), Pb(II), Bi(III), 8 µg Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) eklenerek deney uygulandı. Aradaki farktan yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

Katı örnek olarak ise bulgur, fındık, ev yapımı salça gıda maddeleri olarak seçildi. Yaş yakma metodu uygulanarak denye hazır hale getirildi. Daha sonra geliştirilen yöntem bu örneklerle uygulandı. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla aynı miktarda alınan numunelere 20µg Cr(III), Pb(II), Bi(III), 8µg Cu(II), Ni(II), Cd(II) eklenerek deney uygulandı. Aradaki farktan yüzde geri kazanım değerlerine bakıldı.

Farmasotik örnek olarak Kromiyum Picolinate yaş yakma metodu ile yakılarak derişimi bilinen miktarlarda alındı. Yöntem bölüm 3.3.1'de anlatıldığı gibi aynen uygulanarak sonuçlara bakıldı. Deneyden elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir.

4. BULGULAR

Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirmede Optimum Şartların Belirlenmesi

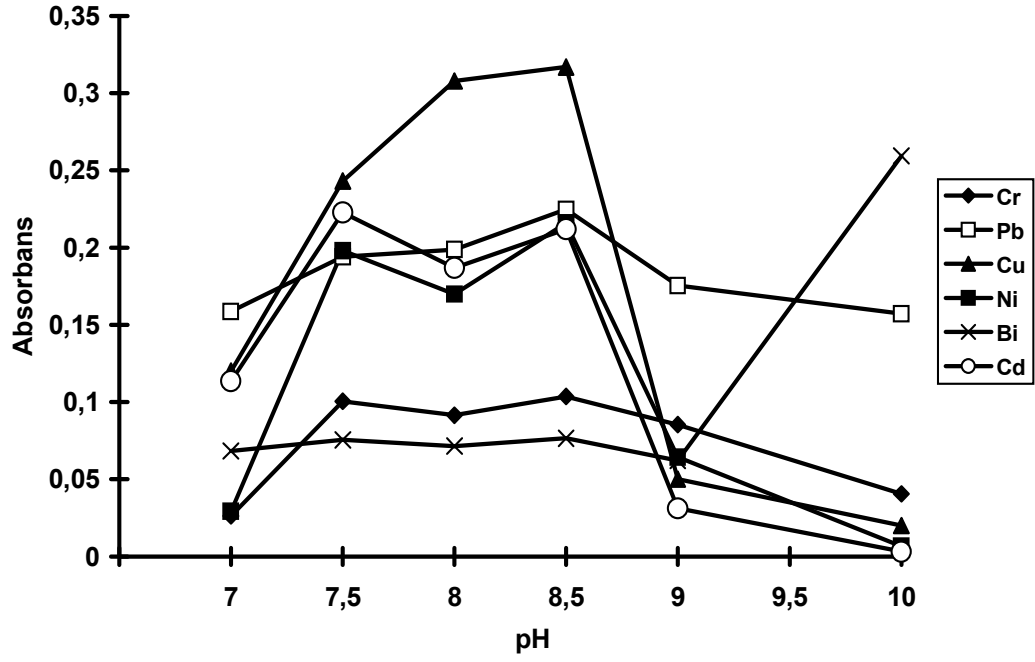
Krom, kurşun, bakır, nikel, bizmut, kadmiyum iyonlarının ligand kullanmadan ve PV ligandı ile kompleks oluşturduktan sonra yüzey aktif maddece zengin faz içerisindeki performansına bakılarak optimum şartlar tespit edilmeye çalışıldı ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1. ANALİTİN YÜZEY AKTİF MADDECE ZENGİN FAZ İÇERİSİNDE TUTUNMASINA pH'NIN ETKİSİ

Metal iyonlarının sulu ortamdan miseller faz içerisine geçmesinde çözeltilerin pH'larının etkisi, Şekil 4.1'de verilmiştir. Yapılan denemelerde pH 7'ye kadar misel oluşumu gözlenmedi. Şekilden de görüldüğü gibi en uygun çözelti pH'sının pH 8,5 olduğu bulundu. Bundan sonraki çalışmalar pH 8,5'da gerçekleştirildi.

4.2. KULLANILAN TAMPON TÜRÜNÜN YÖNTEMİN PERFORMANSINA ETKİSİ

Kullanılan tampon türünün yöntemin performansına etkisini incelendi. Tampon türü olarak $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ve $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ tamponu kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi amonyak ile hazırlanan pH 8,5 tamponunun geri kazanımı önemli ölçüde düşük sonuç verdiği absorbans değerlerinin de çok düşük olduğu gözlenmiştir.



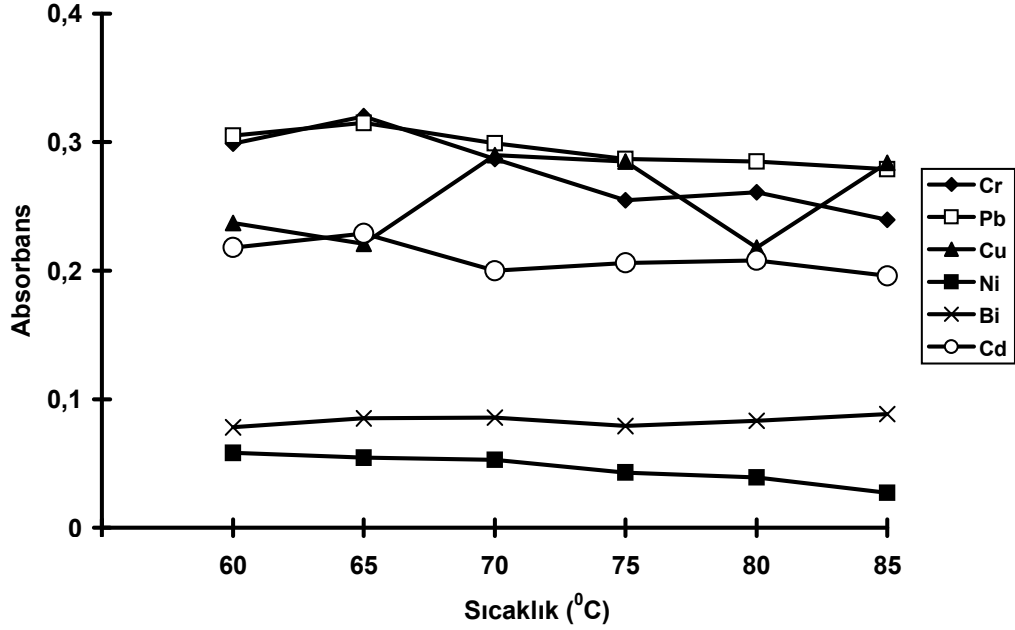
Şekil 4.1. Metal iyonlarının absorbansa karşı pH grafiği (N=7).

Tablo 4.1. Tampon türünün yöntemin performansına etkisi (N=7).

	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ Absorbans değerleri	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ Absorbans değerleri	%R	
			$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$
Cr(III)	0.015±0.01	0.489±0.03	8.3±0.1	94.4±0.1
Pb(II)	0.034±0.01	0.333±0.01	8.6±0.1	93.3±1.3
Cu(II)	0.011±0.01	0.398±0.01	2.3±0.8	97.1±21
Ni(II)	0.014±0.01	0.116±0.01	8.3±2.9	92.8±3.4
Bi(III)	0.191±0.02	0.229±0.01	70.4±1.0	101.0±1.8
Cd(II)	0.026±0.01	0.335±0.01	6.7±1.8	97.9±2.0

4.3. SICAKLIĞIN ETKİSİ

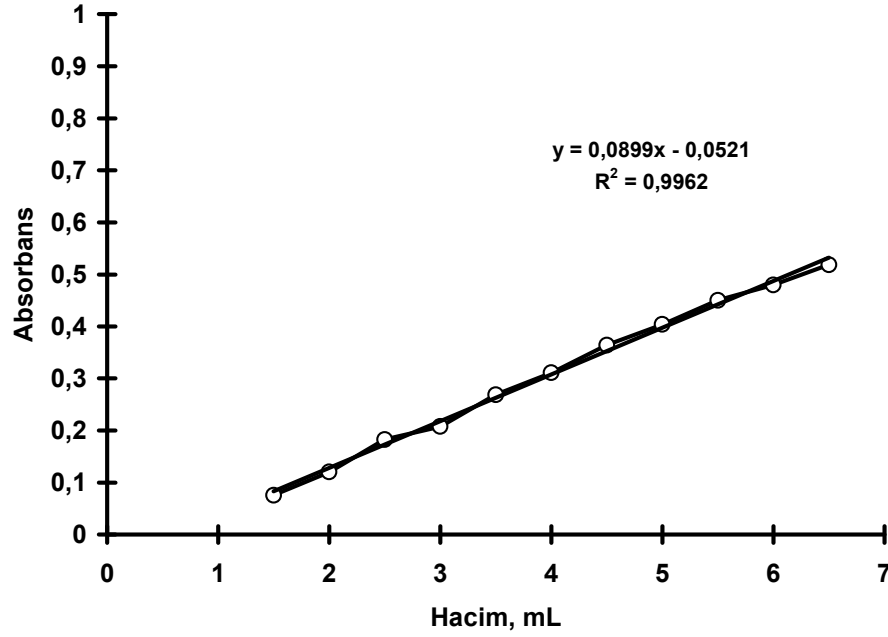
Metal iyonlarının bulunduğu çözeltide misel oluşumunun sıcaklığa karşı absorbands grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Yapılan denemelerde 60⁰C’nin altında misel oluşumunun gerçekleşmediği gözlemlendi. 65⁰C’den sonraki sıcaklıklarda tüm metaller için daha düşük absorbands değerleri gözlemlendi.



Şekil 4.2. Metal iyonlarının absorbandsa karşı sıcaklık grafiği (N=7).

4.4. YÜZEY AKTİF MADDE MİKTARININ ETKİSİ

Metal iyonlarının bulunduğu çözeltide yüzey aktif madde olan Tween 80 miktarına karşı absorbands grafiği şeklinde Şekil 4.3’de verilmiştir. Verilen Tablodaki absorbands değerleri incelendiğinde Çalışma sonuçlarına bakıldığında en uygun miktarın 3 mL (% 4’lük) olduğu görüldü.



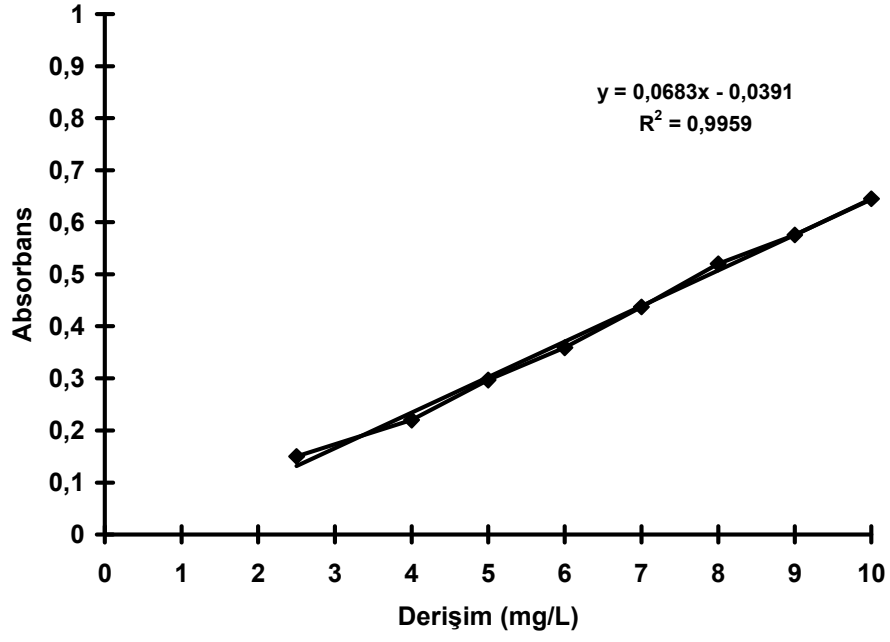
Şekil 4.3. Metal iyonlarının absorbansa karşı yüzey aktif madde miktarı grafiği(N=7).

4.5. KALİBRASYON DOĞRULARININ TÜRETİLMESİ

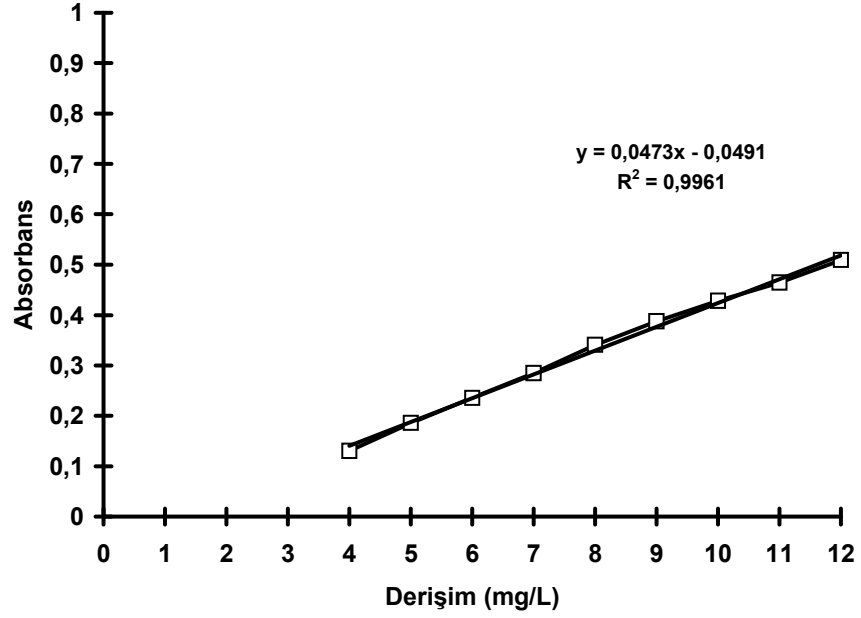
Uygulanan yöntemin gerçek örneklere uygulanabilmesi metallerin her biri için ayrı ayrı kalibrasyon doğruları türetildi. Doğruların kalibrasyon katsayıları en az 0,996'dır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4-4.9'da verilmiştir.

4.6. YABANCI İYONLARIN ETKİSİ

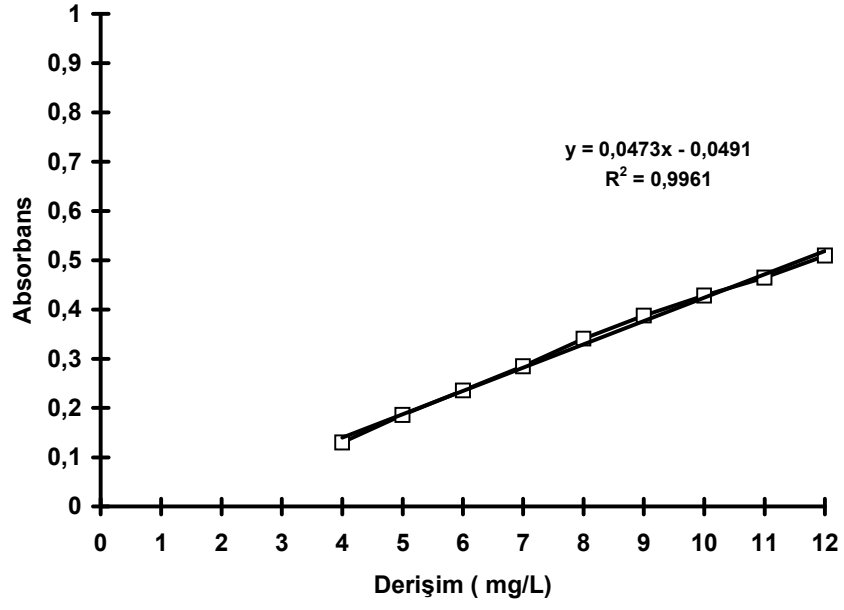
Özellikle sulu çözeltilerde bulunan ve matriks etki gösterebilen bazı anyon ve katyonların ayrıca çeşitli örneklerde bulunabilen bazı ağır metal katyonlarının geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla bazı yabancı iyonların etkisi araştırıldı çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri %93-104 aralığındadır. Sulu çözeltilerde bulunan ve matriks etkisi gösterebilen bazı anyon ve katyonların geri kazanımı etkilemeyecekleri en yüksek derişim değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.



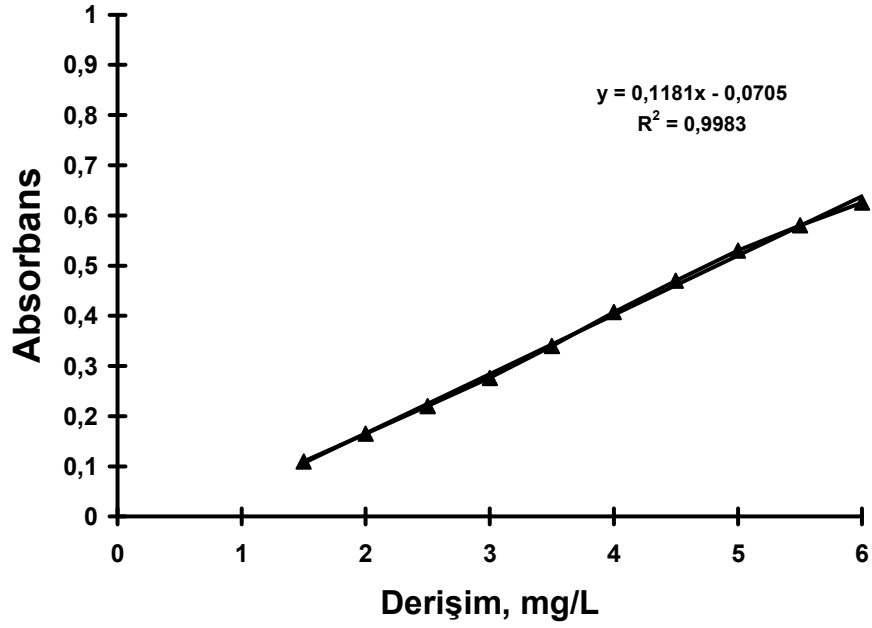
Şekil 4.4. Krom için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=7).



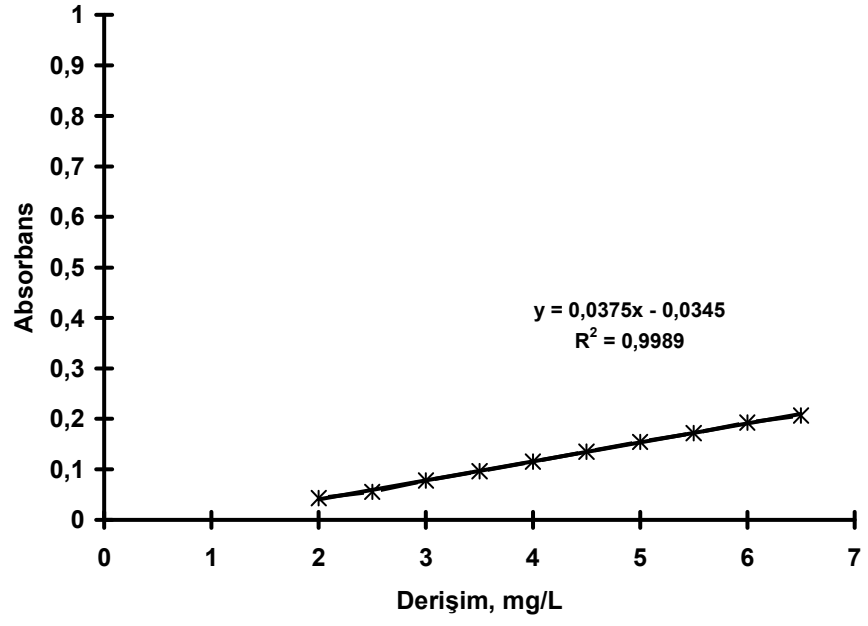
Şekil 4.5. Kurşun için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=7).



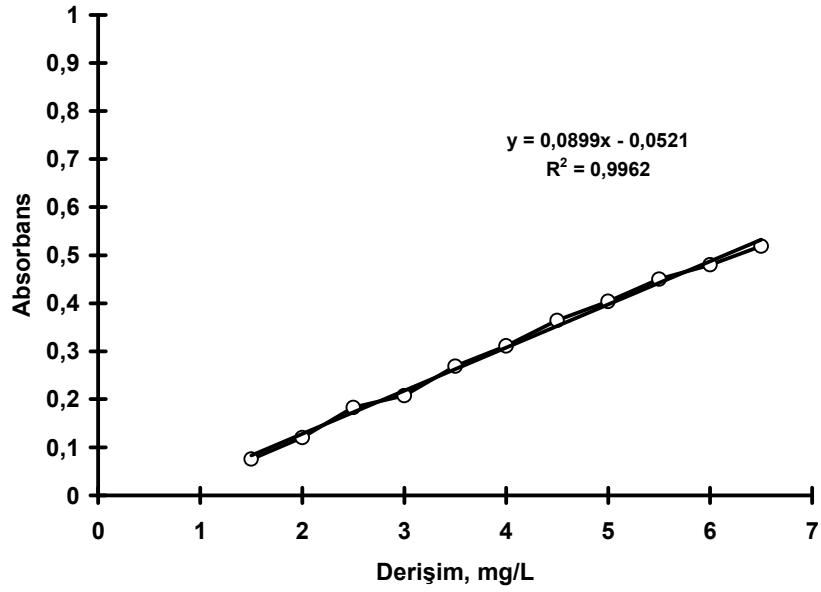
Şekil 4.6. Bakır için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=7).



Şekil 4.7. Nikel için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=7).



Şekil: 4.8. Bizmut için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=7).



Şekil: 4.9. Kadmiyum için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=7).

Tablo 4.2. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanımı etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$) miktarları (N=7).

	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	Fe^{3+}	K^+	Mn^{2+}
Cr^{3+}	5000	1000	500	250	750	10	2500	50
Pb^{2+}	500	1000	100	200	750	10	1000	50
Cu^{2+}	5000	5000	500	500	750	50	5000	25
Ni^{2+}	5000	5000	500	500	750	10	2500	50
Bi^{3+}	5000	5000	500	500	5000	10	5000	25
Cd^{2+}	2500	5000	250	500	1000	50	1000	10

NOT: Geri kazanım değerleri % 93-107 aralığında kantitatif olarak kabul edilmiştir.

Tablo 4.3. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanımı etkilemediği en yüksek konsantrasyondaki geri kazanım değerleri (N=7).

	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	Fe^{3+}	K^+	Mn^{2+}
Cr(III)	100,1 \pm 2,9	101,8 \pm 2,9	93,5 \pm 2,6	105,3 \pm 2,6	94,0 \pm 1,9	94,9 \pm 3,1	99,8 \pm 3,0	104,0 \pm 1,6
Pb(II)	93,9 \pm 0,1	93,5 \pm 0,1	107,6 \pm 0,1	96,5 \pm 0,1	93,8 \pm 0,1	103,6 \pm 0,1	94,5 \pm 0,1	102,3 \pm 0,1
Cu(II)	102,3 \pm 2,6	98,7 \pm 2,9	100,2 \pm 3,8	102,5 \pm 5,3	93,1 \pm 0,1	108,2 \pm 3,7	98,3 \pm 2,1	100,9 \pm 2,8
Ni(II)	97,2 \pm 0,0	94,6 \pm 0,1	93,2 \pm 0,1	98,8 \pm 0,1	95,5 \pm 0,1	98,2 \pm 0,1	94,1 \pm 0,1	99,3 \pm 0,0
Bi(III)	94,5 \pm 0,1	96,6 \pm 0,1	96,2 \pm 0,1	101,2 \pm 0,1	96,2 \pm 0,1	96,7 \pm 0,1	94,4 \pm 0,1	99,9 \pm 0,1
Cd(II)	104,5 \pm 2,5	95,6 \pm 2,5	103,4 \pm 2,6	96,5 \pm 2,6	95,8 \pm 1,8	97,2 \pm 2,4	95,2 \pm 1,6	93,8 \pm 1,8

4.7. ÖRNEK HACMİNİN ETKİSİ

Örnek hacminin Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III) ve Cd(II) iyonlarının yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 mL hacimlerinde geri kazanım çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Örnek hacmine karşı %geri kazanım değerleri (N=7).

Örnek Hacmi, mL	% R					
	Cr(III)	Pb(II)	Cu(II)	Ni(II)	Bi(III)	Cd(II)
10	101,9	99,6	100,5	99,9	101,1	101,3
20	103,3	99,4	100,8	99,2	98,2	100,2
30	102,2	99,2	99,2	97,4	96,4	98,7
40	100,9	100,1	99,5	97,2	100,9	98,3
50	99,9	98,9	99,7	97,1	97,8	96,9

4.8. GÖZLENEBİLME SINIRININ BELİRLENMESİ

Miseller sistem ekstranunda yapılan deney için gözlenebilme sınırı değerleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5. Gözlenbilme sınırı değerleri(N=21).

Kullanılan metaller	Gözlenebilme değerleri($\mu\text{g/L}$)
Cr(III)	2,8
Pb(II)	7,2
Cu(II)	0,4
Ni(II)	1,1
Bi(III)	0,8
Cd(II)	1,7

4.9. SERTİFİKALI STANDART REFERANS MADDENİN VE KROMİYUM PİCOLİNATE’IN ANALİZİ

Bir adet sertifikalı sediment standart referans maddeye (SRM 07310) kral suyunda çözünürleştirildikten sonra geliştirilen miseller sistem ekstraksiyonu uygulandıktan sonra analiz edilmiştir. Bunun yanında bir adet bitkisel kaynaklı bir vitamin tablet olan kromiyum pikolinat (Solgar®)’ın metal düzeyleri tayin edilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Standart referans madde analiz sonuçları.

SRM 07310	Sertifikalı Değer($\mu\text{g/g}$)	Bulunan değer($\mu\text{g/g}$)	% Bağıl Hata
Cr	136,0	127,3 \pm 2,0	- 6,0
Pb	27	25,8 \pm 0,3	- 4,4
Cu	22,6	21,7 \pm 4,4	-4,0
Ni	30,2	30,4 \pm 3,1	0,6
Cd	1,12	5,9 \pm 0,4	427

4.10. GELİŞTİRİLEN DENEYİN GERÇEK ÖRNEKLERE UYGULANMASI

Geliştirilen miseller sistem ekstraksiyon yönteminin gerçek örnekler için uygunluğu iki farklı şebeke suyu, 3 farklı maden suyuna uygulanarak incelenmiştir. Ayrıca yöntem bulgur, fındık ve salça örneğine uygulanmıştır. Ayrıca su ve gıda örneklerine analit ilavesi yapılarak tayinleri yapılarak yöntemin doğruluğu kontrol edilmiştir. Elde edilen uygulanan deneyin sonuçları Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7. Kromiyum pikolinatın analiz sonuçları.

Kromiyum Picolinate	Sertifikalı Değer($\mu\text{g/g}$)	Bulunan değer($\mu\text{g/g}$)	% Bağıl Hata
Cr	200	194,6 \pm 4,3	-2,7
Pb	-	53,6 \pm 4,9	-
Cu	-	GSA	-
Ni	-	18,2 \pm 2,0	-
Bi	-	49,6 \pm 7,8	-
Cd	-	14,5 \pm 1,6	-

Tablo 4.8. Deneyin uygulandığı gerçek örneklerin ölçüm sonuçları.

Örnek Adı	Derişim					
	Cr	Pb	Cu	Ni	Bi	Cd
Numune						
Nato cad. ev suyu*	13,4	14,4	GSA	0,2	33,8	2,0
Laboratuar Suyu*	13,8	7,7	GSA	1,9	34,9	2,0
Uludağ Maden suyu*	236,3	390,0	GSA	94,0	263,8	69,8
Özkaynak Maden suyu*	230,5	290,0	GSA	109,6	211,0	71,9
Beypazarı Maden suyu*	242,5	288,3	GSA	91,8	235,0	84,5
Bulgur**	12,5	13,4	0,4	4,0	12,0	3,49
Fındık**	12,1	16,3	4,05	4,6	11,0	16,3
Salça**	12,3	14,6	4,25	4,0	11,6	14,6

*µg/L, ** µg/g

Tablo 4.9. Gerçek örneklere Cr(III), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanma değerleri.

Numune	Analit İlavesi	Bulunan Miktar	%R
Cr			
Laboratuar Suyu*	-	13,8	
Laboratuar Suyu*	400	436,4	105,6
Beypazarı Maden suyu*	-	242,5	-
Beypazarı Maden suyu*	400	955,0	178,1
Bulgur**	-	12,5	
Bulgur**	20,5	36,5	117,1
Fındık**	-	12,1	-
Fındık**	20,5	34,0	106,7
Salça**	-	12,3	-
Salça**	20,5	35,7	102,4

Tablo 4.9. 'un devamı

Numune	Analit İlavesi	Bulunan Miktar	%R
Pb			
Laboratuvar Suyu*	-	7,7	-
Laboratuvar Suyu*	400	378,9	92,8
Beypazarı Maden suyu*	-	288,3	-
Beypazarı Maden suyu*	400	690,3	100,5
Bulgur**	-	13,4	-
Bulgur**	20,5	33,6	98,5
Fındık**	-	16,3	-
Fındık**	20,5	38,8	109,8
Salça**	-	14,6	-
Salça**	20,5	35,2	100,5
Cu			
Laboratuvar Suyu*	-	GSA	
Laboratuvar Suyu*	160	153,2	95,8
Beypazarı Maden suyu*	-	GSA	-
Beypazarı Maden suyu*	160	165,2	103,5
Bulgur**	-	0,4	
Bulgur**	8	5,42	62,8
Fındık**	-	4,05	-
Fındık**	8	4,36	3,8
Salça**	-	4,25	-
Salça**	8	9,53	66,6

*µg/L, ** µg/g

Tablo 4.10. Gerçek örneklere Ni(II), Bi(III) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanma değerleri.

Numune	Analit İlavesi	Bulunan Miktar	%R
Ni			
Laboratuvar Suyu*	-	1,9	-
Laboratuvar Suyu*	160	149,8	92,4
Beypazarı Maden suyu*	-	91,8	-
Beypazarı Maden suyu*	160	228,4	85,6
Bulgur**	-	GSA	-
Bulgur**	8	7,6	44,8
Fındık**	-	4,6	-
Fındık**	8	9,7	64,0
Salça**	-	4,0	-
Salça**	8	11,3	91,3
Bi			
Laboratuvar Suyu*	-	34,9	-
Laboratuvar Suyu*	400	456,5	105,4
Beypazarı Maden suyu*	-	235,0	-
Beypazarı Maden suyu*	600	826,0	98,5
Bulgur**	-	12,0	-
Bulgur**	20,5	34,3	108,8
Fındık**	-	11,0	-
Fındık**	30,0	43,8	109,3
Salça**	-	11,6	-
Salça**	20,5	35,3	115,6
Cd			
Laboratuvar Suyu*	-	GSA	-
Laboratuvar Suyu*	160	158,8	98,0
Beypazarı Maden suyu*	-	84,5	-
Beypazarı Maden suyu*	160	255,4	106,8
Bulgur**	-	3,49	-
Bulgur**	8	11,8	103,9
Fındık**	-	16,3	-
Fındık**	8	38,8	107,0
Salça**	-	14,6	-
Salça**	8	35,2	100,9

*µg/L, ** µg/g

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Miseller sistem ekstraksiyonu yöntemi ile sulu çözeltilerdeki iyonlarının zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yapılan bu çalışmada Tween 80 yüzey aktif maddesi kullanılarak bir miseller sistem ekstraksiyonunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için yöntem model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Belirlenen bu optimum şartlarda geliştirilen yöntem içme suları, maden suları, sediment örnekleri, bazı gıda maddelerine ve ilaç örneklerindeki Cr (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Bi (III) ve Cd (II) düzeylerinin tayinlerine uygulanmıştır..

Şekil 4.1'de metal iyonlarının absorbansa karşı pH grafiği verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi pH 8,5'da en yüksek absorbansı verdiği gözlenmiştir. Deneydeki diğer tüm çalışmalarda pH 8,5'a ayarlanarak devam edildi. Tablo 4.1'de tampon türünün yöntemin performansına etkisi incelendi. Tabloda görüldüğü gibi fosfat tamponu ile metallerin yüzey aktif maddece zengin faza geçmesi, amonyak tamponuna göre daha iyidir. Bu yüzden pH 8,5'da hazırlanan fosfat tamponunun kullanılması gerektiğine karar verilmiştir.

Şekil 4.2'de metal iyonlarının absorbansa karşı sıcaklık grafiği verilmiştir. Şekil incelendiğinde elde edilen sonuç en uygun deneysel sıcaklığın 60°C olması gerektiği yönündedir. 65⁰C'den sonraki sıcaklıklarda tüm metaller için daha düşük absorbans

değerleri gözlemlendi. 80⁰C’de ve üzerinde kompleks bozulduğu, sıcaklığa karşı absorbans değerlerine bakıldığında en uygun sıcaklığın 60⁰C olduğu sonucuna varıldı. Ulaşılan sonuç, bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, bulutlanma noktasının üstündeki değerlerde miselin yapısının bozulacağı görüşünü desteklemektedir.

Şekil 4.3’de metal iyonlarının absorbansa karşı yüzey aktif madde miktarı grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde çalışılan tüm metaller için (% 4’lük Tween 80’dan) 3 mL alınmasının uygun olacağı sonucuna varıldı. Bundan sonraki çalışmalarda %4’lük (v/v) 3 mL Tween 80 kullanıldı.

Şekil 4.4’den Şekil 4.9’a kadar verilen grafiklerde her bir element için tek tek kalibrasyon doğruları yer almaktadır. Yöntemi kalibrasyon etmek maksadı ile kalibrasyon işlemi yapıldıktan sonra kalibrasyon doğruları türetildi. Bu amaçla artan konsantrasyon değerlerinde misel oluşturulmaya çalışıldı. Cr(III) ve Pb(II) için 1,5-12 ppm aralığında, Cu(II), Ni(II), Bi(III), Cd(II) için ise 0,75-6,5 ppm aralığında çalışıldı. Cr(III) için 2-10 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,996; Pb(II) için 2-12 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,996; Cu(II) için 1-6 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,996; Ni(II) için 2-6 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,998; Bi(III) için 1-6,5 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,999; Cd(II) için 1-6 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,996 olarak bulundu. Belirlenen konsantrasyon aralıklarının dışındaki değerlerde kalibrasyon doğrusunda sapmalar meydana gelmiştir. Daha düşük konsantrasyonda tayin yapabilmek için ikinci bir kalibrasyon doğrusu türetilmiştir. Cr(III) ve Pb(II) için 0,5-1,5 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,997, 0,999; Cu(II), Ni(II) için 0,2-0,6 ppm aralığında korelasyon katsayıları 0,997, 0,995; Bi(III) için 0,5-1,5 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,999; Cd(II) için 1,2-2 ppm aralığında korelasyon katsayısı 0,996 olarak bulunmuştur. Yöntemin lineer dinamik aralığı düşük olduğundan her bir element için ikik tane kalibrasyon doğrusuna ihtiyaç duyulmuştur.

Özellikle sulu çözeltilerde bulunan ve matriks etki gösterebilen bazı anyon ve katyonların ayrıca çeşitli örneklerde bulunabilen bazı ağır metal katyonlarının geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablo 4.2’de görüldüğü gibi oldukça yüksek matriks derişimlerinde bile geri kazanımlar kantitatif olarak bulunmuştur.

Örnek hacminin Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), Cd(II) iyonlarının yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10,

20, 30, 40 ve 50 mL hacimlerinde çalışıldı. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir. Yapılan çalışmada hacim artıkça misel oluşumunun zorlaştığı gözlemlendi. 50 mL'den daha fazla hacimli santrifüj tüpümüz olmadığı için daha yüksek hacimlere çıkılamamıştır. Zenginleştirme faktörü bu yüzden 10 olarak tespit edilmiştir.

Miseller sistem ekstranunda yapılan deney için gözlenebilme sınırı değerleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Elde edilen gözlenebilme sınırları alevli AAS için oldukça düşük değerdedir.

Tablo 5.1'de literatürlerde yapılan bazı çalışmalar ve bizim çalışmamızda elde edilen tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri verilmiştir. Gözlenebilme sınırları tayin basamağında alevli AAS kullanılan diğer yöntemlerle benzer düzeydedir. Ancak zenginleştirme faktörü tabloda verilen 5 çalışma ile aynı, 2 çalışmadan daha yüksek 12 çalışmadan ise daha düşüktür.

Tablo 4.6'da standart referans maddeye uygulanan deneyin sonuçları yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar Cd hariç sertifikalı değerlerle uyum içindedir. Ayrıca bir bitkisel kaynaklı krom mineral tabletin analiz sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir. Krom için sertifikalı değer bulunurken diğer elementler için sertifikalı değer verilmemiştir. Kromun % bağıl hatası % -2,7 gibi oldukça iyi değerdedir.

Tablo 4.8'de gerçek örneklerin analizleri verilmiştir. Ayrıca bu örneklerin bazılarında analit ilavesi yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi kroma yapılan analit ilavelerinde geri kazanımlar yüksek bulunmuştur. Bunlardan maden suyu örneğinde geri kazanma değeri % 178,1 gibi çok yüksek bulunmuştur. Diğer örneklerde ise geri kazanma değerleri %102,4 ile 117,1 aralığında değişmektedir. Kurşun (II) iyonunun geri kazanma değerleri %92,8 ile 109,8 arasında değişmektedir. Bakır (II) iyonu su örneklerinde kantitatif geri kazanılırken, gıda örneklerinde ise geri kazanımlar düşüktür. Ni(II) iyonları için geri kazanma değerleri laboratuvar suyu ve salça örneklerinde %92,4 ile 91,3 iken diğer analiz sonuçlarında oldukça düşüktür. Bi(III) iyonları için geri kazanma değerleri kantitatif olarak elde edilmiştir. Geri kazanım değerleri %98,5 ile 115,6 aralığındadır. Cd(II) iyonları yapılan analit ilavelerinde geri kazanımlar kantitatifdir. Geri kazanım değerleri %98,0 ile 107,0 aralığında bulunmuştur.

Sonuç olarak geliştirilen miseller sistem ekstraksiyonu, uygulaması hızlı, maliyeti düşük ve uygulanabilirliği geniş bir yöntemdir. Ayrıca incelenen iyonlar için geniş bir uygulanabilirlik elde edilmiştir.

Tablo 5.1. Literatürdeki çalışmalar verilen tayin sınırları ve zenginleştirme faktörleri

Yüzeysel Aktif Madde Türü	Zenginleştirilen Metaller	Zenginleştirme Faktörü	Tayin Sınırı veya Gözlenebilme sınırı	Tayin Yöntemi	Kaynaklar
Triton X-114	Bi	196	0,02 ng/mL	Elektrotermal AAS	20
Triton X-114	Cd	13	0,04 µg/mL	ICP-MS	24
Triton X-114	Al/Zn	10/10	0,79/1,2 µg/mL	Spektroflorimetri	21
Triton X-114	As	52,5	0,01 µg/mL	Elektrotermal AAS	22
PONPE 7,5	Cd	62	0,56 ng/mL	Soğuk Buhar AAS	23
	Cd	5	1,0 ng/mL	Alevli AAS	25
Triton X-114					
Triton X-114	Cd, Ni	52/39	0,31/1,2 ng/mL	Alevli AAS	26
Triton X-114	Cd/Cu/Pb/Zn	57,7/64,3/55,6/63,7	0,099/0,27/1,1/0,095 (ng/mL)	Alevli AAS	30
Triton X-114	Co	5,8	2,1 µg/mL	Termospray Alevli AAS	27
Triton X-114	Co/Ni	57/65	0,24/0,44 (µg/L)	Alevli AAS	43
Triton X-114	Ge	200	0,59 µg/mL	Hidrür oluşturmali AAS	33
Triton X-114	Cd / Pb	22/43	0,62/2,86 (µg/L)	Alevli AAS	34
Triton X-114	Co / Cu	15,9/16,3	0,12/0,26 (µg/L)	Kapiler Elektroforez	35
Triton X-114	Cr(III)/Cr(VI)	65/13	3,4/5,2 (µg/L)	HPLC	36
PAR ve PAN	Mn	10	5 µg/L	Alevli AAS	37
OP-10	Cu	10	0,01 µg/mL	Alevli AAS	38
Triton X-114	Pd	10	0,67 ng/mL	Alevli AAS	39
Triton X-114	U	14,3	0,06 ng/mL	Spektrofotometri	40
PONPE 5.0	V	250	2,0 µg/L	ICP-OES	41
Tween 80	Cr/Pb/Cu/Ni/Bi/Cd	10	2,8/7,2/1,1/0,8/1,7 µg/L	Alevli AAS	Önerilen Çalışma

6. KAYNAKLAR

1. Soylak M., Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1993.
2. Narin İ., Çeşitli Sonlu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1996.
3. Divrikli Ü., İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri 1997.
4. Erdoğan N., Birlikte Çöktürme İle Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesive AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2005.
5. Sungur Çay R., Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2006.
6. Şahan S., Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Adsorpsiyon Özekliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2006.

7. Prof.Dr. Şükran Geçgil, Farmasotik Teknolojiye Başlangıç, İki Fazlı Sistemler, Emülsiyonlar, İstanbul 1991, 269-275.
8. Sürme Y., Sulu Ortamda Bulunan Kurşun(II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde 2005.
9. Skoog D. A., F. Holler J., Nieman T. A., Principles of Instrumental Analysis (5 th.ed.) , Harcourt Brace & Company 1998.
10. Sıvı-gaz ve Sıvı-sıvı ara Yüzeyleri ders notu, www.kimyadersi.com.
11. Shar, G. A., Soomro, G. A., Spectrophotometric determination of cobalt (II) as complexes with bromopyrogallol red in micellar media of Tween 80. Journal of the Chemical Society of Pakistan 28 (5): 444-447 ,2006.
12. Braun J. M., Studies of Surfactant Mediated Separations, For The Degree of Doctor of Philosophy, Wake Forest University Graduate School of Arts & Sciences, In The Department of Chemistry August 1999.
13. Sarıkaya Y., Fizikokimya (genişletilmiş 3. baskı), Adsorpsiyon-Kolloit Kimyası, Ankara 2000, 633-671.
14. www.wikipedia.com
15. Battaloğlu Rifat, , 'Metbolizmanın vazgeçilmez gereksinimleri biyoelementler ve toksik özellikleri', Ankara Dış Hekimleri Odası Dergisi, 1.sayı (2007) 78-82.
16. Narin İ., Eser elementler önemleri ve analiz yöntemleri, Eczacılık fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Seminer notları.
17. Luque N. , Soledad R., Bendito D. Pe'rez. Use of coacervates for the on-site extraction/preservation of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzalkonium surfactants. Analytica Chimica Acta 584 (2007); 181-188.
18. Bengin C., Chrysomelidae Larvalarında Fungal Enfeksiyona Karşı Oluşan Nodülasyon Reaksiyonunda Eikosanoitlerin Rolü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçüimam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş 2006.
19. Coelho L. M., Coelho N.M., Arruda M. A.Z., Guardia Miguel de la. On-line bi-directional electrostacking for As speciation/preconcentration using electrothermal atomic absorption spectrometry(ET-AAS). Talanta 71(2007) 353-358.

20. Shemirani F., Baghdadi M., Majid R., Jamali M. R.. Determination of ultra trace amounts of bismuth in biological and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry(ET-AAS) after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta*. 534(2005); 163-169.
21. Tabrizi A. B.. Cloud point extraction and spectrofluometric determination of aluminium and zinc in foodstuffs and water samples. *Food Chemistry* 100(2007); 1698-1703.
22. Shemirani F., Baghdadi M., Majid R.. Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(IV) in tap water and total arsenic in biological samples by CPE and electrothermal atomic absorption spectrometry(ET-AAS). *Talanta* 65(2005); 882-887.
23. Manzoori J. L., Zadeh H. A., Amjadi M.. Ultratrace determination of Cd by cold vapor AAS after preconcentration with a simplified CPE methodology. *Talanta* 71(2007) 582-587.
24. Wu P., Zhang Y. , Lu Yi, Hou X.. Cloud point extraction-thermospray flame quartz furnace AAS for determination of ultratrace Cd in water and urine. *Spectrochimica Acta Part B* 61(2006) 1310-1314
25. Afkhami A., Madrakian T., Siampour H.. Flame AAS determination of trace quantities of Cd in water samples after CPE in Triton X-114 without added chelating agents. *Journal of Hazardous Materials B* 138 (2006); 269-272.
26. Manzoori J. L., Ghasem K.M.. Development of CPE and preconcentration method for Cd and Ni prior to FAAS determination. *Analytica Chimica Acta* 521 (2004); 173-177.
27. Donati G.L., Nascentes C. C., Nogueira A. R. A., Arruda M. A.Z., Nóbrega J. A.. Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 82 (2006) 189–195
28. Sürme Y., Narin İ., Soylak M., Yürük Y., Doğan. Cloud point extraction procedure flame atomic absorption spectrometric determination of lead(II) in sediment and water samples. *Microchimica Acta* (2006).
29. Giokas D.L., Paleologos, E.K. Veltsistas P.G., Karayannis M.L.. Micelle mediated extraction of magnesium from water samples with trizma-chloranilate and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 56 (2002); 415–424
30. Jianrong C., Chuan T.K.. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta* 450 (2001); 215–222.

31. Manzoori J.L., Tabrizi A.B.. The application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 72(2002);1-7
32. Safavi A. , Abdollahi H., Nezhad M.R. Hormozi, Kamali R.. Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples. *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004); 2897–2901.
33. Büyükbayram A.E., Volkan M.. Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 55(2000); 1073-1080.
34. Manzoori J. L., Tabrizi. A. B. Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair. *Analytica Chimica Acta* 470 (2002); 215–221.
35. Tang An-Na, Jiang D.Q., Yan X.P.. Cloud point extraction preconcentration for capillary electrophoresis of metal ions. *Analytica Chimica Acta* 507 (2004); 199–204.
36. Tang An-Na, Jiang D.Q., Jiang Y., Wang S.W., Yan X.P.. Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous solutions. *Journal of Chromatography A*, 1036 (2004); 183–188.
37. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A.. Flame atomic absorption determination of manganese(II) in natural water after cloud point extraction. *Talanta* 64 (2004); 853–856.
38. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O.. The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase. *Talanta* 59 (2003); 767- 773.
39. Priya B. K., Subrahmanayam P., Suvadhan K., Kumar K. Suresh, Rekha D., Rao A. V., Rao G.C., Chiranjeevi P.. Cloud point extraction of palladium in water samples and alloy mixtures using new synthesized reagent with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials* (2006); 7-14.
40. Madrakian T., Afkhami A., Mousavi A.. Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium(VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. *Talanta* 71 (2007); 610–614.

41. Wuilloud G.M., Wuilloud J. C.A., Wuilloud R.G., Silva M. F., Olsina R. A., Martinez L.D.. Cloud point extraction of vanadium in parenteral solutions using a nonionic surfactant (PONPE 5.0) and determination by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta* 58 (2002); 619-627.
42. Paleologos E.K., Giokas D.L., Tzouwara-Karayanni S.M., Karayannis M.I.. Micelle mediated methodology for the determination of free and bound iron in wines by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 458 (2002); 241–248.
43. Chen J., Teo K. C.. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta* 434 (2001) 325–330.

ÖZGEÇMİŞ

Seçil Çandır, 1979, Kayseri doğumludur. 2003 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2004-2005 eğitim-öğretim yılında Başkent Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Programını bitirdi. 2006 yılında Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimi almaya başladı.

Adres: Serçeönü mah. Mesken sk. Irmak sit.

9/ 17, Kocasinan/Kayseri.

Tel: 0352 222 81 27

secilcandir@hotmail.com.