

BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU/FAAS
İLE ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE KALAY TÜRLERİNİN
TAYİNİ

SONGÜL ULUSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2010

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BULUTLANMA NOKTASI
EKSTRAKSİYONU/FAAS İLE ÇEVRESEL
ÖRNEKLERDE KALAY TÜRLERİNİN TAYİNİ

SONGÜL ULUSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
PROF.DR. MEHMET AKÇAY

SİVAS
2010

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

Başkan(Daınışman) Prof.Dr. Mehmet AKÇAY _____

ye Doç.Dr. Meltem SARIOĞLU _____
CEBECİ

ye Doç.Dr. Ramazan GÜRKAN _____

ONAY

Bu tez çalışması, 06/04/2004 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 29.04.2008 tarihli ve 007 sayılı toplantısında kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Biricik kızım Elif İpek'e.....

ÖZET

BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU/FAAS İLE ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE KALAY TÜRLERİNİN TAYİNİ

Songül ULUSOY

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mehmet AKÇAY

2010, 60+xiii sayfa

Bu çalışmada, eser düzeydeki Sn(IV) iyonlarının alevli atomik spektrometri ile tayini için yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyon(CPE) yöntemi geliştirildi. Geliştirilen yöntemde Sn(IV) iyonları kalkon karboksilik asit(CCA) ligantı ile kompleksleştirilip, katyonik surfaktan setil piridinyum klorür(CPC) içeren ortamda ekstrakte edilmiştir. Surfaktan derişimi, reaktif derişimleri, pH ve zamanın etkisi gibi ekstraksiyon ve tepkime koşulları optimize edilerek, tayin sınırı, doğrusal aralık ve zenginleştirme faktörü gibi analitik özellikler belirlenmiştir.

Optimum koşullar altında bulunan doğrusal çalışma aralığı 10.0 - 1300.0 µg L⁻¹ Sn(IV) (8.4×10^{-8} - 1.1×10^{-5} mol L⁻¹), tayin sınırı ise 2.86 µg L⁻¹ Sn(IV) (2.4×10^{-8} mol L⁻¹) olarak bulunmuştur. 50.00 µg L⁻¹ Sn(IV) derişimi için bulunan bağıl standart sapma ve 10 tekrarlı ölçümden bulunan bağıl hata sırasıyla %0.92 ve %2.9 iken aynı değerler 500.0 µg L⁻¹ Sn(IV) için %0.72 ve %1.4 dür. Önerilen yönteme çeşitli anyon ve katyonların girişim etkileri araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem bazı çevresel su örnekleri, konserve gıdalar ve bazı içecek türlerindeki Sn türlerinin tayine uygulanmıştır. Ayrıca önerilen yöntemin doğruluğu, su örnekleri üzerinde yapılan geri kazanım çalışmaları ve sertifikalı su örnekleri ile karşılaştırma deneyleri ile test edilmiş ve sonuçların sertifikalı değerlere uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler : İnorganik Sn Türleme, Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu, Alevli atomik absorpsiyon Spektroskopisi, Gıda örnekleri

ABSTRACT

DETERMINATION OF TIN SPECIES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY CLOUD POINT EXTRACTION/FAAS METHOD

Songül ULUSOY

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet AKÇAY

2010, 60+xiii pages

A micelle-mediated phase preconcentration of trace quantities of Sn(IV) for determination by flame atomic absorption spectrophotometry has been developed, based on cloud point extraction (CPE) of the complex of Sn(IV) with calcon carboxylic acid complex in surfactant media. Calcon carboxylic acid (CCA) and cetylpyridinium chloride (CPC) were used as chelating agent and cationic surfactant, respectively. The optimal extraction and reaction conditions (e.g. surfactant concentration, reagent concentration and the effects of pH and time) were studied and the analytical characteristics of the method (e.g., limit of detection, linear range and preconcentration factor) were determined.

A calibration curve was obtained has linear range between $10.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and $1300.0 \mu\text{g L}^{-1}$ (8.4×10^{-8} to $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). The detection limit (LOD) of the method was $2.86 \mu\text{g L}^{-1}$ ($2.4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) of Sn(IV). The relative standard deviation (R.S.D.) and relative error for five replicates of $50.00 \mu\text{g L}^{-1}$ Sn(IV) were 0.92% and 2.9%, and for $500.00 \mu\text{g L}^{-1}$ of Sn(IV) were 0.72% and 1.4%, respectively. The interference effect of some anions and cations was also investigated. The method was applied to the determination of tin in soft drinks and canned foods and water samples, with satisfactory results. The proposed method was applied to the speciation of tin in different water samples and the recoveries in the range of 98.9–105.3% were obtained by spiking the real samples. In order to verify the accuracy of the method, a certified reference water sample was analyzed and the results obtained were in good agreement with the certified values.

Keywords: Speciation of inorganic tin; Cloud point extraction; Flame atomic absorption spectrometry; Canned foods

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyip beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof.Dr. Mehmet AKÇAY'a,

Deneysel çalışmalar boyunca bilgi ve birikimlerinden yararlandığım Doç.Dr. Ramazan GÜRKAN'a,

Bu günlere gelmemi sağlayan lisans ve orta öğretim hayatımdaki tüm değerli hocalarıma,

Desteklerini hep arkamda hissettiğim anne ve babama,

Ve tabi ki, Hayatın her anında, içine düştüğüm her sıkıntıda, yanımda olup beni motive eden sevgili eşim, hayat arkadaşım Halil İbrahim ULUSOY'a

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.....

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Kalay Tayin Yöntemleri.....	3
2 BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU ve TÜRLEME.....	4
2.1 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu.....	6
2.2 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunda kullanılan surfaktanlar.....	6
2.3 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Deneyinin Uygulanışı.....	7
2.4 Bulutlanma Noktası Eks. Deneylerinde Optimize Edilen Parametreler... ..	10
2.4.1 Surfaktan Seçimi.....	10
2.4.2 pH Etkisi.....	11
2.4.3 Ligant Türü ve Değişimi.....	11
2.4.4 Denge Sıcaklığı ve Süresi.....	12
2.4.5 Faz Ayırımını Kolaylaştırıcı Katkı Maddeleri.....	12
2.4.6 Fazların Birbirinden Ayrılması.....	12
2.4.7 Surfaktanca Zengin Fazın Analize Hazırlanması.....	13
2.5 Tayin Basamağı.....	13
2.6 CPE Yönteminin Klasik Yöntemlerle Kıyaslanması.....	13
2.7 CPE Yönteminin Uygulama Alanları.....	14
2.8 Eser Element Türleme.....	15
2.8.1 Türleme Çalışmaları ve Önemi.....	15
2.8.2 Kalay Türleme ve Önemi.....	16
3 ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ.....	17
3.1 AAS Cihazının Temel Kısımları.....	18

3.1.1	Işık Kaynakları.....	18
3.1.1.1	Oyuk Katot Lambası.....	18
3.1.1.2	Çok Elementli Lambalar.....	19
3.1.1.3	Yüksek Işımalı Lambalar.....	20
3.1.1.4	Buhar Boşalım Lambaları.....	20
3.1.1.5	Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	20
3.1.2	Atomlaştırıcılar.....	21
3.1.2.1	Alevli Atomlaştırıcılar.....	21
3.1.2.2	Alevsiz Atomlaştırıcılar.....	23
3.1.3	Monokromatörler.....	25
3.1.4	Dedektörler.....	25
3.2	Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Girişimler.....	25
3.2.1	Spektral Girişimler.....	25
3.2.2	Kimyasal Girişimler.....	27
3.2.3	Zemin Absorpsiyonu Girişimleri.....	27
3.2.3.1	Çift Hat Yöntemi.....	28
3.2.3.2	Sürekli Işın Kaynağı Yöntem.....	28
3.2.3.3	Smith-Hieftje Yöntemi.....	29
3.2.3.4	Zeaman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltmesi Yöntemi.....	30
4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
4.1	Kullanılan Reaktifler.....	32
4.2	Kullanılan Cihazlar.....	32
4.3	Önerilen Yöntem.....	33
4.4	CPE Deneyinin Optimizasyonu.....	33
4.4.1	pH Etkisi.....	33
4.4.2	Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi.....	35
4.4.3	İkincil Surfaktan CPC Derişiminin Etkisi.....	36
4.4.4	Noniyonik Surfaktan Derişiminin Etkisi.....	37
4.4.5	İyonik Şiddet Etkisi.....	38
4.4.6	Sıcaklık ve Zaman Etkisi.....	39
4.4.7	Santrifüjleme Hızı ve Süresi.....	40
4.4.8	Surfantanca Zengin Fazın Analize Hazırlanması.....	41
4.5	Sn(II) ve Sn(IV) Türleme Çalışmaları.....	42

4.6	Girişim Çalışması	45
4.7	Yöntemin Analitik Performans Ölçütleri.....	46
4.7.1	Yöntemin Doğruluğu.....	47
4.8	Gerçek Örneklerin Analizi.....	49
5	SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME.....	50
	KAYNAKLAR.....	55
	ÖZGEÇMİŞ.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Misel oluşumunun gösterimi.....	3
Şekil 2.2	Farklı yapılarda oluşan miseller.....	9
Şekil 2.3	CPE işleminin temel basamakları.....	9
Şekil 2.4	CPE işleminin akış şeması.....	10
Şekil 2.5	Triton X-114 ve Ponpe 7.5 surfaktanlarının molekül yapıları.....	11
Şekil 2.6	Kalkon karboksilik asidin açık formülü.....	12
Şekil 3.1	Örnek kalibrasyon grafiği.....	17
Şekil 3.2	AAS cihazının temel kısımları.....	18
Şekil 3.3	Oyuk katot lambası.....	19
Şekil 3.4	Elektrotsuz boşalım lambası	21
Şekil 3.5	Örneğin alev ortamında uğradığı değişimler.....	22
Şekil 3.6	Massman tarafından kullanılan grafit fırın.....	23
Şekil 3.7	Flaman atomlaştırıcılar.....	24
Şekil 3.8	Sürekli ışın kaynağı yönteminin uygulanması.....	29
Şekil 3.9	Smith-hieftje yöntemi ile zemin absorpsiyonu düzeltimi.....	29
Şekil 3.10	Zeaman etkisi ve enerji düzeyleri.....	30
Şekil 3.11	Zeaman etkisine dayanan zemin düzeltimi.....	31
Şekil 4.1	CPE-FAAS yöntemi üzerine pH etkisi.....	34
Şekil 4.2	CPE-FAAS yöntemi üzerine tampon hacminin etkisi.....	35
Şekil 4.3	CPE-FAAS yöntemi üzerine CCA derişiminin etkisi.....	36
Şekil 4.4	CPE-FAAS yöntemi üzerine CPC derişiminin etkisi.....	37
Şekil 4.5	CPE-FAAS yöntemi üzerine noniyonik surfaktan derişiminin etkisi.....	38
Şekil 4.6	CPE-FAAS yöntemi üzerine NaCl derişiminin etkisi.....	39
Şekil 4.7	CPE-FAAS yöntemi üzerine inkübasyon sıcaklığı etkisi.....	40
Şekil 4.8	CPE-FAAS yöntemi üzerine santrifüjleme hızı etkisi.....	41
Şekil 4.9	CPE-FAAS yöntemi üzerine SFZ'ın çözücüsü etkisi	42
Şekil 4.10	Yükseltgenme işlemine HNO ₃ derişiminin etkisi.....	43
Şekil 4.11	Yükseltgenme işlemine KMnO ₄ derişiminin etkisi.....	43
Şekil 4.12	Optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon grafiği....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Yanıcı-yakıcı gaz karışımları.....	22
Çizelge 3.2	Ölçüm dalga boyu çakışan elementler.....	26
Çizelge 4.1	Yapay olarak hazırlanan karışımlarda kalay türleme sonuçları..	44
Çizelge 4.2	Önerilen yönteme girişimci iyonların etkisi.....	45
Çizelge 4.3	Önerilen yöntemin analitik özellikleri.....	47
Çizelge 4.4	Çeşitli su örnekleri ile yapılan geri kazanım çalışmaları.....	48
Çizelge 4.5	Sertifikalı su örneklerinde Sn(IV) tayini sonuçları.....	48
Çizelge 4.6	Gerçek örneklerde kalay analizi.....	50
Çizelge 5.1	Geliştirilen yöntemin literatürdeki yöntemlerle kıyaslanması....	54

KISALTMALAR DİZİNİ

CPE	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
CP	Bulutlanma Noktası
CCA	Kalkon Karboksilik Asit
CPC	Setil Piridinyum Klorür
CTAB	Setil Trimetil Amonyum Bromür
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
CMC	Kritik Misel Derişimi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GFAAS	Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HGAAS	Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
SPE	Katı faz Ekstraksiyonu
ME	Membran Ekstraksiyonu
HPLC	Yüksek Başarımlı Sıvı Kromatografisi
ICP-OES	İndüktüf Eşleşmiş Plazmalı Optik Emisyon Spektrometrisi

GİRİŞ

Kalay; yumuşak, gümüş beyazlığında metalik bir elementtir. Tarihçesi milattan önce 3000 yıllarına dayanır. Kalay içeren alaşımların M.Ö. 3200-2500 yıllarında Mezopotamya'da kullanıldığı bilinmektedir.

Kalayın α -kalay ve β -kalay olarak başlıca iki kristali vardır. Birinciye gri kalay denir ve $13,2^{\circ}\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda, kübik sistem halinde ve $7,75 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu olarak teşekkül eder. İkincisi ise beyaz kalay olarak bilinir ve $13,2^{\circ}\text{C}$ ilâ 161°C arasında, tetragonal yapıda ve $7,3$ bağıl yoğunluklu olarak ortaya çıkar. Gri kalay çok az kullanıma sahiptir. Kalayın 10 adet kararlı ve tabiatta mevcut ve 21 adet sun'î ve radyoaktif izotopu vardır. Metalik kalaya 100°C 'den yüksek sıcaklıklarda halojenler ve hidrojen sülfür, etki eder. Oksijen, kalayla SnO_2 oluşturarak, yüzeyde çok ince bir tabaka meydana getirir. Sulu hidroklorik ve hidroflorik asit yavaş, hidrobromik ve nitrik asit hızlı olarak kalayla reaksiyona girer. Birçok alkali çözeltiler metal kalaya etki eder. Yâni kalay amfoterdir. Yiyeceklerdeki organik asitler kalaya tesir etmez[1].

Kalay yeryüzünde 4 ilâ 200 mg L^{-1} arasında bulunur. Aydan gelen bir taş nümûnesinde $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ bulunmuştur. Dünyâda Malezya, Bolivya, Tayland, Endonezya, Nijerya, Kongo (Kinşasa) ve Çin'de işletilmesi ekonomik olan kalay yatakları vardır. En önemli filizi SnO_2 kasiderit (kalay taşı) olup, kahverengi veya siyah renklidir. Tetragonal veya ditetragonal-dipiramidal kristallere sâhiptir. Kalay genellikle iki ana tip yataklanma gösterir. 1) Magmatik yataklar 2) Plaser yataklar

Ekonomik tenör $\%1-1.5 \text{ Sn}$ 'dir. Kalayın yanısıra Pb, W, Cu, Ag gibi yan ürünlerin eldesi söz konusu ise, daha düşük tenörlü cevherler de işlenebilir. Plaser kalay yataklarında $0.25 \text{ kg m}^{-3} \text{ SnO}_2$ ekonomik olarak işletilmektedir. Kalay yataklarının cevher kalitesi kalay tenörünün yanısıra tane büyüklüğüne de bağlıdır. İri taneli ($>1\text{mm}$) kasiderit cevherleri kolay hazırlanabilen cevherler olduklarından, çok küçük rezervler de bile işletilebilirler. Bu durumda işlenebilen tenör $\%0.2$ ile $\%0.3 \text{ Sn}$ civarındadır. Elle ayıklama olanağı olan cevherlerde bu tenör daha da düşük olabilir. 40-50 mikronluk tane büyüklüğündeki cevherleri zenginleştirmenin olanaksız olduğu kabul edilmektedir.

Kalay kalite açısından A sınıfı ($\%99.8 \text{ Sn}$), elektrolitik kalay ($\%99.95-99.98\text{Sn}$), sert kalay ($\%99.6 \text{ Sn}$) ve teknik kalay ($\%99 \text{ Sn}$) olarak sınıflandırılır. Kalayın kullanıldığı lehim malzemeleri de antimonlu lehim ($\%95 \text{ Sn} + \%5 \text{ Sb}$), gümüşlü lehim

(% 95 Sn + %5 Ag) ve yumuşak lehim (%70 Sn + %30Pb) olarak sınıflandırılmaktadır. Kalaylı alaşımların en önemlileri, bakırla yaptığı bronz (% 10-15 Sn içerir), antimon ve bakırla yaptığı yatak metal (Babbit metal) ve beyaz metaldir[2].

Kalay teneke yapımında, kaplamacılıkta, çeşitli alaşımlar, lehim ve kimyasal madde yapımında kullanılır. Otomotiv endüstrisinde de motor yataklarında, kaporta, radyatör, yağ ve hava filtrelerinde kullanılır. Uçak ve gemi endüstrisi ile elektrik ve elektronik sanayiinde geniş bir kullanım alanı vardır. Kimya sanayiinde boya, parfüm, sabun, poliüretan üretiminden dış macunu yapımına kadar geniş bir alanda tüketilir. Bunların yanında matbaacılıkta, mutfak malzemeleri ve cam endüstrisinde de kullanılmaktadır[3].

Kalay oksitlenmeyen bir metal olduğu için korozyona karşı direnç gösterir. Bu özelliğinden dolayı günlük kullanımdaki çoğu metalin üzeri bir kalay tabakası ile kaplanarak oksidasyonu önlenir. Bir çok metalle alaşım halinde endüstrinin bir çok alanında kullanılır. Kalayın en çok kullanıldığı alanlardan biri de konserve gıda teknolojisidir. Ayrıca meşrubat sanayinde de kullanımı yaygındır. İnsanlara kalayın geçişi en çok kalay alaşımları ile kaplanmış gıda kaplarından olur. Özellikle de uzun süre depolanan ve asidik özellikte olan bazı konserve türlerinde gıdaya geçen kalay miktarı artmaktadır. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı tarafından 2008 yılında yayınlanan gıda katkı maddeleri ve kirleticileri yönetmeliğine göre; konserve gıdalarda izin verilen maksimum Sn derişimi 200 mg L^{-1} iken, bu sınır alkolsüz içeceklerde 100 mg L^{-1} dir[4]. Kalay elementinin vücutta aşırı birikimi toksik etki gösterdiğinden denetimi önemlidir.

Kalay, canlı dokularında birikebilen toksik bir metaldir. Yüksek derişimde kalay, vücuttaki çinko metabolizmasına ciddi ölçüde girişim yapar. Bir elementin farklı türlerinin toksiditeleri farklı olduğu için bu türleri ayrı ayrı birbiri yanında tayin edebilmek önemlidir[5]. İnorganik kalay türlerinin en çok bilinen iki tanesi Sn(II) ve Sn (IV) dür. Sn(II) türünün toksiditesi Sn(IV) türüne göre daha fazladır. Hem toksiditelerinin hem de etkileştikleri kimyasal türlerin farklı olması nedeniyle iki inorganik kalay türünü bir arada tayin edebilecek yöntemler geliştirilmesi gündemdedir. Organik kalay türleri ise $R_pSnX_{(4-p)}$ genel formülüyle formüle edilirler. Burda R bir alkil yada aril grubunu gösterirken, X anyonik bir grubu ifade eder. Organometalik kalay türlerinin doğaya girişi bazı zirai ilaçlar ve kimyasal stabilizatörlerde olduğu gibi insan kaynaklı ürünler ile olmaktadır. Örneğin trifenil

kalay, tarımda mantarlarla mücadelede ve boya sanayinde küf önleyici ajan olarak kullanılır[6].

Kalay toksiditesine maruz kalan insanlarda kısa periyotta, göz ve deride kızarıklık, mide ve baş ağrıları, nefes darlığı gibi şikayetler görülürken uzun periyotta ise, akciğer problemleri, kırmızı kan hücreleri eksikliği, depresyon , genetik yapıda bozukluk ve beyin hasarları gibi ciddi rahatsızlıklar meydana gelir[7].

1.1.Tayin Yöntemleri

İnorganik kalay türlerinin tayini için pek çok enstrümental yöntem kullanılır. Bu yöntemlerin başlıcaları, spektrofotometri[8], spektrofotometrik yöntemler[9], alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi(FAAS)[10], grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi(GFAAS)[11], hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi(HGAAS)[12], elektroanalitik yöntemler[13], kromotografik yöntemler[14] ve X-ışınları floresans[15] spektrometrisi olarak sayılabilir.

BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU ve ELEMENTEL TÜRLEME

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

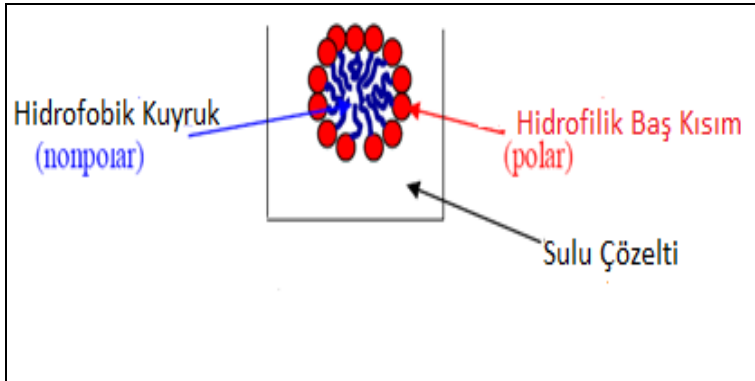
Ayırma ve zenginleştirme işlemleri analitik kimyada önemli yer tutar. Bu yöntemler sadece matriks etkisini en aza indirmekle kalmayıp, aynı zamanda tayin sınırı ve diğer analitik özellikleri iyileştirirler. Analitik kimyada gerçek örnek analizlerinde, yöntemin tayin sınırı altındaki analit derişimlerinin belirlenebilmesi için analitin matriks etkilerinden arındırılması ve yöntemin ölçülebileceği düzeylere kadar deriştirilmesi gerekir. Bu amaçla kullanılan klasik ayırma ve zenginleştirme yöntemi sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Ancak bu yöntem, fazla miktarda toksik çözücü kullanımı, analiz süresinin uzun oluşu, düşük zenginleştirme faktörü gibi sakıncalara sahiptir. Bu sakıncalar nedeniyle, daha hızlı ve kullanışlı, çevre dostu, daha duyarlı yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu amaçla kullanılan teknikler katı faz ekstraksiyonu(SPE)[16], sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (LLME)[17], süper kritik sıvı ekstraksiyonu(SFE)[18], membran ekstraksiyonu (ME)[19] ve bulutlanma noktası ekstraksiyonudur (CPE)[20].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu özellikle 90'lı yıllardan sonra ayırma ve zenginleştirme amacıyla analitik kimyacılar tarafından sıkça kullanılmaya başlanmıştır. CPE yöntemi ilk defa 1982 yılında Watanabe ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır[21]. Sonraki yıllarda farklı metallerin ayırma ve zenginleştirilmesinde bu yöntemin kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Özellikle 2000'li yıllarda bu alandaki çalışmalar giderek artmıştır.

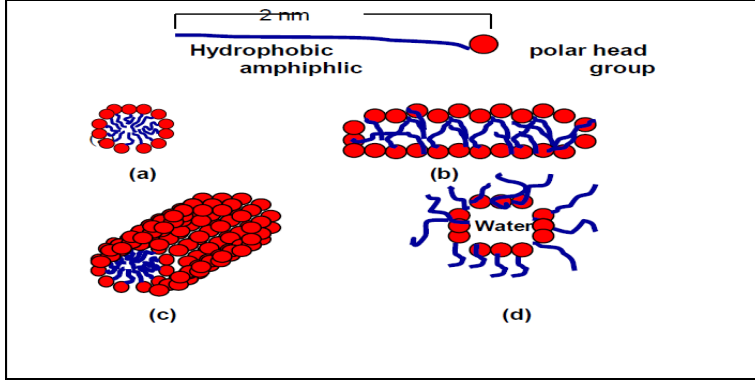
CPE yönteminin en belirgin özellikleri; uygulamasının basitliği, çevreci bir yöntem oluşu, düşük maliyeti, yüksek zenginleştirme faktörü ve çoğu tayin yöntemine uygulanabilirliği olarak sıralanabilir.

Yöntemin, metal iyonlarının uygun bir ligantla kompleksleştirip bir surfaktan ortamına çekilmesi ve daha sonra bulutlanma noktası sıcaklığı adı verilen bir sıcaklıkta ayrılan surfaktan fazın metal içeriğinin uygun bir yöntemle tayin edilmesine dayanır. Bu amaçla kullanılan surfaktanlar hidrofilik polar baş grupları ve hidrofobik hidrokarbon kuyruk kısmından oluşan, baş kısmının yüküne göre iyonik ya da naniyonik olarak sınıflandırılan büyük organik moleküllerdir. Ampifilik özelliklerinden dolayı hem suda hem de organik çözücülerde çözünebilirler. Polar uçları su molekülleriyle hidrojen bağı yaparken apolar hidrokarbon zincirleri kümelenmeler oluşturma eğilimindedirler. Surfaktanlar sulu çözeltilerde polar kısımları dışarıda hidrokarbon kuyruk kısımları içerde kalacak Şekil 2.1’de görülen misel adı verilen küresel bir yapı oluştururlar.

Oluşan miseller küresel olduğu gibi silindirik, çift tabakalı ve elipsoidik şekilde olabilir. Şekil 2.2’de genel yapıları görülen misellerin boyutları ve şekilleri; surfaktan moleküllerinin geometrisine, surfaktan derişimine, sıcaklık, pH, iyonik şiddet gibi ortam koşullarına bağlıdır.



Şekil 2.1 Misel oluşumunun gösterimi



Şekil 2.2 Farklı yapıda oluşan miseller

2.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Noniyonik surfaktan çözeltisi bulutlanma noktası (CP) adı verilen kritik bir sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında çözelti kendiliğinden iki ayrı faza ayrılır. Fazlardan birincisi hacmi küçük olan surfaktanca zengin faz diğeri ise surfaktan derişiminin hemen hemen kritik misel derişimine (CMC) eşit olduğu büyük hacimdeki sulu fazdır. Bu ayırma işleminin mekanizması surfaktan misellerinin bulutlanma noktası olarak tanımlanan bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında çözeltinin bulanıklaşmasına dayanır[22]. Uygun bir hidrofobik ligant ya da organik bileşikler ile bir araya gelen metal iyonları misellerin hidrofobik kısımlarıyla etkileşim halindedir. Bu sayede bulutlanma noktasında hidrofobik özellikteki metal-ligant bileşiği küçük hacimdeki surfaktanca zengin fazda toplanır. Aslında bütün işlem geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzer fakat tek fark burada organik faz, homojen bir çözeltinin daha sonra heterojen bir karışıma çevrilmesiyle sulu fazın içinde üretilir.

Misel oluşumu termodinamik özellikleri kullanılarak da anlaşılabilir. Miseller entropi ve entalpi arasındaki bir denge ile eş anlı olarak oluşabilir. Suda, surfaktan moleküllerinin bir araya gelmesi entropiyi düşürmesine rağmen misel oluşumu için yürütücü kuvvet hidrofobik etkilerdir. Kritik misel derişiminin üstünde surfaktan moleküllerinin bir araya gelmesiyle oluşan entropi artışı su moleküllerinden fazladır. Ayrıca surfaktanların yüklü kısımları arasında olan elektrostatik etkileşimler entalpi özellikleri değıştirir. Misel oluşumuyla bu termodinamik parametreler noniyonik surfaktanlar için geçerlidir. Sulu çözeltilerdeki misel oluşum entalpisi çok küçük ya da negatif olabilir. Misel oluşumuna götüren temel kuvvet surfaktan moleküllerinin

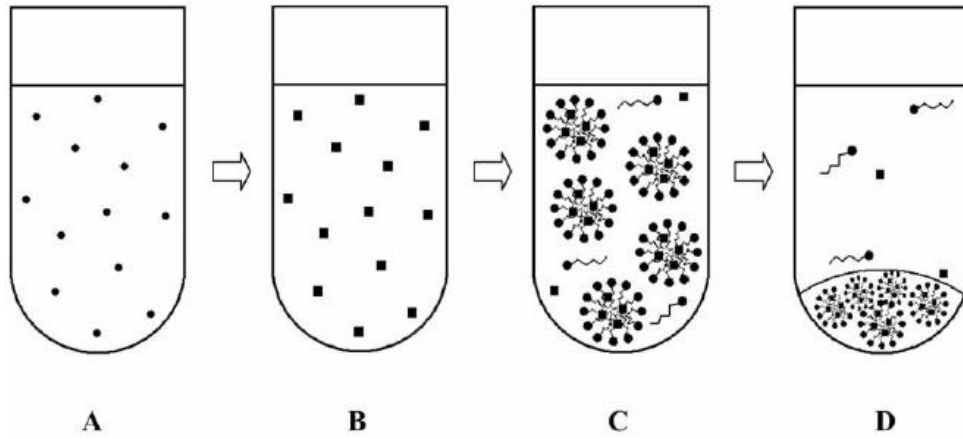
hidrokarbon kuyruk kısımlarındaki hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanan entropi değişimidir.

2.2. CPE İşleminde Kullanılan Surfaktanlar

Bu amaçla kullanılacak surfaktanlar çoğunlukla noniyoniktir. Çünkü iyonik surfaktanların bulutlanma noktası sıcaklıkları genellikle 100 °C nin üstünde ve oldukça yüksektir. Yüksek bulutlanma noktası sıcaklığı hem deneysel şartları zorlaştırmakta hem de oluşan metal-ligant komplekslerinin tekrar bozunmasına yol açmaktadır. Literatürde bu amaçla kullanılan surfaktanlar incelendiğinde en çok Triton X-45, Triton X-100, Triton X-114 ve Ponpe 7.5 surfaktanlarının kullanıldığı görülmüştür. Bu surfaktanların gözlenen bulutlanma noktası sıcaklıkları sırasıyla, 35 °C, 65 °C, 45 °C ve 45 °C dir. Bazı bulutlanma noktası ekstraksiyonu deneylerinde karışık surfaktan sistemleri kullanılır. Kullanılan surfaktan sistemi genellikle bir noniyonik surfaktanın başat olduğu ortama ikinci bir iyonik surfaktanın eklenmesiyle oluşturulur. Burada ikinci surfaktanın işlevi şöyle açıklanabilir: İlk aşamada oluşan metal-ligant kompleksleri her zaman noniyonik karakterde olmaz. Kullanılan ligantın etkin yüküne göre bazı durumlarda iyonik kompleksler oluşur. Örneğin oluşan metal-ligant kompleksi anyonik bir kompleks ise, bu anyonik kompleksin noniyonik surfaktan fazına geçmesini kolaylaştırmak için bir katyonik surfaktan ile iyon çifti kompleksi oluşturulur. Daha sonra bu kompleksin noniyonik surfaktan fazına geçmesi çok daha yüksek verimde ve kolay olur. Burada dikkat edilmesi gereken önemli parametrelerden biri, kullanılacak iyonik surfaktan miktarını sınırlı tutmaktır. Aksi halde bulutlanma noktası sıcaklığı yükseleceğinden tam bir faz ayrımı gözlenmez.

2.3.CPE Deneyinin Uygulanışı

Bulutlanma noktası olgusu, kritik misel derişiminin üstündeki non- iyonik bir surfaktan çözeltisinin belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında önce çözeltinin bulanması, sonra iki farklı faza ayrılmasıyla açıklanır. Bu faz ayrılması anyonik surfaktanlarda ise yüksek asidik derişimlerde olur[23]. Bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu deneyinin temel basamakları Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3 CPE işleminin temel basamakları

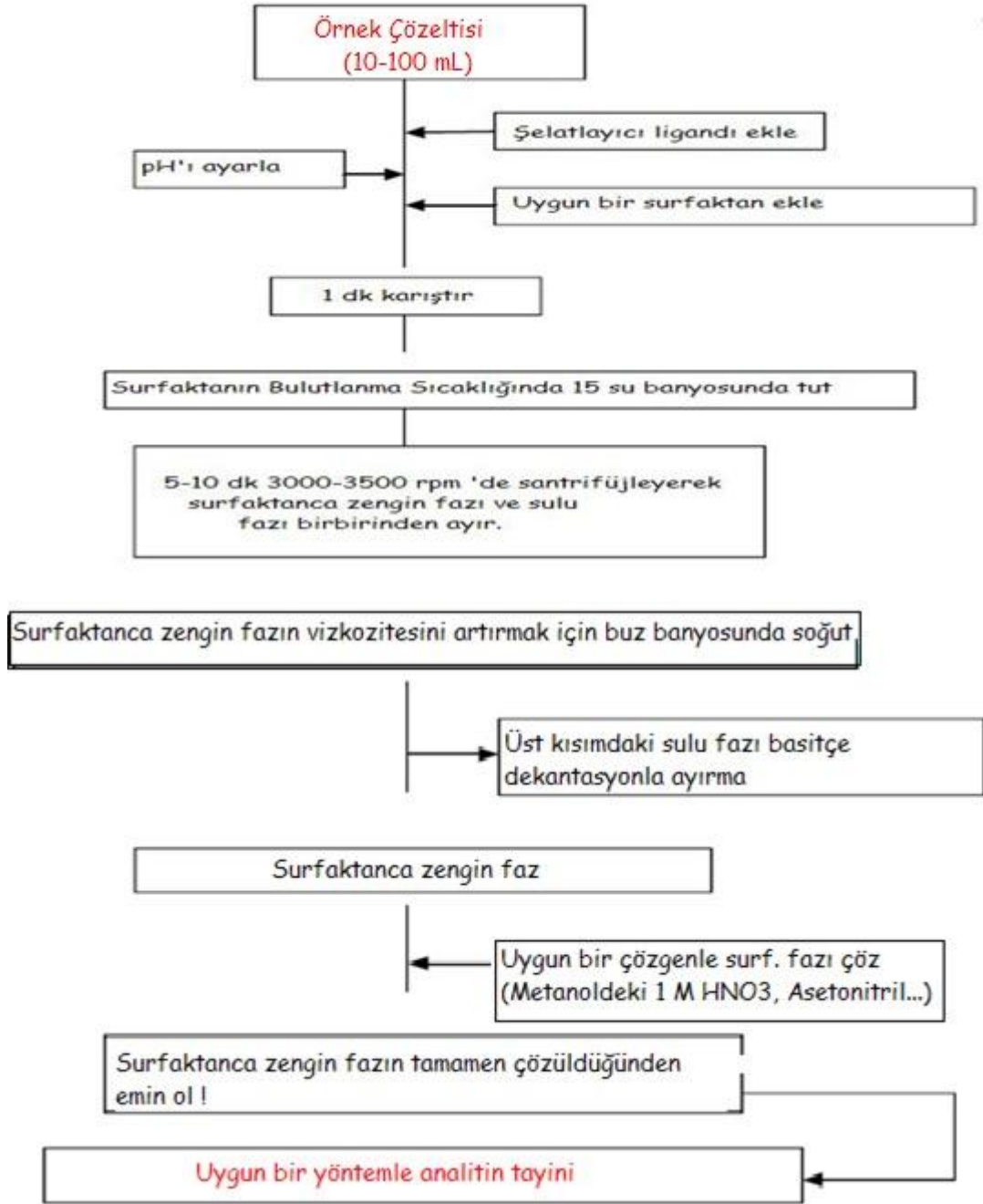
- (A) Sulu çözeltideki düşük derişimdeki metal iyonları
- (B) Kompleksleştirici reaktif ilavesiyle oluşan metal-ligant kompleksleri
- (C) Ortama surfaktan ilave edilmesiyle, metal şelatlarının misel merkezlerinde tutulması
- (D) Bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtma ve santrifüj işlemlerinden sonra surfaktanca zengin fazın ayrılması

Ekstraksiyon işleminin ilk basamağında metal iyonları uygun bir kompleksleştirici ile kompleksleştirilir. Bu aşamada seçilecek liganın analite karşı seçici olması ve metal iyonu ile kararlı kompleks oluşturması önemlidir. Kompleksin yüksek verimde oluşabilmesi için, ortam pH'ı kontrol edilmelidir. Metal-ligant kompleksi oluştuktan sonra ortama surfaktan eklenir. Bu aşamada eğer gerekiyorsa ortama ikinci bir surfaktan eklenir. Faz ayrımını kolaylaştırmak için ortama elektrolit eklenebilir. Daha sonra sıcaklık bir su banyosu yardımıyla bulutlanma noktası sıcaklığına yükseltilir. Bulutlanma gerçekleşikten sonra, santrifüj yardımıyla fazlar birbirinden ayrılır. Faz ayrımını kolaylaştırmak için örnek çözeltiler bir müddet buzdolabında bekletilir. Soğukta surfaktanların viskozitesi artacağından surfaktanca zengin fazın ayrılması kolaylaşır. Buzdolabından çıkarılan örneklerdeki surfaktanca zengin faz basit dekantasyon işlemi ile ayrılır. Elde edilen surfaktanca zengin faz hem FAAS cihazında aspirasyona uygun değildir hem de örnek hacmi FAAS tayini için yetersizdir. Surfaktanca zengin fazın vizkozitesini azaltmak ve FAAS için yeterli hacimde örnek elde etmek amacıyla surfaktanca zengin faz uygun bir çözücü ile seyreltilir.

Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Temel Basamakları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Analit-Ligand Kompleksinin uygun şartlarda oluşumu
- Ortama iyonik şiddet artırıcı ve uygun surfaktanın eklenmesi
- Su banyosu yardımıyla surfaktanın bulutlanma noktası sıcaklığına kadar çözeltinin ısıtılması
- Faz ayırımını kolaylaştırmak için karışımın soğutulması ve santrifüjlenmesi
- Surfaktanca zengin faz ve sulu fazın dekantasyonla birbirinden ayrılması
- Surfaktanca zengin fazın uygun bir çözücü ile çözünüp sinyal okumaya hazır hale getirilmesi

Yukarıda anlatılan basamaklar Şekil 2.4'de şematik olarak da görülebilir.



Şekil 2.4 CPE işlemi akış şeması

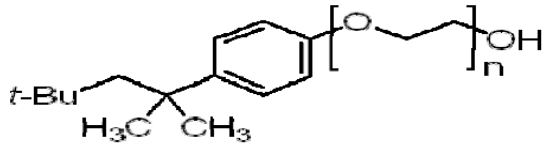
2.4. CPE DeneYlerinde Optimize Edilen Parametreler

2.4.1. Sürfaktan Seçimi

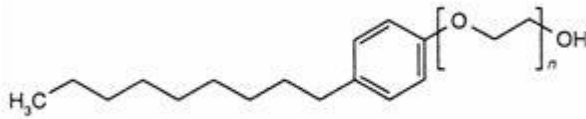
Bugüne kadar CPE yöntemi ile metal analizinde çoğunlukla polioksi etilen alkil fenol türevlerinden oluşan Triton ve Ponpe serisi noniyonik surfaktanlar kullanılmıştır. Bu surfaktanların hepsi, yüksek analitik saflıkta elde edilebilir, fiyatları ucuz, uçucu olmayan, toksik özellik göstermeyen çevre dostu kimyasallardır.

Ekstraksiyon etkinliği, belli bir değere kadar surfaktan derişimi ile artar ve genellikle bu değerde maksimum nicel geri kazanım gözlenir. Sürfaktan derişimi hem ekstraksiyon etkinliğini hem de zenginleştirme faktörünü etkiler. Maksimum zenginleştirme faktörü elde edebilmek için sulu faz/surfaktanca zengin faz hacmi oranı olabildiğince büyük olmalıdır. Bu nedenle surfaktan hacmi minimum değerde tutulmalıdır. Ancak surfaktan derişimi çok da az olursa kiritik misel derişimine ulaşamayacağı için faz ayırımı gözlenmez. Bu nedenle iyi kontrol edilip optimize edilmelidir.

Bu tez çalışmasında kullanılan noniyonik surfaktanlar, Triton X-114 ve Ponpe 7.5 aşağıda Şekil 2.5 'de verilen açık formüllere sahiptirler.



(a)



(b)

Şekil 2.5 Triton X-114(a) ve Ponpe 7.5(b) surfaktanlarının molekül yapıları

2.4.2.pH Etkisi

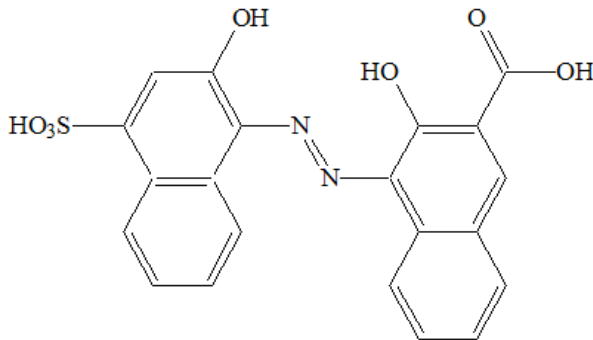
İzlenmesi gereken önemli parametrelerden biri de pH tır. Çünkü hem analitin ligantla kompleksleşme dengesi hem de oluşan kompleksin surfaktan faza geçişi ortam pH'sına doğrudan bağlıdır. Etkin bir ekstraksiyon için metal-ligant kompleksinin oluşacağı en uygun pH değerinde çalışılması son derece önemlidir. Ayrıca bazı analitlerin kullanılan tampona göre seçicilik gösterdiği bilinmektedir. Örneğin hepsi de pH 8.0 olmasına rağmen aynı analitin, amonyak, borat ve fosfat tamponlarındaki sinyaller farklı olabilir.

Ayrıca ligantsız ekstraksiyon deneylerinde analitin surfaktan faza geçişi doğrudan ortam pH sı ile kontrol edilebilir.Çünkü ortam pH sı doğrudan analitin ve surfaktanların yükünü tayin etmektedir.

2.4.3.Ligant Türü ve Derişimi

CPE deneylerinde kullanılan ligantlar, analit ile kararlı kompleks oluşturabilen analite karşı seçici davranan hidrofobik karakterli kimyasal reaktiflerdir. Ligantın analite özgülüğü arttıkça CPE yöntemi daha duyarlı hale gelir. Ayrıca seçilen ligantın hidrofobik özellikte olması oluşan kompleksin bulutlanma noktası sonrasında surfaktan faza geçişini kolaylaştırır. Uygun ligant seçiminden sonra ligant derişiminin optimize edilmesi gerekir. Ligant derişimi yeterli olmadığında ekstraksiyon etkinliği düşerken, gereğinden fazla olduğunda ise bulutlanma noktası sıcaklığı değişeceğinden faz ayrımı zorlaşır.

Bu tez çalışmasında kullanılan şelatlayıcı reaktif kalkon karboksilik asidin(CCA) açık formülü aşağıda şekil 2.6'da görölmektedir.



şekil 2.6. Kalkon Karboksilik Asidin açık formülü

2.4.4.Denge Sıcaklığı ve Süresi

CPE işleminde en iyi zenginleştirme faktörü denge sıcaklığı bulutlanma noktası sıcaklığının üstünde olduğu durumlarda elde edilir. % 1 lik bir surfaktan çözeltisiyle çalışıldığında, sıcaklık 25 °C'den 90 °C'ye artırıldığında surfaktanca zengin fazın hacminin 5 kat azaldığı görülmüştür[24,25]. Noniyonik surfaktanlar ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında genellikle 5-15 dk'lık bir süre 40-60 °C'lik bir sıcaklığın yeterli olduğu görülmüştür.

Sıcaklığın kontrol edilmesi son derece önemlidir. Çünkü eğer ortam sıcaklığı yeterince yüksek değilse bulutlanma noktası ve faz ayırımı gözlenmez. Sıcaklık çok fazla olduğunda ise faz ayırımı gözlenir fakat, bu kadar sıcaklıkta analit-ligant kompleksinin bozulma ihtimali vardır.

2.4.5.Faz Ayırımı Kolaylaştırıcı Katkı maddeleri

Çoğu durumda ekstraksiyon ortamına bir organik çözücü ya da inorganik tuz eklenmesiyle ekstraksiyon etkinliği artar. Surfaktan ortama etanol eklendiğinde bulutlanma noktası sıcaklığını artırdığı, daha yüksek zenginleştirme faktörü sağladığı bilinmektedir[26].

Surfaktan ortama inorganik tuzlar eklendiğinde ise, polioksietilen grupların dehidratasyonu yüzünden bulutlanma noktası sıcaklığını azaltmaktadır. Ayrıca inorganik tuzlar surfaktan kümeleri ve analit iyonları arasındaki hidrofobik etkileşimleri artırmakta ve bu sayede analitik özellikleri iyileştirmektedir.

2.4.6.Fazların Birbirinden Ayrılması

Surfaktanca zengin fazı sulu fazdan ayırmak için farklı yöntemler uygulanmıştır. En sık kullanılanı; santrifüjleme işleminden sonra surfaktanca zengin fazın viskozitesini artırmak için deney tüplerinin - 4° C de soğutulup ve surfaktanca zengin fazın jelimsi bir katı halinde ayrılmasıdır. Daha sonra basit bir dekantasyon işlemiyle sulu faz kolayca ayrılır. Surfaktanca zengin fazı soğutmak için, buzdolabında bekletmek, buz banyosu, tuz-buz-aseton karışımı gibi farklı yöntemler kullanılabilir[27]. Az uygulanmasına rağmen diğer bir yol da, tüpleri bir su banyosunda 100 °C ye kadar ısıtıp sulu fazın buharlaştırılması yoludur. Bu sayede zenginleştirme faktörü 4 kat daha

artmaktadır[28]. Fakat zaman alıcı oluşu ve uçucu analitlere uygulanamaması kullanımını sınırlamaktadır.

2.4.7.Surfaktanca Zengin Fazın Analize Hazırlanması

Surfaktanca zengin faz, ayrıldıktan sonra artık metal analizine hazır haldedir. CPE yöntemi pek çok farklı teknikle uyumlu bir şekilde çalışabilir. Tayin işlemine geçmeden önce surfaktanca zengin faz çoğunlukla uygun bir çözücü ile seyreltilir. Örneğin aspirasyonunu gerektiren atomik tekniklerde, tayin işlemi öncesinde surfaktanca zengin fazın viskozitesinin azaltılması gerekir. Bu amaçla pek çok farklı çözücü kullanılmıştır. Etanol, asidik etanol, metanol, asidik metanol, asetonitril, tetra hidro furan, HCl ve HNO₃ bunlardan bazılarıdır.

Surfaktanca zengin fazı çözmek için, uygun çözücü seçildikten sonra bu fazın ne kadar çözücü ile seyreltileceği belirlenmelidir. En yüksek zenginleştirme faktörünü elde etmek için bu hacim asgari düzeyde tutulmalıdır. Bu hacmin belirlenmesinde sınırlayıcı faktör kullanılacak tayin yönteminin gerektirdiği minimum örnek hacmidir. Örneğin FAAS için en az 1 mL örnek çözeltisi gereklidir. Bu nedenle surfaktanca zengin fazı çözmek bu faza seçilen çözücünden 1 mL eklenir.

2.5. Tayin Basamağı

Surfaktanca zengin faz ayrıldıktan sonra tayin basamağında UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi, hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektroskopisi, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi(ICP-OES), sıvı kromatografisi(HPLC), gaz kromatografisi(GC) gibi yöntemler uygun olan biri analit belirlenmesi yapılır.

2.6. CPE yönteminin Klasik Yöntemlerle Kıyaslanması

CPE yöntemi diğer yöntemlerle kıyaslandığında öne çıkan en belirgin özellikleri şu şekilde sıralanabilir.

Avantajları;

- Küçük örnek hacimlerinde (<50 mL) bile yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir.
- Güvenli ve düşük maliyetli bir yöntemdir.
- Basit ve kullanışlıdır.

- Çok sayıda örnek eş anlı çalışılabilir.
- Kullanılan donanım her laboratuvarda olabilecek basit aletlerdir.
- Çevreye zararlı toksik organik çözücüler kullanılmaz.

Dezavantajları;

- Olayın mekanizması henüz tam anlamıyla açıklanmamıştır.
- Elde edilen surfaktanca zengin faz oldukça viskoz olduğunda çoğu tayin yöntemi öncesinde seyreltilmesi gerekir.

2.7. CPE Yönteminin Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi, özellikle 90'lı yılların sonlarından itibaren eser düzeydeki metal iyonların ayırma ve zenginleştirilmesinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Literatürde bu konu ile oldukça çok sayıda çalışma vardır. Ayrıca son zamanlarda CPE yöntemi; vitaminlerin, hormonların, enzimlerin ve proteinlerin ayrılması ve tayini için biyolojik örnekler, organik kirleticilerin ve metallerin ön deriştirilmesi ve tayini için çevresel örnekler uygulanmıştır[29]. Ayrıca CPE yönteminin son zamanlarda uygulanan önemli bir alanı da organik kirleticilerin ayrılması ve tayinidir[30].

2.8. 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.

2.8.1. Türleme Çalışmaları ve Önemi

Elementler doğada pek çok farklı yükseltgenme basamağında bulunurlar. Bu farklılık elementin doğasını ve farklı tepkimelere girme eğilimini oldukça değiştirmektedir. Örneğin, krom metali sulara genelde +3 ve +6 türleri halinde bulunur. Cr(III) bileşikleri glukoz ve lipid metabolizmasında önemli bir rol oynarken, Cr(VI) bileşikleri toksik ve kanserojeniktir.

Spektroskopik tayin yöntemlerinin pek çoğu bu türleri ayrı ayrı değil toplam şeklinde ölçerler. Bu da, türlerin bireysel etkilerini izlemeyi zorlaştırır. Bu nedenle, bir elementin farklı türlerinin ayrı ayrı izlenmesi 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 değerliği belirler.
- Su kalitesinin izlenmesinde etkili metotlar önerebilmek için türleme çalışmaları önemlidir.

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

2.8.2. Kalay Türleme ve Önemi

Kalay doğada bazı organik kalay bileşikleri ve inorganik kalay tuzları halinde bulunur. Organik kalay türlerinin daha toksik olduğu bilinmektedir[31]. Gerçek örneklerdeki organik kalay türlerinin (metil fenil kalay, tersiyer bütil kalay, metil kalay) tayini çoğunlukla kromtografik yöntemlerle yapılmaktadır. İnorganik kalay türlerinin tayini ise çoğunlukla spektroskopik ve elektroanalitik yöntemlerle yapılır.

Kalay toksiditesinin diğer metallere göre düşük olmasının nedeni dokulardaki emiliminin ve alıkonmasının zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, olağan dışı bir yolla alınan çözülmüş kalay türleri vücutta kusma ve ishal gibi gıda zehirlenmesi belirtilerinin gözlenmesine neden olur[32]. Çevresel örneklerde kalayın bilinen iki kimyasal türü inorganik Sn(II) ve Sn(IV) türleridir. Yüksek derişimlerdeki kalay çinko metabolizmasına girişim yapar.

Bir elementin farklı türlerinin farklı farklı toksiditeye sahip olması nedeniyle, bu türlerin ayrı ayrı tayin edebilecek yöntemler geliştirmek önemlidir. Sn(II) türünün Sn (IV) türüne göre daha toksik olduğu bilinmektedir.

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) eser element analizlerinde yaygın olarak kullanılır. Bir AAS cihazı, ışın kaynağı, absorpsiyon ortamı, monokromatör, detektör ve işletim sistemi gibi temel kısımlardan oluşur.

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde ilke olarak, bir elementin serbest atom haline getirilmesi, bu atomlar üzerine belli bir dalga boyunda ışın gönderilmesi ve ışının absorplanan miktarının ölçülmesi daha sonra da absorbans ile madde miktarının doğrusal ilişkisinden yararlanarak numunenin analiz edilmesi temeline dayanır. Bu ilişki "Beer yasası" olarak bilinir.

Belli bir şiddetteki ışın demeti çok sayıda atomların bulunduğu bir ortama gönderilirse ışığın bir miktarı madde tarafından tutulur ve şiddetinde azalma meydana gelir. Bu olaya absorpsiyon (soğurum) denir. Işığın absorplanma miktarı atomların miktarı ve ışın yolu ile orantılıdır.

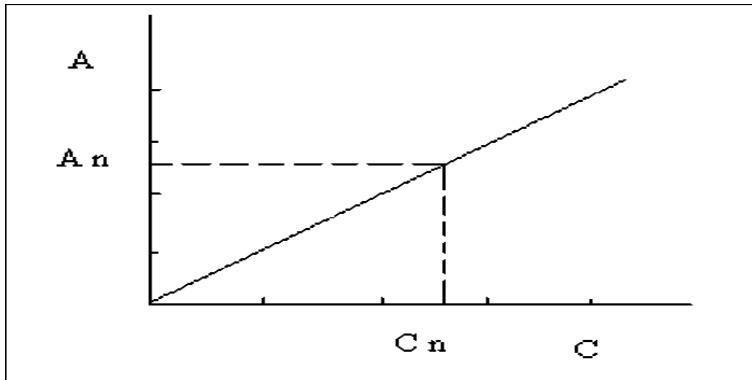
I_0 şiddetinde bir ışın demeti yoğunluğu c , uzunluğu l olan bir ortamdan geçirilirse şiddeti azalır ve I olur. I ve I_0 arasında,

$$-\log \frac{I}{I_0} = klc \quad \text{şeklinde bağıntı vardır.}$$

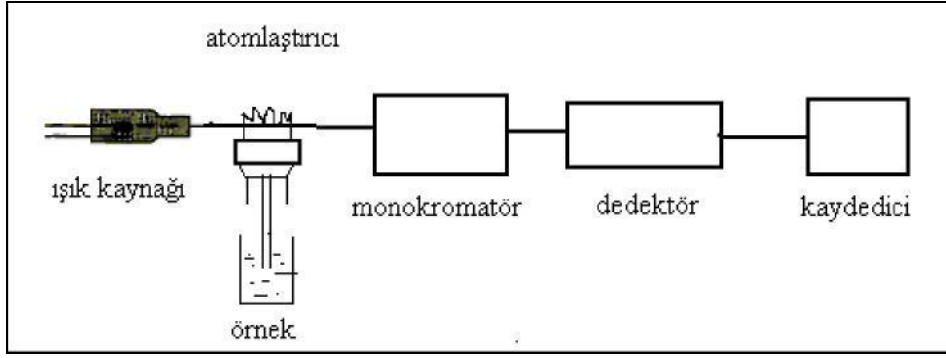
Bu Lambert-Beer kanunu olarak bilinir ve $-\log I/I_0$ ise absorbans olarak adlandırılır.

$$A = \epsilon .b. C$$

Bu formül absorbansın atomik yoğunluk ile orantılı olduğunu gösterir ve madde derişimine karşı absorbans ölçülerek kalibrasyon grafiği(Şekil 3.1) hazırlanır ve buradan bilinmeyen maddenin derişimi bulunur.



Şekil 3.1 . AAS yöntemi için örnek kalibrasyon grafiği



Şekil.3.2 AAS Cihazının Temel kısımları

Temel kısımları Şekil 3.2’de görülen AAS cihazında, absorbans ölçümleri örnekteki elementlerin uygun bir atomlaştırıcıda buhar haline getirilmesi, nötral halde ve temel enerji seviyesindeki atomik buharın birincil ışın kaynağından gönderilen ışının soğurumunun ölçümüne dayanır. Bu amaçla analitlerin ışın absorpsiyonu ölçülerek, kalibrasyon grafiği yardımıyla absorbansa karşılık gelen derişim bulunur.

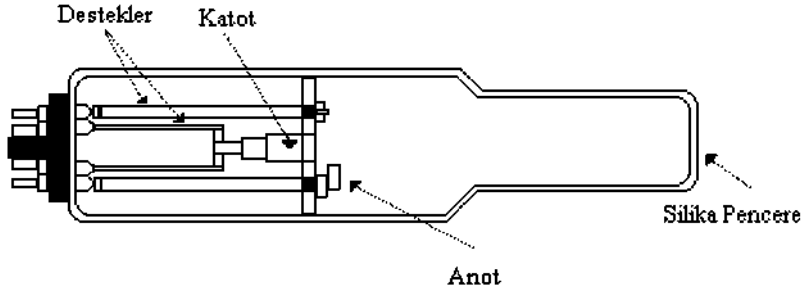
3.1.AAS Cihazının Temel Kısımları

3.1.1.İşık Kaynakları

AAS de incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle sürekli bir ışın kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak yerine absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan en önemli ışın kaynağı türü oyuk katot lambasıdır.

3.1.1.1.Oyuk Katot Lambaları

AAS en çok kullanılan ışın kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindirdir.(Şekil 3.3)



Şekil 3.3 Oyuk katot lambası

Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise genellikle tungsten veya nikel bir teldir. Lamba çok düşük basınçta argon veya neon gazı ile doldurulmuştur ve elektrotlar arasında yeterli gerilim uygulanarak 1 ila 50 mA lik bir akım oluşturulur. Bu gerilimle inert gaz, anotta iyonlaşarak yüksek bir hızla katoda doğru çekilir ve katoda çarparak bir metal atomu bulutu oluşturur. Daha sonra serbest atomlarla olan çarpışmalarla uyarılmış metal atomları elde edilir. Bunlar temel hale geçerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

Lambanın yaydığı ışığın şiddeti akım arttıkça belli bir noktaya kadar artar. Yüksek akımda ortaya çıkan doppler genişlemesi ve self-absorpsiyon hattın orta kısmının şiddeti azalırken yan kısımların genişlemesine neden olur. Hat şiddeti ölçülen absorbanı etkilemese de hat genişlemesi etkileyecektir. Dolayısıyla hat genişlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlılığı verebilecek en iyi çalışma akımı seçilmelidir.

3.1.1.2.Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği, çok elementli katotların yapılmasını gündeme getirmiştir. Katot, alaşımlardan metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlardan yapılabilir. Çok elementli lambalarda bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler. Bazı bileşimler metalurjik açıdan mümkün değildir, bazı bileşimlerde ise spektral girişimler ortaya çıkar. Çok elementli lambalarda diğer bir sorun da, üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflamasıdır. Bunun sonucunda sinyal gürültü oranının azalması ile kesinlik ve gözlenebilme sınırı etkilenmektedir.

3.1.1.3.Yüksek Işımalı Lambalar

Self-absorpsiyonu ortadan kaldırmak ve emisyon şiddetini artırmak için Sullivan ve Walsch tarafından geliştirilen yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde 50 –100 kat artış gözlenir. Yüksek ışmalı lambalar önce büyük bir ilgi ile karşılandıysa da daha sonra yapısının karmaşıklığı ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi ve emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre gerektirmesi nedeni ile bazı araştırmalar dışında kullanılmamaktadır.

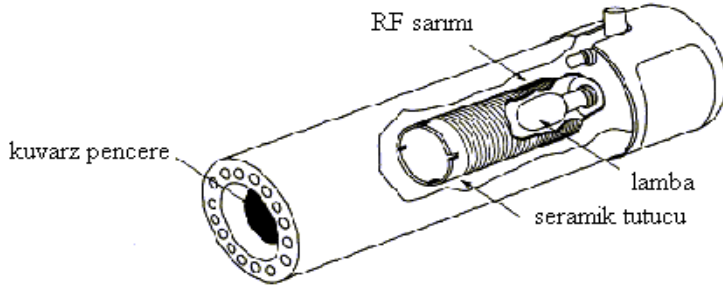
3.1.1.4.Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları, incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesi ile emisyon yaparlar. Civa, talyum ve çinko gibi çok uçucu metaller buhar boşalım lambaları ile tayin edilmekteydi. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesi ile önemlerini kaybetmişlerdir.

3.1.1.5.Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarında, tayin edilecek element, yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuartz bir tüp içine doldurulmuştur.(Şekil 3.4) Bu lambaların ışık şiddeti yüksek ısınma süresi kısa ve kararlılığı yüksektir. Bu lamba uçucu ve absorpsiyonu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır.

Elektrotsuz boşalım lambalarının en önemli üstünlüğü vakum UV bölgede kullanılmalarıdır. Bu bölgede tayin edilen elementler için öteki ışık kaynakları yetersizdir. Ayrıca boşalım lambalarının ışık şiddetinin oyuk katot lambalarına göre çok daha yüksek olması, bu bölgede hava, alev ve merceklelerin geçirgenliğinin az olması ve aynaların zayıf yansıtması nedeni ile çok önemlidir.



Şekil.3.4 Elektrotsuz boşalım lambası

3.1.2.Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırma için üzerinde en çok çalışılan ve geliştirilen yöntem, örneğin çözelti halinde alev püskürtülmesi olmuştur. Daha sonraki yıllarda alevsiz atomlaştırıcılar geliştirilmiş ve büyük önem kazanmıştır.

3.1.2.1.Alevli Atomlaştırıcılar

Örnek çözeltisi alev püskürtüldüğünde önce çözücünün buharlaşması ile çözelti damlacıkları kurur. Buharlaşma hızı damlacıkların boyutu ve çözücü cinsine bağlıdır. Oluşan katı tanecikler, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrayabilirler. Organik maddeler yanar, inorganik bileşikler ayrışır, birbirleri ile veya alev gazları ile tepkimeye girebilirler. Taneciklerin buharlaşması ile oluşan gaz molekülleri ısı etkisi ile atomlarına ayrışmaya başlar.

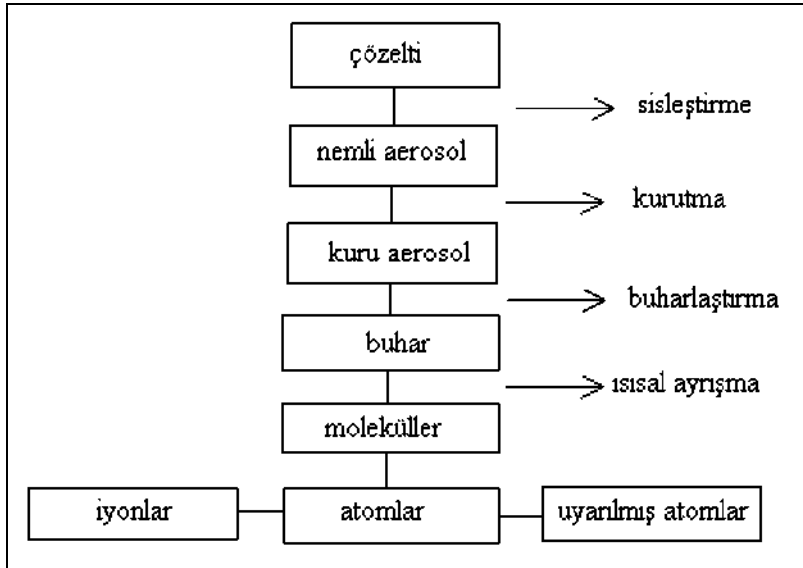
Alev optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve eğer mümkün ise atomlaşma nicel olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma ortamı, sadece az atom oluşması değil aynı zamanda ışık saçılmasına yol açabilecek katı veya sıvı taneciklerin halen alevde bulunmasına neden olur. Ayrışmamış moleküller, geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından ışık kayıplarına neden olurlar.

Çizelge 3.1 Yanıcı-Yakıcı Gaz karışımları

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

Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmelidir. Bazı yanıcı-yakıcı gaz karışımlarının alev sıcaklıkları Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Uygun bir yanıcı-yakıcı gaz bileşimi belirlendikten sonra örnek analizine geçilebilir. Alev ortamına çözelti halinde verilen örneğin alev ortamında uğradığı değişimler Şekil 3.5’te görülmektedir.



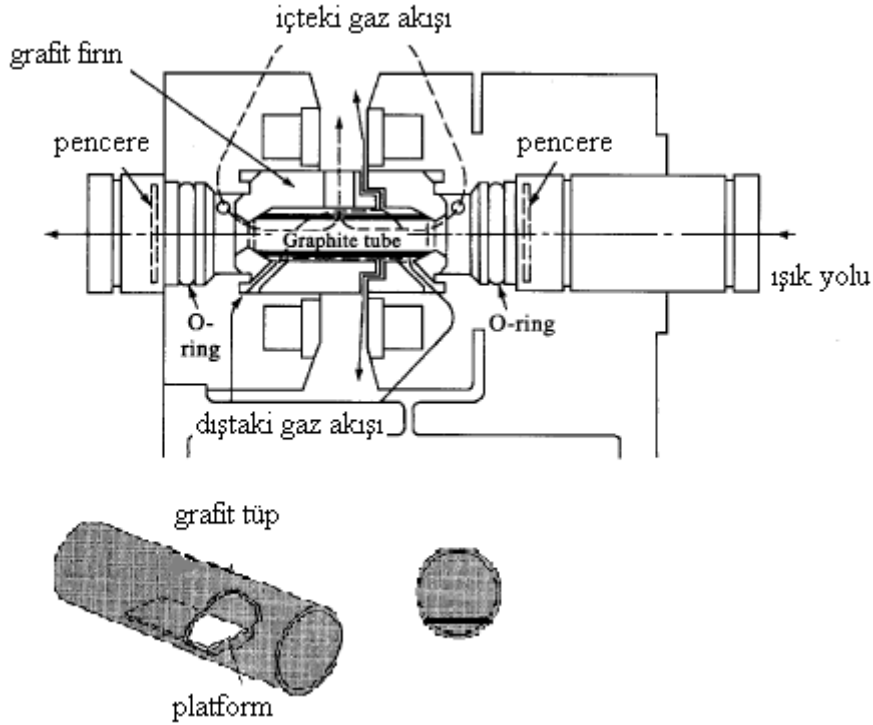
Şekil 3.5 Örnek alev ortamında uğradığı değişimler

3.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Atomik absorpsiyon spektrometresinde temel enerji düzeyinde bulunan serbest atomların elde edilmesinde kullanılan alevden başka düzenekler; fırınlar, flaman atomizerler ve diğer alevsiz düzenekler olarak sayılabilir.

Fırınlar:

Massmann tarafından geliştirilmiş fırın, (5.5 cm uzunluğunda, 6.5 mm çapında ve 1.5 mm kalınlığında) grafit tüpü kavrayan elektrotlardaki su ile soğutma imkanı sağlayarak tek bir grafit çubuk ile analiz imkanını sağlamaktadır.(Şekil 3.6)

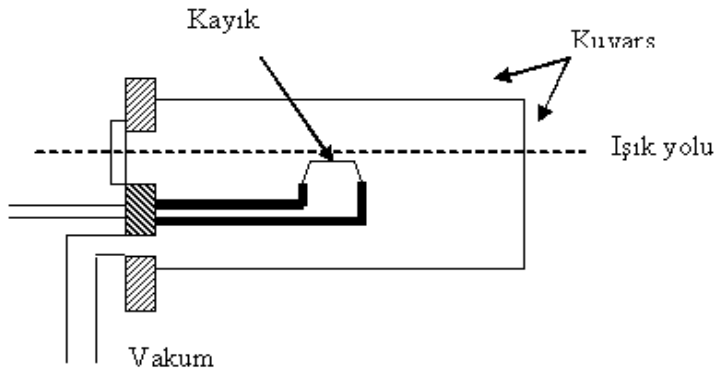


Şekil 3.6. Massmann tarafından kullanılan grafit fırın

Şekilde görülen sistem devamlı argon atmosferinde tutularak karbonun oksitlenmesinin önüne geçilir. Numune küçük bir pencereden fırına verilir. Daha sonra tutucu elektrotlar yardımı ile grafit çubuğa 500 A' e kadar akımlar uygulanarak 2600 °C ye kadar sıcaklıklar elde edilir. Örneklerin analizlerinde uygulanan sıcaklık programları dört kısımdan oluşmaktadır. Bunlar sırası ile: Buharlaştırma, kurutma, atomlaştırma ve temizleme işlemleridir.

Flaman Atomlaştırıcılar: Helezon şeklindeki teller veya metalden yapılmış küçük kayıkçıkların aleve tutularak ısıtılmaları sonucu, taşıdıkları numunelerin buharlaşarak atomlarına ayrışması bilinen bir yöntemdir. Bu ilkeye dayanarak bir çok elektrikle ısıtılan düzenekler geliştirilmiştir. Donega ve Burgerss tarafından kullanılan düzenek şekilde 3.7'de görülmektedir.

Kayıkçık 50 mm uzunluğunda ve 6 mm kalınlığında olup grafit, tantal veya tungstenden yapılmıştır. Bu flamana 12 V ta 30-50 A akım şiddetleri uygulanarak 0.1 saniye gibi bir zaman süresi içinde 2200 °C' a kadar sıcaklıklar elde edilir. Flaman asal gazlar ile dolu ve kuvarz pencereleeri olan bir kamara içine oturtulmuştur.



Şekil 3.7. Donega ve Burgerss tarafından kullanılan flaman atomlaştırıcı

3.1.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemler için aletin kalitesi genellikle monokromatörün spektral bant genişliğine bağlı olduğu halde atomik absorpsiyon için bu o kadar önemli değildir. Atomik absorpsiyonda iki elementin birbirinden ayrılması, sadece oyuk katot lambasının emisyon hatlarının yarı genişliği (0,002 nm) ile absorpsiyon hatlarının yarı genişliğine (0,004 nm) bağlıdır. Başka bir deyişle normal bir monokromatörün ayırma gücünün çok altında değerlerdir.

Monokromatörün asıl görevi incelenen elementin rezonans hattını ışın kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. Deneyler 0,2 nm lik bant genişliğinin pratik olarak bütün elementler için yeterli olduğunu göstermiştir.

3.1.4. Dedektörler

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

Her bir element için bir lambanın gerekli olduğu AAS teknikleri çoğunlukla nicel analiz amacıyla kullanılır. Biyolojik sıvılar, saf metaller, çevre örnekleri, jeolojik örnekler ve su örnekleri gibi pek çok örnekteki eser element bileşimi AAS yoluyla tayin edilebilir. Tayinler kalibrasyon doğrusu veya standart ekleme yöntemlerinden biri ile yapılabilir[33].

3.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Girişimler

AAS ile tayin sırasında hatalara sebebiyet veren etmenlerin tümüne girişim denir ve bunlar: spektral, kimyasal ve zemin absorpsiyonu girişimleridir.

3.2.1. Spektral Girişimler

Önemli olabilecek bazı spektral girim türleri şunlardır.

a) Bant genişlemesi etkileri; belli dalga boylarında ölçülen soğurumun azalmasına yol açarlar. Özellikle emisyon ölçümlerinde daha belirgin hale gelirler. En belirgin iki türü Doppler ve basınç(çarpışma) etkileridir.

b) Atomizasyon Ortamındaki Emisyonlar; yabancı maddelerin ve analitin çevreye yaydığı ışınlar bu türdendir. Bu girişimi önlemek için FAAS cihazlarında alevden sonra dedektörden önce bir monokromotör kullanılır.

c) Alevde bulunan katı partiküller ve büyük moleküllerin ışığı saçması; bu durum örneğin iyi süzülmediği, koloidal partiküller içerdiği durumlarda ortaya çıkabilir. Alev sıcaklığı biraz artırılarak veya kimyasal girişimler giderilerek bu etkinin önüne geçilebilir.

d) Çalışılan dalga boylarında kullanılan gazların yaptığı soğurum ; bu etki genelde UV bölgede çalışılıyorsa ortaya çıkar. Asetilen gibi hidrokarbonlu gazlar bu bölgede soğurum yaparlar. Bunun önüne geçmek için bu bölgede hidrojen-oksijen gaz karışımı kullanılabilir.

e) Ölçüm dalga Boylarında çakışmalar: Bu girişim türü analiz yapılan dalga boylarında başka türlerinde soğurum veya emisyon yapması ile ortaya çıkar. Bu durum; eğer katot uygun olmayan bir element bileşiminden yapılmışsa, çok elementli bir lamba kullanılırsa veya çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa, incelenen element ile beraber başka bir elementin rezonans hattının da dedektöre ulaştığı durumlarda ortaya çıkabilir. İkinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin rezonans hattı ile çakışmasıdır. Bu girişim türünün sık karşılaşılan az sayıdaki örnekleri Çizelge 3.2’de verilmiştir

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

Çizelge 3.2. Ölçüm dalga boyu çakışan elementler

Analit	Analit dalga boyu	Girişimci	Girişim dalga boyu
Cu	217,894	Sb	217,919
Cu	324,754	Fe	324,728
Cu	327,396	Fe	327,445
Pb	216,990	Sb	217,023
Cd	228,802	As	228,812
Mn	403,307	Ga	403,298
Mn	279,482	Fe	297,470

3.2.2. Kimyasal Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde her hangi bir metalin absorpsiyonu, onun kimyasal yapısı ve yakın çevresinin (çözücü, alev, grafit fırın vs) kimyasal formu ile doğrudan ilgilidir. Kimyasal girişim, bir elementin nicel olarak serbest atom haline gelmesini engelleyen ya da ortamdan kolay olarak uzaklaşmasına neden olan herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanabilir. Bazı kimyasal girişim türleri şunlardır:

a) Kararlı oksit yapılarının oluşması; eğer kullanılan alev bileşimi oksijence zenginse Fe_2O_3 veya Al_2O_3 gibi bazı kararlı oksitler oluşarak girişim yapabilirler. Bu durum N_2O gibi oksijence fakir bir alev bileşimi kullanılarak önlenir.

b) Oksijenin yükseltgen etkisi; analitin yükseltgenme basamağının değişmesine yol açabilir. N_2O gibi oksijence fakir bir alev bileşimi kullanılarak önlenir.

c) SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi bazı anyonlar metallerin uçucu olmayan tuzlarını oluştururlar. Bunu önlemek için;

° Alev sıcaklığı biraz daha artırılarak bu tuzlar buharlaştırılır.

° Bu anyonlar bir anyon değiştirici reçineden geçirilerek uzaklaştırılabilir.

° Bu anyonlar çöktürülerek uzaklaştırılabilir.

° EDTA gibi kompleksirici bir ligant eklenerek bu uçucu olmayan tuzların oluşması yerine daha uçucu komplekslerin oluşması sağlanabilir.

d) İyonlaşma girişimi; iyonlaşmış tür ve iyonlaşmamış türün soğurumları birbirinden farklı olacağından alev ortamında iyonlaşma istenmeyen bir durumdur. Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır.

İyonlaşma girişimi iki yolla giderilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılır. Ya da ortama kolay iyonlaşabilen potasyum ve sezyum gibi elementlerin bileşikleri eklenir. Bu maddeler aşırı elektron oluşturarak iyonlaşma dengesini sola kaydırır. Böylece iyonlaşma baskılanmış olur[34].

3.2.3.Zemin Absorpsiyonu Girişimleri

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

Başlıca sebepleri; ışık saçılması, alevde yanmanın tam olmaması veya buharlaşmadan dolayı olabilir. Elektrotermal atomlaştırıcıda ise örneğin enjekte edildiği atomlaştırıcının orta kısmında sıcaklığın hızla artması sonucu oluşan tanecikler veya duman nedeni ile meydana gelir. Çok yüksek atomlaşma sıcaklıklarında da tanecikler fırın yüzeyinden atılabilirler.

Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp girişimden doğan absorbans bundan çıkarılır. Bu amaçla, çift hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı yöntemi, Smith-Hietje yöntemi ve Zeeman hat yarılması yöntemi uygulanmaktadır.

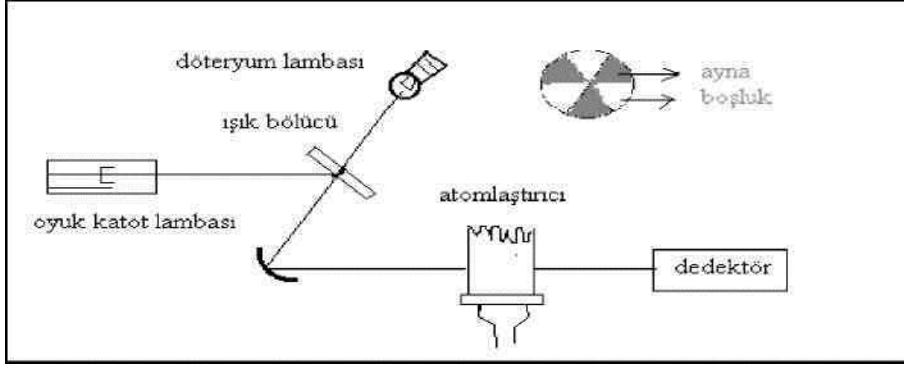
Standartlar ile örnek çözeltisinin matriksi aynı ise zemin absorpsiyonu kör kullanılarak düzeltilebilir. Ancak bu her zaman mümkün olmaz ve zemin düzeltmesi gerekir. Zemin düzeltme sistemi atomik absorpsiyon spektrometresi ile birlikte tasarlanır ve yapısında yer alır.

3.2.3.1.Çift Hat Yöntemi

Absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesini temel alır. Birinci ölçüm analitin karakteristik dalga boyunda yapılır ve elde edilen absorbans analit ile zemin absorpsiyonuna eşit olur. İkinci ölçüm ise analit dalga boyunun dışında fakat ona yakın bir başka dalga boyunda (asal gaz lambası veya bir başka elementin oyuk katot lambası) gerçekleştirilir ve elde edilen absorbans sadece zemin absorpsiyonuna ait olur. İki ölçüm arasındaki fark örnek absorbansını verir.

3.2.3.2.Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Sürekli ışın kaynağı yöntemini temel alan atomik absorpsiyon spektrometrelerinde oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışın yapabilen bir lamba kullanılır. (Şekil 3.8) İki lambadan gelen ışınlar bir ışık bölücü ile sırasıyla atomlaştırıcıya gönderilir. Oyuk katot lambasından gelen ışın analit ve zemin absorpsiyonu tarafından soğurulur. Döteryum lambası çok geniş bir dalga boyunda emisyon yapar ve toplam şiddet içinde analit atomlarının çok dar absorpsiyon bandına düşen oran çok küçüktür ve ihmal edilebilir. Dolayısıyla döteryum lambasının ışınlarını sadece zemin girişimleri absorplar. Dedektörde bu iki ışın farkı alınarak analit atomlarının absorbansı bulunur.



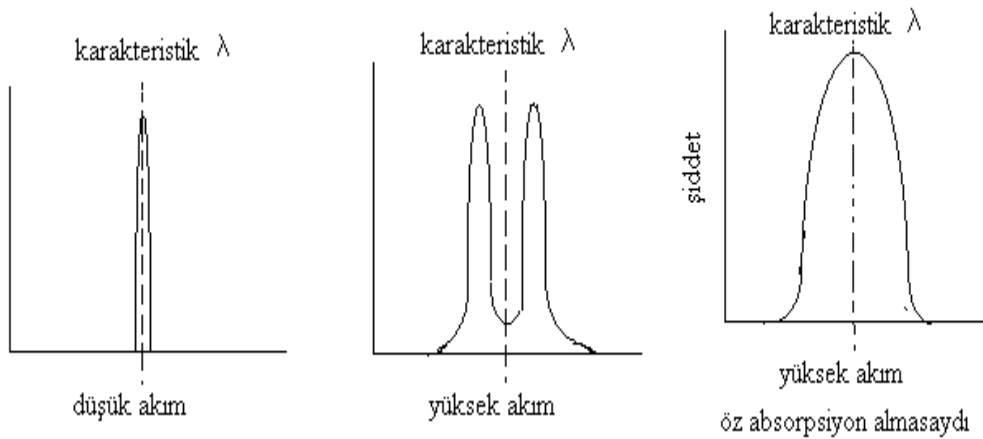
Şekil 3.8. Sürekli Işın Kaynağı Yönteminin Uygulanması

3.2.3.3. Smith-Hieftje Yöntemi

Bu yöntemin oyuk katot lambasının yüksek akım ve düşük akımda çalıştırılarak ayrı ayrı absorbanlarının kaydedilmesi esasına dayanır.

Oyuk katot lambası yüksek akımda çalıştırıldığında emisyon şiddeti artacak ve emisyon spektrumu biraz daha genişletecektir. Ancak yüksek akımda emisyon şiddeti artarken oyuk katot lambasında serbest atomların sayısı da artar ve bu serbest atomlar yayılan ışını karakteristik dalga boyunda absorplar. Bu olaya self absorpsiyon (öz absorpsiyon) denir. Böylece hayali öz absorpsiyonun olmadığı emisyon spektrumunda analitin karakteristik dalga boyunda bir sönme meydana gelir ve spektrum karakteristik dalga boyu etrafında ikiye ayrılır.

Oyuk katot lambası düşük akımda çalıştırıldığında analit ve zemin absorpsiyonu, yüksek akımda çalıştırıldığında ise sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. Aradaki fark belirlenerek analit absorpsiyonu tespit edilir. (Şekil 3.9)

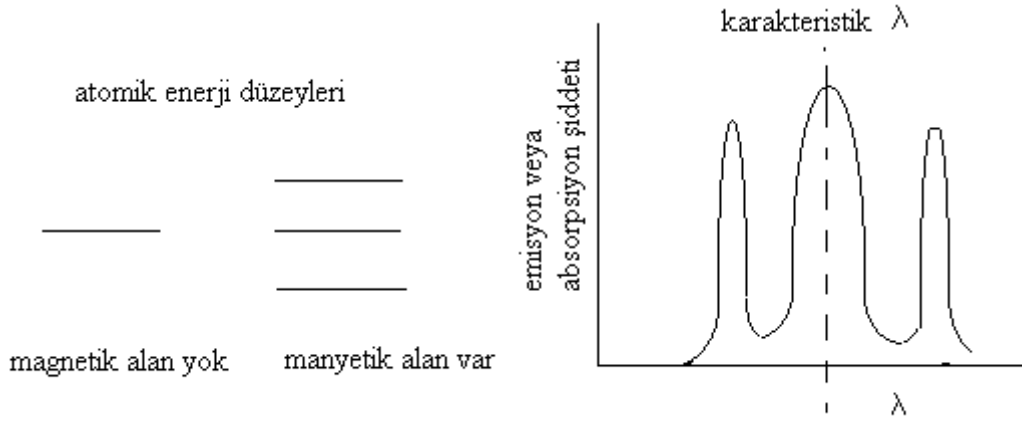


Şekil 3.9 Smith-Hieftje Yöntemi ile zemin absorpsiyonu düzeltimi

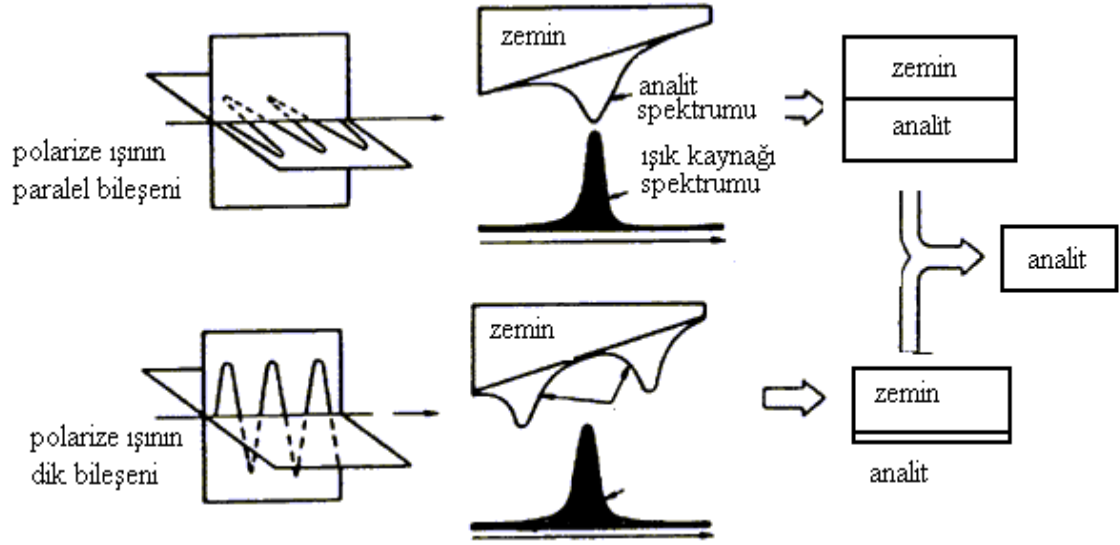
3.2.3.4. Zeeman Etkisine Dayanan Zemin Düzeltme

Atomik enerji düzeyleri manyetik alan varlığında yarılarak birden fazla enerji düzeyine ayrılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir. Singlet enerji düzeyleri manyetik alan varlığında üçe (σ^- , π , σ^+) veya üçlü gruplara ayrılır buna normal Zeeman etkisi denir. Singlet düzeyler dışındaki düzeyler ise manyetik alan varlığında daha fazla sayıda bileşenlere ayrılır buna da kural dışı Zeeman etkisi denir. (Şekil 3.10)

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi, manyetik alan varlığında n bileşeni manyetik alana paralel yönlenirken G^- , G^+ bileşenleri dik olarak yönlenir. Manyetik alan uygulanan serbest atomlar üzerine birbirine dik iki düzlemsel polarize ışık gönderildiğinde n ve G bileşenleri farklı davranır. n bileşeni manyetik alana paralel olan ışını absorplarken G bileşenleri ise manyetik alana dik olarak gelen düzlemsel polarize ışını absorplar. Böylece manyetik alana paralel ışın gönderildiğinde analit ve zemin absorpsiyonu ölçülmüş olur. Manyetik alana dik ışın gönderildiğinde ise analit atomları bunu absorplayamaz ve sadece zemin absorpsiyonu ölçülmüş olur. Aradaki fark alınarak analit absorbansı tespit edilir[35].



Şekil 3.10 Zeeman Etkisi ve enerji düzeyleri



Şekil 3.11. Zeeman Etkisine dayanan zemin düzeltimi

DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve DEĞERLENDİRMELER

4.1. Kullanılan Reaktifler

- *pH 8.0 NH₃/NH₄Cl Tamponu*: 5.4 mL 0.1 M NH₃ ve 94.6 mL 0.1 M NH₄Cl çözeltileri karıştırılıp, oluşan çözeltinin pH'sı pHmetre cihazı ile kontrol edildikten sonra kullanıldı.
- *Sn(IV) Standart Çözeltisi, 1000 mg L⁻¹* : Analitik saflıktaki SnCl₄'den 1.00 mL alınarak, çözüldükten sonra 100 mL'ye tamamlandı.
- *Sn(II) Standart Çözeltisi, 1000 mg L⁻¹* : Analitik saflıktaki SnCl₂'den 1.597 g tartıldıktan sonra, çözülüp 1000 mL'ye tamamlandı.
- *Kalkon Karboksilik Asit Çözeltisi, 3.0x10⁻³ M* : Analitik saflıktaki kalkon karboksilik asit'den 0.142 g tartıldıktan sonra, çözülüp 100 mL'ye tamamlandı.
- *Setil Piridinyum Klorür, 3.0x10⁻³ M* : Analitik saflıktaki Setil Piridinyum Klorür'den 0.107 g tartıldıktan sonra, sıcak suda çözülüp 100 mL'ye tamamlandı.
- *Triton X-114 Çözeltisi, % 5'lik (h/h)*: 5.0 mL analitik saflıktaki Triton X-114, ılık suda kuvvetlice karıştırarak çözüldükten sonra hacmi 100 mL ye tamamlandı.
- *Ponpe 7.5 Çözeltisi, % 5'lik (h/h)*: 5.0 mL analitik saflıktaki PONPE 7.5, ılık suda kuvvetlice karıştırarak çözüldükten sonra hacmi 100 mL ye tamamlandı.
- *NaCl Çözeltisi, %20'lik (a/h)*: Analitik saflıktaki 20.0 g NaCl çözüldükten sonra 100 mL'ye tamamlandı.

Girişim çalışmalarında kullanılan 1000 mg L⁻¹'lik standart katyon ve anyon çözeltileri analitik saflıktaki maddelerden uygun miktarlarda alınarak hazırlandı. Ayrıca tüm reaktifler günlük olarak hazırlanarak kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Önderiştirme işleminden sonra surfaktanca zengin fazda Sn(IV) analizlerinde, Shimadzu AAS-6300 alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak kullanılan Sn oyuk katot lambasının optimum akımı 20 mA'de sabit tutulmuştur, dalgaboyu 286.3 nm, slit aralığı 0.5 nm olarak ayarlanmıştır. Maksimum sinyal/gürültü oranı elde etmek için asetilen gazı akış hızı ve alev yüksekliği optimize edilmiştir ve deneyler boyunca asetilen akış hızı 3.0 L/dk hava akış hızı 15.0 L/dk

olarak kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ını ayarlamak için Selecta pH2001 pH metre, bulutlanma noktası için çözeltilerin ısıtılmasında ise Termal marka termostatik su banyosu kullanılmıştır. Faz ayırımını kolaylaştırmak için Hettich Universal 2000 model santrifüj cihazı kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında Labcanco ultra saf su sisteminden elde edilen ve direnci 18.2 MΩ olan ultra saf su kullanılmıştır.

4.3. Deneyin Yapılışı

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu deneylerinde, pH, metal iyon derişimleri, kompleksleştirici ve surfaktan miktarı, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında; 10-1300 µg.L⁻¹ arasında Sn(IV) içeren çözeltilere, 1.5 mL pH: 8.00 NH₃/NH₄Cl, 0.6 mL 3.0x10⁻³M kalkon karboksilik asit(CCA), 0.8 mL 3.0x10⁻³ M CPC, 1.0 mL %20 NaCl ve 0.8 mL %2' lik Ponpe 7.5 eklendikten sonra karıştırılıp 50.0 mL ye tamamlanmış ve su banyosunda inkübasyona alınmıştır. Çözeltiler, 50 °C' de termostatik su banyosunda 20 dakika bekletildikten sonra, 3500 rpm'de 5 dk santrifüjlenerek surfaktanca zengin faz ve sulu faz birbirinden ayrılmıştır. Surfaktanca zengin faz ile sulu fazın ayrılmasını kolaylaştırmak için örnek tüpleri 60 dk buzdolabında bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda yoğunluğu daha fazla olan surfaktan faz tüpün alt kısmında toplanmış, üst kısımda yer alan sulu faz ise basit bir dekantasyon işlemiyle ayrılmıştır. Sulu fazın kalan kısmı, bir damlalık yardımıyla alınarak tam ayrılma sağlanmıştır. Surfaktanca zengin faz, 1 mL 1M HNO₃ in metanoldeki çözeltisiyle çözünüp, FAAS cihazında Sn tayini yapılmıştır. Örnekteki Sn(II) iyonlarının tayini ise bir ön yükseltgenme işlemi sonrasında yapılmıştır. Bu sayede örnekteki toplam Sn derişimi, doğrudan yapılan analizlerde örnekteki Sn(IV) derişimi, aradaki farktan ise örnekteki Sn(II) derişimi hesaplanmıştır..

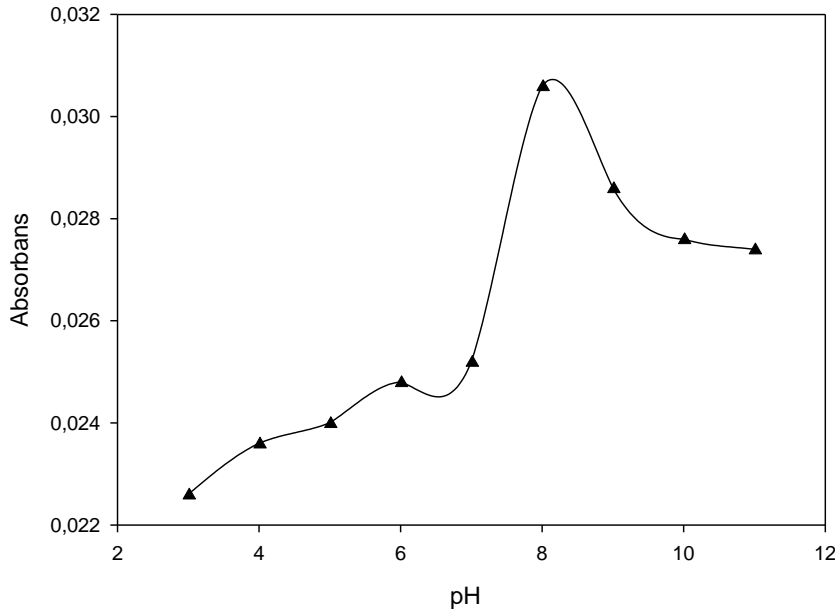
4.4. CPE Deneyinin Optimizasyonu

4.4.1. pH Etkisi

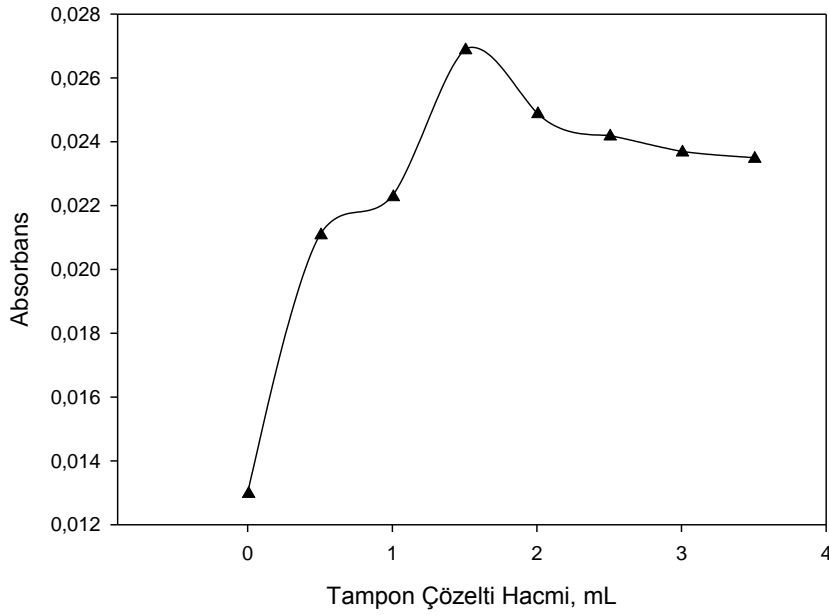
Ortam pH'sı hem metal iyonu ile ligant arasındaki kompleksin oluşumunu hem de sonraki basamakta yapılacak olan zenginleştirme işlemi etkilediğinden, pH optimizasyonu önemlidir. Ortamın pH değeri asidik bölgeye kaydıkça ortamdaki pozitif yüklü iyon miktarı artar ve bu durum surfaktanın hidrofilik baş kısmının çözelti ortamı içerisinde aktivitesini engelleyici etki gösterir. Ancak bu etki surfaktanın türüne göre değişim göstermektedir. Kalkon karboksilik asit ile Sn(IV) iyonlarının kompleks oluşturması için en uygun pH değerinin saptanması gerekmektedir. Bu amaçla,

noniyonik surfaktan olarak kullanılan Ponpe 7.5 varlığından, pH değeri 3-12 arasında olan bir dizi örnek çözelti ile zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1’de görülmektedir. Buna göre zenginleştirme işlemi için en uygun PH değerinin pH: 8.0 olduğu görülmektedir. pH çalışması yapılırken, farklı tampon sistemleri ile denemeler yapılmıştır. Kullanılan, borat, fosfat ve amonyak tamponlarından en uygun sinyalin amonyak tamponu ile elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda pH: 8.00 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon sistemi kullanılmıştır.

Çalışma pH sı ve tampon seçildikten sonra, kullanılacak tampon çözelti hacmi için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla 50.0 mL final hacimdeki optimum pH: 8.00 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu hacmi 0-3.5 mL arasında taranmıştır. Şekil 4.2’de görüldüğü en yüksek sinyal değeri 1.5 mL hacmi ile elde edilmiştir.



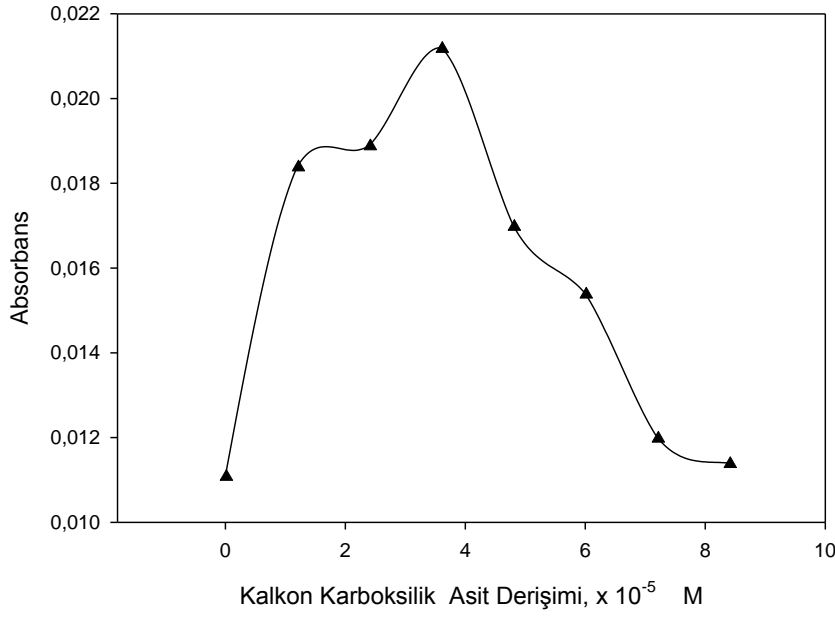
Şekil 4.1. CPE-FAAS yöntemi üzerine pH Etkisi



Şekil 4.2. CPE-FAAS yöntemi üzerine tampon çözelti hacminin etkisi

4.4.2. Kompleksleştirici derişiminin etkisi

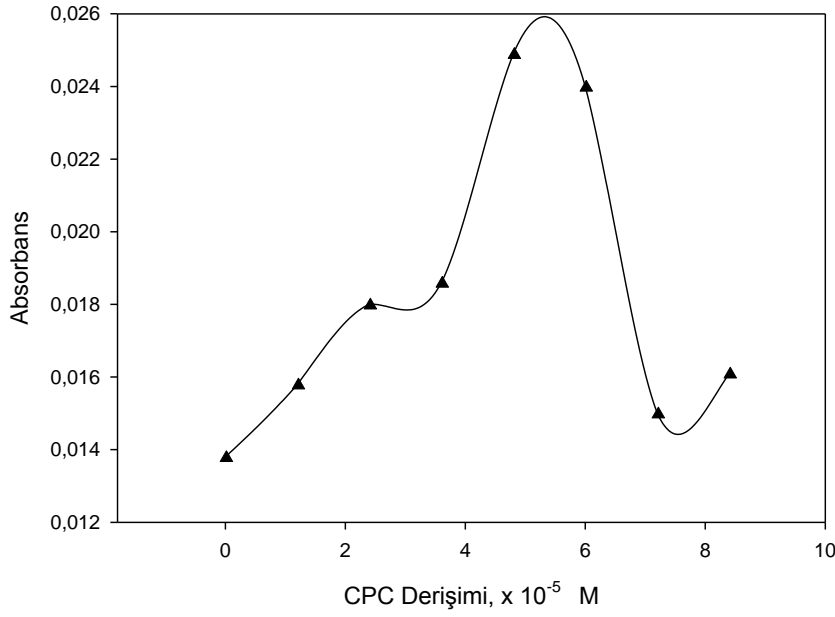
Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda kompleksleştirici maddenin hidrofobik özellikte olması, metal iyonları ile hızlı ve kararlı bir kompleks yapı oluşturması istenir. Bu nedenle kompleksleştirici madde seçimi önemlidir. Sn(IV) iyonları ile kararlı kompleks oluşturabilecek farklı ligantlar ile çalışmalar yapılmış ve en yüksek sinyalin kalkon karboksilik asit ile yapılan çalışmada elde edildiği görülmüştür. Kompleks oluşumunda pH ile birlikte ortamdaki metal iyonlarının tamamının kompleks oluşturması için kompleksleştirici madde miktarının yeterli olması gerekir. pH' ı $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu ile 8.0 ayarlanmış Sn(IV) çözeltisine 3.0×10^{-3} M CCA çözeltisinden 0-1.4 mL arasında eklenmiş ve zenginleştirme işleminden sonra elde edilen sinyaller Şekil 4.3 de gösterilmiştir. 50.0 mL lik final hacimdeki CCA derişimine karşılık, okunan absorbans değerlerinin gösterildiği Şekil 4.3 incelendiği zaman en yüksek sinyalin 4.0×10^{-5} M CCA derişiminde (0.6 mL CCA) elde edildiği görülür. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda optimal değer olarak bu hacim kullanılmıştır.



Şekil 4.3. CPE-FAAS yöntemi üzerine CCA derişimi Etkisi

4.4.3.İkincil surfaktan CPC derişiminin etkisi

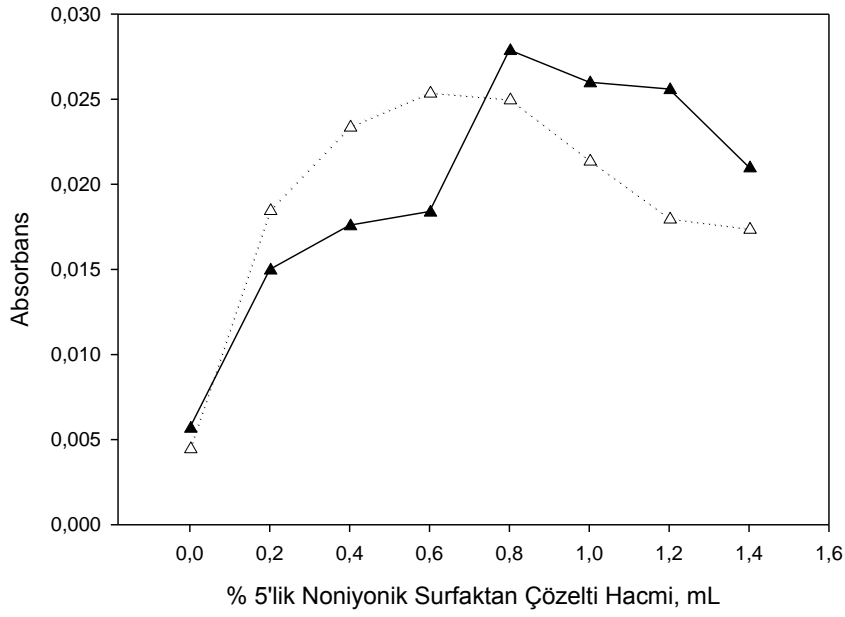
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu deneylerinde, ortamda ikinci bir surfaktanın kullanımının ayırma verimini arttırdığı gözlenmektedir[36]. CPE deneylerinde kullanılan surfaktanların büyük bir çoğunluğu Triton X-100, Triton X-114, Triton X-45 ve Ponpe 7.5 gibi noniyonik surfaktanlardır. Ortamda bulanabilecek iyonik bir surfaktan, oluşan metal-ligant kompleksinin yüküne bağlı olarak ikincil bir ligant gibi davranır. Eğer oluşan metal-ligant kompleksi anyonik bir kompleks ise ortamda bulunan katyonik surfaktan ile iyon çifti kompleksi oluşturduktan sonra yüksüz olarak noniyonik surfaktan fazına geçer. Sn-CCA kompleksi ile iyon çifti kompleksi oluşturabilecek iki katyonik surfaktan CPC ve CTAB ile yapılan deneylerde en iyi sinyalin CPC surfaktanı ile elde edildiği gözlenmiştir. Daha sonra 3×10^{-3} M CPC çözeltisinin optimum derişimini bulmak için, 50.0 mL final hacimde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.4' de görülmektedir. Buradaki en yüksek sinyal 5×10^{-5} M olduğundan sonraki çalışmalara bu derişim dikkate alınarak devam edilmiştir.



Şekil 4.4 CPE-FAAS yöntemi üzerine CPC Derişimi Etkisi

4.4.4. Noniyonik Sürfaktan derişiminin etkisi

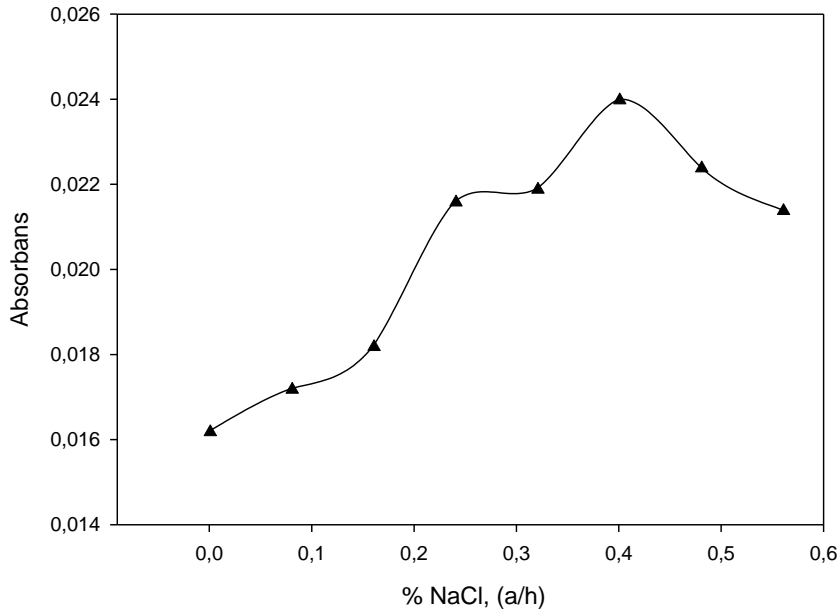
Sürfaktan derişimi, bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çünkü surfaktan derişiminin küçük olması durumunda misel oluşumu yeterince gerçekleşmez veya oluşan kompleksin tamamı surfaktan fazına geçemez, dolayısıyla ekstraksiyon veriminde düşme gözlenir. Sürfaktan derişiminin yüksek olması durumunda ise surfaktanca zengin fazın hacmi artacağından önderişirme faktörü düşer. Yapılacak ayırma işlemleri için en uygun surfaktan derişimi dar bir aralıkta gözlemlenir. Bu amaçla iki farklı noniyonik surfaktan ile zenginleştirme çalışmaları tekrarlanmıştır. Triton X-114 ve Ponpe 7.5'in % 5 lik çözeltilerinden 50 mL hacimde 0-1.4 mL arasında hacimlerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekilde görülmektedir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi en yüksek analitik sinyal Ponpe 7.5 surfaktanı ile gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda % 5 lik Ponpe 7.5 surfaktanından 0.8 mL kullanılmıştır.



Şekil 4.5. CPE-FAAS yöntemi üzerine Noniyonik surfaktan Derişimi Etkisi
(▲:Ponpe 7.5 Δ:Triton X-114)

4.4.5.İyonik Şiddet Etkisi

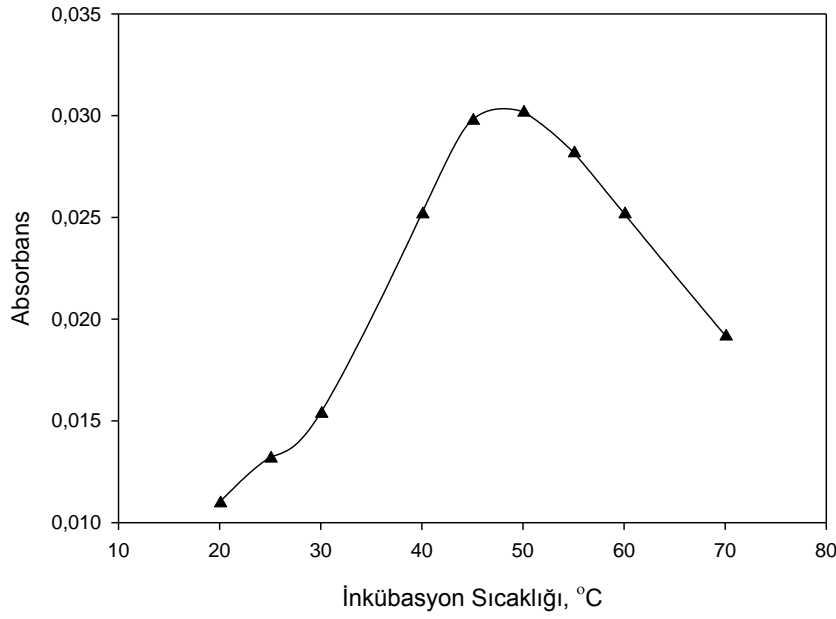
Surfaktanlar belli bir derişim ve sıcaklığın üstünde oluşturdıkları miseller yüksek moleköl kütleli makro moleküllerdir. Aynen proteinlerde olduğu gibi surfaktanların da tuz etkisi nedeniyle çözünürlükleri düşer. Salting-out etkisi olarak bilinen bu etkiyle surfaktan moleküllerinin sulu fazdan ayrılması kolaylaşır. Literatürde de bu amaçla NaCl, Na₂SO₄, KCl gibi elektrolit tuzların kullanımı yaygındır[37]. Bu çalışmada fazların ayrılmasını kolaylaştırmak için ortama kütlece %20 lik NaCl çözeltisinden % 0- 0,6 arasında eklenmiş ve en iyi sinyalin Şekil 4.6'da görüldüğü gibi % 0,4 NaCl için gözlenmiştir.



Şekil 4.6. CPE-FAAS yöntemi üzerine NaCl Derişiminin Etkisi

4.4.6. Sıcaklık ve Zaman Etkisi

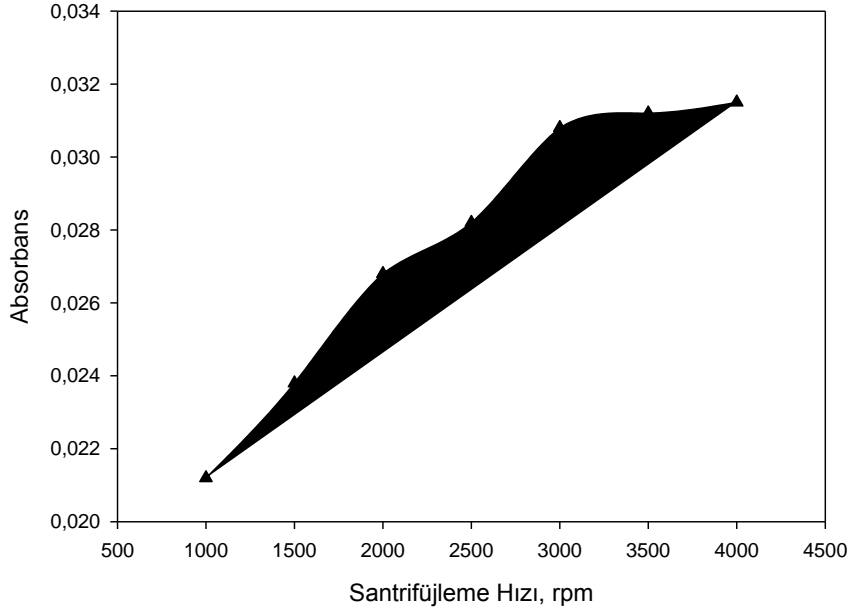
Diğer parametrelerin optimizasyonu tamamlandıktan sonra, bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda inkübasyon sıcaklığı ve zamanının optimizasyonu yapılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda sıcaklık, misel oluşumunda önemli bir parametredir. Çünkü düşük sıcaklıklarda, bulutlanma noktası sıcaklığına ulaşamadığından, ayırma tam olarak gerçekleşmezken, yüksek sıcaklıklarda ise oluşan kompleksin bozulma ihtimali vardır. Sn(IV) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna inkübasyon sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla, deneyler farklı sıcaklıklarda (20°C – 70°C) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7’den görüldüğü gibi en yüksek sinyale 50 °C de ulaşılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda kompleksin surfaktan faza geçme yüzdesi düştüğünden sinyal azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise bulutlanma olmadığından faz ayırımı gözlenmemiştir. Sonraki deneylere en yüksek sinyalin gözlendiği 50 °C de devam edilmiştir. Ekstraksiyonun etkinliği için önemli noktalardan biri de örnek çözeltilerin inkübasyonda (su banyosunda) kalma süresidir. Bu amaçla 50 °C sabit sıcaklıkta örnekler farklı sürelerde tutularak süre optimizasyonu yapılmıştır. 5 ile 60 dk arasında yapılan deneylerde, 20 dk’lık bir bekleme süresinin uygun olduğu görülmüştür. 20 dk’dan daha uzun sürelerde sinyalde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca analiz süresinin kısalığı geliştirilen yönteme bir avantaj kazandıracığından inkübasyon süresinin sonraki deneylerde 20 dk olarak alınması uygun görülmüştür.



Şekil 4.7. CPE-FAAS yöntemi üzerine inkübasyon sıcaklığının Etkisi

4.4.7. Santrifüjleme Hızı ve Süresi

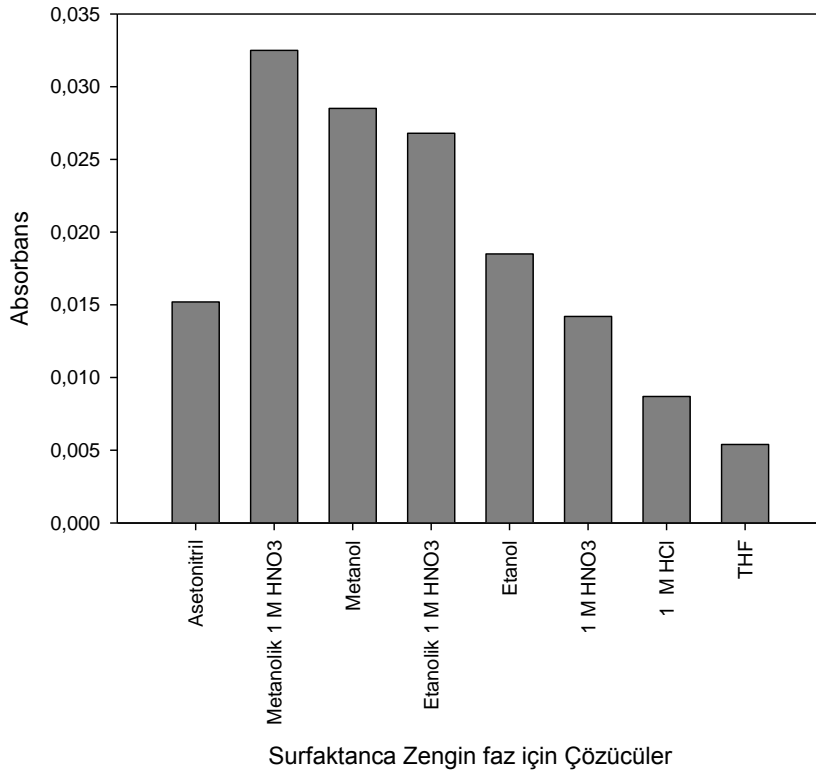
Santrifüjleme hızı, faz ayırımını etkileyen parametrelerden biridir. Bu nedenle optimum koşullar altında aynı miktarda Sn(IV) içeren çözeltiler bulutlanma noktası gözlemlendikten sonra 1000 ile 4000 rpm arasında farklı hızlarda santrifüjlenmiştir. Etkin bir faz ayırımı için 3500 rpm lik bir santrifüjleme hızının yeterli olduğu görülmüştür. Daha yüksek hızlarda santrifüj tüpleri zarar görmekte ve surfaktan fazı dağılmaktadır. Şekil 4.8'den görüldüğü gibi en iyi sinyalin elde edildiği 3500 rpm değeri sonraki çalışmalarda optimal değer olarak alınmıştır.



Şekil 4.8 CPE-FAAS yöntemi üzerine santrifüjleme hızının Etkisi

4.4.8.Surfaktanca Zengin Fazın Analize Hazırlanması

Santrifüjleme işleminden sonra surfaktanca zengin faz tüpün dip kısmında toplanır. Surfaktan fazın ayrılmasını kolaylaştırmak için örnek çözeltiler buzdolabında yaklaşık 1 saat bekletilerek, surfaktan fazın viskozitesi artırılır. Bu süre sonunda üstteki sulu faz basit bir dekantasyon işlemi ile kolayca ayrılabilir. Sulu fazın son kalıntıları ise bir damlalık yardımıyla uzaklaştırılır. Üstteki sulu faz ayrıldıktan sonra surfaktanca zengin fazın cihaza verilmeden önce, uygun bir çözücüyle seyreltilmesi gerekir. Çünkü viskozitesi yüksek olan faz, hem bu haliyle sisleşmeye uygun değildir hem de cihazda sinyal almaya yetecek miktarda değildir. Bu amaçla analiz öncesinde surfaktanca zengin fazın çözünmesi amacıyla farklı çözücüler ile deneyler tekrarlandı. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar şekil 4.9’da görülmektedir.



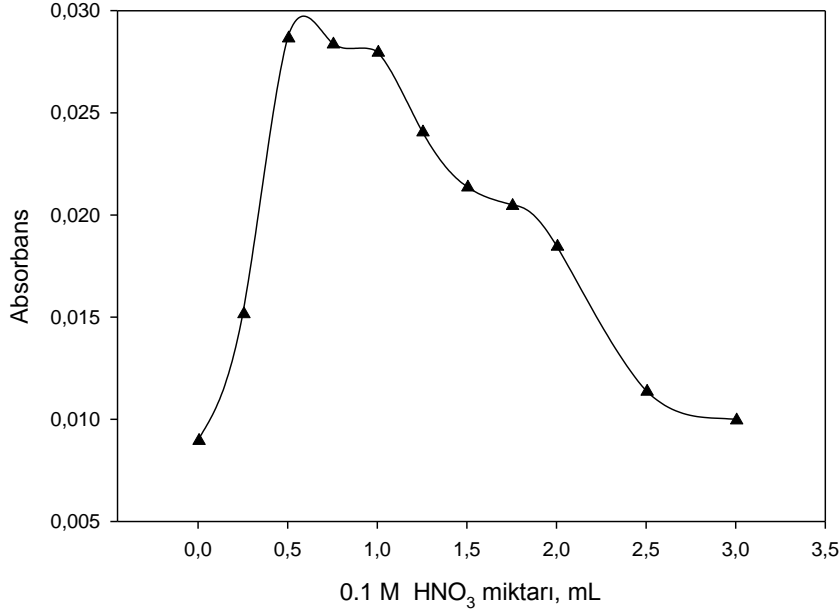
Şekil 4.9. CPE-FAAS yöntemi üzerine surfaktanca zengin fazın çözücüsü Etkisi

Şekil 4.11'den anlaşıldığı gibi en yüksek sinyaller 1M HNO₃ ün metanoldeki çözeltisi ile elde edilmiştir. Bu yüzden daha sonraki çalışmalarda surfaktanca zengin faz bu çözücüyle çözülmüştür. Surfaktanca zengin fazın çözünmesi için kullanılan çözücü miktarı zenginleştirme faktörünü doğrudan etkileyeceğinden hangi hacimde alınacağı önemlidir. Olabildiğince yüksek bir zenginleştirme katsayısı elde edebilmek için çözücü hacminin minimum bir değerde olması gerekir. Bu hacim arttıkça zenginleştirme katsayısı düşer. FAAS cihazı için gerekli minimum örnek hacmi 1.0 mL dir. Bu yüzden çözücü faz miktarı daha sonraki çalışmalarda 1.0 mL olarak alınmıştır.

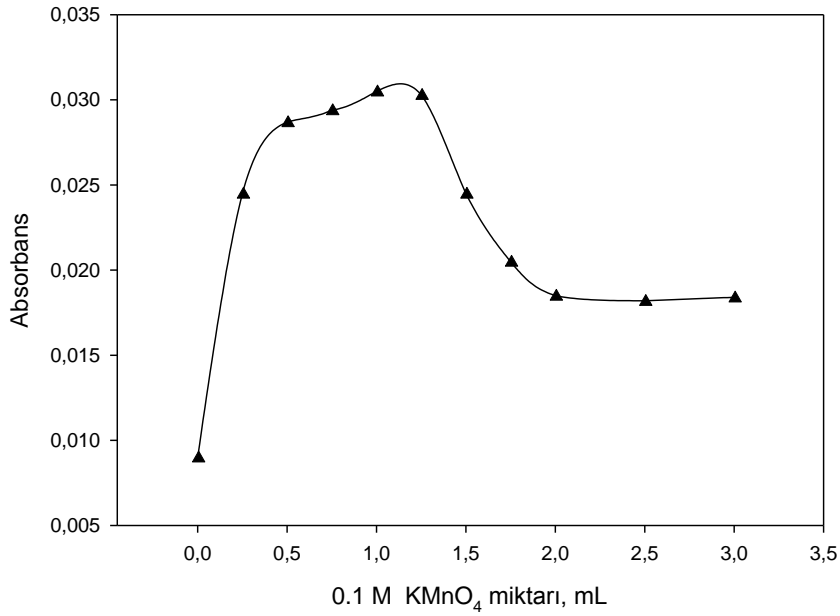
4.5.Sn(II) ve Sn(IV) türleme Çalışmaları

Geliştirilen yöntem Sn(IV) iyonlarına karşı seçici davranmaktadır. Sn(II) analizi yapabilmek için analize bir ön yükseltgenme işlemi ile başlanması gerekir. Literatürde bu amaçla, KMnO₄ ve H₂O₂ yükseltgenlerinin kullanıldığı görülmüştür[38]. Bu iki reaktifin 0.10 M lık eşmolar çözeltileri ile yapılan deneylerde KMnO₄ ün daha iyi sinyal verdiği görülmüştür. KMnO₄ ortamında yükseltgenme işleminin gerektirdiği asidik

koşullar 0.01 M HNO₃ çözeltisiyle sağlanmıştır. HNO₃ çözeltisi hacmi optimizasyonu için 0 ile 3.0 mL arasındaki farklı hacimlerde deneyler tekrar edilmiş ve bu amaç için 0.5 ml HNO₃ ün yeterli olduğu görülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.10'de görülebilir.



Şekil 4.10 Yükseltgenme işlemine HNO₃ miktarının etkisi



Şekil 4.11 Yükseltgenme işlemine KMnO₄ miktarının etkisi

Yükseltgenme için gerekli ortam koşulları sağlandıktan sonra, 0.10 M lık $KMnO_4$ çözeltisi optimizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi 0 ile 3.5 mL arası yapılan deneylerde en iyi sinyalin 1.0 mL hacminde olduğu görülmüştür.

Yükseltgenme işlemi için gerekli koşulların optimizasyonu sağlandıktan sonra, kalibrasyon aralığına düşecek şekilde farklı derişimdeki Sn(II) ve Sn(IV) iyonları ile hazırlanan yapay örneklerin analizine geçildi. Asidik koşullarda yükseltgenme işlemi tamamlandıktan sonra, ortam pH’sı bir pH metre ile kontrollü bir şekilde nötral bölgeye getirildi. Daha sonra optimize edilen yöntem uygulandı. Bu sayede örnekteki toplam Sn derişimi hesaplandı. Herhangi bir yükseltgenme işlemi olmadan doğrudan yapılan deneylerde ise sadece Sn(IV) derişimi hesaplandı. Aradaki fark yardımıyla da Sn(II) derişimi hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Çizelde 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1 Yapay karışımlarda kalay türleme analizi sonuçları

Örnek yada Örnek Karışımı	Sn türleri oranı	Eklenen Sn(II), $\mu\text{g L}^{-1}$	Ölçülen Toplam Sn(IV)+Sn(II), $\mu\text{g L}^{-1}$	*Bulunan Sn (II), $\mu\text{g L}^{-1}$	% Bağlı Hata	% Bağlı standart sapma	% Geri Kazanım
-	-	100	100.84±0.16	100.84±0.16	+0.84	0.18	100.84
	1:1	50	98.78±0.24	48.78±0.24	-2.44	2.53	97.56
50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Sn(IV)	1:5	250	306.45±0.46	256.45±0.35	+2.58	0.36	100.58
	1:10	500	548.65±1.10	494.65±1.05	-1.07	0.18	98.93
	1:15	750	803.50±1.15	753.50±1.13	+0.46	0.093	100.46
	1:20	1000	1045.50±1.10	995.50±1.10	-0.45	0.071	99.55

4.6.Girişim Çalışması

Gerçek örneklerle çalışırken karşılaşılan en büyük sıkıntılardan biri ortamda bulunabilecek diğer türlerin girişim etkisidir. FAAS yönteminin her elemente özgü bir oyuk katot lamba kullanması nedeniyle tayin basamağında ciddi bir girişim gözlenmez. Girişimler genellikle zenginleştirme basamağıyla ilgilidir. Zenginleştirme işleminde, analit-ligant kompleksinin oluşumunu engelleyici veya bu kompleksin surfaktan faza geçişini kısıtlayıcı türler girişime neden olurlar. $500.0 \mu\text{g L}^{-1}$ Sn(IV) tayini üzerine farklı anyon ve katyonların girişim etkileri incelenirken sinyalde $\pm\%5$ lik bir farka sebep olan girişimci derişimi tolerans sınırı olarak alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2’de görülmektedir.

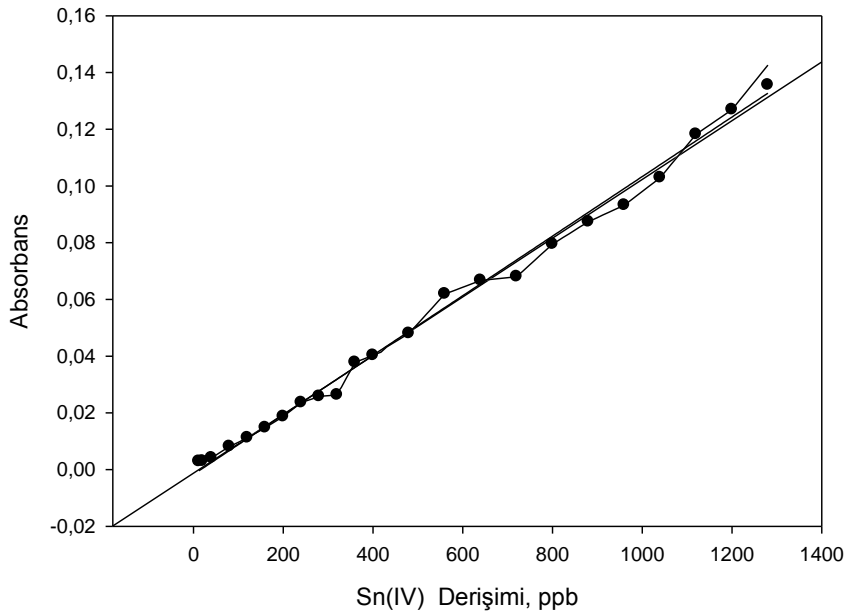
Çizelge 4.2. $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Sn(IV) iyonunun önerilen yöntem ile tayinine girişimci iyonların etkisi

Girişimci İyonlar	Tolerans Oranı	% Geri Kazanım
<i>Anyonlar</i>		
SCN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , F ⁻ S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , I ⁻ CN ⁻	1000 500 200	95.5–101 97.5–100 98.5
<i>Katyonlar</i>		
Na ⁺ , K ⁺ , Pb ²⁺ , Ba ²⁺ , Cr ⁶⁺ ve NH ₄ ⁺ Al ³⁺ , Cr ³⁺ and Ca ²⁺ Hg ²⁺ , Mg ²⁺ Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ Mn ²⁺ , Cd ²⁺ Fe ³⁺ Fe ²⁺	1000 800 500 350 200 100 50	97.5–102 98.5–100 98–100 97.5–100.5 98.5–99.5 99–101 98.5

4.7. Yöntemin Analitik Performans Ölçütleri

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu için en uygun deneysel koşulların belirlenmesinin ardından, doğrusal çalışma aralığını belirlemek amacıyla, farklı derişimlerdeki Sn(IV) çözeltileri ile zenginleştirme işlemi uygulanmış ve ölçülen sinyallerin 10-1300 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında Sn(IV) derişiminin doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir. Bu çözeltilere ön derişirme işleminin uygulanmasının ardından, surfaktanca zengin faz metanolde hazırlanmış 1 M HNO_3 çözeltisi ile 1.0 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 4.12' de verilmiş olup, bu doğruya ait denklem $\text{Abs} = 0.0001 [\text{Sn(IV)}] - 0.0017$ ($R^2 = 0.9962$) olarak bulunmuştur.. Optimum koşullar altında, önerilen yöntemin analitik özellikleri aşağıda Çizelge 4.3' de verildiği gibidir.

Kalibrasyon doğrusundaki her bir nokta için hesaplanan ortalama zenginleştirme faktörü 100 olarak hesaplanmıştır. Zenginleştirme faktörü hesaplanırken, zenginleştirme sonrası FAAS de ölçülen Sn derişimi başlangıçta örnek çözeltilere eklenen Sn derişimine oranlanarak bulunmuştur. Örneğin zenginleştirme öncesinde ortama eklenen 0.400 mg L^{-1} Sn(IV), zenginleştirme işleminden sonra FAAS cihazından 40.20 mg L^{-1} olarak ölçülmüştür. Buradan zenginleştirme faktörü $40.20/0.400 = 101$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12 Optimum koşullar altında elde edilen kalibrasyon doğrusu

Çizelge 4.3. Önerilen yöntemin analitik özellikleri

Parametre	Analitik Özellik
Ortalama zenginleştirme faktörü ^a	100
Örnek Hacmi	50.0 mL
Gözlenebilme sınırı	2.86 µg L ⁻¹
Kalibrasyon eşitliği	A= 0.0001[Sn(IV), µg.L ⁻¹]-0,0017
Kesinlik (n=10, 400 µg L ⁻¹ Sn(IV))	
%BSS	% 2,1
Doğrusal çalışma aralığı	10-1300 µg L ⁻¹

^a Zenginleştirme sonrası FAAS'de okunan Sn derişiminin, başlangıçta sulu fazdaki Sn derişimine oranı

4.7.1. Yöntemin Doğruluğu

Metodun doğruluğunu ve uygulanabilirliğini tespit etmek amacıyla Sn(IV) içeren sertifikalı örneklerin analizi ve çeşitli su örnekleri ile yapılan ölçümlerde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Çalışılan su örneklerinden ilki, laboratuvar musluk suyu, diğer ikisi ise ticari olarak satılan şişe içme suyudur. Örnekler herhangi bir partikül içerme ihtimaline karşın 0.45 µ' luk filtreden süzöldükten sonra önerilen yöntemle göre analiz edildi. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Su örnekleri ile geri kazanım çalışmaları tamamlandıktan sonra, önerilen yöntemin doğruluğunu teyit etmek amacıyla belli bir miktar Sn içeren sertifikalı referans su örnekleri optimum koşullar altında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.5'de görölmektedir.

Çizelge 4.4. Çeşitli su örnekleri ile yapılan geri kazanım çalışmaları

Örnek	Sn(IV)	Eklenen Sn(IV) $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan Sn(IV) $(\mu\text{g.L}^{-1})^a$	% Geri Kazanım
	Derişimleri $\mu\text{g L}^{-1}$			
Musluk Suyu	Tayin	50.00	51.25±0.18	102.5
	edilemedi	100.00	103.72±0.12	103.7
	„	200.00	198.59±0.10	99.3
	„			
Ticari içme suyu ^b	Tayin	50.00	52.45±0.24	104.9
	edilemedi	100.00	102.50±0.14	102.5
	„	200.00	204.54±0.15	102.3
	„			
Ticari içme suyu ^c	Tayin	50.00	48.75±0.32	97.5
	edilemedi	100.00	100.26±0.24	100.3
	„	200.00	203.70±0.15	101.8
	„			

^a Beş analizin ortalaması±standart sapma.

^b Niksar Su, Tokat

^c Pınar Su, Sivas

Çizelge 4.5. Sertifikalı su örneklerinde Sn(IV) tayini sonuçları (5 tekrarlı ölçüm için)

Sertifikalı Çevresel Su Örneği	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Eklenen $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan ^a $\mu\text{g.L}$	% Geri Kazanım
TM-25.3 Sert içme suyu– Metaller	24.60	-	23.70±0.08	96.3
		50.00	73.64±0.06	101.3
		100.00	123.85±0.05	100.6
		200.00	223.92±0.04	100.3
TMDA-53.3 Benzetilmiş içme suyu-Eser elementler	18.50	-	19.35±0.07	104.6
		50.00	70.62±0.06	97.0
		100.00	120.06±0.05	98.7
		200.00	222.87±0.05	102.0

^a Beş analizin ortalaması±standart sapma.

4.8. Gerçek Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntem, Hafik gölünden alınan göl suyu, musluk suyu, bazı konserve gıda ve içecek örneklerindeki eser düzeydeki kalayın tayinine uygulanmıştır.

Göl suyu örnekleri, örnekleme yapıldıktan sonra % 2'lik HNO₃ içerisinde analize kadar bekletilmiş ve 0.45 µm'lik filtreden süzildükten sonra doğrudan önerilen yöntemle göre analizlenmiştir.

Yerel bir marketten alınan, salça, mısır konservesi, bezelye konservesi, meyve suyu, meyveli gazoz ve kola gibi gıda örnekleri ise yaş yakma ve kuru yakma yöntemleri ile analize hazırlanmıştır.

Yaş yakma yönteminde, homojen hale getirilen örnekten 2-4 g veya 60-80 mL (yaklaşık olarak beklenen Sn derişimine göre) alınarak 250 mL lik bir erlene aktarıldı. Üzerine 21 mL derişik HNO₃, 3 mL H₂SO₄, 3 mL HClO₄ eklenir ve ısıtıcı tabla üzerinde ısıtmaya başlandı. Gaz çıkışları çok yoğun olduğundan bu işlem çeker ocakta gerçekleştirildi. Kahverengi duman çıkışı bitene kadar düşük ısıda, daha sonra ise yüksek sıcaklıkta ısıtılıp, erlendeki çözelti berraklaşınca kadar ve beyaz duman çıkışı azalana kadar yakma işlemine devam edildi. Seyreltilme yapılacak balon jojelerin üzerine huni ve Whatman no:42 süzgeç kâğıtları yerleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltinin içerisine yaklaşık 15 mL deiyonize su eklendi ve süzgeç kâğıdından süzüldü. Deney kabı deiyonize su ile bir kaç kere yıkanarak süzgeç kâğıdına döküldü ve balonjoje de 100 mL tamamlandı.

Kuru yakma işleminde ise, homojen hale getirilen örnekten 2-4 g alınarak krozeye koyulur. Katı örnek üzerine 2 mL etil alkol koyularak 400 °C ön yakma işlemi yapıldı. Krozeler kül fırınına yerleştirildikten sonra kül fırının sıcaklığı 525 ± 10 °C' ye ayarlanıp 3-4 saat yakıldı. Bu süre sonunda krozeler dışarı alınıp üzerine yavaşça 0,5 mL nitrik asit ve 1 mL deiyonize su eklenerek tekrar kül fırınına yerleştirildi. Krozede yanmamış madde kalmayana kadar yakma işlemine devam edildi ve sonra krozeler oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerlerine 5 mL nitrik asit ekleyip, seyreltilme yapılacak balonjojelerin üzerine huni ve Whatman no:42 süzgeç kâğıtları yerleştirildi. Süzgeç kâğıdının içerisine bir miktar deiyonize su koyulup üzerine krozedeki çözelti döküldü. Kroze deiyonize su ile bir kaç kere yıkanarak süzgeç kâğıdına döküldü ve balonjoje de 100 mL ye tamamlandı.

Analiz edilen örneklerden, mısır ve bezelye taneleri kuru yakma yöntemine göre, diğer örnekler ise yaş yakma yöntemine göre analizlendi. Analize hazır hale gelen örnekler standart ekleme yöntemine göre analizlendi. Analize başlanmadan önce, oldukça asidik olan örneklerin pH'sı bir pH metre yardımıyla kontrollü bir şekilde nötral pH'lara ayarlandı. Daha sonra optimum koşullar altında önerilen yöntem uygulandı.

Çizelge 4.6. Gerçek örneklerde kalay analizi

Gıda Örneği	Toplam Kalay Miktarı
Göl Suyu Örneği	Tayin edilemedi
Musluk Suyu	17.4±0.6 µg L ⁻¹
Salça	4.08±0.06 mg kg ⁻¹
Portakallı Gazoz (Fanta)	1.05±0.05 mg L ⁻¹
Vişne Suyu	2.70±0.20 mg L ⁻¹
Bezelye Konservesi	3.45±0.15 mg kg ⁻¹
Mısır Konservesi	1.24±0.12 mg kg ⁻¹

SONUÇLAR

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), son yıllarda çok kullanılan önemli bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile yapılan çalışmalarda hedef yapının özellikleri, seçilen kompleksleştiricinin yapısı, metal iyonları ile kompleks oluşturma şartları, ortam pH'sı, kullanılacak surfaktan madde türü ve miktarı araştırılması gereken parametrelerdir. Çevresel sularda ve bazı gıdalarda ağır metal iyonlarının tayininde metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturacak kompleksleştiriciler kullanılır. Bu çalışmada, ligant olarak metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturma özelliğine sahip olan kalkon karboksilik asit (2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid) kullanılmıştır. Metal iyonlarının, kompleks oluşturmada önce ortamın pH'ı ayarlanmalıdır. Sn(IV) iyonlarını içeren çözeltinin pH'ı 3-12 arasında değiştirilerek, en uygun çalışma pH'ının 8.0 olduğu saptanmıştır. Ortam pH'sını ayarlamak için farklı tampon sistemleri kullanılmış, en iyi tekrarlanabilirlik ve sinyalin NH₃/NH₄Cl tampon sistemi ile elde edildiği görülmüştür.

Ekstraksiyon verimine etki eden faktörlerden biri de kompleksleştirici derişimidir. Kompleksleştirici derişiminin yeterli olmadığı durumda metal iyonlarının tamamı kompleks oluşturamayacağından ekstraksiyon verimi düşer, derişimin büyük olduğu durumda ise kompleksleştiricinin surfaktan fazına geçmesi ve yine ekstraksiyon veriminin düşmesine neden olur. Bu nedenlerden dolayı en uygun kompleksleştirici derişiminin saptanması gerekir. Bu amaçla yapılan deneylerde kalkon karboksilik asit derişiminin 4.0×10^{-5} M olduğu belirlenmiştir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu deneylerinde oluşan metal-ligant kompleksi eğer negatif yüklüyse bu kompleksin non iyonik surfaktan faza geçişi sınırlı kalır. Böyle durumlarda ortama ikinci bir ligant gibi davranacak katyonik bir surfaktan eklenecek olursa anyonik metal kompleksi ile bir iyon çifti kompleksi oluşur. Oluşan bu kompleks in hem yüksüz oluşu hem de surfaktan yapıya benzerliği nedeniyle noniyonik surfaktan faza geçme verimi önemli oranda artar. CPE deneylerinde ikincil ligant olarak katyonik surfaktan setil piridinyum klorür (CPC) kullanılmıştır. Daha sonra CPC derişimi optimize edilmiş ve en yüksek sinyalin 5×10^{-5} M derişiminde elde edildiği görülmüştür.

Deneylerde kullanılacak noniyonik surfaktanın türü ve miktarı zenginleştirme faktörüne etki eden önemli parametrelerdendir. Deneyler bu amaç için literatürde en çok

kullanılan Ponpe 7.5 ve Triton X-114 surfaktanları ile tekrarlanmış ve en iyi sinyal Ponpe 7.5 ile elde edilmiştir. Daha sonra surfaktan miktarı optimize edilmiş ve en yüksek sinyale 0.8 mL % 5'lik Ponpe 7.5 ile ulaşılmıştır. Misel fazının viskozitesi yüksek olduğundan alevli AAS'nin örnekleme kapilerine doğrudan verilemez, seyreltilmesi gerekir. Nitrik asit, etanol, metanol, asitli etanol ve asitli metanol gibi çözücüler denenmiştir. En iyi sinyallerin metanolde çözülmüş 1 M HNO₃ çözeltisi ile elde edilmiştir.

Kontrol edilmesi gereken önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. 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. Önerilen yöntem farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve en uygun sıcaklığın 50 °C olduğu tespit edilmiştir. Faz ayrımını etkinleştirmek için su banyosunda inkübasyon sonrası çözeltilerin santrifüjlenmesi gerekir. Optimum koşullar altında elde edilen çözeltiler, farklı hızlarda santrifüjlenmiş ve faz ayrımı için 3500 rpm hızının yeterli olduğu görülmüştür.

Eser miktardaki Sn(IV) iyonları için geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin optimizasyonu tamamlandıktan sonra yöntemin Sn(II) iyonları için uygulanabilirliği çalışılmıştır. Bu amaçla Sn(II) iyonu içeren çözeltiler HNO₃ li ortamda KMnO₄ ile bir ön yükseltgenmeye tabi tutulmuş daha sonra önerilen yöntem uygulanmıştır. Yükseltgenme için gerekli HNO₃ ve KMnO₄ derişimleri optimize edildikten sonra, yapay olarak hazırlanan Sn(II)+Sn(IV) karışımları ön yükseltgenme işleminden sonra önerilen yöntemle tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan anlaşıldığı gibi önerilen yöntem, kalay türleme çalışmalarına oldukça başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir.

Optimum koşullar altında önerilen yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla çeşitli su örnekleri üzerine bilinen derişimlerde Sn(IV) iyonları ekleyip zenginleştirme sonrası surfaktanca zengin fazda FAAS ile Sn okumaları yapıldı. Çizelgeden görüldüğü gibi su örneklerinden elde edilen geri kazanım değerleri kantitatifdir. Ayrıca yöntemin tekrarlanabilirliğinin sınanması için 50.00 µg L⁻¹ Sn(IV) derişimi için 5 tekrarlı ölçümden bulunan bağıl standart sapma ve bağıl hata sırasıyla %0.92 ve %2.9 iken aynı değerler 500.0 µg L⁻¹ Sn(IV) için %0.72 ve %1.4 dür.

Önerilen yöntemin doğruluğunu belirlemek için yapılan bir başka uygulama da sertifikalı referans su örnekleri ile yapılan deneylerdir. Bu amaçla belli derişimde Sn

içeren sertifikalı örneklere önerilen yöntem uygulanmış ve Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi sonuçların sertifikalı değerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Son olarak geliştirilen yöntem gerçek örneklerde Sn tayini için uygulanmıştır. Bu amaçla ilk olarak çevresel su örnekleri ikinci aşamada ise çeşitli gıda örnekleri önerilen yönteme göre analiz edilmiştir. Deneyde kullanılan çevresel örnek Hafik gölünden elde edilen göl suyudur. Uygun şartlar altında laboratuvara getirilen su örnekleri filtrelendikten sonra geliştirilen yöntemle analizlendi. Çalışma birkaç kez tekrar edilmesine rağmen göl suyu örneğinde herhangi bir sinyal alınamadı. Ancak laboratuvar musluk suyu ile yapılan deneylerde az da olsa Sn tespit edildi. Diğer örnek grubunda ise konserve gıda örnekleri kullanılmıştır. Konserve sanayinde kalay kullanılması bilinen bir uygulamadır. Konserve kabının yapısında bulunan kalayın zamanla az da olsa gıdalara geçmesi söz konusudur. Gıda örneklerinin analize hazırlanmasında yaş yakma ve kuru yakma yöntemleri kullanılmıştır. Çalışılan örnekler, konserve, bezelye, mısır, salça ve bazı içecek ürünleridir. Analize hazırlanan örnekler önerilen yönteme göre analizlendikten sonra elde edilen sonuçlar çizelge 4.6’de verilmektedir. Çizelgeden 4.6’de görüldüğü gibi gerçek örneklerdeki ölçülen Sn derişimi çoğunlukla 5 mg L^{-1} in altındadır. Gıda kontrol yönetmeliğinde gıdalarda izin verilen Sn derişiminin 100 mg L^{-1} in altında olması gerektiği göz önüne alındığında[Gıda kontrol yönetmeliği], ölçülebilen Sn değerlerinin gıdalar açısından bir risk taşımadığı söylenebilir.

Önerilen zenginleştirme ve türleme yönteminin literatürdeki yöntemlerle kıyaslanması Çizelge 5.1 de görülmektedir. Önerilen yöntemde kullanılan kalkon karboksilik asit ligantı ilk kez bu amaçla kullanılmıştır ve bu açıdan yöntem özgündür. GFAAS ile tayin edilen yöntemlerde tayin sınırının daha düşük olması tamamen cihazın daha duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. Kurulum ve işletim maliyeti açısından GFAAS cihazı, FAAS cihazına göre 2 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 Sn türlerinin izlenmesi açısından uygundur. Ayrıca elde edilen zenginleştirme faktörü literatürdeki yöntemlerle kıyaslanabilir düzeyde ve çoğundan daha iyidir. Literatürde, daha düşük tayin sınırına sahip UV-VIS yöntemleri vardır. Ancak bu yöntemler, dalga boyu çakışması gibi sebeplerden dolayı UV-VIS yöntemlerin doğası gereği girişime açıktır. Geliştirilen yöntemde FAAS cihazı oyuk katot lambası sayesinde daha seçici analiz yapabilmektedir

Çizelge 5.1. Önerilen yöntemin literatürdeki yöntemlerle kıyaslanması

Türler	Şelatlayıcı Ligant	Tayin Yöntemi	Deneysel Sistem	Çalışma aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zenginleştirme faktörü	% BSS	Kay.
Sn(II) Sn(IV)	α - polyoxometalate	FAAS	CPE Triton X-100, CTAB	55-670 46-750	8.4 12.6	100	2.4	10
Sn(II) Sn(IV)	1-(2-pyridylazo)- 2-naphthol	GFAAS	CPE Triton X-100	0.7-5.0	0.51	50	3.6	6
Sn(IV)	bromopyrogallol red	UV-VIS	Mixed surfactantsOP ^a , CTAB	100-2500	18.0	belirtilmedi	-	16
Sn(IV)	pyrocatechol violet	UV-VIS	CPE CTAB	0.3-175	0.16	20	3.8	31
Sn(IV)	1-(2-pyridylazo)- 2-naphthol	UV-VIS	CPE, Triton X-100, AOT ^a	10-800	2	belirtilmedi	0.8	39
Sn(IV)	8- hydroxyquinoline	GFAAS	CPE Triton X-114	0.05-2.0	0.12	96.2	4.1	40
Sn(II) Sn(IV)	Kalkon Karboksilik asit	FAAS	CPE Ponpe 7.5, CPC	10-1300	2.86	100	2.1	*

*Önerilen yöntem (^a: AOT: bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, OP: nonyl phenoxy polyethoxyethanol)

Özet olarak, bu çalışmada gerçek örneklerde eser düzeyde bulunan Sn türlerinin tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirme sonrası FAAS de tayin yöntemi geliştirilmiştir. Optimizasyonu yapılan yöntemin analitik performans ölçütleri bulunmuş ve doğruluğu, tekrarlanırlığı teyit edilmiştir. Daha sonra önerilen yöntem gerçek örneklerle uygulanmıştır. Önerilen yöntem $2.86 \mu\text{g L}^{-1}$ lik bir tayin sınırı ile $10-1300 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında Sn(IV) türlerinin tayinine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Geliştirilen yöntemin en önemli avantajları, uygulamasının basit oluşu, çevreci oluşu, her laboratuvarında bulunabilecek basit cihazlarla gerçekleştirilebilmesi, 130 katlık geniş bir doğrusal aralıkta çalışabilmesi, klasik ekstraksiyon yöntemlerine göre oldukça iyi sayılabilecek ortalama 100 katlık bir zenginleştirme faktörü sağlaması ve nispeten ucuz bir yöntem oluşu olarak sıralanabilir. Yöntemin sağladığı en önemli avantajlardan biri de normalde oldukça pahalı cihazlarla

yapılabilen $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeydeki Sn tayinini, artık her laboratuvarında bulunan basit FAAS cihazı ile yapılabilmektedir. Bu analizi doğrudan yapabilen HGAAS, GFAAS, XRF gibi cihazların maliyeti FAAS ye 2 ila 3 kat daha pahalıdır. Ayrıca FAAS cihazının tayin edilebileceği minimum Sn derişiminin 10 mg L^{-1} olduğu hesaba katılırsa, bu cihazla ppb düzeydeki Sn türlerinin tayinini sağlayabilecek bir yöntem geliştirmenin önemi daha iyi anlaşılır.

KAYNAKLAR

- [1]...Jeoloji Mühendisleri Odası resmi web sayfası
(www.jmo.org.tr/resimler/ekler/965f76632d7672e_ek.doc)
- [2] Leroy, M.J.F., Quevauviller, P., Donard, F.X., Astruc, M. (1998). Determination of tin species in environmental samples, *Pure & Appl. Chem.*, 70, 10, 2051-2064.
- [3] Takashi, G. and Hiroki, T. (1999). Preconcentration and determination of trace tin from water sample using Pyrocatechol Violet/Capriquat loaded silica gel, *Bunseki Kagaku*, 8,48, 771-779.
- [4] Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Gıda katkı Maddeleri kontrol yönetmeliği (2008) Ankara
- [5] Allen, H.E. and Hansen, D.J. (1996). The importance of trace metal speciation to water quality criteria, *Water Environ Res*, 68(1), 42–54.
- [6] Zhu, X., Zhu, X., Wang, B. (2006). Cloud point extraction for speciation analysis of inorganic tin in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, 69–73.
- [7] Leroy, M.J.F., Quevauviller, P., Donard, F.X., Astruc, M. (1998). Determination of tin species in environmental samples, *Pure & Appl. Chem.*, 70, 10, 2051-2064.
- [8] Prasada Rao, T., Reddy, M.L.P., Ramalingom A., (1998). Application of ternary and multicomponent complexes to spectrophotometric and spectrofluorimetric analysis of inorganics, *Talanta*, 46, 765–813.
- [9] Huang, X., Zhang, W., Han, S., Wang, X. (1997). Determination of tin in canned foods by UV/visible spectrophotometric technique using mixed surfactants, *Talanta*, 44, 817-822
- [10] Gholivanda, M.B., Babakhaniana, A., Rafieeb E. (2008). Determination of Sn(II) and Sn(IV) after mixed micelle-mediated cloud point extraction using α -polyoxometalate as a complexing agent by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 76, 503–508.
- [11] Munteanu, M., Chirilab, E., Stanciub, G., Marin, N. (2010). Tin determination in canned foods, *Ovidius University Annals of Chemistry*, 21, 79-80.
- [12] Taniai, T., Sakuragaqai, A., Uzawa, S. (2004). Determination of Arsenic or Tin in Steels by the Automated Extraction System with a Recycled Solvent and an Improved Gravity Phase Separation Column, *ISIJ International*, 44, 1852–1858.

- [13] Sebastian, M.V.A., Lugon, M.D.V., Silva, J., Fukumori, N.T., Pereira, N.P.S., Silva, C.P.G., Matsuda M.N. (2007). Polarographic determination of Sn(II) and total Sn in Pyro and Mdp radiopharmaceutical kits, InternationLast saved by CRal Nuclear Atlantic Conference, 1852–1858.
- [14] Hu, Q., Yang, G., Ma, J. and Liu, J. (2003). Simultaneous Determination of Tin, Nickel, Lead, Cadmium and Mercury in Cigarette Material by Solid Phase Extraction and HPLC, Bull.Korean Chem. Soc.24, 1433-1440.
- [15] Mino, Y. (2006). Determination of tin in canned foods by X-ray florescence Spectrometry, Journal of health science, 57, 67-72.
- [16] Huang, X., Zhang, W., Han, S., Wang, X., (1997). Determination of tin in canned foods by UV/visible spectrophotometric technique using mixed surfactants, Talanta, 44,817-822
- [17] Ichinokia, S., Iwasea, H., Arakawaa, R., Hiranoa, K., Fujiia, Y. (2003). Selective Determination of Tin (II) Ion in Water by Solvent Extraction with Salicylidenamino-2-thiophenol Followed by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography with Photometric DetectionDetermination of tin in canned foods by X-ray florescence Spectrometry, Journal of liq. Chromotog. And rel. Tec., 26, 3129-3139.
- [18] Perring, L., Basic-Dvorzak, M. (2002) Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Anal Bioanal Chem, 374, 235–243.
- [19] Ojeda, C.B., Rojas, F.S. (2009) Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview, Anal Bioanal Chem, 394, 759–782.
- [20] Madrakian, T. And Ghazizadeh F. (2009) Micelle-mediated Extraction and Determination of Tin in Soft Drink and Water Samples, J. Braz. Chem. Soc., 20, 8, 1535-1540.
- [21] Watanabe, H. and Tanaka, H. (1978) A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol. Talanta, 25 (10): 585–589.
- [22] Bezerra M.A. (2005) Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques:A Review. Applied Spectroscopy Reviews, 40: 269–299.

- [23] Silva, M.F., Cerutti, E.S. and Martinez, L.D. (2006) Coupling Cloud Point Extraction to Instrumental Detection Systems for Metal Analysis, *Microchim Acta* 155, 349–364.
- [24] Paleologos, E.K., Giokas, D.L., Karayannis, M.I. (2005) Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, 5, 15-25.
- [25] Khammas Z.A. (2009) Recent Trends for Separation and Preconcentration in Metal Ions and Organic Compounds Analysis after Cloud-Point Methodology: Developments and Analytical Applications – A review, *Eurasian J. Anal. Chem.* 4(1):1-35.
- [26] Stalikas, C.D. (2002) Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(1):343-350.
- [27] Campa, M.R.F., Garcia, E.S., Va'idez-Hevia, M.C., and Temprano, B. (1995) Effects of organised media on the generation of volatile species for atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 50 (4–7), 377–391.
- [28] Stalikas, C.D. (2002) Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(1):343-350.
- [29] Hinze, W.L. and Pramauro, E. (1993) A critical review of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction): theory and applications. *Crit. Rev. Anal Chem*, 24, 133-140.
- [30] Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S. and Tataridis, P. (2005) Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (Phenols) from olive mill wastewater, *Fresenius Environmental Bulletin*, 15: 277–291.
- [31] Madrakian, T., Ghazizadeh, F. (2009) Micelle-mediated Extraction and Determination of Tin in Soft Drink and Water Samples. *J. Braz. Chem. Soc.*, 20: 1535-1540.
- [32] Saracoglu, S., Soylak, M., Elci, L. (2003) Separation/preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry, *Talanta* 59:287–293.
- [33] Cesur H, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Ders Notları, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Samsun, 2002
- [34] Gündüz, T. (2002) Enstrümental Analiz, 6.Baskı, Gazi Kitapevi, ANKARA

- [35] Skoog, D.A., Leary, J.J. (1996) Instrumental Analysis, Sounders college publishing, New York.
- [36] Gu, T.R. and Galera-Gomes, P.A. (1995) Clouding of Triton X-114: The effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in presence of ionic surfactants. *Coll. and Surf. A.*, 104 (2–3): 307–312.
- [37] Nascentes, C.C. and Arruda, M.A.Z. (2003) Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of eletrolytes for cobalt extraction and preconcentration. *Talanta*, 61 (6): 759–768.
- [38] Paleeologos, E. K., Stalikas, C. D., Tzouwara-Karayanni, S. M., Pilidis, G.A. and Kayarannis, M.I. (2000) Micelle-mediated methodology for speciation of chromium by flam atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 15:287-296.
- [39] Manzoori, J.L., Amjadi, M., Abolhasani, D. (2006) Spectrofluorimetric determination of tin in canned foods. *Journal of Hazardous Mat.* 137:1631–1635.
- [40] Yuan, C.G., Jiang, G.B, He, B., Liu, J. (2005) Preconcentration and Determination of Tin in Water Samples by Using Cloud Point Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Microchim Acta* 150:329–334.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Songül ULUSOY
Doğum Yeri ve Tarihi	Arguvan, 25/06/1982
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140-Sivas
E-posta Adresi	songul_ulusoy@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Eşref Bitlis Lisesi, Malatya, 1999
Lisans	İnönü Üniversitesi, 2004