

167921

T.C  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ORTAMDA BULUNAN KURŞUN (II) İYONLARININ  
MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONUyla  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

Yavuz SÜRME

Yüksek Lisans Tezi

Danışman  
Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK

İkinci Danışman  
Doç. Dr. İbrahim NARİN

Temmuz, 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

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

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK (Niğde Üniversitesi) ( I. DANIŞMAN)

Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK (Erciyes Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. İbrahim NARİN (Erciyes Üniversitesi) ( II. DANIŞMAN)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Vefa MURADOĞLU (Niğde Üniversitesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa UÇAN (Niğde Üniversitesi)

ONAY:

Bu tez 22/06/2005 tarihinde, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun 13/07/2005 tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

23/07/2005

Doç. Dr. Meysun İbrahim ABDULLAH

Enstitü Müdürü

## ÖZET

### SULU ORTAMDA BULUNAN KURŞUN (II) İYONLARININ MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONUyla ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

SÜRME, Yavuz

Niğde Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: : Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK

İkinci Danışman: : Doç. Dr. İbrahim NARİN

Temmuz 2005, 78 sayfa

Bu çalışmada sulu ortamda bulunan kurşun (II) iyonlarının miseller sistem ekstraksiyonu yöntemiyle zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için optimum şartlar incelenmiştir. Araştırmada öncelikle sulu ortamda bulunan kurşun iyonları brillant creasyl blue ligandı ile kompleksleştirildikten sonra oluşan bu kompleksleri miseller fazda zenginleştirmek için miseller sistem ekstraksiyon yöntemi optimize edilmiştir. Optimizasyon, çözelti pH'sı, sıcaklık, ligand ve yüzey aktif madde miktarı, bekleme zamanı ve çözücü viskozitesi gibi parametrelerle gerçekleştirilmiştir. Miseller faza zenginleştirilen kurşun (II)-BCB kompleksleri metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülüp seyreltildikten sonra kurşun miktarları atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntemle bazı maden ve içme suları ile sediment örneklerinde bulunan kurşun miktarları tayin edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Misel Ortam Ekstraksiyonu, Zenginleştirme, Triton X-114, Brillant Creasyl Blue, Kurşun

## ABSTRACT

### PRECONCENTRATION OF LEAD (II) ION IN AQUEOUS PHASE BY MICELLER SYSTEM EXTRACTION AND DETERMINATION

SÜRME, Yavuz

Niğde University

Graduated School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: : Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK

Co-Advisor: : Doç. Dr. İbrahim NARİN

July 2005, 78 pages

In this study preconcentration of lead (II) ions in aqueous solution by micellar system extraction and determination with atomic absorption spectrometry have been investigated. Firstly, the Pb (II) ions in aqueous media have been complexed with brilliant creasyl blue ligand then the micellar system extraction which is used for preconcentration of Pb (II)-BCB complexes into the micellar media, is optimized. The optimization have been made with the parameters of solution pH, temperature, ligand and surfactant quantities, incubation time and solvent viscosity. After the Pb (II)-BCB complexes which preconcentrated to micellar phase these complexes were solved with 1M HNO<sub>3</sub> in methanol and diluted with 1M HNO<sub>3</sub> in aqua, Pb (II) levels determined by flame atomic absorption spectrometry. Pb levels of, mineral waters and sediment samples have been determined by the developed method.

**Key Words:** Atomic Absorption Spectrometry, Micelle Mediated Extraction, Preconcentration, Triton X-114, Brilliant Creasyl Blue, Lead

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yönlendiren, çalışmalarım süresince yol gösterici ve destekleyici olan danışmanlarım Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK ve Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. İbrahim NARİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenimim boyunca desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen ve yetişmemde çok büyük katkıları olan Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarımda her türlü laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK'e ve hem yüksek lisans çalışmalarım boyunca laboratuvarlarını kullanmama izin verdiği hem de çalışmalarım boyunca her konuda destek olduğu için Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a ayrıca çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında laboratuvarlarını kullanmama izin veren Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Aydın TOPÇU'ya ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Osman SEYYAR'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na teşekkür ederim.

Yetişmemde büyük emeği olan Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca tüm fedakarlıklarından dolayı eşime ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	iii
SUMMARY .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ .....	xi
KISALTMALAR.....	xii
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II . GENEL BİLGİLER .....	4
2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	4
2.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı.....	4
2.1.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülen girişimler.....	8
2.2. Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri.....	10
2.2.1. Ağır metallerin taşınması.....	12
2.2.2. Kurşun.....	15
2.3. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme.....	18
2.3.1. Eser element tayininde genel kavramlar.....	19
2.3.2. Zenginleştirme yöntemleri.....	20
2.4. Miseller Sistem Ekstraksiyonu.....	23
2.4.1. Yüzey aktif maddelerin özellikleri.....	23
2.4.2. Metal analizlerinde miseller ekstraksiyon uygulamaları	27
2.5. Şelatlar ve Genel Özellikleri.....	30
2.6. Çalışmanın Amacı.....	31
BÖLÜM III. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	32
BÖLÜM IV. MATERYAL ve METOT.....	37
4.1. Materyal.....	37
4.1.1. Kullanılan cihazlar.....	37
4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler.....	38
4.1.3. Analizi gerçekleştirilen örnekler.....	39
4.2. Metot.....	40
4.2.1. Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi.....	40

4.2.2. Kullanılan reaktif ve çözeltilerin hazırlanması.....	40
4.2.3. Oluşturulan miseller fazın dijital mikroskop ile fotoğraflanması.....	42
4.2.4. Mol oranı metodu ile Pb (II)-BCB kompleksinin stokiyometrisinin bulunması...	42
4.3. Miseller Sistem Ekstraksiyonu .....	42
4.3.1. Analitin yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde tutulmasına pH'nın etkisi....	43
4.3.2. Denge zamanının etkisi.....	44
4.3.3. Sıcaklığın etkisi .....	45
4.3.4. Ligand miktarının etkisi.....	45
4.3.5. Yüzey aktif madde miktarının etkisi.....	45
4.3.6. Örnek Hacminin etkisi.....	46
4.3.7. Çözücü miktarının etkisi.....	46
4.3.8. Yabancı iyonların etkisi.....	46
4.3.9. Gözlenebilme sınırının belirlenmesi.....	47
4.3.10. Maden suyu örneğine analit ilavesiyle geri kazanımın bulunması.....	47
4.3.11. Sediment örneğine analit ilavesiyle geri kazanımın bulunması.....	48
4.3.12. Doğal kaynak suyu ve şebeke suyu örneklerine analit ilavesiyle geri kazanımın bulunması.....	48
BÖLÜM V. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	49
5.1. Elde Edilen Miseller Fazın Fotoğraflarının Çekilmesi.....	49
5.2. Mol Oranı Metodu İle Pb(II)-BCB Kompleksinin Stokiyometrisinin Bulunması.....	50
5.3. Miseller Sistem Ekstraksiyonu İle Zenginleştirmede, Optimum Şartların Belirlenmesi.....	52
5.3.1. Kurşun iyonunun geri kazanımına çözelti pH'sının etkisi.....	52
5.3.2. Kurşun iyonunun geri kazanımına denge zamanının etkisi.....	52
5.3.3. Çözelti sıcaklığının geri kazanıma etkisi.....	53
5.3.4. Ligand miktarının geri kazanıma etkisi.....	54
5.3.5. Yüzey aktif madde miktarının geri kazanıma etkisi.....	55
5.3.6. Örnek hacminin sulu çözeltideki kurşun iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	55
5.3.7. Çözücü viskozitesinin geri kazanıma etkisi.....	56
5.3.8. Yabancı iyonların kurşun iyonunun geri kazanımına etkisi.....	56
5.3.9. Gözlenebilme sınırının belirlenmesi.....	57
5.3.10. Maden suyu örneklerine analit ilavesi ile geri kazanımın saptanması.....	58

5.3.11. Sediment örneklerine analit ilavesiyle geri kazanımın saptanması.....	59
5.3.12. Doğal kaynak suyu ve kampüs şebeke suyu örneklerine analit ilavesiyle geri kazanımın saptanması.....	59
BÖLÜM VI. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR.....	63





## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Endüstriyel proseslerden yayılan bazı metaller.....	11
Çizelge 2.2. Bir deniz canlısında, deniz suyunda ve sediment içerisinde biriken Cd ve Pb miktarları.....	14
Çizelge 4.1. Kurşun derişimleri tayin edilen maden suyu örneklerinde bulunan bazı iyonlar.....	39
Çizelge 5.1. Denge zamanının geri kazanıma etkisi.....	53
Çizelge 5.2. Çözelti sıcaklığının geri kazanıma etkisi.....	54
Çizelge 5.3. Ligand miktarının geri kazanıma etkisi.....	54
Çizelge 5.4. Yüzey aktif madde miktarının geri kazanıma etkisi.....	55
Çizelge 5.5. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi.....	56
Çizelge 5.6. Çözücü miktarının kurşun iyonunun geri kazanımına etkisi.....	56
Çizelge 5.7. Matriks iyonlarının kurşun iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	57
Çizelge 5.8. Miseller sistem ekstraksiyonu ile Pb tayininde kullanılan bazı spektroskopik yöntemler, zenginleştirme faktörleri ve saptanan gözlenebilme sınırı değerleri.....	58
Çizelge 5.9. Maden suyu örneklerinin kurşun derişimleri.....	58
Çizelge 5.10. Sediment örneklerinin kurşun derişimleri .....	59
Çizelge 5.11. Doğal kaynak suyu ve şebeke suyu örneklerinin kurşun derişimleri.....	59

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Oyuk katot lambası.....	5
Şekil 2.2.	Elektrotsuz boşalım lambası.....	6
Şekil 2.3.	Alevli atomlaştırıcı.....	7
Şekil 2.4.	Çift ışık yollu alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin optik yolu.....	7
Şekil 2.5.	Ağır metallerin çeşitli kaynaklardan insan ve diğer canlılara bulaşması.....	12
Şekil 2.6.	Kanda kurşun konsantrasyonuna bağlı olarak görünen toksik etkiler.....	17
Şekil 2.7.	Yüzey aktif maddelerin sıcaklık – faz diyagramları.....	24
Şekil 2.8.	Bazı yüzey aktif organize yapıların şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.9.	Misel Oluşumu.....	25
Şekil 2.10.	Vesikül Oluşumu.....	26
Şekil 2.11.	Miseller ve vesiküller içerisindeki farklı analitlerin çözünme bölgelerinin karşılaştırılması.....	27
Şekil 2.12.	Polietilenglikol ter-oktilfenil eter (Triton X-114).....	29
Şekil 2.13.	Brillant cresyl blue bileşiğinin yapısı.....	31
Şekil 4.1.	Pb (II) iyonlarının BCB ile kompleksleştirilip yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte edilmesinin şematik olarak gösterimi.....	44
Şekil 5.1.	Pb (II)-BCB kompleksinin ultraviyole spektrumu.....	51
Şekil 5.2.	Pb (II)-BCB kompleksinin L/M oranlarına göre değişen absorpsiyonları.....	51

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 5.1. Miseller fazın 400 kez büyütülmüş fotoğrafı.....	49
Fotoğraf 5.2. Miseller fazın inversiyon yağı yardımıyla 1000 kez büyütülmüş fotoğrafı.....	50



## KISALTMALAR

A	Absorbans
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
BCB	Brillant Creasyl Blue
C <sub>o</sub>	Organik Fazda Çözünen Maddenin Konsantrasyonu
C <sub>w</sub>	Sulu Fazda Çözünen Maddenin Konsantrasyonu
CMC	Kritik Miseller Konsantrasyonu
CMT	Kritik Miseller Sıcaklığı
CPE	Cloud Point Ekstraksiyonu
ET AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GF AAS	Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
I	Çıkan Işığın Şiddeti
I <sub>0</sub>	Giren Işığın Şiddeti
ICP MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
k	Ekstraksiyon Dağılma Sabiti
PONPE 7.5	Polioksietilen 7.5 nonilfenileter
Q	Zenginleştirmede İkinci Ortamdaki Analiz Elementinin Miktarı
Q <sub>0</sub>	Başlangıçta Örnekte Bulunan Analiz Elementinin Miktarı
R	Geri Kazanma Verimi
Triton X-114	Polietilenglikol ter-oktilfenil eter
UV-VIS	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometresi
ZF	Zenginleştirme Faktörü

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

İnorganik eser element analizi organik ya da inorganik örneklerde 100 µg/g altındaki konsantrasyonlardaki eser elementlerin tayini olarak tanımlanır. Uygun analitik teknikler kullanıldığında ng/g (  $10^{-9}$  g/g ) ve pg/g (  $10^{-12}$  g/g ) düzeylerinde bulunan eser elementler bile duyarlı ve doğru bir şekilde tayin edilebilir. Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), ultraviyole – görünür bölge spektroskopisi (UV – VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma – kütle spektroskopisi (ICP – MS) gibi modern instrumental yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu tayinlerde, çeşitli ortamlardaki eser elementlerin son derece düşük derişimleri ve ortamdan kaynaklanan bozucu etkiler nedeniyle bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Nehir, göl ve deniz suyu, atmosfer, topraklar, sedimentler ve mineraller ile son yıllarda endüstriyel kirliliğin artmasına bağlı olarak tarım ürünleri üzerinde yapılan eser elementlerin tayini bu alanlarda önemli faydalar sağlamaktadır. Biyolojik sistemlerde eser elementlerin rolü oldukça karmaşıktır. Hayvanlarda ve bitkilerde gerekli, faydalı, zararlı ve toksik birçok element vardır. Bazı eser elementlerin yetersiz miktarda alınması çeşitli hastalıklara neden olurken bazılarının aşırı miktarda alınması zararlı etkiler gösterebilmektedir. Kurşun, civa ve kadmiyum gibi elementlerin çok az miktarlarda alınması bile canlılar için toksik etkiler göstermektedir. Bu nedenle çevresel problemlerle ilgili olarak atmosfer, içme suyu, topraklar, bitkiler, hayvan ve insan kanı, derisi, saçı, kemiği gibi doku örneklerinde bulunan eser elementlerin analizi sık sık yapılmaktadır. Eser element analizi endüstride de çok önemlidir. Petrol ve maden gibi ham maddelerdeki safsızlıklar verimliliğin azalmasına neden olabilmektedir. Kozmetik ve ilaç sanayisinde proseslerden kaynaklanan eser elementler zararlı etkiler gösterebilmektedir.

Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarla eser metal iyonlarının etkileri daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır. Buna paralel olarak çok küçük miktarlardaki eser elementlerin nitel ve nicel tayinlerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır.

Eser element analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma ve önderiştirmedir. Eser metal iyonları için kullanılan ayırma-önderiştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme,

birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu gibi tekniklerin [1, 2] yanı sıra özellikle son yıllarda misel ortam ekstraksiyonu olarak bilinen ve eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma-önderiştirme yöntemi de kullanılmaktadır.

Misel ortam ekstraksiyonları diğer tekniklere göre daha basit, maliyeti ucuz, kullanılan organik maddeler göz önüne alındığında çok daha az toksik, kısa süreli, pratik ve oldukça etkili bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir [3]. Temel olarak miseller sistem son birkaç yılda ekstraksiyon uygulamalarının gerçekleştirilebileceği potansiyel ekstraksiyon ortamı olması yönüyle dikkat çekmiştir. Yüzey aktif kökenli tekniklerle yapılan faz ayırımının önderiştirme basamağı olarak kullanılması diğer ekstraksiyon sistemlerine alternatif bir ekstraksiyon modeli oluşturmuştur. Ayırma ve önderiştirme; sıralı mikroçevrelerin, metallerin belirli bazı formları ile etkileşimi sayesinde gerçekleştirilebilmektedir [4]. Çözeltideki misellere bağlanan analitler misel ile analit arasındaki etkileşime bağlı olarak çeşitli yollarla ekstrakte edilirler. Metal iyonları yüzey aktif molekülün polar uçlarına elektrostatik olarak bağlanabilir veya yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde, hidrofobik metal şelatları misellerin hidrofobik bölgelerini tercih edebilirler ve böylece ekstrakte edilip önderiştirilebilirler.

Miseller sistem ekstraksiyonu bulutlaşma noktası adı verilen ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinin bulanık hale geçtiği en düşük sıcaklık ya da çözeltinin küçük hacimli ve tamamen yüzey aktif maddeden oluşan zengin faz ile bulundurduğu yüzey aktif maddeyle kritik miseller konsantrasyonunda olan seyreltik sulu faz olmak üzere iki kısma ayrıldığı en düşük sıcaklık olarak tanımlanan sıcaklıktaki faz ayrılmasına dayanan bir ayırma-önderiştirme yöntemidir. Bu durum misel boyutlarının büyümesi ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak hidratlaşmış dış misel tabakalarının dehidratasyonu ile gerçekteşmektedir. Misellerle etkileşebilen türler doğrudan veya bir ligand bağlandıktan sonra, sıcaklığın artması sonucu oluşan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine kolayca konsantre edilebilirler. İlk olarak metal iyonlarının kompleksleştirilmesinden sonra önderiştirilmesi amacıyla kullanılan misel ortam ekstraksiyonu aynı zamanda çevre açısından önemli organik kirleticilerin ayırmalarında da kullanılmaktadır [4].

Miseller sistem ekstraksiyonunda, sulu ortamdaki metal iyonları inorganik kompleksler veya organik şelatlar haline dönüştürüldükten sonra iyonik olmayan bir

yüzey aktif madde eklenerek belirli bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Bu yolla oluşturulan kompleksler yüzey aktif maddece zengin faz içerisine hapsedilirler ve santrifüjlenerek hem bozucu etkilerin bulunduğu ortamdan uzaklaştırılırlar hem de önderiştirilirler.

Kurşun insanlar tarafından binlerce yıldır bilinen ve kullanılan bir elementtir. Endüstriyel olarak çok geniş bir kullanım alanı olan kurşun aynı zamanda oldukça toksik bir elementtir ve uzun süre maruz kalındığında anemi, merkezi sinir sisteminin zarar görmesi, böbreklerin çalışamaz duruma gelmesi, hamile kadınlarda çocuk gelişiminin yavaşlaması ve erkeklerde sperm yapısı ile işlevinin etkilenmesi gibi çok tehlikeli rahatsızlıklara sebep olmaktadır [5].

Yapılan tezde sulu ortamdaki Pb (II) iyonları brillant creasyl blue ligandı ile metal kompleksi haline getirilip iyonik olmayan yüzey aktif polietilenglikol ter-oktilfenil eter (Triton X-114) kullanılarak kurşun iyonlarının önderiştirilmesi için yeni bir miseller sistem ekstraksiyonu geliştirilmiştir. Önderiştirilen kurşun elementinin tayini alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılmıştır. Geliştirilen yöntem doğal maden suyu, doğal kaynak suyu ve sediment örneklerine uygulanmıştır.

## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötr hale sonra da buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizin temeli, Lambert-Beer yasasına dayanır. Ortama gelen ışın şiddeti,  $I_0$ , ortamdaki ışın şiddeti,  $I$  ise  $I_0/I$  oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuvarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır. Cihazın kullanımı nispeten kolaydır.

Atomik absorpsiyon gözlenebilirlik sınırı, kullanılan atomlaştırıcının tipine ve örnek ortamına bağlıdır. Bu sınır alevde  $\mu\text{g/ml}$ , grafit fırında ise  $\text{ng/ml}$ 'dir. Bu gözlenebilirlik düzeyi, toprak, sediment, ve kaya örneklerindeki eser elementlerin tayini için uygundur. Bununla beraber bazen su ve biyolojik örnekler için tayin basamağından önce bir önderiştirme basamağına ihtiyaç duyulabilmektedir.

##### 2.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı

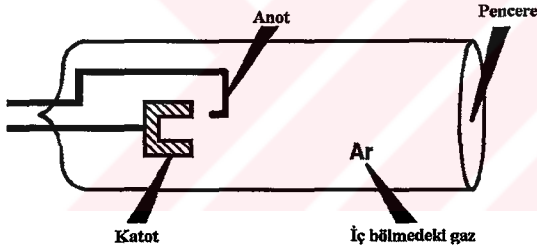
İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışınmayı yayan ışık kaynağı (oyuk katot lambası), örnek çözeltisinin atomik buhar haline



getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir [6].

### **Işık kaynakları**

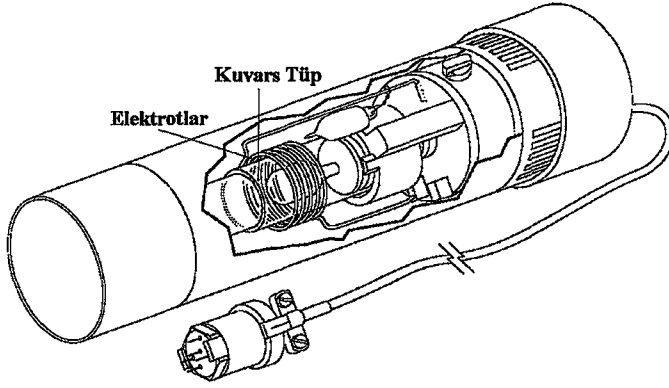
Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır (Şekil 2.1). Katodun tam karşısında ultraviyole ve görünür bölge ışınlarını geçirmesi için kuvarstan yapılmış bir pencere bulunur. Katot oyuk bir silindir şeklinde olup metalden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşarak ortamda iyonlar ve elektronlar oluştururlar. Bu katyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Bu sayede bir atomik bulut oluşur. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yaparlar. Bu nedenle incelenen her element için o elemente özgü oyuk katot lambası kullanılmalıdır.



Şekil 2.1. Oyuk katot lambası

Bu durum önemli bir dezavantajdır ve bunu gidermek için çok elementli oyuk katot lambaları üretilmiştir. Bu lambalarda katot birden fazla metal içeren alaşımlardan veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılmıştır. Bu tip lambalar elektrotsuz boşalım lambaları olarak adlandırılırlar ve As, Sb, Se gibi uçucu ve düşük dalga boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapan elementler için geliştirilmişlerdir. Bu lambaların ışık şiddetleri oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambalarında elektrotlar lambanın dış çeperine yerleştirilmiştir. 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuvars tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz

elementinin 1-2 mg'ı yerleştirilir ve kuvars tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 Watt'lık bir güç uygulanarak uyarma sağlanır. Şekil 2.2'de bir elektrotsuz boşalım lambasının yapısı gösterilmiştir.

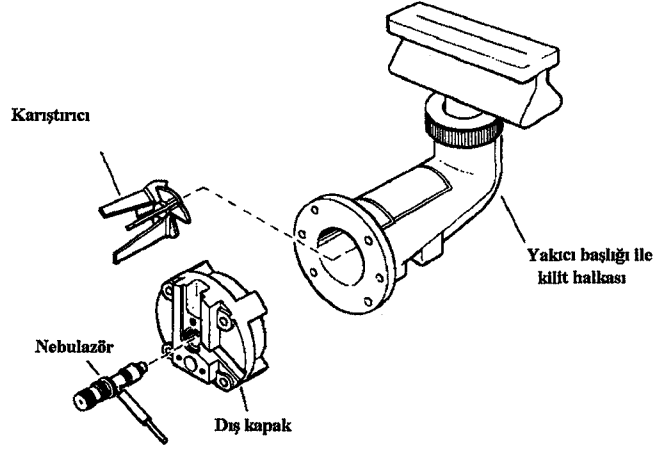


Şekil 2.2. Elektrotsuz boşalım lambası

### **Alevli atomlaştırıcılar**

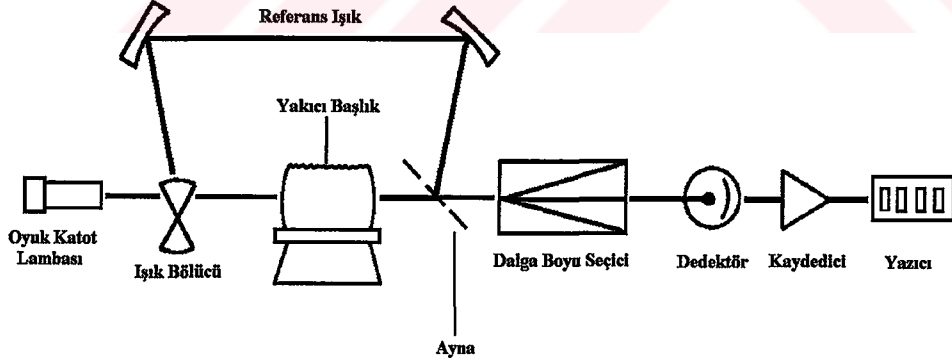
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir nebulazör yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman gerçekleşen ilk olay damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile çeşitli reaksiyonlar verirler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alevli bir atomlaştırıcının yapısı Şekil 2.3.'te gösterilmiştir.

Günümüzde yaygın olarak, hava-hidrojen, diazotoksit-asetilen ve hava-asetilen alevleri kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı ise hava-asetilen alevidir. Alev sıcaklığı iyonlaşmaya yol açmayacak kadar düşük, atom buharlarını oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Alev sıcaklığı 1800-3100 °C arasında değişir.



Şekil 2.3. Alevli atomlaştırıcı

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde ışının cihaz içerisinde izlediği yol Şekil 2.4.'te verilmiştir [7]. Şekilde görülen cihaz çift ışık yollu ve alternatif akımlı bir sistemdir. Burada kullanılan ışık bölücü ışık kaynağından çıkan ışığı sırasıyla atomlaştırıcının içinden ve dışından geçirir, bu iki ışık dedektöre sırayla ulaşır ve dedektör bu iki sinyal arasındaki farkı ölçer [6].



Şekil 2.4. Çift ışık yollu alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin optik yolu

## **Elektrotermal atomlaştırıcılar**

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde atomlaştırıcı olarak alev dışında başka sistemler de geliştirilmiştir. Bunların en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak adlandırılan grafit fırınlarıdır. Elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağına ihtiyaç vardır. Bunlar daha pahalı sistemlerdir ve aleve oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük örnek hacimleri (5-50 µL) gerektirirler. Bunlarla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılar da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlılık aleve oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (< 200 nm) düşen elementlerin analizleri oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük bir kaşıkık içerisine yerleştirilen katı örneklerin de analizleri yapılabilir.

Grafit fırın adı verilen bir tür grafit tüp, 2-3 cm uzunluğunda ve i duvarları tantal filmi ile kaplıdır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzenekte, örnek öztelinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir.

### **2.1.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülen girişimler**

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

## **Kimyasal girişimler**

Bu girişim örnekteki metal iyonlarının birlikte bulunduğu anyonların etkisinden doğmaktadır. Metal iyonu ortamda bulunan anyonlarla bileşik oluşturarak metalin atomlaşmasını önleyebilir. Örnek olarak;  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi atomlaştırıldığında kalsiyum atomları, kalsiyum fosfatın bulunduğu bir ortama göre daha kolay ayrışırlar. Çünkü kalsiyum fosfat, kalsiyum klorürden daha karardır. Bu nedenle aynı derişimdeki iki ayrı kalsiyum çözeltisinin absorpladıkları ışın miktarı da ayrı olacaktır. Dolayısıyla derişimleri de yanlış olarak tayin edilecektir. Bu girişim, örnek ve standart matrikslerini benzeterek, girişim yapan anyonu ilave edilecek başka bir katyon ile bağlayarak ve tayin edilecek katyonu kompleks içinde tutarak önlenabilir. Ayrıca refraktör elementlerle yapılan çalışmalarda yaygın olarak karşılaşılan zorluk bu elementlerin alevde tamamen bileşiklerinden ayrışmamasından kaynaklanır. Bu problem alev daha düşük alev sıcaklığına sahip hava-asetilen alevinde daha fazla görülür ve önlemek için alev sıcaklığı yükseltilir.

## **Fiziksel girişimler**

Fiziksel girişim, çözeltilerin farklı viskozitelere sahip olmalarından kaynaklanır. Örneğin, standart çözeltiler çok seyreltik çözeltilerdir ve genellikle düşük viskoziteye sahiptirler. Ancak örnekler hazırlanırken genellikle çok asidik çözeltiler kullanılmaktadır; bu nedenle örnek çözeltilerin viskozitesi daha yüksektir. Sonuçta örnekten aleve verilen çözelti daha az olacağından bulunan derişim gerçek derişimden daha düşüktür. Bu girişimi önlemek için örnek çözelti distile veya deiyonize su ile seyreltilir ya da standart çözeltiler hazırlanırken örnek hazırlanmasında kullanılan asitler kullanılır. Böylece viskoziteden kaynaklanan girişim önlenmiş olur.

## **İyonlaşma girişimi**

Yüksek sıcaklıkta iyonlaşabilen bazı elementlerin, hava-asetilen alevinde ve kısmen de diazotoksit-asetilen alevinde iyonlaşmasından dolayı ortaya çıkan bir tür girişimdir. Bu durumda temel düzeydeki atom sayısı azalır. Girişimin önlenmesi için ya atomlaşma sıcaklığı düşürülür ya da örnek ve standart çözeltilere kolay iyonlaşabilen bir element ilave edilir. Ortama 500-5000 mg/L sodyum, potasyum, lityum ve sezyum ilave edilebilir ve böylece alkali metallerin iyonlaşması sonucu

oluşan elektron fazlalığı nedeniyle denge temel düzeydeki metal lehine kaydırılarak analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir [6]. Eğer diazotoksitasetilen alevi kullanılıyorsa toprak alkali ve nadir toprak elementleri gibi diğer birkaç elementte de bu problemler olabilir [8].

### **Spektral girişimler**

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

### **Zemin girişimi**

Zemin girişiminin moleküler absorpsiyon ve ışık saçılması olmak üzere iki önemli sebebi vardır. Bunlar;

- a. Moleküler Absorpsiyon: Numunedeki ayrışmayan moleküllerin ve radikallerin sebep olduğu absorpsiyondur. Bu moleküller atomlaşma ortamında ayrışmadan kalırlar ve bunların yaptığı piklerin yarı genişliği oldukça büyüktür. Bu sebeple analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda bu moleküller de absorpsiyon yaparak zemin girişimine yol açarlar. En tipik örnek alevli atomlaştırıcılarda baryumun ana rezonans hattının (536 nm) yakınında kalsiyum hidroksit radikal bandının maksimum absorbans yapmasıdır. Eğer baryum tayini yapılan numunede kalsiyum bileşikleri varsa oluşan radikaller moleküler absorpsiyon yaparak tayini bozarlar.
- b. Işık Saçılması: Atomlaşma süresince oluşabilen çok küçük boyutlu katı partiküller veya sis damlacıkları oyuk katot lambasından gelen ışığın saçılmasına neden olurlar.

## **2.2. Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri**

Çevre açısından en önemli metaller geçiş metallere aittir. Bu metaller endüstride yaygın olarak kullanılırlar. Günümüzde ağır metal terimi ekolojik sisteme verdikleri zararlar göz önünde bulundurularak 'nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zarar verici metal' olarak kullanılmaktadır. Bu kullanımın yaygınlaşmasının sebebi bu metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmalarda birikmesinin diğer metallere oranla daha fazla olması ve sonuç olarak

negatif etkilerinin giderek artmasıdır. Gerçekte ağır metaller yoğunlukları  $5 \text{ g/cm}^3$  ten daha büyük olan metallerdir. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, nikel, bakır, civa ve çinko başta olmak üzere 50'den fazla metal girmektedir. Bu elementler doğada karbonat, oksit, sülfür ya da silikatlar halinde kararlı bileşikler olarak bulunabilirler. Ancak bir elementin yoğunluğu büyük ölçüde o elementin periyodik sistemdeki grup ve grup sırasına bağlı iken kimyasal özellikleri elementin ait olduğu grubun bir fonksiyonudur. Örneğin yoğunluğu  $3,65 \text{ g/cm}^3$  olan baryumun biyolojik sistemlere etkisi, yoğunluğu  $11,34 \text{ g/cm}^3$  olan kurşuna göre oldukça farklıdır. Bu nedenle metallerin biyolojik ve ekolojik sistemler üzerindeki etkilerinden bahsederken metalin yoğunluğu yerine ait olduğu grubun dikkate alınması daha doğrudur.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar ya da asit yağmurlarının toprağı ve toprak bileşiminde bulunan ağır metal bileşiklerini çözmesi ve çözünen bu metallerin nehir, göl ve yeraltı sularına taşınması yoluyla geçerler. Bu şekilde taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelerek (eser) ve de kısmen karbonat, sülfat, sülfür gibi katı bileşikler oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Ancak taşınmanın sürekli olduğu durumlarda dipteki sediment tabakasının adsorpsiyonunun sınırlı olmasından dolayı su içerisindeki konsantrasyonları giderek artar.

Ağır metallerin ekosistemde yayılmaları göz önünde bulundurulduğunda insanların neden olduğu yayılmanın doğal çevrimin kat kat üzerinde olduğu görülmektedir. Ağır metaller; çevreye en çok çimento üretimi, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi ve çöp yok etme üniteleri gibi endüstriyel faaliyetler ve egzoz dumanlarından yayılmaktadır. Çizelge 2.1'de endüstriyel proseslerden yayılan bazı metaller verilmiştir [9].

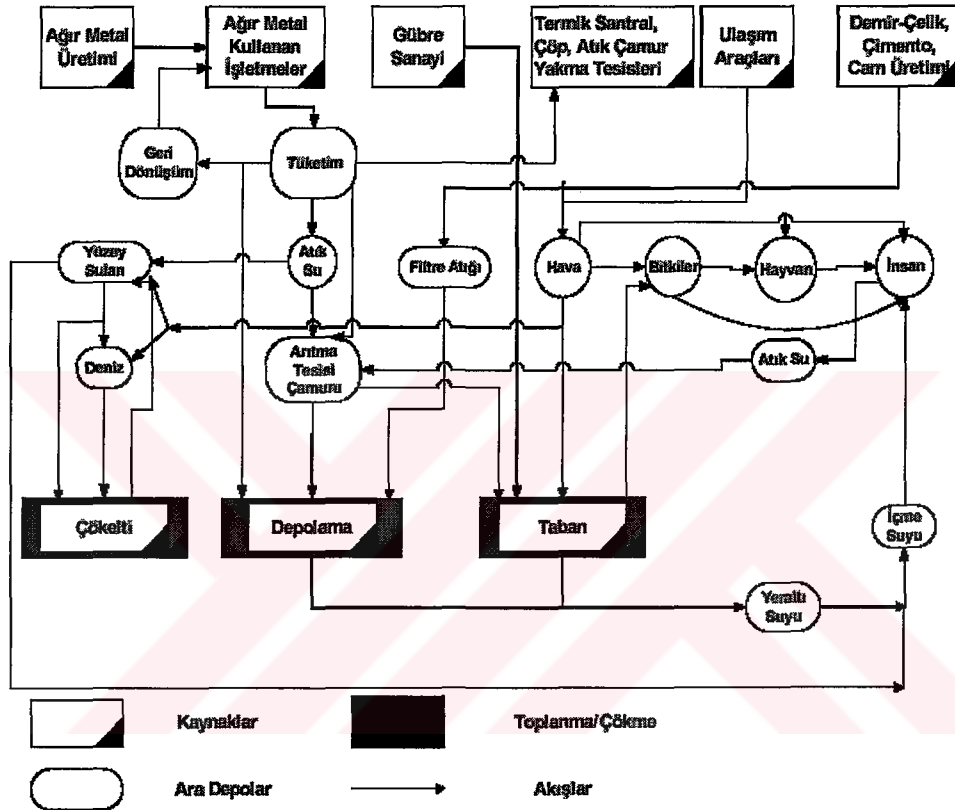
Çizelge 2.1. Endüstriyel proseslerden yayılan bazı metaller

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni
Kağıt	-	+	+	+	+	+
Petrokimya	+	+	-	+	+	-
Gübre	+	+	+	+	+	+
Çelik	+	+	+	+	+	+
Enerji	+	+	+	+	+	+

+ : Çevreye yayılan metal, - : Çevreye yayılmayan metal



Herhangi bir şekilde havaya geçen metaller karaya, bitkilere ve besin zinciri sayesinde hayvan ve insanlara geçerler. Şekil 2.5'te çeşitli kaynaklardan insan ve diğer canlılara ağır metal bulaşması şematik olarak gösterilmektedir [9]. Solunum yapan canlılar bu metalleri doğrudan havadan da alabilirler ve genellikle solunumla alınan ağır metaller daha toksiktir.



Şekil 2.5. Ağır metallerin çeşitli kaynaklardan insan ve diğer canlılara bulaşması

### 2.2.1. Ağır metallerin taşınması

Yüksek derecede toksik olan ağır metaller akuatik sistemlere taşınabilir ve bu yolla buradaki konsantrasyonları artabilir. Atık sulara bulunan ağır metallerin büyük bölümü arıtma çamurunda da yüksek düzeyde bulunurlar. Çözünen kısımlar ise yüzyı suları ile taşınarak denizlere ulaşırlar. Denizlere ulaşan ağır metaller çeşitli çevrimlerle besin zincirine ulaşırlar ve gerek kimyasal gerek biyolojik olarak birikerek canlı organizmalardan atılmazlar [10].



## **Çözünme**

Çevreye giren ve yayılan metaller çoğunlukla endüstriyel atıklardaki veya ticari ürün atıklarındaki çözünmeyen bileşiklerden ya da doğal olarak meydana gelen minerallerden kaynaklanır. Atmosferden kaynaklanan birikme çoğu zaman çözünmeyen tuzlar şeklinde olmaktadır. Bununla birlikte metallerin çözünürlüğü pH' daki düşmeyle orantılı olarak artar. Asit yağmurlarının bir sonucu olarak yağmurların etkili olduğu bölgedeki balıkların suyun pH'sının düşmesi ve bu nedenle toksik ağır metallerin çözünürlüğünün artarak topraktan suya geçmesi sonucu öldükleri bildirilmiştir. Şehir suyunun yumuşak ve asidik olduğu bölgelerde kurşun boruların kullanılması suyun sert ve bazik olduğu bölgelere göre büyük sorunlar oluşturmaktadır. Bu bölgelerde pH daha düşük olduğundan kurşun çözünerek şebeke suyuna karışmaktadır.

## **Sedimentlerde oluşan birikmeler**

Sedimentlerde meydana gelen metal birikmesi suyun pH sınırının artmasına bağlı olarak artar. Birikmenin meydana geldiği pH metalden metale değişir fakat yeteri kadar bazik olan pH'larda tüm geçiş metalleri çökerler. Bağlı olarak yüksek konsantrasyonlardaki metallerin birikmesi eser oranda bulunan diğer metal iyonlarının da çökmesine neden olur ve bu olaya birlikte çökme adı verilir. Sedimentlerdeki metal iyonlarının düzeyleri çeşitli mekanizmalarla artar.

Bu mekanizmalar:

- a. Adsorpsiyon
- b. İyon değişimi
- c. Sediment içerisinde kompleks oluşumu, şeklinde sıralanırlar.

Suyun indirgeme veya yükseltgeme doğasındaki herhangi bir değişiklik (redoks potansiyeli gibi) su içerisinde bulunan metal iyonlarının çökmesine veya çözünmesine sebep olabilir. Tüm geçiş metalleri çözelti içerisinde farklı oksidasyon basamaklarında bulunurlar (demir iyonu çözeltide  $Fe^{2+}$  veya  $Fe^{3+}$  şeklinde bulunabilir). Çözeltideki demir iyonu hafif asidik ortamda  $Fe^{2+}$  olarak kalırken, bazik yükseltgenme şartlarındaki demir iyonu Fe (III)'e yükseltgenerek  $Fe(OH)_3$  halinde çöker.

## Organizmalar tarafından alınma

Birçok metal organizma içerisinde temel iyon halinde bulunur ancak kadmiyum ve civa gibi diğer bazı metaller kovalent organometalik bileşiklere çevrilebilirler. Bu bileşikler kovalent bileşiklerin doğasına uygun olarak organizmanın yağ dokusunda birikirler. Bir organizmada biriken metallerin dağılımı tamamen metalin doğasına bağlıdır. Çizelge 2.2’de bir deniz canlısının bazı dokularının hayvandaki yüzde miktarı ile bu dokularda biriken Cd ve Pb miktarları görülmektedir [10]. Bu dağılım sözü edilen iddiayı kanıtlamaktadır.

Çizelge 2.2. Bir deniz canlısında, deniz suyunda ve sediment içerisinde biriken Cd ve Pb miktarları

Örnek	Hayvandaki Yüzdesi	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Solungaçlar	10	52	< 20
Kaslar	24	<5	<20
Yağ Dokusu	17	8	2000
Barsaklar	1	28	<20
Böbrekler	1	137	<20
Deniz Suyu(mg/L)	-	3	0.11
Sediment	-	<5	<20

Ağır metaller canlıların yaşamsal aktivitelerine katılmalarına göre yaşamsal olan veya yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olan ağır metaller canlı organizmalarda belirli bir konsantrasyonda bulunarak biyokimyasal reaksiyonlara katılırlar. Bu nedenle besinler yoluyla düzenli olarak alınmaları zorunludur. Kırmızı kan hücrelerinin oksidasyon ve indirgenme proseslerindeki bakır ihtiyacı buna iyi bir örnektir. Ancak yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile organizmayı etkileyerek yıkıcı etkiler göstermektedirler. Bu gruba giren civa vücutta bulunan ve kükürt içeren enzimlere bağlanarak enzim aktivitesini inhibe etmektedir.

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı organizmalar üzerinde farklılık gösterir. Nikel, bitkilerde toksik etki gösterirken hayvansal organizmada belirli düzeyde bulunması gereklidir.

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıklarında toksik etkiler gösterirler ancak ağır metallerin canlılar üzerindeki etkileri sadece konsantrasyona bağlı değildir. Bunun yanı sıra çözünürlük, kimyasal yapı, kompleksleşebilme, organizmaya giriş şekli ve ortamın pH'sı bu etkinin değişmesinde ve şiddetinde önemli unsurlardır.

Ağır metallerin insan vücudu üzerindeki etkilerini beş ana başlık altında belirtmek mümkündür;

- a. Kimyasal reaksiyonlara etki edenler,
- b. Taşıma ve fizyolojik sistemlere etki edenler,
- c. Kanserojen olarak vücudun yapı taşlarına etki edenler,
- d. Alerjik olarak etki edenler,
- e. Spesifik bölgelere etki edenler.

### **2.2.2. Kurşun**

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli ölçüde yayılan kurşun, günümüzden binlerce yıl öncesinde antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artmıştır.

Kurşun insan faaliyetleri ile ekosisteme zarar veren ilk metaldir. Atmosferde metal ya da bileşik olarak yayılan kurşun her durumda toksik özellik taşır ve çevre kirliliğine neden olan en önemli ağır metaldir. 1920'li yıllardan itibaren kurşun tetraetil  $[Pb(C_2H_5)_4]$  gibi kurşun bileşikleri akaryakıtlara ilave edilmeye başlanmış ve bu durum kurşunun ekosisteme yayılmasında büyük rol oynamıştır. Yirminci yüzyılda kurşun paslanmaya karşı kullanılan boya malzemesi olarak kullanılmıştır. Kurşunlu malzemeler, güç çözünmesi ve güç emilmesi nedeniyle çok ender olarak akut zehirlenmelere neden olurlar. Düşük derişimlerde ve az miktarda bile uzun süre alındığı zaman kronik zehirlenmeye neden olur. Kurşun zehirlenmeleri meslek hastalıkları içinde ilk sırada yer almaktadır. Kurşun oksitinin hafif tatlımsı bir tadının olması özellikle

küçük çocukların boya döküntülerini yemeleri sonucu ciddi sorunlara sebep olmuştur [11]. Kurşunun diğer önemli kaynakları teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımıyla kaplı mutfak gereçleri, böcek ilaçları ve seramik sırlarıdır. Ancak endüstriyel bölgelerde yetişen sebze ve meyveler de önemli kurşun kaynakları olabilmektedir.

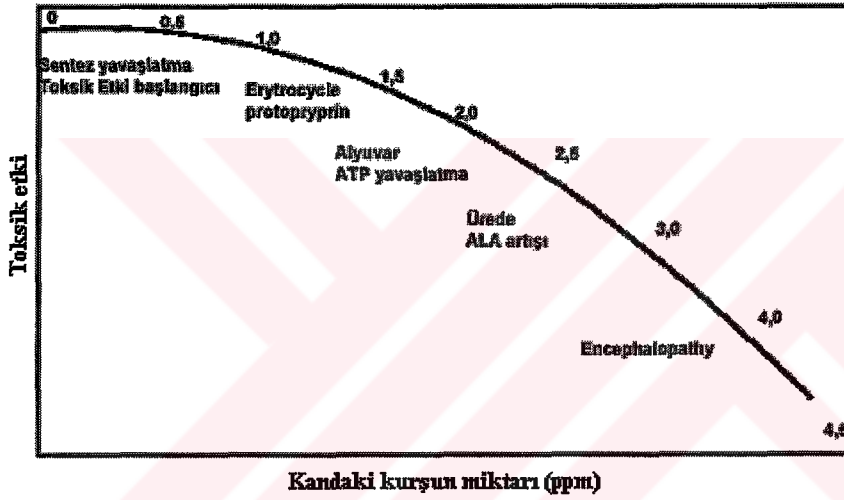
Son yıllarda kurşunun gerçek tehlikesinin buhar, toz ve duman şeklindeki kurşun ve bileşiklerinin çevreyi kirletmesi olduğu ve buradaki en önemli etkenin kurşunlu benzinler olduğu tespit edilmiştir.

Ekolojik olarak kurşun çökme eğilimindedir ve doğaya salınan kurşun çoğunlukla zor çözünen  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $PbCO_3$  ve  $PbS$  bileşikleridir. Sert ve kireçli suların kurşun boru ile taşınmasının sakıncalı olmadığı, asidik ve yumuşak suların taşınmasının ise sakıncalı olduğu bildirilmiştir [12].

### **Kurşunun zararları**

Kurşunun bilinen hiçbir biyolojik fonksiyonu yoktur. Bununla birlikte çok az miktarlarına bile maruz kalındığında sperm oluşumunun azalması, motor sinir iletilerinin yavaşlaması, merkezi sinir sisteminin fonksiyonlarını yitirmesi ve kardiyovasiküler hastalıkların oluşması gibi olumsuz sonuçlara yol açar [13]. Diğer yandan aşırı miktarlarda kurşun birikmesi merkezi sinir sistemi, böbrekler ve diğer tüm organların yıkılması sonucu ölüme sebep olur. Merkezi sinir sisteminde gerçekleşen kurşun zehirlenmesi çocuklarda yetişkinlerden daha yaygındır. Yağ dokusunda kolaylıkla çözünen tetraetil ve tetrametil kurşun bileşikleri karaciğerde tri bileşiklere çevrilir, kan dolaşımı yoluyla beyine geçer ve merkezi sinir sistemini bu yolla çöktürür. Maruz kalımdan sonra kurşun kan dolaşımı yoluyla diğer dokulara da taşınır. İnsan kanına bulaşan kurşunun % 99'u eritrositlerde kalan % 1'i ise kan plazmasında bulunur [14]. Kurşunla zehirlenenlerin idrarlarında koproporfirin ve kurşun miktarı artar, kan kurşun düzeyleri yükselir. Kurşun zehirlenmelerinde hematolojik etkiler temel olarak hemoglobinin sentezinde ortaya çıkar. Kurşun vücutta önce alyuvarlar içerisine girer, hücrenin içindeki demiri dışarı atarak onun yerini alır, eritrositlerin şekillerinin değişmesine ve anemiye sebep olur. Vücutta demir eksikliğine bağlı olan kansızlık ortaya çıkar. Kurşun zehirlenmelerinde gerçekleşen bu olaylar hemoglobinin yapısında bulunan ve demir içeren 'hem' grubunun oluşumu esnasındaki biyokimyasal tepkimelerle ilgilidir. Kurşun, hem sentezindeki enzimlerin görev aldığı tüm

basamakları inhibe eder. Vücuda alınan kurşunun tamamına yakını eritrositlerde bulunduğu için olgunlaşmamış eritrositler oluşur. Buna 'Plumbizm' adı verilir. Kurşun, globulin sentezini de etkiler ve inhibe eder [11]. Kurşun fazla alındığı zaman dalak, karaciğer, böbrek gibi organlarda bulunmakla beraber en çok kemiklerde toplanır. Şekil 2.6'da kandaki kurşun miktarına bağlı olarak görülen bazı toksik etkiler görülmektedir. Kurşunun kükürde karşı eğilimi olduğundan diş kenarları ve bağırsaklarda da bulunmaktadır. Akümülatör fabrikalarında kurşun dioksit ve kurşun trioksit elde edilen yerler, kurşunun kalıplandığı yerler, kurşun pastalarının imal edilip sıvandığı yerler ile plaka uçlarının temizlendiği yerler en tehlikeli bölgelerdir. Daha çok kronik zehirlenmeler görülür. Zehirlenme solunum ya da deri yoluyla temastan kaynaklanır [9].



Şekil 2.6. Kanda kurşun konsantrasyonuna bağlı olarak görülen toksik etkiler

### İnorganik bileşiklerle yayılan kurşun

Kurşun, çok çeşitli kaynaklarla yayılmaktadır. Bunlar;

- Kurşun, kurşun alaşımları, dökümü, rafine edilmesi ve haddelenmesi,
- Kurşun ve alaşımları ile kaynak lehim yapılması (peynir ve çeşitli konserve kutularına kurşun bulaşması).
- Kurşunlu eski hurda maddelerle, eski kurşunların yeniden eritilip ayrılması işlemleri,
- Çinko izabesi, çinko ile kurşundan oluşan külçe yapımı,

- Kurşunlu metallerin kor haline getirilmesi; levha, tel boru, kablo, av saçması yapımı,
- Püskürtme ile kurşun kaplanması,
- Kurşunlu cam, bardak ve kristal yapımı,
- Kurşunlu harflerin dökümü ve kullanılması,
- Akümülatör yapımı ve tamiri işleri,
- Kurşunlu boya, cila, lâk mürekkep, yapıştırıcı maddeler hazırlanması ve kullanılması,
- Kurşunlu emaye yapımı, sırlama, seramik eşya işlenmesi.

### **Organik bileşiklerle yayılan kurşun**

Kurşun, organik olarak çeşitli yollarla bulaşır;

- Oto tamir atölyelerinde, sıcak motor parçalarının benzinle temizlenmesi,
- Plastik endüstrisi,
- Akaryakıt tanklarının temizlenmesi ve onarımı,
- Kurşun tetra etil ve tetra metil elde edilmesi,
- Kurşunlu insektisitlerin yapımı, işlenmesi ve kullanılması.

Görüldüğü gibi, çok yaygın bir kullanım alanı olan kurşunun, endüstriyel artıkların hava, su ve besinlere bulaşması ile de zehirlenme yaptığı, endüstriyel bölgelerde yaşayan insanlarda yapılan kan analizlerinde 80 µg'dan daha yüksek kurşun değerleri saptandığı kaydedilmiştir.

### **2.3. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme**

Genel olarak mg/L veya µg/L ile ifade edilen % 0.01'den daha düşük derişimlere eser derişim denir. Eser elementler, buldukları ortamda ana bileşen yanında çok düşük derişimdedirler. Eser element analizleri son yıllarda analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline gelmiştir. Hızlı endüstrileşme ve teknolojinin gelişmesi ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini arttırmaktadır. Bu nedenle elektronikten ziraate kadar pek çok alanda eser metallerin etkileri araştırılmaktadır.

Eser element analizlerinde analitik sonuçların iyi bir doğruluk ve duyarlılıkla tayini için, analiz basamağına kadar oluşabilecek kirlilik ve kayıpların en düşük seviyede tutulması gerekmektedir. Ayrıca örnekte bulunan organik veya inorganik maddelerden gelebilecek girişimler, analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu tür problemler genellikle, tayin edilecek elementin miktarının 1 µg/g 'ın altında olduğu kritik değerlerde görünmektedir [11].

Eser element analizlerinde, eser elementler matriks olarak adlandırılan ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir [15].

### **2.3.1. Eser element tayininde genel kavramlar**

#### **Tekrarlanabilirlik**

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

#### **Doğruluk**

Bulunan sonuçların gerçeğe yakın olma özelliğidir. Çoğu zaman gerçek sonuç bilinmediği için uluslar arası sertifikalı örnekler kullanılan yöntemle analiz edilerek doğruluk tespit edilir.

#### **Duyarlılık**

Derişimdeki değişime karşı ölçüm yapılan cihazdan elde edilen sinyaldeki değişim dikkate alınarak çizilen doğrunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır.

#### **Geri kazanım**

Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değer başlangıç değerine oranı geri kazanım olarak tanımlanır.



## **Gözlenebilme sınırı**

Analitik bir yöntemin performansı gözlenebilme sınırı ile ölçülür ve derişim birimleri ile ifade edilir. Analitik örnekten kör (blank) istatistiksel olarak farklı olarak tayin edilebilen en küçük derişimdir.

## **Tayin sınırı**

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan gerçek tayinler için esas sınır gözlenebilme sınırının 5 veya 10 katı olarak alınır.

### **2.3.2. Zenginleştirme yöntemleri**

Zenginleştirme yöntemleri ile eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınır ve dolayısıyla deriştirilir. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde aşağıdaki gelişmeler sağlanır.

Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilir.
- Büyük örnek miktarları ile çalışılabildiği için örneğin homojen olmayışından kaynaklanabilecek hatalar önlenir.
- Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlara örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştığı için zemin derişimi azalır.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde geri kazanma verimi (R) kriter olarak kullanılır.

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

Burada;

R: Geri Kazanma Verimi

Q<sub>0</sub>: Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.



İdeal bir ayırma için R, % 100 olmalıdır. Pratikte % 99'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. Ancak zenginleştirme yöntemlerinin uygulanması sırasında gelebilecek kirlilikler nedeniyle böyle değerlerin bulunması mümkündür. Zenginleştirme yönteminin uygunluğu için % 95'lik geri kazanma verimleri yeterli kabul edilmektedir [11].

### **Ekstraksiyon**

Ekstraksiyon, uygun bir çözücü içinde çözülmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemidir. Basit ve hızlı olması nedeniyle sıkça kullanılan bir yöntemdir. Özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır. Eser element uygulamalarında kullanılan fazlardan birisi genelde su, diğeri ise suyla karışmayan organik çözücülerdir. Birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında, sabit sıcaklıkta her iki fazdaki çözünenin konsantrasyonu arasındaki oran denge halindedir.

$$k = C_0 / C_w$$

Burada k dağılım sabiti,  $C_0$  organik fazda çözünen maddenin konsantrasyonu,  $C_w$  ise sulu fazda çözünen maddenin konsantrasyonudur [16].

Eser element analizinde ekstraksiyon yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde, ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Diğeri ise sulu fazdaki eser elementler şelatları ya da değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanı ise ikincisidir.

### **Birlikte çöktürme**

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturularak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerinde adsorplanmaları sağlanır. Çöktürme yönteminde, eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Ortamın pH'sı denetlenerek seçim sağlanır.

### **Uçurma**

Uçurma ile zenginleştirme işlemi kolay uçucu ve uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen bazı elementlere uygulanır. Matriks ile eser element arasında uçuculuk

farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma matriks veya eser element uçurularak yapılır.

### **Elektrolitik zenginleştirme**

Elektroliz yöntemi, eser metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir. Elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik yolla biriktirilmesinde önemli rol oynarlar.

### **İyon değiştirme**

İyon değiştirme işleminde, iyon değiştirici reçinelerden eser düzeyde metal iyonları içeren çözeltiler geçirilerek metal iyonlarının reçinede tutunmaları sağlanır. Reçinede tutunan iyonlar daha küçük hacimdeki bir çözücü ile reçineden geri alınarak değiştirilir.

### **Adsorpsiyon**

Bu yöntemde geniş yüzey alanına ve adsorplama özelliğine sahip maddeler kullanılarak, çözeltide bulunan iyon veya moleküllerin bu maddeler üzerinde birikmesi sağlanır. Aktif karbon bu özelliğe sahip bir maddedir. Bu madde kullanılarak eser element iyonları ortam bileşenlerinden ayrılabilir. Bunu için ağır metal iyonları, metal şelatları haline getirilir ve bu şelatlar adsorban üzerinde tutulur. Daha sonra asit kullanarak yüzeye tutunan şelatlar bozunur ve geri kazanılır. Adsorpsiyon ile zenginleştirme iki yolla yapılır. Bunlar;

### **Batch yöntemi**

Bu yöntemde ayrılması istenilen eser elementi adsorplayacak adsorban, örnek çözeltisine daldırılır; dengeye gelme için karıştırılır ve adsorban, çözeltiden dekantasyon veya filtrasyon ile ayrılır.

### **Kolon yöntemi**

Kolon yönteminde, ayrılması ve/veya zenginleştirilmesi istenilen eser elementi adsorplayacak adsorban kromatografik kolona doldurulur. Eser elementi içeren örnek

çözeltisi gerekli işlemler yapıldıktan sonra bu kolondan geçirilerek adsorbanın metalleri veya metal şelatlarını tutması sağlanır. Adsorban üzerinde tutunan bu maddeler uygun bir elüsyon çözeltisi ile desorbe edilir [17].

## **2.4. Miseller Sistem Ekstraksiyonu**

Yüzey aktif maddelerin analitik kimyadaki en önemli uygulama alanı olan miseller sistem ekstraksiyonu, bu maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin önderiştirilmesinde kullanılmasını sağlamıştır.

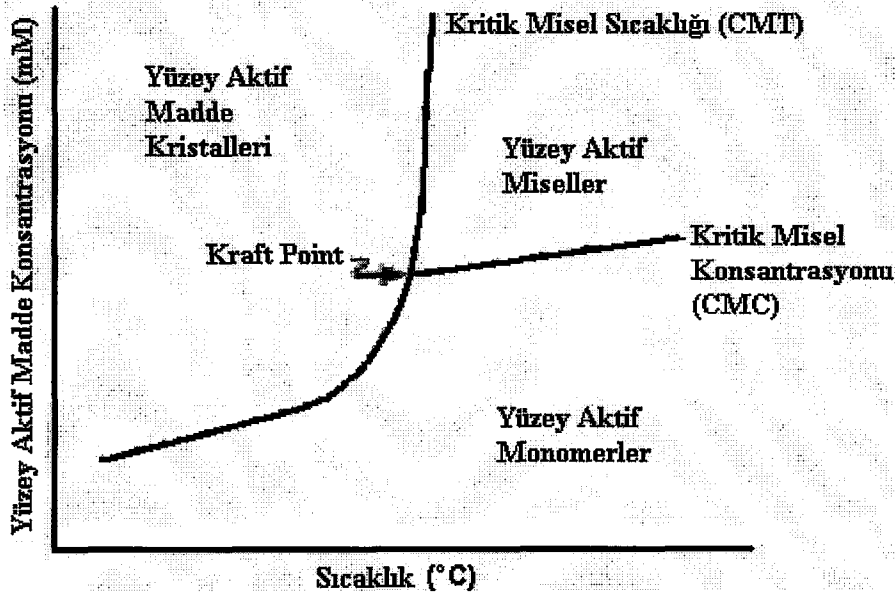
### **2.4.1. Yüzey aktif maddelerin özellikleri**

#### **Kritik miseller konsantrasyonu (CMC)**

Kritik miseller konsantrasyonu (CMC) yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmada sulu fazda kalabileceği en düşük konsantrasyon olarak tanımlanır. Bir başka tanımla; çözeltideki monomerlerin maksimum kimyasal potansiyele ulaştığı konsantrasyondur. Yüzey aktif maddenin alkil zincirinin uzaması ya da yapıda dallanmanın artması kritik miseller konsantrasyonunun azalmasına sebep olur. Sulu çözeltideki yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller konsantrasyonu civarında en düşük seviyeye ulaşır.

#### **Kraft noktası**

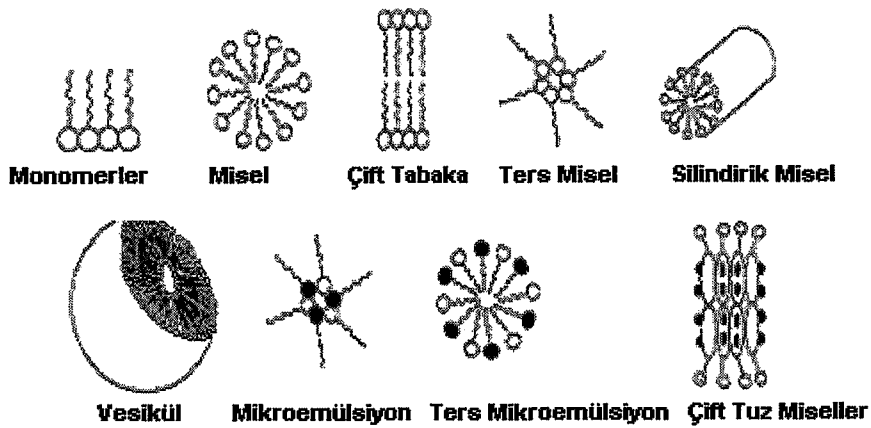
Çok düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çökerler ve çözeltideki çok az monomerle dengede kalırlar. Sıcaklık arttığında kristaller monomerler halinde çözeltiliye geçmeye başlar ve bu durum kritik miseller konsantrasyonuna kadar devam eder. Bu noktada misel oluşumu başlar. Çözeltideki yüzey aktif madde monomerlerinin kritik miseller konsantrasyonuna ulaştığı sıcaklığa 'Kritik Miseller Sıcaklığı' (CMT) adı verilir. Öyle bir sıcaklık vardır ki kristal katı faz, monomer faz ve misel fazı denge halindedir ve bu noktaya 'Kraft Noktası' denir. Şekil 2.7'de yüzey aktif maddelerin sıcaklık-faz diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Yüzey aktif maddelerin sıcaklık – faz diyagramları

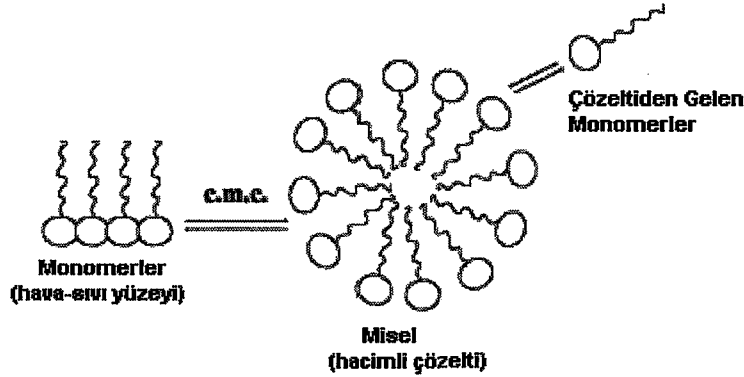
Amfifilik moleküller (hidrofobik ve hidrofilik bölgelere sahip moleküller) suda veya apolar çözücülerdeki bir araya toplanma eğilimlerinden dolayı çok önemli özelliklere sahiptirler. Şekil 2.8’de organize yüzey aktif yapılardan bazıları gösterilmektedir.

Mikroskopik olarak sıralanmış moleküller agregaların son yapısı, yüzey aktif monomerin yapısına, çözücünün doğasına ve sıralan diğer moleküllere bağlı olarak tayin edilir [18].



Şekil 2.8. Bazı yüzey aktif organize yapıların şematik gösterimi

Dip kısımlar molekülün hidrofobik kısmını göstermektedir. Üst kısımlar hidrofilik bölgelerdir. Kuyruk kısmı karboksilat veya sülfonat gruplarıdır. Siyah noktalar  $\alpha - OH$  gruplarıdır.



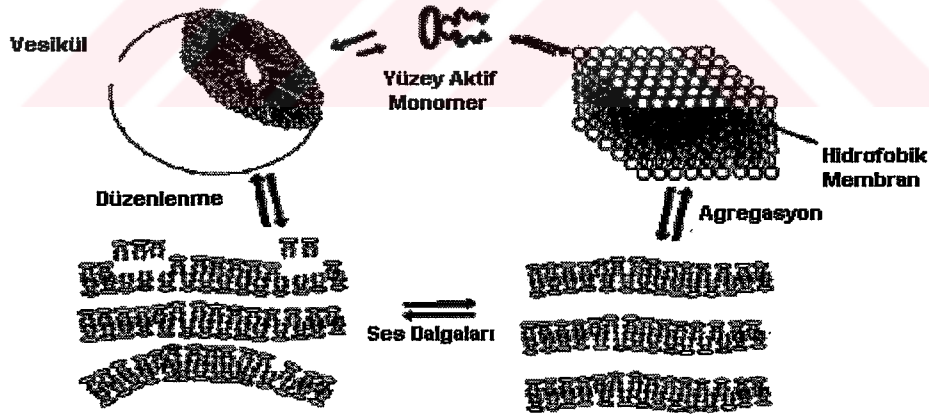
Şekil 2.9. Misel Oluşumu

Bu mikroçevreler; içerisinde reaksiyon hızlarının, denge sabitlerinin, oluşan ürünlerin, spektral parametrelerin ve bazen stereokimyanın değiştirilebildiği yeni bir reaksiyon ortamı sağlarlar. Sonuç olarak bir kimyasalın bu değiştirilmiş mikroçevreye girişi; daha sonra analitik metotların performansını artıracak birçok yararlı değişikliği meydana getirebilir.

Varolan yüzey aktif kökenli organize bileşikler arasında miseller ve vesiküller belki de en ilginç ve analitik kimyada en çok araştırılan konulardan biridir. Miseller mikroskopik olarak organize olmuş "self agregasyon" ve bireysel yüzey aktif moleküllerin bir araya toplanmasıyla oluşmuş kimyasal bileşimlerdir. Bu moleküller çok seyreltik çözeltilerde monomerler halinde bulunurlar ancak konsantrasyonları kesin bir alt sınır değerinin üzerine çıkarıldığında (kritik miseller konsantrasyonu) monomerler eşzamanlı olarak birleşip "misel" adı verilen koloidal yapıları oluştururlar. Şekil 2.9'da bu oluşum açıkça belirtilmektedir. Yüzey aktif maddenin konsantrasyonu kritik miseller konsantrasyonunun üzerine çıktığında ortama tekrar monomer eklenmesi yeni misellerin oluşmasına yol açar çünkü çözeltinin monomer konsantrasyonu zaten sabit ve kritik miseller konsantrasyonuna eşittir. Kritik miseller konsantrasyonuna ulaşıldıktan sonra yaklaşık olarak sabit bir konsantrasyonda kalan yüzey aktif maddenin çözünmüş monomerleri ile miseller arasında dinamik bir denge vardır.

Yüzey aktif miseller farklı büyüklük ve polaritelerde çözünen türlere sahiptir; bu çözünme agregasyon sayısı olarak bilinen ve her bir misel için farklı olup 50-2000 arasında değişen monomer sayısına bağlıdır; daha da önemlisi, sulu fazdaki yüzey aktif maddelerin milimolar konsantrasyonlarında miseller hızlı bir denge değişimiyle ( $10^{-6}$  s) bir araya gelmeye başlarlar, sonra bu serbest monomerler sulu ortamdaki elektrolit olmayan maddelerle pre-miseller adı verilen agregaları oluştururlar ve bu sayede misellerin çözünürlüğü azalmış olur. Günümüzde yapılan araştırmalar su ile yüzey aktif misellerin alkil zincirleri arasında önemli bir bağlantı olduğunu bunun etkinliği düşüren misellerin oluşumunu arttıran ve bu sayede maddelerin agrega içinde alıkonmasını sağlayan monomer dengeleri ile mümkün olduğunu göstermiştir; ayrıca misel agregasyon sayısı çok küçük olduğunda bile agregadaki tek bir monomer çözünen maddenin mikroçevresi üzerinde çok büyük etki oluşturabilir.

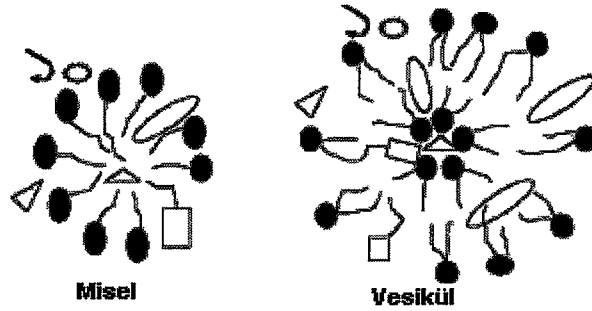
Lipid çift tabakalar veya çift zincirli sentetik yüzey aktif maddeler faz geçiş sıcaklığının üzerinde vesikül olarak adlandırılan kapalı çift tabakalı yapılar oluşturabilirler. Şekil 2.10'da bir vesikülün yapısı ve oluşumu, Şekil 2.11'de ise misel ve vesiküllerin analitlere bağlanma farklılıkları gösterilmektedir [18].



Şekil 2.10. Vesikül Oluşumu

Görüldüğü gibi, bunlar lipid kısımları temas halinde olan amfifillerin konsantrasyon küreleri olarak düşünülebilir. Dış kısımdaki polar gruplar sulu faz ile temas halindeyken içteki polar baş gruplar sulu fazı çevrelerler.

Kararlı sentetik vesiküller hem sulu ortamda uzun zincirli katyonik ya da anyonik dialkil yüzey aktif maddelerin sonik dağılımıyla hem de non aköz dialkil yüzey aktif maddelerin saf su içerisinde yavaşça enjeksiyonu yoluyla elde edilirler.



Şekil 2.11. Miseller ve vesiküller içerisindeki farklı analitlerin çözünme bölgelerinin karşılaştırılması

Organize yüzey aktif bileşikler kimyanın hemen tüm anabilim dallarında kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddelerle oluşturulan organize ortamlar analitik kimyanın bütün alanlarında metotların seçiciliğini, duyarlılığını ve uygunluğunu artırmak için kullanılan bir çeşit “özel” kimyasallar olmuşlardır. Örneğin yüzey aktif maddeler UV-VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisinde, ayırma kimyasında ve son zamanlarda elektrokimyada kullanılmaktadır. Miseller ve vesiküller gibi supramoleküler yapılar veya agregalar şeklinde oluşan komplekslerin tayinleri zordur. Çünkü ölçüm aşamasında cihazın atomlaştırıcı kısmına gelen bu moleküller atom ve iyonlarına ayrıştırılırlar ancak bu yapılar atomik spektroskopide önemli rol oynarlar. Ayrıca atomik spektroskopik analitik tekniklerle organize ortamların birlikte kullanıldığı önemli alanlar vardır [18].

#### 2.4.2. Metal analizlerinde miseller ekstraksiyon uygulamaları

Metal analizlerinde uygulanan miseller sistem ekstraksiyonu (CPE) yönteminin uygulanması oldukça basittir. Metal iyonlarını içeren sulu çözelti içerisinde birkaç mL derişik yüzey aktif madde ilave edilir; eğer gerekli ise çözünürlüğe bağlı olarak organik çözücüde veya suda çözünen şelatlaştırıcı eklenir. Çözelti kritik miseller sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır ve çoğunlukla santrifüj edildikten sonra faz ayırımı gerçekleşir. Kantitatif bir ayırma ve etkili bir önderiştirme elde etmek için deney parametrelerinin eksiksiz olarak optimize edilmesi gerekmektedir.



CPE etkinliği temel olarak metal türleri ile yüzey aktif moleküller arasında meydana gelen etkileşimlere bağlıdır. Bu etkileşimler Őelatlaştıracı kullanıldığında gözönüne alınan kompleks oluşum sabiti, kompleks oluşumunun kinetiği ve miseller ortamdaki faz transferleridir. Miseller ortamdaki metal Őelatlarının dağılma sabitleri metal iyonlarıyla Őeçicilikteki sonuç varyasyonlarına bağlıdır. Yüzey aktif maddenin hidratlaşma doğasından ötürü dağılma mekanizması, Őelatların dağılma sabitlerinin metal iyonlarından bağımsız olduğu klasik solvent ekstraksiyonlarının mekanizmasından farklıdır [19].

Zenginleştirme faktörü (ZF) metal türlerinin miseller sistem ile ekstraksiyon kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir parametredir. Zenginleştirme faktörü, kullanılan zlti hacminin yüzey aktif maddece zengin faz hacmine oranı olarak tanımlanır [20]. Miseller faz içerisine kantitatif transferi gerçekleştiği dşntlrse zenginleştirme faktörü önderiştirme prosesinin değerlendirilmesi için uygun bir parametredir.

Önderiştirme etkinliğini artırmak için yüzey aktif madde konsantrasyonunun olabildiğince düşük olması gerekmektedir; ancak yüzey aktif madde belirli bir orana kadar kısıtlanabilir ayrıca Őelatlaştıracının znrlğ yüksek olmalı ve tayin için gerekli reaksiyon ürününü oluşturabilmelidir [4].

Konsantrasyon faktörü 10-100 arasında olan tayinler kısmen düşük hacimdeki sulu örnekler için gerçekleştirilebilir. Örneğin, 100 mililitre örnek için yüksek duyarlılıkta ve geri kazanımı oldukça yüksek sonuçlar elde edilebilir.

Őelatlaştıracı maddenin konsantrasyonu, diğer metallerin reaksiyonunu karşılayabilecek yeterlilikte olmalıdır. Ayrıca düşük dağılma katsayısına sahip Őelatlaştıracılar ekstraksiyonun etkinliği bakımından yeterli oranda olmalıdır. Oluşan kompleksin bileşimi en yüksek ekstraksiyon yüzdesinin elde edilmesi açısından oldukça önemlidir. Őelatlaştıracı madde konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda yüklü kompleksler oluşmakta ve bu durum ekstraksiyon yüzdesini düşürmektedir. Misellerin hidrofobik bölgelerinde yüksüz kompleksler daha kolay ekstrakte edilebilmektedir [21].



Reaksiyonun tamamlanması, faz ayrımının gerçekleştirilmesi, etkili bir ayırma ve önderiştirme yapılabilmesi için pH, optimum bekleme zamanı, sıcaklık gibi parametrelerin de tayin edilmesi gerekmektedir.

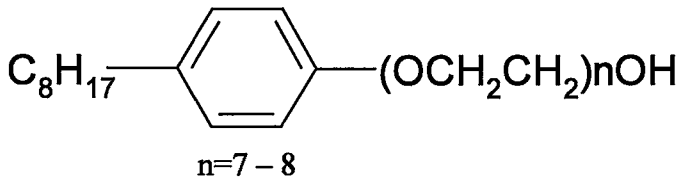
Yüksek sıcaklıklar CPE için uygun değildir. Çünkü bu sıcaklıklarda şelat ve şelatlaştırıcıların kararlı bileşikler halinde bulunmaları zor olabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında meydana gelen en önemli sorun santrifügasyon, faz ayırma gibi basamaklardaki olası sıcaklık azalması durumlarında ekstraksiyon etkinliğinin azalmasıdır. Sonuç olarak deneysel şartlar çok yüksek sıcaklıklar gerektirmiyorsa mümkün olan en düşük sıcaklıkta çalışılmalıdır [22].

Küçük hacimli ve yüzey aktif maddece zengin fazın ayrılması santrifüj tüpü içerisinde santrifügasyonla gerçekleştirilir. Geride kalan sulu faz ise bir pipet yardımıyla atılır.

CPE gerçekleştirilirken yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümünün yapılabilmesi için viskozitesinin düşürülmesi gerekmektedir. Bu ihtiyaç genel olarak metanolik nitrik asit çözeltisi kullanılarak giderilir. Analitik sinyal açısından eklenen nitrik asit çözeltisinin optimum miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Metanolik çözeltinin homojenliği artırma kabiliyeti ile organik çözücünün analitik sinyal üzerindeki etkisi arasında bir denge kurulması zorunludur.

CPE deneylerinde kullanılan yüzey aktif maddelerin uygunluğu, bunların yüksek yoğunluk, oda sıcaklığına yakın cloud point sıcaklığı, hidrofobik özelliklerinin dengeli olması, ticari olarak bulunabilmesi ve ucuz olması gibi özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Ayrıca molekülde elektro-aktif grupların bulunması elektrostatik etkileşimlerin gerçekleştiği miseller sistem ekstraksiyonları için bir avantajdır.

En yaygın CPE yüzey aktif maddeler Triton X-114 ve PONPE 7.5 ' tir. Şekil 2.12'de Triton X-114 bileşiğinin yapısı gösterilmektedir.



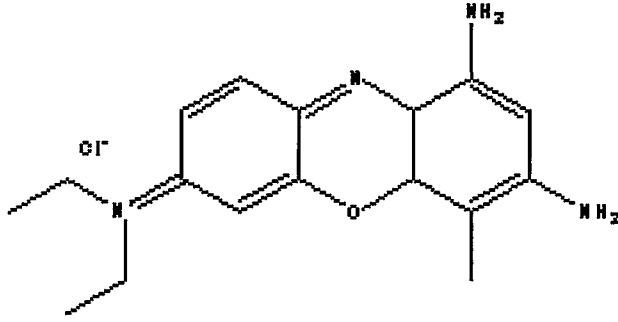
Şekil 2.12. Polietilenglikol ter-oktilfenil eter (Triton X-114)

## 2.5. Şelatlar ve Genel Özellikleri

Şelatlar ve koordinasyon bileşikleri, metallere ekstrete edilebilir türlerin oluşumunda ve ekstraksiyon ürünlerinin kullanılmasında önemli bir yere sahiptir. Koordinasyon kompleksleri, metal ve kompleksleştirici reaktif arasında en az bir koordine kovalent bağın olduğu kompleksler olarak tanımlanabilir. Elementel halde veya bileşikler halinde bulunan geçiş metalleri ile bir organik bileşik arasında bağ oluşur. Geçiş metallerinin tepkimeye girdiği moleküllere ligand denir. Kompleks oluşumunda ligandlar metalin boş orbitaline bir elektron verirler. Ligand ile metal arasında oluşan bu bağlarda metal iyonu Lewis asidi, ligand ise Lewis bazı olarak davranır. Kompleksin oluşumunda, metal iyonu inert veya soygazın yapı kararlılığına ulaşmaya çalışır. Bir geçiş metal kompleksinde metal 18 valans elektronuna sahip ise koordinatif olarak doymuştur. Bir metal iyonu ile ligand arasında oluşan bağların sayısı koordinasyon sayısı olarak bilinir. Koordinasyon sayısı kompleksin geometrik yapısını belirler. Örneğin radyum dört ligand ile kompleks oluşturduğunda yapısı kare düzlem, beş ligandla üçgen bipiramit, altı ligandla oktahedral olmaktadır.

Şelat bileşikleri, metal iyonu ile en az iki fonksiyonel gruba sahip organik bileşikler arasında oluşur. Şelatlarda, organik bileşikler metal iyonu ile 5 veya 6 üyeli halka yapısında birleşebilirler. Şelat oluşturucu reaktif ve oluşan kompleks nötr veya yüklü olabilir. Ekstraksiyon işlemlerinde nötr veya moleküler komplekslerden yararlanır. Organik bileşiklerdeki fonksiyonel gruplar Lewis asidi veya Lewis bazı olabilir veya bileşik her iki türü de içerebilir. Şelatlardaki fonksiyonel gruplar asidik (iyonik olmayan) veya koordinatif (bazik ya da yüksüz) olabilir. Asidik gruplar metal ile kovalent bağ oluştururken koordinatif gruplar koordine kovalent bağ oluşturur çünkü bu gruplar bağ için gerekli iki elektronu da kendileri sağlarlar. Şelatlaştırıcı reaktifler, metal iyonları için çöktürme, ekstraksiyon veya iyonik maskeleyici olarak ta kullanılabilirler.

Birçok geçiş metal iyonu geçerli koordinasyon sayısına sahiptir. Koordinasyon sayısı kationun elektronik yapısına ve merkez atom ile ligand arasındaki bağlanmanın doğasına bağlıdır. Şekil 2.13'te araştırmamızda kullanılan brillant cresyl blue şelatlaştırıcısının açık formülü gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Brillant cresyl blue bileşiminin yapısı

## 2.6. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada sulu ortamda bulunan kurşun (II) iyonlarının brilliant cresyl blue ligandı ile kompleksleştirilip miseller sistem ekstraksiyonu ile yüzey aktif polietilenglikol ter-oktilfenil eter (Triton X-114) maddesi içerisinde önderiştirilmesi ve önderiştirilen kurşun (II) iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilerek geliştirilen yöntemin doğal maden suyu, doğal kaynak suyu, musluk suyu ve sediment örneklerine uygulanması amaçlanmıştır.

## BÖLÜM III

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Eser metal iyonlarının miseller ortam ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi ve tayini ile ilgili yapılan çalışmalardan aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

**Silva ve arkadaşları**, erbiyum (II)-2-(3,5-dikloro-2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol metal şelatlarını ekstrakte etmek ve önderiştirmek için polietilenglikolmono-p-nonilfenil eter (PONPE 7.5) yüzey aktif maddesini kullanmışlardır. Geliştirilen yöntem sentetik örneklerde, süper iletkenlerde ve mıknatıslarda bulunan erbiyumu tayin etmek için kullanılmıştır. Tayin basamağında ultraviyole spektrofotometresi kullanılmış, ölçümler 584 nm dalga boyunda yapılmıştır. Yapılan çalışmada yöntemin tayin sınırı  $1,48 \times 10^{-7}$  M olarak tespit edilmiştir [23].

**Luconi ve arkadaşları**, insan salyasında eser düzeyde bulunan kurşun iyonlarını ekstrakte etmek, önderiştirmek ve tayin etmek için herhangi bir şelatlaştırıcı kullanmadan doğrudan polietilenglikolmono-p-nonilfenil eter (PONPE 7.5) miselleri kullanmışlar ve geliştirdikleri yöntemin pH, viskozite, tampon türü, yüzey aktif madde konsantrasyonu denge sıcaklığı gibi şartlarını optimize etmişlerdir. Yöntemin duyarlılığı 0,053 µg/ml ve geri kazanım % 99,9 olarak saptanmıştır [24].

**Paleologos ve arkadaşları**, bazı kırmızı ve beyaz şarap örneklerindeki serbest ve bağlı demir miktarının belirlenmesi için geliştirdikleri misel ortam ekstraksiyonu metodunda demir iyonlarını amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kompleksleştirip Triton X-100, Triton X-45 yüzey aktif madde karışımı ile miseller faz içerisine ekstrakte etmişlerdir. Elde edilen miseller metanolik HNO<sub>3</sub> ile çözüldükten sonra çözeltinin kurşun miktarı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Yöntemin tayin limiti 0,02 mg/L olarak bulunmuştur. İncelenen örneklerdeki demir derişiminin 1,20 -10,30 mg/L aralığında olduğu belirtilmiştir[25].

**Giokas ve arkadaşları**, yaptıkları çalışmada Mg (II) iyonları ile reaksiyona giren fakat diğer metal katyonlarına fazla ilgi göstermeyen trizma-kloroanilat şelatlaştırıcısını sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu ligand ile Mg (II) iyonlarını kompleks haline getirdikten sonra yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanarak yeni bir misel sistem ekstraksiyonu geliştirmişlerdir. Metal şelatlarını içeren yüzey aktif

maddece zengin faz asitlendirilmiş metanolik çözelti ile çözülmüş ve Mg derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Yöntemin tayin limitinin 0,75 µg/L olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yöntemi doğal ve maden sularındaki Mg (II) iyonlarının tayin edilmesinde kullanılmışlardır[26].

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

**Wuilloud ve arkadaşları**, yaptıkları çalışmada Hg (II) iyonunu ayırmak ve zenginleştirmek için yeni bir miseller sistem ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Hg (II) iyonları 2-(5-bromo-2-pridilazo)-5-dietilaminofenol kompleksine dönüştürülmüş ve yüzey aktif polietilenglikol mono-p-nonilfenil eter (PONPE 5) miselleri ile ekstrakte edilmiştir. Yöntem için en uygun pH'nın 9,4 olduğu bulunmuş ve bu pH'daki zenginleştirme faktörü 200 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğu ve kesinliği standart referans maddelere (SRM) uygulanarak saptanmış, tayin basamağında ise indüktif eşleşmiş soğuk buhar plazma optik emisyon spektrometresi kullanılmıştır. Optimum şartlardaki; ekstraksiyonun geri kazanma değerinin % 99,9 olduğu belirlenmiştir [28].

**Manzoori ve Tabrizi**, serum, insan saçı ve içme suyu örneklerindeki Cu miktarlarını tespit etmek için metal iyonlarını o,o-dietilditiyofosfat ile kompleks haline getirip Triton X-100 ile ekstrakte etmişlerdir. Kompleksleşme ve ekstraksiyon basamakları optimize edilip bulunan şartlarda 10 ml örnek için % 0,1 Triton X-100 kullanıldığında tayin limitinin 0,94 µg/L olduğu saptanmıştır. 5-200 ng/ml arası bakır konsantrasyonlarında tayin yapıldığında bağıl standart sapmaların % 3'ün altında olduğu belirlenmiştir [29].

**Giokas ve arkadaşları**, doğal örneklerde bulunan Cd, Pb, ve Cu iyonlarının tayini için hem miseller sistem ekstraksiyonu hem de düşük sıcaklık doğrudan

kristallenme metodu geliştirmişlerdir. şelatlaştırıcı olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve yzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Geliřtirilen yzntem pH, sıcaklık, denge zamanı ve matriks etkisi gibi şartlar bakımından optimize edilmiştir. Yzntemin uygulandığı aynı doğal su zrneğinde miseller ekstraksiyon ile Cd, Pb ve Cu miktarları sırasıyla 0,20, 1,3, 4,0  $\mu\text{g/L}$  dűřuk sıcaklık doğrudan kristallenme metoduyla Cd, Pb ve Cu miktarları sırasıyla 0,1, 2,0, 4,0  $\mu\text{g/L}$  olarak belirlenmiştir [30].

**Manzoori ve Nezhad**, dođal su zrneklerindeki gűműřü znderiřtirmek ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmek için metal iyonlarını ditizon ile kompleksleřtirip yzey aktif madde olarak Triton X-114'ű kullanarak yzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte etmiřlerdir. Miseller fazın zczűcűsű olarak tetrahidrofuran kullanılmıřtır. Yzntemin zenginleřtirme faktzrű 43 ve tayin sınırı 0,56 ng/ml olarak belirlenmiřtir [31].

**Kulichenko ve diğerleri**, monokarboksilik asitler ve bunların aminlerle karışımlarını bakır (II) iyonu ile kompleksleştirip bulutlaşma noktası sıcaklığının zzerinde iyonik olmayan OP-10 yzey aktif maddesinin miselleri içerisine ekstrakte etmişlerdir. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Yzntemin tayin sınırını 0,01  $\mu\text{g/L}$  olarak tespit etmişlerdir [32].

**Sheminari ve arkadaşları**, As (III) ve As (V)'i tayin etmek için As (V)'i molibdat ile kompleksleştirdikten sonra faz ayırımını gerçekleştirmek için Triton-114 eklemişler ve 55  $^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtıp analitleri yzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte etmişlerdir. Toplam As tayini için As (III)'ű As (V)'e yűkseltgemiřler ve tayin etmişlerdir. Ekstraksiyon koşulları optimize edilmiş, tayin sınırı 0,01  $\mu\text{g/L}$ , zenginleştirme faktzrű 52,5 ve çalışmadaki bağlı standart sapmaların % 5'in altında olduğu belirlenmiştir. Geliřtirilen yzntem insan saçı ve insan tırnağı zrneklerindeki As (III) ve As (V) miktarlarının tayininde kullanılmıştır [33].

**Safavi ve arkadaşları**, nikel ve kobaltın eşzamanlı znderiştirilmesi ve spektrofotometrik tayini için bu iyonları 2-amino-siklopenten-1-ditiyokarboksilik asit (ACDA) ile kompleksleştirip yzey aktif Triton X-114 ile ekstrakte etmişlerdir. Optimum deney şartları pH = 5, ACDA = 0,07 mM, Triton X-114 = % 0,25 olarak belirlenmiştir. Yzntemin tayin sınırı Ni (II) ve Co (II) için sırası ile 10,0 ve 7,5  $\mu\text{g/L}$



olarak belirlenmiştir. Geliştirilen metot musluk suları ve atık sularda bulunan eser miktardaki Ni (II) ve Co (II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır [34].

**Doroschuk ve arkadaşları**, manganın önderiştirilmesi ve konsantrasyonunun belirlenmesi için pH'sı 10'a ayarlanan 100 ml su örneğine % 1'lik polioksisitat (OP-7) yüzey aktif madde ve  $1 \times 10^{-4}$  M 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ekleyip ısıtarak faz ayrılmasını gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen metot Ukrayna'da bulunan Lybid, Dnipro ve Zbytnyka nehir suyu örneklerine uygulanmış ve Mn (II) miktarları sırasıyla 139, 49 ve 143 µg/L olarak belirlenmiştir [35].

**Ohashi ve arkadaşları**, kompleksleştirici olarak 8-kinolinol ve bazı türevlerini (2-metil-8-kinolinol, 5-bütoksilmetil-8-kinolinol) kullanarak Fe (III) ve V (V) iyonlarının sulu ortamdan ayrılması ve önderiştirilmesi için yeni bir miseller sistem ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Yöntem; pH, kompleksleştirici konsantrasyonu ve Triton X-100 miktarı gibi şartlar yönünden optimize edilmiştir. En uygun şartların pH 4'ün üzerinde ve % 4'lük Triton X-100 kullanıldığında elde edildiği belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem standart referans maddelere ve nehir suyu örneklerine uygulanmıştır [36].

**Manzoori ve Nezhad**, kadmiyum ve nikelin tayini için yeni bir miseller ekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Ni (II) ve Cd (II) iyonlarını ditizon ile kompleksleştirip Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile miseller içerisine almışlardır. Oluşan miseller tetrahidrofuran (THF) ile çözülüp zenginleştirilen örnekler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Ni (II) için tayin sınırı 1,2 µg/L ve zenginleştirme faktörü 52, Cd (II) için tayin sınırı 0,131 µg/L ve zenginleştirme faktörü 39 olarak belirlenmiştir [37].

**Reguillon ve arkadaşları**, sulu çözeltiden lantan (III) ve gadolin (III) nitrati ekstrakte edip ayırmak için, lantan (III)-8-hidroksikinolin (8-HQ) kompleksini iyonik olmayan yüzey aktif Triton X-114 miseller fazı içerisinde çözmüşlerdir. Daha sonra lantan (III) kompleksleri, bulutlaşma noktası sıcaklığının üzerinde yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyonun geri kazanma değerleri % 96 olarak saptamıştır [38].

**Bezerra ve diğeri**, tuzlu yağ rafineri atık örneklerindeki nikel (II) iyonlarını tayin etmek için geliştirdikleri önderiştirme metodunda; nikel (II) iyonlarını 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol ile kompleksleştirilip yüzey aktif Triton X-114 kullanarak bulutlaşma noktası sıcaklığının üzerinde yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte etmişlerdir. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmış ve yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddeler kullanılarak belirlenmiştir [39].

**Böyükbayram ve Volkan**, sulu ortamda eser miktarda bulunan germanyum iyonlarını zenginleştirmek ve tayin etmek için germanyum iyonlarını quercetin ile kompleksleştirip yüzey aktif Triton X-114 maddesi içerisine ekstrakte etmişlerdir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 200 olarak belirlenmiş ve % 0,1 Triton X-114 ile  $2 \times 10^{-5}$  M ligand içeren 50 ml çözeltide germanyumun tayin sınırını 0,59  $\mu\text{g/L}$  olarak saptamışlardır [40].



## BÖLÜM IV

### MATERYAL ve METOT

#### 4.1. Materyal

##### 4.1.1. Kullanılan cihazlar

Tez çalışması sırasında kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

**Atomik Absorpsiyon Spektrometresi:** Deneysel çalışmalarda; kurşun tayini Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Perkin Elmer Model 3110 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurşun tayini için dalga boyu 283,3 nm, yarı genişliği 0,7 nm, lamba akımı 15 mA, yanıcı gaz (asetilen) akış hızı 2,3 L/dk, yakıcı gaz (hava) akış hızı 4,8 L/dk olacak şekilde ayarlanmıştır.

**Sabit Sıcaklık Su Banyosu:** Çalışmalarda Niğde Üniversitesi Kimya bölümü araştırma laboratuvarlarında bulunan Nüve marka BM 402 model sabit sıcaklık su banyosu kullanılmıştır.

**pH metre:** Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin pH ölçümlerinde WTV Level 1 marka cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır.

**Distile Su Cihazı:** Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Human marka RO 180 model cihaz çalışmada gereken tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasındaki suyun elde edilmesinde kullanılmıştır.

**Santrifüj Cihazı:** Santrifüj işlemleri Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan PK 120 model ve Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Nüve marka NF 815 model santrifüj cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

**Elektrikli Tablalı Isıtıcı:** Isıtma ve buharlaştırma işlemleri Şimşek Laborteknik marka tablalı ısıtıcı ile gerçekleştirilmiştir.

**Analitik Terazi:** Tartımlar 0,1 mg duyarlılıktaki Shimadzu marka analitik terazi ile yapılmıştır.

**Mikropipet:** Çözelti hazırlama ve çözelti transfer işlemlerinde Biohit marka 20-200 µL, 100-1000 µl ve 1000-5000 µl arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

**Etüv:** Cam, plastik malzemeler ve sediment örneklerinin kurutulması için 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Heraeus marka D-6540 model etüv kullanılmıştır.

**U.V. Spektrometresi:** Pb (II)-BCB kompleksinin farklı konsantrasyonlardaki derişiminin tayini Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Shimadzu marka A 160 model UV-VIS spektrofotometre ile yapılmıştır.

**Kül Fırını:** Bazı örneklerin organik madde içeriğinin yakılarak yükseltgenmesi işlemi Elektro-mag marka model 1830 kül fırını ile gerçekleştirilmiştir.

**Buzdolabı:** Deneylerde kullanılan çözeltiler Arçelik marka buzdolabında saklanmıştır.

**Mikroskop:** Oluşan misellerin gözlemlenmesi ve fotoğraflarının çekilmesi için Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji bölümünde bulunan Olympus marka BX51 model dijital fotoğraf makinesi entegreli araştırma mikroskobu kullanılmıştır.

#### **4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler**

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

**Brillant Cresyl Blue (BCB):** Yapısal formülü Şekil 2.13'de verilen BCB (molekül kütlesi 332,84 g/mol) kurşun (II) iyonları ile kompleks oluşturması ve yüzey aktif madde misellerinin bu kompleksin etrafını sarabilmesi için kullanılmıştır. Reaktif Merck firmasından temin edilmiştir (Prod. No: 143165).

**Triton X-114:** Açık formülü Şekil 2.12'de verilen Triton X-114 yüzey aktif maddesi belirli sıcaklıkta misel oluşturarak Pb (II)-BCB kompleksini bu miseller içerisine almak için kullanılmıştır. Reaktif Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.

**Diğer Kimyasallar:** HNO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaOH, NaCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Merck firmasından temin edilmiştir.

#### 4.1.3. Analizi gerçekleştirilen örnekler

Geliştirilen yöntemle analizi gerçekleştirilen örnekler aşağıda sıralanmıştır.

**Maden Suyu Örnekleri:** Beypazarı marka maden suyu örnekleri, geliştirilen sulu ortamdaki kurşun iyonlarının miseller sistem ekstraksiyonu metoduyla zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi metodunun uygulanabilirliğini test etmek amacıyla kullanılmıştır. Beypazarı maden suyunun pH'sı 6,05 ve Danone maden suyunun pH'sı 6,30 olarak ölçülmüştür. Maden suyu örneklerinin kimyasal bileşimi çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kurşun derişimleri tayin edilen maden suyu örneklerinde bulunan bazı iyonlar

Bulunan İyonlar	İyon Derişimi (mg/L)	
	Beypazarı Maden Suyu	Danone Maden Suyu
Na <sup>+</sup>	7,22	20,0
Ca <sup>2+</sup>	226,45	408,8
Mg <sup>2+</sup>	164,84	24,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	112,22	14,2
F <sup>-</sup>	0,03	0,58

**Doğal Kaynak Suyu ve Şebeke Suyu Örnekleri:** Kurşun içeriklerinin belirlenmesi amacıyla Beysu ve Sağlık Su marka doğal kaynak suyu ile Niğde Üniversitesi kampüs alanı Fen Edebiyat Fakültesi'nden alınan şebeke suyu örneklerine geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

**Sediment Örnekleri:** Kurşun içeriğinin belirlenmesi amacıyla Bor Deri Fabrikalarının bulunduğu bölgenin içerisinden geçen akarsuyun sediment çamuru kurutulup elendikten sonra çözündürleştirme işlemi gerçekleştirilip, geliştirilen yöntemle içeriğindeki kurşun miktarı tayin edilmiştir.

## 4.2. Metot

### 4.2.1. Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi

Deneyde kullanılan cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi için önce sıcak su ve deterjan ile iyice yıkanarak distile su içeren kapta durularak etüvde kurutuldu. Daha sonra 6 M'lık nitrik asitte bir gece bekletilip sırayla distile su bulunan üç ayrı kaptan geçirilerek cam malzemeler 90 °C'de ve plastik malzemeler 40 °C'de etüvde kurularak kullanılabilecek kadar ağız kapalı kutularda muhafaza edildi.

### 4.2.2. Kullanılan reaktif ve çözeltilerin hazırlanması

Stok kurşun çözeltisi  $Pb(NO_3)_2$ 'den elementin derişimi 1000 mg/L olacak şekilde % 1'lik nitrik asitle hazırlandı ve kullanılıncaya kadar +4 °C'de buzdolabında saklandı.

250 ppm'lik kurşun çözeltisi, 1000 mg/L'lik stok kurşun çözeltisinden 25 mL alınarak distile su ile 100 mL hacme seyreltilerek hazırlandı. Bu çözelti, model çözeltiler ve çalışma standartlarının hazırlanmasında kullanıldı.

1000 mg/L'lik Pb (II) çözeltisini hazırlamak için 1,5984 g  $Pb(NO_3)_2$  (% 99,9 saflıkta, 331,208 g/mol) tartılarak distile su ile 1 L'ye seyreltilti.

% 0,1'lik BCB çözeltisi, 0,10 g BCB'ın bir miktar metanol ile çözülüp metanol ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.

% 1'lik Triton X-114 çözeltisini hazırlamak için 1 mL Triton X-114 bir miktar distile su ile çözüldü ve distile su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Geliştirilen yöntemin önderiştirme amacıyla kullanılabilirliğini göstermek amacıyla 50 mL'lik balon jöjeye 50 µg (250 µg/mL'lik çözeltiden 200 µL) Pb (II) çözeltisi eklendi ve distile su ile hacim çizgisine tamamlanarak model çözeltiler hazırlandı.

Örnek hacminin geliştirilen yöntem üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 25 ve 50 mL distile suya 250 µg/mL'lik Pb (II) çözeltisinden 200 µL eklenerek model çözeltiler hazırlandı.

Metanolde 1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisini hazırlamak için d= 1,40 g/ml olan % 65'lik HNO<sub>3</sub>'ten 17,3 mL alındı ve içerisinde bir miktar metanol olan balon jöjeye aktarılıp metanol ile 250 mL'ye seyreltildi.

1 M'lık HNO<sub>3</sub> çözeltisini hazırlamak için d= 1,40 olan % 65'lik HNO<sub>3</sub>'ten 17,3 mL alındı ve içerisinde bir miktar distile su olan balon jöjeye aktarılıp distile su ile 250 mL'ye seyreltildi.

pH'sı 2 olan tampon çözelti hazırlamak için 6,43 g sitrik asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·xH<sub>2</sub>O, Ma=210,00 g/mol), 3,58 g NaCl (Ma=58,44 g/mol) ve 8,2 mL HCl karışımı distile su ile 1 L'ye seyreltildi.

pH'sı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için 8,47 g sitrik asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·xH<sub>2</sub>O, Ma=210,00 g/mol) ve 3,49 g NaCl (Ma=58,44 g/mol) ve 20,6 mL 1M NaOH çözeltisi distile su ile 1L'ye seyreltildi.

pH'sı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 77,00 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (% 98, Ma=77,08 g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 413 mL derişik CH<sub>3</sub>COOH (% 100, Ma=60,05 g/mol, d=1,05 g/mL) eklendi ve distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 70,00 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (% 98, Ma=77,08 g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 65 mL derişik CH<sub>3</sub>COOH (% 100, Ma=60,05 g/mol, d=1,05 g/mL) eklendi ve distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 6 olan tampon çözelti hazırlamak için 117,00 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (% 98, Ma=77,08 g/mol) az miktarda suda çözülerek üzerine 5 mL derişik CH<sub>3</sub>COOH (% 100, Ma=60,05 g/mol, d=1,05 g/mL) eklendi ve distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 12,44 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (% 99,99, Ma=136,09 g/mol) ve 10,67 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (% 99, Ma=177,96 g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 8 mL NH<sub>3</sub> (% 25, d=0,91 g/mL, Ma=17,007 g/mol) ve 107,00 g NH<sub>4</sub>Cl (% 99, Ma=53,49 g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 9 olan tampon çözelti hazırlamak için 18,25 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (% 99,99,  $M_a=177,96$  g/mol) az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH'sı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 570 mL  $\text{NH}_3$  (% 25,  $d=0,91$  g/mL,  $M_a=17,007$  g/mol) ve 70,00 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (% 99,  $M_a=53,49$  g/mol) karışımı az miktarda suda çözülerek distile su ile 1 L'ye tamamlandı.

#### **4.2.3. Oluşturulan miseller fazın dijital mikroskop ile fotoğraflanması**

Dijital mikroskopun lam ve lameli arasına metal ligand kompleksinin de bulunduğu yüzey aktif maddece zengin faz hava almayacak biçimde yerleştirilerek 400 kat ve inversion yağı kullanılarak 1000 kat büyütülen görüntüler dijital fotoğraf makinesi ile kaydedildi. Elde edilen görüntüler Fotoğraf 5.1 ve 5.2'de verildi.

#### **4.2.4. Mol oranı metodu ile Pb (II)-BCB kompleksinin stokiyometrisinin bulunması**

Pb (II)-BCB kompleksinin stokiyometrisini bulmak için önce 50 ppm'lik Pb (II) iyonunun ve %0.01'lik (w/v) BCB ligandının ultraviyole spektrumları alındı. Sonra bu iki çözeltiden 2'şer mL alınarak karıştırıldı ve bu çözeltinin ultraviyole spektrumu alındı, bu spektrum Şekil 5.1'de verildi. Uygun dalga boyu seçildikten sonra BCB/Pb (II) oranı 1,2,3,4,5 ve 6 olan çözeltiler hazırlanarak bu çözeltilerin absorbanları uygun dalga boyunda ölçüldü daha sonra absorbanı karşılık BCB/Pb (II) oranları yukarıda verilen çözeltiler grafiğe aktarılarak elde edilen eğrinin kesiştiği noktadan x eksenine bir dikme inilerek kompleksin stokiyometrisi tayin edildi ve sonuçlar Şekil 5.2'de verildi.

#### **4.3. Miseller Sistem Ekstraksiyonu**

Deney tüpü içerisinde 50 ml distile suya 50  $\mu\text{g}$  Pb (II) ilave edildi ve çözeltinin pH'sı fosfat tamponu ile pH 7'ye ayarlandı. BCB ligandı ilave edildikten sonra Triton X-114 eklendi. Tüpün kapağı kapatılarak çalkalandıktan sonra sıcaklığı sabit su banyosunda bekletildi. Misel oluşumundan sonra santrifüj edilerek miseller sulu fazdan ayrıldı. Tüpün üst kısmındaki sulu faz pipet yardımıyla atıldı. Ayrılan miseller metanolde 1 M  $\text{HNO}_3$  ile çözüldü. 1 M  $\text{HNO}_3$  ile son hacime seyreltildi. Kurşun

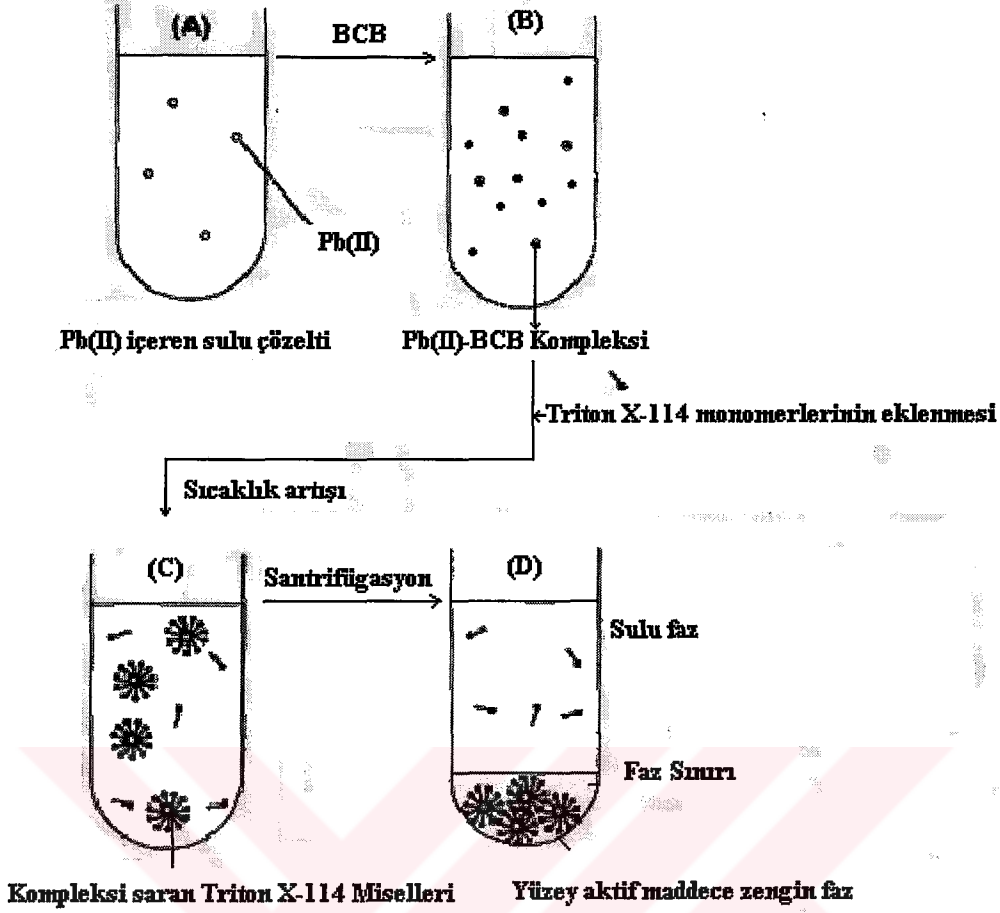
bileşimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Yöntem şematik olarak Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Triton X-114 iyonik olmayan yüzey aktif maddesi ile gerçekleştirilen ayırma, önderiştirme yönteminin optimizasyonuna; model çözeltinin pH’ sı, denge zamanı, sıcaklık etkisi, viskozite etkisi, ligand miktarı, yabancı iyonların etkisi, örnek hacmi ve gözlenebilme sınırı gibi çeşitli değişkenlerin etkisi incelenmiştir.

AAS ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon doğrusu 250 µg/mL’lik Pb (II) çözeltisinden konsantrasyonu 0,5 – 5,0 mg/mL aralığında olacak şekilde gerekli hacimde alınarak hazırlandı. Gerekli miktarlarda alınan Pb (II) çözeltilerine 0,5 mL 1 M metanolik HNO<sub>3</sub> ilave edildi ve 1 M HNO<sub>3</sub> ile son hacim 5 mL’ye tamamlandı.

#### **4.3.1. Analitin yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde tutulmasına pH’nın etkisi**

Metal-ligand kompleksinin geliştirilen yöntemle yüzey aktif maddece zengin faz içerisine kantitatif olarak ekstrakte edildiği pH’nın belirlenmesi için hazırlanan model çözelti ile pH taraması yapıldı. Deney tüpü içerisinde 50 mL distile suya 50 µg Pb (II) eklendikten sonra çözelti pH’sı tampon çözelti ile ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve 0,5 mL Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 60 dakika 40 °C’lik su banyosunda bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm’de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz 0,5 mL metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL’lik balon jöjeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltildi. Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. pH taraması pH 3-9 aralığında gerçekleştirildi. Sonuçlar Şekil 5.3’te verildi.





Şekil 4.1. Pb (II) iyonlarının BCB ile kompleksleştirilip yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde ekstrakte edilmesinin şematik olarak gösterimi.

#### 4.3.2. Denge zamanının etkisi

Deney tüpü içerisinde 50 mL distile suya 50  $\mu$ g Pb (II) eklendikten sonra tampon çözelti ile pH 7'ye ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve 0,5 mL Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 40  $^{\circ}$ C'lik su banyosunda bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz 0,5 mL metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jöjeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltildi. Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Denge zamanı için 10-100 dakika aralığında çalışıldı. Bulgular Çizelge 5.1'de verilmiştir.



### 4.3.3 Sıcaklığın etkisi

Deney tüpü içerisinde 50 mL distile suya 50 µg Pb (II) eklendikten sonra pH 7'ye ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve 0,5 mL Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 60 dakika su banyosunda bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz 0,5 mL metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltildi. Sıcaklık etkisi 20-80 °C aralığında incelendi. Sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

### 4.3.4. Ligand miktarının etkisi

Deney tüpü içerisinde 50 mL distile suya 50 µg Pb (II) eklendikten sonra pH 7'ye ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine BCB (% 0,1 w/v) ve 0,5 mL Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 60 dakika su banyosunda bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz 0,5 mL metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltildi. Geri kazanmalara BCB miktarının etkisi; 100-1000 µg ligand aralığında çalışıldı. Sonuçlar Çizelge 5.3'te verilmiştir.

### 4.3.5. Yüzey aktif madde miktarının etkisi

Deney tüpü içerisinde 50 mL distile suya 50 µg Pb (II) eklendikten sonra pH 7'ye ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 60 dakika su banyosunda bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz 0,5 mL metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltildi. Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

#### 4.3.6. Örnek hacminin etkisi

Örnek hacminin kurşun iyonunun yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 25 ve 50 mL distile su içeren deney tüplerine sırasıyla 50 µg Pb ilave edilip pH 7'ye ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve 0,5 mL Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 60 dakika su banyosunda bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz 0,5 mL metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltilti. Sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

#### 4.3.7. Çözücü viskozitesinin etkisi

Çözücü miktarının kurşun iyonunun geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla deney tüpünde 50 mL distile suya 50 µg Pb (II) eklendikten sonra tampon çözelti ile pH 7'ye ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve 0,5 mL Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 40 °C'lik su banyosunda 60 dakika bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltilti. Çözücü etkisini incelemek için metanolik 1M HNO<sub>3</sub> çözeltisinin 0,1-1,5 mL aralığındaki miktarları kullanıldı. Sonuçlar Çizelge 5.6'da verilmiştir.

#### 4.3.8. Yabancı iyonların etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali ve toprak alkali katyonlar ile bazı anyonların ve bazı eser metallerin zenginleştirme işlemi uygulanacak metal iyonunun yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonuna etkisini incelemek için bu iyonlardan değişik konsantrasyonlarında iyonlarını içeren 50 mL'lik çözeltiler hazırlanarak deney tüpüne koyuldu. Tüplere 50 µg Pb (II) eklendikten sonra tampon çözelti ile pH 7'ye ayarlandı. pH'sı 7'ye ayarlanan çözeltilere 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve

0,5 mL Triton X-114 (%1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatıldı. Çözelti sıcaklığı 40 °C olan su banyosunda 60 dakika bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz 0,5 mL metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı. Çözelti son hacmine 1M HNO<sub>3</sub> ile tamamlandı. Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir.

#### **4.3.9. Gözlenebilme sınırının belirlenmesi**

Gözlenebilme sınırını belirlemek amacıyla deney tüpündeki 50 mL distile suya 50 µg Pb (II) eklendikten sonra tampon çözelti ile pH 7'ye ayarlandı ve pH ölçülerek üzerine 1 mL BCB (% 0,1 w/v) ve 0,5 mL Triton X-114 (% 1 v/v) çözeltisi ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra kapağı sıkıca kapatılarak 40 °C'lik su banyosunda 60 dakika bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltilti. Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Aynı işlem 21 kez tekrar edildi ve tayin sonuçlarının ortalamasına standart sapmasının üç katı eklenerek bulunan değer µg/L cinsinden gözlenebilme sınırı olarak Bölüm 5.3.9'da verildi.

#### **4.3.10. Maden suyu örneğine analit ilavesiyle geri kazanımın bulunması**

Geliştirilen ayırma, zenginleştirme yöntemini uygulamak amacıyla Beypazarı marka doğal maden suyundan deney tüpüne 50 mL alınarak tampon çözelti ile pH 7'ye ayarlandı. Birinci seriye analit ilave edilmeden, ikinci seriye 10 µg, üçüncü seriye 15 µg ve dördüncü seriye 20 µg Pb eklendi. Tüplere aktarılan çözeltilere 1000 µg BCB, % 1'lik Triton X-114 çözeltisinden 0,5 mL ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra tüpün kapağı sıkıca kapatılarak 40 °C'lik su banyosunda 60 dakika bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile çözülerek 2 mL'lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile

hacim çizgisine kadar seyreltildi. Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği kurşun derişimi aevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Bulunan sonuçlardan % geri kazanma değerleri hesaplandı. Sonuçlar izelge 5.9’da verildi.

#### **4.3.11. Sediment örneğine analit ilavesiyle geri kazanımın bulunması**

Bor ilçesinde bulunan deri fabrikalarının atık sularının bırakıldığı dereeden alınan sediment örneklere etüvde 105 °C’de kurutulduktan sonra bir elek yardımıyla elenerek mikronize edildi. 0.2500 g tartılan örneklere kül fırınında 700 °C’de 3 saat yakıldıktan sonra üzerlerine 10 mL derişik HNO<sub>3</sub> ilave edilerek tablalı ısıtıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı aynı işlem bir kez daha gerçekleştirildikten sonra distile su ilave edilerek 45 µm yarıçaplı süzgeç kağıdından szld ve distile su ile 100 mL’ye seyreltilip 10 ml alınarak tampon zelti ile pH 7’ye ayarlandı. Santrifüj tüplerine aktarılan numunelere 1000 µg BCB, % 1’lik Triton X-114 zeltisinden 0,5 mL ilave edilerek iyice çalkalanıp kapakları kapatıldı ve 40 °C’de 60 dakika bekletildi. Seyreltme işlemleri ve AAS tayinleri Bölüm 4.3.1’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sonuçlar izelge 5.10’da verildi.

#### **4.3.12. Doğal kaynak suyu ve şebeke suyu örneklere analit ilavesiyle geri kazanımın bulunması**

Geliştirilen yöntemle Beysu ve Sağlık Su marka doğal kaynak sularıyla Niğde Üniversitesi Kampüs alanından alınan şebeke suyu örneklere analit ilavesiyle kurşun geri kazanımını hesaplamak için 10’ar ml örnek alınarak pH’ları tampon zelti ile 7’ye ayarlandı ve birinci seriye 10 µg, ikinci seriye 15 µg ve nc seriye 20 µg Pb ilave edilerek zeltilere 1000 µg BCB, % 1’lik Triton X-114 zeltisinden 0,5 mL ilave edilerek iyice çalkalandıktan sonra tüpün kapağı sıkıca kapatılarak 40 °C’lik su banyosunda 60 dakika bekletildi. Su banyosundan alınan tüpler bekletmeden 4000 rpm’de 10 dakika santrifüj edildi ve sulu faz bir pipet yardımıyla atıldı. Tüpün dibindeki yüzey aktif maddece zengin faz metanolde 1M HNO<sub>3</sub> ile üzülerek 2 mL’lik balon jojeye kantitatif olarak aktarıldı ve 1M HNO<sub>3</sub> ile hacim çizgisine kadar seyreltildi. Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği kurşun derişimi aevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Bulunan sonuçlardan % geri kazanma değerleri hesaplandı. Sonuçlar izelge 5.11’de verildi.

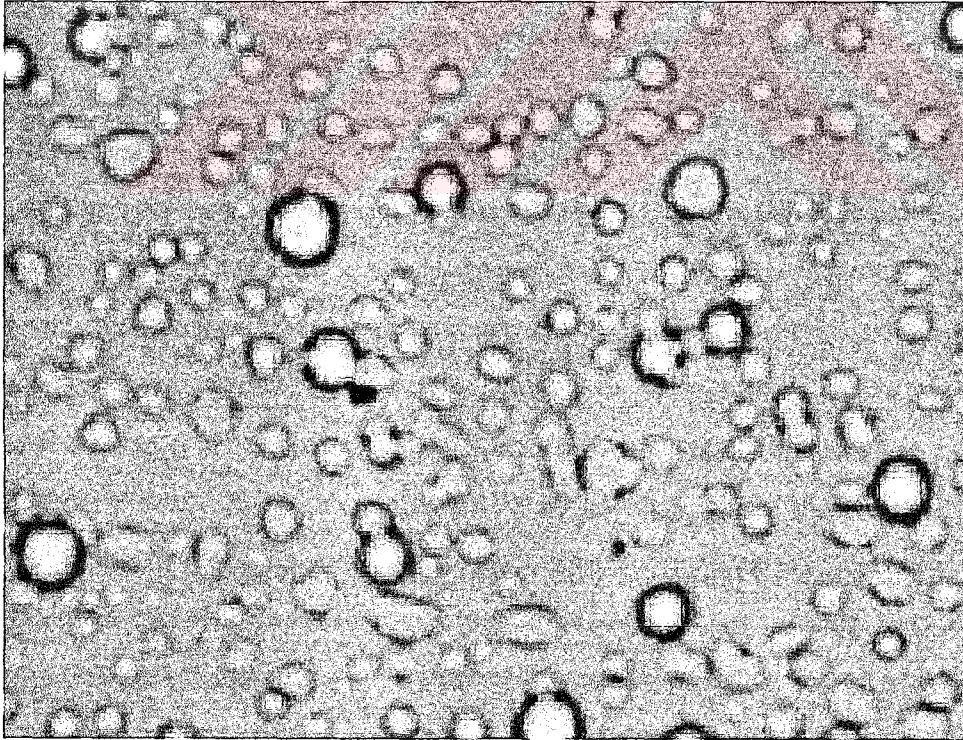


## BÖLÜM V

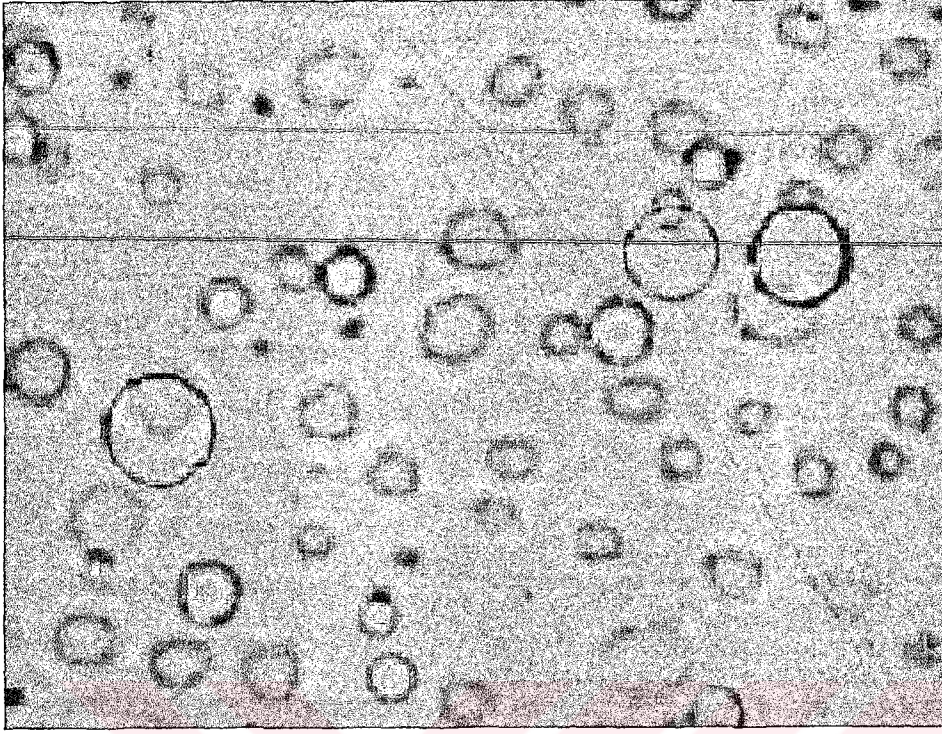
### BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 5.1. Elde Edilen Miseller Fazın Fotoğrafları

Bölüm 4.3'te anlatıldığı şekilde elde edilen miseller; faz ayırımı gerçekleştirildikten sonra sulu kısmı bir mikropipet yardımıyla atılarak miseller kısmı bir mikrospatül yardımıyla cam bir mikroskop lamı üzerine yerleştirildi. Miseller tabakanın yerleştirildiği lamun üzerine hiç hava almayacak şekilde bir lamel ile kapatılarak mikroskopa yerleştirildi. Misellerin 400 kez ve inversiyon yağı yardımıyla 1000 kez büyütülen görüntüleri mikroskop üzerine entegre edilmiş dijital fotoğraf makinesi yardımıyla çekildi. Elde edilen fotoğraflar Fotoğraf 5.1 ve Fotoğraf 5.2'de verildi. Görüldüğü gibi oluşan miseller literatüre uygun olarak gruplar halinde bir arada bulunmaktadır.



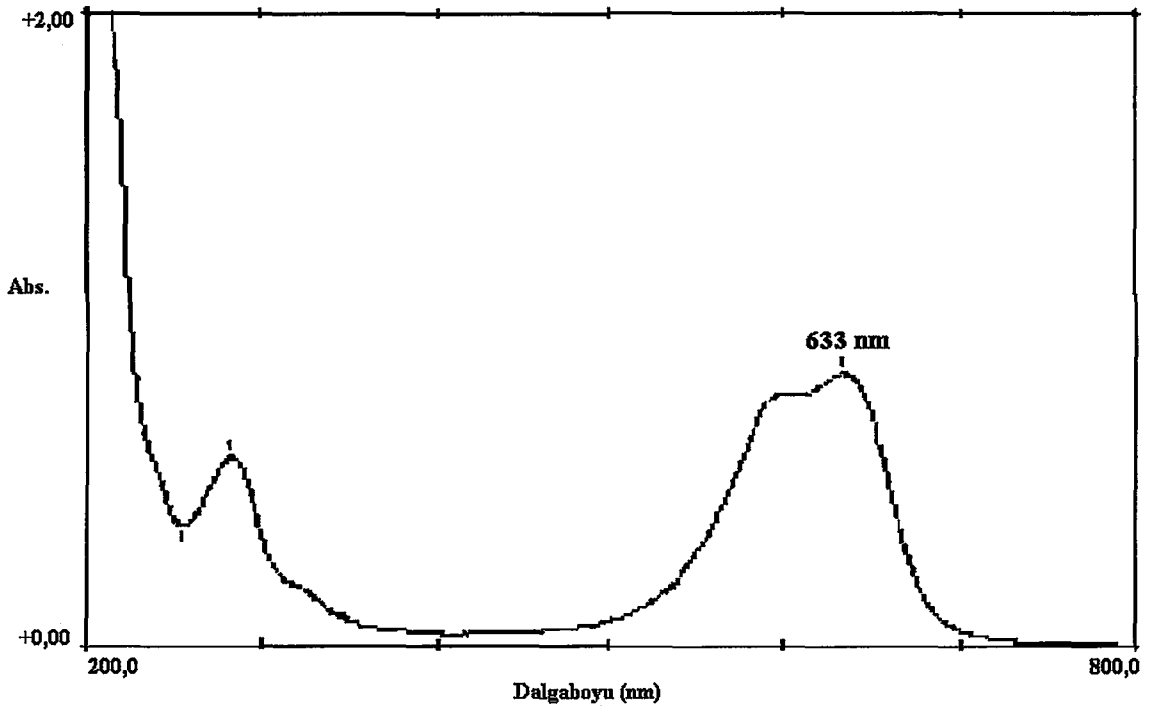
Fotoğraf 5.1. Miseller fazın 400 kez büyütülmüş fotoğrafı



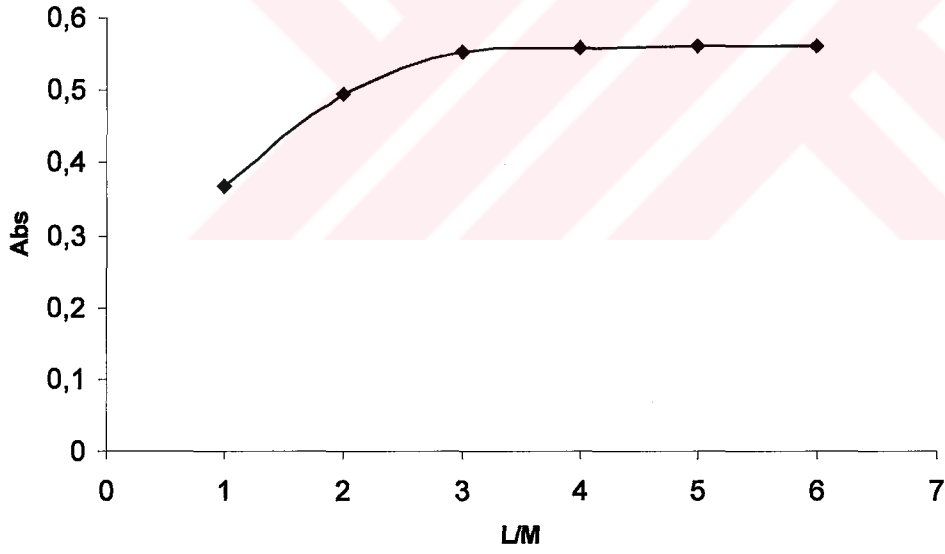
Fotoğraf 5.2. Miseller fazın inversiyon yağı yardımıyla 1000 kez büyütülmüş fotoğrafı

## 5.2. Mol oranı metodu ile Pb (II)-BCB kompleksinin stokiyometrisinin bulunması

Pb (II)-BCB kompleksinin ultraviyole spektrumu ve mol oranının hesaplanması için gerekli grafikler sırasıyla Şekil 5.1 ve 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.1'den de anlaşıldığı gibi kompleks için çalışılacak en uygun dalga boyu 633 nm olarak bulunmuştur. Şekil 5.2'de de görüldüğü gibi kompleksin stokiyometrisi  $ML_2$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.1. Pb (II)-BCB kompleksinin ultraviyole spektrumu



Şekil 5.2. Pb (II)-BCB kompleksinin L/M oranlarına göre değişen absorbanları

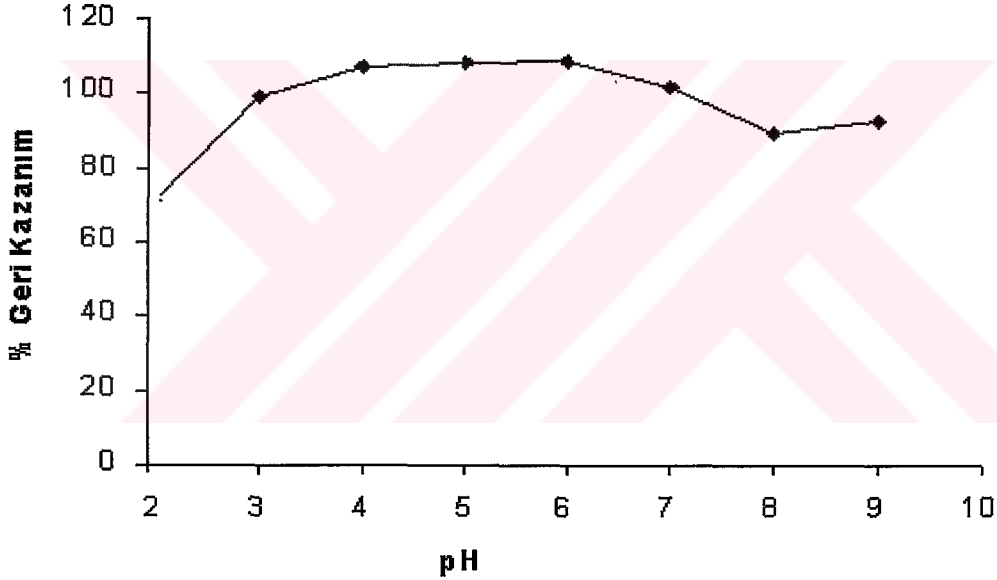


### 5.3. Miseller Sistem Ekstraksiyonu İle Zenginleştirmede, Optimum Şartların Belirlenmesi

Kurşun iyonlarının BCB ligandı ile kompleks oluşturduktan sonra yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte edilmesi ile ilgili optimum şartlar aşağıda verilmiştir.

#### 5.3.1. Kurşun iyonunun geri kazanımına çözelti pH'sının etkisi

Kurşun iyonunun sulu ortamdan miseller faz içerisine geri kazanımına çözeltilerin pH'larının etkileri Şekil 5.3'de verilmiştir. Kantitatif geri kazanım pH 4,5,6 ve 7'de olmuştur. Bu çalışmada en uygun çözelti pH'sının 7 olduğuna karar verildi ve bundan sonraki çalışmalar pH 7'de yapılmıştır.



Şekil 5.3. Kurşun iyonunun geri kazanımına pH'nın etkisi (n=4)

#### 5.3.2. Kurşun iyonunun geri kazanımına denge zamanının etkisi

Denge zamanının geri kazanıma etkisini belirlemek için yapılan çalışmada elde edilen bulgular Çizelge 5.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi 60 dakikada kantitatif geri kazanım elde edilmiş bunun dışındaki değerlerde kantitatif bir geri kazanım olmamıştır. Elde edilen bu sonuçlar 60 dk'dan daha düşük zamanda misel oluşumunun dengeye gelmediğini, 80 dk'dan sonra ise dengenin bozulduğunu göstermektedir.



Çizelge 5.1. Denge zamanının geri kazanıma etkisi (n=4)

Bekleme Süresi (dakika)	% Geri Kazanım (Pb) *
10	89 ± 3
15	85 ± 4
20	85 ± 1
40	90 ± 2
50	100 ± 2
60	102 ± 2
70	99 ± 2
80	87 ± 1
100	86 ± 3

\*X<sub>ort</sub> Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

### 5.3.3. Çözelti sıcaklığının geri kazanıma etkisi

Çözelti sıcaklığının kurşunun geri kazanımına etkisini belirlemek için yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.2’de verilmiştir. Çizelge de görüldüğü gibi 40 °C ve 60 °C sıcaklıklarda geri kazanım kantitatif olmuştur. 20 °C sıcaklıkta misel oluşumu tamamlanmadığından 80 °C’de ise kompleks bozduğundan geri kazanım kantitatif değildir. Bu nedenle kritik miseller sıcaklığının üzerinde olan 40 °C en uygun sıcaklık olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 5.2. Çözelti sıcaklığının geri kazanıma etkisi (n=4)

Sıcaklık ( $^{\circ}$ C)	% Geri Kazanım (Pb) *
20	84 $\pm$ 3
30	87 $\pm$ 2
40	102 $\pm$ 2
50	103 $\pm$ 2
60	103 $\pm$ 3
70	99 $\pm$ 2
80	81 $\pm$ 3

$X_{ort}$  Aritmetik Ortalama  $\pm$  Standart Sapma

#### 5.3.4. Ligand miktarının geri kazanıma etkisi

Kurşun iyonlarının geri kazanımına ligand miktarının etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada elde edilen bulgular Çizelge 5.3'te verilmiştir. Çizelgede verilen değerlerden de anlaşıldığı gibi 100, 250 ve 500  $\mu$ g BCB eklendiğinde kantitatif bir geri kazanım elde edilememiş fakat 1000  $\mu$ g ligand eklendiğinde kantitatif geri kazanım elde edilmiştir.

Çizelge 5.3. Ligand miktarının Pb geri kazanımına etkisi (n=4)

Ligand Miktarı $\mu$ g (%0.1 BCB)	% Geri Kazanım (Pb) *
0	61 $\pm$ 1
100	22 $\pm$ 2
250	33 $\pm$ 2
500	68 $\pm$ 2
1000	99 $\pm$ 3

\*  $X_{ort}$  Aritmetik Ortalama  $\pm$  Standart Sapma

### 5.3.5. Yüzey aktif madde miktarının Pb geri kazanımına etkisi

Yüzey aktif madde Triton X-114 miktarının kurşun iyonlarının geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada elde edilen bulgular Çizelge 5.4'te verilmiştir. Bulgulara göre kantitatif geri kazanım 0,5 mL Triton X-114 elde edilmiştir. Çalışmanın sonraki kısımlarında yüzey aktif madde hacmi 0,5 mL olarak alınmıştır.

Çizelge 5.4. Yüzey aktif madde miktarının geri kazanıma etkisi (n=4)

Eklenen Triton X-114 hacmi (mL) (%1 v/v)	% Geri Kazanım (Pb) *
0	44 ± 2
0,1	90 ± 5
0,15	94 ± 5
0,25	98 ± 1
0,5	100 ± 1
1,0	95 ± 4

\* $X_{ort}$  Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

### 5.3.6. Örnek hacminin sulu çözeltideki kurşun iyonlarının geri kazanımına etkisi

Örnek hacminin % geri kazanım değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi çalışılan bütün örnek hacimleri için geri kazanım kantitatifdir. Daha yüksek örnek hacimlerinin çalışılabileceği cihazlar elimizde olmadığından en yüksek 50 mL örnek hacmi ile çalışılmıştır. Son hacim 2 ml'ye alındığı için en yüksek zenginleştirme faktörü 25 olarak bulunmuştur. Çizelge 5.8'de miseller sistem ekstraksiyonu ile yapılan diğer çalışmalarda elde edilen bazı zenginleştirme faktörleri verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi zenginleştirme faktörü diğer çalışmalara göre daha düşüktür. Ancak örnek hacmi taraması yeterli imkanlar olmadığından dolayı düşük tutulmuştur. Örnek hacminin artırılması ile zenginleştirme faktörü de artabilir.

Çizelge 5.5. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi (n=4)

Örnek Çözelti Hacmi (ml)	% Geri Kazanım (Pb) *
10	102 ± 2
25	97 ± 4
50	99 ± 2

\*  $X_{ort}$  Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

### 5.3.7. Çözücü viskozitesinin geri kazanıma etkisi

Yüzey aktif maddece zengin fazın çözünmesi üzerinde eklenen metanolde 1M HNO<sub>3</sub> çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada elde edilen bulgular Çizelge 5.6'da verilmiştir. Gözlemlendiği gibi 0,25 mL çözücü ilavesinden sonra geri kazanım değerleri kantitatifdir. Ancak çalışmanın devam eden kısımlarında misellerin kolaylıkla çözünmesi için 0,50 mL çözücü hacmi kullanılmıştır.

Çizelge 5.6. Çözücü miktarının kurşun iyonunun geri kazanımına etkisi (n=4)

Çözücü mL (Metanolde 1M HNO <sub>3</sub> )	% Geri Kazanım (Pb) *
0,10	94 ± 3
0,25	100 ± 4
0,50	98 ± 1
0,75	100 ± 2
1,00	98 ± 3
1,50	105 ± 2

\*  $X_{ort}$  Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

### 5.3.8. Yabancı iyonların kurşun iyonunun geri kazanımına etkisi

Özellikle sulu çözeltilerde bulunan ve matriks etki gösterebilen bazı anyon ve katyonların ayrıca çeşitli örneklerde bulunabilen bazı ağır metal katyonlarının geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge

5.7'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi geliştirilen yöntem ile kurşunun geri kazanım değerleri yüksek matrislerde bile oldukça iyidir.

Çizelge 5.7. Matris iyonlarının kurşun iyonlarının geri kazanımına etkisi (n=4)

Matris İyon	Eklenen Madde	İyon Derişimi (ppm)	% Geri Kazanım Pb*
Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	5000	98 ± 3
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	1000	100 ± 1
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	99 ± 2
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	97 ± 1
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1000	97 ± 2
Cu <sup>2+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	95 ± 2
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	95 ± 2
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	94 ± 1
Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50	101 ± 2
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	96 ± 1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	98 ± 3
Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	2000	98 ± 3

\* X<sub>ort</sub> Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma

### 5.3.9. Gözlenebilme sınırının belirlenmesi

Kurşun iyonunun miseller sistem ekstraksiyonu ile gözlenebilme sınırı 7,5 µg/L olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değer geliştirilen yöntemle çok düşük derişimlerdeki kurşun tayininin bile mümkün olabileceğini göstermektedir. Çizelge 5.8'de miseller sistem ekstraksiyonuyla bazı araştırmalarda elde edilen gözlenebilme sınırı değerleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı değerleri diğer çalışmalardan daha yüksektir. Ancak örnek hacminin artırılmasıyla gözlenebilme sınırı düşebilecektir.

Çizelge 5.8. Miseller sistem ekstraksiyonu ile Pb tayininde kullanılan bazı spektroskopik yöntemler, zenginleştirme faktörleri ve saptanan gözlenebilirlik sınırı değerleri

Zenginleştirme Faktörü	Gözlenebilirlik Sınırı ( $\mu\text{g/L}$ )	Atomik Spektroskopi	Kaynak
72	0,4	Alevli AAS	[41]
300	0,077	ICP-OES	[42]
55	1,1	Alevli AAS	[43]
67	0,53	Alevli AAS	[24]
34	0,08	ET-AAS	[44]
43	2,86	Alevli AAS	[13]
50	0,08	GF-AAS	[45]

### 5.3.10. Maden suyu örneklerine analit ilavesi ile geri kazanımın saptanması

Doğal maden suyu örneklerine 0, 10, 15 ve 20  $\mu\text{g Pb}^{2+}$  eklendikten sonra geliştirilen yöntemle tekrar metal düzeyleri tayin edilmiş ve bulgular Çizelge 5.9'da verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi kurşun tüm derişimlerde kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Bu bulgular geliştirilen yöntemin doğal su ve maden suyu örneklerinin analizi için kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.9. Maden suyu örneklerinin kurşun derişimleri (n=4)

Eklenen Pb(II) $\mu\text{g}$	Tayin Edilen Pb(II)* $\mu\text{g}$	% Geri Kazanım Pb(II) *
0	GSA	-
10	$9,3 \pm 0,3$	$93 \pm 3$
15	$13,5 \pm 0,3$	$90 \pm 2$
20	$20,6 \pm 0,4$	$103 \pm 2$

\*  $X_{\text{ort}}$  Aritmetik Ortalama  $\pm$  Standart Sapma, GSA: Gözlenebilirlik sınırı altında

### 5.3.11. Sediment örneklerine analit ilavesiyle geri kazanımın saptanması

Sediment örneklerine sırasıyla 0, 25 ve 50 µg Pb<sup>2+</sup> eklendikten sonra geliştirilen yöntemle tekrar metal düzeyleri tayin edilmiş ve bulgular Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Sediment örneklerinin kurşun derişimleri (n=4)

Eklenen Pb(II) µg	Bulunan Pb(II)* µg	% Geri Kazanım Pb (II) *
0	GSA	-
25,0	23,6 ± 1,2	94 ± 5
50,0	51,4 ± 2,1	102 ± 4

\* X<sub>ort</sub> Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma, GSA: Gözlenebilme sınırı altında

### 5.3.12. Doğal kaynak suyu ve kampüs şebeke suyu örneklerine analit ilavesiyle geri kazanımın saptanması

Doğal kaynak suyu ve şebeke suyu örneklerine sırasıyla 10, 15 ve 20 µg Pb eklendikten sonra kurşun bileşimleri geliştirilen miseller ekstraksiyonu yöntemiyle tayin edilmiş ve bulgular Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Doğal kaynak suyu ve şebeke suyu örneklerinin kurşun derişimleri (n=4)

Örnek	Eklenen Pb(II) µg	Bulunan Pb(II)* µg	% Geri Kazanım Pb(II) *
I	0	GSA	-
I	10,0	10,3 ± 0,3	103 ± 3
I	15,0	14,6 ± 0,6	97 ± 4
I	20,0	19,7 ± 0,6	99 ± 3
II	0	GSA	-
II	10,0	10,0 ± 0,3	100 ± 3
II	15,0	16,1 ± 0,6	107 ± 4
II	20,0	20,8 ± 0,7	104 ± 4
III	0	GSA	-
III	10,0	10,7 ± 0,2	107 ± 2
III	20,0	21,3 ± 0,6	107 ± 3

\* X<sub>ort</sub> Aritmetik Ortalama ± Standart Sapma, GSA: Gözlenebilme Sınırı Altında

## BÖLÜM VI

### SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Miseller sistem ekstraksiyonu yöntemi sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmesi için yapılan bu çalışmada geliştirilen yöntem için elde edilen optimum şartlar ve gerçek örneklere yapılan uygulama sonuçlarının değerlendirilmesi aşağıda verilmiştir.

Öncelikle BCB ligandının % 0,01'lik çözeltisi hazırlanarak 50 mg/L'lik kurşun çözeltisi ile pH 7'ye tamponlanmış ortamda oluşan Pb (II)-BCB kompleksinin ultraviyole spektroskopisi ile absorbans yaptığı dalga boyu 633 nm olarak belirlenmiş ayrıca mol oranı yöntemi ile kompleks stokiyometrisinin  $ML_2$  olduğu saptanmıştır.

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi kurşunun geri kazanımına pH'nın etkisi incelendiğinde; pH 3 ile pH 7 arası geri kazanma değerleri kantitatif olarak bulunmuştur. pH 2'de ve pH 7'den yüksek olduğunda geri kazanma değerleri düşmektedir. Ortamın nötr olmasından dolayı pH 7 çalışılma pH'sı olarak seçilmesine rağmen pH 3-7 arasında çalışmaların kantitatif olduğundan bu pH'lar arasında da çalışmak mümkündür.

Denge zamanının kurşunun geri kazanımına etkisi 10, 15, 20, 40, 50, 60, 70, 80 ve 100 dakika bekleme süreleri için sırasıyla % 89, 85, 85, 90, 100, 102, 99, 87, 86 olarak saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar 60 dk'dan daha düşük zamanlarda misel oluşumunun dengeye gelmemesinden, daha uzun sürelerde ise dengenin bozulmasından dolayı geri kazanma değerlerinin düştüğünü göstermektedir. Bu nedenle çalışma zamanı 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Çözelti sıcaklığının geri kazanımına etkisi 20, 30, 40, 50, 60, 70 ve 80 °C sıcaklıklarda sırasıyla % 84, 87, 102, 103, 103, 99 ve 81 olarak saptanmıştır. Kritik miseller sıcaklığının hemen üzerindeki 40 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. 80 °C'de ise yüksek sıcaklık nedeniyle kompleks bozulmaktadır.



Ligand miktarının geri kazanıma etkisi 100, 250, 500 ve 1000 µg BCB için sırasıyla % 22, 33, 68 ve 99 olarak bulunmuştur. 1000 µg ligand eklendiğinde kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Çalışmalarda 1000 µg ligand kullanılmıştır.

Yüzey aktif madde Triton X-114 hacminin kurşunun geri kazanımına incelendiğinde 0,5 ml yüzey aktif madde misel oluşumu için yeterli olmuştur (Çizelge 5.5).

10, 25 ve 50 ml'lik örnek hacimleri için geri kazanım % 102, 97 ve 99 olmuştur. Daha yüksek örnek hacimleri ise yeterli teknik malzeme elimizde olmadığından gerçekleştirilememiştir. Son hacim 2 ml'ye alındığı için zenginleştirme faktörü 25 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen yöntemin gözlenebilirlik sınırı 21 paralel kör numunenin alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmesi ile elde edilen sonuçların standart sapmasının üç katının ortalamaya eklenmesi sonucu 7,5 µg/L olarak tespit edilmiştir. Elde edilen gözlenebilirlik sınırı değerleri daha yüksek örnek hacmi ile çalışıldığı zaman düşebilecektir. Ancak teknik imkanlardan dolayı en fazla 50 ml örnek hacmi ile çalışılabilmiştir. Çizelge 5.8'de de görüldüğü gibi yöntemin gözlenebilirlik sınırı diğer çalışmalardan daha yüksektir.

Miseller fazın çözündüğü 1 M metanolik nitrik asit çözeltisinin 0,1, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50 ml'lik hacimleri için geri kazanım sırasıyla % 94, 100, 98, 90, 98 ve 105 olarak bulunmuştur. Çalışmada miseller fazın çözünmesi için 0,5 ml 1 M metanolik nitrik asit kullanılmıştır.

Doğal örneklerde bulunabilecek bazı anyon ve kationlar ile bazı ağır metal kationlarının kurşunun geri kazanımına etkisi ile ilgili olarak elde edilen bulgular çizelge 5.8'de verilmiştir. Çizelge de görüldüğü gibi geliştirilen yöntemin yüksek düzeydeki matriks etkisinden etkilenmediği ve doğal örneklerin kurşun tayinine uygulanabileceği görülmektedir.

Geliştirilen yöntem yukarıdaki parametreler yönünden optimize edildikten sonra doğal maden suyu, doğal kaynak suyu, Niğde Üniversitesi Kampüs şebeke suyu, ve Bor Dericilik Fabrikalarının sıvı atıklarının bırakıldığı akarsuyun sediment çamuru örneklerine uygulanmıştır.

Geliştirilen yöntem hızlı ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Yöntemin tekrarlanabilirliği oldukça iyidir. Bu sebeplerden dolayı su ve sediment örneklerinin içerdiği kurşun miktarının tayininde rahatlıkla kullanılabilceği düşünülmektedir. Yüksek matriks etkisinde bile oldukça iyi bir ayırma yapması avantajdır ve bu yüzden uygulama alanı oldukça genişletilebilir. Zenginleştirme faktörünün katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemlerdeki kadar yüksek olmaması dezavantaj gibi görülmekle birlikte literatürde aynı sistemle elde edilen zenginleştirme faktörleri de Çizelge 5.8’de görüldüğü gibi diğer yöntemlerden daha düşüktür.



## KAYNAKLAR

- [1] Barrera, P.B., Alfonso, N.M., Barrera, A.B., Separation of Gallium and Indium from Ores Matrix by Sorption on Amberlite XAD-2 Coated with PAN, Fresenius, *J. Anal. Chem.* 396 (2001) 191-194.
- [2] Narin, I., Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., Determination of Trace Metal Ions by AAS in Natural Water Samples after Preconcentration of Pyrocatechol Violet Complex on Activated Carbon Column, *Talanta*, 52 (2000) 1041-1046.
- [3] Chen J., Teo K.C., Determination of Cobalt and Nickel in Water Samples by Flame Atomic Absorption spectrometry after Cloud Point Extraction, *Analytica Chimica Acta*, 434 (2001) 325-330.
- [4] Stalikas C.D., Micelle Mediated Extraction as a Tool for Separation and Preconcentration in Metal Analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (2002) 343-355.
- [5] Mayer M.G., Wilson D.N., Health and Safety-The Downward Trend in Lead Levels, *Journal of Power Sources*, 73 (1998) 17-22.
- [6] Yıldız A., Genç Ö., 1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 181-191.
- [7] Beaty, R.D., Kerber, J.D., 1993, Concepts Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry, Perkin-Elmer Corporation Norwalk, CT, U.S.A, Second Edition.
- [8] Loon, J.C.V., Selected Methods of Trace Metal Analysis, Toronto, U.S.A, 1985, 19-32.
- [9] Kahvecioğlu, Ö., 1993, [www.metalurji.org.tr /source/dergi 137/ d137-4651](http://www.metalurji.org.tr/source/dergi/137/d137-4651).
- [10] Reeve R.N., Introduction to Environmental Analysis, Published by John-Wiley & Sons Limited, Baffins Lone, Chichester West Sussex, P 019 1 U.D, England, 2002, Chapter 1.
- [11] Narin, İ., 2002, Bazı Eser Metal İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyonları, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- [12] Soylak M., Narin İ., Doğan M., Trace Enrichment and Atomic Absorption Spectrometric Determination of Lead, Copper, Cadmium and Nickel in Drinking Water Samples by Use of an Activated Carbon Column, *Analytical Letters*, 30 (1997) 2801-2810.
- [13] Manzoori J.L., Cloud Point Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cd and Pb in Human Hair, *Analytica Chimica Acta*, 470 (2002) 215-217.

- [14] Mishra K. P., Singh V. K., Rani R., Yadav V. R., Chandran V., Srivastava S. P., Seth P. K., Effect of Lead Exposure on the Immune Response of Some Occupationally Exposed Individuals, *Toxicology*, 188 (2003) 251-259.
- [15] Mizuike A., Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, published by Springer-Verlag Corporation, New York, U.S.A, 1983, 1-90.
- [16] Minczewski J., Chwatowska J., Dybczynski R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, published by Allis-Harwood Limited, New York, U.S.A, 1982, 37-97-283-284.
- [17] Doğan M., Soylak M., Su Kimyası, Erciyes Üniversitesi Yayınları, 2000, 80-151.
- [18] Medel A.S., Campa R.F., Gonzalez E.B., Sanchez M.L.F., Organised Surfactant Assemblies in Analytical Atomic Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 54 (1998) 251-287.
- [19] Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H., Phase separation in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants for protein separation, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 14 (1995) 213-217.
- [20] Tani H., Kamidate T., Watanabe H., Micelle Mediated Extraction, *Journal of Chromatography A*, 780 (1997) 229-241.
- [21] Silva M. A. M., Frescura V. L. A., Curtius A. J., Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (2000) 801-811.
- [22] Nascentes C.C., Arruda M.A.Z., Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration, *Talanta* 61 (2003) 759-769.
- [23] Silva M.F., Fernandez L., Olsina R.A., Stacchiola D., Cloud Point Extraction Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Erbium (III)-2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminaphenol, *Analytica Chimica Acta*, 342 (1996) 229-238.
- [24] Luconi M.O., Silva M.F., Olsina R.A., Fernandez L.P., Cloud Point Extraction of Lead in Saliva via use of Nonionic PONPE 7.5 Without Added Chelating Agent, *Talanta* 51 (1999) 123-129.
- [25] Paleologos E.K., Giokas D.L., Karayannis M.I., Micelle Mediated Methodology for the Determination of Free and Bound Iron in Wines by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 458 (2001) 241-248.
- [26] Giokas D.L., Paleologos E.K., Veltsistas P.G., Karayannis M.I., Micelle Mediated Extraction of Magnesium from Water Samples with Trizma Chloranilate and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 56 (2001) 415-424.

- [27] Chen J., Teo C., Determination of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Water Samples by Flame atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction, *Analytica Chimica Acta*, 450 (2001) 215-222.
- [28] Wuilloud J.C.A., Silva M.F., Olsina R.A., Martinez L.D., Sensitive Determination of Mercury in Tap Water by Cloud Point Extraction Preconcentration and Flow Injection Cloud Vapor Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2001) 365-374.
- [29] Manzoori J.L., Tabrizi A.B., The Application of Cloud Point Preconcentration for The Determination of Cu in Real Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Microchemical Journal*, 72 (2001) 1-7.
- [30] Giokas D.L., Eksperiondova L.P., Blank A.B., Karayonnis M.I., Comparison and Evaluation of Cloud Point Extraction and Low Temperature Directed Crystallization as Preconcentration Tools for the Determination of Trace Elements in Environmental Samples, *Analytica Chimica Acta*, 22 4347 (2003) 1-9.
- [31] Manzoori J.L., Nezhad G.K., Selective Cloud Point Extraction and Preconcentration of Trace Absorption Spectrometric Determination, *Analytica Chimica Acta*, 484 (2003) 155-161.
- [32] Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., The Cloud Point Extraction of Copper (II) with Monocarboxylic Acid into Non-Ionic Surfactant Phase, *Talanta*, 59 (2003) 764-767.
- [33] Shemirani F., Baghdadi, M., Ramezani M., Preconcentration and Determination of Ultra Trace Amounts of Arsenic (III) Arsenic (V) in Tap Water and Total Arsenic in Biological Samples by Cloud Point Extraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta* 17 (2004) 170-176.
- [34] Safavi A., Abdullahi H., Nezhad M.R., Kamali R., Cloud Point Extraction Preconcentration and Simultaneous Spectrometric Determination of Nickel and Cobalt in Water Samples, *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (2004) 2897-2901.
- [35] Doroschuk V.O., Lelyushak S.O., Ishachenko, V.B., Kulichenko S.A., 2004, Flame Atomic Absorption Determination of Manganese (II) in Natural Water After Cloud Point Extraction, *Talanta*, 5 (2004) 110-114.
- [36] Ohashi A., Ito H., Kanai C., Imura H., Ohashi K., Cloud Point Extraction of Iron (III) and Vanadium (V) Using 8-Quinolinol Derivates and Triton X-100 and Determination of  $10^{-7}$  mol.dm<sup>-3</sup> level Iron (III) in Riverine Water Reference by a Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 5 (2004) 1-6.
- [37] Manzoori J.L., Nezhad G.K., Development of a Cloud Point Extraction and Preconcentration Method for Cd and Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Analytica Chimica Acta*, 521 (2004) 173-177.
- [38] Reguillon A., Draye M., Lebusit G., Sylvie T., Foos J., Cote G., Guy A., Cloud Point Extraction an Alternative Method to Traditional Liquid-Liquid Extraction for Lanthanides (III) Separation, *Talanta*, 63 (2004) 803-807.

[39] Bezerra M. A., Conceicao A.L., Ferreira S.L., Doehlert matrix for optimisation of procedure for determination of nickel in saline oil-refinery effluents by use of flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud-point extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 798-803.

[40] Büyükbayram A. E., Volkan M., Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 55 (2000) 1073-1080.

[41] Shemirani F., Abkenar S.D., Khatouni A., Determination of trace amounts of lead and copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25 (2004) 1133.

[42] Luconi M.O., Sombra L.L., Silva M.F., Martinez L.D., Olsina R.A., Fernandez L.P., Determination of lead by flow injection-inductively coupled plasma-optical emission spectrometry after cloud point enrichment without chelating agents, *Chemia Analityczna*, 48 (2003) 749.

[43] Chen J., Teo K.C., Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction *Anal. Chim. Acta*, 450 (2001) 215.

[44] Borges D.L.G., Silva M.A.M., Frescura V.L.A., Welz B., Curtius A.J., Cloud-point extraction for the determination of Cd, Pb and Pd in blood by electrothermal atomic absorption spectrometry, using Ir or Ru as permanent modifiers, *Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 501.

[45] Chen J., Xiao S., Wu X., Fang K., Liu W., Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Talanta* (2005) Article in Press.