

**ALEV ATOMİK ABSORPİSYON  
SPEKTROMETRESİ (FAAS) İLE Fe(II) VE  
Fe(III)'ÜN TÜRLENMESİ İÇİN MİSEL  
DESTEKLİ EKSTRAKSİYONUN KULLANIMI**

**NAİL ALTUNAY  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

ALEV ATOMİK ABSORPİYON SPEKTROMETRESİ (FAAS) İLE Fe(II) VE  
Fe(III)'ÜN TÜRLENMESİ İÇİN MİSEL DESTEKLİ  
EKSTRAKSİYONUN KULLANIMI

NAİL ALTUNAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu proje Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu tarafından  
F-296 numaralı Araştırma projesi olarak desteklenmiştir.

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Mehmet AKÇAY \_\_\_\_\_

ye (Danışman) Doç. Dr. Ramazan GRKAN \_\_\_\_\_

ye Doç. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ \_\_\_\_\_

#### ONAY

Bu tez çalışması, .../.../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafında belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu 'nun 24.09.2008 tarihli ve 007 sayılı kararı ile kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## ÖZET

### ALEV ATOMİK ABSORPİYON SPEKTROMETRESİ (FAAS) İLE Fe (II) VE Fe (III)'ÜN TÜRLENMESİ İÇİN MİSEL DESTEKLİ EKSTRAKSİYONUN KULLANIMI

Nail ALTUNAY

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

2011, 67 sayfa

Bu çalışmada, eser düzeydeki Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yeni bir bulutlanma noktası özütleme (CPE) yöntemi geliştirildi. Geliştirilen yöntemde ilk önce sodyum sülfid ile ortamdaki Fe(III) iyonları Fe(II)'e indirildi, daha sonra Fe(II) iyonları kalkon karboksilik asit (CCA) ligandı ile kompleksleştirilip, yardımcı olarak katyonik yüzey aktif madde setil piridinyum klorür (CPC) içeren noniyonik surfaktan ortama ekstrakte edilmiştir. Yüzey aktif madde derişimi, reaktif derişimleri, pH, ortamın iyonik şiddeti, indirgen reaktifin türü, indirgen reaktifin miktarı ve indirgeme süresinin analitik sinyale etkisi gibi özütleme ve tepkime koşulları optimize edilerek, seçme sınırı, nicelleştirme sınırı, doğrusal aralık ve zenginleştirme faktörleri gibi analitik özellikler belirlenmiştir.

Optimum koşullar altında doğrusal aralık Fe(II) için  $0.2-60 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(III) için  $60-1000 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(II) için seçme sınırı  $0.058 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(III) için  $4.95 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(II) için nicelleştirme sınırı  $0.194 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(III) için  $16.5 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II) ve  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe(III) derişimleri için beş tekrarlı ölçümlerde bulunan bağıl standart sapma sırası ile %2.65 ve % 2.35'dir. Önerilen yönteme çeşitli anyon ve katyon girişim etkileri araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem şişelenmiş içme suyu, musluk suyu ve göl suyu gibi çeşitli su örneklerinde mevcut demir türlerinin belirlenmesi ve türlenmesine başarıyla uygulanmıştır. Ayrıca önerilen yöntemin doğruluğu, su örnekleri üzerinde yapılan geri kazanım çalışmaları ve sertifikalı su

örnekleri ile karşılaştırma deneyleri yapılarak test edilmiş ve sonuçların sertifikalı değerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

**Anahtar Sözcükler:** Fe(II) ve Fe(III) türlendirme, misel etkisi, atomik spektroskopi, FAAS, şelatlandırıcı ajan, bulutlanma noktası ekstraksiyonu

## ABSTRACT

### USAGE OF CLOUD POINT EXTRACTION FOR THE SPECIATION OF Fe(II) AND Fe(III) IN WATER SAMPLES BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (FAAS)

Nail ALTUNAY

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Ramazan GÜRKAN

2011, 67 pages

In this study, for the determination of Fe (II) and Fe (III) ions at trace levels by flame atomic absorption spectrometry a new cloud point extraction (CPE) method was developed. In the developed method, firstly Fe (III) ions were reduced to Fe (II) ions with sodium sulfite, then complexed with calcon carboxylic acid (CCA) ligand, and extracted into the nonionic surfactant medium containing cationic surfactant, cetyl pyridinium chloride (CPC) as auxiliary ligand. The analytical features such as the detection and quantification limits, linear range and enrichment factors by optimizing extraction and reaction conditions such as surfactant concentration, reagents concentration, pH, ionic strength of the environment, reducing reagent type and concentration and the effect of reducing volume and reduction time on the analytical signal were determined in detail.

Under optimum conditions the linear ranges are  $0.2-60 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $60-1000 \mu\text{g L}^{-1}$  for Fe (II) and Fe (III) respectively; the detection and quantification limits are  $0.058$  and  $4.95 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $0,194$  and  $16.5 \mu\text{g L}^{-1}$  for Fe (II) and Fe (III), respectively. The relative deviation standards (RSDs) in five replicate measurements of  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe (II) and  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe (III) concentrations are  $2.65 \%$  and  $2.65\%$ . The interference effects of various anion and cations into the proposed method also were investigated. The developed method was successfully applied to the determination and speciation of inorganic iron species present in several water samples such as tap water, bottled drinking water and lake water. The accuracy of the proposed method was performed



by means of recovery studies on water samples and also tested by doing comparison experiments with the certified water samples. It has been found that the results are in agreement with the certified value.

**Keywords:** Fe(II) and Fe(III) speciation, micellar effect, FAAS, chelating agent, cloud point extraction

## TEŐEKKÖRLER

Yüksek Lisans eğitimin süresince sabır ve titizlikle bana yol gösteren, çalışmam boyunca yakın desteğini ve tezdeki bilimsel yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam Doç. Dr. Ramazan GÖRKAN'a

Tez deneyleri esnasında bana yardımcı olan ve gerekli kaynakları sağlayan Arş. Gör. Halil İbrahim ULUSOY'a

Tanıdığım günden bugüne dek her konuda sabırla yardımcı olan nişanlım Tuğçe METİN'e

Yardıma ihtiyacım olan her konuda elinden gelen her şeyi severek yapan canım aileme,

Teşekkür ederim...

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	1
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜRLER .....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	XIII
ŞEMA DİZİNİ .....	XIV
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Demirin Önemi.....	1
1.1.2. Demirin Bileşikleri.....	1
1.1.3. Vücuttaki Görevleri ve Önemi .....	2
1.1.4. Demir Eksikliği .....	3
1.1.5. Toksikite .....	3
1.2. Tayin Yöntemleri .....	3
2. KULLANILAN YÖNTEM VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Misel Destekli Ayırma ve Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu .....	4
2.2. MME Teorisi ve Temelleri .....	4
2.2.1. Misel Nedir?.....	4
2.2.2. Misel Nasıl Çalışır?.....	7
2.2.3. Misel Ortam Özütleme Metodu .....	8
2.2.4. Misel Ortam Özütleme Metodu Uygulanışı ve Kullanım Alanları.....	9
2.3. Bulutlanma Noktası Özütleme Metodu.....	10
2.4. Kritik Misel Derişimi (CMC).....	10
2.5. Deriştirme Faktörü .....	11

2.6.CPE Metodunun Uygulanışı .....	11
2.7.CPE Metoduna Etki Eden Faktörler.....	12
2.7.1.pH'nın Etkisi .....	12
2.7.2. Kompleksleştirici Reaktifin Etkisi. ....	13
2.7.3.Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi .....	13
2.7.4.İnkübasyon Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi.....	14
2.7.5.İyonik Şiddet ve Santifüjleme Süresinin Etkisi .....	14
2.8.CPE Metodunun Uygulama Alanları .....	15
2.9.CPE Metodunun Avantajları .....	16
2.10.CPE Metodunun Dezavantajları.....	17
2.11.Eser Element Türlemesi .....	18
2.11.1.Türleme Çalışmaları ve Önemi .....	18
2.12. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS).....	19
2.12.1. Giriş.....	19
2.12.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temeli .....	19
2.12.3. Işın Kaynakları .....	20
2.12.4. Atomlaştırıcılar .....	23
2.12.5. Monokromatörler .....	24
2.12.6. Dedektörler.....	24
2.13. Girişimler .....	24
2.13.1. Fiziksel Girişimler.....	25
2.13.2. Kimyasal Girişimler .....	25
2.13.3. İyonlaşma Girişimleri .....	27
2.13.4. Spektral Girişimler .....	28
2.14. Zemin Düzeltme.....	28
2.14.1. Çift Çizgi Yöntemi.....	29
2.14.2. Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi.....	29

2.14.3. Smith-Hieftje Yöntemi .....	29
2.14.4. Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemleri .....	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	31
3.1. Enstrümantasyon .....	32
3. 2. Reaktifler .....	32
3. 3. Önerilen Yöntem .....	33
3.4. Gerçek Örneklerin Analizi .....	34
4. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	35
4.1. pH'nın Etkisi .....	35
4.2. Tampon Hacminin Etkisi .....	36
4.3. CCA Hacminin Etkisi .....	36
4.4. CPC Hacminin Etkisi .....	37
4.5. Triton X-114 Hacminin Etkisi .....	38
4.6. İyonik Şiddetinin Etkisi .....	39
4.7. Denge Sıcaklığının Etkisi .....	42
4.8. Analitik Sinyale İnkübasyon Süresinin Etkisi .....	43
4.9. Analitik Sinyale Santrifüjleme Süresinin ve Hızının Etkisi .....	43
4.10. Fe(II) ve Fe(III)'ün Birbiri Yanında Tayini ve Türlenmesi .....	45
4.11. Analitik Performans Özellikleri .....	46
4.12. Potansiyel Girişimler .....	47
4.13 Demir(II) ve Demir(III)'ün UV Spektrumları .....	48
4.14. Yapay Karışım Örneklerinde Fe(II) ve Fe(III)'ün Gerikazanımı .....	52
4.15. Çevresel Su Örnekleri ve Sertifikalı Standart Materyallerin Analizine Uygulamaları .....	54
4.16. Sonuçlar .....	58
5. KAYNAKLAR .....	61
6. ÖZGEÇMİŞ .....	67

## KISALTMALAR DİZİNİ

CPE	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
FAAS	Alevli atomik adsorpsiyon spektrometresi
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi
ICP-MS	İndüklenmiş kapiler plazma-kütle spektrometresi
CPT	Bulutlanma noktası sıcaklığı
SPE	Katı-faz ekstraksiyonu
SPME	Katı-faz mikro ekstraksiyonu
SFE	Süper kritik sıvı ekstraksiyonu
CMC	Kritik misel derişimi
MME	Misel ortamlı ekstraksiyon
UV	Ultraviyole
ET-AAS	Elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi
SDS	Sodyum dodosil sülfat
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
FIA-MME	Akış enjeksiyon analizi ile misel ortamlı ekstraksiyon
DDTP	O,O-Dietilditiyofosforik asit amonyum tuzu
5-Br-PADAP	2-(5-bromo-2-piridilazo-5-dietilaminofenol)
ACDA	2-Amino-siklopentadien-1-ditiyokarboksilik asit
Br-PF	Dibromofenilflore.
GS	Gözlenebilme Sınırı
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
CCA	Kalkon karboksilik asit
APDC	Amonyum prolidin ditiyokarbomat
PONPE	Polioksi etillenmiş nonil fenil eter
FA	Fulik asit
GC	Gaz kromatografisi
LC	Sıvı kromatografisi
TAN	1-(2-Thiazoyilazo)-2-naftol
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür

PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PAN	1-(2-azopiridil)-2-naftol
PCDD	Poliklorlu dibenzodioxinler
CE	Kapiler elektroforez
LLE	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
CF	Değiştirme faktörü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Misel Oluşumu.....	5
Şekil 2.2. Farklı şekillerdeki misellerin görünümü.....	6
Şekil 2.3. Bulutlanma noktası görünümü.....	8
Şekil 2.4. Metal Zenginleştirilmesi İçin CPE'nun Şematik Gösterimi .....	9
Şekil 2.5. pH değerinin Triton X-114 yüzey aktif maddesi üzerine etkisi.....	12
Şekil 2.6. Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri .....	20
Şekil 2.7. Oyuk katot lambasının yapısı .....	21
Şekil 2.8. Elektrotsuz boşalım lambası .....	22
Şekil 4.1. Analitik sinyale pH etkisi.....	35
Şekil 4.2. Analitik sinyale tampon hacminin etkisi.....	36
Şekil 4.3. Analitik sinyale şelatlandırıcı ligantın, CCA hacminin etkisi.....	37
Şekil 4.4. Analitik sinyale yardımcı katyonik yüzey aktif madde ligantın, CPC hacminin etkisi.....	38
Şekil 4.5. Analitik sinyale noniyonik yüzey aktif maddenin, %5(v/v)'lık Triton X- 114 hacminin etkisi.....	39
Şekil 4.6. Analitik sinyale sulu ortamın %20 (w/v)'lik NaCl'nin etkisi.....	40
Şekil 4.7. Analitik sinyale sulu ortamın %20 (w/v)'lik KCl'nin etkisi.....	40
Şekil 4.8. Analitik sinyale sulu ortamın %20 (w/v)'lik NaF'nin etkisi .....	41
Şekil 4.9. Analitik sinyale sulu ortamın %1.0 (w/v)'lik Tiyoüre'nin etkisi.....	41
Şekil 4.10. Analitik sinyale denge sıcaklığının etkisi .....	42
Şekil 4.11. Analitik sinyale inkübasyon zamanının etkisi .....	43
Şekil 4.12. Analitik sinyale santrifüjleme süresinin etkisi .....	44
Şekil 4.13. Analitik sinyale santrifüjleme hızının etkisi .....	44



Şekil 4.14(a). Optimum reaktif koşullarında analitik sinyale eş molar derişimde üç farklı indirgen türün etkisi .....	45
Şekil 4.14(b). Optimum reaktif koşullarında ve 40°C’de analitik sinyale indirgeme süresinin etkisi .....	46
Şekil 4.14(c). Optimum reaktif koşullarında ve 40°C’de analitik sinyale indirgen ajan olarak sülfıt hacminin etkisi .....	46
Şekil 4.15(a) Artan Fe(II) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları.....	49
Şekil.4.15(b) Sabit Fe(III) derişimine karşılık artan Fe(II) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları.....	50
Şekil 4.16(a) Artan Fe(III) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları .....	51
Şekil 4.16(b) Sabit Fe(II) derişimine karşılık artan Fe(III) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları .....	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Karakteristik Özellikleri	7
Çizelge 2.2. Metal Tayini İçin Seçilmiş Bazı CPE Uygulamaları. ....	16
Çizelge 4.1. Geliştirilen CPE-FAAS yönteminin analitik özellikleri.....	47
Çizelge 4.2. 20 µg L <sup>-1</sup> Fe(II)'nin mevcut yöntemle belirlenmesine girişimci iyonların etkisi .....	48
Çizelge 4.3. Yapay karışım örneklerinde Fe(II) ve Fe(III)'ün türlenmesi için gerikazanım çalışması .....	53
Çizelge 4.4. Bazı çevresel su örneklerinde inorganik demirin türlenmesi.....	55
Çizelge 4.5. Sertifikalı su örneklerinde demir analiz sonuçları (5 tekrarlı ölçüm için).....	56
Çizelge 4.6. Son On Yılda Demirin Belirlenmesi ile İlgili Bazı Çalışmalar .....	57

## ŞEMA DİZİNİ

Şema 4.1. Fe(II)'nin CPE/FAAS ile belirlenmesi için şelatlandırıcı ligant olarak kullanılan kalkonkarboksilik asitin yapısı .....	37
---	----

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Demirin Önemi

Demir, yerkabuğunda en çok bulunan metaldir. Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin de tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmekle birlikte, demir nikel alaşımı olma ihtimali daha yüksektir. Dünyanın merkezindeki bu kadar yüksek miktardaki yoğun demir kütesinin dünyanın manyetik alanına etki ettiği düşünülmektedir. Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elementel halde bulunur. Metalik demir elde etmek için, cevherdeki safsızlıkların kimyasal indirgeme yoluyla uzaklaştırılması gerekir. Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılanıdır ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturur.

Demir uzayda en çok bulunan elementlerden birisi olup yerkabuğunda %5,06 oranında bulunur. Genel olarak yerkabuğunda bulunan demir cevherleri hematit, limonit, götit, siderit ve pirittir. Demir metalik halde tabiata pek az rastlanır. Daha çok oksijenli ve kükürtlü bileşikler halinde bulunur. Demir içeren mineraller; oksitler, karbonatlar, silikatlar ve sülfürler halinde bulunur. Düşük fiyatı ve yüksek dayanıklılık özellikleri demiri, otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar.

Demir kolayca birbirine dönüşen iki yükseltgenme basamağına sahiptir. Yüksek derişimlerde demir ön yükseltgeme aktivitesi nedeniyle potansiyel olarak insanlar için toksiktir. Akuatik sistemlerde demirin yükseltgenme basamağının belirlenmesi, kimyasal formlarının demirin biyobulunabilirliği üzerindeki ve toksikolojik özelliklerinden dolayı çevresel ve biyolojik çalışmalar için çok önemlidir.

### 1.1.2. Demirin Bileşikleri

Demir(II) bileşikler, mat yeşil renkte  $Fe^{2+}$  iyonu içerir. Demirin(III) bileşiklerde ise, rengi sarıdan turuncuya ve kahverengiye doğru değişen  $Fe^{3+}$  iyonu bulunur. Oksijen ile demir üç farklı bileşik meydana getirirler: Demir(II) oksit ( $FeO$ ), demir(III) oksit ( $Fe_2O_3$ ) ve her iki demir iyonunu da içeren  $Fe_3O_4$ . Yeşilimsiden siyaha doğru değişen çeşitli renklerde bulunan demir(II) oksit tozu, cam yapımında pigment olarak kullanılır.

Demir(III) oksit, sarıdan, kırmızıya doğru değişen renklerdeki pigmentler grubunun esas maddesidir. İnce öğütölmüş kırmızı toz halinde, kıymetli metallerin ve elmasların parlatılmasında ve kozmetik yapımında kullanılır.

Demir(II) sülfatın amonyum sülfatla meydana getirdiği  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$  bileşimindeki “mohr tuzu”, mürekkep yapımında, deri ve yünleri siyaha boyamada, tarlalardaki parazitlerin öldürölmesinde kullanılır. Demir(III) klorür ( $FeCl_3$ ) endüstride organik boya sentezinde, deri ve basma boyacılığında kullanılır. Bazı demir bileşiklerinden tedavi maksadıyla da faydalanılır. Demir(II) glikonat  $Fe(C_6H_{11}O_7) \cdot 2H_2O$  ve demir(III) pirofosfat  $Fe_4(P_2O_7) \cdot xH_2O$ , kansızlığın tedavisinde sık kullanılan bileşikler arasındadır.

### **1.1.3. Vücuttaki Görevleri ve Önemi**

Demir, bakır ve kalsiyum gibi bazı minerallerin emilimi ve kandan oksijeni taşıyan kırmızı kan hücrelerinin ve çeşitli enzimlerin üretimi için gereklidir. Sadece veya kombinasyon halinde Fe(III)'ün varlığının birçok maddenin özellikleri ve farklı biyolojik sistemlerin doğası üzerinde yararlı veya zararlı etkilere sahip olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Hemoglobin, miyoglobin, hem-enzimleri ve enzim aktivitetlerine katılan birçok kofaktörün temel yapısını oluşturur. Farklı maddelerdeki eser miktarlardaki Fe(III) hayati olabilir ve bozulmayı teşvik ederek arttırabilir.  $O_2$  transferi ve elektron transfer mekanizmalarından sorumlu proteinler, oksidazlar, redüktazlar ve dehidrazlar gibi metallo-enzimlerin aktif merkezi olarak görev yaparlar [1]. Fe(II) açık okyanuslarda fitoplanktonların büyümesi ve gelişmesi için sınırlı bir besin maddesi olmasına karşın Fe(III) diğer metallerin mobilitesi ve toksisitesini kontrol ederken, biyolojik sıvılarda Fe(III) iyonlarının derişimi genellikle duyarlı enstrümental teknikler gerektirecek biçimde eser düzeyde bulunur [2]. Bir kompleks matriks analiz edilecek olduğunda sık sık bir zenginleştirme adımı gereklidir.

#### **1.1.4. Demir Eksikliği**

Demir eksikliğine anemisi (kansızlık) denir. Demir hayati açıdan önemli bir elementtir. Kanda oksijen taşıyıcısı olan hemoglobin yapısında demir bulunur. Dolayısıyla demir iyonlarının insan ve hayvan organizmasında, solunum olaylarında çok önemli bir görevi vardır. Bunların dışında demir, kasların miyoglobininde, sitokrom, peroksidaz ve katalaz enzim sistemlerinde yer almasından dolayı da hayati bir mineraldir.

#### **1.1.5. Toksikite**

Demirin aşırısı insanlar için zehirleyicidir. Çünkü aşırı miktarda alınan iki değerli demir vücuttaki peroksitlerle tepkimeye girerek serbest radikalleri oluşturur. İnsan vücudu demirin emilimini çok sıkı kontrol eden bir mekanizmaya sahipse de vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir yetisi yoktur. Dolayısıyla, alınan aşırı miktardaki demir, sindirim sisteminin tüm bölgelerindeki hücelere zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine girebilir. Kan dolaşımına giren demir, kalp, karaciğer ve diğer organların hücelerine de zarar vermeye başlar ve bu da, uzun süreli organ hasarlarına neden olabilir [3].

#### **1.2. Tayin Yöntemleri**

İnorganik demir türlerinin tayini için pek çok enstrümental yöntem kullanılır. Bu yöntemlerin başlıcaları, spektrofotometri, spektrofotometrik yöntemler, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi, hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi, elektroanalitik yöntemler, kromotografik yöntemler ve X-ışınları floresans spektrometrisi olarak sayılabilir.

## **2. KULLANILAN YÖNTEM VE ÖZELLİKLERİ**

### **2.1. Misel Destekli Ayırma ve Bulutlanma Noktası Özütlemesi**

Kompleks matrikslerdeki düşük miktarda bulunan eser analitlerin belirlenmesi, analitik kimyacılar için sıklıkla problem oluşturmuştur. Bu problemin çözümü, ortamda girişim yapan türlerin giderilmesi, kontrol altına alınması ya da düşürülmesi ile ilgilenilen analitin ayrılması için özütleme tekniklerinin kullanılmasını gerektirmiştir. Ayrıca özütleme teknikleri analitin ön deriştirilmesini ve çok düşük düzeylerde de belirlenmesini sağlar. Çöktürme, birlikte çöktürme ve çözme bu amaçla uygulanan ilk yöntemlerdendir [4].

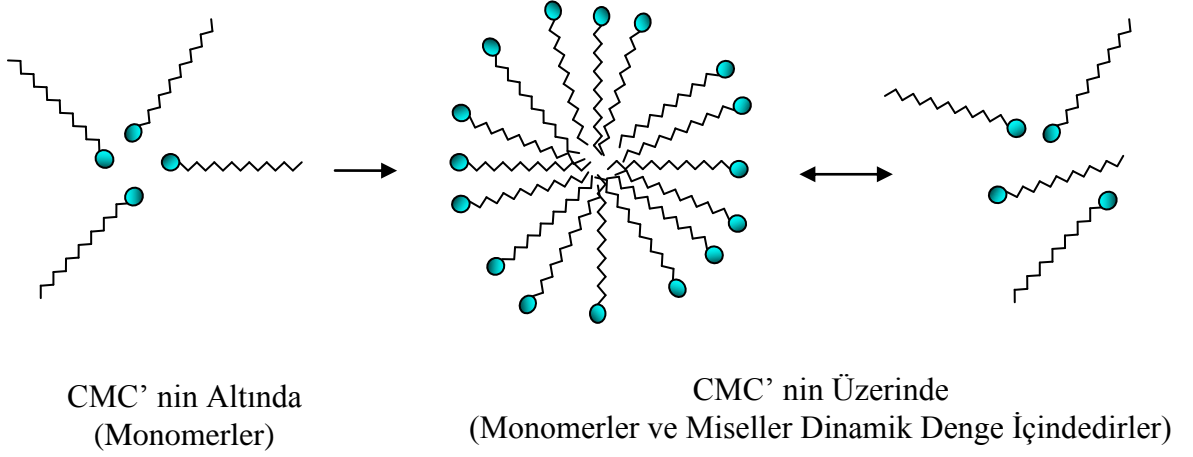
Hedef analitin orijinal matriksten farklı çözücülerle (genellikle organik) özütlemesi uygulanan en popüler özütlemedir. Genellikle sıvı özütlemesi olarak adlandırılan bu yöntemde hedef analitin organik çözücüde (ya da seçilen başka bir çözücüde) bulunma eğilimi daha fazladır. Böylece analit seçici olarak ayrılabilir ve istenilen uygun bir matrikste deriştirilmiş olur. Organik çözücünün kullanılmasından kaynaklanan problemlerin üstesinden gelmek için katı faz özütlemesi (SPE), polimerik membranlara ön deriştirme ve süper kritik sıvı özütlemesi (SFE) gibi ileri yöntemler geliştirmeye devam edilmektedir. Son zamanlarda uygulanabilir özütleme tekniklerinin çokluğu, verilen analit için en uygun olanı seçme şansını sağlamaktadır. Bu bağlamda 1976'da Watanabe ve çalışma arkadaşları, organik çözücülere alternatif olarak umut verici yeni bir ayırma ve özütleme tekniği olan CPE'yi geliştirmişlerdir. CPE ilk başta hidrofobik kompleksler halinde metallerin zenginleştirilmesi için kullanılmasına rağmen, hızla proteinlerin saflaştırılmasında ilk izolasyon basamağında kullanılmaya başlanmıştır [5,6].

### **2.2. MME Teorisi ve Temelleri**

#### **2.2.1. Misel Nedir?**

Miseller, kritik misel derişimine (CMC) ulaşıldığında, yüzey aktif maddelerin kendiliğinden bir araya gelmesiyle oluşan kolloidal boyutlu moleküllu yapılarıdır. Bir yüzey aktif maddenin CMC'i, molekül yapısı, sıcaklık, iyonik şiddet gibi birkaç faktöre bağlıdır. CMC'nin altında yüzey aktif madde monomer haldedir[7]. CMC ulaşıldığında misel oluşumu gerçekleşir (Şekil 2.1). Miseller durağan yapıda değildirler, çözünmüş yüzey aktif madde monomerleri ile dinamik denge

içindedirler. Termodinamik olarak kararlı olan miseller kolayca yeniden oluşabilirler, fakat suyla seyreltme sonucu CMC'nın altına düşülmesiyle bozunurlar.



### Şekil 2.1. Misel Oluşumu

Farklı polariteye ve büyüklüğe sahip olan miseller kimyasal türleri çözme yeteneğine sahiptir. Çözünenin ve yüzey aktif maddenin yapısına bağlı olarak çözünme işlemi farklı şekillerde olabilir:

- (1) Misel yüzeyinde,
- (2) Hidrofilik baş gruplar arasında,
- (3) Polioksietilen grupları arasında (iyonik olmayan yüzey aktif maddeler için),
- (4) Baş gruplar ve merkezdeki boşluk arasında kalan yüzeyde,
- (5) Hidrofobik boşlukta.

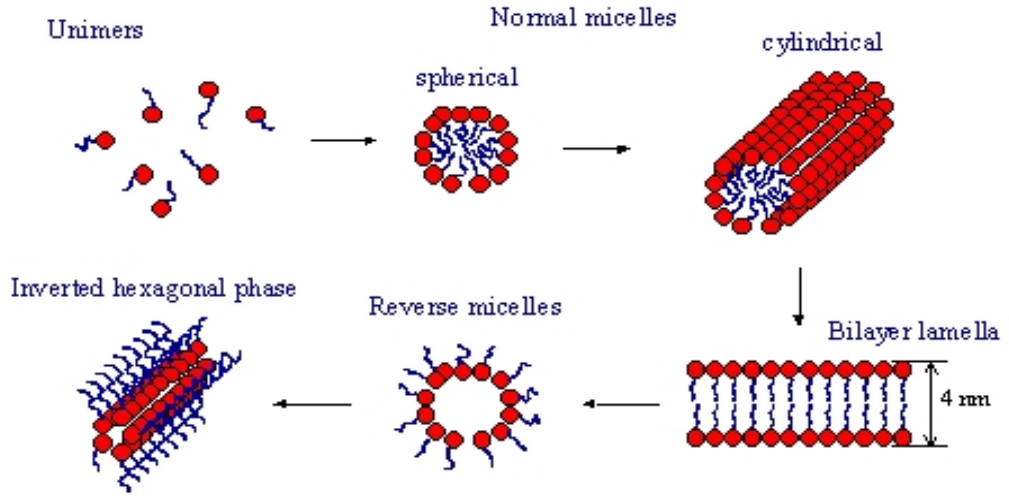
Yüklü kimyasal türler (1), (2) ve (3)'de tutulurlar. Ampifilik türler (4)' e ekstrakte olurken, hidrofobik türler (5)'deki boşlukta alı konurlar.

Misel yapılarının en çok kullanıldığı alanlardan olan temizlik sektöründe kullanılan sabunlar misellerden oluşmuştur [8]. Kimyasal olarak sabunlar; yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzlarıdır. Negatif yüklü karboksilat grubu hidrofilik, uzun hidrokarbon zincirli grubu ise hidrofobik bir yapıya sahiptir. Bu iki yönlü özelliklerinden dolayı yüzey aktif maddeler temizleyici ve deterjan formülasyonlarında, yüzey gerilimi modifikasyonu, emülsiyon, köpük ve bulut noktası oluşumu amacıyla kullanılırlar [9]. Su içerisinde sabun bulutsu bir haldedir



bunun nedeni misellerdir. 100-200 arasında sabun molekülü polar (karboksilat su seven) başları ile birlikte yüzey üzerine tutunarak toplanır ve bu yapı hidrofobik uçlar aracılığı ile çevrelenir. Polar uç özelliğine sahip olan uzun zincirli karboksilatlar sulu çözeltiler içerisinde bir araya gelerek küresel yapılar oluştururlar [10].

Yüzey aktif maddeye ve çözelti doğasına bağlı olarak miseller (daireden elipse kadar) çok çeşitli şekillerde olabilirler.



**Şekil 2.2.** Farklı şekillerdeki misellerin görünümü

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

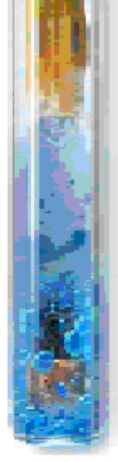
**Çizelge 2.1.** Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Karakteristik Özellikleri

Sınıflandırma	Özellik	Örnek
Anyonik	Hidrofilik grup negatif yüklüdür. Örneğin karboksil (RCOO <sup>-</sup> ), sülfonat (RSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) veya sülfat (ROSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> Sodyumdodesilsülfat (SDS)
Katyonik	Hidrofilik grup pozitif yüklüdür. Örneğin kватerner amonyum halojenürler (R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup> Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)
İyonik olmayan (noniyonik)	Hidrofilik grup yüksüzdür fakat yüksek polaritesiyle suda çözünürlüğü sağlar. Örneğin polioksietilen (-OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> O-) ya da polioller gruplar.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>23</sub> OH Polioksietilen (23)dodekanol (Brij 35) Triton X-100 veya Triton X-114
Amfoterik	Hem anyonik hem katyonik grup vardır, pH' a göre anyonik, katyonik veya nötral olur.	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> 4(Dodesildimetilamonyum)butirat (DAB)

### 2.2.2. MME Nasıl Çalışır?

Şekil ve boyutuna bağlı olmaksızın yüzey aktif maddeler hidrokarbon kuyruklarını merkeze yönlendirerek kutupsuz bir merkez (çekirdek) oluştururlar. Sulu ortamda bulunan hidrofobik ve kovalent bileşikler bu kutupsuz merkeze geçme eğilimindedirler. Bu yöntem geleneksel sıvı-sıvı özütlemesine (LLE) benzer, tek farkı organik fazın sulu ortam içerisinde oluşturulmasıdır. Sıcaklık ve basınç gibi çözelti şartları uygun bir şekilde ayarlandığında sulu misel çözeltide faz ayrımı oluşur. Diğer bir ifade ile yüzey aktif maddeler molekülleri sudan göç ederek ayrılırlar (Şekil 2.3). Üstteki sulu çözelti cmc'ye yakın yüze aktif madde derişimini tutarken, bulanık yüzey aktif maddelerce-zengin faz ilk çözeltinin hidrofobik kısmını tutar. Bu kabulün gerçek mekanizması tam olarak henüz açıklanamamasına rağmen, birçok çalışma bu tarz faz ayrılmalarının entropi (misellerin su içerisinde

karışabilmesi yönündedir) ile entalpinin (faz ayrılması yönündedir) yarışması sonucunda olduğunu göstermektedir, o halde bulutlanma ve faz ayrılması olayı tersinirdir [11,12].



**Şekil 2.3.** Bulutlanma noktası görünümü

### 2.2.3. Misel Ortam Özütleme Metodu

Eser element analizi için misel ortam özütleme işlemi hem element tayinini gerçekleştirmekte hem de zenginleştirme işlemlerini sağlamaktadır [12]. Kolay, hızlı, düşük maliyetli ve seçicilik gösteren çevreden kirlilikleri ayırma ve zenginleştirme işleminde başarılı olan bir yöntem bulmak çevre kimyası üzerine araştırma yapan kimyacıların en temel amaçları arasında gösterilebilir. Yapılan birçok çalışma çeşitli kirlilikleri ayırma ve zenginleştirme konusunda yüzey aktif madde içeren sistemlerin çeşitli şartlara bağlı olmak koşuluyla başarılı olduğunu göstermiştir [13].

Misel ortam özütleme işleminin sahip olduğu avantajlar;

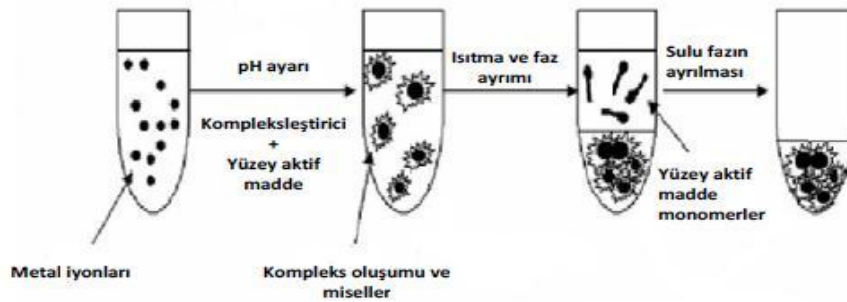
1. Verimi yüksek ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir.
2. Zenginleştirme faktörü yüksek olan ayırma işlemleri yapılmaktadır ve çeşitli uygulamalar için çok çeşitli alternatif şartlar hazırlanarak istenilen başarıya ulaşmayı mümkün kılınmaktadır.
3. Yüzey aktif madde kullanımı çevreye karşı sorun oluşturmamaktadır.
4. Ticari bulunabilirliği geniş ve maliyeti ucuzdur.

5. Biyolojik ve çevresel numunelere rahatlıkla uygulanabilir oluğu kullanım alanını genişletmektedir [14].

Misel ortam özütleme tekniği, bulutlanma noktası özütleme metodunu da içerir. Bu teknik analitik kimyada ayırma ve zenginleştirme kavramları içinde geniş kullanım alanları dolayısıyla her geçen gün daha fazla ilgi odağı olmaktadır [14]. Özütleme işleminde sistem başarısı miseller ile ayırımı yapılacak yapıların bağ etkileşimlerine, çözünürlüklerine, pH değerlerine, tuz derişimine bağlı olarak değişir.

#### 2.2.4 Misel Ortamlı Özütleme Metodunun Uygulaması ve Kullanım Alanları

Ayrılması istenilen maddeyi içeren çözelti ortamına kompleksleştirici kimyasal ilave edilerek iyon ya da molekül tutulur. Ardından ortama eklenen yüzey aktif madde aracılığı ile su içerisinde hidrofobik bir hücre oluşturulur. Ayırımı yapılacak olan maddeye bağlı olarak oluşturulan özel şartların ardından (pH, sıcaklık, tuz derişimi, ilave kimyasal maddeler vs.) hedef yapı miseller içerisinde hapsedilerek çözeltide bulunan yüzey aktif maddenin yapısına göre bulutlanma noktası değerine kadar çözelti ortamı ısıtılır (bulutlanma noktası terimi ileride açıklanacaktır). Çözelti ortamı bulutlanma değerine ulaşıldığında iki ayrı faz oluşur. Bu faz oluşumunun ardından santrifüj işlemi yapılarak fazlar net biçimde birbirinden ayrılır. Bu sayede hedef yapı ortamdaki ayrılmış, ilk etapta bulunduğu çözelti hacmine göre çok daha küçük bir hacim içerisinde hapsedilmiş olur. Misel ortam özütleme metodu tersinir bir olaydır. Yani çözelti ortamında faz ayırımını yapmadan soğutmak suretiyle ortam tekrar tek fazlı monomer hale döndürülebilir [15]. Metal analizlerinde, çevresel çalışmalarda, biyolojik alanda ve tıp dünyasında misel ortam özütleme metodu uygulamaları sıkça rapor edilmiştir.



Şekil 2.4. Metal Zenginleştirilmesi İçin CPE'nun Şematik Gösterimi

### **2.3 Bulutlanma Noktası Özütleme Metodu**

CPE tekniği ilk olarak H. Watanabe isimli bilim adamı tarafından rapor edilmiştir. 1976 yılında yapılan çalışma ile yeni bir özütleme işlemi ileri sürülmüştür [16]. O zamandan beri bu yöntem metal özütleme alanında kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası özütleme işleminde ayrılması istenen tür ile etkileşen yüzey aktif madde ısıtma ile birlikte küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşır. Bu uygulamada bir çözelti ortamına ilave yüzey aktif madde, ortamdan ayrılması düşünülen madde ile hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak misel yapı oluşturur. Oluşan misel ilk etapta çözelti ortamında tek fazlı görünüm sergiler. Isıtma işlemiyle birlikte bulutlanma noktasında çözelti iki ayrı faz oluşumu sergiler. Bu noktayı Şekil 2.3 net olarak temsil etmektedir. Faz ayrımı işleminin gerçekleştiği sıcaklık yüzey aktif madde derişiminin etkisindedir.

Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerindeki değerlerde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; yüzey aktif maddece zengin faz olarak isimlendirilen ortamda bulunan yüzey aktif maddenin miktarca fazla olduğu yoğun faz ve sulu faz olarak isimlendirilen yüzey aktif madde derişiminin çok daha düşük olduğu fazdır. Bu sistem geri dönüşümlü olarak elde edilebilir yani bulutlanma noktasına kadar ısıtılan çözelti bulutlanma noktasında iki ayrı faz oluşturmasına rağmen aynı sistem faz ayrımı gerçekleştikten sonra soğutulularak tekrar tek fazlı homojen görünümlü sistem elde edilebilir [17].

### **2.4. Kritik Misel Derişimi (CMC)**

Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığı vakit çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçer. Bu noktadaki yüzey aktif madde derişimi kritik misel derişimi olarak (CMC) isimlendirilir. Yapılan çalışmalarda yüksek verim elde edebilmek amacı ile kullanılması gereken yüzey aktif madde derişimi belirli bir değer üzerinde olmalıdır. Kritik misel derişimi olarak isimlendirilen bu değer çözelti ortamında yüzey aktif maddenin misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum derişim değerini temsil eder. Bu değer birçok parametreye bağlı olarak değişim gösterir (pH, sıcaklık, tuz-iyon türü vs). Çözelti ortamında kompleks oluşumu ve oluşan kompleksin misel ortam içine hapsedilmesi verim üzerinde en önemli rolü oynar. Çeşitli çalışmalarda farklı noniyonik yüzey aktif maddelerin yapı, isimlendirme ve

CMC değerleri ayrıntılı olarak gösterilmektedir [13]. Burada dikkat edilmesi gereken husus CMC değerinin ortamda çeşitli katkı maddeleri ve safsızlık olması durumunda değişebileceği gerçeğidir.

## **2.5. Deriştirme Faktörü (CF)**

Deriştirme faktörü (CF) misel ortam özütleme metodunda zenginleştirme faktörü değerini temsil eder [14]. Süreç sonucu verim hesabının yanında zenginleştirme işlemindeki başarının hesabı, derişim faktörü aracılığı ile yapılabilir. Zenginleştirme faktörünün yüksek olması için düşük hacimli yüksek derişimli yüzey aktif madde kullanılmalıdır. Bu anlatılan basit işlem çeşitli kompleksleştirici, organik madde, değişken pH değerleri, derişim rakamlarındaki çeşitlilikler sayesinde belirli amaçlar için kullanılabilir bir sistem haline dönüştürülebilir. Günümüzde bulutlanma noktası özütleme işlemi birçok alanda özel amaçlar için kullanılmaktadır [18].

## **2.6. CPE Metodunun Uygulanışı**

Metod uygulanış açısından birçok basit basamaktan meydana gelir; öncelikle yüzey aktif madde, ayrılmak ya da zenginleştirilmek istenen bileşeni içeren sulu çözelti ortamına ilave edilir. Burada dikkat edilmesi gereken husus ilave edilen yüzey aktif madde miktarının sulu çözelti içerisinde misel yapının oluşumunu sağlayabilecek miktarda olmasıdır. Başka bir ifade ile son yüzey aktif madde derişimi kritik misel derişimi (CMC) değerini aşmak zorundadır. Yüzey aktif madde ve kompleksleştirici ilavesinin ardından gerekli olan tuz derişimi, ortam pH'sı, sıcaklık gibi deneysel şartlar ayarlandıktan sonra son çözelti ortamı ısıtılmaya başlanır. Isıtma işlemi ile birlikte ortama ilave edilen yüzey aktif madde türüne göre bulutlanma noktası sıcaklık değerine ulaşılınca çözelti ortamı iki ayrı faz görünümü kazanır. Bu iki ayrı faz birbirinden santrifüj işlemi yardımıyla net biçimde ayrılarak CPE işlemi tamamlanmış olur. Fazlardan birisi akışkanlığı yüksek olan yüzey aktif madde fakir olan sulu faz, diğeri ise viskozitesi yüksek olan ve ayrımı yapılan türü içeren yüzey aktif maddece zengin fazdır. Ancak her zaman yüzey aktif maddeler ısıtılarak bulutlanma noktasına ulaşılmaz; örneğin noniyonik yüzey aktif madde çözeltilerinde ortam ısıtılmak sureti ile bulutlanma noktasına ulaşılırken amfoterik

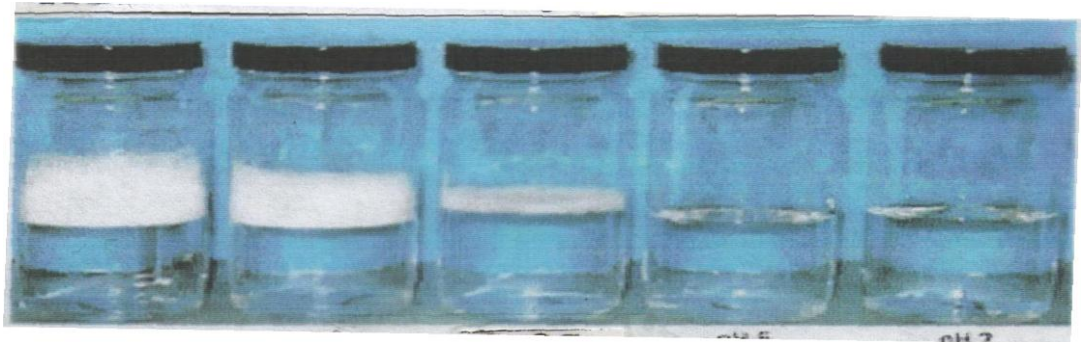
yüzey aktif maddelerde faz ayırımı noktasına çözelti ortamını soğutmak sureti ile ulaşılmaktadır.

CPE işleminde misel ile özütlenecek yapı arasında verimi arttırabilmek oluşacak bağlara bağlıdır. İkisi arasında oluşan bağ kuvvetli olduğu takdirde sulu ortamdaki yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde alınan madde miktarı artar ve bu durum verimi artırır. Ayrıca özütleme verimi ortam sıcaklığına, kompleksleştirici türüne, ilave edilen tuz miktarına ve türüne, ortam pH değerine, ortama ilave edilen değişik bileşenlere (organik veya inorganik) bağlı olarak değişim gösterir. Ayırma işleminin daha kısa sürede olması için santrifüj işlemi uygulanmalıdır [19].

## 2.7. CPE Metodu'na Etki Eden Faktörler

### 2.7.1. pH'ın Etkisi

Organik ve inorganik moleküllerin misel ortam içerisinde çekilerek istenilen verime ulaşılmasında ortam pH'sı büyük önem taşır. Ortam pH değeri asidik bölgeye kaydıkça ortamdaki "+" yüklü iyon miktarı artmakta ve bu durum yüzey aktif maddenin hidrofilik (su seven) baş kısmının çözelti ortamı içerisinde aktivitesini engelleyici etki göstermektedir. Ancak bu etki yüzey aktif madde çeşidine göre değişim gösterir. Şekil 2.6 pH değerinin Triton X-114 isimli yüzey aktif maddesi üzerine etkisini net olarak göstermektedir.



pH=10.5

pH=9.0

pH=6.5

pH=4.5

pH=3.0

**Şekil 2.6.** pH değerinin Triton x-114 yüzey aktif maddesi üzerine etkisi

Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkileşim gösterebilmeleri için ortam pH'sının ayarlanması gerekir [20]. Bu konuda yapılmış bir çalışmada Er(III) elementi Er(III) -2- (3,5-dikloro-2-piridilazo) -5-dimetilamino fenol yapısında pH=4

değerinde yüksek özütlenme verimi verirken bu değer altında verimin çok kötü olduğu gösterilmektedir [20]. Yapılan deneysel çalışmalarda pH etkisine değinilmiştir.

### **2.7.2. Kompleksleştirici Reaktifin Etkisi**

H. Watanabe'nin öncü çalışmasının ardından kompleksleştirici seçimi üzerinde dikkatle durulmuştur. Ligant yapıları hidrofobik olmalı, hızlı ve kararlı şekilde kompleks yapılar oluşturmalıdır. Kinetik parametreleri araştırılarak ligant seçimi hakkında daha net kararlar verilebilir [20]. Etkili bir ayırma işlemi için çeşitli alanlarda çok değişik kompleksleştiriciler kullanılmıştır. Uygulamalarda genellikle karbamatlar, piridazoller, kinolinler ve naftol türevleri kullanılmıştır. Bu molekül yapıları kendilerine çok geniş uygulama alanları bulmuş ve genellikle tercih edilen bileşikler olmuşlardır. Bulutlanma noktası özütlenme metodunda ayrılmak istenilen madde türüne bağlı olarak en uygun kompleksleştiricinin seçilmesi gerekmektedir. Bilindiği gibi her kompleksleştiricinin kendine has karakteristik özelliği bulunmaktadır. Kompleksleştiricilerin hedef maddeye etkisi; ortam pH değerine, madde türüne, ortam sıcaklığına, kendisi ile ayrımı yapılacak olan maddenin derişim oranına bağlı olarak değişebilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı CPE metodundan yüksek verim elde edilebilmesi için titiz bir çalışma sonucu deneyde kullanılacak kompleksleştirici seçilmelidir.

### **2.7.3. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi**

Yüzey aktif madde derişimi bulutlanma noktası özütlenme metodunu etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Yapılacak ayırma işlemleri için en verimli yüzey aktif madde derişim değeri dar bir aralıkta gözlemlenir. Eğer yüzey aktif madde derişim değeri olması gerekenin altında olursa misel oluşumu yeterince gerçekleşmez ve elde edilecek verim değeri düşer. Şayet yüzey aktif madde derişimi fazla tutulursa bu sefer yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi artacağı için zenginleştirme faktöründe azalma olur. Bulutlanma noktası özütlenme metodunda ortamda bulunan ayrılması düşünülen maddenin ortamdaki ayrılma verimini arttırmak amacıyla yüzey aktif madde derişimini düşürerek zenginleştirme faktörünü arttırma amacı güdülebilir [21]. Ancak artan zenginleştirme faktörü; işlemin uygulanabilirliğini,



tekrarlanabilirliğini ve verimliliğini ters orantılı olarak etkilemekte, zenginleştirme faktörü artışına bağlı olarak tekrarlanabilirlik değeri azalmaktadır.

#### **2.7.4. İnkübasyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi**

CPE yöntemlerinde uygulama sıcaklığı ve süresi özellikle inert inorganik türlerle çalışıldığında önemlidir. Krom ve civa gibi inert metallerle ya da metal kompleksleri ile çalışıldığında verimli özütleme sonuçları elde edebilmek için yüksek sıcaklıklara (>80°C) ve uzun inkübasyon süreleri uygulamaya ihtiyaç vardır. Genel olarak sıcaklık zenginleştirme verimini artırmada ek bir rol oynar, yüksek sıcaklık uygulanması miselin dehidrasyonuna neden olur, faz-hacim oranını artırır ve sinyali yaklaşık üç kat artırır.

İnkübasyon süresi ile ilgili önemli bir nokta şöyledir; metallerin şelatlayıcı reaktiflerle tepkimesi ve misel içerisine taşınmaları kinetik kontrollüdür. Tepkime süresi nicel bir özütlemeyi sağlamak için gerekli eşik miktardan daha uzun tutulması gerekir. Bir çok çalışmada 10 dakikalık tepkime süresinin optimum olduğu bulunmuştur. Bu süre organik türlerin misel ortama özütlenmesi için rapor edilen optimum süre ile uyumludur.

#### **2.7.5. İyonik Şiddet ve Santifüjleme süresi Etkisi**

CPE'nin performansı üzerine ihmal edilebilir etkisinin olduğu gösterilmiş olsa da, iyonik şiddet ve santrifüjleme süresi de çalışmalarda incelenmektedir. İki şiddetin de artması geleneksel özütleme yöntemlerinde de olduğu gibi analitik performansta kötüleşmeye neden olmaksızın yüksek geri kazanımla fazların ayrılmasını hızlandırır. Bu yönden bakıldığında çevresel su ve biyolojik sıvılar gibi zor matrisler için bu faktör optimize edilebilir.

Genel olarak, santrifüjleme misel oluşumuna hemen hemen hiç etki etmez, fakat geleneksel özütleme yöntemlerinde de olduğu gibi fazların ayrılmasını hızlandırır. Birçok MME yöntemi için 5–10 dakikalık santrifüjleme süresi yeterlidir.

## 2.8. CPE Metodunun Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası özütleme metodu organik materyallerin ayrılması, çevresel çalışmalar, biyolojik çalışmalar, vitamin, hormon, enzim, protein, metal ayırımında, çeşitli zenginleştirme işlemlerinde ve birçok inorganik türün ayrılması işleminde başarı ile uygulanmaktadır [22]. Biyokimyasal alanda da bulutlanma noktası özütleme metodu geniş çaplı olarak kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası özütleme metodu birçok metal iyonunu su içerisinde çözünmeyen ya da çok az miktarda çözünen şelatlarla çevirerek küçük hacimlerde zenginleştirip ayırma amaçlı olarak çok geniş alanda kullanılmıştır. Bu konuda birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Bulutlanma noktası özütleme metodunun metal analizleri için uygulanışı basit bir işlemdir. Birkaç mL yüzey aktif madde yüzlerce mL'lik sulu çözelti içerisine ilave edilir. Ardından kompleksleştirici, tuz ve özel bir amaç güdülüyorsa gerekli olan diğer kimyasal maddelerin ilavesi yapılır ve son karışım ısıtılır [23]. Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığı vakit çözelti bulanıklaşır ve içerisinde faz ayırımı gerçekleşmeye başlar. Santrifüj işleminin ardından net olarak fazlar ayrılmış olur. Santrifüj işlemi ardından bazı çalışmalarda tüp içerisindeki çözelti ortamı buz banyosu içerisine konulmuş ve bu durumun verimi arttırdığı gözlenmiştir [24]. Sürekli yüksek verim elde etmek amacıyla deneysel optimizasyon çalışmaları yapmak gerekir.

Bulutlanma noktası özütleme metod verimi büyük oranda ayırımı yapılacak tür ile kullanılan yüzey aktif maddenin etkileşim kuvvetine bağlıdır. Bu etkileşim ise yüzey aktif madde türüne, kullanılan kompleksleştiriciye, ortam pH değerine, ilave edilen kimyasal maddelere ve tuz derişimi ile ortam sıcaklığına kadar birçok parametreye bağlıdır. Bu nedenlerden dolayı ayırma işlemi için geniş çaplı optimizasyon çalışması yapılması gereklidir [25]. Metal ayırımı amaçlı yapılan birçok çalışma mevcuttur. Çizelge 2.2'de bazı iyon türlerinin bulutlanma noktası özütleme metodu ile analizlerinde kullanılan yüzey aktif maddeler, kompleksleştirici türleri ve ölçüm tekniği verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Metal Tayini İçin Seçilmiş Bazı CPE Uygulamaları

Metal	Kompleksleştirici Reaktif	Yüzey Aktif Madde	Çözücü	GS	Tayin Tekniği	Kaynak
Ag	DDTP <sup>a</sup>	Triton X-114	Metanol	460 µg /L	FAAS	[11]
Co	5-Br-PADAP <sup>b</sup>	Triton X-100 ve SDS	Etanollü 0.1 mol/L HCl	1.1 µg /L	FAAS	[15]
Fe	APDC <sup>c</sup>	Triton X-100 ve Triton X-45	Metanollü HNO <sub>3</sub>	20 µg /L	FAAS	[17]
Ni Co	1-Nitroso-2-naftol	PONOE 7.5	Metanol	1.22 µg /L 1.09 µg /L	FAAS	[19]
Cd Pb	DDTP <sup>a</sup>	Triton X-114	Metanollü 0.1 mol/L HNO <sub>3</sub>	6 µg /kg 40 µg /kg	ETAAS	[22]
Cr	Br-PF <sup>d</sup>	Triton X-100	Metanollü 0.1 mol/L HNO <sub>3</sub>	0.01 µg /L	ETAAS	[12]
Hg	5-Br-PADAP <sup>b</sup>	PONOE 5	Etanollü HNO <sub>3</sub>	4 ng /L	FI-CV- ICP-OES	[27]
Ni Co	ACDA <sup>c</sup>	Triton X-114	DMF	10 µg /L 7.5 µg /L	UV	[10]
Al Zn	8-Hidroksikinolin	Triton X-114	Etanol	0.79 µg /L 1.2 µg /L	Spektroflor imetri	[7]

## 2.9. CPE Metodunun Avantajları

- Bulutlanma noktası özütlenme metodu uygulandığı çalışmalarda yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır.
- Klasik sıvı-sıvı özütlenme metodunda yüksek miktarda hacimlerde çalışılırken bulutlanma noktası özütlenme metodunda birkaç mL yüzey aktif madde ilavesi ile çalışılmaktadır.
- Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve özütlenme işleminin maliyetinin düşüklüğü bu yöntemi cazip kılan bir başka faktördür.
- Atık etanol veya aseton varlığında kolaylıkla parçalanabilen noniyonik yüzey aktif madde kullanımını özütlenme sonucu zenginleştirilmesi yapılacak yapıyı tek başına elde etmedeki kolaylığı göstermektedir.
- İşlemin uygulanışı basittir.

- Bulutlanma noktası özütleme metodu ile elde edilen fazlarda tespit yapabilmek için birçok spektroskopik metodun kullanılabilmesi.
- Organik yapıların ayrılması ve tayini için klasik sıvı-sıvı özütleme metoduna bir alternatif olması.
- Küçük örneklerle düşük derişimlerde doğrudan analize izin vermesi.
- Yöntem uygulanırken harcanan zamanın az oluşu.
- İşlemin uygulanışı esnasında sistem için yapılan en büyük harcamanın ısıtma anında gerçekleşen enerji sarfiyatı oluşu.
- Bulutlanma noktası özütleme metodu aynı zamanda katı örneklerde bulunan organik yapıların özütlenmesini de sağlar. Bu uygulamada ilk olarak katı örnek sulu noniyonik yüzey aktif madde içeren çözelti ile muamele edilir. Isıtma ile birlikte organik yapının, katı yüzeyinden desorbsiyonu ve misel ortamı içinde çözünmesi sağlanır. Daha sonra çözelti, katının ayrılması için süzülür. Bunun ardından klasik bulutlanma noktası özütleme metodu basamakları uygulanır [26].

## **2.10. CPE Metodunun Dezavantajları**

- Yapılacak olan çalışmada en uygun şartlar geniş kapsamlı olarak araştırılmadan bir işlem uygulamasına gidilecek olursa verim olarak istenilen başarı sağlanamayabilir. Çünkü daha önce belirttiğimiz gibi bu metod birçok parametreye bağlı olarak gerçekleşen çok hassas bir metoddur.
- İşlem bünyesinde yapılacak muhtemel santrifüj işlemi esnasında en iyi şartlar çerçevesinde ulaşılan sıcaklık değerinde düşme olmakta ve bu durum özütleme verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle ayrılacak yapı için uygun yüzey aktif madde seçimi esnasında bulutlanma noktası değeri göz önünde bulundurulmalı ve muhtemel verim kayıplarını engelleme adına düşük bulutlanma noktası değerine sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır [27]. Polioksi etilen zincir uzunluğundan dolayı daha kısa zincirli yapılar seçilmelidir veya uygun karışımlar kullanılarak bulutlanma noktası değeri oda sıcaklığı seviyesine çekilerek santrifüj sonrası olası verim kayıplarının önüne geçilebilir [28].

- Yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılması en iyi şartlar için gerekli olursa bu gibi durumlarda kompleksleştirici maddeler için dayanıklılık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda değişik kompleksleştiriciler için geniş tabanlı araştırma yapmak gerekebilir.
- Bulutlanma noktası özütleme metodunda faz ayırımının ardından viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile ya da mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır [29].

## 2.11. Eser Element Türleme

Türleme, bir elementin farklı yükseltgenme basamaklarında bulunan türlerin birbiri yanında tayin edilmesidir. Örnek olarak suda bulunan demir türlerinin Fe(II), Fe(III) ve toplam demir olarak ayrı ayrı izlenmesi verilebilir.

### 2.11.1. Türleme Çalışmaları ve Önemi

Elementler doğada pek çok farklı yükseltgenme basamağında bulunurlar. Bu farklılık elementin doğasını ve farklı tepkimelere girme eğilimini oldukça değiştirmektedir. Örneğin, demir metali sularda +2 ve +3 türleri halinde bulunur. Fe(II) yüksek derişimlerde peroksitlerle tepkimeye girerek serbest radikalleri oluştururlar ve bu türler insan sağlığı için zararlıdır. Fe(III) bileşikleri ise minerallerin emilimi ve kanda oksijen taşınmasını sağlayan kırmızı kan hücrelerinin üretimini sağlayan maddelerin yapısında bulunur.

Spektroskopik tayin yöntemlerinin pek çoğu bu türleri ayrı ayrı değil toplam şeklinde ölçer. Bu da, türlerin bireysel etkilerini izlemeyi zorlaştırır. Bu nedenle, bir elementin farklı türleri aşağıdaki nedenlerden dolayı önemlidir.

- Metal iyonlarının toksiklikleri, biyolojik önemleri ve sucul ekosistemlerdeki hareketlilikleri metalin değerliğine bağlıdır.
- Farklı değerlikteki metalik türlerin kimyasal aktiviteleri farklıdır.
- Sucul ekosistemlerde metalin bulunma şeklini değerliliği belirler.
- Su kalitesinin izlenmesinde etkili metotlar önerebilmek için türleme çalışmaları önemlidir.

Eser metal iyonları sulu çözeltilerde çoğunlukla serbest halde ve suda çözülmüş organik ya da inorganik bazı maddelerle kompleksleri halinde bulunurlar. Çoğu metal için serbest hal en toksik haldir. Genel olarak serbest haldeki metallerin organik ligantlarla kompleksleştğinde toksiditelerinin azaldığı bilinir.

## **2.12. Atomik Absorpsiyon spektrometresi (FAAS)**

### **2.12.1 Giriş**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) eser düzeydeki 70 kadar metal ve yarı metalin nicel tayini için kullanılan, elektromanyetik ısının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir yöntemdir. Atomik türlerin spektroskopik tayini, analit atomlarının (veya bazen Fe, Mg, Al gibi element iyonlarının) bulunduğu gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemleri için ilk basamak atomlaştırmadır; bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde buharlaştırılır ve parçalanır. Metodun duyarlılık, kesinlik ve doğruluk gibi nitelikleri, büyük ölçüde atomlaştırma basamağının verimliliği ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Bu yüzden atomlaştırma atomik spektroskopide en önemli aşamadır [30]. Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS jeolojik, biyolojik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

### **2.12.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinin Temeli**

Hat spektrumlarında her hat “monokromatik” ışın olarak düşünülebilir. Işığın dalga karakteri dolayısıyla spektrumdaki her hat kendi dalga boyu cinsinden karakterize edilir. Işın absorpsiyonu veya emisyonu, atomdaki elektronun iki enerji seviyesi arasındaki bir geçişin sonucudur. En düşük enerji seviyesi, her atomda mevcut olan temel haldir. Daha yüksek enerjili seviyeler uyarılmış hale denir. Bir atom, ışığı sadece uyarılmış halde iken yayar. Atom daha düşük enerjili hale (ya da temel hale) dönerken ısı veya ışın şeklinde enerji açığa çıkar. Oda sıcaklığında atomların çoğu temel haldedir. Atomlar ancak uygun dalga boylu ışınla uyarıldıkları

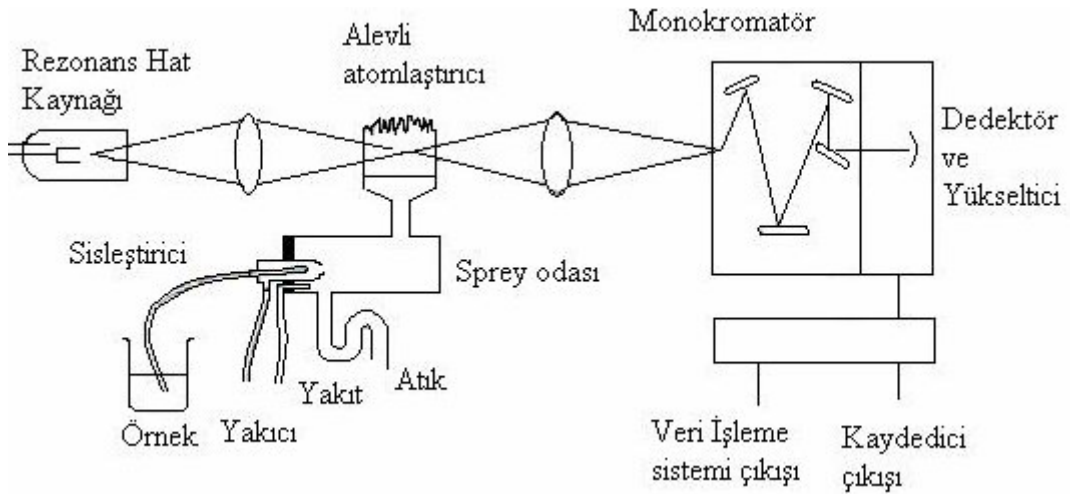
zaman absorpsiyon spektrumu elde edilebilir [31]. Atomik ve moleküler absorpsiyonda, bir absorpsiyon ortamından geçen ışığın şiddeti ile absorpsiyon ortamının kalınlığı  $d$  ve absorplayan türün derişimi,  $c$ , arasındaki ilişki Lambert-Beer yasasıyla ifade edilir.

$$A = \log I_0/I = kcd$$

$I_0$ : Gelen ışığın şiddeti,  $I$ : Absorpsiyon ortamından çıkan ışın şiddeti,

$A$ : Absorbans,  $k$ : Orantı katsayısı (absorpsiyon katsayısı veya absorptivite)

Eşitlikten de görüleceği gibi absorbans,  $A$ , ışığın geçtiği tabakanın kalınlığı ve absorplayan maddenin derişimi ile orantılıdır. Absorpsiyon katsayısı,  $k$ , absorplayan maddenin türüne ve dalga boyuna bağlı bir sabittir. Bu temele dayalı çalışan atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bu bileşenler analit elementinin spektrumunu yayan bir ışın kaynağı, örneğin atomlarına ayırıldığı bir atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve elektronik devrelerdir.

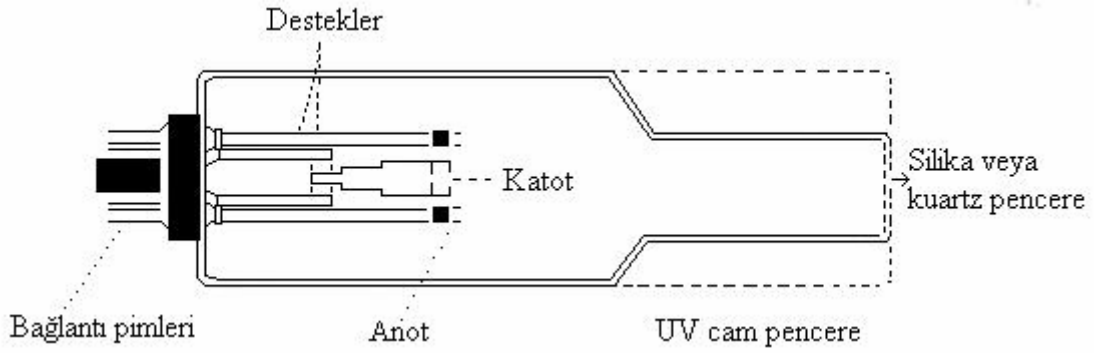


**Şekil 2.6.** Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri

### 2.12.3. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır [32]. AAS’de kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EDL),

sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları, yüksek ışımalı lambalar olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında oyuk katot ve elektrotsuz boşalım lambaları AAS’de daha yaygın kullanılmaktadır. Bir oyuk katot lambası, inert bir gazla (argon veya neon) doldurulmuş 3-4 cm eninde 8-10 cm boyunda silindirik bir cam tüp, bir anot ve bir katottan oluşur (Şekil 2.7). Lambanın katodu analitten veya analit içeren bir alaşımdan ya da analit ile kaplanmış metalden yapılır. Katodun çapı 3-5 mm’dir. Anot kalınca bir tel olup genellikle tungsten, nikel, tantan veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür alan ışınlarını geçirmesi için kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur. Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığı zaman lambadaki dolgu gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları, katoda doğru oldukça büyük bir hızla çekilirler ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden koparırlar. Bu atomlardan bazıları uyarılmış seviyede olup temel hale geçerken katot elementinin karakteristik ışınmasını yaparlar [33].

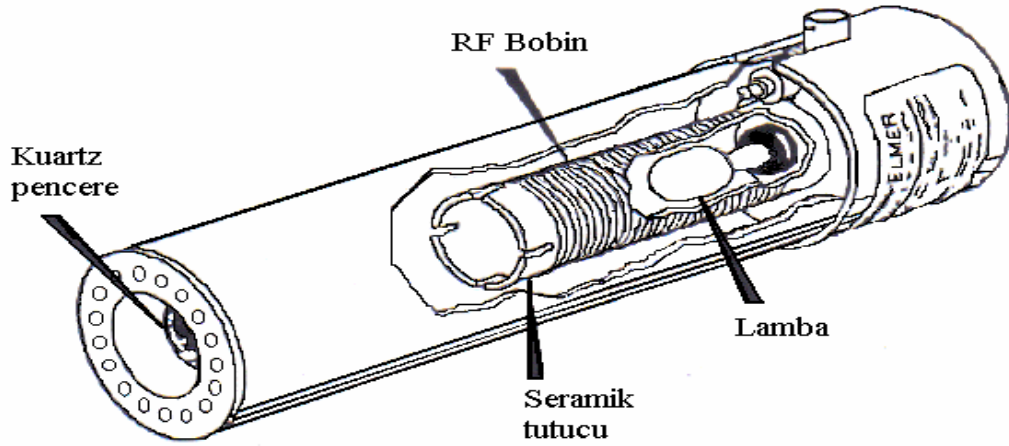


**Şekil 2.7.** Oyuk katot lambasının yapısı

Oyuk katot lambalarında gereğinden yüksek akım kullanılmamalıdır. Yüksek akım gaz halinde çok fazla metal oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorbe ederek öz-absorpsiyona yol açarak ışın şiddetini düşürürler. Diğer yandan elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), hem atomik absorpsiyon hem de floresans spektrometresinde ışık kaynağı olarak çok kullanılır. Çok dar bir hat genişliği ve çok yüksek ışık şiddetine sahiptirler. Bilinen oyuk katot lambaları ile karşılaştırıldığında elektrotsuz boşalım lambalarının en



büyük avantajı ışığın şiddetinin artırılmasıdır. Ayrıca ucuz bir şekilde üretilmektedirler. 3-8 cm uzunluğunda ve yaklaşık 0.5-1.0 cm çapında, birkaç mg analiz elementini içeren (saf metal ya da metal bileşiği) kapalı bir kuartz tüpten oluşmaktadırlar. Birkaç yüz pascal basınçlı argonla doldurulmuştur. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün (örneğin 2400 MHz) sarımları arasına yerleştirilir ve birkaç watt'dan 200 watt'a kadar bir güç uygulanır. EDL'ler vakum UV bölgede tayin edilen elementler için uygun ışık kaynakları bulunmaması nedeniyle özellikle bu bölgede büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca yine vakum UV bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışımaya şiddeti oldukça önemlidir. EDL'ler As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Kolay buharlaşan elementler için kullanılan oyuk katot lambaları daha az kararlıdır ve ömürleri kısadır, buna eşdeğer olan elektrotsuz boşalım lambaları daha uzun ömürlü ve daha kararlıdır [33]. Şekil 2.8'de elektrotsuz boşalım lambasının şekli verilmiştir.



**Şekil 2.8.** Elektrotsuz boşalım lambası

Günümüzde çok elementli analize uygun atomik absorpsiyon spektrometreleri geliştirilmekte ve piyasaya çıkarılmaktadır. Bu aletlerde yeterli ışımaya yapan sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır. Son yıllarda CCD (yük eşleşmiş dedektör) dedektör kullanılan sürekli ışık kaynaklı AAS cihazları üzerine birçok çalışmalar mevcuttur [34]

#### 2.12.4 Atomlaştırıcılar

Işık kaynağından yayılan analit işınları bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen işığın bir kısmı termal ayrışmadan dolayı oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle bu absorpsiyon ortamının en önemli işlevi, örnekteki iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturma'dır. Bir analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine ve örnekteki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır [35]. Atomik absorpsiyon spektrometrisinde analiz edilecek elementin gaz halindeki atomlarını oluşturmak için kullanılan atomlaştırıcıların birkaçı kısaca aşağıda incelenmiştir. En eski ve halen en yaygın kullanılan atomlaştırıcı olan alevli atomlaştırıcılar ilk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından kullanılmıştır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan ve en iyi bilinen alev hava/asetilen alevidir. Çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıktaki geçirgendir. 230 nm'ye kadar öz absorpsiyonu yoktur. Ayrıca emisyonu çok dşuktur. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, bor, silisyum gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından refraktr elementlerdir. Bu refraktr elementler için azot protoksit (N<sub>2</sub>O)/asetilen alevi kullanılır. AAS'de yanıcı ve yakıcı gaz alete iki kanaldan girer. Yanıcı ve yakıcı gazların akış hızları rotametre ile lmlenmektedir. Yakıcı gazın basıncı ise 2-3 atm civarındadır. Analizi yapılacak ozelti, sisteme giren yanıcı ve yakıcı gazların oluşturdukları basınç farkından yararlanarak plastik bir boru ile emdirilir ve sisleştiriciye gelir. Burada birkaç mikron çapında zerreciklere ayrılır ve karışım odasında gazlarla karışarak alev başına ulaşır. Yerçekiminin etkisiyle iri tanecikler sisleştiriciden dışarı atılır. Aleve ozeltinin % 10-15'i ulaşır. Aleve ulaşan ozelti ilk önce zcsn kaybeder, erir, buharlaşır ve analizi yapılacak elementin atomik buharı oluşur. Alev basında 0.1-1.0 cm yükseklikten sonra sıcaklık hızla düşmektedir. Alevin sıcaklığı ve atom buharının kalma süresi, yanıcı ve yakıcı gaz cinslerine ve akış hızlarına bağımlıdır.

AAS'de kullanılan diğer yaygın atomlaştırıcı elektrotermal atomlaştırıcılarıdır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, daha iyi bir duyarlılık ve gözlenebilme sınırı elde etme

gereksinimini karşılamak, daha küçük miktarda örneklerin kullanımını sağlamak ve alev tekniğinin sınırlamalarını gidermek için geliştirilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcılar, spektrofotometrik ölçüm için gaz halinde serbest metal atomları oluşturmak için elektrikle ısıtılan aygıtlardır. Grafit çubuklar, metal şeritler, metal bobinler ve grafit tüpler gibi çok farklı tarzlarda elektrotermal atomlaştırıcılar (ETA) geliştirilmiştir. En çok kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı, su soğutmalı elektrotlar arasına yerleştirilmiş dirençle ısıtılan yaklaşık 25 mm uzunluğunda 5 mm iç çapa sahip grafit tüptür. Ticari cihazlarda bu tip atomlaştırıcılar en çok kullanılan atomlaştırıcılardır ve grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır [35].

#### **2.12.5 Monokromatörler**

Monokromatörler, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzeneğdir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir. AAS’de iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hattının genişliği ile absorpsiyon hattının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez [36].

#### **2.12.6 Dedektörler**

Işığı elektrik sinyaline dönüştürmek için kullanılırlar. AAS’de ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır [37]. Dedektörlerde fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar “dinot” denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek üstel olarak artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

#### **2.13. Girişimler**

Element ya da bileşiklerin başka bir elementin sinyalini bozmasına girişim (interferens) denir. AAS’deki girişimler atomlaştırıcıya, örneğe, analite bağlı olarak değişiklikler gösterir. Örnek verilmesindeki değişiklikler, zemin sinyalleri ve hafıza (memory) etkisi fiziksel girişim etkilerini arttırabilir. Tayin elementinin matriks

bileşeni, tüp malzemesi veya inert gazla tepkimeye girmesi kimyasal girişimlere sebep olur.

### **2.13.1 Fiziksel Girişimler**

Alev ölçüm şartlarını değiştiren fiziksel olaylar ile çözeltinin fiziksel özelliklerini değiştiren faktörlerin tümü fiziksel girişimler olarak tanımlanır. Fiziksel girişimler; çözeltinin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans madde de farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Bu özellikler GFAAS'de mikropipetin tekrarlanabilirliğini bir dereceye kadar etkileyebilir ama esas etkileri, örnek çözeltisinin enjeksiyondan sonra küvet içinde yayılmasında ortaya çıkar ve bu etki pik alanı ölçümleri kullanılarak azaltılabilir [37].

Zemin absorpsiyonu ve saçılma etkileri GFAAS'de en ciddi girişim kaynaklarıdır. Bunlara ek olarak grafit küvetten kaynaklanan sürekli emisyon (özellikle görünür dalga boyu bölgesinde) zemin çizgisini (baseline) değiştirebilir ve fotoçoğaltıcının sinyalini etkiler. Emisyon gürültüsü hem kesinliği hem de tayin sınırını daha kötü yapar. Eğer atomlaştırıcı uygun dalga boyunda örneksiz olarak çalıştırılırsa bu etki tayin edilebilmektedir. Hafıza (memory) etkileri, tamamlanmamış atomlaşma veya bunu takip eden yetersiz tüp temizliğinden dolayı oluşur. Bu etki daha sonraki analizlerde tayin elementinin sinyalindeki büyümeyle sonuçlanabilmektedir. Yüksek atomlaşma sıcaklığının uygulanması ve ardından temizleme basamağında maksimum sıcaklık uygulanması ile bu etki giderilebilir [38].

### **2.13.2 Kimyasal Girişimler**

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır [39]. GFAAS'de kimyasal girişimler başlıca atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan, analitin uçucu bileşikler oluşturarak kısmen veya tamamen grafit tüpten uzaklaşması; normal atomlaşma sıcaklığında veya daha önce analit ve atomlaşmadan kalan (veya kısmen atomlaşmış) matriks bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturarak atomlaşmayı geciktirmesi veya önlemesinden kaynaklanır. Analit termal piroliz (atomlaşma öncesi programlar) sırasında iki

sebeple ortadan kaybolabilir. Birincisi, örnekteki analitin kullanılan piroliz sıcaklığında buharlaşan bir bileşik halinde bulunabilmesidir. İkincisi ise, analitin matriks bileşen veya çözücüyle uçucu bir hale dönüşebilmesidir.

Termal piroliz/atomlaşma eğrilerinden termal piroliz sıcaklığının yüksek olup olmadığı hemen görülebilir ve verilen bir matriks için en iyi piroliz ve atomlaşma sıcaklıkları da görülür. Genellikle metal halojenürler, oksitlerinden çok daha uçucudur. Bu yüzden, anorganik örnekler için örnek hazırlanmasında oksiasitler, halojen asitlere tercih edilir. Metal halojenürler, termal piroliz sırasında veya atomlaşma basamağının başlarında kaybolabilir ve atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan tüpten dışarı atılır. Uçucu bileşiklerin oluşumundan kaynaklanan girişimler, matriks modifikasyonu ile matriksin analitten daha uçucu hale getirilmesi veya analitin daha kararlı bileşiğine dönüştürülmesi ile giderilebilir. Eğer grafit tüpte atomlaşma sıcaklığında kolay parçalanmayan termal kararlı bileşikler varsa, analitin absorbanı azalır.

GFAAS'lerde, birçok oksitler atomlaşma sıcaklığında indirgenir. Ancak, bazı elementler gaz atomlarının oluşması için gerekli olandan daha düşük sıcaklıkta karbürleri oluşturabilir. Karbür oluşumu atomlaşma hızını yavaşlatarak veya atomlaşmayı tamamen önleyerek sinyali azaltır. Kararlı karbürler oluşturan elementler baryum, vanadyum, tungsten, molibden ve tantaldir. Bu metaller tayin edildiğinde fırın programında temizleme basamağı mutlaka kullanılmalıdır. Karbür oluşum miktarı ve kolaylığı grafit tüp yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bu elementlerin tekrarlanabilir sonuçlarını elde etmek için tayinleri daima aynı şartlarda yapılmalıdır. Pirolitik grafit tüpler kullanılarak aynı koşulların devamı sağlanabilir. Tantal (veya tantal kaplı) ve tungsten tüpler kullanılarak karbür oluşumundan kaçınılabilir. Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Eğer bu yöntemler herhangi bir nedenden dolayı uygulanamazsa kimyasal girişimler şu şekilde yok edilebilir:

- Standart çözeltilere engelleyici iyonlardan eklenir veya örnek ve standart matriksi birbirine benzetilir,
- Girişim yapan anyon, örnek çözeltiliye aşırı miktarda eklenen başka bir katyona bağlanır,

- Tayin edilecek element kompleks oluşumu ile korunur.

Matriksden gelen girişimlerin önlenmesi için matriks düzenleyiciler kullanılmaktadır. Matriks düzenleyicilerin kullanımı arsenik tayininde 1975 yılında Ediger tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde buharlaşma ve gaz fazı girişimlerini yok etmek veya azaltmak amaçlanmaktadır. Bunun için örneğe, bir reaktifin (genellikle anorganik bir tuzun) aşırısı eklenir. Bu reaktif;

1. Örnekteki matriks bileşenlerinin uçuculuğunu arttırarak, bunların ön-atomlaşma basamağı esnasında uzaklaşmasını, analitin buharlaşmadan kalmasını sağlar.
2. Bu tür reaktiflere en genel örnek amonyum nitrattır. Yüksek oranda klorür içeren örneklere eklenir ve klorürü, uçucu amonyum klorür bileşiğine dönüştürerek ortamdaki uzaklaşmasını sağlar.
3. Analiti ısısal olarak kararlı hale getirerek, daha yüksek ön-atomlaşma sıcaklıklarının kullanımına izin verir.
4. Ön-atomlaşma sıcaklığının 1100-1200°C'ye kadar çıkartılmasına olana verir ve matrikslerin uçarak uzaklaşmasını sağlar.
5. Analiti koruyarak daha yüksek sıcaklıklarda atomlaşmaya neden olurlar.

### 2.13.3 İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimleri, atomlaştırıcıda atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbans değerinden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle, atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda oluşur [39]. İyonlaşma girişimleri iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Ancak atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için bu yöntem kesin bir çözüm değildir. İkinci yöntem ise,  $M \rightarrow M^+ + e^-$  dengesini aşırı miktarda elektron oluşturarak sola kaydırmak ve analizi yapılan metalin iyonlaşmasının önemli ölçüde engellenmesidir. Pratikte, örnek ve standart çözeltilere kolaylıkla iyonlaşan bir elementin (genellikle potasyum veya sezyum) aşırısı eklenerek bu durum sağlanır.

#### **2.13.4 Spektral Girişimler**

Spektral girişimler, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması nedeniyle oluşur. Ayrıca analit hattına, monokromatör ayırıcılığından daha yakın hatta sahip elementler varlığında da ortaya çıkar. Bu olay GFAAS'de alevli AAS'ye oranla daha sık oluşur [40]. Grafit fırında, soğuk uçlardaki örnek kalıntılarının tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen karbon tanecikleri ışık saçılmasına sebep olur. Işık saçılması azalan dalga boyuyla hızla artar. Moleküller, radikaller veya atomlaştırıcıda oluşan (veya buharlaşan) moleküler iyonlar geniş bant moleküler absorpsiyon oluşmasına sebep olur.

#### **2.14 Zemin Düzeltme**

Zemin girişimi, spesifik olmayan absorpsiyondan ileri gelmektedir. Spesifik olmayan absorpsiyon, zemin absorpsiyonu ve ışık saçılmasından ileri gelir. Yani analite özgü absorpsiyon değildir. Daha çok elektrotermal atomlaştırıcılarda görülür. Işık saçılması, duman ve sis oluşumundan kaynaklanabildiği gibi tüp duvarlarından ortama gelebilecek küçük parçacıklar tarafından oluşabilir. Ayrıca matriksin atomlaşma basamağından önce tam olarak uzaklaştırılmaması sonucu oluşabilecek refraktör tanecikler de ışık saçılmasına yol açar. Alkali ve toprak alkali metallerin halojen tuzları da geniş bantlı moleküler absorpsiyona neden olur. Benzer geniş bantlı bazı molekül veya radikaller de verebilir. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerinin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler, absorbansta artışa neden olduğu için, tayinlerin doğruluğunu bozar [41]. Bunların toplamı zemin absorbansını oluşturur. Zemin absorpsiyonu, örnekle aynı yapıya sahip standartlar, matriks modifikasyonu veya eğer mümkünse girişimsiz dalga boyu kullanılarak azaltılabilir. Ancak gerçek zemin düzeltme, aletsel zemin düzeltme yöntemleriyle sağlanır. İlke olarak aletsel zemin düzeltme yöntemlerinde analit atomlarının net absorbansını elde etmek için zemin absorbansını (analite ait olmayan ısın absorpsiyonu ile saçılan ışına ait ışın absorpsiyonları) ölçülür ve toplam absorbanstan (analite ait olmayan zemin absorbansını ve analit absorbansları toplamı) çıkarılır [42].

### **2.14.1 Çift Çizgi Yöntemi**

Çift hat yönteminde ilk ölçüm analiz elementinin atomik absorpsiyon tayini için kullanılan dalga boyunda yapılır. Bu ölçüm analit absorpsiyonu ile zemin sinyalinin oluşturduğu türlerin absorpsiyonlarının toplamını oluşturur. İkinci ölçüm analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda absorpsiyon yapan aynı ve başka bir oyuk katot lamba ile yapılır. İkinci ölçüm sadece zemin absorpsiyonu verir.

### **2.14.2 Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi**

Bu teknikte, spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışın yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Döteryum ark ve oyuk katot lambasının yaydığı ışın, bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışın, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışın kaynağının yaydığı ışının analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışın kaynağının yaydığı ışınların sadece zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilir.

### **2.14.3 Smith-Hieftje Yöntemi**

Bu yöntem, yüksek akım uygulayarak katot lambadan yayılan ışığın öz absorpsiyonuna dayanır. Yüksek akım uygulayarak büyük miktarda uyarılmış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlarından gelen emisyonun absorplanmasını sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmış türlerin emisyon bandını belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur. Düzeltilmiş absorpsiyon ölçmek için lamba birkaç milisaniye düşük akımda çalıştırmak için programlanır ve daha sonra yaklaşık 300 µs yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorpsiyon, yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan, zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.



#### 2.14.4 Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemleri

Bir atomik spektrum hattı kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılır. Bu olaya “Zeeman etkisi” denir. İki çeşit Zeeman etki vardır: a) Normal Zeeman etki b) Anormal Zeeman etki Singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde manyetik alan varlığında spektral hatlar üçe veya üçlü gruplara yarılır. Bu normal Zeeman etkisi olarak tanımlanır. Merkez bileşen p, orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyunda ve manyetik alana paraleldir. Diğer iki bileşen + ve - merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyu uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş çizgi) eşittir.

Anormal Zeeman etkisinin mekanizması normal Zeeman etki ile tamamen aynıdır fakat bu etkide üçten fazla bileşen mevcuttur. Bu durumda ve bileşenleri çok sayıda bileşene yarılır. Işın kaynağına yeterince manyetik alan uygulanması bileşenlerini bir elektrotermal atomlaştırıcıda ya da alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharın absorpsiyon profilinin dışına kaydırabilmektedir. Böylece rezonans hattın oluşan bileşenleri hem atomik hem de atomik olmayan türler tarafından absorplanırken, (-) bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile ve (-) bileşenlerini monokromatörden geçirir ve (-) bileşenlerinin absorbanlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Demir hem bitkiler hem de insanlar için hayati olması nedeniyle canlı sisteme katılan en önemli geçiş metalidir. Oksijen transferi ve elektron transferinden sorumlu moleküllerin aktif merkezidir. Demir kolayca birbirine dönüşen iki yükseltgenme basamağına sahiptir. Yüksek derişimlerde demir ön yükseltgenme aktivitesi nedeniyle potansiyel olarak insanlara toksiktir. Akuatik sistemlerde demirin yükseltgenme basamağının belirlenmesi, kimyasal formlarının demirin biyobulunabilirliği üzerindeki etkisi ve diğer eser elementler ve organik substratların fizikokimyasal ve toksikolojik özelliklerinden dolayı çevresel ve biyolojik çalışmalar için çok önemlidir. Fe(II) ve Fe(III)'ün belirlenmesi için ICP-MS, ICP-OES ve kapiler elektroforez gibi pahalı analitik teknikler kullanılmaktadır. FAAS ise metal iyonlarının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Enstrümantasyonun yaygın olarak hemen hemen her laboraturda bulunabilirliği, işlemlerin basitliği, tekniğin hızı, kesinliği ve doğruluğu hala alev atomik absorpsiyon yöntemini cazip bir alternatif teknik kılmaktadır. Bununla birlikte, doğal sulardaki demir türlerinin derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$  düzeyinde) genellikle yaygın analitik yöntemlerin seçme sınırlarından daha düşüktür ve bunların belirlenmesi spektroskopik ve kimyasal olarak diğer majör bileşenlerden girişime uğramaktadır; bu yüzden de belirlenmesi uygun zenginleştirme işleminin seçimini gerektirir.

Mevcut çalışmada, FAAS ile dedeksiyon öncesi eser düzeylerde demir(II) zenginleştirilmesi için bulutlanma noktası özütleme (CPE) yöntemi geliştirilmiştir. CPE yöntemi, Fe(II)'nin kalkon karboksilik asit (CCA) ile kompleksleşmesine dayanmaktadır ve yardımcı bir ligant olarak setil piridinyum klorür (CPC) varlığında noniyonik yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Çözeltinin pH'sı, kompleksleştirici reaktifin tipi ve derişimi, katyonik ve noniyonik yüzey aktif maddenin derişimi, tuz etkisi, denge zamanı ve sıcaklığı gibi bulutlanma noktası özütleme verimini etkileyen analitik parametreler araştırılmış ve optimize edilmiştir: 1.0 mL pH 10.5 borat tamponu, 0.6 mL  $3.0 \times 10^{-3}$  M CCA, 1.0 mL  $3.0 \times 10^{-3}$  M CPC, 0.2 mL %20 (w/v)'lik NaCl, 0.1 mL %5(w/v)'lik Triton X-114. Optimum koşullar altında,  $0.058 \mu\text{g L}^{-1}$ 'lik bir seçme sınırı ve 0.9988'lik bir korelasyon katsayısı ile  $0.2-60 \mu\text{g L}^{-1}$  aralığında bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II)'ün beş

tekrarlı ölçümü için bağıl standart sapma %2.65 idi. 5, 15 ve 35  $\mu\text{g L}^{-1}$  düzeyinde standart eklenmiş örneğin geri kazanımı ise %97.5-99.5 arasında değişmekteydi. Yöntem, musluk suyu, mineral içme suyu ve göl suyundaki demirin nötr ortamda sülfid ile ön indirgenmesi öncesi ve sonrası demir türlerinin belirlenmesine uygulanmıştır. Önerilen yöntemin doğruluğunu teyit etmek amacıyla belli bir miktar Fe içeren sertifikalı referans su örnekleri optimum koşullar altında analiz edilmiştir.

### 3.1. Enstrümantasyon

Tüm belirlemelerde demir oyuk katot lambası, hava-asetilen alev atomlaştırıcı ve döteryum zemin düzeltici ile donatılmış atomik absorpsiyon spektrometresi (Shimadzu AAS-6300) kullanılmıştır. Kullanılan dalgaboyu, lambda akımı ve spektral bant genişliği sırasıyla 248.3 nm, 12 mA ve 0.2 nm'dir. pH ölçümleri cam kalomel elektrotun kullanıldığı bir pH metre (Sartorius Docu-pH meter) ile yürütülmüştür. Ayrıca, absorbans ölçümleri için sabit sıcaklık hücresi ile donatılmış bir spektrofotometre (Shimadzu model UV-1800) kullanılmıştır. Bu spektrofotometre 190-1100 nm dalgaboyu aralığında  $\pm 0.2$  nm lik dalgaboyu doğruluğuna ve 2 nm'lik band genişliğine sahiptir. Bulutlanma noktası özütleme deneyleri için termostatlı su banyosu kullanılmıştır. Faz ayırmayı hızlandırmak için Mistral-2000 marka bir santrifüj kullanılmıştır.

### 3.2. Reaktifler

Aksi belirtilmedikçe, kullanılan tüm kimyasallar analitik reaktif saflıktadır. Tüm deneylerde çift damıtılmış deiyonize su kullanılmıştır.

**Stok (1000 mg L<sup>-1</sup>) Fe(II) Çözeltisi:** 1000 mg L<sup>-1</sup> lik stok Fe(II) çözeltisi 100 mL'lik bir balon jodede 0.102 g FeSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (Merk) katısını çift damıtık suda çözme ve seyreltme ile hazırlanmıştır. Çalışma çözeltileri ise bu stok çözeltden çift damıtılmış suyla ardışık seyreltmelerle hazırlanmıştır.

**Stok (1000 mg L<sup>-1</sup>) Fe(III) Çözeltisi:** 1000 mg L<sup>-1</sup> lik stok Fe(III) çözeltisi 100 mL'lik bir balon jodede 0.4770 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O (Merk) katısını çift damıtık suda çözme ve seyreltme ile hazırlanmıştır. Çalışma çözeltileri ise stok çözeltden çift damıtılmış suyla ardışık seyreltme ile hazırlanmıştır.

**Triton X-114 (%5.0'lik) Çözeltisi:** Noniyonik yüzey aktif madde Triton X-114 daha ileri saflaştırmaksızın kullanılmıştır. Stok çözelti (5.0%(v/v)'lik) derişik çözeltinin 5 mL'sini sıcak damıtık suyun 100 mL'sinde çözme ile hazırlanmıştır. Çözeltide bulanıklık olduğu takdirde ısıtılmıştır.

**CPC çözeltisi ( $3.0 \times 10^{-3}$  M) :** Stok katyonik yüzey aktif madde, CPC çözeltisi (100 mL  $3.0 \times 10^{-3}$  M) uygun miktarda yardımcı ligandı suda çözmek ve suyla 100 mL'ye tamamlamakla hazırlanmıştır.

**CCA çözeltisi (100 mL  $3.0 \times 10^{-3}$  M):** Stok şelatladırıcı ligant, CCA çözeltisi (100 mL  $3.0 \times 10^{-3}$  M) uygun miktarda ligandı suda çözmek ve suyla 100 mL'ye tamamlamakla hazırlanmıştır

**pH=10.5 Borat Tamponu:** 100 mL'lik bir karışım oluşturmak üzere 0.05 M stok sodyum teraborat çözeltisinin uygun hacmini seyreltik NaOH veya HCl çözeltisinin (0.1 M) belli bir hacmiyle karıştırmak ve ortamın pH'sını 10.5 değerine ayarlamak suretiyle hazırlanmıştır.

**% 20 (w/v)'lık NaCl Çözeltisi:** 20 g sodyum klorür (Merck) çözülerek 100 ml'ye tamamlandı. Eser analiz için kullanılan kaplar ve pipetler en az 24 saat süreyle %10(w/v) HNO<sub>3</sub> çözeltisinde tutulmuş ve daha sonra çift damıtık suyla üç defa yıkanmıştır.

### 3.3. Önerilen Yöntem

0.2-60.0 µg L<sup>-1</sup> aralığında Fe(II), CCA (0.6 mL  $3.0 \times 10^{-3}$  M), CPC (1.0 mL  $3.0 \times 10^{-3}$  M), pH 10.5 borat tamponu (1.0 mL), 0.2 mL %20(w/v)'lik NaCl ve Triton X-114 (0.1 mL %5.0 (v/v)'lik) içeren standart çözelti (50 mL) veya örnek çözeltinin bir kısmı karıştırılmış ve 10 dakikalık inkübasyon süresi için 50°C'de dengeye getirmek için termostatlı su banyosunda tutulmuştur. İki faza ayrılma, 10 dakika için 3000 rpm'de santrifüjlemek suretiyle hızlandırılmıştır. Karışım daha sonra 5 dakika süreyle buz banyosunda soğutulmuştur ve tüpler teryüz edilerek fazlar birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan fazın viskozitesini azaltmak için 1mL asetonitril ilave edilmiştir. Demir derişimi doğrudan FAAS ile elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla belirlenmiştir.

### 3.4. Gerçek Örneklerin Analizi

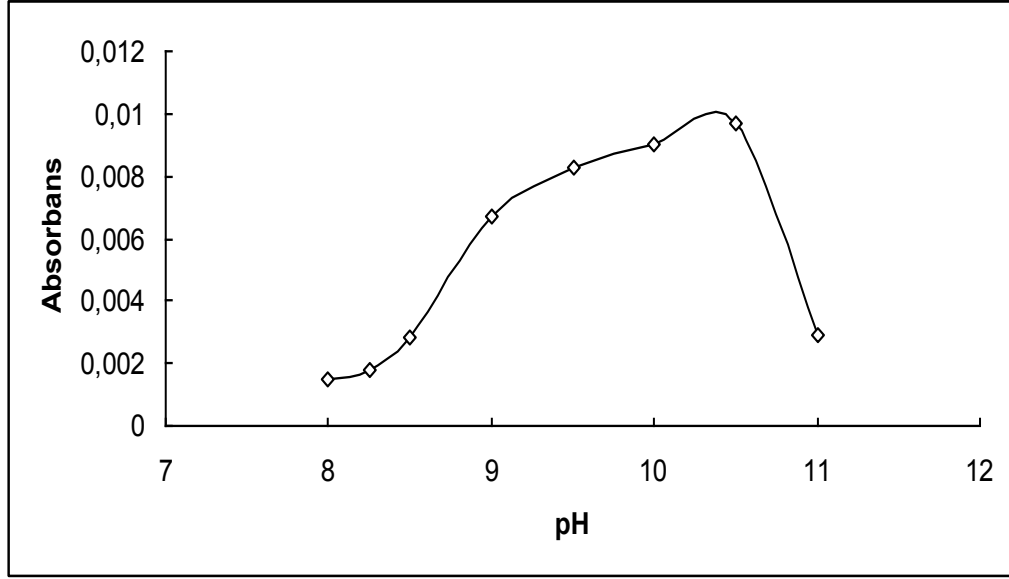
Süzülen içme suyu örneklerinden 10 mL almak suretiyle standart ekleme yöntemiyle analiz edilmiştir. Fe(II) ve Fe(III)'ün birbiri yanında analizi için sülfitle ön indirgeme öncesi ve sonrası kalibrasyon eşitliğini kullanmakla toplam demir analizi yapılmış ve farktan Fe(III) hesaplanmıştır. Benzer biçimde musluk suyunun analizinde matriks etkisini bastırmak amacıyla 15 mL 10 mg L<sup>-1</sup> NaF kullanılmıştır. Aynı ön indirgeme işlemi takip edilmek suretiyle toplam demir analizi yapılmış ve türleme yoluna gidilmiştir. Göl suyunun analizi için de benzer ön indirgeme işlemi öncesi ve sonrası matriks etkisini gidermek amacıyla demirin bilinen standartları eklenmiş ve standart ekleme kalibrasyon grafiği kullanılmak suretiyle analizi yapılmıştır. Örneklerin demir içerikleri ya doğrudan kalibrasyon eşitliği ya da standart ekleme eğrisinden elde edilen değerleri kullanmak suretiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Aynı zamanda geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunu ve geçerliğini test etmek için iki ayrı sertifikalı standart su örneği de analiz edilmiş ve beş tekrarlı analizle bulun değerler sertifikalı değerle uyumlu olduğu bulunmuştur. Örneklerin tekrarlı analiziyle elde edilen yüzde gerikazanımların ve bağıl standart sapmaların nicel olarak oldukça iyi olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1'de ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bulutlanma noktası özütleme iyon yöntemi için pH, ligand, yardımcı ligant ve noniyonik yüzey aktif maddenin derişimi, denge sıcaklığı ve zamanı, ortamın iyonik şiddeti gibi değişkenlerin analitik sinyale etkileri değerlendirilmiş ve optimize edilmiştir.

##### 4.1. pH'nın Etkisi

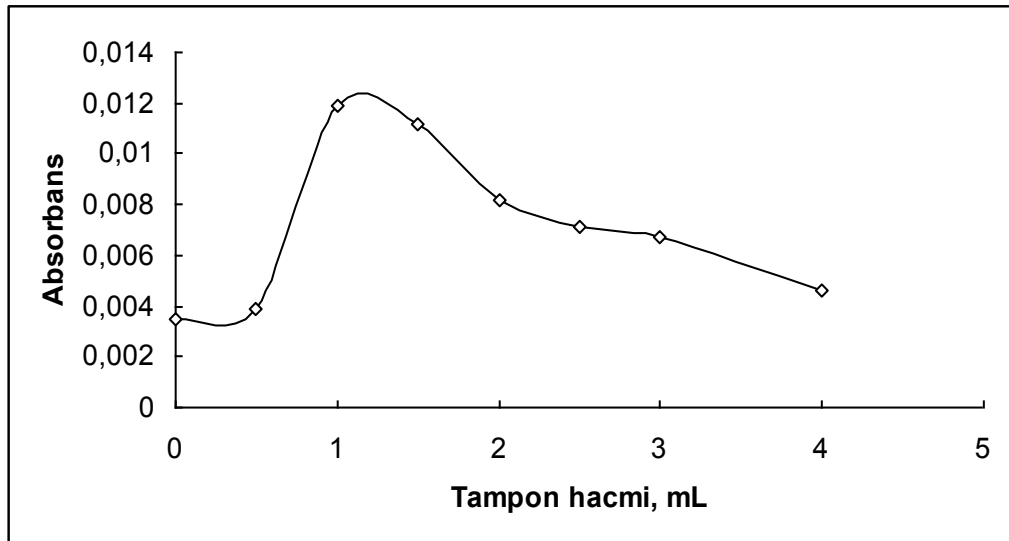
CCA yapısındaki azogrubu azotu ve fenolik oksijen uçları aracılığıyla bazı metal iyonlarıyla koordinasyona girebilir. Fenolik gruplardan birine komşu karboksilat grubu da ligandın metal iyonlarıyla kompleksleşmesini etkileyebilir. Aynı zamanda CCA dört asidik gruba sahiptir. Sülfonik asit grubu sulu çözeltilerde tamamen ayrışır, bununla birlikte diğer grupların ayrışması çözelti pH'sına bağlıdır. Bu grupların varlığı ve ligand molekülündeki bağlanma yerleri için Fe(II) veya Fe(III) iyonları nedeniyle, pH çok önemli bir parametredir [43,44]. Bu bağlamda, pH'nın bulutlanma noktası özütlemesine, dolayısıyla demirin analitik sinyaline etkisi 8-11 aralığında incelenmiştir. Bu amaçla, başlangıçta bu pH aralığında NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl, fosfat ve Na-tetraborat-NaOH ve/veya HCl tampon sistemleri kullanılmıştır. En iyi duyarlık borat tampon sistemi ile elde edilmiştir. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, maksimum Fe(II)-absorbansı yaklaşık pH 10.5'da elde edilmiştir. Bu pH değerinin üzerinde (pH>10.5) absorbansdaki azalma muhtemelen Fe(II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesinden ileri gelmektedir, daha düşük pH değerlerindeki (pH<10.5) sinyaldeki azalma ise, metal iyonları ve H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iyonlarının ligantla yarışmacı tepkimelerine ya da zayıf metal-kompleks oluşumuna bağlanabilir.



**Şekil 4.1.** Analitik sinyale pH etkisi

#### 4.2. Tampon Hacminin Etkisi

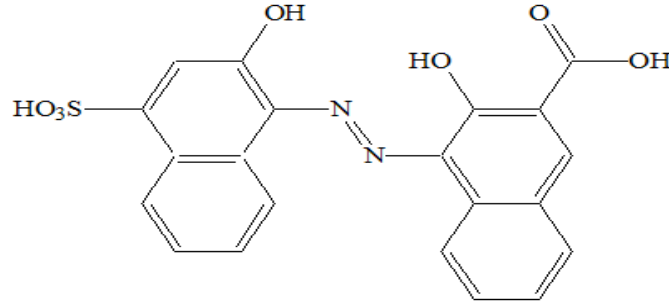
Tampon hacminin analitik sinyale etkisi de 0.0-4.0 mL hacim aralığında çalışılmış ve Şekil.4.2'den görüleceği üzere en iyi duyarlık 1.00 mL borat tampon hacmi varlığında elde edilmiştir. Bu yüzden, daha sonraki uygulamalar için 1 mL'lik tampon hacmi optimum olarak dikkate alınmıştır.



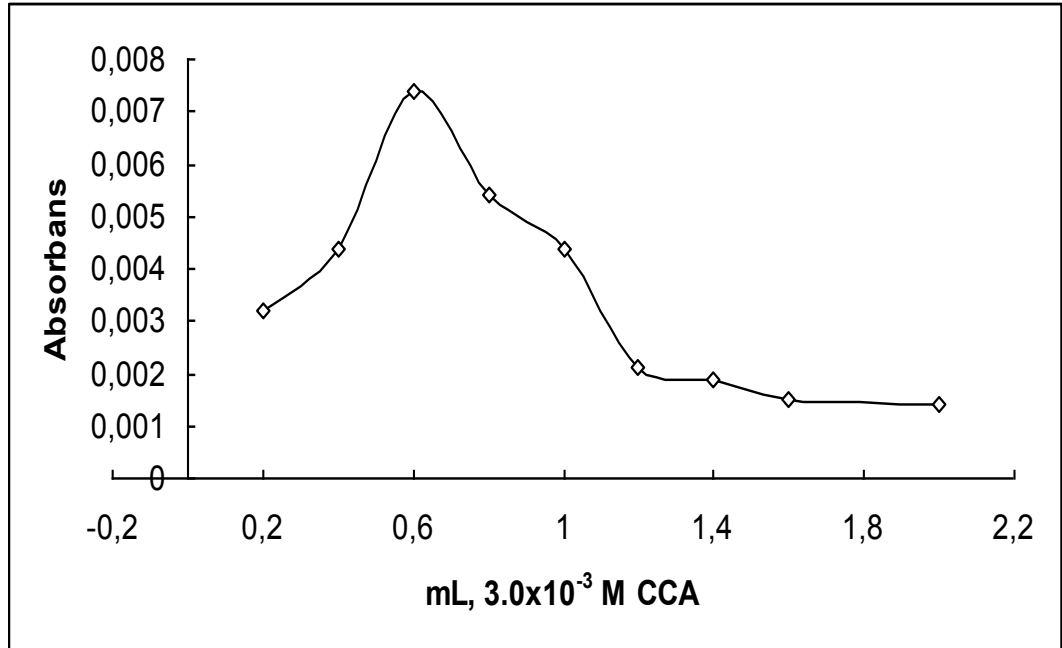
**Şekil 4.2.** Analitik sinyale tampon hacminin etkisi

### 4.3. CCA Hacminin Etkisi

Ligant derişiminin bir fonksiyonu olarak analitik sinyalinin değişimi Şekil 4.3 'de gsterilmiştir. Özütlemenin ligand derişimine bağımlılığı,  $3.0 \times 10^{-3}$  M sabit ligant derişiminde çözelti kullanılarak 0.2-2.0 mL hacim aralığında incelenmiştir. 0.6 mL'lik ligant hacmine kadar demirin absorpsansı artmakta, daha yüksek hacimlerde ise azalmaktadır. Bu yüzden, 0.6 mL'lik bir ligant hacmi optimum koşul olarak seçilmiştir.



Şema 4.1. Fe(II)'nin CPE/FAAS ile belirlenmesi için Şelatlandırıcı ligant olarak kullanılan kalkon karboksilik asitin yapısı

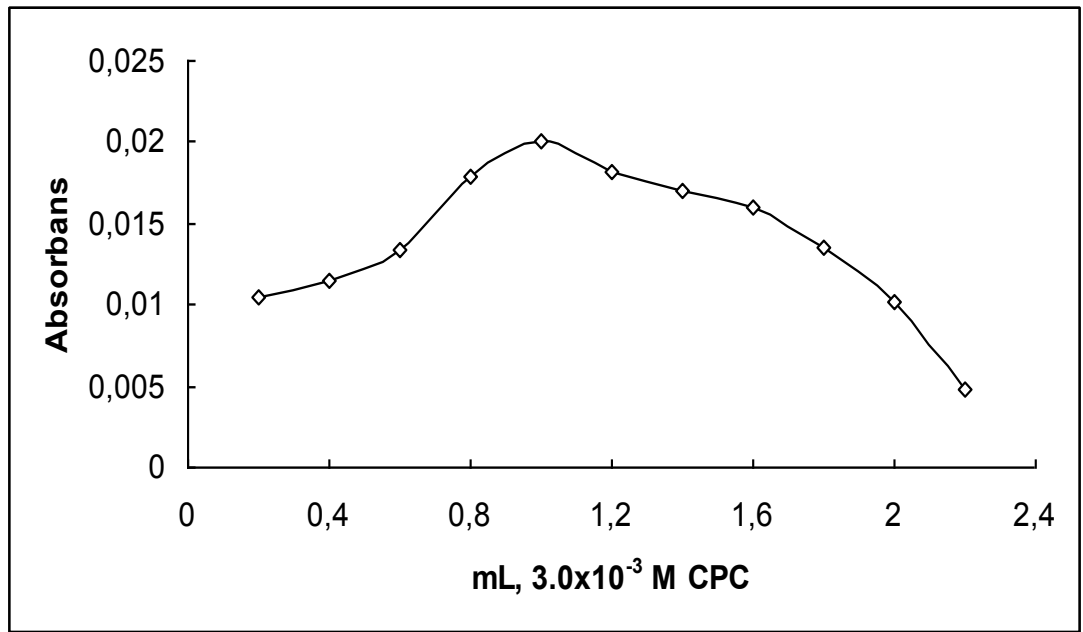


Şekil 4.3. Analitik sinyale Şelatlandırıcı ligantın, CCA hacminin etkisi



#### 4.4. CPC Hacminin Etkisi

Yardımcı ligant olarak seçilen katyonik yüzey aktif madde CPC derişiminin bir fonksiyonu olarak analitik sinyalin değişimi Şekil 4.4’de verilmiştir. Yardımcı ligant derişiminin etkisi,  $3.0 \times 10^{-3}$  M sabit ligant derişiminde 0.2-2.2 mL arasında değişen CPC hacim aralığında incelenmiştir. 1.0 mL’lik katyonik yüzey aktif madde, CPC hacmine kadar artan yüzey aktif madde hacmiyle demirin absorbansı keskin biçimde artmakta, daha yüksek hacimlerde ise kademeli olarak azalmaktadır. 1.0 mL’lik bir CPC hacmi daha sonraki çalışmalar için optimum koşul olarak seçilmiştir.

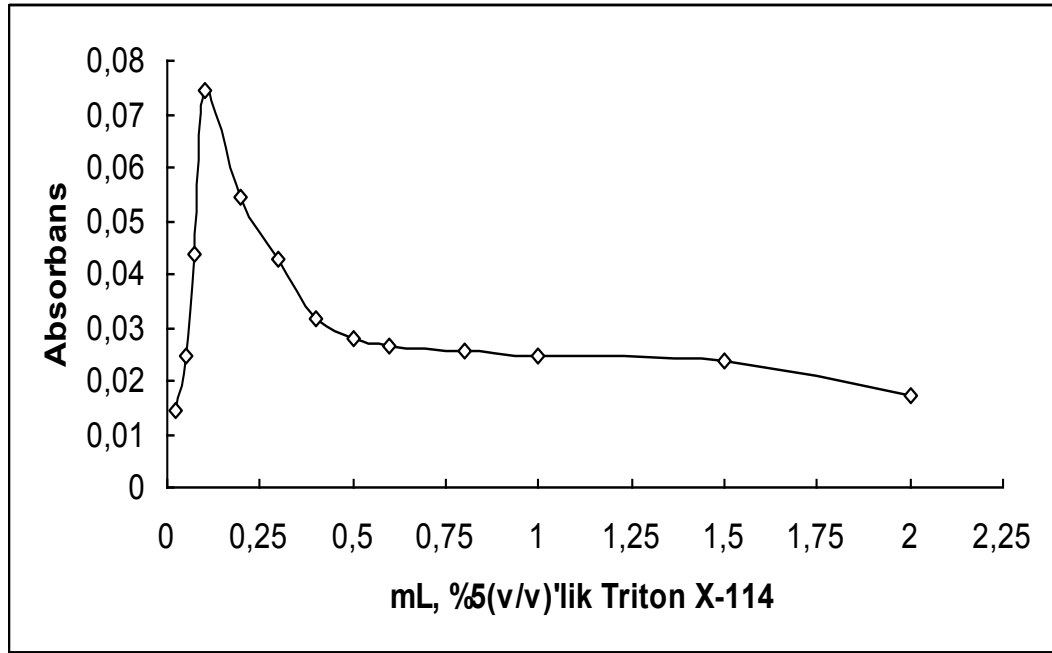


Şekil 4.4. Analitik sinyale yardımcı katyonik yüzey aktif madde ligantın, CPC hacminin etkisi

#### 4.5. Triton X-114 Hacminin Etkisi

Bulutlanma noktası özütlemesinde non-iyonik yüzey aktif madde olarak, düşük toksisitesi, yüksek yoğunluğu, ticari olarak bulunabilirliği-sağlanabilirliği ve düşük bulutlanma noktası sıcaklığı nedeniyle Triton X-114 seçilmiştir. Triton X-114 derişiminin etkisi %5.0 (v/v)’lik 0.05-2.0 mL hacim aralığında incelenmiştir. Şekil

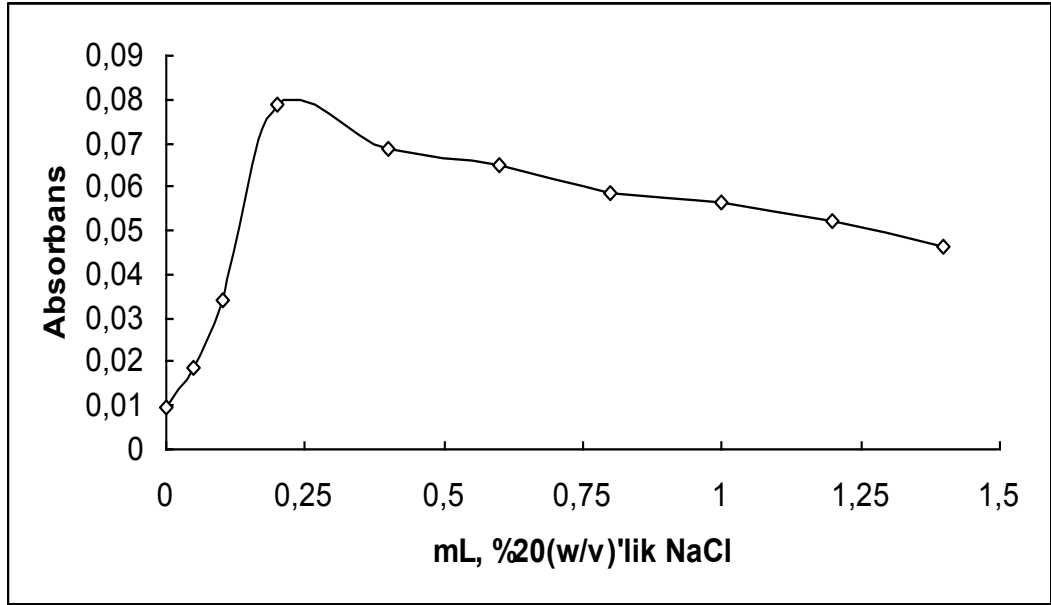
4.5'den görülebildiği gibi sinyal şiddeti 0.1 mL'ye keskin biçimde artmakta, daha yüksek hacimlerde ise azalan bir eğimle düşmektedir. Çok düşük Triton X-114 derişimlerinde yüzey aktif maddenin yetersiz kalması nedeniyle azalmaktadır. Bu yüzden, optimum noniyonik yüzey aktif madde hacmi olarak 0.1 mL seçilmiştir.



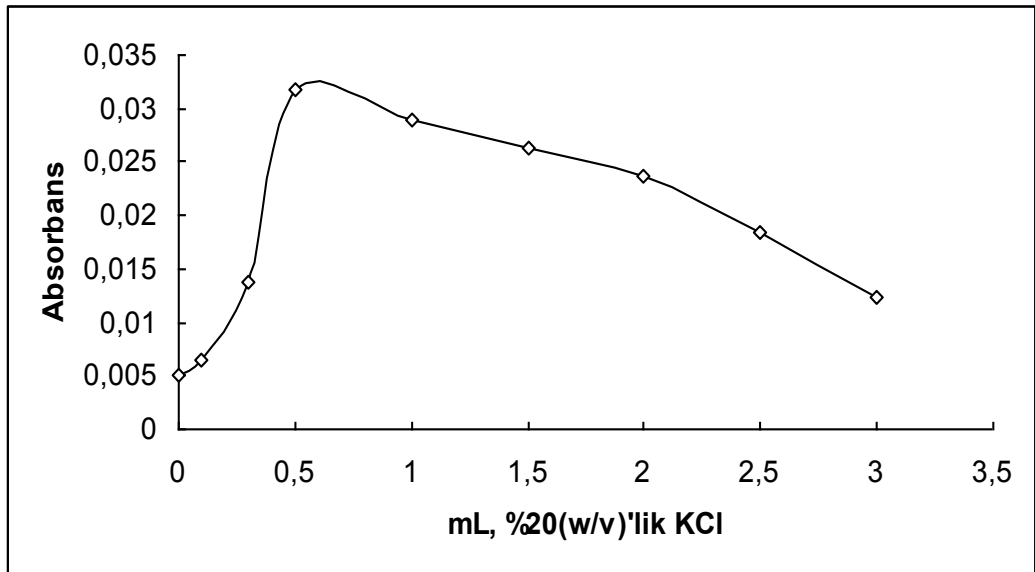
**Şekil 4.5.** Analitik sinyale noniyonik yüzey aktif maddenin, %5(v/v)'lik Triton X-114 hacminin etkisi

#### 4.6. İyonik Şiddetinin Etkisi

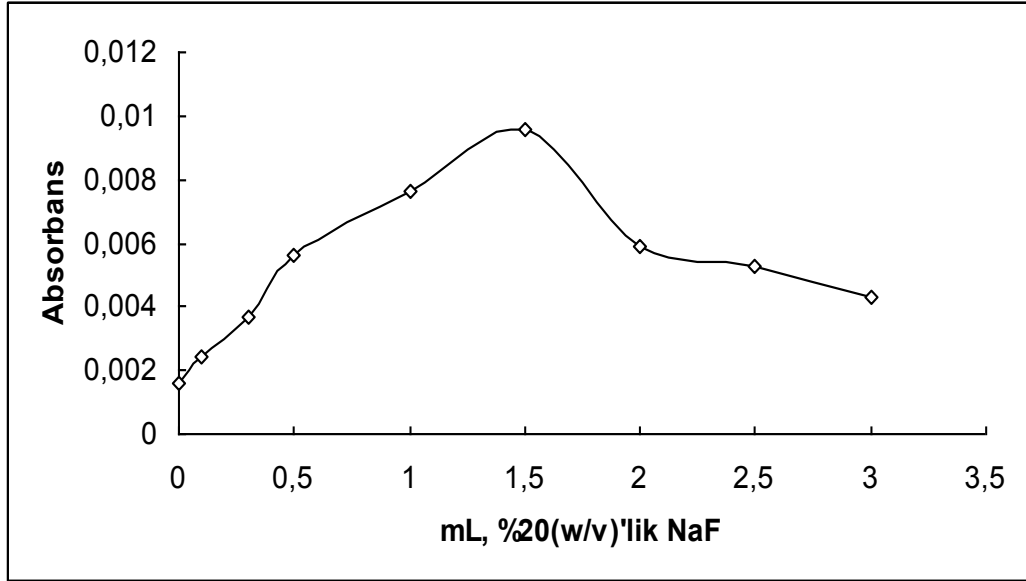
Sulu fazın iyon şiddeti özütleme verimini etkiler. Bu yüzden, iyonik kuvvetin metal özütlemesine ve sonuç olarak analitik sinyale etkisi, %20 (w/v)'lik NaCl, %20 (w/v)'lik KCl, %20 (w/v)'lik NaF ve %1.0 (w/v)'lik tiyoüre çözeltilerinin 0.5-3.0 mL hacim aralığında incelenmiştir. Şekil.4.6'dan görülebildiği kadarıyla, 0.0-0.20 mL hacim aralığında artan tuz hacmiyle absorbans artmış daha yüksek tuz derişimlerinde absorbans azalmıştır. KCl'ye göre NaCl varlığında daha yüksek duyarlık elde edilmiştir. Bu yüzden daha sonraki çalışmalar için 0.2 mL %20 (w/v)'lik NaCl optimum olarak dikkate alınmıştır.



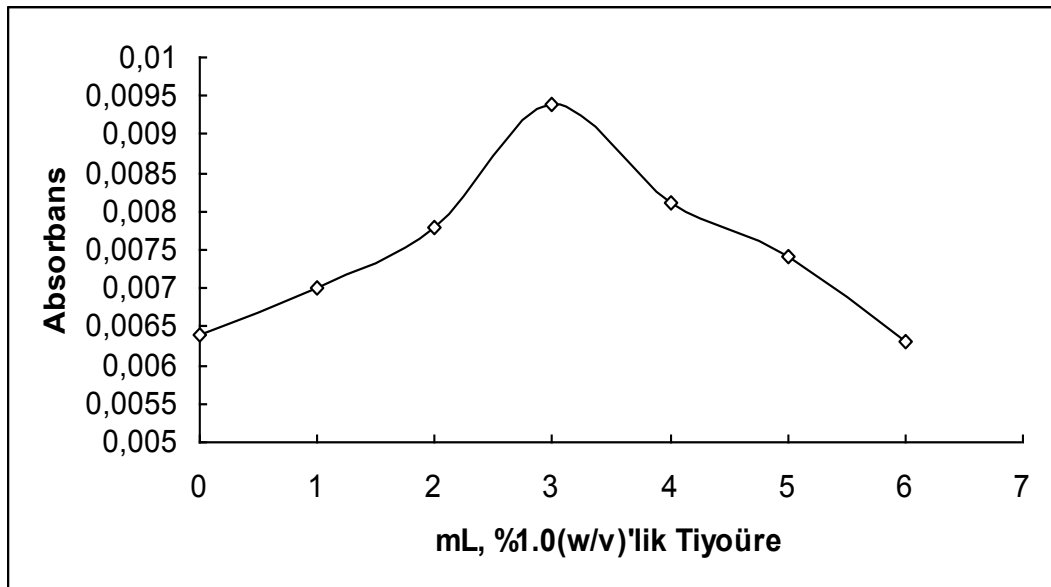
Şekil 4.6. Analitik sinyale sulu ortamın %20 (w/v)'lik NaCl'nın etkisi



Şekil 4.7. Analitik sinyale sulu ortamın %20 (w/v)'lik KCl'nın etkisi



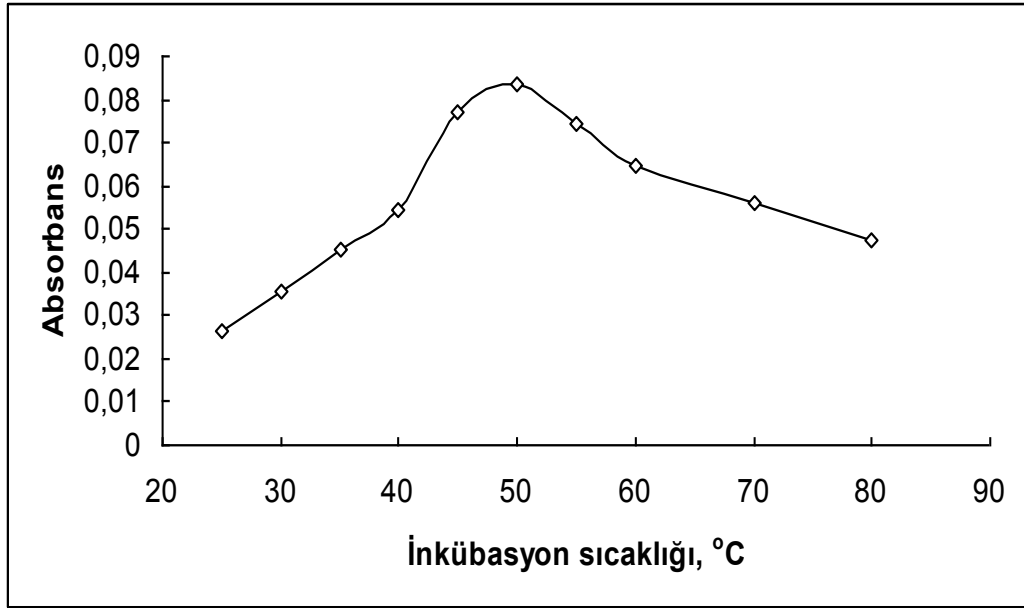
Şekil 4.8. Analitik sinyale sulu ortamın %20 (w/v)'lik NaF'nın etkisi



Şekil 4.9. Analitik sinyale sulu ortamın %1.0 (w/v)'lik Tiyöüre'nin etkisi

#### 4.7. Denge Sıcaklığının Etkisi

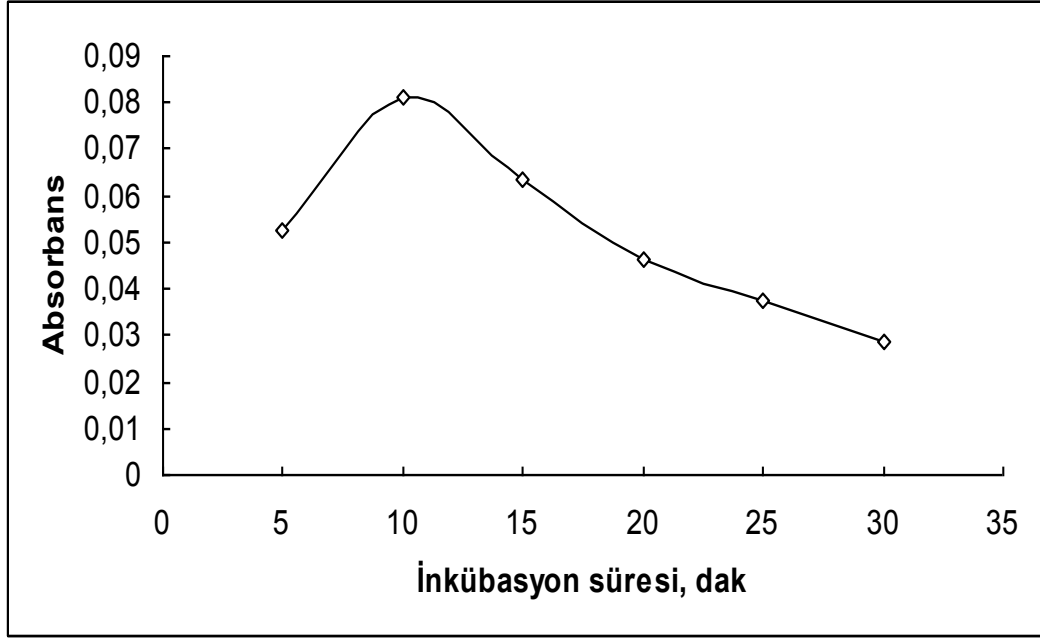
Tepkimenin tamamlanma derecesi, özütlenme verimi ve faz ayırımı arasındaki ilişki dikkate alındığında, olası en kısa inkübasyon süresi ve en düşük denge sıcaklığını kullanan bir bulutlanma noktası özütlemesi istenir. Denge sıcaklığının etkisi 25-80°C aralığında incelenmiştir (Şekil.4.10). Sonuçlar Fe(II) için maksimum sinyal şiddetinin yaklaşık olarak 40-60°C arasındaki sıcaklıklarda elde edildiğini göstermektedir. Sıcaklıktaki daha ileri artış absorbans sinyalinde bir azalmaya yol açmaktadır. Bu muhtemelen, katyonik surfaktan (CPC) varlığında CCA ile Fe(II) arasında oluşan hidrofobik iyon-çifti kompleksin termal kararsızlığından ileri gelebilir. Bu yüzden, daha sonraki deneysel uygulamalar için 50°C'lık bir sıcaklık optimum olarak seçilmiştir.



Şekil 4.10. Analitik sinyale denge sıcaklığının etkisi

#### 4.8. Analitik Sinyale İnkübasyon Süresinin Etkisi

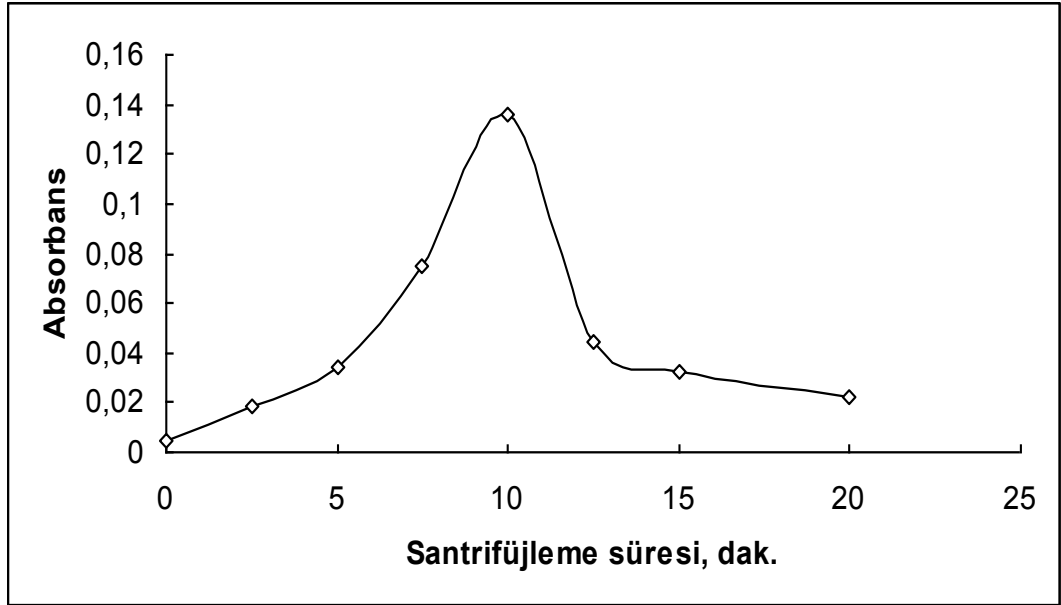
Tepkime süresinin analitik sinyale etkisiyle ilgili çalışmalar ise 5-30 dakika aralığında incelenmiştir. Sonuçlar, 10 dakikalık bir inkübasyon süresinin nicel demir özütlemesi elde etmek için yeterli olduğunu ve inkübasyon süresindeki daha ileri bir artışın sinyal veriminde anlamlı bir etkiye yol açmadığını göstermektedir.



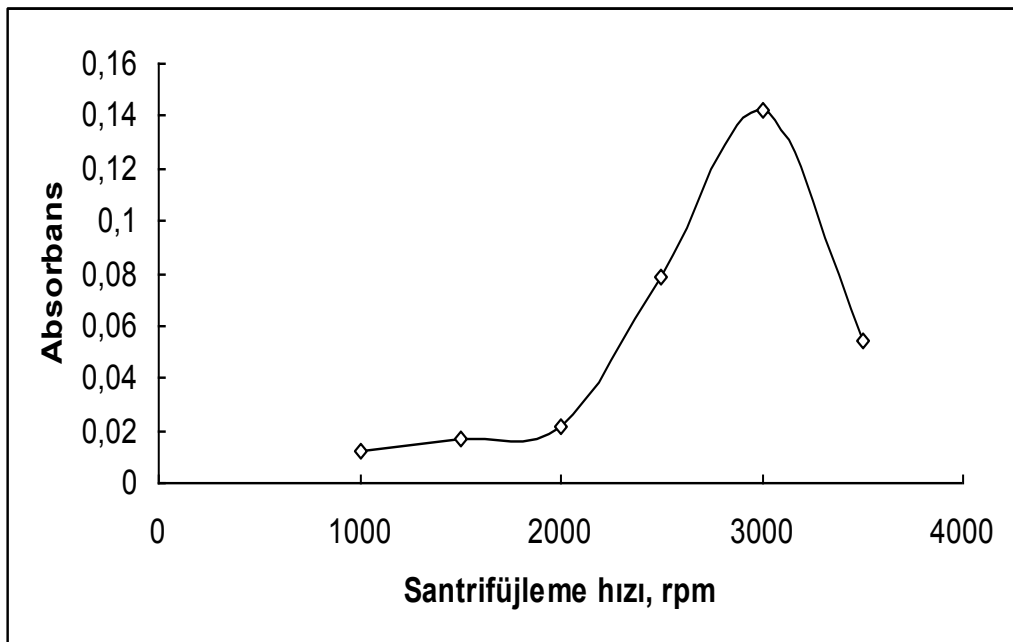
Şekil 4.11. Analitik sinyale inkübasyon zamanının etkisi

#### 4.9. Analitik Sinyale Santrifüjleme Süresinin ve Hızının Etkisi

Santrifüjleme süresinin analitik sinyale etkisi 3000 rpm hızda 0-20 dakika aralığında incelenmiştir. Sonuçlar, 10 dakikalık bir santrifüjleme süresinin nicel olarak tam bir faz ayırımı sağlamak için en uygun sürenin olduğunu göstermektedir. Daha düşük ve yüksek santrifüjleme sürelerinde analitik sinyal düşmektedir. Bu yüzden, 10 dakikalık bir santrifüjleme süresi optimum olarak dikkate alınmıştır.



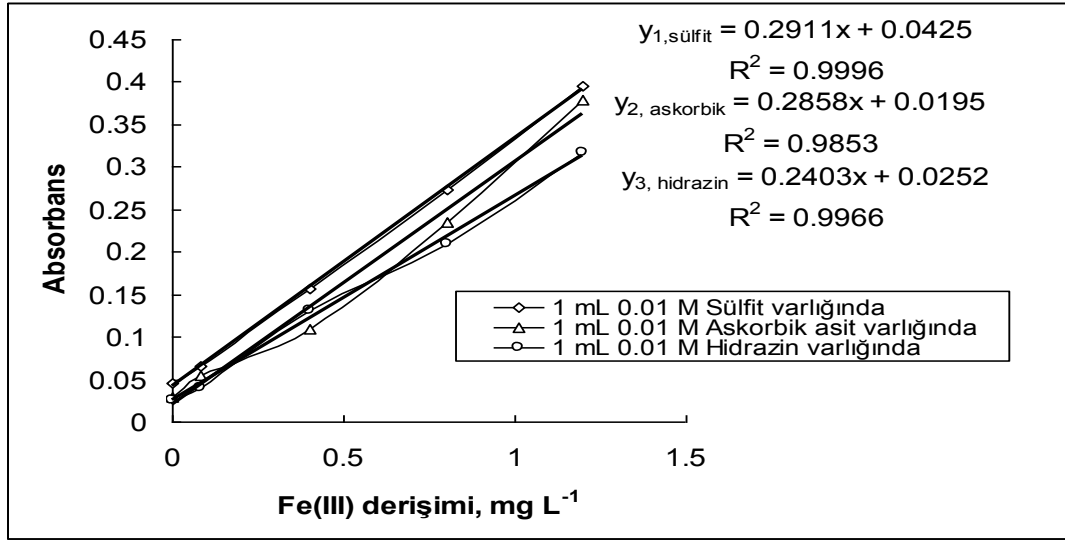
**Şekil 4.12.** Analitik sinyale santrifüjleme süresinin etkisi



**Şekil 4.13.** Analitik sinyale santrifüjleme hızının etkisi

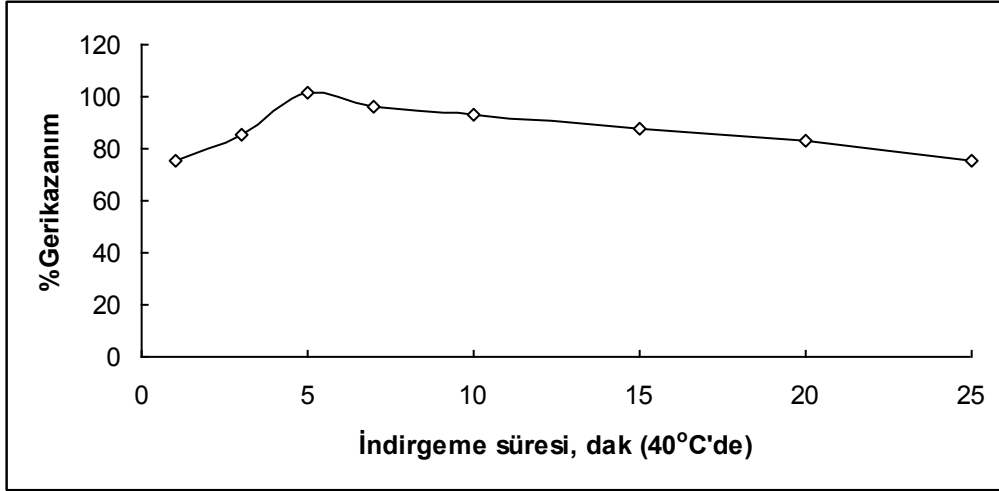
#### 4.10. Fe(II) ve Fe(III)'ün Birbiri Yanında Tayini ve Türlenmesi

Optimum koşullarda her iki türün birbiri yanında tayini için askorbik asit, hidrazin ve sülfid gibi farklı indirgen türler kullanılmış ve en uygun indirgenin nötr ortamda sodyum sülfid olduğuna karar verilmiştir. Bu tür için indirgenin hacmi ve indirgenme süresinin duyarlılığa etkisi araştırılmış ve 1.25 mL 0.01 M  $\text{SO}_3^{2-}$  ve 5 dakikalık indirgeme süresi optimum değer olarak belirlenmiştir.

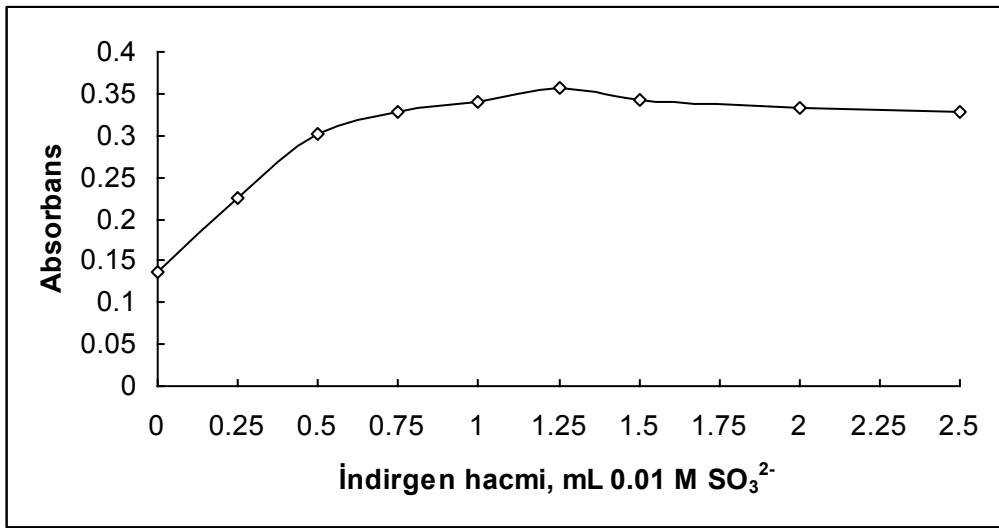


Şekil 4.14(a). Optimum reaktif koşullarında analitik sinyale eş molar derişimde üç farklı indirgen türün etkisi





Şekil 4.14(b). Optimum reaktif koşullarında ve 40°C'de analitik sinyale indirgeme süresinin etkisi



Şekil 4.14(c). Optimum reaktif koşullarında ve 40°C'de analitik sinyale indirgen ajan olarak sülfid hacminin etkisi

#### 4.11. Analitik Performans Özellikleri

Optimum koşullar altında farklı derişimlerde standart Fe(II) çözeltilerinin analitik sinyallerini izlemek suretiyle bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Optimum reaktif derişimleri ve işlem parametreleri varlığında Fe(II) için doğrusal kalibrasyon grafiği, 0.2-60.0 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında 0.058 µg L<sup>-1</sup>'lik bir seçme

sınırı ve 0.9988'lik korelasyon katsayısı sergilemektedir. Zenginleştirilen ve zenginleştirilmeyen örneklerin kalibrasyon eğrilerinin eğimleri oranı 49 kattır.  $3S_b/m$  ve  $10S_b/m$  olarak tanımlanan seçme sınırı ve nicelleştirme sınırı sırayla 0.058 ve  $0.194 \mu\text{g L}^{-1}$  dir. (Burada  $S_b$  analit boşunun standart sapması; m ise kalibrasyon eğrisinin eğimidir).  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II)'ün beş tekrarlı ölçümü için bağıl standart sapma (%BSS) %2.65 tır. Ek olarak, 4.95 ve  $16.5 \mu\text{g L}^{-1}$  lik seçme ve nicelleştirme sınırlarıyla  $60-1000 \mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında Fe(III) içinde bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Çizelge 4.1'de önerilen yöntem için elde edilen analitik parametreler ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Geliştirilen CPE-FAAS yönteminin analitik özellikleri

Parametreler	Analitik parametreler	Analitik parametreler
Kalibrasyon eğrisi için regresyon eşitliği, C/( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$A=2.70 \times 10^{-3} C_{\text{Fe(II)}}+0.0225$	$A= 2.0 \times 10^{-4} C_{\text{Fe(III)}}+0.0035$
Korelasyon katsayısı, $R^2$	0.9988	0.9995
Doğrusal aralık ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0.2–60	60-1000
Zenginleştirme faktörü	25	25
İyileştirme faktörü	49	49
Seçme sınırı ( $C_{DL}$ : $3S_b/m$ ) ve nicelleştirme sınırı ( $C_{QL}$ : $10S_b/m$ ) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0.058 ve 0.194	4.95 ve 16.5
%BSS, % (N:5 tekrarlı ölçüm için)	2.65	2.35

#### 4.12. Potansiyel Girişimler

Önerilen yöntemle  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II)'nin belirlenmesine farklı anyon ve katyonların girişim etkisi maksimum 1000 katlık bir girişim veya tolerans faktörü ile değerlendirilmiştir. Demirin belirlenmesinde  $\pm 5\%$ 'den daha büyük bir hataya neden olan girişimci iyonun girişime yol açtığı değerlendirilmiştir. Hata  $\pm 5\%$ 'den daha büyük olduğunda, girişimci iyonun miktarı uygun oran(lar)da düşürülmüştür.

Sonuçlar Çizelge 4.2’de görülmektedir. Her bir tür için bulunan tolerans oranında hiçbir girişim gözlenmemiş ve demirin geri kazanımı incelenen tüm girişimci anyonik ve katyonik iyonlar varlığında nicel olarak kabul edilebilir aralıktadır. Bu sonuçlar gerçek örnek uygulamaları için önerilen yöntemin etkinliğini ve olası potansiyelini göstermektedir.

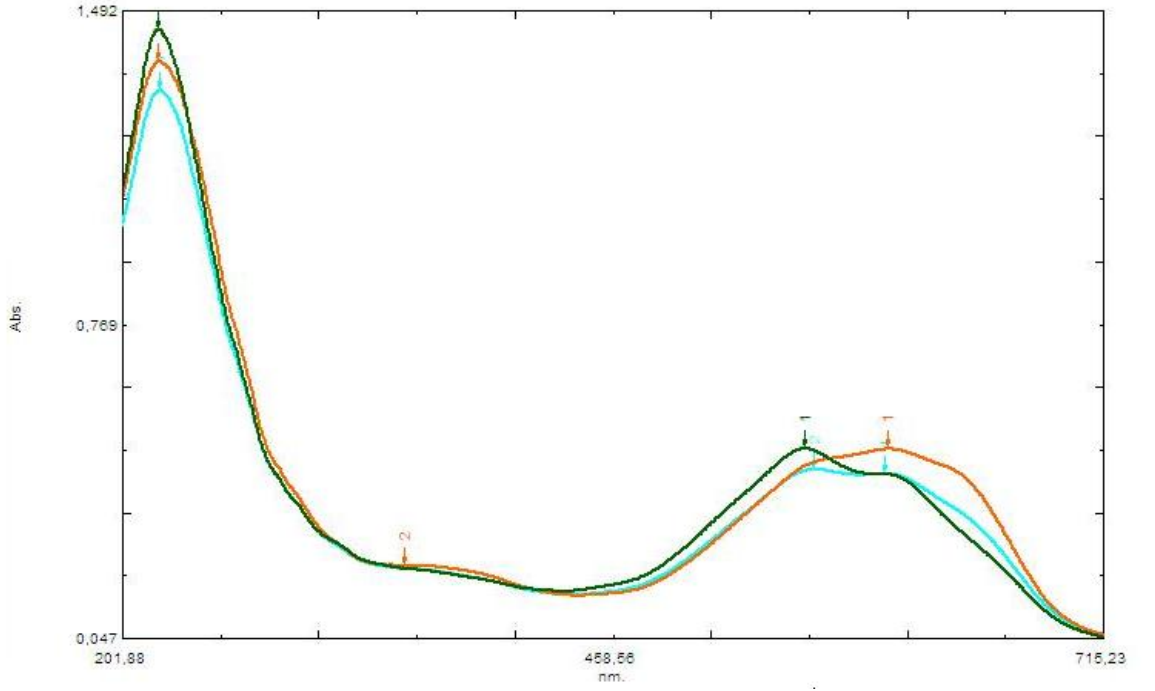
**Çizelge 4.2.** 20 µg L<sup>-1</sup> Fe(II)’nin mevcut yöntemle belirlenmesine girişimci iyonların etkisi

Girişimci iyonlar	Tolerans oranı	%Gerikazanım
Anyonlar		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ve I <sup>-</sup>	500	97.5–100
Br <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> ve PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	400	97.5-101
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250	98.5
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	55	98.5
SCN <sup>-</sup> ve CN <sup>-</sup>	25-50	97-99
Katyonlar		
Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ve K <sup>+</sup> ,	1000	97.5–102
Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> ve Ba <sup>2+</sup>	500–750	98.5–100
Cu <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> ve Mg <sup>2+</sup>	400	98–100
Ag <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ve Sn <sup>4+</sup>	250	97.5–100.5
Hg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ve V <sup>4+</sup>	100	98.5–101.5
Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ve V <sup>5+</sup>	50	98–101
Cr <sup>3+</sup>	25	98.5
Co <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup>	10	97-98.5

#### 4.13 Demir(II) ve Demir(III)’ün UV Spektrumları

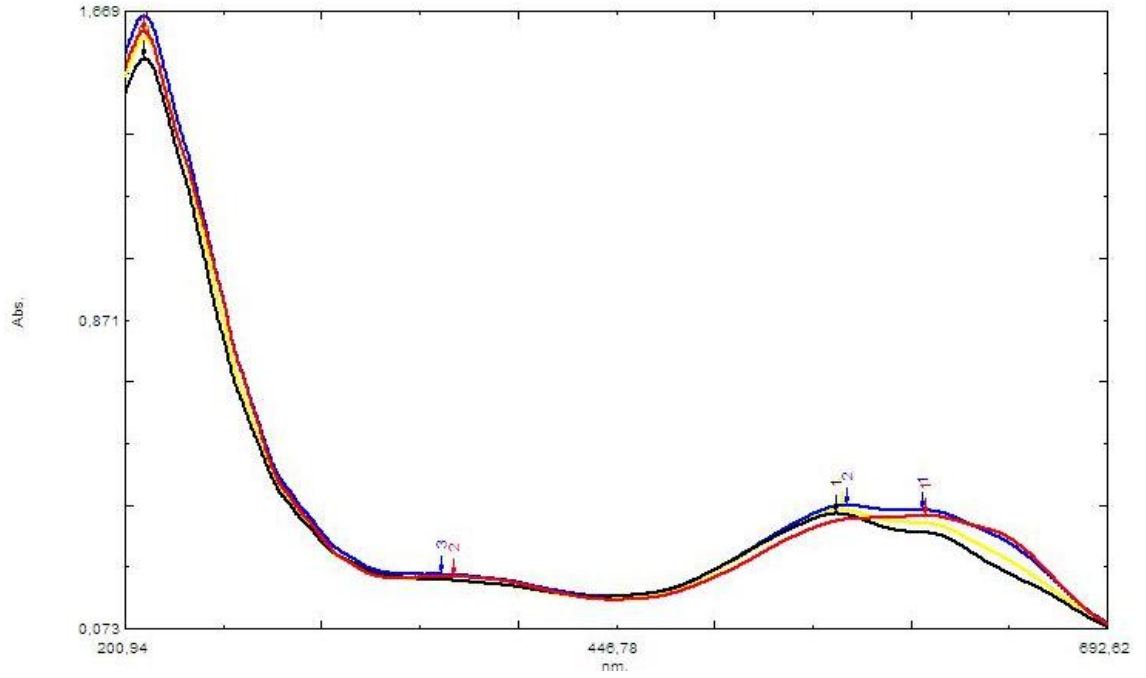
Deneyisel yöntemle elde edilen optimum değerler kullanılarak Fe(II), Fe(III)’ün farklı derişimlerdeki UV-Görünür bölge spektrumları alınarak analiz edildi. Yapılan deneysel işlemlerde Şekil 4.15(a)’da deneysel koşullar sabit tutularak artan derişimlerde iki bölgede (218 nm ve 600 nm) spektrumu incelendi. Yapılan analizler sonucu 600 nm’de Fe(II) derişiminin artması ile eğimin ve absorbansın arttığı gözlemlendi. 218 nm’de ise sapmaların görüldüğü ortaya çıktı. Aynı işlemi bu kez sabit Fe(III) derişiminde (250 µg L<sup>-1</sup>) artan Fe(II) derişimlerinin UV-Görünür bölge spektrumları alındı ve bunun sonucunda yine özellikle 600 nm’deki spektrumları

incelendi. Sonuç olarak Şekil 4.15(b) ilk şekil ile karşılaştırıldığında eğimin düştüğü ama regresyon katsayısının yüksek olduğu görülmüş ve artan Fe(II) derişimleri sonucunda absorbansın azaldığı saptanmıştır. Bu da yüksek Fe(II) derişiminde Fe(III)'ün girişim yaptığı biçiminde yorumlanabilir.



**Şekil 4.15(a)** Artan Fe(II) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları

- 100 µg L<sup>-1</sup> Fe(II) varlığında
- 200 µg L<sup>-1</sup> Fe(II) varlığında
- 300 µg L<sup>-1</sup> Fe(II) varlığında

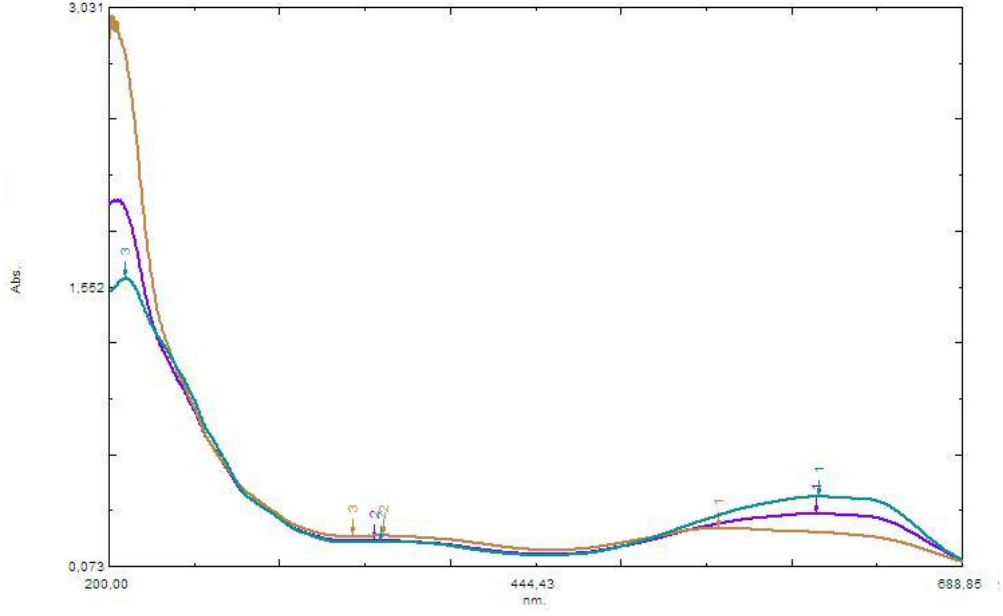


**Şekil 4.15(b)** Sabit Fe(III) derişiminde artan Fe(II) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları

- 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  lik sabit derişimde Fe(III) varlığında
- 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II) ile
  - 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II) ile
  - 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II) ile
  - 400  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(II) ile

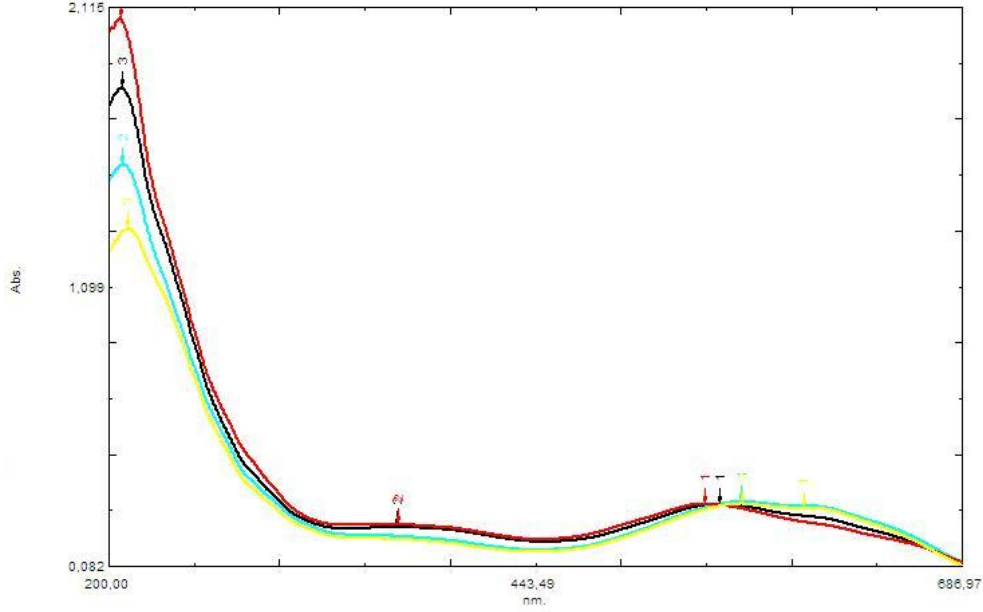
Bu deneysel çalışmanın ikinci kısmında ise elde edilen optimum koşullarda ortamda Fe(II) yokken Fe(III) derişiminin spektruma etkisi incelendi. Şekil 4.16(a)'da iki bölgede (210 nm ve 600 nm) spektrumu incelendi. Yapılan analizler sonucu 600 nm'de Fe(III) derişiminin artması ile eğimin düştüğü ve absorbansın arttığı gözlemlendi. 210 nm'de ise daha duyarlı sonuçlar vermiştir. Bu da daha düşük dalga boylarında Fe(III)'ün Fe(II)'ye göre liganda daha seçici olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı işlemi bu kez sabit Fe(II) derişiminde (100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) artan Fe(III) derişimlerinin UV-Görünür bölge spektrumlarında yine 600 nm ve 210 nm'de Şekil

4.16(b) ilk spektrum ile karşılaştırıldığında eğimin düşük, absorbansın yüksek ve regresyon katsayısının yüksek olması yüksek Fe(III) derişimlerinin analize pozitif girişim yaptığını göstermektedir.



**Şekil 4.16(a)** Artan Fe(III) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları

- 250 µg L<sup>-1</sup> Fe(III) varlığında
- 500 µg L<sup>-1</sup> Fe(III) varlığında
- 1000 µg L<sup>-1</sup> Fe(III) varlığında



**Şekil 4.16(b)** Sabit Fe(II) derişimine karşılık artan Fe(III) derişiminin UV-Görünür bölge spektrumları

100  $\mu\text{g L}^{-1}$  lik sabit derişimde Fe(II) varlığında

- 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(III) ile
- 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(III) ile
- 400  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(III) ile
- 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe(III) ile

#### 4.14. Yapay Karışım Örneklerinde Fe(II) ve Fe(III)'ün Gerikazanımı

Belli koşullarda yöntemin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla farklı molar oranlarda Fe(II) ve Fe(III)'den oluşan birkaç yapay karışım analiz edilmiştir. Çizelge 4.3 herbir molar derişim oranı için elde edilen analiz sonuçlarını göstermektedir. Doğruluğun, dikkate alınan tüm durumlarda kabul edilebilir olduğunu gösteren geri kazanımlar elde edilmiştir. Fe(II) için % 97.5-99.5 arasında, Fe(III) için ise %96.7-99.4 arasındaydı.

**Çizelge 4.3.** Yapay karışım örneklerinde Fe(II) ve Fe(III)'ün türleşmesi için gerikazanım çalışması

Fe(II)/Fe(III) oranı	Fe(II)			**Fe(III)		
	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	*Bulunan, $\mu\text{g L}^{-1}$	%Gerikazanım	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	*Bulunan, $\mu\text{g L}^{-1}$	%Gerikazanım
0.25	10	9.75±0.40	97.5	40	39.74±0.30	99.35
0.50	15	14.80±0.35	98.67	30	29.56±0.30	98.53
0.50	20	19.75±0.32	98.75	40	39.76±0.28	99.4
2.00	20	19.70±0.34	98.5	10	9.83±0.35	98.3
2.00	30	29.85±0.28	99.5	15	14.67±0.32	97.8
2.00	40	39.75±0.25	99.37	20	19.75±0.30	98.75
3.00	30	29.83±0.27	99.43	10	9.73±0.36	97.3
4.00	40	39.47±0.30	98.67	10	9.67±0.34	96.7
5.00	50	49.65±0.26	99.3	10	9.85±0.	98.5

\*%95 güven düzeyinde üç tekrarlı ölçümün ortalama değeri ve bunun standart sapma değeridir.

\*\*Optimum reaktif koşullarında karışımların 40°C'de 5 dakika boyunca 1.25 mL 0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ile ön indirgenmesi öncesi ve sonrası bulunan toplamdan Fe(II) farkını çıkarılarak belirlenmiştir.



#### **4.15. Çevresel Su Örnekleri ve Sertifikalı Standart Materyallerin Analizi**

Gerçek örneklerde demirin belirlenmesi için önerilen yöntemin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yöntem farklı musluk suyu, çeşitli içme suyu örnekleri ve göl suyu örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu örneklere farklı derişimlerde standart demir çözeltilerinin uygun hacimlerini eklemek ve gerikazanımları değerlendirmek suretiyle kontrol edilmiştir. Çizelge 4.4’de verilen sonuçlar, %95-104 arasında değişen kabul edilebilir geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar önerilen yöntemin incelenen farklı örnek tipleri için uygun olduğunu önermektedir.

Mevcut yöntemin doğruluğunu test etmek ve geçerli kılmak için, iki ayrı sertifikalı referans su örneğinde demir tayin edilmiştir. Önerilen yöntemle belirlenen demirin derişimi %95 güven düzeyinde 5 tekrarlı ölçümle sertifikalı değerden anlamlı hiçbir fark göstermemiştir. Bu yüzden, önerilen yöntem gerçek örneklerde mevcut eser düzeylerdeki demirin belirlenmesi için güvenilir bir yöntem olarak dikkate alınabilir.

**Çizelge 4.4.** Bazı çevresel su örneklerinde inorganik demirin türleşmesi

Su örneği	100 mL örneğe standart eklenmiş miktar ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		CPE/FAAS ile bulunan miktar ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) *			% Gerikazanım		
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Toplam Fe	Fe(III)**	Fe(II)	Fe(III)	
İçme suyu <sub>1</sub>	-	-	35.58±0.18	60.27±0.16	24.40±0.21	-	-	
	5	15	41.90±0.15		40.10±0.12	102.75	104.0	
	15	5	50.50±0.13		30.15±0.14	101.5	102.0	
İçme suyu <sub>2</sub>	-	-	30.07±0.18	51.47±0.17	21.40±0.20	-	-	
	5	15	35.20±0.13		36.65±0.20	103	104.0	
	15	5	45.15±0.15		26.35±0.20	95	100.00	
İçme suyu <sub>3</sub>	-	-	13.80±0.21	18.60±0.18	4.80±0.25	-	-	
	5	15	18.95±0.20		20.05±0.20	98.75	101	
	15	5	28.75±0.5		9.75±0.20	100.0	102.0	
Musluk suyu (NaF yokluğunda)	-	-	14.67±0.32	55.04±0.35	40.37±0.33	-	-	
	5	15	19.80±0.35		55.35±0.20	102.7	101.4	
	15	5	29.75±0.40		45.40±0.20	101.6	103.3	
Musluk suyu (NaF varlığında, 1.5 mL 10 mg L <sup>-1</sup> )	-	-	14.52±0.23	18.67±0.18	4.15±0.13	-	-	
	5	15	19.65±0.20		19.35±0.20	102.6	101.3	
	15	5	29.70±0.20		9.40±0.20	101.2	105	
Göl suyu	Giriş	-	-	7.94±0.21	20.09±0.18	7.24±0.21	-	-
		10	15	18.15±0.20		22.35±0.18	102.1	100.7
		-	-	7.53±0.21	19.65±0.18	7.21±0.21	-	-
	Orta	10	15	17.65±0.21		22.35±0.18	101.2	100.9
		-	-	5.12±0.25	11.47±0.20	2.53±0.23	-	-
		10	15	26.35±0.20		17.65±0.21	102.5	102.8
		-	-	5.00±0.23	11.65±0.20	2.71±0.23	-	-
		10	15	15.25±0.21		17.65±0.21	100.8	99.6
		-	-	7.44±0.21	12.18±0.21	0.47±0.25	-	-
	Kıyı	10	15	17.65±0.21		15.60±0.21	102.1	100.9-
		-	-	6.68±0.22	12.00±0.19	0.41±0.24	-	-
		10	15	17.05±0.21		15.70±0.21	103.7	101.9

\*%95 güven düzeyinde beş tekrarlı ölçümün ortalama değeri ve bunun standart sapma değeridir.

\*\*Zayıf asidik ortamda Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ile ön indirgeme sonrası toplam demirden Fe(II) miktarını çıkarmakla bulunmuştur.

\*\*\*Hafik Gölü suyunun kimyasal özellikleri; yapılan çalışma otuz tekaralı ölçüm için ortalama değerler verilmiştir. pH=7.45, toplam sertlik FS<sup>0</sup> 17.66, toplam alkalite 134.67, Kalsiyum 58.40 mg L<sup>-1</sup>, Magnezyum 6.66 mg L<sup>-1</sup>, Klorür 34.10 mg L<sup>-1</sup>, Bikarbonat 134.55 mg L<sup>-1</sup>

**Çizelge 4.5.** Sertifikalı su örneklerinde demir analiz sonuçları (5 tekrarlı ölçüm için)

Sertifikalı Çevresel Su Örneği	Seyrelme oranı	Sertifikalı Değer ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Eklenen $\mu\text{g L}^{-1}$		Bulunan* $\mu\text{g L}^{-1}$		%Gerikazanım		İstatistiksel t ve F değerleri***
		Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)**	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	
ERM-CA011a Hard drinking water–Metals	1:10	20.7±0.6	-	-	-	20.13±0.8	-	-	-	1.588 (0.5623)
				5	15	25.20±0.62	14.85±0.25	101.4	99	
				15	5	35.45±0.56	4.85±0.35	102.1	97	
				10	10	30.35±0.43	9.90±0.30	102.2	99	
NIST-1643e Simulated fresh water-Trace elements	1:5	19.62±0.6	-	-	-	19.7±0.65	-	-	-	0.2752 (0.8521)
				5	15	24.65±0.53	14.75±0.25	99	98.3	
				15	5	34.70±0.51	4.90±0.30	100	98	
				10	10	29.35±0.53	9.90±0.28	96.5	99	

\*%95 güven düzeyinde beş tekrarlı ölçümün ortalama değeri ve bunun standart sapma değeridir.

\*\* Optimum reaktif koşullarında karışımların 40°C'de 5 dakika boyunca 1.25 mL 0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ile ön indirgenmesi öncesi ve sonrası bulunan toplamdan Fe(II) farkını çıkarılarak belirlenmiştir.

\*\*\*%95 Güven düzeyi ve 4 serbestlik derecesi için istatistiksel kritik t- ve F-değerleri sırasıyla 2.78 ve 5.63'dür.

**Çizelge 4.6.** Son On Yılda Demirin Belirlenmesi ile İlgili Bazı Çalışmalar

<b>Metal</b>	<b>Kompleksleştirici Reaktif</b>	<b>Yüzey Aktif Madde</b>	<b>Çözücü</b>	<b>GS</b>	<b>Tayin Tekniği</b>	<b>Kaynak</b>
Fe (Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> )	CCA	Triton X-114	Asetonitril	0.58µg L <sup>-1</sup> , 4.95µg L <sup>-1</sup>	FAAS	(Mevcut çalışma)
Fe (Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> )	Br-PADAP	TritonX-100 ve SDS	Etanollü 0.1 mol/L HCl	0.22µg L <sup>-1</sup> 0.72µg L <sup>-1</sup>	MAS	(Ferreira ve ark., 2007)
Fe	APDC <sup>c</sup>	TritonX-100 ve Triton X-45	Metanollü HNO <sub>3</sub>	20 µg L <sup>-1</sup>	FAAS	(Paleologov e ark., 2005)
Fe	Metiltriamoniyum klorür	Ponpeo 7.5	Metanollü HNO <sub>3</sub>	1.22 µg L <sup>-1</sup> 1.09 µg L <sup>-1</sup>	FAAS	(Pourreza ve ark., 2005)
Fe	APCD	TritonX-100 ve TritonX-45	Metanollü 0.1mol/LH NO <sub>3</sub>	0.02mgL <sup>-1</sup>	FAAS	(Paleologos ve ark., 2001)
Fe (Fe <sup>+3</sup> )	PMBP	TritonX-100	---	0.02µg L <sup>-1</sup>	Grafit fırını-AAS	(Liang ve ark., 2006)
Fe	CTAB	Ponpeo 5	Etanollü HNO <sub>3</sub>	0.15mgL <sup>-1</sup>	UV-VIS.	(Tarafer, 2004)
Fe (Fe <sup>3+</sup> )	PMBP	Triton X-100	-	0.08µg L <sup>-1</sup>	GFAAS	(Liang ark., 2006)

#### 4.16. Sonuçlar

Gerçek örneklerde toksik ağır metallerin belirlenmesi ve türlenmesi oldukça önemlidir. Klasik enstrümental yöntemlerin pek çoğu için seçme sınırı ultra eser dzeyele katar inememektedir. Ayrıca bu elementlerin Fe(II) ve Fe(III) gibi farklı yükseltgenme basamaklarının farklı toksisitede olması, her bir türün ayrı ayrı tayin edilebilmesini gerektirmektedir. Bulutlanma noktası özütlemesi ile yapılan ayırma ve zenginleştirme işlemi sonucunda elde edilen küçük miktardaki yüzey aktif maddece zengin faz, hem emilim öncesi uygun bir üzücü ile üzülerek atomik spektroskopik yöntemlerle, hem de yüzey aktif maddece zengin fazın uygun bir üzücü içinde üzülüp moleküler spektroskopik yöntemlerle izlenmesi mümkündür. Bu da yöntemin farklı enstrümental cihazlara uygulanabilirliğini gösterir ve diğer yöntemlere göre üstünlük sağlar.

Bulutlanma noktası ztlemesi (CPE), son yıllarda çok kullanılan önemli bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak ön plana çıkmaktadır. Bulutlanma noktası özütleme metodu ile yapılan çalışmalarda hedef yapının özellikleri, seçilen kompleksleştiricinin yapısı, metal iyonları ile kompleks oluşturma koşulları, ortam pH'sı, kullanılacak yüzey aktif maddenin türü ve miktarı araştırılması gereken parametrelerdir. Çevresel sularda ve bazı gıdalarda ağır metal iyonlarının tayininde metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturacak kompleksleştiriciler kullanılır. Bu çalışmada, metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturma özelliğine sahip yardımcı ligant olarak CPC zltisi kullanılmıştır. Metal iyonlarının, kompleks oluşturmadan önce ortamın pH'sı ayarlanmalıdır. Ortam pH'sının yüzey aktif maddenin bulutlanma noktasına etkisi incelendiğinde asidik bölgedeki pH'larda faz ayırımının gerçekleşmediği gözlenmiştir. Başarılı bir özütleme işlemi için uygun pH belirlenmesi önemlidir. Fe(II) metal iyonunu içeren zltilerin pH'sı 3-12 arasında değiştirilerek, metal iyonu için de en uygun çalışma pH'sının 10.5 (borat tamponu) olduğu saptanmıştır. Uygulanan metodun derişim aralığını belirlemek amacıyla farklı derişimlerde metal iyonu zltileri için bulutlanma noktası özütlemesi gerçekleştirilmiştir. Özütleme işleminde sonra alevli AAS'de tayin edilebilecek minimum Fe(II) derişiminin  $0.058 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(III)  $4.94 \mu\text{g L}^{-1}$  olduğu saptanmıştır.

Özütleme verimine etki eden bir diğer faktör kompleksleştirici derişimidir. Kompleksleştirici derişiminin yeterli olmadığı durumda metal iyonlarının tamamı kompleks oluşturamayacağından özütleme verimi düşer, derişimin büyük olduğu durumda ise kompleksleştiricinin yüzey aktif madde fazına geçmesi ve yine özütleme veriminin düşmesine neden olur. Bu nedenlerden dolayı en uygun kompleksleştirici derişiminin saptanması gerekir. Bu amaçla yapılan deneylerde CCA çözeltisinin derişimi  $3.0 \times 10^{-3}$  M olduğu bulunmuştur.

Bulutlanma noktası özütleme deneylerinde oluşan metal-ligant kompleksi eğer negatif yüklüyse bu kompleksin non-iyonik yüzey aktif madde fazına geçişi sınırlı kalır. Böyle durumlarda ortama ikinci bir ligant gibi davranacak katyonik bir yüzey aktif madde eklenecek olursa anyonik metal kompleksi ile bir iyon çift kompleksi oluşur. Oluşan bu kompleksin hem yüksüz oluşu hem de yüzey aktif maddeye benzerliği nedeniyle non-iyonik yüzey aktif madde faza geçme verimi önemli oranda artar. CPE deneylerinde ikincil ligant olarak katyonik setil piridinyum klorür (CPC) kullanılmıştır. Daha sonra CPC hacminin optimum değeri 1.0 mL olduğu görülmüştür.

Optimize edilen diğer parametre ise optimum sıcaklık ve denge süresidir. Yapılan çalışmada sıcaklık  $50^{\circ}\text{C}$  ve 10 dakikalık ısıtma süresi tespit edilmiştir. Bu yöntemde gerçekleşen reaksiyon açısından yüksek sıcaklık, kimyasal maddelerin yapılarında ortaya çıkan bozulmalardan dolayı verimi azaltıcı etki göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise faz ayrımı gerçekleşmemektedir.

Yüzey aktif madde olarak %5(v/v) Triton X-114 kullanılmıştır. Yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesi yüksek olduğundan alevli AAS'nin örnekleme kapilerine doğrudan verilemez, seyreltilmesi gerekir. Nitrik asit, etanol, metanol, asetonitril gibi çözücüler denenmiştir. Asetonitril çözeltisinde fazın tamamen çözüldüğü gözlenmiştir.

Teorik olarak önderiştirme faktörü, başlangıçta alınan sulu çözelti hacminin, misel fazının hacmine oranından elde edilir. Başlangıçta alınan sulu çözelti hacmi 50 mL'dir. Bulutlanma noktası özütlemesi metodu sonunda misel fazı 2.0 mL'ye seyreltilmiştir. Bu durumda teorik önderiştirme faktörü 25 kat bulunur. Önderiştirme işleminden sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

ile tayin edilebilecek en düşük derişim (LOQ-nicelleştirme sınırı) analit boşu çözeltilinin standart sapmasının 10 katı, seçme sınırı ise (LOD-seçme sınırı) 3 katı olarak verilmiştir. Seçme sınırı Fe(II) için  $0.058 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(III) için  $4.95 \mu\text{g L}^{-1}$ , niceleştirme sınırları ise Fe(II) için  $0.194 \mu\text{g L}^{-1}$ , Fe(III) için  $16.5 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir.

Yöntemin doğruluğu, sertifikalı standart örneklere bulutlanma noktası özütlemesinin optimize edilmiş deney koşullarıyla uygulanması ile test edilmiştir ve geri kazanım değerlerinin %97.5-99.5 arasında değiştiği saptanmıştır. Son olarak metot, farklı su örneklerine de uygulanmıştır. Farklı markalı üç ayrı şişelenmiş ticari su örneklerine ve Hafik gölünün üç farklı kısmından alınan su örneklerine uygulanmıştır. Buradan elde edilen geri kazanım değerleri metodun sulu örneklere uygulanabileceğini göstermektedir.

Önerilen zenginleştirme ve türlleme yönteminin literatürdeki yöntemlerle kıyaslanması Çizelge 4.6 de görülmektedir. Önerilen yöntemde kullanılan kalkon karboksilik asit ligantı ilk kez bu amaçla kullanılmıştır ve bu açıdan yöntem özgündür. Kurulum ve işletim maliyeti açısından GFAAS cihazı, FAAS cihazına göre 3 kat daha pahalıdır. Geliştirilen yöntemin FAAS ile uygulanabiliyor olması önemli bir avantajdır. Geliştirilen yöntemin çalışma aralığı literatürdeki yöntemlere göre oldukça geniştir ve bu aralık gerçek örneklerdeki inorganik Fe türlerinin izlenmesi açısından uygundur. Literatürlerde, daha düşük tayin sınırına sahip UV-Görünür spektrofotometrik yöntemler vardır. Ancak bu yöntemler, dalga boyu çakışması gibi sebeplerden dolayı UV-Görünür spektrofotometrik yöntemlerin doğası gereği girişime açıktır. Geliştirilen yöntemde FAAS cihazı oyuk katot lambası sayesinde daha seçici analiz yapabilmektedir.

Deney sonunda önerilen yöntemin, basit, hızlı, seçici, yüksek duyarlık ve düşük derişimlerde çalışma olanağı gibi özellikleri nedeniyle çevresel örneklerde inorganik çözünür demir türlerinin izlenmesi, belirlemesi ve türlenmesine kolaylık sağlayacağı öngörülmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1]. M.A. Mesquita de Silva, V.L.A. Frescura, F.J.N. Aguilera and A.J.J. Curtius, Determination of Ag and Au in geological samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998), pp. 1369–1373.
- [2]. Willie L.H., Pramauro E., "A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) : Theory and Applications", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24 (2) :133 -177 (1993).
- [3]. A.E. Boyukabayram and M. Volkan, Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 55 (2000), pp. 1071–1076.
- [4]. V. Guranani, A.K. Singh and B. Venkataramani, Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 485 (2003), pp. 221–232.
- [5]. Evangelos K. Paleologos, Dimosthenis L. Giokas, Miltiades I. Karayannis, "Micelle-mediated separation and cloud-point extraction", *Trends in Analytical Chemistry*, 24: 426 - 436 (2005).
- [6]. Zorida S.F., Carolina P.S., Cristina M.S., Jose J.S.R., "The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples", *Trends in Analytical Chemistry*, 23: 479 - 489 (2004).
- [7]. Constantine D.S., "Micelle – mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis ", *Trends in Analytical chemistry*, 21: 343 - 355 (2002).
- [8]. Tiren Gu, Galera, P. A," The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X – 100 in Water ", *Colloids and Surfaces* 147: 365 - 370 (1999).
- [9]. Zhimei SUN, Pei LIANG, Qiong DING, Jing CAO, "Cloud Point Extraction Preconcentration of Manganese(II) from Natural Water Samples Using 1-



- Phenyl- 3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Analytical Sciences*, 22: 911 (2006).
- [10]. Shahab, S, Yadollah, Y."Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES", *Journal of Colloid and Interface Science* 298: 419 - 425 (2006).
- [11]. Nukatsuka, I, Anezaki, K., Kubota, S. and Ohzenki, K., Enhancement of The Atomic Absorbtion Signal by Silicate at Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Chimica Acta*, Vol. 415, Issues 1-2, 221-227, 2000.
- [12] . R. Carabias-Martinez, E. Rodriguez-Gonzalo, B. Moreno- Cordero, J.Pe´rez-Pavo´n, C. Garcia Pinto, E. Ferna´dez Laespada, *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 251.
- [13] . H. Watanabe, in: K.L. Mittal, E.J. Fendler (Editors), *Solution Behavior of Surfactants*, Plenum Press, New York, USA,1982, pp. 1305–1316.
- [14]. F.P. Guengerich, M.V. Martin, Z. Guo, Y.J. Chun, Purification of functional recombinant P450s from bacteria, in: E.F. Johnson, M.R. Waterman (Editors), *Methods in Enzymology, Cytochrome P450, Part B*, vol. 272, Academic Press, NY, USA, 1996, p. 35.
- [15]. S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brandão, E.G.P. da Silva, L.A. Portugal, P.S. dos Reis, A.S. Souza and W.N.L. dos Santos, *Anal. Chim. Acta* 597 (2007), p. 179
- [16]. D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi and J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdam (1997).
- [17]. R.W. Dabeka, H.B.S. Conacher, J.F. Lawrence, W.H. Newsome, A. Mckenzie, H.P. Wagner, R.K.H. Chadha and K. Pepper, Survey of bottled drinking waters sold in Canada for chlorate, bromide, bromate, lead, cadmium and other trace elements, *Food Addit. Contam.* 19 (2002), pp. 721–732

- [18]. A.K. Yatsimirsky, N.T. Yatsimirskysya and S.B. Kashina, Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reaction and micellar modified determination of hydrazine and phenylhydrazine, *Anal. Chem.* **66** (1994), pp. 2232–2239.
- [19]. E.K. Paleologos, A.G. Vlessidis, M.I. Karayannis and N.P. Evmiridis, On-line sorption preconcentration of metals based on mixed micelle cloud point extraction prior to their determination with micellar chemiluminescence: application to the determination of chromium at  $\text{ng l}^{-1}$  levels, *Anal. Chim. Acta* **477** (2003), pp. 223–231
- [20]. D.L. Giokas, J. Antelo, E.K. Paleologos, F. Aree and M.I. Karayannis, Copper fractionation with dissolved organic matter in natural waters and wastewater—a mixed micelle mediated methodology (cloud point extraction) employing flame atomic absorption spectrometry, *J. Environ. Monitor.* **4** (2002), pp. 505–510.
- [21]. A. Sanz Medel, M.R. Fernández de la Campa, M.C. Valdés-Hevia y Temprano, B. Aizpún Fernandez and Y.M. Liu, Surfactants-based ordered media in Analytical Atomic Spectrometry. *Talanta* **40** (1993), p. 1759.
- [22]. M.H. Mashhadizadeh, A. Moatafavi, H. Allah-Abadi and M.R. Zadmehr, Flame atomic absorption spectrometric determination of ultra traces of thallium(I) ion after solid phase extraction by octadecyl silica membrane disk modified by a new Schiff base, *Bull. Korean Chem. Soc.* **25** (2004), pp. 1309–1315.
- [23]. M.A.M. Silva, V.L.A. Frescura, F.J.N. Aguilera and A.J. Curtius, Determination of Ag and Au in geological samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998), pp. 1369–1373.
- [24]. M.A.M. Silva, V.L.A. Frescura and A.J. Curtius, Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction, *Spectrochim. Acta, Part B: Atom. Spectrosc.* **55** (2000), pp. 803–813.

- [25]. J. Chen and K.C. Teo, Determination of cadmium, iron, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Anal. Chim. Acta* 450 (2001), pp. 215–222.
- [26]. G. Komaromy-Hiller, N. Calkins and R. Wandruszka, Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride, *Langmuir* 12 (1996), pp. 916–920.
- [27]. D.L. Giokas, L.P. Eksperiandova, A.B. Blank and M.I. Karayannis, Comparison and evaluation of cloud point extraction and low-temperature directed crystallization as preconcentration tools for the determination of trace elements in environmental samples, *Anal. Chim. Acta* 501 (1) (2004), pp. 51–55.
- [28]. I. Casero, D. Sicilia, S. Rubio and D. Perez-Bendito, An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds, *Anal. Chem.* 71 (1999), pp. 4519–4524.
- [29]. S. Saracoglu, M. Soylak and L. Elçi, On-line solid phase extraction system for chromium determination in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Lett.* 35 (2002), pp. 1519–1530.
- [30]. Soylak, M., Erdoğan, N.D., Elçi, L. Membrane filtration of Fe(III), Cu(II) and Pb(II) ions as 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) for their preconcentration and atomic absorption determinations, *J. Chinese Chem. Soc.*, 51, 703-706, 2004.
- [31]. Merritt, W., Settle, D., *Instrumental Methods of Analysis*, p.129-138, International Student Edition, New York, 1981.
- [32]. Yıldız, A., Genç, Ö., *Enstrümantal Analiz*, s.192, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993.
- [33]. Gündüz, T., *İnstrümantal Analiz*, s.317-332, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990. 38.Kunç, Ş., *Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler*, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No 12, 1994.
- [34]. Ebdon, L., *An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A Self Teaching Approach*, p. 42-57, Hayden, London, 1982.

- [35]. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Analitik Kimya Temelleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
- [36]. Imai, S., Fujikawa, K., Yonetani, A., Ogawa, N. and Kikuchi, Y., Large Aliquot Injection Approach in The Electrothermal AAS Determination of iron in Environmental Water Samples, Analytical Sciences, Vol. 16, 163-167, 2000
- [37]. Skoog, D. A., West, D. M. and Nieman, T. A., Enstrümantal Analiz \_lkeleri (1.Baskı), 849 s., Ankara, 1998.
- [38]. Walsh, A., Shelton, J. P. and Russel, B. J., An Atomic-Absorption Spectrophotometer and Its Application To The Analysis Of Solutions, Spectrochimica Acta, Vol. 8, Issue 6, 317, 1957.
- [39]. Sweileh, J. A. and El-Nemma, E. M., On-line Elimination of Spectral Interference of Iron Matriks in The Flame Atomic Absorption Determination of Zinc by Anion- Exchange Seperation, Analytica Chimica Acta, Vol. 523, Issue 2, 287-292, 2004.
- [40]. Saraçoğlu, S., Chromosorb-102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, 142 s., Kayseri, 1997.
- [41]. Özcan, M., Grafit Fırınli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi ile Kalay Tayininde Bazı Anorganik Tuzların Girişim Mekanizmalarının incelenmesi, Doktora Tezi, istanbul Teknik Üniversitesi, 63 s., istanbul, 2001.
- [42]. Hughes, D. M., Chakrabarti, C. L., Lamoureux, M. M., Hutton, J. C., Goltz, D. M., Sturgeon, R. E., Grégoire, D. C. and Gilmutdinov, A. Kh., Digital imaging of formation and dissipation processes for atoms and molecules and condensed-phase species in graphite furnace atomic absorption spectrometry: a review, Spectrochim. Acta, B 51, 973, 1996.
- [43]. M.K. Amini\* and M. Kabiri ‘‘Determination of Trace Amounts of Nickel by Differential Pulse Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry Using Calconcarboxylic Acid as a Chelating Agent’’, Journal of the Iranian Chemical Society, Vol. 2, No. 1, March 2005, pp. 32-39.

- [44]. S. Bahrami, S. Abbasi, Y. A. Ghorbani, and A. A. Miran-Beigi b,’’ High Sensitive Determination of Trace Amount of Cobalt by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry 1’’, Russian Journal of Electrochemistry, 2009, Vol. 45, No. 2, pp. 208–214.

## 6. ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Nail ALTUNAY
Doğum Yeri ve Tarihi	Artvin, 01.01.1987
Medeni Hali	Bekâr
Yabancı Dil	İngilizce
E-posta Adresi	naimaltunay1@hotmail.com

### Eğitim ve Akademi Durumu

Lise	Balıca 60. Yıl Çok Programlı Lisesi 2004
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2004
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2011