

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
Analitik Kimya Anabilim Dalı**

**GIDA, SU VE FARMASÖTİK ÖRNEKLERDEKİ BAZI ESER
METAL İYONLARININ ZENGİNLİKLERİ VE TAYINI**

**Hazırlayan
Seçil ÇANDIR**

**Danışman
Prof. Dr. İbrahim NARİN**

Doktora Tezi

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından TSD-09-
991 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Aralık 2014
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİK UYGUNLUK SAYFASI

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Seçil ÇANDIR

İmza:

YÖNERGEYE UYGUNLUK

Öğda, su ve farmasötik örneklerdeki bazı eser metal iyonların zenginleştirilmesi ve tayini adlı Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Seçil ÇANDIR

Danışman

Prof. Dr. İbrahim NARİN

Analitik Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İbrahim NARİN

Prof. Dr. İbrahim NARİİN Danışmanlığında **Seçil ÇANDIR** tarafından hazırlanan: **ÓĞda, su ve farmasötik örneklerdeki bazı eser metal iyonların zenginleştirilmesi ve tayini**ö adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

ö . / ö . / 2014

JÜRİ

BAŞKAN

Başkan : Prof.Dr. Özlem SÖKÜT

Üye : Prof.Dr. İbrahim NARİİN (Danışman)

Üye : Prof.Dr. İlenol KARTAL

Üye : Prof.Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Doç.Dr. Behzat ÇİMEN

ONAY

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

...../...../ö

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Saim ÖZDAMAR

TELEKKÜR

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

Doktora öğrenimim esnasında bana manevi yardımlarını esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a teşekkür ederim. Tez komite üyesi Doç. Dr. Behzat Çimen'e savunmalarında yorumları ve destekleriyle yardımcı olmasından dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (TSD-09-991) nolu proje ile AAS aletinin alınmasından dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Mediha (Serpil) ve babam Turhan Çandır'a teşekkür ederim. Tez çalışmalarım esnasında maddi ve manevi olarak yanımda olan abim Kazım Akker Çandır'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın son safhalarında izin kullanmama müsaade eden ve destekleyen İstikbal Mobilya A.Ş. Genel Müdürü Mesut Yıkıt, Teknik Genel Müdür yardımcısı Erkan Ekinci'ye teşekkür ederim.

Annem Mediha (Serpil) Çandır'ın anısına... .

GIDA, SU VE FARMASÖTİK ÖRNEKLERDEKİ BAZI ESER METAL İYONLARININ ZENGİNLİĞİNİN TAYINI VE TAYIN

Seçil ÇANDIR

Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Analitik Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi, Aralık 2014

Danışman Prof. Dr. İbrahim NARİN

ÖZET

Yüksek matriks içerisindeki düşük konsantrasyondaki ağır metallerin atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininde iki temel problem vardır. Bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla ayırma-önderileştirme yöntemlerine başvurulur. Ayırma-önderileştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve miseller sistem ekstraksiyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır. 1976'da Watanabe ve çalışma arkadaşları sıvı ekstraksiyonu yerine bulutlanma noktası ekstraksiyonu teknolojisini geliştirmişlerdir. Son yıllarda bulutlanma noktası ekstraksiyonu kullanarak eser element önderileştirme çalışmaları artmaktadır.

Bu çalışmada, kurşun (II), bizmut (III), paladyum (II), mangan (II) ve krom (III) gibi iyonlar için miseller sistem ekstraksiyonu yöntemiyle önderileştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat, non-iyonik yüzey aktif madde olarak Tergitol TMN6 ve Tween 80 misel ortamları oluşturmak için kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için, çözelti pH'si, reaksiyonun sıcaklığı, NaCl miktarı, yüzey aktif madde miktarı ve örnek hacim miktarı gibi parametrelerin yönteme etkisi araştırılmıştır. Yüzey aktif maddece zengin kışmın viskozitesini azaltmak amacıyla bu faz 0,4 mL metanolde 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile çözülmüştü ve 2 mL'ye 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile tamamlanmıştır. Geliştirilen yöntem bazı maden suyu, içme suları, atık su, gıda maddeleri ve farmasötik örneklerdeki Cr (III), Pb (II), Bi (III), Mn (II) ve Pd (III) düzeylerinin tayinleri için kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu; eser metaller; atomik absorpsiyon spektroskopisi.

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF SOME TRACE METAL IONS IN FOOD, WATER AND PHARMACEUTICAL SAMPLES

Secil CANDIR

Erciyes University, Institute of Health Sciences

Department of Analytical Chemistry

Doctorate Thesis, December 2014

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim NARİN

ABSTRACT

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

In this study, a micellar system extraction for preconcentration of lead (II), bismuth (III), palladium (II), manganese (II) and chromium (III) ions has been investigated prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. Sodium dodecyl sulphate was used as anionic surfactant, Tergitol TMN6 and Tween 80 were used as nonionic surfactant, for making micellar media. For optimization of the method, the effects of some analytical parameters like pH, reaction temperature, concentration of NaCl, concentration of surfactant, sample volume have been investigated. To decrease viscosity of surfactant-rich phase, 0,4 mL 1 mol L⁻¹ HNO₃ in methanol was added and to completed to 2mL with 1 mol L⁻¹ HNO₃. The optimized method was applied to determination of Cr (III), Pb (II), Bi (III) , Mn (II) ve Pd (II) in mineral water, drinking water, tap water, some food and pharmaceutical samples.

Keywords: Extraction, Micellar, Trace metals, Atomic absorption spectrometry.

İÇİNDEKİLER

İÇ KAPAK	i
BİLGİSEL ETKİ UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
ONAY	iv
TELEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xix
KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	4
2.1. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNELELTİRME YÖNTEMLERİ.....	5
2.1.1. Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi.....	5
2.1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	5
2.1.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi	6
2.1.4. Uçuculaştırma Yöntemi	6
2.1.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	7
2.2. YÜZEY AKTİF MADDELERİN ÖZELLİKLERİ.....	11
2.3. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNELELTİRİLMESİNDE BİREYİN UYGULAMASI.....	18
2.4. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLER	19

2.4.1. Ortamın pH Değeri	20
2.4.2. Kompleksleştirici Türü	20
2.4.3. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu	20
2.4.4. Bekleme Süresi ve Sıcaklık	20
2.4.5. İyonik Güç	21
2.4.6. Misel Oluşumu ve Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)	17
2.4.7. Fazların Birbirinden Ayrılması	24
2.4.8. Yüzey Aktif Maddece Zengin Fazın Analize Hazırlanması	25
2.4.9. Tayin Basamakları	25
2.4.10. BNE Metodunun Uygulama Alanları	25
2.5. BNE YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI	26
2.6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	29
2.6.1. Tarihçe	29
2.6.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları	29
2.6.3. AAS Cihazının Temel Kısımları	29
2.6.3.1. Işık Kaynakları	31
2.6.3.2. Oyuk Katot Lambaları	31
2.6.3.3. Elektrotsuz Boşalın Lambaları	33
2.6.3.4. Yüksek İyonlaşma Lambaları	34
2.6.3.5. Sürekli Işık Kaynakları	34
2.6.4. Atomlaştırıcılar	34
2.6.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar	35
2.6.4.2. Alevli Atomlaştırıcı Ünitesinin Kısımları	37
Nebulizer (Sisileştirici)	37
Alev Balıkcısı	37
Monokromatörler (Dalgaboyu seçicileri)	38

2.7.1.1. Çift Hat Yöntemi.....	42
Dedektörler	38
2.7. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİNDE GİRİMLER.....	39
2.7.1. Spektral Girişimler	39
2.7.1.2. Smith-Hieftje Yöntemi	42
2.7.1.3. Sürekli Işın Kaynaklı Zemin Düzeltme Yöntemi	42
2.7.1.4. Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemi	44
2.7.2. Kimyasal Girişimler	44
2.8. ATOMİK SPEKTRUM VE HAT GENİŞLEMESİ.....	45
2.8.1. Doğal Hat genişlemesi.....	45
2.8.2. Doppler Genişlemesi	46
2.8.3. Basınç Genişlemesi	46
2.8.4. Kısır Yapı Genişlemesi.....	46
2.9. SPEKTRAL OLMAYAN GİRİMLER.....	47
2.10. ESER ELEMENT ANALİZLERİ VE TEMEL KAVRAMLAR	47
2.10.1. Eser Elementlerin Ayrılması ve Önderleştirme Yöntemleri.....	47
2.10.2. Doğruluk ve Kesinlik.....	49
2.10.3. Duyarlılık, Hassaslık.....	49
2.10.4. Gözlenebilme Sınırı (LOD).....	50
2.10.5. Tayin Sınırı (LOQ)	50
2.10.6. Doğrusal veya Dinamik Aralık:	39
3. GEREÇ VE YÖNTEM	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
3.1. GEREÇ.....	51
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	51
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	52
3.2. YÖNTEM.....	54

3.2.1. Cam ve Plastik Malzemelerin Temizlenmesi.....	54
3.2.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	54
3.3. MİKSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE SDS KULLANILARAK BİZMUT VE KURŞUN İYONLARININ ÖNDERLİTİRİLMESİ ..	56
3.3.1. Bizmut ve Kurşun iyonlarının Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Alınmasına pH'nın Etkisi	57
3.3.2. Sıcaklığın Etkisi	57
3.3.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Ekstraksiyona Etkisi	58
3.3.4. Tuz Miktarının Misel Oluşumuna Etkisi	58
3.3.5. Ekstraksiyon Sonrası Hacim Tamamlamalarında 1 Mol L ⁻¹ HNO ₃ Yerine H ₂ O Kullanılmasının Geri Kazanma Değerine Etkisi	59
3.3.6. Ekstraksiyonda Son Hacmin Geri Kazanma Değerine Etkisi	59
3.3.7. Örnek Hacminin Etkisi	60
3.3.8. Mikropipetle Miselin Çözelti içerisinde Alınması Çalışması....	61
3.3.9. Kalibrasyon Doğrularının Üretilmesi.....	61
3.3.10. Yabancı iyonların Etkisi	61
3.3.11. Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi	62
3.3.12. Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Analizi	62
3.3.13. Gerçek Örneklerinin Analizi	63
3.4. MİKSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE SDS KULLANILARAK PALADYUM İYONUNUN ÖNDERLİTİRİLMESİ.....	64
3.4.1. Paladyumun Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına Ortam pH'sının Etkisi	65
3.4.2. Sıcaklığın Etkisi	65
3.4.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Paladyumun Ekstraksiyonuna Etkisi.....	66

3.4.4. Paladyumun Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Önderİltirme sine NaCl'ün Etkisi	67
3.4.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin % Geri Kazanmaya Etkisi	67
3.4.6. Örnek Hacminin Paladyumun Ekstraksiyona Etkisi	68
3.4.7. Kalibrasyon Doğrularının Türetilmesi.....	69
3.4.8. Yabancıyonların Etkisi	69
3.4.9. Paladyumun Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi.....	70
3.4.10. Geliştirilen Pd-SDS Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Gerçek Örneklerdeki Paladyum Derişiminin Tayini.....	70
3.5. MİKSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE TERGİTOL TMN 6 KULLANARAK BİZMUT, KURŞUN VE MANGAN İYONLARININ ÖNDERİLTİLMESİ.....	71
3.5.1. Bizmut, Kurşun ve Mangana Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Alınmasına pH'nin Etkisi.....	72
3.5.2. Bizmut, Kurşun ve Mangana Ekstraksiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	72
3.5.3. Bizmut, Kurşun ve Mangana Ekstraksiyonuna Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi.....	73
3.5.4. Bizmut, Kurşun ve Mangana Ekstraksiyonuna NaCl Miktarının Etkisi.....	73
3.5.5. Bizmut, Kurşun ve Mangana Ekstraksiyonuna Ekstraksiyon Son Hacminin Etkisi	74
3.5.6. Bizmut, Kurşun ve Mangana Ekstraksiyonuna Çözelti Örnek Hacminin Etkisi	75
3.5.7. Bizmut, Kurşun ve Mangana İyonları için Kalibrasyon Doğrularının Türetilmesi.....	76
3.5.8. Bizmut, Kurşun ve Mangana İyonlarının Ekstraksiyonuna Yabancı İyonların Etkisi.....	77

3.5.9. Bizmut, Kurlun ve Mangan kyonlarının Gözlenebilme ve Tayin Sınırlarının Belirlenmesi	77
3.5.10. Bazı Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Bizmut, Kurlun ve Mangan Derişimlerinin Tayini	78
3.5.11. Bazı Su Numunelerine Ve Gıda Örneklerindeki Bizmut, Kurlun ve Mangan Derişimlerinin Tayini Ve Analit Metodu	80
3.6. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE KROM TÜRLEMESİ	80
3.6.1. Krom (III)'ün Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi	80
3.6.2. Sıcaklığın Etkisi	80
3.6.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Türlemeye Etkisi	81
3.6.4. Tuz Miktarının Krom Türlemesine Etkisi	81
3.6.5. Ekstraksiyona Çözelti Son Hacminin Etkisi	82
3.6.6. Örnek Hacminin Etkisi	82
3.6.7. Kalibrasyon Doğrusunun Türtilmesi	83
3.6.8. Yabancı kyonların Ekstraksiyona Etkisi	83
3.6.9. Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesi	84
3.6.10. Gözlenebilme Sınırlarının ve Tayin Sınırlarının Belirlenmesi	84
3.6.11. Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Analizi	86
3.6.12. Deneyin Su Numunelerine Uygulanması	87
4. BULGULAR	88
4.1. YÜZEY AKTİF MADDE OLARAK SDS'İN KULLANILDIĞI MİKSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE BİZMUT VE KURLUNUN TAYİNİ	88
4.1.1. Bizmut ve Kurlunun Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi	88

4.1.2. Sıcaklığın Etkisi	89
4.1.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi.....	90
4.1.4. Sodyum Klorür Miktarının Ekstraksiyona Etkisi.....	91
4.1.5. Ekstraksiyon Sonrası Hacim Tamamlamalarında Çözücünün Etkisi.....	93
4.1.6. Ekstraksiyonda Son Hacmin % Geri Kazanmaya Etkisi	93
4.1.7. Örnek Hacminin Etkisi	94
4.1.8. Mikropipetle Miselin Çözelti İçerisinden Alınması Çalışması....	94
4.1.9. Kalibrasyon Doğrularının Türetilmesi.....	95
4.1.10. Yabancı İyonların Etkisi	96
4.1.11. Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi	97
4.1.12. Sertifikalé Standart Referans Maddelerin Analizi	97
4.1.13. Deneyin Su Numunelerine Ve Gıda Örneklerine Uygulanması.	98
4.2. SDS-PALADYUM İÇİN MİKSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU....	100
4.2.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nın Etkisi.....	100
4.2.2. Sıcaklığın Ekstraksiyona Etkisi.....	101
4.2.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi.....	102
4.2.4. Sodyum Klorür Miktarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuna Etkisi.....	103
4.2.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin Geri Kazanmaya Etkisi	104
4.2.6. Örnek Hacminin Ekstraksiyona Etkisi.....	105
4.2.7. Kalibrasyon Doğrusunun Türetilmesi	105
4.2.8. Yabancı İyonların Etkisi	106
4.2.9. Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi	107
4.2.10. Deneyin Su Numunelerine ve Gıda Örneklerine Uygulanması	107

4.3. TERGİTOL TMN 6 BİZMUT, KURLUN VE MANGAN İÇİN MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU	109
4.3.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi	109
4.3.2. Sıcaklığın Ekstraksiyona Etkisi	110
4.3.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Ekstraksiyona Etkisi	110
4.3.4. Sodyum Klorür Miktarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuna Etkisi.....	111
4.3.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin Ekstraksiyona Etkisi	113
4.3.6. Örnek Hacminin Etkisi	113
4.3.7. Kalibrasyon Doğrusunun Üretilmesi	114
4.3.8. Yabancıyonların Etkisi	116
4.3.9. Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi	117
4.3.10. Sertifikal Standart Referans Maddelerin Analizi	118
4.3.11. Deneyin Gerçek Örnekler Uygulanması Ve Analit klavesi.....	118
4.4. TWEEN 80 İLE KROM TÜRLEMESİ İÇİN MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU.....	121
4.4.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi.....	121
4.4.2. Sıcaklığın Etkisi	122
4.4.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi.....	123
4.4.4. Sodyum Klorür Miktarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuna Etkisi.....	124
4.4.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin % Geri Kazanmaya Etkisi	126
4.4.6. Örnek Hacminin Etkisi	126
4.4.7. Kalibrasyon Doğrusunun Üretilmesi	127
4.4.8. Yabancıyonların Etkisi	127

4.4.9. Cr (VI)dan Cr (III)e indirgenme Prosedürü Sonrası Optimize Edilen Yöntemin Uygulanması.....	128
4.4.10. Gözlenebilme Sınırları ve Tayin Sınırları Belirlenmesi	129
4.4.11. Sertifikalı Standart Referans Maddelere ve Farmasötik Prepara Uygulanması.....	129
4.4.12. Deneyin Atık Su Numunelerine Uygulanması.....	130
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	131
6.KAYNAKLAR.....	142
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Yüzey aktif maddelerin HLB değerine göre kullanılan alanlar	14
Tablo 2.2. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması ve gösterimleri	16
Tablo 2.3. BNE'nin uygulamaları	26
Tablo 2.4. AAS ile kullanılan bazı alev türleri	37
Tablo 2.5. Ölçüm dalga boyu çıkaran elementler	..41
Tablo 3.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan tayinlerde kullanılan dekilkenler	52
Tablo 4.1. Tampon türünün geri kazanmaya etkisi	90
Tablo 4.2. Ekstraksiyon başlangıcındaki ve ekstraksiyon sonrası NaCl konsantrasyonları	93
Tablo 4.3. Ekstraksiyon sonrası çözeltinin son hacme tamamlanmasına çözücünün etkisi	94
Tablo 4.4. Ekstraksiyonda son hacmin %geri kazanmaya etkisi	94
Tablo 4.5. Mikropipetle transferde elde edilen misel sisteminde % geri kazanma değerleri	96
Tablo 4.6. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanılma etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$) miktarları	98
Tablo 4.7. Pb ve Bi için gözlenebilme ve tayin sonuçları	98
Tablo 4.8. NCSDC 7309 (stream sediment) standart referans maddenin Pb (II) ve Bi (III) Derişimleri	..99
Tablo 4.9. GBW 7310 (stream sediment) standart referans maddenin Pb (II) ve Bi (III) derişimleri	..99
Tablo 4.10. Gerçek örneklere Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının derişim ve analit ilavelerinin geri kazanma değerleri	100
Tablo 4.11. Eklenen NaCl miktarı ve miselö geçen NaCl konsantrasyonu	105
Tablo 4.12. Ekstraksiyonda son hacmin % geri kazanmaya etkisi	..105
Tablo 4.13. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanılma etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$) miktarları	..107
Tablo 4.14. Gerçek örneklere Pd (II) iyonlarının geri kazanma değerleri	..109
Tablo 4.15. Eklenen tuz konsantrasyonlarının en son aşamada misel içindeki konsantrasyonları	..113
Tablo 4.16. Ekstraksiyon sonrası son hacmin % geri kazanmaya etkisi	114

Tablo 4.17. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanılma etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$) miktarları.....	118
Tablo 4.18. Pb, Bi ve Mn için gözlemlenebilir sınırlar.....	118
Tablo 4.19. Standart referans madde 73309 sonuçları.....	119
Tablo 4.20. Standart referans madde 7310 sonuçları.....	119
Tablo 4.21. Optimize edilen yöntemin gerçek örneklerle ve analit ilavesi sonrası % geri kazanım değerleri	120
Tablo 4.22. Eklenen tuz konsantrasyonlarının en son aşamada misel içindeki konsantrasyonları.....	126
Tablo 4.23. Ekstraksiyonda son hacmin % geri kazanıma etkisi	127
Tablo 4.24. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanılma etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g/mL}$) miktarları	130
Tablo 4.25. İndirgeme işlemi yapılmadan uygulanan optimize yöntem ve indirgenme sonrası optimize yöntem uygulamasındaki % geri kazanım değeri	131
Tablo 4.26. Standart referans madde NCS DC 73309 ve GBW 073190 sonuçları..	132
Tablo 4.27. EXODEX tablet krom içeriği	132
Tablo 4.28. Deneyin gerçek örneklerle uygulanması sonrası % geri kazanım değerleri (indirgenme) basamak uygulanmış olan deney sonuçları.....	132
Tablo 5.1. SDS- Bi, Pb deneyinin optimize edilen parametreleri	134
Tablo 5.2. SDS- Pd deneyinin optimize edilen parametreleri	135
Tablo 5.3. Tergitol TMN 6 - Bi, Pb, Mn deneyinin optimize edilen parametreleri	136
Tablo 5.4. Tween 80 ve Cr türlene deneyinin optimize edilen parametreleri.....	137
Tablo 5.5. Literatürdeki çalışmalarda verilen tayin sınırları ve önderleştirme faktörleri	138
Tablo 5.6. Bi (III) ve Pb (II) iyonlarıyla ilgili literatür örnekleri	139
Tablo 5.7. Pd (II) iyonu ile ilgili literatür örnekleri	140
Tablo 5.8. Bi (III), Pb (II) ve Mn (II) iyonlarıyla ilgili literatür örnekleri	141
Tablo 5.9. Krom türlmesi ile ilgili literatür örnekleri	142

İLEKİLLER LİSTESİ

- İlekil 2.1.** Misel oluşumunun gösterimi 8
- İlekil 2.2.** YAMÖnin hidrofilik ve hidrofobik kışınlar 11
- İlekil 2.3.** Misel yapışçağk formüllü gösterimi 17
- İlekil 2.4.** Çözelti ortamında misel yapış 17
- İlekil 2.5.** Metal tayinindeBNE illeminin temel basamaklar 18
- İlekil 2.6.** Arayüzde hidrofilik yapıdaki suyun (hidrofobik yapı) sterik engel
Oluşturması 22
- İlekil 2.7.** KMK değerininde misel oluşumu 24
- İlekil 2.8.** Sulu sodyum laurilsulfat için fiziksel özellik ekrisi 24
- İlekil 2.9.** Varian A240 cihazının temel kışınlar 31
- İlekil 2.10.** Oyuk katot lambası 32
- İlekil 2.11.** Elektrotsuz Bol alen Lambasının Kesiti 34
- İlekil 2.12.** Alevde atomla tırma sırasında oluşan süreçler 36
- İlekil 2.13.** Sürekli ıl kaynaklı zemin düzeltici bir atomik
Spektrofotometresinin illematik gösterimi 43
- İlekil 2.14.** Manyetik alanda spektral bir hattın normal Zeeman etkisi yarılması 44
- İlekil 2.15.** Doğruluk-kesinlik-gerçeklik sınırlarının gösterimi 49
- İlekil 3.1.** Sodyum dodesilsülfat (SDS)ın moleköl yapış 53
- İlekil 3.2.** Tergitol TMN6ın moleköl yapış 53
- İlekil 3.3.** Tween 80ın moleköl yapış 53
- İlekil 3.4.** Miseller sistem ekstraksiyonu deneyinin illematik gösterimi 56
- İlekil 4.1.** Ekstraksiyon Sonrası Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının absorbans
değerlerinin pHa bağılı Grafiği 90
- İlekil 4.2.** Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının inkübasyon sıcaklığına bağılı absorbans
Grafiği 91
- İlekil 4.3.** Ekstraksiyon çözeltisindeki yüzey aktif madde derilimine bağılı
Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının absorbans grafiği 92
- İlekil 4.4.** Eklenen NaCl konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi 93
- İlekil 4.5.** Örnek hacminin ekstraksiyona etkisi 95
- İlekil 4.6.** Pb (II) için türetilen kalibrasyon doğrusu 96
- İlekil 4.7.** Bi (III) için türetilen kalibrasyon doğrusu 97
- İlekil 4.8.** Pd (II) iyonlarının absorbansa bağılı pH grafiği 102
- İlekil 4.9.** Pd (II) iyonlarının absorbansa bağılı sıcaklık grafiği 103
- İlekil 4.10.** Metal iyonlarının absorbansa bağılı yüzey aktif madde miktarı
grafiği 103

KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Elavlmalı Plazma-Kütle Spektroskopisi
μ I	Çıkan İlan Liddeti ile Giren İlan Liddeti Arasındaki Fark
μ C	Konsantrasyonlar Arasındaki Fark
RSD	Bağı Standart Sapma
LOQ	Gözlenebilme Sınırı
LOD	Tayin Sınırı
HLB	Hidrofil- Lipofil Denge
K.M.K	Kritik Misel Konsantrasyonu
C.M.T	Kritik Misel Sıcaklığı
ZF	Zenginleştirme Faktörü (Önderleştirme Faktörü)
BNE	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
AN	Akrilonitril
NIPAM	N-izopropilakrilami
DDTP	o,o-Dietilditiyofosfat
TAN	(2-Tiazolilazo)-2-naftol
PAN	1-(2-Pirildilazo)-2-naftol
APDC	Amonyum Prolidin Ditiyokarbomat
8-HQ	8-Hidroksikinolin
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Gelişen teknoloji ve endüstrileşmeyle birlikte açığa çıkan üretim ve tüketim atıklarıyla çevre kirlenmektedir. Bunun sonucu olarak doğal çevre ve dolayısıyla canlı yaşam olumsuz yönde etkilenmektedir. Kirleticilerin bir bölümünü oluşturan metaller, metal bileşikleri ve çeşitli mineraller, göller, nehirler, körfezler ve okyanuslar ile bunların sedimentlerine geniş ölçekte yayılmakta ve yayılmaya devam etmektedir. Metaller erozyonla taşınan kaya parçalarıyla, rüzgarın taşıdığı tozlarla, volkanik aktivitelerle, ormanların yanmasıyla ve bitki örtüsüyle sulara taşınır (1, 2). Atmosferik etkilerle çözünerek yeryüzü ve yeraltı sularına geçen bu ağır metaller organizmalarda birikerek zararlı seviyelere ulaşmakta ve canlı hayatına tehdit etmektedir. Metallerin birikimine dair birçok araştırma yapılmakta ve bunların vücuda alınmaları vücutta meydana getirdiği fizyolojik değişiklikler ile ilgili çalışmalar; toksik etkileri açısından önemli ipuçları vermektedir. Deriden emilimiyle veya dokrudan besinler yoluyla sindirim sisteminden alınan iyonik metaller hücre içindeki proteinlerin belirli bölgelerine bağlanarak etkilerini göstermektedirler. Metaller biyolojik olaylara katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak iki grupta sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların, organizma yapısında belirli bir derimde bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derimlerde dahi fizyolojik yapıya etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kemik kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve indirgenme prosesinin vazgeçilmez parçasıdır (3). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derimlerde dahi fizyolojik yapıya etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır (4, 5).

Bu nedenle içme sularında, atık sularda, göl ve deniz sularında bulunan ağır metallerin tayini büyük önem taşımaktadır. Sürdürülebilir il, yeşil il kapsamında da dünyada ve Türkiye'de önemli adımlar atılmaktadır. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de ilgili bakanlıklar tarafından çeşitli ortamlarda bulunan metallerin derinliklerine sınırlamalar getirilmiştir. Bu yüzden metallerin düşük konsantrasyonlarının bile tayini dolayısıyla da tayin metodlarının geliştirilmesi önemlidir.

Sularda metal iyonlarının tayini, birçok analitik yöntem kullanılarak yapılır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlar; elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), indüktif eşlemlil plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), indüktif eşlemlil plazma n atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) gibi enstrümental yöntemlerdir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile eser elementlerin tayininde en büyük sorun, tayin edilecek analit konsantrasyonun çok düşük olması ve matriks ortamından kaynaklı girişimler nedeni ile tayinin doğru yapılamamasıdır. Matriks ortamından kaynaklanan girişimlerin engellenmesi ve analit konsantrasyonunun tayin sınırlarının üstüne yükseltilmesi amacıyla ayırma/önderilme metodları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, mikro-ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, membran filtrasyonu, iyon değişirme ve kromatografi gibi tekniklerin yanı sıra özellikle son yıllarda bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) olarak bilinen ve eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma/önderilme yöntemi de sıklıkla kullanılmaktadır. Diğer tekniklere göre daha basit, ucuz, çevre ve insan sağlığı için toksik maddelerin üretim ve kullanımının elimine etmesi veya azaltmasına yönelik, hızlı ve etkili bir ayırma ve ön derilme yöntemidir (3-5).

Yüzey aktif madde kullanarak yapılan yöntemlerde, faz ayrışmanın önderleştirme basamağı olarak kullanılması diğer ekstraksiyon tekniklerine alternatif bir ekstraksiyon modeli oluşturmıştır. Çözeltideki miseller ile bunlara bağlanan analitler arasındaki etkileşime bağlı olarak çeşitli yollarla ekstraksiyon gerçekleştirilir. Metal iyonların yüzey aktif molekülün polar uçlarına elektrostatik olarak bağlanabilir veya yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde, hidrofobik metal iyonları misellerin hidrofobik bölgelerini tercih edebilirler. Hedef yapıya bir ligand bağlandıktan sonra, misellerle etkileşimlenen türler, uygun sıcaklığa eriştikten sonra, yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte edilip zenginleştirilebilirler. BNE, yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinin bulanık hale geçtiği başlangıç safhası ile başlar ve tamamen yüzey aktif maddeden oluşan zengin fazın ayrışmasıyla oluşan küçük son hacmin elde edilmesi ile devam eder. İki fazın birbirinden ayrışmasıyla ön derleştirme yöntemi gerçekleştirilmiş olur. BNE metodu misel oluşumuna kadar tersinir bir olaydır. Yani çözelti ortamında faz ayrışması yapmadan soğutmak suretiyle ortam tekrar tek fazlı hale döndürülebilir (3-5).

Tezde, kurşun, bizmut, mangan, paladyum, krom metallerinin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi BNE kullanarak çeşitli ayırma/ön-derleştirme metotları geliştirilmiştir. Geliştirilen metotlarda yüzey aktif madde olarak Sodyum Dodesil Sülfat (SDS), Tergitol TMN6 ve Tween 80 kullanılmıştır. BNE'nin etkileyen pH, tuz (NaCl) derişimi, yüzey aktif madde derişimi, reaksiyon sıcaklığı gibi analitik değişkenlerin yöneme etkisi araştırılarak yöntemler optimize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Eser elementlerin analizi fizik, kimya, biyoloji, farmakoloji ve çevre bilimi gibi bir çok bilim alanında önemlidir. Eser elementlerin tayininde kirlenme, aletsel problemler, saf madde ihtiyacı gibi pek çok güçlükler de vardır. Eser element analizlerinde karşılaşılan en temel iki problem matriks etkisi nedeniyle analizin doğru yapılamaması ve eser elementin derişiminin analizi yapacak cihazın tayin sınıının altında kalmasıdır. Eser elementlerin analizinden önce matriksten ayrılması ve derişiminin artırılması için kullanılan yöntemlere önderiltirme veya zenginleştirme denir. Eser elementin içinde bulunduğu ortamın tayin tekniğine uygun olmaması, yani ortamın bozucu etki göstermesi ve bu ortamda eser element derişiminin aletin tayin sınıının altında olması halinde, bu aletle tayinin gerçekleştirilmesi için önderiltirme işleminin yapılması gerekmektedir (6, 7).

Örnek analiz edilmeden önce ilgilenilen türün matriksden ayrılması ve önderiltirilmesi amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir. Önderiltirme ve ayırma için; sıvı sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, adsorpsiyon, katı faz ekstraksiyonu, kromatografi ve iyon deşiltirme gibi yöntemler kullanılmaktadır (8, 9). Bu yöntemler sadece matriks etkisini en aza indirmekle kalmaz, aynı zamanda tayin sınırı ve diğer bazı analitik özellikleri de iyileştirebilir. Gerçek örnek analizlerinde, yöntemin tayin sınırı altındaki analit derişimlerinin belirlenebilmesi için analitin matriks etkilerinden arındırılması ve yöntemin ölçülebileceği düzeylere kadar deriltirilmesi gerekir. Bu amaçla kullanılan klasik ayırma ve önderiltirme yöntemi sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Ancak bu yöntem,

fazla miktarda toksik çözücü kullanılmaması analiz süresinin uzun olması, düşük önderiştirme faktörü gibi sakıncalara sahiptir. Bu sakıncalar nedeniyle, daha hızlı ve kullanışlı çevre dostu, daha duyarlı yöntemlerin geliştirilmesine duyulan ihtiyaç nedeniyle katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (LLME), süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), membran ekstraksiyonu (ME) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) gibi tekniklerde geliştirilmiştir (10-16).

2.1. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılan çeşitli ayırma-zenginleştirme yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemler hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

2.1.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu analitik kimyada bilinen en eski ekstraksiyon yöntemlerinden olup ayırma ve ön-deriştirme amacıyla en çok kullanılan yöntem (17). Bu yöntemle eser elementlerin analizleri için genellikle sulu fazla organik çözücü reaktif eklenerek analiz edilecek metal ile kompleks oluşturulması sağlanır. Oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğü az olduğundan ortama eklenen organik çözücü içine ekstrakte edilebilir. Organik çözücü olarak genellikle polaritesi düşük olan hekzan, toluen, benzen gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Kompleksleştirici seçimindeki en önemli faktörlerden biri, seçilen kompleksleştiricinin söz konusu elementlerin tümüyle kompleks oluşturmasıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu hedef analitin bulunduğu matris ortamından, yeni çözücü ortamlarına geçirilmesi çok kullanılan bir yöntemdir (18).

Bu yöntem iki ayrı uygulama ile yapılır. Birincisinde ana bileşen organik faza alınırken eser elementler sulu fazda kalır. İkinci yöntemde ise eser elementler organik faza ya da deiyonik kompleksleri halinde organik faza alınır. Genellikle daha çok ikinci yol tercih edilir. Organik faza alınan eser elementlerin analiz edilmeden önce yeniden sulu faza alınmaları gerekir ve bu işlem geri özütme (geri ekstraksiyon) denir. Bu yöntemde seçicilik; pH, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerle sağlanır (19, 20).

2.1.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanması esas alır. Önderiştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon

yöntemi, basit, hızlı ucuz ve yüksek önderİltirme yöntemlerinden biridir (21). Bu ekstraksiyon yönteminde kullanılan sorbentler genellikle bir taşıyıcı matris ve buna bağlı fonksiyonel gruplardan oluşur. Matris materyal olarak ilk uygulamalarda silika, alumina ve cam gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır. Günümüzde metal iyonları ile etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplara sahip polistiren, polimetilmetakrilat gibi sentetik polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik sorbentlerin yaygınlaşmasının en önemli nedeni farklı polimerik matrislerin kolaylıkla üretilmeleri ve yapının yüzeyine uygun fonksiyonel grupların kolaylıkla modifiye edilebilmeleridir. Ayrıca metal adsorpsiyonunda önemli bir faktör olan polimerik matrisin gözenek büyüklüğünün istenilen boyutlarda hazırlanabilmesi önemli avantajlarındandır (22-25). Polimerik sorbentlerin bir diğer avantajı ise, kolon dolgu maddesi olarak kullanıma uygun boyutlarda hazırlanabilir olmalarıdır. Bu şekilde hazırlanmış sorbentler sayesinde metal iyonlarının önderİltirilmesi ve tayini daha hızlı gerçekleştirilebilmektedir. Katı faz ekstraksiyonu kullanılarak Pb, Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Mn, Co gibi pek çok metal iyonu, önderİltirme işlemi yapıldıktan sonra AAS veya ICP teknikleri ile tayin edilmektedir (26). Katı faz ekstraksiyon yöntemi örneğe ve amaca bağlı olarak üç ayrı şekilde uygulanır. Bunlar; çalkalama (batch) yöntemi, kolon yöntemi ve süzme yöntemi (membran) olarak sınıflandırılabilir (27).

2.1.3. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yönteminde gerçekte çözünebilen bir bileşimin başka bir çökelek oluşumuyla çözeltiden uzaklaştırılmasıdır. Birlikte çöktürme yönteminin esaslı organik veya inorganik karakterli, büyük yüzey alanına sahip çökelek oluşturulup, oluşturulan çökeleğin çeltili mekanizmalarla çözeltiden ayrılmasıdır (28). Çöktürme, ayırma ve önderİltirme amacıyla çok kullanılan bir yöntem olmakla birlikte, çökelek çözünürlüğünün az olması veya çok az miktarda çökelek oluşması gibi dezavantajları vardır. Birlikte çöktürme, özellikle su analizlerinde yaygın olarak kullanılır ve Al, Fe, La, Mg gibi metallerin hidroksitleri genel çöktürücülerdir. Çözeltiden ayrılan metal bileşimi ya da kompleksini geri kazanmak için çözme basamağında asit veya organik çözücüler kullanılır (29).

2.1.4. Uçuculaltırma Yöntemi

Bilinen en eski analitik önderİltirme yöntemlerinden birisidir. Bu yöntemin uygulanabilir olması için matrisle eser element arasında uçuculuk farkının büyük

olması gerekir. Yöntem matriksin uçuculaştırılması ya da eser elementin uçuculaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Prensipte hangisinin uçuculuğu fazla ise o uçuculaştırılır. Genelde metalik özellik göstermeyen elementlere ve yüksek buhar basıncı gösteren element veya halojenin, hidrojen ve oksijenle yapıldıkları komplekslere uygulanır. Ana bileşenin uçuculaştırılması yönteminde eser elementlerin deriştirilmesi için fazla kimyasal reaktifte ihtiyaç duyulmaz (30).

2.1.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

BNE tekniği ilk olarak 1976 yılında H. Watanabe tarafından ayırma ve önderiştirme amacıyla yüzey aktif maddelerin varlığında organik kirleticilerin önderiştirilmesi ve analizi için kullanılmaktadır (31). BNE özellikle 1990'de yıllardan sonra ayırma ve önderiştirme amacıyla analitik kimyacılar tarafından sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Sonraki yıllarda farklı metallerin ayırma ve zenginleştirilmesinde bu yöntemin kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Özellikle 2000'de yıllarda bu alandaki çalışmalar giderek artmıştır. Ayırma ve önderiştirme amacıyla yüzey aktif maddelerin varlığında, misel ortamında gerçekleştirilen BNE ilk olarak organik kirleticilerin önderiştirilmesi ve analizi için kullanılmaktadır. Son yıllarda metal iyonlarının önderiştirilmesi ve matriksten ayrılması amacıyla da sıkça kullanılmaktadır (32-36).

Misel sistemlerin kullanıldığı yöntemler yeşil kimya prensipleri ile uyumluğu için metal iyonlarının önderiştirilmesi ve matriksten ayrılması amacıyla son yıllarda çok fazla tercih edilmektedir (37). Yeşil kimyada bütün işlemler çevre ve insan sağlığı için, toksik maddelerin üretim ve kullanımını azaltmaya yönelik olduğundan diğer yöntemlere göre avantajları bulunmaktadır (38).

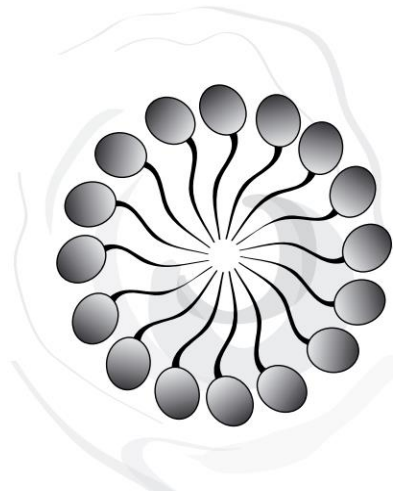
BNE yönteminin en belirgin özellikleri; uygulama basitliği, çevreci bir yöntem olması, düşük maliyeti, yüksek önderiştirme faktörü ve birçok tayin yöntemine uyumlu olması olarak sıralanabilir. Yöntem genellikle metal iyonlarının uygun bir ligand ile kompleksleştirip bir yüzey aktif madde ortamına çekilmesi ve daha sonra bulutlanma noktasına kadar ısıtılarak elde edilen

bir sıcaklıkta ayrılan miselin metal derişiminin uygun bir yöntemle tayin edilmesine dayanır.

BNE'de kullanılan yüzey aktif maddeler hidrofilik polar başlı grupları ve hidrofobik hidrokarbon kuyruk kısmından oluşan, baş kısmının yüküne göre iyonik ya da

noniyonik olarak sınıflandırılan büyük organik moleküllerdir. Ampifilik özelliklerinden dolayı hem suda hem de organik çözücülerde çözünebilirler. Polar uçları su molekülleriyle hidrojen bağı yaparken apolar hidrokarbon zincirleri kümelenmeler oluşturma eğilimindedirler. Yüzey aktif maddeler sulu çözeltilerde polar kısımları dışarıda hidrokarbon kuyruk kısımları içeride kalarak misel adı verilen küresel bir yapı oluştururlar (Şekil 2.1). Oluşan miseller küresel olduğu gibi silindirik, çift tabakalı ve elipsoidik şekilde de olabilir. Genel yapıları görülen misellerin boyutları ve şekilleri; YAM moleküllerinin geometrisine, yüzey aktif madde derişimine, sıcaklık, pH, iyonik şiddet gibi ortam koşullarına bağlıdır.

Misel ortamında gerçekleştirilen ayırma ve önderiştirme diğer ayırma yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Misel oluşumu için kullanılan yüzey aktif maddeler seç-sev ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücüler gibi fazla miktarda tüketilmezler, kolay tutulmazlar, uçucu ve toksik değildirler. Yüzey aktif maddeler ucuz olup seyreltik çözeltileri ekstrakte edici olarak kullanılarak laboratuvar atıkları azaltılabilir.



Şekil 2.1. Misel oluşumunun gösterimi (39).

Analitik açıdan bakıldığında, yüzey aktif maddece zengin faz, çok farklı türde analitin, hidrodinamik sistemlere enjeksiyonları öncesi ayrılması ve/veya önderiştirilmesi için oldukça uygundur. BNE, metallerin hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra ayırma ve önderiştirme amacıyla kullanılmaktadır.

BNE yönteminin temeli, ortamdan ayrılması istenen metallerin sulu çözelti ortamında hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak miseller oluşturmaları ve bulutlanma noktası

sıcaklığa olarak bilinen sıcaklığa kadar eşitlendiğinde bulanıklılaşma sonucunda iki izotropik faza ayrışma özelliğine dayanır (40). Çünkü faz ayrışma entropi ve entalpi arasındaki ilişkiye bağlıdır. Entropi, misellerin sulu çözelti içerisinde karışabilirliği olarak tanımlanır. Entalpi ise, faz ayrışmada önemlidir (41, 42).

Metal iyonlarının ayrışmasında, genellikle ayrışacak metal iyonunu içeren çözelti ortamına kompleksleştirici ilave edilerek metal iyonlarının kompleksi oluşturulur. Ardından ortama konulan yüzey aktif madde aracılığı ile su içerisinde hidrofobik hücreler oluşur. Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerinde çözelti iki ayrı faza ayrışır. Bunlar, yüzey aktif maddece zengin faz olan yoğun faz ve yüzey aktif madde derişiminin çok daha düşük olduğu sulu fazdır (43, 44). Bu faz oluşumunun ardından santrifüj işlemi yapılarak fazlar birbirinden ayrışır. Santrifüjle fazlar ayrıştıktan sonra, tüpler, buz banyosunda soğutulur. Hidrofobik türler, misellerin hidrofobik bölgeleri ile etkileşir ve yüzey aktif maddece zengin olan faza geçerek küçük bir hacimde deriştirilmiş olur (45, 46). Ancak her zaman yüzey aktif maddeler eşit olarak bulutlanma noktasına ulaşamayabilir. Onun yerine soğutmak gerekebilir. Örneğin; noniyonik yüzey aktif madde içeren çözeltilerde ortam eşit olarak; amfifilitik yüzey aktif maddelerde ise çözelti ortamı soğutularak bulutlanma noktasına ulaşılabilir.

Ayrıdan iki fazdan biri hacimce az olan yüzey aktif maddece zengin olup misel yapıya hapsedilen analit veya metali içeren faz, hacimce çok olan ikinci ise seyreltik sulu fazdır (44, 45). Ekstraksiyon verimi veya önderiştirme faktörü ise sulu çözelti hacminin, yüzey aktif maddece zengin faz hacmine oranı ile elde edilir (46-50). Yöntemin birçok avantajı olmakla beraber bazı dezavantajları veya sınırlamaları mevcuttur. Örneğin, yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesinin fazla olmasından dolayı organik veya sulu bir çözücü ile seyreltilerek cihaza verilmesi gerekebilir. Bu durumda önderiştirme faktörü düşürülür. BNE yöntemi kolay, hızlı düşük maliyetli, düşük atık hacmiyle çevre dostu ve seçici bir yöntemdir. Çok sayıda analitin önderiştirme işleminin yüksek geri kazanıma ile gerçekleştirilmesi ve yüzey aktif madde miktarının ayarlanarak önderiştirme katsayısının değiştirilmesi gibi avantajları vardır. Önderiştirme faktörü, ilk hacmin son hacme oranından hesaplanır (50).

$$\text{önderiştirme faktörü} = \frac{\text{ilk hacim}}{\text{son hacim}} \quad (50).$$

Misel oluşumu termodinamik özellikleri kullanarak da anlaşılabilir. Miseller entropi ve entalpi arasındaki bir denge ile el zamanlı olarak oluşabilir. Suda, yüzey aktif madde moleküllerinin bir araya gelmesi entropiyi düşürmesine rağmen misel oluşumu için yürütücü kuvvet hidrofobik etkilerdir. Kritik misel derişiminin üstünde yüzey aktif madde moleküllerinin bir araya gelmesiyle oluşan entropi artış su moleküllerinden fazladır. Ayrıca yüzey aktif maddelerin yüklü kışınları arasında olan elektrostatik etkileşimler entalpik özellikleri deşiltilir. Misel oluşumuyla bu termodinamik parametreler noniyonik yüzey aktif maddeler için geçerlidir. Sulu çözeltilerdeki misel oluşum entalpisi çok küçük ya da negatif olabilir. Misel oluşumuna götüren temel etki yüzey aktif madde moleküllerinin hidrokarbon kuyruk kışınlarındaki hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanan entropi deşilimidir. Bu etkileşim sayesinde miseller bir araya gelerek daha az enerjili hale gelirler ve kararlı olurlar (51).

Metallerin tayinlerinde BNE metodunun verimi, metalik tür ile misel yapışına bağılıdır. Metodun geri kazanması 3 faktöre bağılıdır.

- 1- Metal komplekslerinin oluşum sabitleri
- 2- Kompleksleşme reaksiyon kinetikleri
- 3- Misel alanda metalik türlerin veya ligandın faz transferleri

Kompleks oluşumunda kullanılabilecek ligandın dağılım katsayısının düşük olması ekstraksiyon verimi üzerine olumsuz etki eder. Bununla birlikte yüksek dağılım katsayısına sahip hidrofobik ligandların kullanılmadan kaçınılmalıdır (55, 56). Hidratlanmı yüzey aktif maddelerin doşası nedeniyle dağılım katsayıları geleneksel sive-sive ekstraksiyonu ile verilenden daha düşüktür. Sabit dağılımlar metal iyonlarının yapışından bağımsızdır (50-52).

Çözelti ortamında bulunan metal iyonları iyonik yapıda ya da hidrofobik ligandlarla birlikte kompleks formunda bulunabilirler ve bulundukları hal uygun koşullar oluşturarak (pH, ligand derişimi vs) kontrol edilebilir. BNE işlemi geri kazanma değerlerini arttırabilmek misel ile ekstrakte edilecek yapı arasında oluşacak bağlara bağılıdır. Oluşan bağ kuvvetli ise sulu ortamdan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine alınan analit miktarı artar ve bu durum ekstraksiyon verimini arttırır. Bununla birlikte, ekstraksiyon verimi ortam pH değerine, kompleksleştirici türüne, reaksiyon

sıcaklığına, ilave edilen farklı organik veya inorganik bileşenlere, yabancı iyon etkisine bağlı olarak değişim gösterir.

Ayrıca, ekstraksiyon verimi iyonik liddet ile ilgilidir. Yabancı iyon etkisinin artması ekstraksiyon verimini önemli ölçüde değiştirmeyebilir, fakat tuz ilavesiyle arttıran iyonik liddet, faz ayrılma işlemini kolaylaştırır. BNE metodunda sulu çözeltiden yüzey aktif maddece zengin faza metal ayırma derecesi dağılım katsayısı

$$D = \frac{(CM)_s}{(CM)_w}$$

etiliği ile ifade edilir.

$(CM)_s$: Yüzey aktif maddece zengin fazdaki son metal konsantrasyonu,

$(CM)_w$: Ayırma işlemi sonrası sulu fazdaki metalin konsantrasyonudur (53).

2.2. YÜZEY AKTİF MADDELERİN ÖZELLİKLERİ

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde su yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif madde, değiştirmeyen veya yükselten maddelere ise yüzey aktif olmayan madde adını verilir. Şekil 2.2'de yüzey aktif maddenin su seven ve su sevmeyen kısımlarının bulunduğu genel yapı yer almaktadır.



Şekil 2.2. YAM'in hidrofilik ve hidrofobik kısımları (54).

Kimyasal reaksiyonların çoğu tek tek atomlar, moleküller ve iyonlar gibi küçük taneciklerle değil, daha büyük taneciklerle yürür. Bu tanecikler basit kimyasal moleküllere kıyasla çok büyük oldukları halde, kabın dibine çökmezler, adi süzgeç kağıdından geçerler, bazı optik özellikler gösterirler, uygun işlemlerle çöktürülebilir

veya p  t  l    abilirler. Bu sistemler bir gazın bir s  v  i  inde (köpük), bir sıvının diğer bir sıvı içinde (emülsiyon) olduğu gibi en az biri da     n ortamı diğeri de küçük parçacıklar halinde da     n fazı olmak üzere iki fazlı sistemlerdir. Bu sistemlere dispers (da     ) sistemler denir. Sistemdeki bütün taneciklerin büyüklüğü aynı ise monodispers, birbirinden farklı ise polidispersdir. Yüzey aktif maddelerde polidisperslik, aynı tipte fakat farklı zincir uzunluğunda veya diğer yapısal özelliklerinin baz  dar  nda farklı     olan ürün olarak tarif edilir. İki ortam arasındaki yüzey gerilim azaldıkça da     n olayı kolaylaşır.

Dispers fazın partikül büyüklüğüne, katı ve sıvı olmasına göre kolloidler, süspansiyonlar ve emülsiyonlar şeklinde gruplanır. Emülsiyon; bir sıvının diğer bir sıvı içinde dağılmasıdır. Emülsiyon formüllerinde, birbiriyle karışmayan ve biri hidrofil, diğeri lipofil özellikteki iki sıvı faz ile bu fazlar arasındaki yüzey gerilimi düşürmeye yarayan bir veya gerektiğinde birden çok yüzey aktif madde vardır. Yüzey aktif maddeler, iç fazın dış faz içinde homojen olarak dağılmasını sağlar. İki faz arasındaki temas yüzeyine ara yüzey denir.

Saf bir sıvı mümkün olduğu lde yüzeyini küçültmeye al. Svserbest olarak aksa bile kendi moleküllerinin arasındaki Van der Waals etkileşimi ile bir arada tutulur. Bu yüzden svn iindeki bir molekl, net olarak herhangi bir yöne ekilmeyecektir ve molekülü çevreleyen küredeki molekl sayı tüm yönlerde aynı olacaktı. Fakat sıvı yüzeyindeki bir molekl tek bir taraftan sıkı bir şekilde başka moleküllerle çevrilidir. Yani yüzeyden içeri doğru kuvvetle çekilir. Etrafını kapsayan buhar yarın küresindeki molekl sayı yüzeyden içeri çeken sıvı yarın küresindeki molekl sayı ile karaltlmayacak kadar kktr. Bu dengesiz çekim, yüzey alanını minimuma indirmek için mümkün olduğu kadar çok molekülün yüzeyin dna hareket etmesine sebep olur. Arayüz alanını büyümesi için enerji ilave edilmelidir ve arayüz, yüzey alanını minimuma getirme eğilimindedir. Örneğin, sıvı-svara yüzeyi alanını azalması emülsiyonun bozulmasına sebep olur (50-53).

Sıvı yüzeyinin her biriminde serbest yüzey enerjisi denilen belli bir enerji miktarı mevcuttur. Birbiriyle karışmayan yüzey gerilimleri farklı iki sıvı faz, karıştırılarak veya çalkalanarak homojen hale getirilmek istenirse temas ettikleri yüzeylerin arasında bir gerilim meydana gelir. Sıvı yüzeyi genişletilmek istenirse, sıvı moleküllerini içerden sıvı yüzeyine    armak için belli miktarda    yapmak gerekir. Sıvı yüzeyini 1 cm²

genişletmek için yapđlması gereken ilē yüzey enerjisi denir. Yüzey enerjisindeki çoğalmaya eldeer ilē, yüzey alanēē çoğaltacak bir sēvē ilavesi ile yapđđ. Ortama emülsiyeye edici yüzey aktif madde katđđđđđ zaman sonuç değil ir. Sēvēnē iindeki ikinci bir molekül, net olarak herhangi bir yöne ekilmeyecektir ve molekülü çevreleyen küredeki molekül sayēē tüm yönlerde aynē olacaktır. Bir süre bekleyilten sonra bir faz sürekli hale gelir, diğeri ise daėđđđ halde kalđ. Sürekli faz emülsiyeye edicinin çözündüğü fazdđ. Emülsiyeye edicinin çözündüğü faza göre olulāan emülsiyonlar yağ içinde su (su/yağ) ve su içinde yağ (yağ/su) olmak üzere ikiye ayrđđ. Emülsiyeye edicinin eklenmediği durumlarda; çalkalama durdurulduğu zaman fazlar ayrđlmaya balālar. Benzeyen damlalar birbirlerine temas ederek birlelirler ve emülsiyon çabucak bozulur (50-53).

Su ile yağ fazē arasēna yerlelēn yüzey aktif madde monomerleri hidrofilik-lipofilik balans (HLB) değerlerine ve temas ađlarēna göre bir yerlelim durumuna geçerler. Yüzey aktif maddeler, moleküldeki polar ve non-polar gruplarēn relatif oranēē ifade eden HLB değeri ile karakterize edilirler.

$$HLB = - (\text{hidrofilik gruplar}) - (\text{hidrofobik gruplar}) + 7$$

Sayđar 0-40 arasēnda emülsifikasyon verileri temel alēnarak yüzey aktif maddeye uyarlanmđđtđ. Kuvvetli hidrofiliklerde HLB 40 değerine, kuvvetli lipofiliklerde 1 değerine yaklalđ. HLB değeri, alkil grubunun uzunluğuna, bal grubun yük, polarite, pH gibi değerlerine yani polar ve nonpolar gruplarēn karakteristiğine baėlıđđ. HLB değeri bize emülgatörlerin fonksiyonelliği hakkēnda bilgi verir. Emülgatörler hidrofil-lipofil gruplarēnēn aktivitesine ve temas ađlarēna göre temizleme, dispers etme, emülsiyeye etme, köpük verme, çözünebilirlik ve şlatma gibi fonksiyonlara sahip olurlar. Tablo 2.1öde HLB değerine göre yüzey aktif maddelerin kullanēn alanlarēėörölmektedir (50-53).

Bir maddenin yüzey aktif madde olarak değerlendirilmesi için altē özelliği içermesi gerekir. Bunlar;

1. Çözünebilirlik: Madde yüzey aktif madde olan bir sēvē sistemin hiç olmazsa bir fazēnda çözünmelidir.

2. Amfipatik Yapē Yüzey aktif madde molekülleri birbirine zā çözünme eğilimli gruplardan olulur.

Tablo 2.1 Yüzey aktif maddelerin HLB değerine göre kullanılm alanları (50-53).

HLB değeri	Kullanılm Alanı
~1-3,5	Köpük alma
~3,5-7	Yağda su emülsiyede edici (su/yağ)
~7-9	Islatma ve örtme (spreading) reaktif
~8-17	Suda yağ emülsiyede edici (yağ/su)
~13-16	Temizleyici
~15-40	Çözünürleştirici

3. Arayüzlerdeki Yönelme: Yüzey aktif madde molekülleri veya iyonları arayüz fazında yönelmiş tabakalar oluştururlar.

4. Arayüzde Absorbsiyon: Ara yüzdeki bir yüzey aktif maddenin denge derişimi ana çözeltideki derişimden daha büyüktür. Dolayısıyla artan derişimlerinde yüzey gerilimini beklenenden daha fazla düşürürler.

5. Misel Teşekkülü: Yüzey aktif maddelerin ana çözeltideki derişimi her bir çözünen çözücü sisteminin karakteristiğı olan limit değerini aştıkça zaman, misel olarak adlandırılan molekül veya iyon kümeleri teşekkül eder.

6. Fonksiyonel Özellikler: Yüzey aktif madde çözeltileri temizleme, köpükendirme, iletme, emülsiyede etme, çözme ve dağıtma gibi bazı fonksiyonel özelliklerin karışımını göstermelidir (54).

En yüksek yüzey aktiviteyi, çözünen yüzey aktif madde gösterir. Yüzey aktif maddelerin çözünebilirliğı sıcaklık ve elektrolitik derişimlerden etkilenir. Bu sebeple, genellikle her bir yüzey aktif madde için optimum çözünme dengesi vardır. Yüzey aktif madde karışımındaki küçük değışimlerde bile, yüzey aktif maddenin çözünebilirliğı dolayısıyla yüzey aktivitesinde değışimlere sebep olur.

Yüzey aktif madde olayları en az bir fazın yüzey aktif madde çözeltisi olduğu, di-, tri-, poli- fazlı sistemlerdir ve pratik uygulamaların çoğunda saf seçilen istenen il yapma gücünü basit bir şekilde arttırlar.

Amfipatiklik; aynı molekül veya iyonunda ortaya çıkan zıtlık ifade eder. Yani hidrofobik (su sevmeyen)-hidrofilik (su seven), lipofobik (yağ sevmeyen)-lipofilik

(yağ seven), oleofobik (yağ sevmeyen)-oleofilik (yağ seven), non-polar (suda çözünmeyen)- polar (suda çözünen) gibi karlı yapıların aynı maddede bulunmasıdır. Suda çözünen tipteki amfipatik çözünebilir grup olarak tarif edilir. Yüzey aktif maddeler, hidrofilikleri veya çözünebilir grupları temel alınarak, dört sınıfa ayrılır. Bunlar:

1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

- ✓ Karboksilli asit ve tuzları
- ✓ Sülfonik asit ve tuzları
- ✓ Sülfürik asit esterleri ve tuzları

2. Fosfat Esterleri ve Tuzları Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

- ✓ Polioksi etilen katkıları
- ✓ Etoksillenmiş alkilfenoller
- ✓ Etoksillenmiş alifatik alkoller
- ✓ Etoksillenmiş gliserin esterleri
- ✓ Etoksillenmiş poliol esterleri
- ✓ Etoksillenmiş yağ asitleri
- ✓ Yağ asit amidleri
- ✓ Alkilenolsit blok kopolimeri

3. Katyonik Yüzey Aktif Maddeleri

- ✓ Alifatik mono-,di- ve polimerler
- ✓ Amin oksitler ve substitue aminler

4. Kuvarter Amonyum Tuzları Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

- ✓ Aynı molekül üzerinde
- ✓ Amino ve karboksil grupları
- ✓ Amino ve sülfirik ester grupları
- ✓ Amino ve alkan sülfonik asit
- ✓ Amino ve aromatik sülfonik asittir.

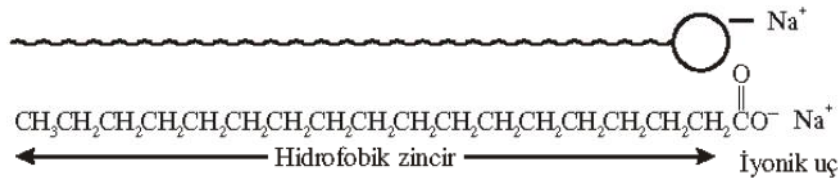
Anyonik çözünebilir gruplar karboksilatlar, sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatlardır. Noniyonikler hidroksil grupları ve polioksietilen zincirleri ile çözünebilirler. Primer, sekonder, tersiyer ve kuarter amonyum grupları içerenler katyonik yüzey aktif maddelerdir. Amfoterik yüzey aktif maddeler anyonik ve katyonik parçacıkların kombinasyonu ile çözünebilirler, noniyonik çözülebilen gruplar amfoterik moleküllerin bir kısmında olabilir. Esas çözünen gruba ilaveten ester veya asit gibi yapısal birimler, hidrofilik eğilimini arttırabilir. Noniyonik yüzey aktif maddeler ortam asitliği ve sulu fazdaki tuz derişiminden etkilenmezler oysa iyonik olanlar etkilenir (50, 55, 56). Tablo 2.2'de bazı yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması ve gösterimleri yer almaktadır.

Tablo 2.2. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması ve gösterimleri (57).

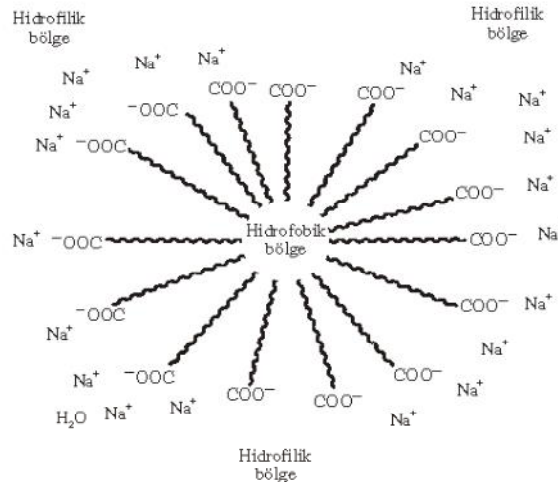
SINIF	FORMÜL
<u>ANYONİK</u>	
Sodyum stearat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COO}^- \text{Na}^+$
Sodyum oleat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_{16} \text{COO}^- \text{Na}^+$
Sodyum dodesil sülfat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Sodyum dodesil benzen sülfonat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
<u>KATYONİK</u>	
Dodesilaminhidroklorür	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
<u>NON İYONİK</u>	
Polioksietilensorbitan esterleri	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8 \text{OH}$
<u>AMFOLİTİK</u>	
Dodesilbetain	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}^+ (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$

Hidrofob parçacıklar, hidrokarbonlar veya halojen içeren hidrokarbonlar olabilir. Olefinik grup taşıyanlar, doymuş hidrokarbon taşıyanlardan daha az hidrofobiktir. Yüzey aktif maddelerin molekül ağırlığı 200 civarındadır. Molekül ağırlığı hidrofillerde daha yüksektir. Bir iyonik, katyonik veya amfoterik grupla çözündürülmüş lineer C12 hidrofoblu yüzey aktif madde seyreltik sulu çözeltilerde etkilidir. Şekil 2.3'de örnek olarak misel yapış açış formüllü gösterimi yer almaktadır. Hidrofilik grubun organik molekülde bulunduğu yer yüzey aktif maddenin fonksiyonel özelliklerine de etkir.

Örneğin hidrofilik grup, hidrofobik zincirin ortasında veya hidrofobik grup iki veya daha fazla zincir ihtiva ediyorsa dallanmanın ortasında bulunursa, o yüzey aktif madde kuvvetli şlatma reaktifidir. Kuvvetli temizleme ise yüzey aktif maddenin hidrofilik grubunun hidrofobik zincirin sonunda yerleştiği yüzey aktif maddelerde görülür (57-59). Şekil 2.4'de çözelti ortamında miseli yapışın nasıl konumlandığı görülmektedir. Ortadaki kışın su sevmeyen hidrofobik bölgeyi temsil etmektedir. Uçlarda bulunan kışınlar ise su seven kışın olarak isimlendirilmektedir (55-57).



Şekil 2.3. Misel yapışaış formüllü gösterimi (57).

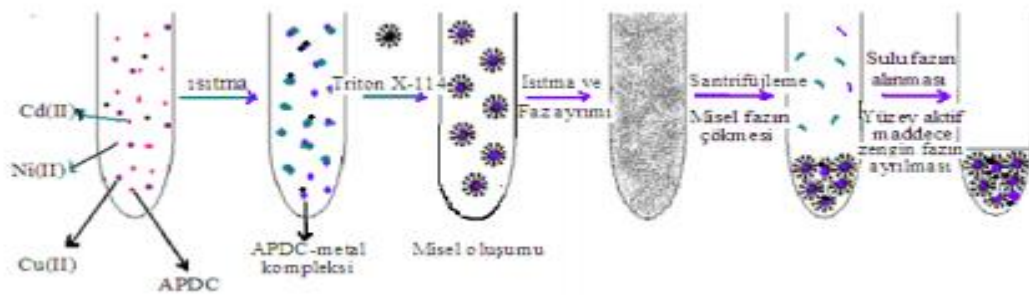


Şekil 2.4. Çözelti ortamında misel yapış (57).

Noniyonik yüzey aktif maddeler, sulu ortamda çözündükleri veya dispers oldukları zaman yüklü tanecik oluşturmazlar. Hidrofilik eğilimleri, su molekülleri ile hidrojen bağ yapış yapmadıklarına bağlıdır. Uzun hidrofobik alkil grup ile yüksek polariteli nötral grup veya grupların birleşmesiyle olurlar. Polar grup, sulu çözeltide hidrofobik grup tutmaya yetecek kadar olmalıdır. Yüklü yüzey aktif madde ile aynı derimde olduklarında yüzey gerilimini daha da düşürürler ve daha düşük kritik misel konsantrasyon değeri verirler (57-59).

2.3. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLİKTİRLMESİNDE BNE'NİN UYGULAMASI

BNE, kritik misel derilimini alan bir yüzey aktif madde çözeltisinin belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında önce çözeltinin bulanması sonra iki farklı faza ayrılmasıyla gerçekleşir. Bu faz ayrılması anyonik yüzey aktif madde ise yüksek asidik derilimlerde olur (60). Eser element analizi için kullanılan bir BNE'nin şematik gösterimi Şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5. Metal tayininde BNE işleminin temel basamakları (57).

Ekstraksiyon işleminin ilk basamağında metal iyonları uygun bir kompleksleştirici ile kompleksleştirilir. pH ayarlanması ile hidro kompleksleri oluşturulmasına dayanan uygulamalarda mevcuttur. Bu durumda sadece pH ayarlaması yapılır. Seçilecek ligandın analite karşı seçici olması ve metal iyonu ile kararlı kompleks oluşturması önemlidir. Kompleksin yüksek verimde oluşabilmesi için, ortam pH'ın kontrol edilmelidir. Metal-ligand kompleksi oluştuktan sonra ortama yüzey aktif madde eklenir. Bu aşamada eğer gerekiyorsa ortama ikinci bir yüzey aktif madde de eklenebilir. Ayrıca faz oluşumunu kolaylaştırmak için ortama elektrolit eklenebilir. Daha sonra sıcaklık bir su banyosu kullanılarak bulutlanma noktası sıcaklığına yükseltilir. Soğukta yüzey aktif maddelerin viskozitesi artacağından yüzey aktif maddece zengin fazın ayrılması kolaylaştırmak için örnek çözeltiler bir müddet buzdolabında bekletilir. Santrifüj yardımıyla misel faz deney tüpünün dibine çöktürülür. Son çözeltilerdeki metal derilimleri bir enstrümental teknikle tayin edilir.

Eğer tayin basamağında alevli AAS (FAAS) kullanılacaksa elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesi yüksek olduğundan FAAS cihazında aspirasyona uygun değildir. Ayrıca, tek element ile çalışılmıyorsa örnek hacmi FAAS tayini için yetersizdir. Yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesini azaltmak ve FAAS için

yeterli hacimde örnek elde etmek amacıyla yüzey aktif maddece zengin faz uygun bir çözücü ile seyreltilir (57-60).

Eser element tayinlerinde BNEönunda gerçekleştirilen önemli işlemler aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Gerekiyorsa analit-ligand Kompleksinin uygun İartlarda oluşumu (pH ayarlanmasę uygun ligand miktarının eklenmesi vs)
- 2) Gerekiyorsa uygun miktarda iyonik İiddet artıręçetuz eklenmesi
- 3) Yüzeyaktif maddenin eklenmesi
- 4) Su banyosu yardanıyla yüzey aktif madde bulutlanma noktasęsıcaklıkına kadar çözeltinin ısığması
- 5) Faz ayranıkolaaylaİtirmek için karđın soğutulması ve santrifüjlenmesi
- 6) Yüzey aktif maddece zengin faz ve sulu fazın dekantasyonla birbirinden ayrđması
- 7) Yüzey aktif maddece zengin fazın uygun bir çözücü ile çözünüp sinyal okumaya hazır hale getirilmesi (57-60).

2.4. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONUNA ETKİ EDEN FAKTÖR LER

BNEönun uygulanabilmesi için, kompleksleİtirici maddenin seçiminin yanę sıra, pH, yüzey aktif madde türü ve derİlimi, sıcaklık gibi deneysel parametrelerin optimize edilmesi gerekir.

2.4.1. Ortamın pH Değeri

Ortam pHöşę BNEönun performansınę etkileyen önemli bir faktördür. Bunun nedeni hem analitin ligand ile kompleksleİme dengesi hem de oluİan kompleksin yüzey aktif maddece zengin faza geçİli ortam pHöşına doğrudan bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Kolay iyonlaİabilen organik türlerin eekstraksiyonunda maksimum verim elde edebilmek için, analitin yüksüz olduğu pH değeri tercih edilir. İnorganik türlerde ise, oluİan kompleksler kovalent ve yüksüz olmaktadır. Ortam pH değeri azaldıkça ortamdaki pozitif yüklü iyon miktarı artmakta ve bu durum yüzey aktif maddenin hidrofilik uç kısmınę çözelti ortamı içerisinde aktivitesini engelleyici etki

göstermektedir. Ancak bu etki yüzey aktif madde çelidine göre dekilim gösterir. Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkililim gösterebilmeleri için ortam pHöññ ayarlanmasđ gerekir. Örnekin, hepsinde de pH 8,0 kolulu sađlanmasđna rakmen aynñ analitin, borat ve fosfat tamponlarñdaki sinyalleri farklı olabilir. Ayrđa ligandsđz ekstraksiyon deneylerinde de analitin yüzey aktif maddece zengin faza gečilñ dođrudan ortam pHöñ ile kontrol edilebilir. Çünkü ortam pH sđ dođrudan analitin ve yüzey aktif madde yükünü tayin etmektedir (57-60).

2.4.2. Kompleksleítirici Türü

BNE deneylerinde kullanılan ligandlar, analit ile kararlı kompleks olúturabilen analite karlı seçici davranan hidrofobik karakterli kimyasal reaktiflerdir. Ligandñ analite özgülñkü arttđkça BNE yöntemi daha duyarlı hale gelir. Ayrđa seçilen ligandñ hidrofobik özellikte olmasđ olulan kompleksin bulutlanma noktasđ sonrasđnda yüzey aktif maddece zengin faza gečilini kolaylaítđđ. Ligand seçimi yaparken kinetik parametrelerin, olulum sabitlerinin aralıttđđmasđ gerekir. Etkili bir ayırma ve yüksek ekstraksiyon verimi sağlamak için çelitli alanlarda çok farklı ligandlar kullanılmđtđ (En sđk kullanılan kompleksleítiriler; karbamatlar, piridazoller, kinolinler ve naftol türevleridir .Her kompleksleítiricinin hedef maddeye etkisi spesifiktir. BNE metodundan yüksek verim elde edilebilmesi için, kullanđacak kompleksleítirici; ortam pH değeri, kendisi ile ayrññ yapđacak olan analitin konsantrasyon oranđ ortam sđcaklıđđ gibi faktörler göz önünde bulundurularak seçilmelidir (57-60).

2.4.3. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu

Yüzey aktif madde konsantrasyonu BNE metodunu etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu değeri olmasđ gerekenin altñda olursa misel olulumu yeterince gerçeklemez ve elde edilecek ekstraksiyon verimi düler. Yüzey aktif madde konsantrasyonu fazla tutulursa bu sefer yüzey aktif maddece zengin fazñ hacmi artacağ için önderíltirme faktörü azalđ. Ancak artan önderíltirme faktörü; íllemnin uygulanabilirliğini, tekrarlanabilirliğini ve verimliliğini ters orantđđ olarak etkilemektedir (57-60).

2.4.4. Bekleme Süresi ve Sđcaklıđ

BNE íllemine en iyi önderíltirme faktörü denge sđcaklıđđ bulutlanma noktasđ sđcaklıđññ üstünde olduğu kriti misel sđcaklıđđ durumlarñda elde edilir. Belirlenen

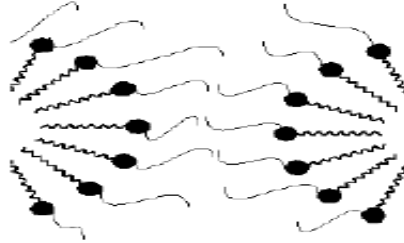
İartlar altında kompleksleme reaksiyonu tamamlandıktan sonra bekleme süresinin çok fazla arttđđması ekstraksiyon verimi üzerinde her zaman önemli bir değililik olúrtmaz ve harcanan süreyi artđđ. Birçok çaldđmada reaksiyon için kullanılan zaman en az on dakika olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında altmđ dakikanđn üzerindeki denge zamanlarınđn özütleme verimi üzerinde çok büyük değililiklere sebep olmadđđđ görülmüştür (57-60).

% 1đik bir yüzey aktif madde çözeltisiyle çaldđđđđđda, sıcaklık 25 °Cden 90 °Cöye artđđđđđda yüzey aktif maddece zengin fazđn hacminin 5 kat azaldđđđ görülmüştür. Özellikle inorganik türler için, sıcaklık etkisi BNEünda önemli bir rol oynar. Örneğin, krom veya civa gibi bazı metal kompleksleri için, yüksek sıcaklık (> 80°C) bađarđđ bir ekstraksiyon elde etmek için gereklidir. Misel olúumu ve ayrđma, bu íekilde yüksek sıcaklıklarda gerçektelebildiği gibi, oda sıcaklığında da gerçektelemesi mümkündür. Sıcaklık, önderítirme faktörünü ve ekstraksiyon verimini etkileyen bir parametredir. Sıcaklığın artmasıyla, yüzey aktif maddece zengin fazdaki su miktarđ azalđ, böylece bu fazđn hacmi düler. Ekstraksiyonun tamamlandıđđ ve etkin bir faz ayrđnđnđn sađlandıđđ mümkün olan en düük denge sıcaklığında çaldđmak tercih edilir. Tatminkar önderítirme faktörü değerleri elde etmek için, bulutlanma noktasđ sıcaklığından biraz daha yüksek bir sıcaklıkta çaldđması önerilmektedir (57-60).

2.4.5. İyonik Güç

Çoğu durumda ekstraksiyon ortamına bir organik çözücü ya da inorganik tuz eklenmesiyle ekstraksiyon etkinliği artar. Bunun nedeni ortama tuz eklendiği zaman misel boyutunun ve toplanma katsayıđnđn artmasıdır. Düük tuz deríimi kararlđđđđ çođaltđ; yüksek tuz deríimi ise flokülasyonu ve/veya agregasyonu (birlelmeyi) artđđđ. Emülsiyon kararlđđđđđ hidrofobik yapıların ara yüzde hareketsiz tabaka olúurtmalarđ veya katđ bir arayüz filmi olúurtmalarđ nedeniyle, birbirleriyle temas edememeleri olarak ađđlanabilir (sterik engel). íekil 2.6ö da arayüzde hidrofilik yapıdaki suyun (hidrofobik yapı) sterik engel olúurtması görülmektedir. Ortamda iyonik íiddetin artması bulutlanma noktasđ sıcaklıđnđn düürülmesi ve organik moleküllerin misel fazına itilmesi sebebiyle faz ayrđnđnđ artđđđ. Santrifüj, misel olúumunu etkilemezken faz ayrđnđnđ hızlandığ ve misel faznđn sulu fazdan ayrđmasını kolaylađtıđđ. Yüzey aktif madde ortama inorganik tuzlar eklendiğinde ise, polioksietilen grupların dehidratasyonu yüzünden bulutlanma noktasđ sıcaklıđđ dülmektedir. Ayrıca inorganik

tuzlar, yüzey aktif madde kümeleri ve analit iyonları arasındaki hidrofobik etkileşimleri artırmakta ve bu sayede analitik özellikleri iyileşmektedir (57-61).



Şekil 2.6. Arayüzde hidrofilik yapıdaki suyun (hidrofobik yapı) sterik engel oluşturması(50).

2.4.6. Misel Oluşumu ve Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

Sulu bir çözeltide yüzey aktif maddenin suyu seven kısmı suya doğru yönelir. Ortamda yağda çözünen madde varsa yüzey aktif maddenin yağ seven kısmı yağda çözünen maddeye doğru yönelir. Bu yönelmeler sonunda genellikle dairesel misel oluşur. Susuz sistemde yerleşim tersinedir ve lipofilik parçacıklar organik çözücüye çekilir.

Hidrofilik grubun değişmediği, hidrofobik grubun büyüklüğünün çoğaldıkça yüzey aktif maddelerde kritik misel derişim değerleri, hem iyonik hem de noniyonik tipler için azalır. Örneğin noniyonik bir maddenin hidrofilik grubu sabit tutulur, etilenoksit içeriği azaltılırsa, kritik misel derişim değeri de azalır. Elektrolit derişiminin çoğalmasa hem anyonik hem de noniyonikler için kritik misel derişim değerini azaltır. Anyonik miselin kritik misel derişim değeri sıcaklık dülerken artar, noniyoniklerin kritik misel derişim değeri ise sıcaklıkla çoğalmasa ile azalır.

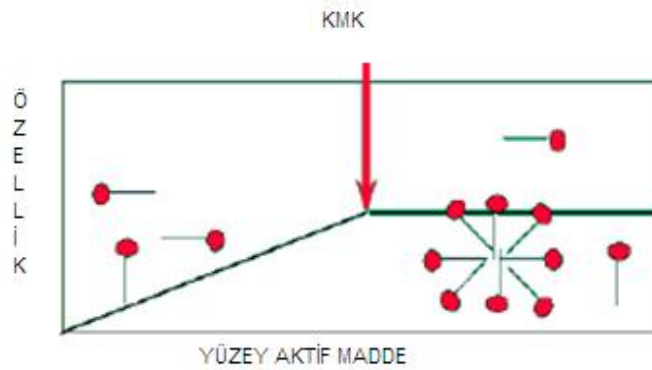
İyonik miseller için dairesel misel dışındaki diğer misel yapı lamellar yapıdır. Lamellar yapı levha ve çubuk biçiminde olabilir. Miseller, KMK değerinin üzerinde gittikçe yassılaşır. KMK'nin çok üstünde ise miseller iki molekül kalınlığında lamellar misel denilen uzamış paralel levhalar halindedir. Yassılaşan ve yönelen kısım tek yönlü olduğu takdirde film tabaka halindedir.

Bir çözelti içerisindeki çözünen maddenin içteki derişim ile yüzeydeki derişimi birbirinden farklıdır. Faz oluşum sırasında bir bileşenin derişimi, çözeltinin serbest yüzey enerjisinde azalmaya sebep oluyorsa, bu yüzey adsorpsiyonu pozitif adsorpsiyondur. Yani bir çözeltinin ara yüzünde yüzey aktif maddenin birikmesi bize,

iyon veya moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin çözücü molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha az olduğunu, düündürür.

Termal difüzyon vesilesi ile yüzeyde yüzey aktif madde moleküllerini olutururken, çözücü moleküllerinin daha kuvvetli olan iki taraflı çekiminden dolayı tekrar çözücüye gidemeyecekleri için, yüzeyde birikirler. Çözünen madde molekülleri arasındaki çekim, çözücü molekülleri arasındaki çekimden daha büyük olduğunda negatif adsorbsiyon olur. pH, tüm iyonik yüzey aktif maddelerin adsorbsiyonunda ve özellikle izoelektrik noktalarında daha az çözünen amfoterikler için modifiye edici önemli bir faktördür. Bir yüzey aktif madde çözücünün özelliklerini çözücüye koyulan miktardan beklenmeyen ölçüde çok dekıltırır. Bu etki, ana çözeltide kümelenme (misel) telekkülünden ve miseldeki yüzey aktif madde iyon veya moleküllerinin yerleiminden, çözelti arayüzündeki adsorbsiyondan ve adsorbe olmuş iyon veya moleküllerin yerleiminden kaynaklanır.

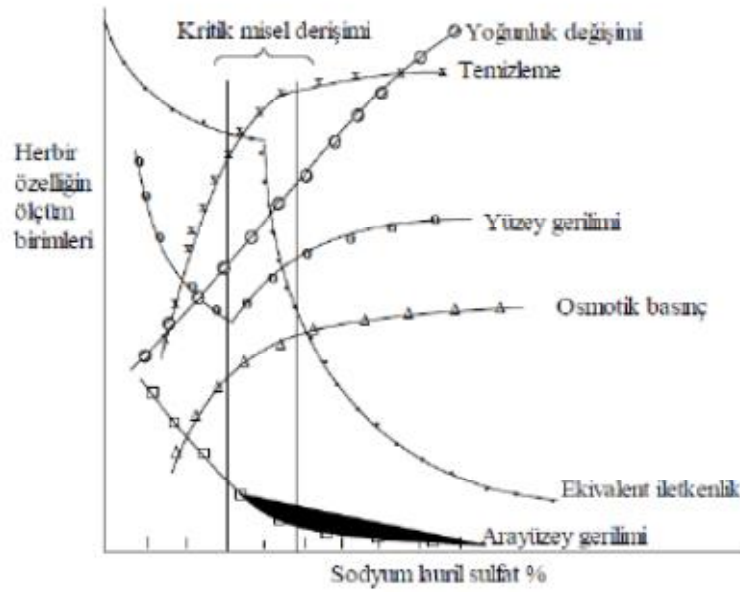
Her bir çözücü-çözünen sisteminin, minimum karakteristik değerinin üzerindeki derilimlerde, yüzey aktif madde iyon veya molekülleri misel olarak adlandırılan çok kez dairesel kümeler olutururlar. Tipik bir dairesel misel 2,5 ñ 6 nm çapa sahiptir. Ékil 2.7.ö de yüzey aktif madde merlerinin kritik misel konsantrasyonu (KMK) değerinin üzerinde misel oluturduğunu göstermektedir (61-65).



Ékil 2.7. KMK değerinin üzerinde misel olutumu (50).

Kritik Misel Konsantrasyonu; çözücü, yüzey aktif madde, mümkün olabilecek diğer çözünenler ve tanınlanmı fiziksel çevre ihtiva eden bir sistemdeki, misel telekkülünün baılangıçlı olan derilimini gösterir. KMK değerinin altında yüzey aktif madde monomerleri mevcuttur, oysa KMK değerinin üzerinde miseller, monomerler ile denge halindedir. Yüzeyaktif madde çözeltisinin özellikleri yüzey aktif maddelerinin

deriliminin fonksiyonu olarak çizilirse, kritik misel derilim noktasının derilimine yaklaştıkça genellikle lineer bir şekilde değişecek ve ekrinde kama olacaktır. Şekil 2.8'de sodyum lauril sülfatın sulu çözeltisi için yüzey aktif maddelerin özelliklerinin deriliminin fonksiyonu olarak değişimi görülmektedir. Misel büyüklük ve özellikleri ile ilgili çalışmaların çoğunu sulu sistemler bulundurur. Susuz sistemler daha az tercih edilir.



Şekil 2.8. Sulu sodyum lauril sülfat için fiziksel özellik eğrisi (50).

Şekilde Sodyum Lauril Sülfatın çözelti içerisindeki yoğunluğu arttıkça ara yüzey gerilimi azalmakta, osmotik basınç artmakta, YAMın temizleme özelliği artmakta, kritik misel derilimine kadar yüzey gerilimi azalır bu noktadan sonra ise artmaktadır. Bu esnadaki ekvivalent iletkenlik ise kritik misel değişim aralığındaki noktaya kadar azalmakta, bu noktadan sonra daha kesin bir şekilde azalma göstermektedir (66).

2.4.7. Fazların Birbirinden Ayrılması

Yüzey aktif maddece zengin faz sulu fazdan ayırmak için farklı yöntemler uygulanmıştır. En sık kullanılan yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesini artırmak için deney tüplerinin + 4° C de soğutulup ve yüzey aktif maddece zengin fazın jelimsi bir kat halinde ayrıştırdıktan sonra santrifüjlenmesidir. Daha sonra basit bir dekantasyon işlemiyle sulu faz kolayca ayrılır. Yüzey aktif madde zengin fazı soğutmak için, buzdolabında bekletmek, buz banyosu, tuz-buz-aseton karışımı gibi farklı

yöntemler kullanılabilir (66). Az uygulanmasına rağmen diğer bir yol da, tüpleri bir su banyosunda 100 °C'ye kadar ısıtılıp sulu fazın buharlaştırılması yoludur. Bu sayede önderiştirme faktörü 4 kat daha artmaktadır. Fakat zaman alması, oluşan kompleksin parçalanma riski ve uçucu analitlere uygulanamaması kullanılmamaktadır (67).

2.4.8. Yüzey Aktif Maddece Zengin Fazın Analize Hazırlanması

Yüzey aktif maddece zengin faz, ayrıldıktan sonra direkt analiz edilebilir. BNE yöntemi pek çok farklı teknikle uyumlu bir şekilde çalışabilir. Tayin işlemine geçmeden önce yüzey aktif maddece zengin faz çoğunlukla uygun bir çözücü ile seyreltilir. Örneğin aspirasyonunu gerektiren atomik tekniklerde, tayin işlemi öncesinde yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesinin düşürülmesi gerekir. Bu amaçla pek çok farklı çözücü araştırılmıştır. Etanol, asidik etanol, metanol, asidik metanol, asetonitril, tetra hidro furan, HCl ve HNO₃ bunlardan bazılarıdır.

Yüzey aktif maddece zengin fazı çözmek ve kompleksi parçalayıp analize hazırlamak için, uygun çözücü seçildikten sonra bu fazın ne kadar çözücü ile seyretilmesi belirlenmelidir. En yüksek önderiştirme faktörünü elde etmek için bu hacim asgari düzeyde tutulmalıdır. Bu hacmin belirlenmesinde sıralayıcı faktör kullanılacak tayin yönteminin gerektirdiği minimum örnek hacmidir. Örneğin FAAS için her bir element için yaklaşık 0,5-1 mL örnek çözeltisi gereklidir. Bu nedenle yüzey aktif maddece zengin fazı çözmek/seyretilmek için bu faza seçilen çözücünden genellikle her bir element için 1 mL eklenir (67-69).

2.4.9. Tayin Basamakları

Yüzey aktif maddece zengin faz ayrıldıktan sonra tayin basamaklarında UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), grafit fırınla atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS), hidrür oluşturma atomik absorpsiyon spektroskopisi (HGAAS), induktif eşilmi plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC) gibi yöntemlerden uygun olan biri kullanılabilir (70).

2.4.10. BNE Metodunun Uygulama Alanları

BNE yöntemi vitaminlerin, hormonların, enzimlerin ve proteinlerin ayrılması ve tayini için biyolojik örnekler, organik kirleticilerin ve metallerin önderiştirilmesi ve tayini için çevresel örnekler için uygulanmaktadır. BNE metodu birçok organik ve inorganik

türlerin ayrışmalarını çevresel ve biyolojik çalışmalar, çelitle önderiltirme işlemlerinde başarı ile uygulanmaktadır. Tablo 2.3.üde bazı iyonların BNE metodu ile analizlerinde kullanılan yüzey aktif maddeler, kompleksleştirici türler, yüzey aktif madde, gözlenebilme süreci önderiltirme faktörü ve ölçüm tekniği verilmiştir (68-75).

Tablo 2.3. BNE'nin uygulamaları (68-75).

ELEMENT	KOMPLEKSLEŞTİRİCİ	YÜZEY AKTİF MADDE	GÖZLENEBİLME SINIRI ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÖNDERİLTİRME FAKTÖRÜ	ÖLÇÜM TEKNİĞİ	LİTERATÜR
Cd (III), Pb (III)	DDTP	TRITON X114	0,62, 2,86	22, 43	Alevli AAS	68
Co (II), Ni (II)	TAN	TRITON X114	0,24, 0,44	57, 65	Alevli AAS	69
Ag (I)	DITIZON	TRITON X114	0,56	43	Alevli AAS	70
Fe (II), Fe (III)	APDC	TRITON X110	3	50	Alevli AAS	71
Cr (III)	8-HQ	TRITON X114	0,2	75	Spektroflorometre	72
Cu (II)	ARS	TRITON X114	1,07	21	Alevli AAS	73
Co (II), Ni (II), Fe (III), Cu (II)	PPKO	TRITON X114	0,8, 0,7, 0,7, 0,7	93	Alevli AAS	74
Co (II), Ni (II), Cu (II)	MPKO	TRITON X114	1,6, 1,9, 2,1	65, 58, 67	Alevli AAS	75

2.5. BNE YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

BNE'nin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bulutlanma noktasının avantajlarıyla ilişkili belirtilmiştir.

1. Klasik süreç süreçleme metodunda yüksek miktarda hacimlerde çalışırken bulutlanma noktası süreçleme metodunda birkaç mL yüzey aktif madde ilavesi ile çalışılmaktadır.
2. Atık etanol veya aseton varlığında kolaylıkla parçalanabilen noniyonik yüzey aktif madde kullanılarak süreçleme sonucu zenginleştirilmesi yapılacak yapıya tek başına elde etmedeki kolaylığı göstermektedir.
3. Toksik kimyasalların kullanımı çok düşük düzeyde olduğundan çevre dostudur.
4. Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve süreçleme işleminin maliyetinin düşüklüğü bu yöntemi cazip kılan bir başka faktördür.
5. Çok sayıda örnek ve bazı durumlarda da analitle eş zamanlı çalışılabilir.
6. Kullanılan donanım, her laboratuvarında bulunabilecek aletlerdir.

7. Önderilme işlemi sonrasında analit, çoğu durumda asidik alkollü bir çözelti içerisinde olduğundan atomik tayin öncesinde aspirasyona hazırdır.
8. BNE metodu ile elde edilen fazlarda tespit yapabilmek için birçok spektroskopik metod kullanılabilir.
9. YAM kullanma çevreye karlı sorun oluşturmamaktadır, ticari bulunabilirliği geniş ve maliyeti uygundur.
10. Biyolojik ve çevresel numunelere rahatlıkla uygulanabilir olu kullanm alanı genişletmektedir.
11. Küçük örneklerle düşük konsantrasyonlarda doğrudan analize izin vermektedir.
12. Bulutlanma noktası özütleme metodu aynı zamanda kat örneklerde bulunan organik yapıların özütlenmesini de sağlar. Bu uygulamada ilk olarak kat örnek sulu noniyonik yüzey aktif madde içeren çözelti ile muamele edilir. Isıma ile birlikte organik yapıları, kat yüzeyinden desorbsiyonu ve misel ortamı içinde çözünmesi sağlanır. Daha sonra çözelti, katıyı ayırması için süzülür. Bunun ardından klasik bulutlanma noktası özütleme metodu basamakları uygulanır (76-80).

Bulutlanma noktasının dezavantajları aşağıda verilmiştir.

1. Yapılacak çalışmada en uygun şartlar geniş kapsamlı araştırılmadan (optimizasyon yapılmadan) deneylere devam edilirse, ekstraksiyon verimi düşük olabilmektedir. Çünkü BNE, birçok parametreye bağlı olarak gerçekleştirilen bir metoddur.
2. İşlemler esnasında yapılacak muhtemel santrifüj işlemi sırasında en iyi şartlar çerçevesinde ulaşılan sıcaklık değerinde dölmekte ve bu durum ekstraksiyon verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle ayrılacak yapı için uygun yüzey aktif madde seçimi esnasında bulutlanma noktası değeri göz önünde bulundurulmalı ve muhtemel verim kayıplarını engelleme adına düşük bulutlanma noktası değerine sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır. Polioksi etilen zincir uzunluğundan dolayı daha kısa zincirli yapılar seçilmelidir veya uygun karışımlar kullanılarak bulutlanma noktası

değeri oda sıcaklığı seviyesine çekilerek santrifüj sonrasında olası verim kayıplarının önüne geçilebilir.

3. Yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılması en iyi şartlar için gerekli olursa bu gibi durumlarda kompleksleştirici maddeler için dayanıklılık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda değişik kompleksleştiriciler için kapsamlı araştırma yapmak gerekebilir.
4. Bulutlanma noktası özütleme metodunda faz ayrışmasının ardından viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile ya da mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır.
5. Olayın mekanizması henüz tam anlamıyla açıklanmamıştır.
6. Elde edilen YAM'de zengin faz oldukça viskoz olduğunda çoklu tayin yöntemi öncesinde seyreltilmesi gerekir. Bu nedenle önderiktirme faktörü düşer.
7. Bulutlanma noktası özütleme metodunda faz ayrışmasının ardından viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile ya da mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır (76-80).

2.6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.6.1. Tarihçe

Atomik spektroskopisi 70 kadar metal ve yarımetalın eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik dalgaların atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metodur. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci

yüzyılın ortam içerisinde yüz yüze bakan bilim adamları arasında çelişitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya'da Walsh tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri yapmak için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür. 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırmacı kaynağı alevdir. Elektrotermal atomlaştırmacıların keşfedilmesi ile atomik absorpsiyon spektrofotometresinin kullanım alanı genişlemiştir (81).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ametallerin analizi ve kalitatif analiz için uygun değildir. Ametallerin, hava bileşenlerinin (N_2, O_2) ışını absorpladığı vakum UV ($<200\text{ nm}$) bölgede rezonans absorpsiyonu vermesi sebebiyle AAS ile analizleri yapılamamaktadır. Diğer emisyon teknikleriyle karşılaştırıldığında, bu metodun dezavantajı her element için ayrı bir ışın kaynağına ihtiyaç duyması sebebiyle zaman alıcı bir işlem haline gelmesidir. Günümüzde, çok sayıda farklı ışın kaynaklarına ihtiyaç duyulmaksızın, çok hızlı ve seri olarak çoklu element analizi gerçekleştirilmesine olanak tanıyan sürekli ışın kaynaklı AAS (CS AAS: Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry) cihazı geliştirilmiştir (81-83).

2.6.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre $h \cdot \nu$ enerjili bir foton, atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu uyarılır ve enerjisi daha büyük olan kararsız uyarılmış temel seviyeye geçer. İki enerji seviyesi arasındaki bu geçiş 1900 yılında Planck tarafından aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir:

$$h \cdot \nu = E_i - E_o = h \cdot \nu$$

E_i : Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o : Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h : Planck sabiti

ν : Absorplanan ışının frekansı

c : Işığın hızı

λ : Absorplanan ışının dalga boyu

1760 yılında Lambert homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu, buna karşılık ortamı terk eden ışının şiddetinin (I) gelen ışının şiddetine (I_o) oranının ışın şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur (84).

$$I = I_o \cdot e^{-k \cdot c \cdot d}$$

absorplanmanın bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile orantılıdır.

$$x = k \cdot c$$

Lambert yasası Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür:

$$A = \frac{\log I_0}{I} = k \cdot c \cdot d$$

A : Absorbans

I_0 : Gelen ışıının ıiddeti

I : Ortameterk eden ışıının ıiddeti

k : Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağılıdır.)

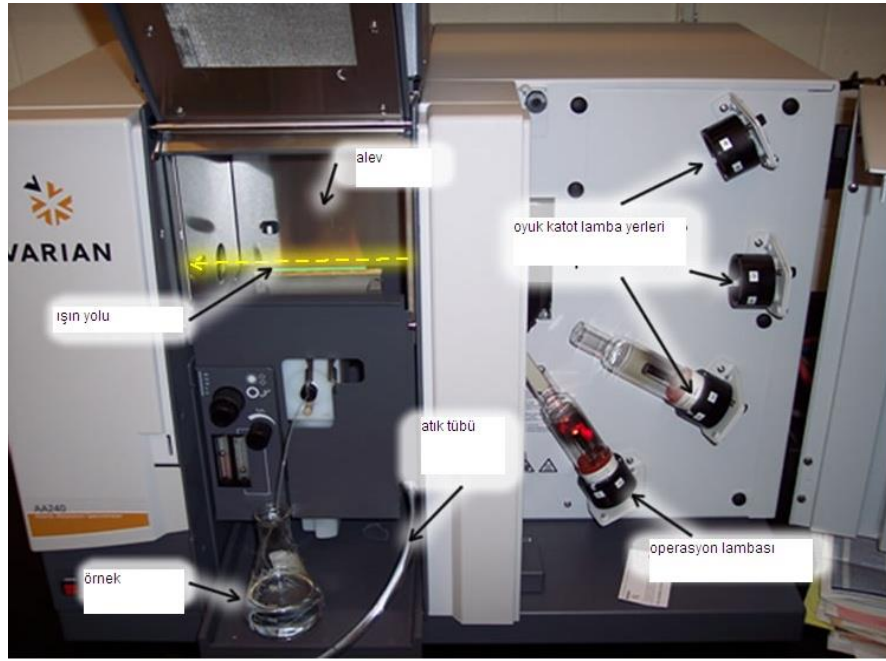
c : Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d : ışıının geğıtiğı tabakanın kalınlığı

AASde, absorbans ölçümleri Lambert-Beer yasasına uyar. AAS ile tayinler örnekteki elementlerin uygun bir atomlaştııcıda buhar haline getirilmesi, nötral halde ve temel enerji seviyesindeki atomik buharın birincil ışıın kaynağından gönderilen ışıının absorpsiyonunun ölçümüne dayanır. Bu amaçla analitlerin ışıın absorpsiyonu ölçülerek, kalibrasyon grafiğı yardımıyla absorbansa karşılık gelen deriim bulunur.

2.6.3. AAS Cihazının Temel Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresini fotoğrafik Lekil 2.9.ada verilmiştir. Alet analiz elementinin absorplayacak dalga boyunda ışıına yapan bir ışıın kaynağı örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir atomlaştııcı çalıdan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör, ışıın ıiddetini ölçen bir dedektörden oluşur (81-85).



Şekil.2.9. Varian AA240 cihazının temel kısımları (83).

2.6.3.1. Işık Kaynakları

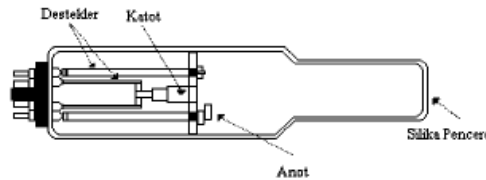
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışık kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde duyarlılık düşer. AAS'de kullanılan ışık kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1) Oyuk katot lambaları
- 2) Elektrotsuz bozalımlar lambaları
- 3) Yüksek basınçlı lambalar
- 4) Sürekli ışık kaynakları

2.6.3.2. Oyuk Katot Lambaları

AAS'de incelenen element çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle sürekli bir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmak çok zordur, üstelik yeterince monokromatik ışık elde edilemez. Absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımına açısından çok büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan en önemli ışık kaynağı türü oyuk katot lambasıdır (6). Oyuk katot lambaları ilk kez 1916'da Paschen tarafından dizayn edildikten sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir.

Oyuk katot lambalarē birkaç torr basēnē altēnda inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuē 3ñ4 cm çapēnda 8ñ10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluēmaktadır. Katot genellikle oyuk bir silindir íeklinde olup ya analiz elementinden yapēđ ya da analiz elementi ile kaplanē. Katodun çapē 3ñ5 mmēdir. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapēđ. Katodun tam karēēēnda UV ve görēnūr bölge ēēnlarēē geçiren kuartz veya camdan yapēđmē bir pencere bulunur (Íekil 2.10.). Anot ise, tungsten veya nikelden yapēđmē bir teldir. Lambadaki anot ile katot arasēna 100-400 voltluk bir gerilim uygulanēsa lamba içindeki inert gaz atomlarē iyonlaēđ. Pozitif yüklē gaz iyonlarē hēzla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomlarē yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluēturur. Bu atomlarēn bir kēsmē uyarēđmē seviyededir ve temel hale dōnerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambalarēnda gereēinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalēđ. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluēturur ki bu metallerin de pek çokē uyarēmamē halde olduklarēndan, uyarēđmē atomlarēn yaydēđēēē adsorbe ederler (self absorpsiyon) ve ēēn demetinin íiddetini dēlūrūr (81-85).



Íekil 2.10. Oyuk katot lambasē (81).

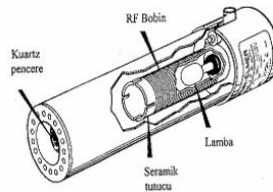
Lambanēn yaydēđē ēēēn íiddeti akēn arttēkēa belli bir noktaya kadar artar. Yüksek akēnda ortaya ēēkan doppler geniēlemesi ve self-absorpsiyon hattēn orta kēsmēnēn íiddeti azalēken yan kēēnlarēn geniēlemesine neden olur. Hat íiddeti ölçēlen absorbansē etkilemese de hat geniēlemesini etkileyecektir. Dolayēēyla hat geniēlemesini önleyecek ve iyi bir lamba kararlēđēē verebilecek en iyi çalēma akēmē seçilmelidir. Bu akēn elementten elemete ve cihaza göre deēil ebilmektedir.

AASōnin dezavantajē her element için ayrē bir oyuk katot lambasē gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynē anda tayin edebilmek için incelenecek elementlerin alaēēnlarēē içeren lambalar tasarlanmēđtā. Ancak, elementlerin hepsini içeren tek bir

lamba yapmak mümkün olmadığı gibi, iki ya da üç elementi bir arada içeren lambaların dizaynı her element için mümkün değildir. Ayrıca lambanın emisyon şiddetinin azalması bunun sonucu olarak gözlenebilme şansı dülmesi gibi problemle karşılaşılabilir (81-85).

2.6.3.3. Elektrotsuz Boşalın Lambaları

Elektrotsuz boşalın lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalın lambalarının ışık şiddeti oyuk katot lambasından daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi elektrotsuz boşalın lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0,5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşimi) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün sarınları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç W'dan 200 W'a kadar bir güçle ıyılır (36). Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekans veya mikro dalga ışının sakladığı alanla atomlar ıyılır. Önce argon atomları iyonlanır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır. Hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları ıyırlar. Elektrotsuz boşalın lambaları As, Se, Sb gibi uçucu ve düşük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Bu lambalar, atomik çizgi spektrumları yayırlar ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ışık şiddetlerine sahiptir. Elektrotsuz boşalın lambaları 15 veya daha fazla element için ticari olarak mevcuttur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek ışınma süresi kısa ve kararlıdır. Bu lamba uçucu ve absorpsiyon dalga boyu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır (81-85).



Şekil 2.11. Elektrotsuz Boşalın Lambasının Kesiti (81).

Elektrotsuz boşalın lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışıık kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıma özellikleri nedeniyle yüksek ışıık şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır. Elektrotsuz boşalın lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hatta birçok element için diğer ışıık kaynaklarının yerini almaktadır (81-85).

2.6.3.4. Yüksek ışıık şiddetli Lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışıık şiddetli lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta bulunan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışıık şiddetli yapılabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışıık şiddetinde oyuk katot lambasına göre bir artış görülür.

2.6.3.5. Sürekli ışıık Kaynakları

Sürekli ışıık kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğruluktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak özel olarak üretilen yüksek şiddetli sürekli ışıık kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değıştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır.

2.6.4. Atomlaştırıcılar

Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, numunede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. ışıık kaynağından gelen elektromanyetik ışık atomlaştırıcıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle AAS'de bir analizin başarısı atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır ve tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Uzun yıllar örneğin atomlarına ayırması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti aleve püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır (81-85). Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır.

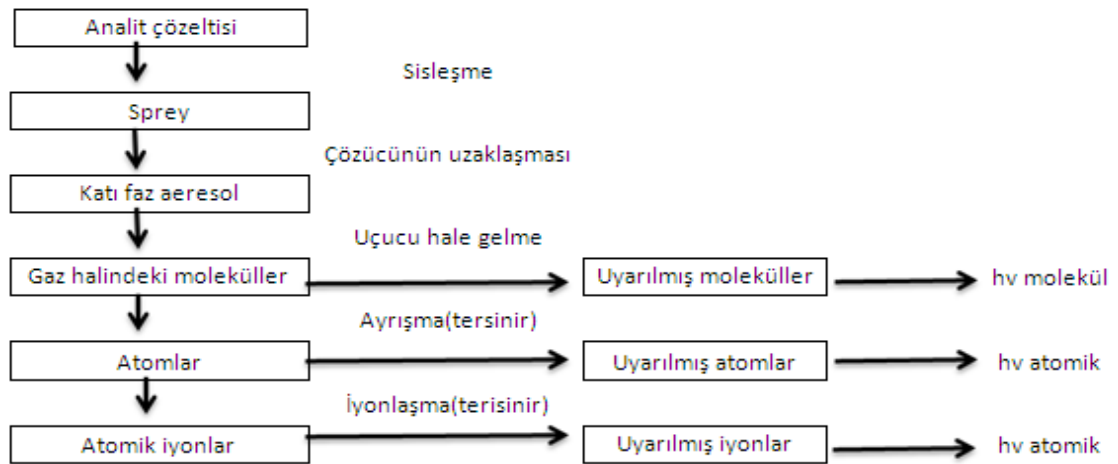
2.6.4.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda numune çözeltisi aleve havalı (pnömatik) bir sisletirici yardımıyla püskürtülür. Böylece zamanla değişmeyen bir sinyal elde edilir ve bu sinyalin yüksekliği çözeltinin derinliğiyle orantılı olup çözelti aynı hızla emilip püskürtüldüğü sürece değişmez.

Numune çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve numunedeki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO₂, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, NO₂ gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrılma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrılmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derinliği iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 2.12'de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir.

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından saklanan enerji miktarı alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. Aynı bir absorpsiyon ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutulma ürünleriyle ya da numunedeki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Alev optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi

herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve eğer mümkün ise atomlaşma nicel olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma ortamı sadece az atom oluşması değil aynı zamanda ışık saçılmasına yol açabilecek katı veya sıvı taneciklerin halen alevde bulunmasına neden olur. Ayrılmamış moleküller, geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından ışık kayıplarına neden olur (81-85).



Şekil 2.12. Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler (81).

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Azot protoksit (N_2O)-asetilen (C_2H_2) alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen eşal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri de önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her numune için optimize edilmelidir. Yakıcı ve yanıcı gazı ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmelidir.

Tablo 2.4. de en çok kullanılan alev türleri ve bunların sıcaklık aralıkları verilmiştir. Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeltili yanıcılarla $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar

elde edilebilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan örnekler atomlaştırılır. Daha refrakter örnekler için, oksijen veya nitroz oksit yakıt gaz olarak kullanılmalıdır (81-85).

Tablo 2.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılan bazı alev türleri (81).

Yakıt Gazlar	Yakıt Gazlar	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Dokal Gaz	Hava	1700-1900	39-43
Dokal Gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1440
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitroz Oksit	2600-2800	285

2.6.4.2. Alevli Atomlaştırıcı Ünitesinin Kısamları

Nebulizer (Sisletirici)

Sıvı örneğin kalıcal bir boru yardımıyla emilip küçük damlacıklar halinde verildiği kışındır. Örnek burada oksitleyici gazla karışır. En uygun absorpsiyon değerleri elde etmek için nebulizerin sıvı çekim hızı ayarlanabilir, büyük absorpsiyon değerleri elde ediliyorsa (organik çözücülerde olduğu gibi) çekim hızı düşürülerek fazla numune harcanması önlenir. Oksitleyici gaz numune içinden geçerken numuneyi beraberinde sürükler ve büyük damlalar küçülerek püskürtme başlığına püskürtülür. Burada numune yakıt gazla karıştırılarak alev başlığına ulaşabilir. Büyük damlacıklar dipte kalıp atılır. Atılan kısım, toplam hacmin % 80-90'ın kadardır.

Alev Başlığı

Alevin etkisiyle atom buharlarının oluştuğu ve bunların ışıma kaynağından gelen ışıma absorbe ettikleri yerdir. Yakıt gazı, alev başlığına düzgün bir şekilde akar ve yaprak şeklinde düzgün bir alev meydana gelir. Burada en önemli nokta alev sıcaklığıdır. Alev sıcaklığı iyonlamaya yol açamayacak kadar düşük, atom buharlarının oluşturabilecek kadar yüksek olmalıdır. Yüksek absorpsiyon değerleri elde etmek için alev başlığı ayar

da önemli bir faktördür. Bu nedenle alev balığının optik yola göre konumunun çok iyi ayarlanmasĖ gerekir.

Monokromatörler (Dalgaboyu Seçicileri)

Absorbansın ölçülmesi sırasında, ığık kaynağından gelen polikromatik ığıktan tek bir dalgaboyunda ığık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ığıktan monokromatik ığık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. Monokromatörde ayıracığık ve ığın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AASın elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genilliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genilliğine bağlıdır. Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattına oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Monokromatörler, iki yarığ (bir giriş ve ığık), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima ılebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve ığık yarığları ığın kaynağından ııkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ığın oranına kontrol eder. Genil giriş yarığı kullanılabildiğinde ığın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlaır, kesindir ve düşük derinimler ölçülebilir.

Dedektörler

Dedektörler ığın kaynağından gelen ığının ıiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. ıığık elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ıığık karlı duyarlı olmasĖ ığın ıiddeti ile doğru orantıda bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ıığık cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olmasĖ kararlaı olmasĖ ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olmasĖ istenir.

AASde ığın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ıığık duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akının artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerindeki ıığık duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Katot antimon, bizmut ve/veya gümüşlü alkali metal karışınları gibi kolaylıkla iyonlanan bir malzemeyle kaplanmalıdır. Bir fotoçoğaltıcının hassasiyeti, katodun kaplama maddesine bağlıdır. Pratikte ölçülebilen en küçük dalga boyu 193,7 nm (As) ve en yüksek dalga boyu da 852,1 nm (Cs)dir. Her bir element için bir lambanın gerekli olduğu AAS teknikleri çoğunlukla nicel analiz amacıyla kullanılır (81-85).

Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda dokru çekilir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar. Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Sonuçta elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur. Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme, anotlar (dinotlar) arasındaki voltajla üstel olarak artar. Ancak dinotlar arasında gerilim artışı karanlık akımın ve fotoçoğaltıcı tüpün foton gürültüsünü de artıracaktır. Katot üzerine ışın dülmeyi zaman yüksek gerilim altında fotoçoğaltıcı tüpten geçen akım okaranlık akım olarak adlandırılır .

2.7. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİNDE GİRİMLER

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

2.7.1. Spektral Girişimler

Çalışılan dalga boyundaki ışının analit atomik absorpsiyon ölçümü sırasında gaz fazındaki diğer element atomları ayrılmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. Saçılmadan ileri gelen titreşimler, numunenin organik türler içerdiği durumlarda veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler bırakır. AAS'de tavsiye edilen slit aralığı kullanılsa atomik rezonans hatlarını direkt çakılması olayına pek rastlanmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimlerin oluşmasının bir diğer nedeni ise atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu olaya grafit fışıklı atomik absorpsiyon spektrometresinde alevli atomik spektrometresine oranla daha sık rastlanır. Grafit fışığında yapılan analizlerde numunede bulunan yüksek konsantrasyondaki matriks bileşenlerinin atomlaşma basamağında tamamen ayrılmaması nedeniyle oluşan mikrokristaller veya soğuk uçlardaki numune kalıntılarından tekrar buharlaşmasıyla oluşan partiküller veya tüp duvarlarından gelen

karbon tanecikleri de    n sa   mas  na neden olurlar. Bu iki etki (moleküler absorpsiyon ve sa   ma) genellikle zemin değeri veya zemin absorpsiyonu olarak tan  nlan  . Tayin elementi atomlarının net absorbansını elde etmek için absorplanan (veya sa   dan)    n miktarı ölçülerek toplam absorbanstan bu değerin   kar  mas  yla elde edilir (46).   nemli olabilecek baz  spektral giri  im t  rleri   unlard  ;

- 1) Bant geni  lmesi etkileri; belli dalga boylarında ölçülen so  urumun azalmas  na yol a  arlar. Özellikle emisyon ölçümlerinde daha belirgin hale gelirler. En belirgin iki türü Doppler ve basınç (  arp  ma) etkileridir.
- 2) Atomizasyon ortamındaki emisyonlar; yabancı maddelerin ve analitin   vreye yayd      nlar bu türdendir. Bu girişimi   nlemek için AAAS cihazlarında alevden sonra dedektörden önce bir monokromot  r kullan   r.
- 3) Alevde bulunan katı partiküller ve büyük moleküllerin      sa  mas   bu durum örneğin iyi s  z  lmedi  i, kolloidal partiküller içerdiği durumlarda ortaya çıkabilir. Alev s  cakl     biraz art    arak veya kimyasal girişimler giderilerek bu etkinin önüne geçilebilir.
- 4)   al   dan dalga boylarında kullan  dan gazların yaptığı soğurum ; bu etki genelde UV bölgede çalışıyorsa ortaya çıkar. Asetilen gibi hidrokarbonlu gazlar bu bölgede soğurum yaparlar. Bunun önüne geçmek için bu bölgede hidrojen-oksijen gaz kar    n   kullan  dabilir.
- 5)   l   m dalga boylarında çakışmalar: Bu giri  im türü analiz yapıdan dalga boylarında başka türlerinde soğurum veya emisyon yapması ile ortaya çıkar. Bu durum; eğer katot uygun olmayan bir element bileşiminden yapışmışsa, çok elementli bir lamba kullan   rsa veya çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullan  mazsa, incelenen element ile beraber başka bir elementin rezonans hattının da dedektöre ulaştığı durumlarda ortaya çıkabilir.   kinci neden ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin rezonans hattı ile   ak  mas    . Bu giri  im t  r  n n s  k kar      dan az sayıdaki örneklere için ölçüm dalga boyu   ak  dan elemetler Tablo 2.5.  de verilmiştir. Spektral girişimleri engellemek için, ya giri  im yapan iyonlar analit ortamından ayırma teknikleri kullan  arak uzakla  t    r ya da absorpsiyon ölçümleri alternatif dalga boylarında gerçekleştirilir.

Tablo 2.5. Ölçüm dalga boyu çakışan elementler (81).

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

Atomik absorpsiyon spektrometresinde görülen spektral girişimlerin önlenmesinde bazı işlemler uygulanabilir. Alevli AAS'de moleküler absorpsiyon ve partiküller tarafından oluşan saçılma ile oluşan spektral girişimlerin yok edilmesi için en iyi ölçümün yapıldığı yüksek sıcaklıkla alev kullanılmalıdır. İyi dizayn edilmemiş ön-karıştırıcı yakıcılar ve hava/asetilen alevinde bulunan yolundaki moleküller veya parçacıklar girişime neden olurken daha sıcak azot protoksit/asetilen alevi kullanıldığında moleküllerin sayısı oldukça azalır ve bu etki hemen hemen hiç görülmez. Bununla birlikte bazı elementlerin hassasiyeti daha sıcak alev ortamında azaldığından azot protoksit alevini her zaman kullanmak mümkün değildir (81-85).

Tayin elementini daha kararlı yapmak veya matriks bileşenlerinin daha uçucu olmalarını sağlamak için örneğe yüksek konsantrasyonda bir reaktif ilave edilerek (matriks modifiyer) atomlaşma basamağından önce iyi bir ayırma gerçekleştirilir. Spektral girişimleri azaltmanın diğer bir yolu da analiz elementini içermeyen fakat diğer matriksleri içeren ve numune ile aynı zemin absorpsiyonunu oluşturan bir boş (blank) numunenin hazırlanarak absorbansının ölçülmesidir.

Spektral girişimler aletsel olarak da düzeltilebilir. Gerçek aletsel zemin düzeltme yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Çift hat yöntemi
- 2) Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi (Smith-Hieftje Yöntemi)
- 3) Sürekli ışık kaynaklı zemin düzeltme yöntemi

4) Zeeman etkili zemin düzeltme yöntemi

2.7.1.1. Çift Hat Yöntemi

Çift hat yönteminde, tayin elementinin rezonans hattında toplam absorpsiyon (atomik ve zemin absorpsiyonu) ölçülür. Daha sonra başka bir elementin (veya aynı elementin) oyuk katot lambası kullanılarak tayin elementinin absorpsiyon yapılmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda zemin absorpsiyonu ölçülür.

İki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmalıdır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörde analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörde zemin sinyali düzeltmesi için dalga boyu seçilir.

2.7.1.2. Smith-Hieftje Yöntemi

Bu yöntem oyuk katot lambasının yüksek akım ve düşük akımda çalıştırılarak ayrı ayrı absorbanslarının kaydedilmesi esasına dayanır. Oyuk katot lambası yüksek akımda çalıştırıldığında emisyon şiddeti artacak ve emisyon spektrumu biraz daha genişletecektir. Ancak yüksek akımda emisyon şiddeti artarken oyuk katot lambasında serbest atomların sayısı da artar ve bu serbest atomlar yayılan ışığı karakteristik dalga boyunda absorplar. Bu olaya self absorpsiyon (öz absorpsiyon) denir. Böylece hayali öz absorpsiyonun olmadığında emisyon spektrumunda analitin karakteristik dalga boyunda bir sönme meydana gelir ve spektrum karakteristik dalga boyu etrafında ikiye ayrılır.

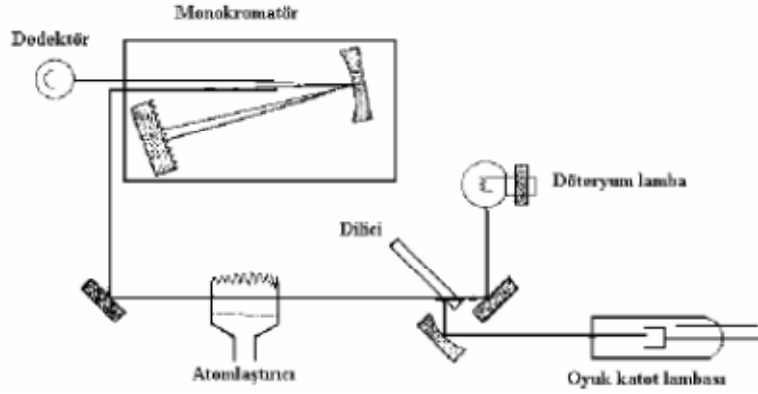
Oyuk katot lambası düşük akımda çalıştırıldığında analit ve zemin absorpsiyonu, yüksek akımda çalıştırıldığında ise sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. Aradaki fark belirlenerek analit absorbansı tespit edilir (81-85).

2.7.1.3. Sürekli Işık Kaynaklı Zemin Düzeltme Yöntemi

Bu yöntemde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışık yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu ışık kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2-0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışık kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür.

Şekil 3.1.öde sürekli ışık kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot

lambasından ve sürekli ışıık kaynağından gelen ışıık atomlaıtıcıdan sıra ile geçmesini sağılamaktadır.

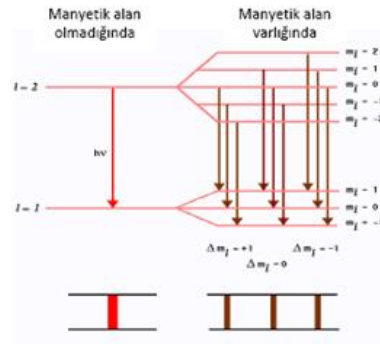


Şekil 2.13. Sürekli ışıık kaynağı zemin düzeltici bir atomik spektrofotometresinin şematik gösterimi (81).

Şekil 2.1.öde döteryum lambası (D_2) kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışıık kaynağından gelen ışıık numune atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışıık kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışıık absorbansı (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambanın absorbansından (zemin ve atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorbans değerleri elde edilmiş olur.

2.7.1.4. Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemi

Atomik enerji düzeyleri manyetik alan varlığında yararak birden fazla enerji düzeyine ayrılır. Bir atomik spektrum hattının kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine ayrılması olayına Zeeman etkisi denir. Singlet enerji düzeyleri manyetik alan varlığında üçe (π -, π , π +) veya üçlü gruplara ayrılır buna normal Zeeman etkisi denir. Singlet düzeyler dâğındaki düzeyler ise manyetik alan varlığında daha fazla sayıda bileşenlere ayrılır buna da kural dışı Zeeman etkisi denir.



Ėekil 2.14. Manyetik alanda spektral bir hattĖn normal Zeeman etkisi yarđmasđ (81).

(a) ĖĖn kaynađđna manyetik alanĖn uygulanđđđ

(b) Atomlađtđđđđ manyetik alanĖn uygulanđđđ

Ticari olarak satđđan ve Zeeman zemin dđzeltme sistemlerinin kullanđđđđđ aletlerde manyetik alan atomlađtđđđđ uygulanđ.

2.7.2. Kimyasal Giriğimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde herhangi bir metalin absorbandsđ onun kimyasal yapđđ ve yakĖn ėevresinin (ėđzđcđ, alev, grafit fđđ vs) kimyasal formu ile doğrudan ilgilidir. Kimyasal engellemeler; atomlađtđđđđarda olđđan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Ėzellikle alevli atomlađtđđđđarda, analizi yapđđacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlđ bileğikler olđđturmasđ atom deriliminin azalmasđna, dolayđđđyla absorbands değerinin gerekenden daha kđėđk elde edilmesine neden olur. Bazđkimyasal giriğim tđrleri Ėunlardđ:

1) Kararlđ oksit yapđđarĖĖn olđđmasđ eğer kullanđđan alev bileğimi oksijenle zenginle Fe₂O₃ veya Al₂O₃ gibi bazđkararlđ oksitler olđđarak giriğim yapabilirler. Bu durum N₂O gibi oksijenle fakir bir alev bileğimi kullanđđarak Ėnlenebilir.

2) Oksijenin yđkseltgen etkisi; analitin yđkseltgenme basamađđĖĖn değilmesine yol ağabilir. N₂O gibi oksijenle fakir bir alev bileğimi kullanđđarak Ėnlenebilir.

3) SO₄²⁻ ve PO₄³⁻ gibi bazđ anyonlar metallerin uçucu olmayan tuzlarĖĖ olđđtururlar. Bunu Ėnlemek için bazđĖllemler yapđđabilir. Bunlar;

- Alev sđaklıđđđ biraz daha artđđđarak bu tuzlar buharlađtđđđđ.
- Bu anyonlar bir anyon değil tirici reğineden geğirilerek uzaklađtđđđabilir.

- Bu anyonlar çöktürülerek uzaklaştırılabilir.
- EDTA gibi kompleksirici bir ligand eklenerek bu uçucu olmayan tuzların oluşması yerine daha uçucu komplekslerin oluşması sağlanabilir.

4) İyonlaşma girilimi; iyonlaşma tür absorpsiyon yapmayacağından iyonlaşma istenmeyen bir durumdur. Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır (81-84).

2.8. ATOMİK SPEKTRUM VE HAT GENİŞLEMESİ

Planck ılıtılığine göre bir atom tarafından sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşılık gelen belirli dalga boyundaki ışınlar absorplanabilir ve absorpsiyon sonucunda atom yüksek enerjili (uyarılmış) hale geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi genellikle ışın ılıklerinde geri verir. Atomların (veya moleküllerin) termal ya da elektriksel olarak uyarılması sonucu absorplanan enerjinin ışın ılıklerinde geri verilmesine emisyon adı verilir. Eğer atomlar (veya moleküller) ışın ılıklerinde geri verilmesine emisyon floresans olarak adlandırılır. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir. Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir.

- 1) Doğal hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İkice yapı genişlemesi (81-85).

2.8.1. Doğal Hat Genişlemesi

Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi bir atomun enerji seviyeleri belirli bir değerde olmayıp E_1 - E_2 geçişine ait enerji seviyeleri $h\nu_{E_1}$ ve $h\nu_{E_2}$ gibi enerji genişliğine sahiptir. Bu durumda uyarılma sonucu tek bir enerji yerine iki enerji teriminin belirsizliklerinin toplamı ($h\nu_{E_1} + h\nu_{E_2}$) mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

2.8.2. Doppler Genişlemesi

Atomların ığık kaynağına doğru veya ığık kaynağından aksi yöne doğru ığsal hareketlerinden kaynaklanır. Iığık kaynağına doğru hareket eden atomlar daha uzun dalga boylarını absorblarken ığın kaynağının aksi yönde hareket eden atomlar daha kısa dalga boylarını absorblar. Bu, Doppler etkisi olarak bilinir. Doppler etkisine bağlı hat genişlemesi, sıcaklığın bir fonksiyonu olan atomların hıız dađđđına bağlıdır. Doppler etkisi emisyon hatlarının da genişlemesine sebep olur. Dedektöre doğru hareket eden uyarılmığ atomlar daha kısa dalga boylarına, dedektörün aksi yönüne hareket edenlerde daha uzun dalga boylarına kayarlar.

2.8.3. Basıncı Genişlemesi

Absorpsiyon hatlarının genişlemesinin nedenlerinden birisi de absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleriyle ıarpığmasıdır. Bu ıarpığma sonucunda absorpsiyon hatları genişler, hat maksimumu kayar ve hat profilinin simetrisi bozulur. Basıncı genişlemesi, yabancı gazın moleköl ađđđına, absorplayan atomun atom ađđđına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttığıça hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir.

2.8.4. İnce Yapı Genişlemesi

Çekirdek spininin sığıdan farklı olmasına da ıelıitli izotopların varlığı nedeniyle ortaya ııkar. Böylece her hat birbirine ıok yakın ve her biri ayrı bir absorpsiyon hattı gibi davranan farklı bileşenlere ayrılır. Çekirdek spin momentiyile elektron spin momentinin etkileşmesi sonucu çekirdekle elektron yörüngesi arasında manyetik etkileşme olur ve elektronun enerji seviyeleri yarıdır. İnce yapı yarıması 10^{-3} - 1 cm^{-1} mertebesindedir.

2.9. SPEKTRAL OLMAYAN GİRİşİMLER

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Fiziksel girişimler olarak adlandığılan girişimler, analizi yapığacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasına durumunda olur ve alevle ulaşan numune miktarı aerosol boyutu ve numune buharlanması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler numune absorbansının referansa (standarta) göre hem daha büyük hem de daha küçük ıığmasına neden olabilirler.

Genel olarak spektral olmayan girilimler numune ve referans çözeltilerinin matriks ortamlarının mümkün olduğunca birbirine benzer hale getirilmesi ile yok edilir. Bunun sonucunda numune ile referans çözeltilerin her ikisinin de analiz elementi üzerine matriks etkisinin aynederecede olması nedeniyle girilim engellenir (81-85).

2.10. ESER ELEMENT ANALİZLERİ VE TEMEL KAVRAMLAR

Eser element analizlerinin direkt ölçümleri çoğu enstrümental cihazlar için uygun olamaması sebebiyle, içerisinde bulunduğu ortamdan ayrılması ve önderiştirme işlemine tabi tutulması gerekliliktir. Bu bağlamda ayırmak ve önderiştirmek için pek yöntem geliştirilmiştir. Günümüzde bu yöntemler eser elementlerin tayininde kullanılmaktadır.

2.10.1. Eser Elementlerin Ayrılması ve Önderiştirme Yöntemleri

Eser element, bir örnek içinde mg L^{-1} veya g g^{-1} derilim düzeyinde bulunan ve sistemdeki diğer bileşenlere göre çok az olan elementlere denir. Uluslararası saf ve uygulamalı kimya birliğine göre (IUPAC) eser element tanımı 100 ppm (g g^{-1}) yada daha düşük miktarlardaki element olarak yapılmaktadır (86, 87). Eser element analiz yönteminde büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini yapılmaktadır. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar ki bu da aynı konsantrasyondaki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmaması sonucu girilim etkisi olarak tanımlanır. Eser derilim aralığı eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım 1973'te Kaiser tarafından yapılmış olup, eser konsantrasyon için milyonda, ppm ($\% 10^{-4}$) ve milyarda ppb ($\% 10^{-7}$) tanımları verilmiştir. Bugünkü yaygın kullanılan ise $\% 10^{-2}$ - 10^{-6} derilim aralığı eser, $\% 10^{-6}$ 'nın altındaki derilimler de ultra eser olarak bilinmektedir. Günümüzde ng g^{-1} ve pg g^{-1} mertebesinde elementler uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir. Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bu ortam, su ve sulu çözeltiler, mineraller, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar ve duyarlı kesin ve doğru sonuç alınamaz. Bazı durumlarda tayin de yapılamaz. Eğer analize ortamın etkisi yoksa bu ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Eser analizde kullanılan enstrümental yöntemlerin başka yöntemler olması sebebiyle kalibrasyonda kullanılan

standartlar ile numunelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin mümkün olduğunca birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Karmaşık ortamlarda bulunan eser elementlerin doğrudan tayini, deriştirim ve giriştirim etkileri sebebi ile çok zaman mümkün değildir.

Analizi yapacak eser element çok düşük miktarlarda numunede bulunduğu için buna uygun olarak hassas analiz teknikleri kullanmak gerekmektedir. Tekniğın hassasiyeti, doğruluğu ve kesinliğı analiz edilecek eser elemente, matrikse, analiz cihazına, reaktiflere ve deneysel koşullara büyük ölçüde bağılıdır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağılı yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Bunun yanı sıra önderiştirme son derece önemlidir.

Eser element analizinde kullanılan önderiştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde;

- 1) Geri kazanma verimi
- 2) Önderiştirme katsayısı
- 3) Kontaminasyon ve kayıplar
- 4) Uygulanabilirlik
- 5) Numunenin miktarı gibi kriterler oldukça önemlidir.

Eser elementlerin tayinlerinde karlılıktan problemlerin alınması için, eser element tayini yapmadan önce bir ayırma-önderiştirme basamağının uygulanması zorunlu hale gelir. Önderiştirme işlemleri ile tayin edilecek madde hem tayin tekniğine uygun olan ortama alınır hem de daha küçük hacim içerisinde toplanarak deriştirilir.

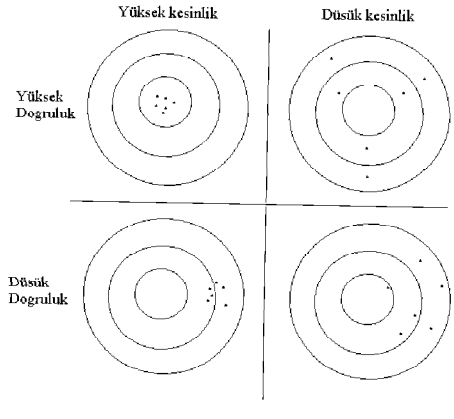
2.10.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk; alınan sonucun gerçek değere veya kabul edilen değere yakın olma özelliğidir. Mutlak ya da bağılı hata terimleriyle ifade edilir. Gerçek değerden sapma mutlak hataydır.

Bağılı hata ise genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağılı hata ise,

$$\%E = \frac{(x_i - \bar{x})}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{eşitliğiyle ifade edilir.}$$

Bir sonucun doğruluğu, güvenilirliğin bir ölçüsüdür. Birçok yöntem arasındaki uyumun veya tekrarlanabilirliğin yüksek olması güveni artırsa da sonuçların doğruluğunu ispatlamaz.



Şekil 2.15. Doğruluk-kesinlik-gerçeklik şemalarının gösterimi (81).

Kesinlik, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini gösterir. Aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığının ölçüsüdür. Kesinliğin ölçüsü; standart sapma (σ), bağıl standart sapma (σ/x_{ort}), yüzde bağıl standart sapma (varyasyon katsayısı) olarak verilebilir. Yüzde bağıl standart sapma (% BSS) farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır.

2.10.3. Duyarlılık, Hassaslık

Duyarlılık; derişime (c) karşı sinyalin (I) değişimi, yani $\mu I / \mu c$ duyarlılık olarak tanımlanır ve genelde analiz elementinin net %1'dik absorpsiyonuna veya 0,0044'dük absorbans değerine karşı gelen konsantrasyondur. $\mu I / \mu c$ oranı kalibrasyon fonksiyonu Lambert-Beer yasasına uyduğu sürece geçerlidir ve konsantrasyondan bağımsızdır. Lineer olmayan kalibrasyon fonksiyonlarında, duyarlılık konsantrasyonun fonksiyonudur. Duyarlılığa bir kalibrasyon eğrisinin eğimi olarak belirlemek için karakteristik konsantrasyon terimi kullanılır.

Hassaslık ise sonuçların tekrarlanabilirliğine veya aynı metot ve teknikle elde edilen sonuçların tutarlılığına denir. Bir analizde elde edilen sonuçların hassaslığına belirtmek için ortalama değerden sapma, orta değerden sapma, yayılma, bağıl hassaslık, standart sapma gibi metodlardan yararlanılır (81-86).

2.10.4. Gözlenebilme sınırı (LOD)

IUPAC tarafından gözlenebilme sınırı düşük derişimlerde hücre EMK'nin ortalama EMK değerinden saptakı artlar altındaki derişim olarak tanımlanır. Yani kalibrasyon grafiğinin düşük derişim seviyesindeki doğrusal kısım ile ara derişim bölgesindeki doğrusal kısmın ekstrapole edilmesi ile elde edilen kesilme noktasından ilgili tür için bulunan aktivite (sabit iyonik kıddette derişim) değeri gözlenebilme sınırıdır. $\bar{u}_B$ körlere ait ölçümlerin standart sapmasıdır (87, 88).

$$GS = \frac{(S_{k\ddot{o}r} + 3SS)}{\frac{e_{kim}}{ZF}} \quad GS = \frac{3\bar{u}_B}{mxZF}$$

2.10.5. Tayin sınırı (LOQ)

Tayin sınırları analitler için ayırt edici karakteristik bir özelliktir. Tayin sınırı gözlenebilme sınırı gibi kimyasal analiz safhasının planlanma aıamasında hayati öneme sahiptir. Ölçme yeteneği genellikle sinyal ya da doğru analit değeri bakığ standart sapma değerini belirleyecektir. $\bar{u}_B$ körlere ait ölçümlerin standart sapmasıdır. Aıakıdaki fomullerle hesaplanır (87, 88).

$$TS = \frac{(S_{k\ddot{o}r} + 10SS)}{\frac{e_{kim}}{ZF}} \quad TS = \frac{10\bar{u}_B}{mxZF}$$

2.10.6. Doğrusal Veya Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiğtiği aralığa doğrusal aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Çokı yöntem için çalışma aralığı veya dinamik aralık; tayin sınırı ile grafikteki eğrilmenin baıladığı noktanın arası olarak kabul edilir. Dinamik aralığın çok geniş olması elementli bir sistemde aynı anda tayin imkanı verir (81-87).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. GEREÇ

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Bizmut, kurlun, paladyum, mangan ve krom tayinleri Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Ana Bilim Dalında bulunan Varian marka AA240 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Dalga boyu, yarı genilliği, lamba akımı gibi aletsel parametreler Tablo 3.1.öde verilmiştir.

Su Banyosu: Çalışmalarda misel oluşumu için gerekli sıcaklık Memmert marka WB 14 model su banyosu kullanılarak sağlanmıştır.

pH Metre: Çözeltilerin pH ölçümlerinde WTW 330K model pH metre kullanılmıştır.

Deiyonize Su Cihazı Deneylerde kullanılan deiyonize su Millipore marka Elix5® model saf su cihazından temin edilmiştir. Cihazdan elde edilen saf su en fazla $14 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$ direncindedir.

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

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

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

Tablo 3.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan tayinlerde kullanılan dekilkenler (89).

Element	Dalga Boyu, λ (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Akım Değeri (mA)
Bi	223,1	0,2	10
Pb	217,0	1,0	5
Pd	244,8	0,2	5
Mn	279,5	0,2	5
Cr	357,9	0,2	7

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Tanferpette® ve Brand® marka 20-200 μ L, 100-1000 μ L arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmaktadır.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için Nüve marka FN 120 model etüv kullanılmaktadır.

Buzdolabı Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde Profilo marka BD4602 model buzdolabı kullanılmaktadır.

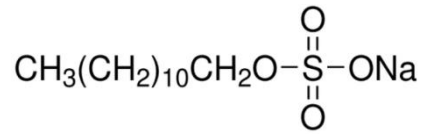
Vortex: Dekantasyon işleminden sonra elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın çözme işleminde Labart marka Multi-Mixer MVS-1 model vorteks cihazı kullanılmaktadır.

Ultrasonik banyo: Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulanması esnasında çelişli örneklerin çözünürleştirilmesi için Bandelin marka Sonorex Type RK52H model ultrasonik banyo kullanılmaktadır.

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

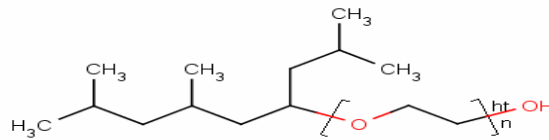
Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

SDS (Sodyum Dodesil Sülfat): Açık formülü Ėekil 3.1.öde verilen SDS (Sigma) yüzey aktif maddesi bulutlanma noktası ekstraksiyonunda misel oluşumu için kullanılmaktadır.



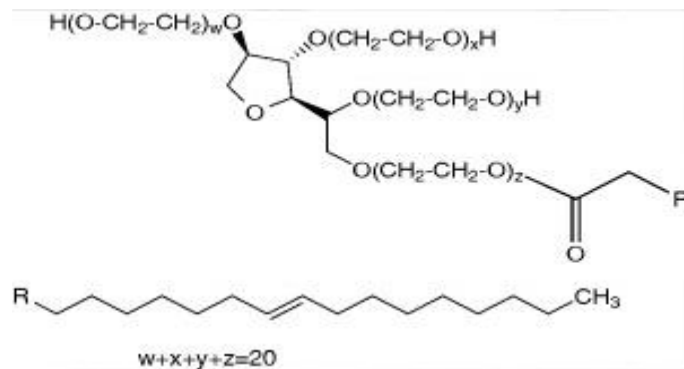
Ėkil 3.1. Sodyum dodesil sĖlafat (SDS)Ėn molekĖl yapĖĖ(90).

Tergitol TMN 6: Ėkil3.2.Ė de formĖlĖ verilen Tergitol TMN6 yĖzey aktif maddesi misel oluğturmak amacĖyla bulutlanma noktasĖekstraksiyonunda kullanĖlmĖtĖ. Tergitol TMN6 Sigma Aldrich firmasĖndan temin edilmiğtir.



Ėkil 3.2. Tergitol TMN6Ėn molekĖl yapĖĖ(91).

Tween 80 (Polisorbat 80): Bulutlanma noktasĖekstraksiyonunda formĖlĖ Ėkil 3.3.Ėde verilen Tween 80 yĖzey aktif maddesi belirli kullanĖdĖ Tween 80 Sigma firmasĖndan temin edilmiğtir.



Ėkil 3.3. Tween 80Ėn molekĖl yapĖĖ(92).

Diğer Kimyasallar: HNO_3 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, KCl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaCl , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Merck firmasından temin edilmiştir. Ayrıca standart referans maddeler olarak NCSDC 37309 (stream sediment) ve GBW 07310 (stream sediment) National Research Centre for Certified Reference Materials (NRCCRM)-China kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Cam ve Plastik Malzemelerin Temizlenmesi

Deneyde kullanılan cam ve plastik malzemeler, temizlenmesi için önce su ve deterjan ile yıkanmış. Ardından HNO_3 'te birkaç saat bekletilip deiyonize su ile yıkanmış. Cam malzemeler etüvde 110°C 'de, plastik malzemeler ise 40°C 'de kurutuldu.

3.2.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılan metal stok çözeltileri farklı derişimlerde olacak şekilde, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{II})$ analitik saflıktaki $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişimden (Merck) hazırlanmış. Katılardan gerekli miktarlarda alınmış az miktar suda çözüldükten sonra birkaç damla 1 mL derişik HNO_3 (% 65'lik) ilave edildi. Daha sonra son hacim 250 mL 'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiler kullanılmaya kadar $+4^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklandı. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edildi.

Kullanılan yüzey aktif maddeler ise katı olan ağırlık/ hacim, akışkan formları ise hacim/hacim olacak şekilde 250 mL 'lik balonjojelerde hazırlanmış.

Metanolde 1 mol L^{-1} HNO_3 çözeltisini hazırlamak için bir miktar metanol içeren 250 mL 'lik balonjojeye % 65'lik HNO_3 'den ($d = 1,4 \text{ g mL}^{-1}$) $17,4 \text{ mL}$ eklendi. Balonjojenin hacim çizgisine kadar metanol eklendi.

pH 2,0 olan tampon çözelti, $36,3 \text{ mL}$ % 85'lik $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ ($d = 1,71 \text{ g mL}^{-1}$) ile $24,9 \text{ g}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanmış. Çözeltinin son hacmi 1 L 'ye seyreltildi. (0,5M) pH 3 olan tampon çözelti, $52,6 \text{ g}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan az miktarda deiyonize suda çözülmüş çözeltisine $3,6 \text{ mL}$ % 85'lik $\text{o-H}_3\text{PO}_4$ ilave edilerek hazırlanmış. Çözeltinin son hacmi deiyonize su ile 1 L 'ye seyreltildi.

pH'sü 4,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 6,1 g CH_3COONa (% 98, $M_a=81,99 \text{ g mol}^{-1}$) az miktarda suda çözülerek üzerine 24,8 mL deri'lik CH_3COOH (% 100, $M_a=60,05 \text{ g mol}^{-1}$, $d=1,05 \text{ g mL}^{-1}$) eklendi ve distile su ile 1L'ye tamamlandı.

pH'sü 5,0 olan tampon çözelti az miktar deiyonize suda çözülmü' 26,1 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (% 98, $M_a=81,99 \text{ g mol}^{-1}$) üzerine 11,0 mL deri'lik CH_3COOH (% 100, $M_a=60,05 \text{ g mol}^{-1}$, $d=1,05 \text{ g mL}^{-1}$) eklenerek hazırlanmı'tır. Daha sonra son hacim deiyonize su ile 1L'ye tamamlanmı'tır.

pH'sü 6,0 olan tampon çözelti, 168,3 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (% 99,99 $M_a=137,96 \text{ g mol}^{-1}$) ve 4,1 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (% 99, $M_a=357,95 \text{ g mol}^{-1}$) bir miktar deiyonize suda çözülerek son hacim 1L'ye deiyonize su ile tamamlandı

pH'sü 7,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 109,7 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (% 99,99 $M_a=137,96 \text{ g mol}^{-1}$) ve 26,7 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (% 99, $M_a=357,95 \text{ g mol}^{-1}$) karı'ın bir miktar distile suda çözülerek 1L'ye deiyonize su ile tamamlandı

pH'sü 8,0 olan tampon çözelti 24,4 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (% 99,99 $M_a=137,96 \text{ g mol}^{-1}$) ve 59,6 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (% 99, $M_a=177,96 \text{ g mol}^{-1}$) karı'ın bir miktar deiyonize su ile çözülerek 250 mL'ye deiyonize su ile tamamlandı

pH'sü 9,0 olan tampon çözelti 17,0 g NH_4Cl (% 99, $M_a=53,49 \text{ g mol}^{-1}$) bir miktar su ile çözülerek üzerine 13,2 mL NH_3 (% 25, $d=0,91 \text{ g mL}^{-1}$, $M_a=17,007 \text{ g mol}^{-1}$) ilave edildi. Çözeltinin son hacmi deiyonize su ile 1L'ye tamamlandı (0,5M)

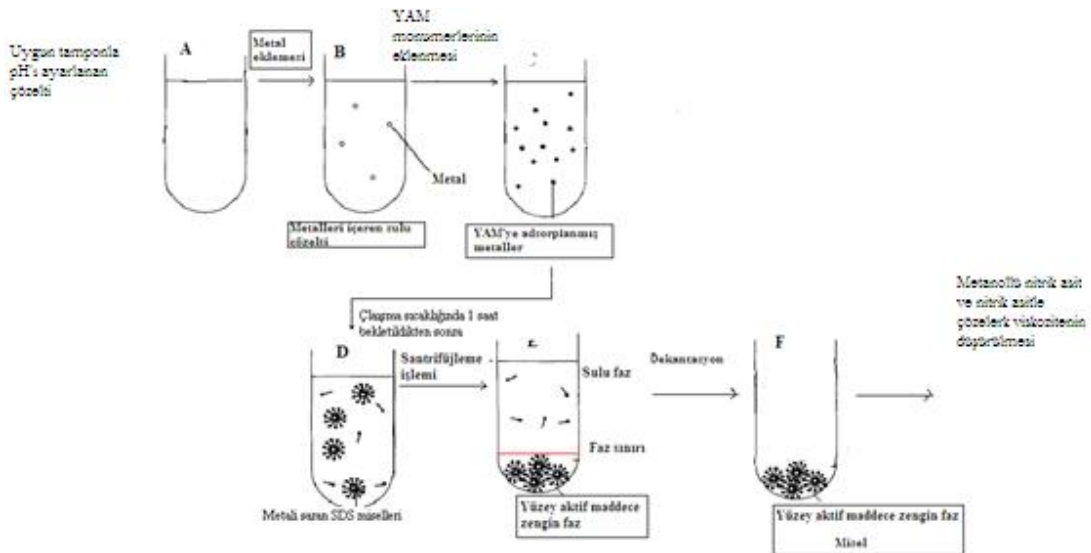
pH'sü 9,5 olan tampon çözelti 18,0 g NH_4Cl (% 99, $M_a=53,49 \text{ g mol}^{-1}$) bir miktar su ile çözülerek üzerine 14,0 mL NH_3 (% 25, $d=0,91 \text{ g mL}^{-1}$, $M_a=17,007 \text{ g mol}^{-1}$) ilave edildi. Çözeltinin son hacmi deiyonize su ile 1L'ye tamamlandı (0,5M)

pH'sü 10,0 olan tampon çözelti 0,5 g NH_4Cl (% 99, $M_a=53,49 \text{ g/mol}$) ve 35,7 mL NH_3 (% 25, $d=0,91 \text{ g mL}^{-1}$, $M_a=17,007 \text{ g mol}^{-1}$) karı'ın az miktarda su ile çözülerek 1L'ye tamamlandı

3.3. MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE SDS KULLANARAK BİZMUT VE KURLUN İYONLARININ ÖNDERİLTİLMESİ

15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derimdeki çözeltilerinden $50 \mu\text{g Bi (III)}$ ve $25 \mu\text{g Pb (II)}$ olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $500 \mu\text{L}$ ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacme ulaşmaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi.

Deney tüpü 40°C 'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışması için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilerek faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 5 mL seyreltilti. Çözeltinin bizmut ve kurlun derimimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Deney adımları şematik olarak Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Miseller sistem ekstraksiyonu deneyinin şematik gösterimi.

Ayrıştırma önderiktirme yönteminin optimizasyonu için; çözelti pH'si sıcaklık etkisi, tuz (NaCl) miktarının etkisi örnek hacmi, yabancı iyonların bozucu etkisi gibi değişkenler

araştırılmıştır. Optimize edilen metod gerçek örneklerle uygulanmıştır. Bundan sonraki bölümlerde metoda etki eden parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

3.3.1. Bizmut ve Kurlun iyonlarının Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Alınmasına pH'nin Etkisi

15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derimdeki çözeltilerinden $50 \mu\text{g Bi (III)}$ ve $25 \mu\text{g Pb (II)}$ olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $500 \mu\text{L}$ ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Değişik pH'dardaki tampon çözeltilerle ortamın pH'si 2,0 ile 9,5 arasında olacak şekilde ayarlandı. Bu amaçla tampon çözeltilerden deney çözeltisi 10 mL'ye tamamlanacak şekilde eklemeler yapıldı. Deney tüpü 40°C 'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Çözelti faz ayrışmasını gerçekleştirmek için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilerek faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 5 mL olacak şekilde 1 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltilti. Çözeltinin bizmut ve kurlun derimini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

Ayrıca deneyde birlikte çökmenin geri kazanmaya etkisi olup olmadığının belirlemek ve tampon türünün etkisini araştırmak için pH 7,0 amonyum asetat tamponu hazırlanarak bu pH'da 3.4'de verilen deney basamakları uygulanmıştır.

3.3.2. Sıcaklığın Etkisi

Misel oluşumuna sıcaklığın etkisini incelemek için $20-60^\circ\text{C}$ aralığında sıcaklık taraması yapıldı. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derimdeki çözeltilerinden $50 \mu\text{g Bi (III)}$ ve $25 \mu\text{g Pb (II)}$ olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $500 \mu\text{L}$ ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Hazırlanan çözeltilerle $20-80^\circ\text{C}$ aralığında bekletmek suretiyle sıcaklık taraması yapıldı. Deney tüpü değişik sıcaklıklara ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Buzdolabında soğutulan çözelti 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Tüpün

dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülerek 5 mLöye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltilti. Çözeltinin bizmut ve kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Ekstraksiyona Etkisi

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonuna yüzey aktif madde miktarının etkisi incelendi. İncelemek için 15 mLdik deney tüpü içerisinde 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III) ve 25 µg Pb (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mLde 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL ve % 6dik (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 0 ile % 5 olacak şekilde 0-8,3 mL aralığında deşilik hacimlerde yüzey aktif madde eklendi. Çözeltinin pH'sı fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Böylece eklenen yüzey aktif madde miktarının çözelti içerisindeki derişimi % 0'dan başlayarak % 5'e kadar % 0,5dik derişim artışlarıyla tarandı Çözeltiler 40 °Cöye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışının gerçekleşmesi için buzdolabında + 4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışını gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 5 mLöye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile tamamlandı Çözeltinin bizmut ve kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.4. Tuz Miktarının Misel Oluşıumuna Etkisi

Miselin oluşumuna ortamın elektrolit dengesinin etkisi NaCl kullanılarak araştırılmıştır. 15 mLdik deney tüpü içerisinde 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III) ve 25 µg Pb (II) olacak şekilde eklendi. % 6dik (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Üzerine model çözeltinin NaCl derişimi 0-0,3 mol L⁻¹ konsantrasyonlarda olacak şekilde 0-1000 µL 3 mol L⁻¹ NaCl'den eklendi. Çözeltinin pH'sı fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °Cöye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Buzdolabında +4 °C'de 1saat bekletilen çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek faz ayrışını gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹

metanollü nitrik asitte çözülüp 5 mLöye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut ve kurlun derilimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Ayrıca ekstraksiyon sonrası miselce zengin faz içerisinde NaCl'ün geçme düzeyinin belirlenmesi için son çözeltideki sodyum iyonlarının derilimi alevli AAS'ın emisyon modunda tayin edildi

3.3.5. Ekstraksiyon Sonrası Hacim Tamamlamalarında 1 Mol L⁻¹ HNO₃ Yerine H₂O Kullanılmasının Geri Kazanma Değerine Etkisi

Oluşan miselce zengin fazın tam olarak çözünürlüğüne bakabilmek amacıyla 1 mol L⁻¹ HNO₃ yerine H₂O ile son hacme tamamlandığında absorbansdaki değişime bakıldığında 15 mL'lik deney tüpü içerisinde 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 100 µg mL⁻¹ derilimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III) ve 25 µg Pb (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Buzdolabında +4 °C'de 1 saat bekletilen çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek faz ayrıştırıldı. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp 5 mLöye saf su ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut ve kurlun derilimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.6. Ekstraksiyonda Son Hacmin Geri Kazanma Değerine Etkisi

Önderiltirme çalışmaları, istenilen en önemli özelliklerden biri önderiltirme faktörünün yüksek olmasıdır. Önderiltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözülebileceği en düşük hacmin belirlenmesi gerekmektedir. Bu hacim enstrümental ölçüm cihazının özellikleri göz önünde bulundurularak yapıldı. 15 mL'lik deney tüpü içerisinde 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 100 µg mL⁻¹ derilimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III) ve 25 µg Pb (II) ve 2 mL son hacimdeki çözeltilerde 50 µg Bi (III) ve 25 µg Pb (II) olacak şekilde eklendi. Eklemeler son hacim üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si fosfat tamponuyla (pH 7,0)

ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulañcaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °C'ye ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayırmanın gerçekteşmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekantasyonla ayırıldı Tüpün tabanında kalan yüzey aktif maddece zengin faz son hacim 5 mL için 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asit ile çözölüp, son hacmi 5 mL'ye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile tamamlandı 2 mL için 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asit ile çözölüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut ve kurşun deriimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.7. Örnek Hacminin Etkisi

Önderiştirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözülebileceği en düşük hacmin belirlenmesinin yanında çalşılabilecek maksimum deney çözeltisi hacminin de belirlenmesi gerekmektedir. Bu parametre çalşımasında örnek hacminin geri kazanma değerlerine etkisi araştırıldı Bu amaçla örnek hacmi 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL olacak şekilde model çözeltiler hazırlanarak çalşıdan deney metodu uygulandı Çalşılabilecek maksimum deney çözeltisi hacmi belirlendi. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 100 µg mL⁻¹ deriimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III) ve 25 µg Pb (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalşıdan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'sı fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulañcaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. 10 mL için anlatılan deney çözeltisi hazırlama basamakları 25, 50, 75, 100 ve 200 mL için de hesaplanarak değiik hacimler için deney çözeltileri hazırlandı Deney tüpleri 40 °C'ye ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Miselce zengin faz 2 mL için 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asit ile çözölüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut ve kurşun deriimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.8. Mikropipetle Miselin Çözelti içerisinden Alınması Çalşıması

Ekstraksiyonda olulan miselin mikropipetle kantitatif alınıp alınamayacağı belirlenmeye çalışılmıdır. Deneyde önderiştirme faktörünü artırabilmek amacıyla 100 mL örnek hacmi ile çalışıldı 100 mL'lik ağız kapaklı polimerik kap içerisine 100 mL

deney çözeltisi olacak İekilde ayarlama yapıldı Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ deriimdeki çözeltiilerinden $50 \mu\text{g Bi (III)}$ ve $25 \mu\text{g Pb (II)}$ olacak İekilde eklendi. Üzerine 10 mL de $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ olacak İekilde $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ den $500 \mu\text{L}$ ve % 6dik (m/v) SDS çözeltisinden, çaldıdan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak İekilde 25 mL eklendi. Çözeltinin pHöş fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 100 mL hacime ulaıncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpleri 40°C öye ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayırmıın gerçekteımesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartıdan çözeltiiler 4000 rpm de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edildi. Dipte kalan bir miktar sulu misel fazı içerisinde mikropipetle misel alınmaya çaldıdı Üzerine $0,5 \text{ mL}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asitte çözölüp, son hacmi $1,0 \text{ mL}$ olacak İekilde $0,5 \text{ mL}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut ve kurlun deriimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.9. Kalibrasyon Doıruıarını Türetilmesi

Kalibrasyon doırusu optimum İartlarda geliıtirilen metot uygulanarak çizildi. Deney tüplerine ekstraksiyon sonrası son çözeltideki deriimleri $0,1-15,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralıında olacak İekilde çaldıma gerçekteıtirildi. 15 mL dik deney tüpü içerisinde 10 mL deney çözeltisi olacak İekilde ayarlama yapıldı Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ deriimdeki çözeltiilerinden ekstraksiyon sonrası $0,1-15,0 \mu\text{g mL}^{-1} \text{ Bi (III)}$, ayrı deney tüplerine $0,1-15,0 \mu\text{g mL}^{-1} \text{ Pb (II)}$ olacak İekilde eklendi. Üzerine 10 mL de $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ olacak İekilde $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ den $500 \mu\text{L}$ ve % 6dik (m/v) SDS çözeltisinden, çaldıdan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak İekilde $2,5 \text{ mL}$ eklendi. Çözeltinin pHöş fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaıncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpleri 40°C öye ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Miselce zengin faz $0,4 \text{ mL}$ 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asit ile çözölüp, son hacmi 2 mL öye 1 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut ve kurlun deriimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.10. Yabancııyonların Etkisi

Doıal su örneklerinin temel bileıenlerinden bazı alkali ve toprak alkali katyonlar, bazı anyonlar ve bazı eser metallerin bizmut ve kurlunun ekstraksiyonlarına etkileri aralıtıdı 15 mL dik deney tüpü içerisinde 10 mL deney çözeltisi olacak İekilde ayarlama yapıldı Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ deriimdeki çözeltiilerinden $50 \mu\text{g Bi (III)}$ ve $25 \mu\text{g Pb (II)}$

olacak 1 ekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak 1 ekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL ve % 6'dik (m/v) SDS çözeltisinden, 1 ekilde deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak 1 ekilde 2,5 mL eklendi. klave olarak belirli konsantrasyonlarda yabancı iyonlar eklendi. Çözeltinin pH'se fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulañncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °C'ye ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayıñmıñ gerçekteşmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından 1 ekartıdan 1 ekiztiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekanter edilerek suretiyle faz ayıñmı gerçekteşirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte 1 ekizölüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltilti. Çözeltinin bizmut ve kurşun deriñimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. % Geri kazanım değerleri hesaplandı

3.3.11. Gözlenebilme Sıñıñmı ve Tayin Sıñıñmı Belirlenmesi

Geliñtirilen tayin metodunun gözlenebilme sıñıñmı ve tayin sıñıñmı tespit edebilmek maksadıyla 50 mL deiyonize su kullanılarak 21 adet kör numune hazırlandı 50 mL'dik deney tüpü iñerisine 50 mL deney çözeltisi olacak 1 ekilde ayarlama yapıldı Üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak 1 ekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL ve % 10'duk (m/v) SDS çözeltisinden, 1 ekilde deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak 1 ekilde 7,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'se fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 50 mL hacime ulañncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °C'ye ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayıñmıñ gerçekteşmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından 1 ekartıdan 1 ekiztiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekanter edilerek suretiyle faz ayıñmı gerçekteşirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte 1 ekizölüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltilti. Çözeltinin bizmut ve kurşun deriñimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Gözlenebilme sıñıñmı ($S_{kör} + 3SS$)/E_{kim}/ZF, tayin sıñıñmı ($S_{kör} + 10SS$)/E_{kim}/ZF formülleri kullanılarak hesaplandı

3.3.12. Sertifikalē Standart Referans Maddelerin Analizi

Geliñtirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek için iki referans standart maddenin analizi yapılmığtır. NCSDC 37309 (sediment referans madde) ve GBW 07310 (sediment referans madde) sertifikalē standart referans maddelere 1 eközünürleñtirme iñlemi uygulanđ

Daha sonra geliřtirilen metod uygulanarak Bi (III) ve Pb (II) deriřimleri tayin edilmiřtir. Sertifikalē standart referans maddelerden yaklařık 0,05 gram (0,1 mg duyarlıēkla) tartılarak 100 mL'dik behere alēndē 12 mL kral suyu eklenip saat camē ile űzeri kapatēdē Çeker ocakta tablalē řēēēda řēēēklēēēn 200 °C'de 8 saat řēēē olarak çōzünűrlēřtirildi. Çōzelti sořutulduktan sonra çōkelek su ile yēkanarak sűzűldű. Sűzűntű santrifűj tűpűne aktararak çōzelti 3 M NH₄OH ile nōtralize edildikten sonra űzerine 50 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak ēekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 2,5 mL ve % 10'duk (m/v) SDS çōzeltisinden, çalēđđan deney hacmindeki konsantrasyon (50 mL'de) % 1,5 olmasē iēin 7,5 mL (m/v) SDS eklendi. Çōzeltinin pH'sē fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandē Bunun iēin deney çōzeltisi 50 mL hacime ulaēncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tűpű 40 °C'ye ayarlanmē su banyosunda 1,5 saat bekletildi. Faz ayēēnēēēn gerēēēklēřmesi iēin buzdolabēnda +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabēndan çēkartđđan çōzeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifűj edildi. Ŭst faz dekante edilmek suretiyle faz ayēēnē gerēēēklēřtirildi. Tűpűn dibinde kalan yűzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollű nitrik asitte çōzűlűp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi. Çōzeltinin bizmut ve kűrűn deriřimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.3.13. Gerēēek Örneklerinin Analizi

Geliřtirilen yōntem kullanđđarak bazē gerēēek űrneklerin Bi (III) ve Pb (II) deriřimleri tayin edildi. Sēvē űrnek olarak; Erciyes Ŭniversitesi Eczacēēēk Fakűltesi Araētēřma Laboratuvarēndan alēnan musluk suyu, Mersin ilinin Tōműk beldesinden alēnan deniz suyu, bir markaya ait doēal maden suyu, Kayseri'de bulunan Boyēelik firmasēna ait filmalēin (karkas yapēnēda kullanđđan paslē ham tellerin) temizleme ēēlemlerinin gerēēēklēřtirildiēi ve asithane bōlűmű olarak adlandēđđan ilk asit havuzundan alēnan sēvē atēēēē analizleri yapēmēēētē. Ayrēēa katē űrnek olarak bulgur ve salēa űrneklerinin analizleride yapēmēēētē.

Sēvē űrnekler membran filtereden sűzűldűkten sonra 50 mL alēnarak geliřtirilen optimum ēartlardaki ekstraksiyon prosedűrű uygulanmēēētē. 0,5 mol L⁻¹ NH₄OH ile nōtralize edildikten sonra űzerine 50 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak ēekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 2,5 mL ve % 10'duk (m/v) SDS çōzeltisinden, çalēđđan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak ēekilde (50 mL'de) 7,5 mL eklendi. Çōzeltinin pH'sē fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandē Deney tűpű 40 °C'ye ayarlanmē su banyosunda 1

saat bekletildi. Faz ayırmanın gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayırma gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi.

Katı örneklerden yaklaşık 1 g (0,1 mg duyarlılıkla olarak) tartılarak 12 mL kral suyu eklenip saat camı ile üzeri kapatılarak çeker ocakta 200 °C'de 8 saat ısıtılarak Berrak haldeki çözelti deney tüpüne alındı. Sıcak distile su ile beher çeperleri ve saat camı yıkanarak deney tüpüne aktarıldı. 0,5 mol L⁻¹ NH₄OH ile nötralize edildikten sonra üzerine 50 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 2,5 mL ve % 10'lük (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,0 olacak şekilde (50 mL'de) 7,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si fosfat tamponuyla (pH 7,0) ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 50 mL hacime ulaştırılana kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °C'ye ayarlanarak su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayırmanın gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayırma gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi. Metodun doğruluğu analit ilavesi ile kontrol edilmiştir. Tüm örneklerle belirli miktarlarda metal eklenerek deneyler tekrarlanmıştır.

3.4. MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE SDS KULLANARAK PALADYUM İYONUNUN ÖNDERİLTİLMESİ

Sulu ortamdaki Pd (II)'nin alevli AAS ile tayini için bir miseller sistem ekstraksiyon metodu geliştirildi. Yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat kullanıldı. Yöntemin optimum şartlarını belirlemek için çözelti pH'si, ekstraksiyon sıcaklığı, yüzey aktif madde miktarı, tuz miktarı, örnek hacmi, ekstraksiyon sonrası son hacim ve matris etkisi gibi analitik parametrelerin yonteme etkileri araştırıldı. Optimum şartlar belirlendikten sonra gözlenebilme ve tayin sınırı hesaplandı. Gerçek örneklerle optimize edilen metod uygulandı.

Genel prosedür olarak; 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 1000 µg mL⁻¹ deri içindeki çözeltilerinden 40 µg Pd (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹

NaCl öden 500 μL ve % 6dik (m/v) SDS çözeltisinden, çaldđđan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak íekilde 2,5 mL eklendi. Çözelti pHöšěNH₄⁺/NH₃ tamponuyla 9,5ă ayarlandě Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulađđncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 35 °Cöye ayarlanmđđ su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayěđđmđđđn gerçekteđđmesi için buzdolabănda +4 °Cöde 1 saat tutuldu. Buzdolabăndan çăkartđđan çözeltiler 4000 rpmöde 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayěđđmđđgerçekteđđtirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözölüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 5 mL seyreltildi. Çözeltinin paladyum deríđđmi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.4.1. Paladyumun Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz ıçerisinde Tutunmasăna Ortam pHöšěmđđ Etkisi

Pd (II)önin yüzey aktif maddece zengin faza ekstrakte edildiđđi optimum pHöňn belirlenmesi için hazărlanan model çözelti ile pH taramasě yapăđđ 15 mLđđik deney tüpü içersine 10 mL deney çözeltisi olacak íekilde ayarlama yapăđđ Bundan dolayıđđ 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ deríđđimdeki çözeltilerinden 40 μg Pd (II) olacak íekilde eklendi. Üzerine 10 mLöde 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak íekilde 3 mol L⁻¹ NaClöden 500 μL ve % 6dik (m/v) SDS çözeltisinden, çaldđđan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak íekilde 2,5 mL eklendi. Deđđílik pHđlardaki tampon çözeltilerle ortamđđn pHöšě 4,0 ile 10,0 arasănda olacak íekilde ayarlandě Bu amaçla tampon çözeltilerden deney çözeltisi 10 mLöye tamamlanacak íekilde eklemeler yapăđđ Deney tüpü 35 °Cöye ayarlanmđđ su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayěđđmđđn gerçekteđđmesi için buzdolabănda +4 °Cöde 1 saat tutuldu. Buzdolabăndan çăkartđđan çözeltiler 4000 rpmöde 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayěđđmđđ gerçekteđđtirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözölüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 5 mL seyreltildi. Çözeltinin paladyum deríđđmi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.4.2. Săcaklıđđđn Etkisi

Pd (II)önin ekstraksiyonuna săcaklıđđđn etkisini aralıđđmak için 20-80 °C săcaklıđđ aralıđđđnda săcaklıđđ taramasě yapăđđ 15 mLđđik deney tüpü içersine 10 mL deney çözeltisi olacak íekilde ayarlama yapăđđ Bunun için 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ deríđđimdeki çözeltilerinden 40 μg Pd (II) olacak íekilde eklendi. Üzerine 10 mLöde 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak íekilde 3 mol L⁻¹ NaClöden 500 μL ve % 6dik (m/v) SDS çözeltisinden, çaldđđan deney hacmindeki

konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözelti pH'se $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaştırılana kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Hazırlanan çözeltilerle 20-80 °C aralığında bekletmek suretiyle sıcaklık taraması yapıldı Deney tüpü değişik sıcaklıklara ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 5 mL seyreltilti. Çözeltinin paladyum derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.4.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Paladyumun Ekstraksiyonuna Etkisi

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonunda misel oluşumuna yüzey aktif madde miktarının etkisi incelendi. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 1000 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltisinden 40 µg Pd (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL eklendi. % 6'dık (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 0 ile % 5 olacak şekilde 0-8,3 mL aralığında değişik hacimlerde yüzey aktif madde eklendi. Çözelti pH'se $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaştırılana kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Hazırlanan çözeltiler 35 °C sıcaklığa ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 5 mL seyreltilti. Çözeltinin paladyum derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.4.4. Paladyumun Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Önderiştirme Ayrışmasına NaCl'in Etkisi

Misel oluşumuna elektrolit dengesinin etkisini araştırmak amacıyla çözeltide NaCl derişiminin etkisi çözelti derişimi 0-0.55 mol L⁻¹ aralığında olacak şekilde araştırıldı 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 1000 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltilerinden 40 µg Pd(II) olacak şekilde eklendi. % 6'dık (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon

% 1,5 olması için 2,5 mL eklendi. Üzerine, model çözeltideki derilimi $0-0.55 \text{ mol L}^{-1}$ aralığında olacak şekilde hacimlerde ($0-1835 \text{ } \mu\text{L}$ aralığında) 3 mol L^{-1} NaCl'den eklendi. Çözelti pH'se $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 35°C 'ye ayarlanmış su banyo- sunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 5 mL'ye seyreltildi. Çözeltinin Pd (II) derilimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Ayrıca ekstraksiyon sonrası NaCl'in yeni ortama alınıp alınmadığını belirlemek için çözeltideki sodyum iyonlarının derilimi alevli AAS'in emisyon modunda tayin edildi.

3.4.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin % Geri Kazanmaya Etkisi

Önderiktirme faktörünün yüksek olabilmesi için, örnek çözeltisinin hacminin yüksek olmasının yanında, ekstraksiyon sonrası hacmin düşük olmasıda önemlidir. Önderiktirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözülebileceği en düşük hacmin belirlenmesi gerekmektedir. Ekstraksiyon sonrası son hacmin belirlenebilmesi amacıyla optimum şartlarda ekstraksiyon gerçekleştirildi. Bu hacim enstrümental ölçüm cihazının özellikleri göz önünde bulundurularak yapıldı 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için $1000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ derilimdeki çözeltilerinden $40 \text{ } \mu\text{g}$ Pd (II) ve 2 mL son hacimdeki çözeltisinde $40 \text{ } \mu\text{g}$ Pd (II) olacak şekilde eklendi. Eklemeler son hacim üzerine 10 mL'de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $500 \text{ } \mu\text{L}$ ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olması için 2,5 mL eklendi. Çözelti pH'se $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 35°C 'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışması gerçekleştirildikten sonra tüpün tabanında kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözüldü ve son hacim 5 mL'ye 1 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltildi. Yüzey aktif maddece zengin fazın $0,4 \text{ mL}$ 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin paladyum derilimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.4.6. Örnek Hacminin Paladyumun Ekstraksiyona Etkisi

Önderİltirme çalışmalarında, istenilen en önemli özelliklerden biriside önderİltirme faktörünün yüksek olmasıdır. Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, ekstraksiyonun yapılabileceği örnek hacminin yüksek olması gerekir. Bu parametre çalışmasında örnek hacminin geri kazanma değerlerine etkisi araştırıldı. Örnek hacmi 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL olacak İekilde model çözeltiler hazırlanarak çalışılan deney metodu uygulandı. Çalışılabilecek maksimum deney çözeltisi hacmi belirlendi. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak İekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ derİlimdeki çözeltilerinden $40 \mu\text{g Pd (II)}$ olacak İekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak İekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den 500 μL ve % 6'dık (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak İekilde 2,5 mL eklendi. Çözelti pH'sı $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'e ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. 10 mL için anlatılan deney çözeltisi hazırlama basamakları 25, 50, 75, 100 ve 200 mL için de hesaplanarak değİlik hacimler için deney çözeltileri hazırlandı. Deney tüpleri 35°C 'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. 2 mL için 0,4 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asit ile çözölüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin paladyum derİlimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.4.7. Kalibrasyon Doğrularının Türetilmesi

Pd (II) tayini için optimum İartlarda ekstrasyon metodu uygulanarak kalibrasyon doğrusu türetildi. Bu amaçla artan derİlimlerde Pd (II) içeren çözeltiler hazırlanarak optimum İartlarda ekstraksiyon İlemi gerçekleştirildi. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak İekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derİlimdeki çözeltiden ekstraksiyon sonrası $0,1-15,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ Pd (II) olacak İekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak İekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den 500 μL ve % 6'dık (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak İekilde 2,5 mL eklendi. Çözelti pH'sı $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'e ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 7,0 tamponu eklendi. Deney tüpleri 35°C 'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. 2 mL için 0,4 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asit ile çözölüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin paladyum derİlimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.4.8. Yabancı İyonların Etkisi

Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden bazı alkali ve toprak alkali katyonlar, bazı anyonlar ve bazı eser metallerin Pd (II) için ekstraksiyonuna etkileri araştırıldı. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişimdeki çözeltilerinden $40 \mu\text{g Pd (II)}$ olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $500 \mu\text{L}$ ve % 6'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözelti $\text{pH} \approx \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'e ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 35°C 'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz $0,4 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltilti. Çözeltinin Pd (II) için derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Yabancı iyonların maksimum tolere edilebilir miktarları tespit edildi.

3.4.9. Paladyumun Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Geliştirilen yeni tayin metodunun gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı tespit edebilmek maksadıyla 50 mL'lik tüplerde 21 adet kör numune hazırlandı. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 50 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Üzerine 50 mL'de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $2,5 \text{ mL}$ ve % 10'lık (m/v) SDS çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 7,5 mL eklendi. Çözelti $\text{pH} \approx \text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla 9,5'e ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 35°C 'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz $0,4 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltilti. Çözeltinin paladyum derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Gözlenebilme sınırı ($S_{\text{kör}} + 3\text{SS}$)/Eğim)/ZF, tayin sınırı ($S_{\text{kör}} + 10\text{SS}$)/Eğim)/ZF formülleri kullanılarak hesaplandı.

3.4.10. Geliştirilen Paladyum-SDS Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Gerçek Örneklerdeki Paladyum Derişiminin Tayini

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu kullanarak bazı gerçek örneklerdeki Pd (II) derişimleri tayin edildi. Ayrıca aynı miktarda alınan örneklere belirli miktarlarda Pd (II) eklenerek geri kazanma çalışması yapıldı

Gerçek örnek olarak Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Araştırma Laboratuvarından alınan musluk suyu, bir markaya ait maden suyu, Mersin ilinin Tömük beldesinden alınan deniz suyu örnekleri kullanılmıştır. Ayrıca, Kayseri'de bulunan Boyçelik firmasına ait filmalınların (karkas yapımında kullanılan paslı ham tel) temizleme işlemlerinin gerçekleştirildiği ve asithane bölümü olarak adlandırılan ilk asit havuzundan alınan sivi atık ve Kayseri Devlet Dış Hastanesi'nden temin edilen radyoloji suyu, 1. banyo ve 2. banyo atık suyunun paladyum düzeyleri geliştirilen yöntemle analiz edilmiştir. Bunun yanında metot kına bitkisine (*Lawsonia inermis*), katı yağ ve civan perçemi bitkisine (*Achillea millefolium*) uygulanmıştır.

Sivi örnekler membran filtreden süzildikten sonra, her bir örnekten 50 mL alınarak geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonun optimum şartlardaki ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. Ayrıca aynı miktarlardaki örneklere Pd (II) ilave edilerek metod uygulanmıştır. 0,5 mol L⁻¹ NH₄OH ile nötralize edildikten sonra üzerine 50 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 2,5 mL ve % 10'duk (m/v) SDS çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde (50 mL'de) 7,5 mL eklendi. Çözelti pH'si NH₄⁺/NH₃ tamponuyla 9,5'e ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 50 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi. Aynı işlem basamakları değişik miktarlarda Pd (II) eklemesi yapılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı

Katı örneklerden yaklaşık 1 g (0,1 mg duyarlılıkla olarak) tartılarak 12 mL kral suyu ekle- nip saat camı ile üzeri kapatılarak çeker ocakta 200 °C'de 8 saat ısıtıldı Berrak haldeki çözelti deney tüpüne alındı Sıcak distile su ile beher çeperleri ve

saat camı yıkanarak deney tüpüne aktarıldı 0,5 mol L⁻¹ NH₄OH ile nötrale edildikten sonra üzerine 50 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 2,5 mL ve % 10'luk (m/v) SDS çözeltisinden, çalılışan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde (50 mL'de) 7,5 mL eklendi. Çözelti pH'se NH₄⁺/NH₃ tamponuyla 9,5'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 40 °C'ye ayarlanmadı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasını gerçekleştirmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi. Aynı işlem basamaklarındaki miktarlarda Pd(II) eklemesi yapılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı

3.5. MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE TERGITOL TMN 6 KULLANARAK BİZMUT, KURÇUN VE MANGAN İYONLARININ ÖNDERİLTİLMESİ

Sulu ortamdaki Bi (III), Pb (II) ve Mn (II)'nin alevli AAS ile tayini için bir miseller sistem ekstraksiyon metodu geliştirildi. Yüzey aktif madde olarak Tergitol TMN6 kullanıldı Tergitol TMN6 noniyonik yüzey aktif maddesiyle gerçekleştirilen ayırma, ön deriştirme yönteminin optimizasyonuna; model çözeltinin pH'se sıcaklık etkisi, tuz (NaCl) miktarının etkisi, yabancı iyonların etkisi ve örnek hacmi gibi çeşitli analitik parametrelerin etkisi incelenerek yöntem optimize edilmeye çalışılmıştır. Yöntem optimize edildikten sonra gözlenebilme sınırları ve tayin sınırları hesaplanmıştır. Tüm çalışmalar boyunca aynı otomatik akış takip edilmiştir.

Genel prosedür olarak; 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 100 µg mL⁻¹ deriştirimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III), 25 µg Pb (II) ve 5 µg Mn (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine % 6'dık (v/v) Tergitol TMN6 çözeltisinden, çalılışan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. NH₄⁺/NH₃ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi.

Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmadı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasını gerçekleştirmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilerek yüzey aktif

maddece zengin faz ayrıştırıldığında Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözöldü. Çözeltinin son hacmi 5 mLöye 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit ile tamamlandı Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan derilimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.1. Bizmut, Kurlun ve Manganöñ Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Alınmasına pHöñ Etkisi

Bi(III), Pb(II) ve Mn(II) iyonların yüzey aktif maddece zengin faz içersine ekstraksiyonuna pHöñ etkisini belirlemek için, analit iyonları içeren model çözeltiler ile pH taraması yapıldı pH 2,0 ile 10,0 arasında pHöñ etkisi araştırıldı 15 mLdik deney tüpü içersine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bu amaçla 100 µg mL⁻¹ derilimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III), 25 µg Pb (II) ve 5 µg Mn (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mLde 0,15 mol L⁻¹ NaCl olması için 3 mol L⁻¹ NaClöden 500 µL ve % 6dik (v/v) Tergitol TMN 6 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olması için 2,5 mL eklendi. Uygun tamponlar kullanılarak pH ayarlandı Deney tüpü 55 °Cöye ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayırmanın gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °Cde 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpmde 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekanete edilerek yüzey aktif maddece zengin faz ayrıştırıldı Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözöldü. Çözeltinin son hacmi 5 mLöye 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit ile tamamlandı Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan derilimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.2. Bizmut, Kurlun ve Manganöñ Ekstraksiyonuna Sıcaklık Etkisi

Misel oluşumuna sıcaklık etkisini incelemek amacıyla 20-80 °C aralığında sıcaklık taraması yapıldı 15 mLdik deney tüpü içersine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bu amaçla 100 µg mL⁻¹ derilimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III), 25 µg Pb (II) ve 5 µg Mn (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mLde 0,15 mol L⁻¹ NaCl olması için 3 mol L⁻¹ NaClöden 500 µL ve % 6dik (v/v) Tergitol TMN6 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. NH₄⁺/NH₃ tamponuyla pH 9,0a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Deney tüpleri uygun sıcaklığa ayarlanmı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayırmanın gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °Cde 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpmde 10 dakika santrifüj edildi.

Üst faz dekanete edilerek yüzey aktif maddece zengin faz ayrıştırıldığında Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülür. Çözeltinin son hacmi 5 mL'ye 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit ile tamamlandı. Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.3. Bizmut, Kurlun ve Manganın Ekstraksiyonuna Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

Misel oluşumuna ve analitlerin ekstraksiyonuna yüzey aktif madde miktarının etkisini incelemek için 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bu amaçla 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III), 25 µg Pb (II) ve 5 µg Mn (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,15 mol L⁻¹ NaCl olması için 3 mol L⁻¹ NaCl'den 500 µL ve % 6'dık (v/v) Tergitol TMN 6 çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 0 ile % 5 olacak şekilde 0-8,3 mL aralıkta deşik hacimlerde yüzey aktif madde eklendi. NH₄⁺/NH₃ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Böylece eklenen yüzey aktif madde miktarının çözelti içerisindeki derişimi % 0'dan başlayarak % 5'e kadar % 0,5'dik derişim artışıyla tarandı. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlandı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasını gerçekleştirmek için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekanete edilerek yüzey aktif maddece zengin faz ayrıştırıldığında Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülür. Çözeltinin son hacmi 5 mL'ye 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit ile tamamlandı. Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.4. Bizmut, Kurlun ve Manganın Ekstraksiyonuna NaCl Miktarının Etkisi

Misel oluşumunu, ortamın elektrolit dengesini ve ekstraksiyon verimine iyonik şiddetin etkisini incelemek amacıyla çözelti ortamına NaCl ilavesi yapıldı. Ekstraksiyon çözeltisindeki NaCl derişimi 0-0,55 mol L⁻¹ olacak şekilde araştırma yapıldı. Misel oluşumuna ve analitlerin ekstraksiyonuna yüzey aktif madde miktarının etkisini incelemek için 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bu amaçla 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III), 25 µg Pb (II) ve 5 µg Mn (II) olacak şekilde eklendi. % 6'dık (v/v) Tergitol TMN 6 çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olması için 2,5 mL

eklendi. Üzerine, model çözeltideki derilimi $0-0.55 \text{ mol L}^{-1}$ aralığında olacak şekilde deşik hacimlerde ($0-1835 \text{ } \mu\text{L}$ aralığında) 3 mol L^{-1} NaCl'den eklendi. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Böylece eklenen yüzey aktif madde miktarının çözelti içerisindeki derilimi % 0'dan başlayarak % 5'e kadar % 0,5'dik derilim artışlarıyla tarandı Deney tüpü 55°C 'ye ayarlanmadı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleşmesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm 'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekanete edilerek yüzey aktif maddece zengin faz ayrıştırıldı Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz $1 \text{ mL } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asitte çözüldü. Çözeltinin son hacmi 5 mL 'ye $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ nitrik asit ile tamamlandı Çözeltinin bizmut, kurşun ve mangan derimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Ayrıca ekstraksiyon sonrasında miselin içerisinde kalan Na^+ derilimi alevli AAS'in emisyon modunda tayin edildi.

3.5.5. Bizmut, Kurşun ve Manganoın Ekstraksiyonuna Ekstraksiyon Son Hacminin Etkisi

Önderiltirme faktörü, zenginleştirilecek çözeltinin örnek hacmine ve önderiltirme sonrasında son çözelti hacmine bağlıdır. Önderiltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözülebileceği en düşük örnek hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Bu hacim enstrümental ölçüm cihazının özellikleri göz önünde bulundurularak yapıldı 15 mL 'dik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için $100 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ derilimdeki çözeltilerinden 10 mL hacimdeki çözeltisinde $50 \text{ } \mu\text{g Bi (III)}$, $25 \text{ } \mu\text{g Pb (II)}$ ve $5 \text{ } \mu\text{g Mn (II)}$ olacak şekilde eklendi. Üzerine % 6'dık (v/v) Tergitol TMN 6 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olması için $2,5 \text{ mL}$ eklendi. Çözeltinin pH'ı $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 55°C 'ye ayarlanmadı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleşmesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm 'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekanete edilerek atıldı Üst faz dekantasyonla ayrıldı Tüpün tabanında kalan yüzey aktif maddece zengin faz son hacim 5 mL için $1 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asit ile çözülüp, son hacmi 5 mL 'ye 1 mol L^{-1} nitrik asit ile tamamlandı 2 mL için $0,4 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asit ile

çözülüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan derilimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.6. Bizmut, Kurlun ve Mangan iyonlarının Ekstraksiyonuna Çözelti Örnek Hacminin Etkisi

Önderiktirme faktörünün yüksek olabilmesi için, ekstraksiyonun yapabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla örnek hacmi taraması yapıldı. Örnek hacminin Bizmut, kurlun ve mangan iyonlarının yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL örnek hacimleri ile çalışmalar yapıldı. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bu amaçla 100 µg mL⁻¹ derilimdeki çözeltilerinden 50 µg Bi (III), 25 µg Pb (II) ve 5 µg Mn (II) olacak şekilde eklendi. Üzerine % 6'lık (v/v) Tergitol TMN 6 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si NH₄⁺/NH₃ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. 10 mL için anlatılan deney çözeltisi hazırlama basamakları 25, 50, 75, 100 ve 200 mL için de hesaplanarak değişik hacimler için deney çözeltileri hazırlandı. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmadı su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleşmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilerek atıldı. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacim 2 mL'ye 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut, kurlun, mangan derilimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.7. Bizmut, Kurlun ve Mangan iyonları için Kalibrasyon Doğrularının Türetilmesi

Uygulanan yöntemde gerçek örneklerin analizi için bizmut, kurlun ve mangan iyonları için kalibrasyon doğruları türetildi. Bu amaçla artan konsantrasyonlarda Bi(III), Pb(II) ve Mn (II) iyonları içeren model çözeltilere getirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu optimum koşullarda uygulanmadı. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 100 µg mL⁻¹ derilimdeki çözeltilerinden ekstraksiyon sonrası son çözeltideki derilimleri 0,1-15,0 µg mL⁻¹ aralığında olacak şekilde Bi (III) ve Pb (II) eklendi. 0,1-5,0 µg mL⁻¹ Mn (II) olacak şekilde eklendi.

Üzerine % 6'dık (v/v) Tergitol TMN 6 çözeltisinden, çal'dan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak íekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ula'ncaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmı' su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ay'ın'ın ger'ekle'mesi için buzdolab'nda +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolab'ndan 'kart'dan 'özelti'ler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilerek at'de Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte 'özölüp, son hacim 2 mL'ye 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan der'imleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.8. Bizmut, Kurlun ve Mangan ıyonlar'ın Ekstraksiyonuna Yabancııyonlar'ın Etkisi

Do'kal su örneklerinin temel bile'enlerinden baz'alkali ve toprak alkali katyonlar'ile baz' anyonlar' ve baz' eser metallerin zenginle'ti önder'itirme il'lemleri uygulanacak metal iyonunun yüzey aktif maddece zengin faz i'çerisine ekstraksiyonuna etkisi ara't'de Bu amaçla matriks etkisi incelenen iyonlar' ve analit iyonlar'ı i'çeren model 'özelti'ler haz'rlanarak deney tüplerine konuldu. 15 mL'dik deney tüpü i'çerisine 10 mL deney çözeltisi olacak íekilde ayarlama yap'de Bu amaçla 100 µg mL⁻¹ der'imdeki 'özelti'lerinden 50 µg Bi (III), 25 µg Pb (II) ve 5 µg Mn (II) olacak íekilde eklendi. Üzerine % 6'dık (v/v) Tergitol TMN6 çözeltisinden, çal'dan deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak íekilde 2,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ula'ncaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. klave olarak belirli konsantrasyonlarda yabancı iyonlar eklendi. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmı' su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ay'ın'ın ger'ekle'mesi için buzdolab'nda +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolab'ndan 'kart'dan 'özelti'ler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ay'ın'ı ger'ekle'tirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte 'özölüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi. Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan der'imleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.9. Bizmut, Kurlun ve Mangan iyonlarının Gözlenebilme ve Tayin Sınırlarının Belirlenmesi

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstaksiyonunun gözlenebilme sınırları ve tayin sınırları tespit edebilmek için yöntemin optimum şartlarında 50 mL'lik deiyonize suda 21 adet kör analizi yapıldı. Son hacim 2 mL'ye alındı. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 50 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Üzerine % 10'luk (v/v) Tergitol TMN6 çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 7,5 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 50 mL hacime ulaştırılana kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çekildikten sonra çözelti 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltilti. Çözeltinin bizmut, kurlun ve mangan derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Gözlenebilme sınırı $(S_{\text{kör}} + 3\text{SS})/E_{\text{kim}}/ZF$, tayin sınırı $(S_{\text{kör}} + 10\text{SS})/E_{\text{kim}}/ZF$ formülleri kullanılarak hesaplandı.

3.5.10. Bazı Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Bizmut, Kurlun ve Mangan iyonlarının Derişimlerinin Tayini

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek için iki referans standart maddenin analizi yapıldı. NCSDC 37309 (sediment referans madde) ve GBW 07310 (sediment referans madde) sertifikalı standart referans maddelerin bizmut, kurlun ve mangan derişimleri geliştirilen yöntem kullanılarak tayin edilmiştir. Sertifikalı standart referans maddelerden yaklaşık 0,05 gram (0,1 mg duyarlılıkla) tartılarak 100 mL'lik behere alındı. 12 mL kral suyu eklenip saat camı ile üzeri kapatıldı. Çeker ocakta tablalı ısıtıcıda sıcaklığın 200 °C'de 8 saat ısıtarak çözünürleştirildi. Çözelti soğutulduktan sonra çökelek su ile yakan bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü santrifüj tüpüne akatarak çözelti 5 mol L⁻¹ NH_4OH ile nötralize edildikten sonra üzerine % 10'luk (v/v) Tergitol TMN6 çözeltisinden, çalından deney hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 10 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 60 mL hacime ulaştırılana kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının

gerçekleşmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından kartđan zelteler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayırmağı gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte özölüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi. zeltinin bizmut, kurlun ve mangan derilimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.5.11. Bazı Su Numunelerine ve Gıda Örneklerindeki Bizmut, Kurlun Ve Mangan Derilimlerinin Tayini ve Analit klavesi

Geliştirilen yöntemin optimum parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklere uygulanarak örneklerin bizmut, kurlun ve mangan derilimleri tayin edildi. Sıvı örnek olarak Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Araştırma Laboratuvarından alınan musluk suyu, Mersin ilinin Tömük beldesinden mevkiinden alınan deniz suyu, bir markaya ait doğal maden suyu, Kayseri'de bulunan Boyçelik firmasına ait filmanın (karkas yapımında kullanılan paslı ham tellerin temizleme illemlerinin gerçekleştirildiği ve asithane bölümü olarak adlandırılan ilk asit havuzundan alınan sıvı atığın analizleri yapılmaktadır. Katı örnek olarak, bulgur ve salça örneklerinin bizmut, kurlun ve mangan derilimleri geliştirilen yöntem kullanılarak tayin edilmiştir.

Sıvı örnekler membran filtreden süzöldükten sonra 50 mL alınarak geliştirilen optimum şartlardaki ekstraksiyon prosedürü uygulanmaktadır. 1 mol L⁻¹ NH₄OH ile nötrale edildikten sonra üzerine % 10'luk (v/v) Tergitol TMN 6 zeltisinden, alığan deney hacmindeki konsantrasyon % 2,0 olacak şekilde 10 mL eklendi. zeltinin pH'se NH₄⁺/NH₃ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayırmağı gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından kartđan zelteler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayırmağı gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte özölüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi.

Katı örneklerden yaklaşık 1 g (0,1 mg duyarlılıkla olarak) tartılarak 12 mL kral suyu eklenip saat camı ile üzeri kapatılarak eker ocakta ısıtılmağı tablada 200 °C'de 8 saat ısıtıldı Berrak haldeki özelti deney tüpüne alındı Sıcak distile su ile beher çeperleri ve saat camı yıkanarak deney tüpüne aktarıldı 1 mol L⁻¹ NH₄OH ile nötrale edildikten sonra üzerine % 10'luk (v/v) Tergitol TMN6 zeltisinden, alığan deney

hacmindeki konsantrasyon % 1,5 olacak şekilde 10 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0'a ayarlandı. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çekildikten sonra çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltilti. Metodun doğruluğu analit ilavesi ile kontrol edilmiştir. Ayrıca aynı miktarda alınan numunelere analit ilavesi yapılarak yöntemin doğruluğu kontrol edilmiştir.

3.6. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE KROM TÜRLEMESİ

Krom (III) ve krom (VI)'nın türlemesi için Tween 80'ün yüzey aktif madde olarak kullanıldığı bir bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu geliştirilmiştir. Noniyonik yüzey aktif maddesiyle gerçekleştirilen ayırma, ön deriştirme yönteminin optimizasyonuna; model çözeltinin pH'si, sıcaklık etkisi, tuz (NaCl) miktarının etkisi, yabancı iyonların etkisi ve örnek hacmi gibi çeşitli analitik parametrelerin etkisi incelenerek yöntem optimize edilmeye çalışılmıştır. Yöntem optimize edildikten sonra gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı hesaplanmıştır. Tüm çalışmalar boyunca aynı şematik akış takip edilmiştir.

Genel prosedür olarak; 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 100 µg mL⁻¹ deriştirimdeki çözeltiden 25 µg Cr (III) olacak şekilde eklendi. Üzerine 5 mL'de 0,1 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 250 µL ve % 6'lık (v/v) Tween 80 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak şekilde 3,3 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaştırılana kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çekildikten sonra çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile 5 mL seyreltilti. Aynı işlem 25 µg Cr (VI) içeren model çözeltilere de uygulandı. Çözeltilerin krom deriştirimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.1. Krom Türlerinin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi

Cr (III) ile Cr (VI) iyonlarının yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonuna pH'nin etkisini belirlemek için, analit iyonları içeren model çözeltiler ile pH taraması yapıldı. pH 2,0 ile 10,0 arasında pH'nin etkisi araştırıldı. 15 mL'lik deney tüpünün içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişimdeki çözeltiden $25 \mu\text{g}$ Cr (III) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $333 \mu\text{L}$ ve % 6'lık (m/v) Tween 80 çözeltisinden, çalılan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak şekilde $3,3 \text{ mL}$ eklendi. Değişik pH'dardaki tampon çözeltilerle ortamın pH'si 2,0 ile 10,0 arasında olacak şekilde ayarlandı. Bu amaçla tampon çözeltilerden deney çözeltisi 10 mL'ye tamamlanacak şekilde eklemeler yapıldı. 55°C 'ye ayarlanmış su banyosunda numuneler misel oluşturulması amacıyla 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat bekletildi. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenip dekante edilerek faz ayrışması. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz $1 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 5 mL seyreltilti. Aynı işlem $25 \mu\text{g}$ Cr(VI) içeren model çözeltilere de uygulandı. Krom derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.2. Sıcaklığın Etkisi

Misel oluşumu ve Cr(III)'ün ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi $20-80^\circ\text{C}$ aralığında incelendi. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişimdeki çözeltiden $25 \mu\text{g}$ Cr(III) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den $333 \mu\text{L}$ ve % 6'lık (m/v) Tween 80 çözeltisinden, çalılan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak şekilde $3,3 \text{ mL}$ eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulañcaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Hazırlanan çözeltilerle $20-80^\circ\text{C}$ aralığında bekletmek suretiyle sıcaklık taraması yapıldı. Deney tüpü değişik sıcaklıklara ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında $+4^\circ\text{C}$ 'de 1 saat bekletildi. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan miselce zengin faz $1,0 \text{ mL } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 5 mL olacak şekilde $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ nitrik

asit eklenerek çözünürleştirme işlemi tamamlandı Aynı işlem 25 µg Cr (VI) içeren model çözeltiler için tekrarlandı Krom derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Türlemeye Etkisi

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyona yüzey aktif madde miktarının etkisi incelendi. incelemek için 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltiden 25 µg Cr (III) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,1 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 333 µL ve % 6'lık (m/v) Tween 80 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 0 ile % 5 olacak şekilde 0-8,3 mL aralığında değişik hacimlerde yüzey aktif madde eklendi. Çözeltinin pH'si NH₄⁺/NH₃ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda numuneler misel oluşturulması amacıyla 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat bekletildi. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan miselce zengin faz 1,0 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 5 mL olacak şekilde 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit eklenerek çözünürleştirme işlemi tamamlandı Aynı işlem 25 µg Cr (VI) içeren model çözeltilere de uygulandı Krom derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.4. Tuz Miktarının Krom Türlemesine Etkisi

Geliştirilen krom türlemesi metoduna NaCl ilavesinin etkisi 0- 0,55 mol L⁻¹ aralığındaki NaCl ilavesi ile incelendi. Bu amaçla, 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı Bunun için 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltiden 25 µg Cr (III) olacak şekilde eklendi. % 6'lık (m/v) Tween 80 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak şekilde 3,3 mL eklendi. Üzerine 5 mL'de değişik derişimlerde 0-0,55 mol L⁻¹ konsantrasyonlarda olacak şekilde gereken hacimlerde 3 mol L⁻¹ NaCl'den eklendi. Çözeltinin pH'si NH₄⁺/NH₃ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda numuneler misel oluşturulması amacıyla 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat bekletildi. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj

edildi. Üst faz dekanete edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan miselce zengin faz 1,0 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 5 mL olacak şekilde 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit eklenerek çözünürlüğü artırma işlemi tamamlandı. Aynı işlem 25 µg Cr (VI) içeren model çözeltilere de uygulandı Cr (III) ve Cr (VI) derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Ayrıca ekstraksiyon sonrasında miselin içerisinde NaCl bulunup bulunmadığını öğrenmek amacıyla çözeltideki Na iyonlarının derişimi alevli AAS'in emisyon modunda ölçüldü.

3.6.5. Ekstraksiyona Çözelti Son Hacminin Etkisi

Önderişirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözülebileceği en düşük hacmin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla miselin 2 mL'ye seyreltmesinin etkisi araştırıldı. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltilerinden 25 µg Cr (III) olacak şekilde eklendi. Eklemeler son hacim üzerine 10 mL'de 0,1 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 333 µL % 6'lık (v/v) Tween 80 çözeltisinden, ardından deney hacmindeki konsantrasyon % 2,0 olacak şekilde 3,3 mL eklendi. Çözeltinin pH'si NH₄⁺/ NH₃ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşıncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpü 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasını gerçekleştirmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekantasyonla ayrıldı. Tüpün tabanında kalan yüzey aktif maddece zengin faz son hacim 5 mL için 1 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asit ile çözülüp, son hacmi 5 mL'ye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile tamamlandı 2 mL için 0,4 mL 1 mol L⁻¹ metanollü nitrik asit ile çözülüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltildi. Aynı işlem 25 µg Cr (VI) içeren model çözeltilere de uygulandı Cr (III) ve Cr (VI) derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.6. Örnek Hacminin Etkisi

Önderişirme faktörünü yüksek tutabilmek ve daha düşük derişimleri tayin edebilmek için, ekstraksiyonun yapılabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla optimum koşullarda 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL örnek hacimleri ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. 15 mL'lik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak şekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 100 µg mL⁻¹ derişimdeki çözeltiden 25 µg Cr (III) olacak şekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,1 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹

NaCl'den 333 μL ve % 6'dik (m/v) Tween 80 çözeltisinden, çal'dan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak İekilde 3,3 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ula'ncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. 10 mL için anlat'dan deney çözeltisi haz'lama basamaklar' 25, 50, 75, 100 ve 200 mL için de hesaplanarak de'lik hacimler için deney çözeltileri haz'landı. 55 °C'ye ayarlanm' su banyosunda numuneler misel olu'turulmas'e amac'yla 1 saat bekletildi. Faz ay'a'n'ın ger'ekle'i mesi için buzdolab'nda +4 °C'de 1 saat bekletildi. Buzdolab'ndan 'kart'dan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ay'a'n' ger'ekle'i tirildi. Tüpün dibinde kalan miselce zengin faz 1,0 mL 1,0 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözölüp, son hacmi 5 mL olacak İekilde 1,0 mol L^{-1} nitrik asit eklenerek çözünürle'tirme i'lemi tamamlandı. Ayn'e i'lem 25 μg Cr (VI) içeren model çözeltilere de uygulandı. Krom der'i'imleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.7. Kalibrasyon Do'rusunun Türetilmesi

Uygulanan yöntemde ger'ek örneklerin analizi için çal'dan metallerin kalibrasyon do'rusu türetildi. Deney tüplerine ekstraksiyon sonrası son çözeltideki der'i'imleri 0,1-10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aral'ında olacak İekilde Cr (III) eklendi. 15 mL'dik deney tüpü içerisine 10 mL deney çözeltisi olacak İekilde ayarlama yap'de Bunun için 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ der'i'imdeki çözeltilerinden 0,1-10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cr (III) olacak İekilde eklendi. Üzerine 10 mL'de 0,1 mol L^{-1} NaCl olacak İekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den 333 μL ve % 6'dik (m/v) Tween 80 çözeltisinden, çal'dan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak İekilde 3,3 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ula'ncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpleri 55 °C'ye ayarlanm' su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ay'a'n'ın ger'ekle'i mesi için buzdolab'nda +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolab'ndan 'kart'dan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ay'a'n' ger'ekle'i tirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 2 mL için 0,4 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asit ile çözölüp, son hacmi 2 mL'ye 1 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltinin Cr (III) der'i'imi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.8. Yabancı'yonlar'ın Ekstraksiyona Etkisi

Do'kal su örneklerinin temel bile'enlerinden baz'ealkali ve toprak alkali katyonlar'ile baz'e anyonlar'ın ve baz'e eser metallerin ekstraksiyona etkisi aral't'de Bu amaçla incelenen

iyonlardan değil miktarlarđn içeren model ęözeltieler hazırlanarak deney tüplerine konuldu. 15 mLđik deney tüpü içerisine 10 mL deney ęözeltisi olacak íekilde ayarlama yapıldı. Bunun için 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ deriğimdeki ęözeltiden 25 $\mu\text{g Cr (III)}$ olacak íekilde eklendi. Üzerine 10 mLde 0,1 mol L^{-1} NaCl olacak íekilde 3 mol L^{-1} NaClđen 333 μL ve % 6đik (m/v) Tween 80 ęözeltisinden, ęalıđđan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak íekilde 3,3 mL eklendi. ęözeltinin pHđe $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5đa ayarlandı. klave olarak belirlilikonsantrasyonlarda yabancıyonlar eklendi. Deney ęözeltisi 10 mL hacime ulađđncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpleri 55 °Cđe ayarlanmđ su banyosunda 1,0 saat bekletildi. Faz ayıđđnđđn geręekleđmesi için buzdolabđnda +4 °Cđe 1 saat tutuldu. Buzdolabđndan ęıkartđan ęözeltieler 4000 rpmđe 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayıđđnđ geręekleđtirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte ęözölüp, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 2 mLđe seyreltildi. ęözeltinin Cr (III) deriğimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.9. Cr (VI)đn Cr (III)đe indirgenmesi

Geliđtirilen Cr (III) için BNE metodunda geręek örneklere uygularken ortamda bulunan Cr (VI)đn Cr (III)đe indirgenmesi ve dolaylıolarak geręek örnekteki Cr (VI) miktarđn tayini için indirgenme ílemi yapıldı. 10 mL distile su behere konuldu. Ardđndan Tablo 4.24đde yer alan değil miktarlarđ deriğimlerde Cr (VI) ve Cr (III) eklemeler yapıldı. pH değeri 7,0đe 1 mol L^{-1} NH_4OH ile ayarlandıktan sonra 0,1 mol L^{-1} askorbik asitten krom miktarđn 3 katđ olacak íekilde gerekli hacimlerde eklemeler yapıldı. Beherlerin ıđđ görmemesini sağlayacak íekilde karanlığta 1 saat Cr (VI)đn Cr (III)đe indirgenmesi için bekletildi. Fazla miktardaki askorbik asidin bozunmasđ için ıđđđđ tablada 200 °Cđe 5 saat ıđđđđ Distile su ile yıđđnarak deney tüplerine aktarđan sđđđđ pH değeri 1mol L^{-1} NH_4OH ile 9,0 değerine getirildikten sonra üzerine 10 mLde 0,1 mol L^{-1} NaCl olacak íekilde 3 mol L^{-1} NaClđen 333 μL ve % 10đuk (v/v) Tergitol TMN 6 ęözeltisinden, ęalıđđan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak íekilde 10 mL eklendi. ęözeltinin pHđe $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5đa ayarlandı. Bunun için deney ęözeltisi 60 mL hacime ulađđncaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi (97).

3.6.10. Gözlenebilme Sđđđđ ve Tayin Sđđđđ Belirlenmesi

Geliğtirilen yeni tayin metodunun gözlenebilme sđđđđ ve tayin sđđđđtespit edebilmek maksadıyla 21 adet 50 mL hacimlerde kör numuneler hazırlandı. Üzerine 50 mLde 0,1

mol L^{-1} NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den 1,67 mL ve % 10'ük (m/v) Tween 80 çözeltisinden, çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 2 olacak şekilde 10 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı. Bunun için deney çözeltisi 10 mL hacime ulaşmaya kadar pH 9,5 tamponu eklendi. Deney tüpleri 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1,0 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözülüp, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 2 mL'ye seyreltildi. Çözeltinin Cr (III) derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Gözlenebilme sınırı ($S_{\text{kör}} + 3\text{SS}$)/Eğim)/ZF, tayin sınırı ($S_{\text{kör}} + 10\text{SS}$)/Eğim)/ZF formülleri kullanılarak hesaplandı.

3.6.11. Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek için iki referans standart maddenin analizi yapılmıştır. NCSDC 37309 (sediment referans madde) ve GBW 07310 (sediment referans madde) sertifikalı standart referans maddelere çözünürleştirme işlemi uygulandıktan sonra geliştirilen metod uygulanarak Cr (III) derişimi tayin edilmiştir. Sertifikalı standart referans maddelerden yaklaşık 0,05 gram (0,1 g duyarlılıkla) tartılarak 100 mL'lik behere alında 12 mL kral suyu eklenip saat camı ile üzeri kapatıldı. Çeker ocakta tablalı ısıtıcıda sıcaklığın 200 °C'de 8 saat ısıtarak çözünürleştirildi. Çözelti soğutulduktan sonra çökelek distilesu ile yıkanarak süzüldü. Süzüntü santrifüj tüpüne aktararak çözelti 5 M NH_4OH ile nötralize edildikten sonra üzerine 50 mL'de 0,1 mol L^{-1} NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaCl'den 1,67 mL ve % 10'ük (v/v) Tween 80'den çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 2,0 olacak şekilde (50 mL'de) 10 mL eklendi. Çözeltinin pH'si $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5'a ayarlandı. 55 °C'ye ayarlanmış su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasının gerçekleştirilmesi için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilerek faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1,0 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 2 mL olacak şekilde 1,0 mol L^{-1} nitrik asit ile seyreltildi. Çözeltilerdeki Cr (III) derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

Ayrıca farmasötik bir preparat olan Mikrogen firmasına ait Exodex isimli tabletten 3 adet ilaç alınarak tartıldı, porselen krozede ince tanecik boyutuna gelene kadar öğütüldü. Cam

beherlere 0.05 g tartılarak üzerlerine 12 mL kral suyu eklenip saat camı ile üzeri kapatıldı. Çeker ocakta tablalı ısıtıcıda sıcaklığı 200 °C'de 8 saat ısıtarak çözündürüldü. Çözelti soğutulduktan sonra çökelek distile su ile yıkanarak süzüldü. Süzüntü santrifüj tüpüne akatarak çözelti 5 mol L⁻¹ NH₄OH ile nötrale edildikten sonra üzerine 50 mL'de 0,1 mol L⁻¹ NaCl olacak şekilde 3 mol L⁻¹ NaCl'den 1,67 mL ve % 10'duk (v/v) Tween 80'den çalışılan deney hacmindeki konsantrasyon % 2,0 olacak şekilde (50 mL'de) 10 mL eklendi. Çözeltinin pH'si NH₄⁺/ NH₃ tamponuyla pH 9,5'e ayarlandı 55 °C'ye ayarlanarak su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ayrışmasını gerçekleştirmek için buzdolabında +4 °C'de 1 saat tutuldu. Buzdolabından çıkartılan çözeltiler 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilerek faz ayrışması gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1,0 mol L⁻¹ metanollü nitrik asitte çözülüp, son hacmi 2 mL olacak şekilde 1,0 mol L⁻¹ nitrik asit ile seyreltilti. Çözeltilerdeki Cr (III) derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

3.6.12. Deneyin Su Numunelerine Uygulanması

Geliştirilen yöntemin optimum parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklerle uygulanarak örneklerin toplam krom derişimleri tayin edildi. Sıvı örnek olarak, Kayseri'de bulunan Boyçelik firmasına ait filmalınların (karkas yapımında kullanılan paslı ham tellerin temizleme işlemlerinin gerçekleştirildiği ve asit hane bölümü olarak adlandırılan ilk asit havuzundan alınan sıvı atığı) analizleri yapılmıştır. Tabakalama firmalarının bulunduğu bölgeden alınan atık suya uygulanmıştır. Ayrıca aynı miktarda alınan örneklerle belirli miktarlarda Cr (III) ve Cr (VI) eklenerek yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Öncelikle Cr (III) analizi yapıldıktan sonra, Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenme işlemi gerçekleştirilerek toplam krom miktarı tayin edilmiştir. Toplam kromdan Cr (III) miktarı çıkartılarak Cr (VI) derişimi hesaplanmıştır.

Sıvı örnekler membran filtereden süzildikten sonra 50 mL alınarak geliştirilen optimum şartlardaki ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. Yeni alınan 10 mL örneğin pH değeri 7, 0 değerine 1 mol L⁻¹ NH₄OH ayarlandıktan sonra 0,1 mol L⁻¹ askorbik asit çözeltisinden eklenen her 10 µg krom miktarına karşılık 30 µg olacak şekilde askorbik asit eklemesi yapılmıştır. Beherlerin ışık görmemesini sağlayacak şekilde karanlıkta 1 saat bekletilmek suretiyle Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesi sağlandı Fazla miktardaki askorbik asidin bozunması için ısıtıcı tablada 200 °C'de 5 saat ısıtıldı

Deiyonize su ileyđkanarak deney tüplerine aktarđan s v n  pH değeri $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NH_4OH ile 9,5 değerine getirildikten sonra üzerine 50 mL de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaClöden 1,67 mL ve % 10 luk (v/v) Tween 80 çözeltisinden, ğalıđđan deney hacmindeki konsantrasyon % 2,0 olacak şekilde 10 mL eklendi. Çözeltinin pH s  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,5 a ayarlandı Deney tüpü 55  C ye ayarlanm   su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ay   n  n ger ekle mesi için buzdolabında +4  C de 1 saat tutuldu. Buzdolabından   kartđan çözeltiler 4000 rpmöde 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ay   n  gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte   z l p, 1 mol L^{-1} nitrik asit ile 2 mL ye seyreltildi. Aynı  llem analit ilavesi yap ğarak tekrarlanmıştı.

Katı örneklerden yaklaşık 0,05 g (0,1 g duyarlı   olarak) tart ğarak 12 mL kral suyu eklenip saat camı ile üzeri kapat ğarak  eker ocakta       tablada 200  C de 8 saat       Berrak haldeki çözelti deney tüpüne alındı Sıcak distile su ile beher çeperleri ve saat camı y ğkanarak deney tüpüne aktar ğ  $0,5 \text{ mol mL}^{-1}$ NH_4OH ile nötralize edildikten sonra üzerine 50 mL de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl olacak şekilde 3 mol L^{-1} NaClöden 1,67 mL ve % 10 luk (v/v) Tween 80 çözeltisinden, ğalıđđan deney hacmindeki konsantrasyon % 2,0 olacak şekilde 10 mL eklendi. Çözeltinin pH s  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ tamponuyla pH 9,0 a ayarlandı Bunun için deney çözeltisi 60 mL hacime ula  ncaya kadar pH 9,0 tamponu eklendi. Deney tüpü 55  C ye ayarlanm   su banyosunda 1 saat bekletildi. Faz ay   n n ger ekle mesi için buzdolabında +4  C de 1 saat tutuldu. Buzdolabından   kartđan çözeltiler 4000 rpmöde 10 dakika santrifüj edildi. Üst faz dekante edilmek suretiyle faz ay   n  gerçekleştirildi. Tüpün dibinde kalan yüzey aktif maddece zengin faz 0,4 mL 1 mol L^{-1} metanollü nitrik asitte   z l  1 mol L^{-1} nitrik asit ile 2 mL ye seyreltildi.

Metodun doğruluğu analit ilavesi eklenip yöntem uygunland ktan sonra % geri kazanın ve % bağ  hata gibi değerlerle kontrol edilmiştir. Ayrıca aynı miktarda alınan numunelere analit ilavesi yap ğarak optimize edilen yöntemin doğruluğu kontrol edilmiştir.

4. BULGULAR

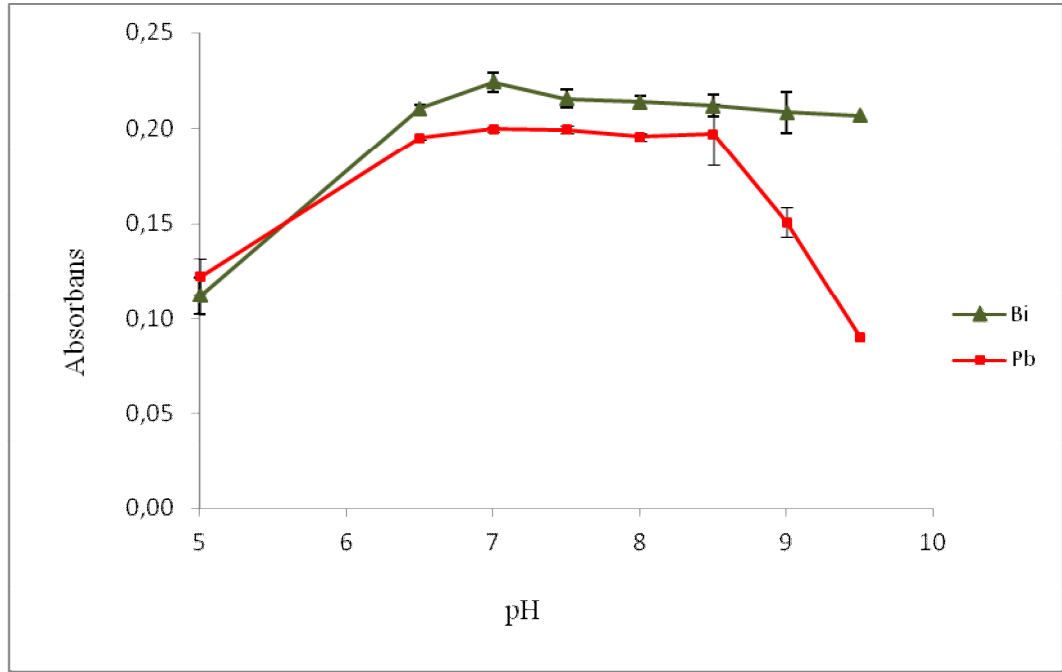
4.1. YÜZEY AKTİF MADDE OLARAK SDS'İN KULLANILDIĞI MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU İLE BİZMUT VE KURLUNUN TAYINI

Bizmut ve kurlun iyonlarının ligand kullanmadan SDS'in yüzey aktif madde olarak kullanıldığı miseller sistem ekstraksiyonu ile ayırma/önderiştirme çalışmaları için optimum şartlar belirlendi. Yapılan çalışmaların sonuçları aşağıyla verilmiştir.

4.1.1. Bizmut ve Kurlunun Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nın Etkisi

Bizmut ve kurlun iyonlarının sulu ortamdan miseller faz içersine geçmesinde çözeltinin pH'nın etkisi, Şekil 4.1.öde verilmiştir. Yapılan denemelerde pH 5,0'e kadar herhangi bir misel oluşumu gözlenmedi. Ekstraksiyon için en uygun çözelti pH'nın nötral pH'dan dolayı pH 7,0 olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar pH 7,0'de gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonuna tampon türünün etkisini araştırmak için pH 7,0 amonyum asetat tamponu ve fosforik asit tamponunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1.öde verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi fosfat tamponu kullanıldığında zaman Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. Asetat tamponu kullanıldığında ise geri kazanma değerlerinin düştüğü görülmüştür. Pb (II) için fosfat tamponunun misel oluşumuna katkı sağlandığı, Bi (III) için ise katkı sağlanmadığı görülmüştür. Bu nedenle çalışmalarda fosfat tamponu kullanılmıştır.



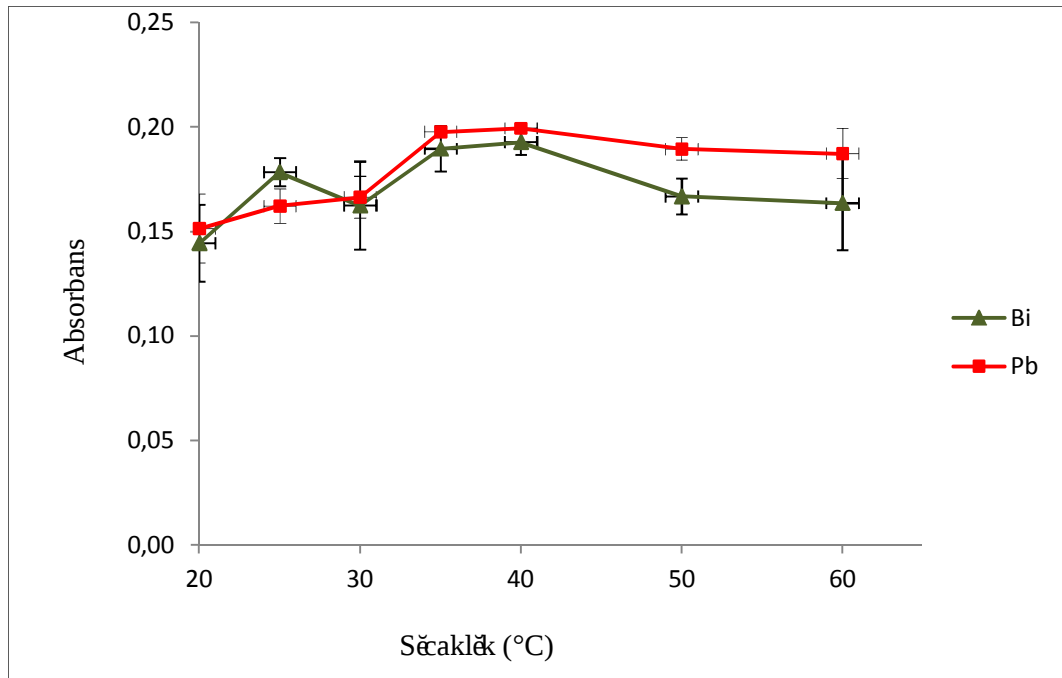
Ėkil 4.1. Ekstraksiyon SonrasĖ Bi (III) ve Pb (II) iyonlarĖnĖn absorbens değerlerinin pHĖa bağlı grafiği (N=5).

Tablo 4.1. Tampon tĖrĖnĖn geri kazanmaya etkisi (N=5).

Element	Referans çĖzeltinin absorbansĖ	Amonyum asetat tamponu ile yapĖlmĖĖ ekstraksiyon sonuęlarĖ	%R	Fosfat tamponuyla yapĖlmĖĖ ekstraksiyon sonuęlarĖ	%R
Bi(III)	0,202±0,038	0,161±0,020	80	0,207±0,012	103
Pb(II)	0,193±0,004	0,015±0,002	<100	0,179±0,003	94

4.1.2. SĖcaklıęın Etkisi

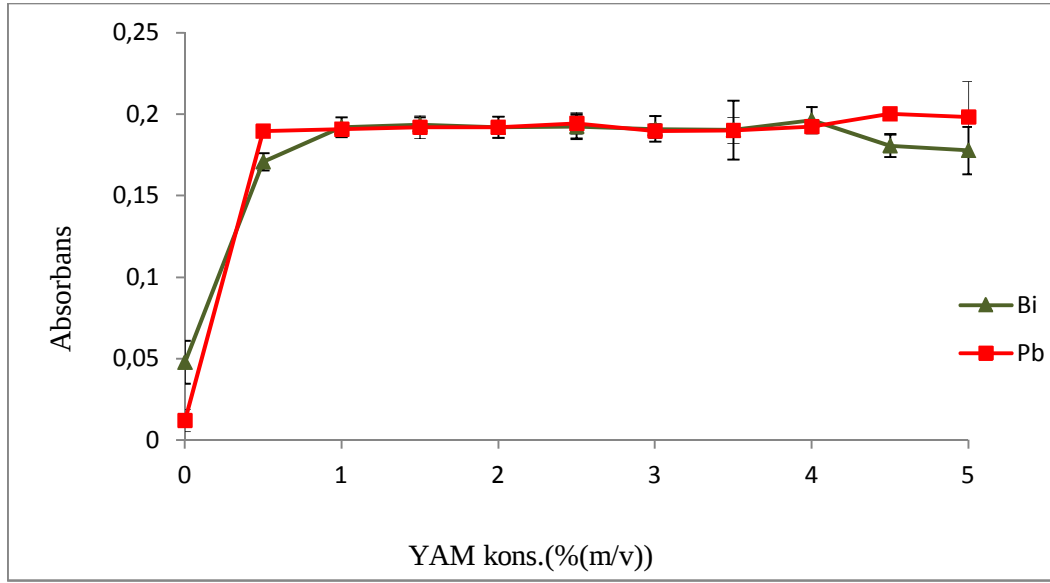
Bulutlanma noktasĖ ekstraksiyonunda, miselin olulmasĖ için yĖzey aktif madde eklenmesinden sonra genellikle ĖĖĖlmesĖ gerekmektedir. Bu nedenle Ėrnek çĖzeltisinin sĖcaklıęın misel oluluma etkisi aralıtlımlıdır. Ekstraksiyon çĖzeltisinin sĖcaklıęına karlı absorbens grafiği Ėkil 4.2de verilmiştir. Yapılan denemelerde 20 °Cnin altında misel olulunun geręeklemedięi gözlemlendi. Her iki iyonun ekstraksiyonu sonrasĖ absorbenslerin yĖksek olduğu inkubasyon sĖcaklıęı 35 ve 40 °Cdir. Standart sapma daha dĖlĖk olduğu, bir Ėnceki sĖcaklık değerleri de iyi olduğu için optimum inkubasyon sĖcaklıęın 40 °Cde ęalıĖlmasına karar verildi.



Şekil 4.2. Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının inkübasyon sıcaklığına karşı absorbans grafiği (N=5).

4.1.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

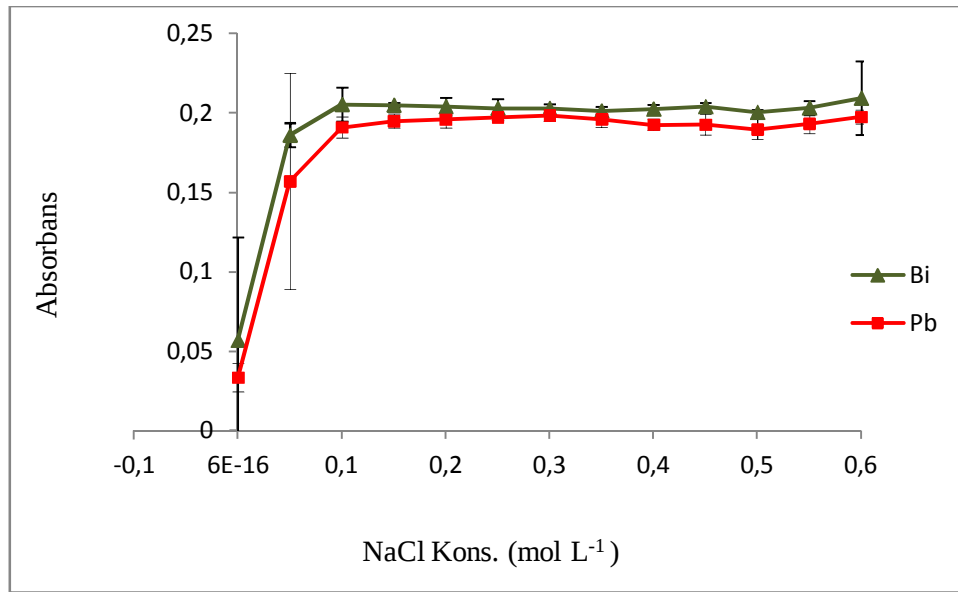
Bizmut ve kurşun iyonlarının ekstraksiyonunda anyonik yüzey aktif madde olan SDS'nin ekstraksiyon çözeltisindeki derişimlerinin etkisi araştırıldığında YAM'in örnek çözeltisindeki derişimine karşı çizilen absorbans grafiği Şekil 4.3.öde verilmiştir. Örnek çözeltideki yüzey aktif madde derişimi % 0,5 ve daha yüksek konsantrasyonda iken absorbans değerlerinin deşilmediği görülmüştür. Misel oluşumunun, ayrışmasının ve transferinin kolay olması için % 1,5 yüzey aktif madde konsantrasyonunun optimum miktar olduğuna karar verildi ve bundan sonraki çalışmalarda deney çözeltisinde % 1,5'de SDS olacak şekilde ayarlamalar gerçekleştirildi.



Şekil 4.3. Ekstraksiyon çözeltisindeki yüzey aktif madde derişimine karşı Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının absorbans grafiğı (N=5).

4.1.4. Sodyum Klorür Miktarının Ekstraksiyona Etkisi

Miselin ligand kullanmadan oluşumunu ve ortamın elektrolit dengesini ayarlamak amacıyla NaCl çözeltisinin ekstraksiyona etkisi araştırılmıştır. NaCl'den ekstraksiyon sonrasındaki hacimde % 100 bulunacağı farzedilerek son hacimde $0-0,6 \text{ mol L}^{-1}$ aralığında farklı derişimlerdeki tuz miktarının etkisi araştırılmıştır. Analitlerin bulunduğu ekstraksiyon çözeltisindeki NaCl miktarına karşı absorbans grafiğı Şekil 4.4.öde verilmiştir. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ den daha yüksek NaCl derişimlerinde miselin verimli bir şekilde oluştuğı tespit edildi. Sonraki çalışma basamaklarında $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl eklenerek devam edildi. Ayrıca ekstraksiyon sonrası miselin içerisinde NaCl bulunup bulunmadığını öğrenmek için çözeltideki Na^+ iyonlarının derişimi alevli AAS'in emisyon modunda tayin edildi. Tablo 4.2.öde eklenen NaCl konsantrasyonları ve ekstraksiyon sonrası çözeltideki bulunan NaCl miktarları verilmiştir. Elde edilen misellerin içerisine NaCl'in geçen miktarının düşük olduğı görülmüştür. Ekstraksiyon çözeltisinde $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ olan NaCl derişimi ekstraksiyon sonrası $0,026 \text{ mol L}^{-1}$ e inmiştir ve misel fazına geçen NaCl derişimi % 17 düzeyindedir.



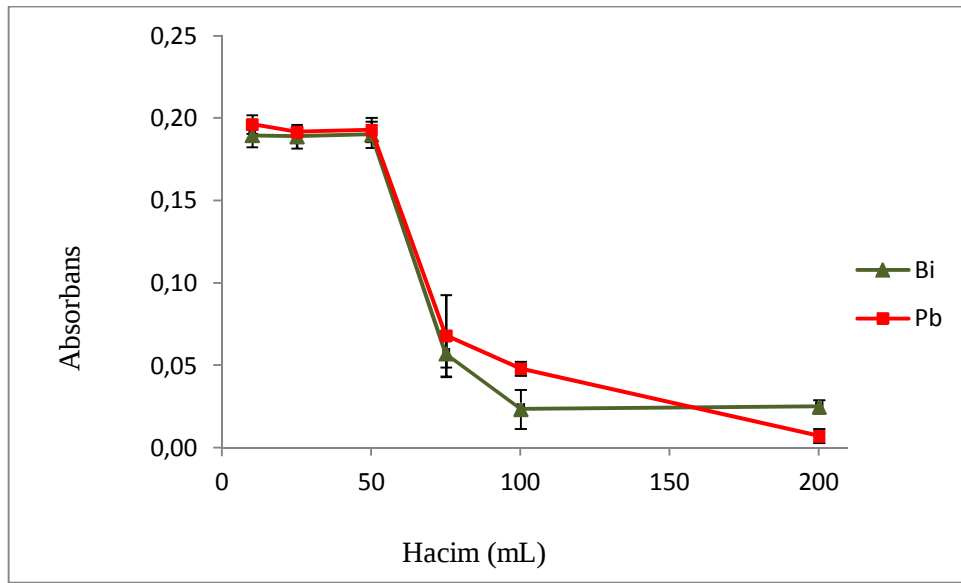
Şekil 4.4. Eklenen NaCl konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi (N=5).

Tablo 4.2. Ekstraksiyon başlangıcındaki ve ekstraksiyon sonrası NaCl konsantrasyonları (N=5).

Eklenen NaCl Konsantrasyonu	Ölçülen NaCl Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)
0,00	<0,005
0,05	<0,005
0,10	<0,005
0,15	0,026
0,20	0,034
0,25	0,048
0,30	0,053
0,35	0,063
0,40	0,070
0,45	0,072
0,50	0,081
0,55	0,090
0,60	0,098

4.1.7. Örnek Hacminin Etkisi

Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, ekstraksiyonun yapđabileceđi en yüksek örnek hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla hacim taramasđ yapđđđ Örnek hacminin Bi (III) ve Pb (II) iyonunlarđđ yüzey aktif maddece zengin faz içersine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL örnek hacmi ile çaldđđđ Elde edilen sonuçlar Ėkil 4.5.öde verilmiğtir. Ėkilde görüldüğü gibi çaldđđbilecek en yüksek hacmin 50 mL olduğu belirlenmiğtir.



Ėkil 4.5. Örnek hacminin ekstraksiyona etkisi (N=5).

4.1.8. Mikropipetle Miselin Çözelti içersinden Alđnmasđ Çaldđmasđ

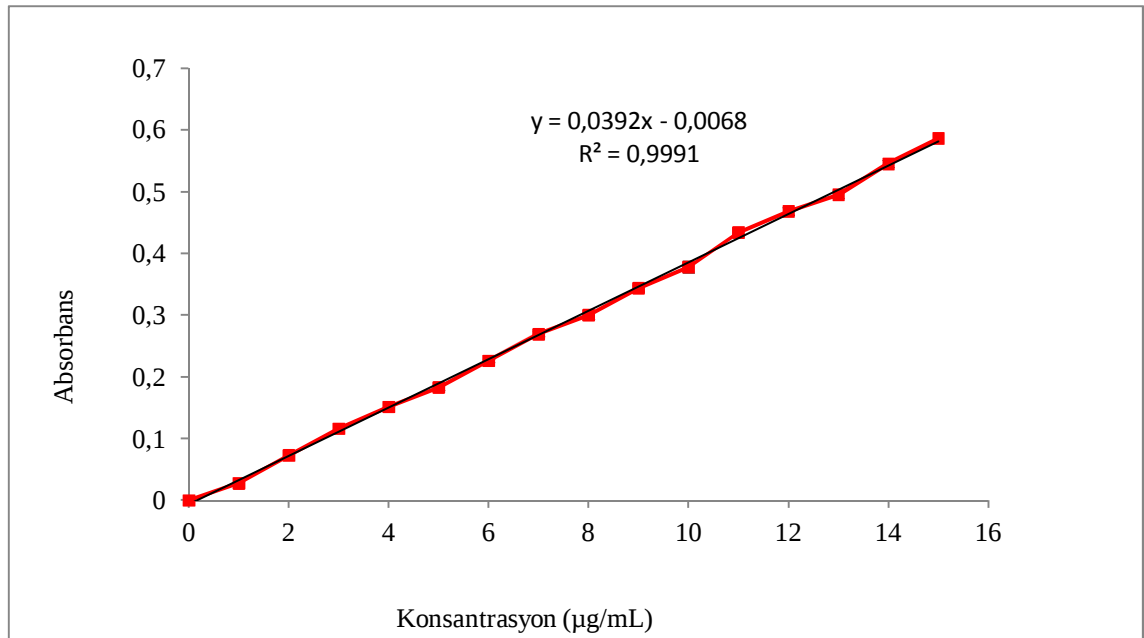
Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, ekstraksiyonun yapđabileceđi en yüksek örnek hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Yüksek örnek hacimlerinde miselin mikropipetle alđnmasđ üzerine çaldđđmđđđ. Yapđđan deneyde önderİltirme faktörünü artđabilmek amacıyla 100 mLöde ađzđ kapaklı polimerik İilelerde çaldđđmđđđ. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5.öde verilmiğtir. Çaldđđđan deney kabđđđ düz olmasđ ve santrifüjleme İilemi sonrasında miselin dibe tam olarak çökmemesi sebebiyle dekantasyonda misel kaybđđđ olduğu görüldü. Mikropipetle misel çekiminde dipte sđđ da kalmasđsebebiyle geri kazanma değerleri düğük çđđmđđđ.

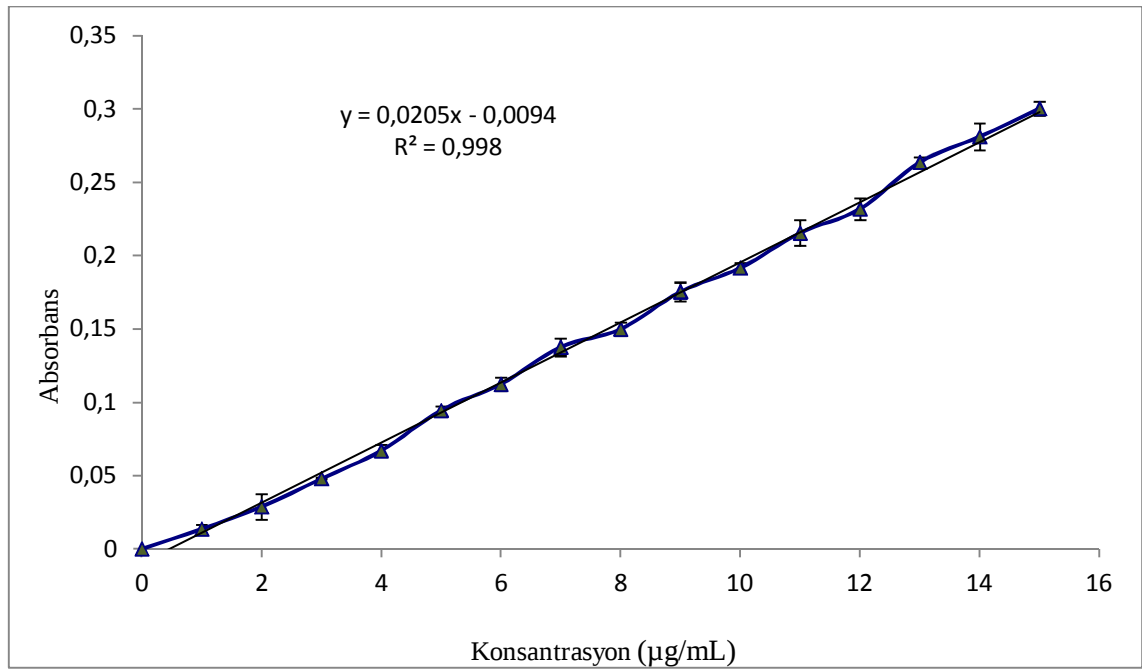
Tablo 4.5. Mikropipetle transferde elde edilen misel sisteminde % geri kazanma değerleri (N=5).

100 mL'de alıřđđp mikropipetle çekilen			
	Referans özelti	Deney özeltisi	
ıyon	Absorbans	Absorbans	%R
Bi (III)	0,20±0,01	0,05±0,01	24
Pb (II)	0,20±001	0,04±0,02	21

4.1.9. Kalibrasyon Doęrularđđn Türetilmesi

Optimize edilen yöntemin gerek örneklere uygulanabilmesi amacıyla Pb (II) ve Bi (III) için ayrı ayrı kalibrasyon doęrularđ türetilmiştir. Bu amaçla artan konsantrasyon değerlerinde miselce zengin fazlar elde edildi. Bunun için artan hacimlerde deney tüplerine 0,10-15 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığındaki konsantrasyonlarda Pb (II) ve Bi (III) olacak şekilde eklendi. Doęrularđ kalibrasyon doęrularđđn korelasyon katsayıđarđ (R^2) en az 0,998dir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.6- 4.7de verilmiştir.

**şekil 4.6.** Pb (II) için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=5).



Ėekil4.7. Bi (III) için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=5).

4.1.10. Yabancıyonların Etkisi

Doğal ortamında bulunması muhtemel bazı anyon ve katyonların ve bazı ağır metal katyonlarının ekstraksiyona etkisini incelemek amacıyla bazı yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar tolere edilebilir maksimum derilim olarak Tablo 4.6.öda verilmiştir. Kantitatif geri kazanma kriteri olarak % 98-102 aralığı alınmıştır.

Tablo 4.6. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanım etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$) miktarları (N=5).

İyon	Tuz	Konsantrasyon (mg L^{-1})	% Pb (II)	% Bi (III)
Na^+	NaCl	500	98	100
K^+	KCl	500	98	100
Ca^{2+}	CaCl_2	500	100	99
Mg^{2+}	MgCl_2	500	98	100
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	25	99	100
Mn^{2+}	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	102	99
Zn^{2+}	ZnSO_4	10	100	101
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	50	98	98
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	50	98	98
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	50	99	98
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	99	99
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{SO}_4)$	50	98	98
Cl^-	NH_4Cl	1000	99	101
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	98	102
PO_4^-	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	500	99	99
Br^-	NaBr	500	99	98

NOT: Geri kazanım değerleri % 95-105 aralığında kantitatif olarak kabul edilmiştir.

4.1.11. Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Miseller sistem ekstraksiyonunda yapılan deney için gözlenebilme ve tayin sınırları hesaplanarak Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. Pb ve Bi için gözlenebilme ve tayin sınırları sonuçları (N=21).

	Pb (II)	Bi (III)
Gözlenebilme sınırı $\mu\text{g L}^{-1}$	1,8	1
Tayin sınırı $\mu\text{g L}^{-1}$	4,9	4,7

4.1.12. Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirleyebilmek için NCSDC 37309 (stream sediment) ve GBW 07310 (stream sediment) numaralı standart referans maddelere optimize edilen yöntem uygulanmıştır. Tartılan standart referans maddeler 9 mL HCl ve 3 mL HNO_3 karışımında eşit olarak çözünürleştirildikten sonra süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntüye geliştirilen metot uygulandıktan sonra kurşun ve bizmut derişimleri tayin edildi. Elde

edilen sonuçlar Tablo 4.8. ve Tablo 4.9.öda verilmiştir. Elde edilen sonuçlar referans değerler ile uyumludur.

Tablo 4.8. NCSDC 7309 (stream sediment) standart referans maddenin Pb (II) ve Bi (III) derişimleri (N=5).

SRM 73309	Sertifikalē Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Baęđ Hata
Pb	636,0 $\pm$ 22,0	614,6 $\pm$ 12,7	-3,4
Bi	50,0 $\pm$ 4,0	48,6 $\pm$ 4,5	-2,8

Tablo4.9. GBW 7310 (stream sediment) standart referans maddenin Pb (II) ve Bi (III) derişimleri (N=5).

SRM 7310	Sertifikalē Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Baęđ Hata
Pb	27,0	26,5 $\pm$ 1,0	-1,9
Bi	0,38	0,4 $\pm$ 0,1	1,0

4.1.13. Deneyin Su Numunelerine ve Gāda Örneğlerine Uygulanması

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra bazı geręek örneğlere uygulanarak örneğlerin kurşun ve bizmut derişimleri tayin edilmiştir. Sēvē örneğ olarak Erciyes Üniversitesi Eczacđđ Fakóltesi Araştırma Labaratuvarēndan alēnan musluk suyu, maden suyu, Mersin ilinin Tömük beldesinden alēnan deniz suyu, tel çekme hattēnda çinko galvanizleme illeminde kullanđan asit havuzunun atēk suyu kullanılmaktadır. Gāda maddesi olarak bulgur ve salça örneğinin kurşun ve bizmut derişimleri geliştirilen yöntem kullanđarak tayin edilmiştir. Ayrıca aynı miktarda alēnan su ve gāda örneğlerine iki farklı derişimde (sēvē örneğler için 5,0 ve 7,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, katē örneğler için 5,0 ve 7,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pb (II) ve Bi (III) eklenerek deney tekrarlanmaktadır. Aradaki farktan yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmaktadır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.10.öda verilmiştir. Tablolardan görüldüğü gibi geri kazanım değerleri oldukça iyidir.

Tablo 4.10. Gerçekörneklere Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının derişim ve analit ilavelerinin geri kazanma değerleri (N=5).

Numune	Bi (III) ilavesi	Ölçülen Bi (III)	% R
Bulğur*	-	TSA	-
	5,0	5,1±0,1	102
	7,5	7,3±0,6	97
Salça*	-	2,1±0,2	-
	5,0	7,2±0,3	102
	7,5	9,7±0,2	101
Laboratuar suyu**	-	TSA	-
	5,0	5,1±0,2	102
	7,5	7,5±0,1	100
Deniz suyu**	-	3,7±0,1	-
	5,0	8,6±0,5	98
	7,5	11,3±0,1	101
Atık su**	-	6,7±0,3	-
	5,0	11,6±0,2	98
	7,5	14,1±0,7	99
Soda**	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,1	98
	7,5	7,4±0,3	99

*µg mL⁻¹, ** µg g⁻¹

Tablo 4.10.ün devamı

Numune	Pb (II) klavesi	Ölçülen Pb (II)	%R
Bulgur*	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,2	98
	7,5	7,5±0,3	100
Salça*	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,1	98
	7,5	7,7±0,6	103
Laboratuar suyu**	-	TSA	-
	5,0	5,0±0,1	100
	7,5	7,5±0,2	100
Deniz suyu**	-	TSA	-
	5,0	5,0±0,3	100
	7,5	7,5±0,3	100
Atık su**	-	2,3±0,3	-
	5,0	7,4±0,1	102
	7,5	9,7±0,6	99
Soda*	-	TSA	-
	5,0	5,1±0,3	102
	7,5	7,6±0,3	101

* $\mu\text{g g}^{-1}$, ** $\mu\text{g mL}^{-1}$

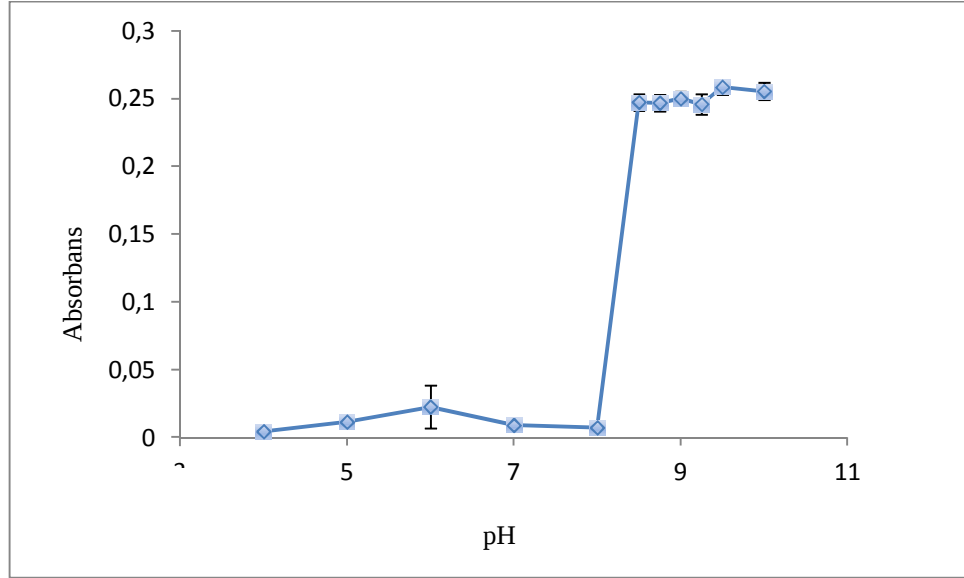
4.2. SDS-Pd (II) KÇK N MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU

Paladyum iyonunun yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonu için optimum şartlar araştırılmıştır. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi

Metal iyonlarının sulu ortamdan miseller faz içerisine geçmesinde çözeltilerin pH'larının etkisi, Şekil 4.8'de verilmiştir. Yapılan denemelerde pH 4,0'e kadar misel oluşumu gözlenmedi. pH 8,5 değerine kadar absorbans değerlerinin çok düşük olduğu görüldü. En

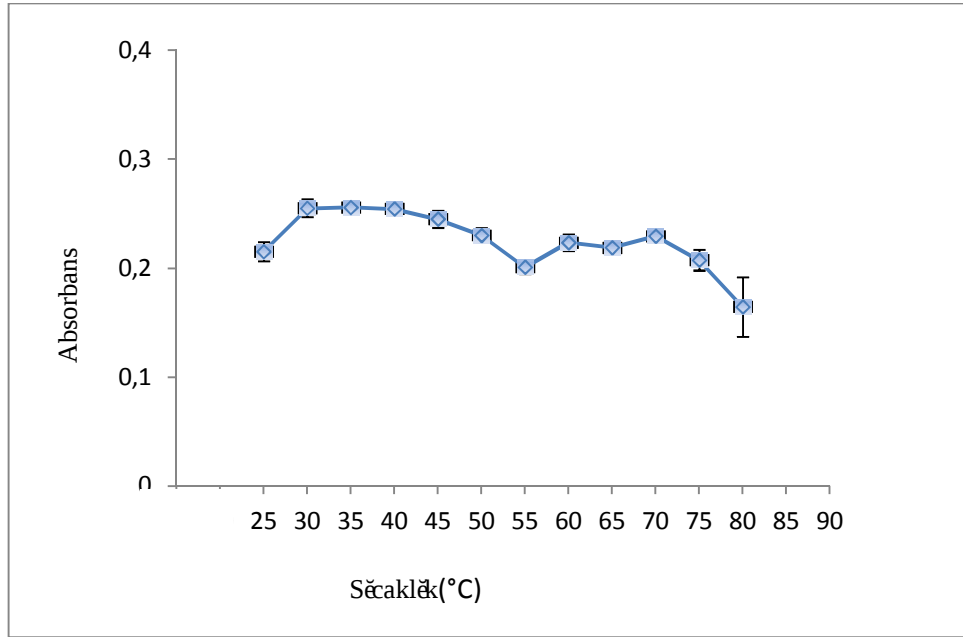
uygun çözelti pH'sının pH 9,5 olduğu belirlendi. Bundan sonraki çalışmalar pH 9,5'da gerçekleştirildi.



Şekil 4.8. Pd (II) iyonlarının absorbansa karşı pH grafiği (N=5).

4.2.2. Sıcaklığın Ekstraksiyona Etkisi

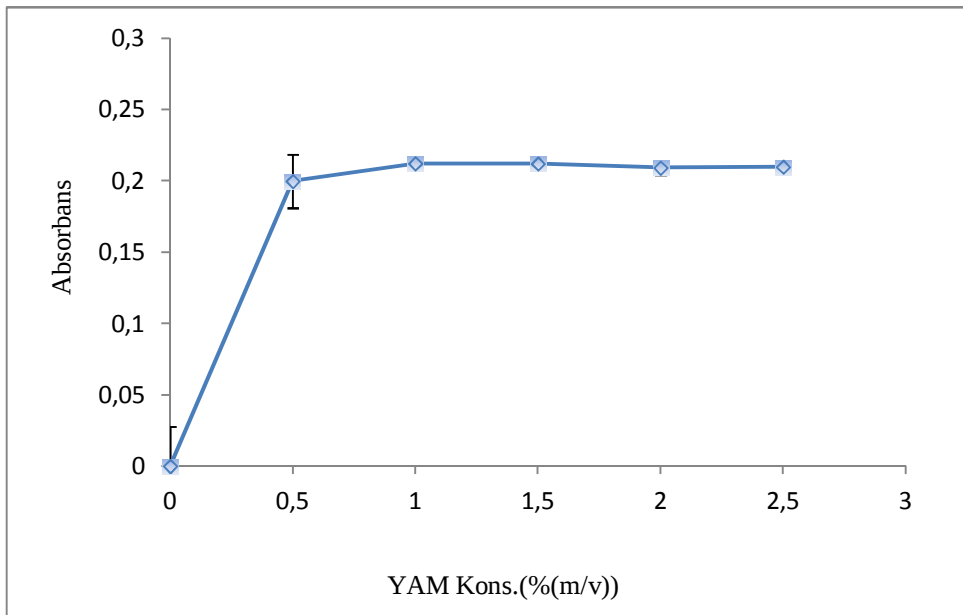
Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, miselin oluşması için yüzey aktif madde eklenmesinden sonra kritik sıcaklığın üzerine geçmesi gerektiğinden çözelti sıcaklığının misel oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.9.ö da sıcaklığa karşı Pd (II) iyonlarının absorbans grafiği verilmiştir. 25 °C'nin altında misel oluşumunun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Paladyumün absorbans değerleri ve deneylerin standart sapmalar incelendiğinde 30 °C sonrasındaki sıcaklıklara ait absorbanslarda yükselme gözlemlendiğinden dolayı optimum çalışma sıcaklığı 35 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Pd (II) iyonlarının absorbansa karşı sıcaklık grafiği (N=5).

4.2.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

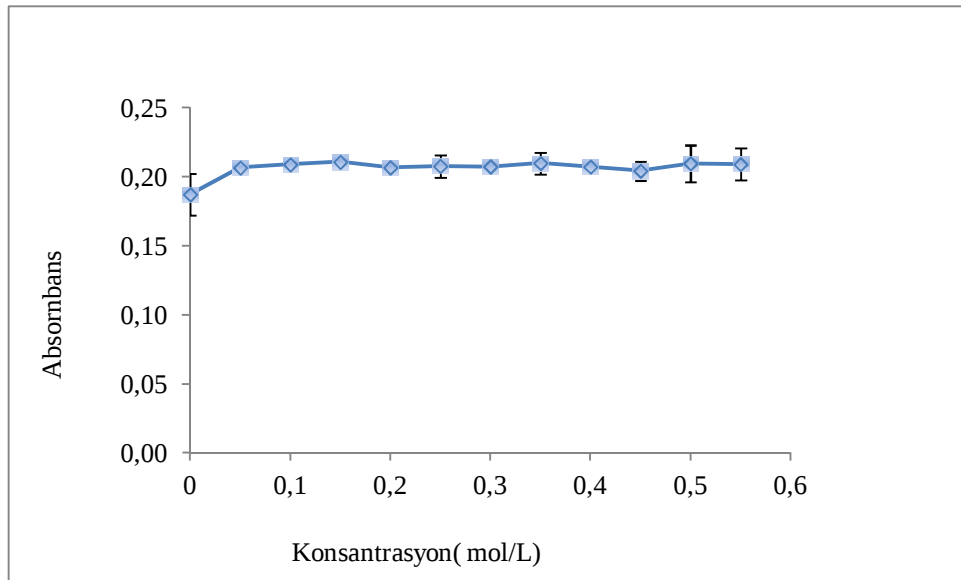
Paladyum iyonlarının bulunduğu model çözeltide anyonik yüzey aktif madde olan Sodyum Dodesil Sülfat'ın derişimine karşı absorbans grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Çalıdan deney çözeltisi içerisinde % 1 oranında SDS bulunduğunda iyi absorbans sinyallerinin elde edildiği görülmüştür. Absorbans değerlerinin düşmemesi için % 1,5'lik YAM konsantrasyonu ile çalımaya karar verilmiştir. Bundan sonraki çalıdan deney çözeltilerinde % 1,5'lik SDS olacak şekilde eklemeler yapıldı



Şekil 4.10. Metal iyonlarının absorbansa karşı yüzey aktif madde miktarı grafiği (N=5).

4.2.4. Sodyum Klorür Miktarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuna Etkisi

Miselin ligand kullanmadan oluşumunu ve ortamın elektrolit dengesini ayarlamak amacıyla NaCl çözeltisinin ekstraksiyona etkisi araştırılmıştır. NaCl'den ekstraksiyon sonrasında hacimde % 100 bulunacağı farzedilerek son hacimde $0-0,55 \text{ mol L}^{-1}$ aralığında olacak şekilde farklı derişimlerdeki tuz miktarının etkisi araştırılmıştır. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 'den daha yüksek NaCl derişimlerinde miselin iyi bir şekilde oluştuğu elde edilen absorbans değerlerinden görülmüştür. Eklenen NaCl miktarına karşı Pd (II)'nin absorbans grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir. NaCl olmadıkça ortamda misel oluşsa bile $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyonunda en yüksek verim ve en düşük standart sapma elde edilmiştir. Ayrıca ekstraksiyon sonrası miselin içerisinde NaCl varlığını öğrenmek için çözeltideki Na^+ iyonlarının derişimi alevli AAS'in emisyon modunda tayine edildi. Tablo 4.11'de eklenen NaCl konsantrasyonları ve ekstraksiyon sonrası çözeltideki bulunan NaCl miktarları verilmiştir. Elde edilen misellerin içerisine NaCl'in çok az miktarda ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl için yaklaşık % 7) geçtiği görülmüştür. Sonraki çalışma basamaklarında $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl eklenerek devam edildi.



Şekil 4.11. Eklenen NaCl konsantrasyonuna karşı Pd (II)'nin absorbans grafiği (N=5).

Tablo 4.11. Eklenen NaCl miktarı ve miselö geçen NaCl konsantrasyonu (N=5).

Eklenen NaCl Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Ölçülen NaCl Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)
0	0,00
0,05	0,00
0,10	0,00
0,15	0,01
0,20	0,02
0,25	0,03
0,30	0,04
0,35	0,06
0,40	0,08
0,45	0,08
0,50	0,10
0,55	0,09

4.2.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin Geri Kazanmaya Etkisi

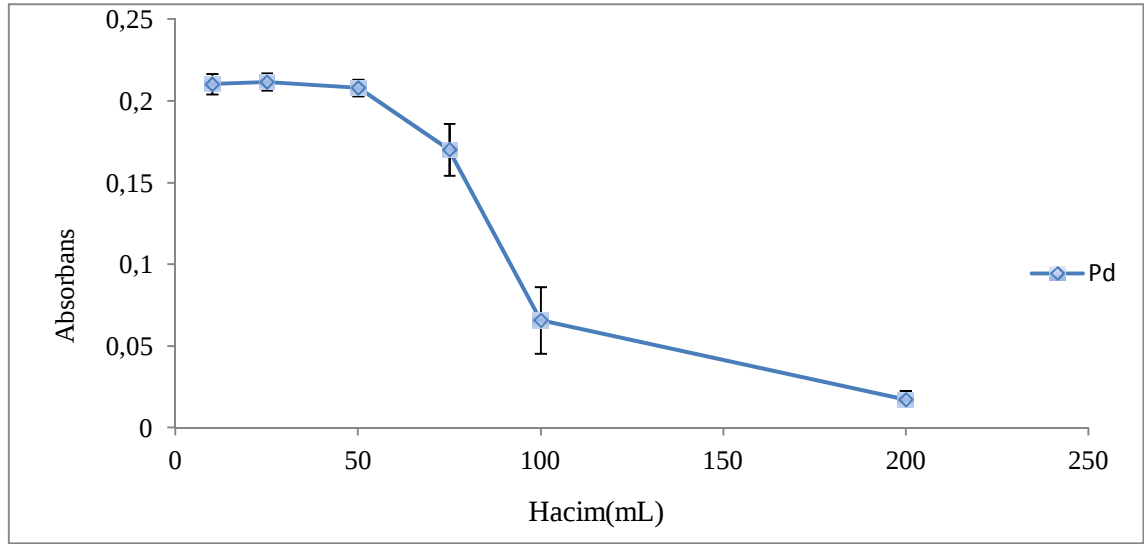
Önderİltirme çalışmaları, istenilen en önemli özelliklerden birisi de önderİltirme faktörünün yüksek olmasıdır. Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözülebileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesinin yanında çalışabilecek en düşük son hacmin de tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla oluşturulan miseli 2 mL ve 5 mL son hacime tamamlayarak çözme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen veriler aşağıdaki Tablo 4.12. de verilmiştir. Sonuçlar her iki son hacimde de çalışabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.12 Ekstraksiyonda son hacmin % geri kazanmaya etkisi (N=5).

İyon	Referans Çözelti Absorbans	2 mL son hacim		5 mL son hacim		
		Absorbans	% R	Referans Çözelti Absorbans	Absorbans	% R
Pd(II)	0,207±0,006	0,206±0,009	100	0,210±0,008	0,209±0,009	100

4.2.6. Örnek Hacminin Ekstraksiyona Etkisi

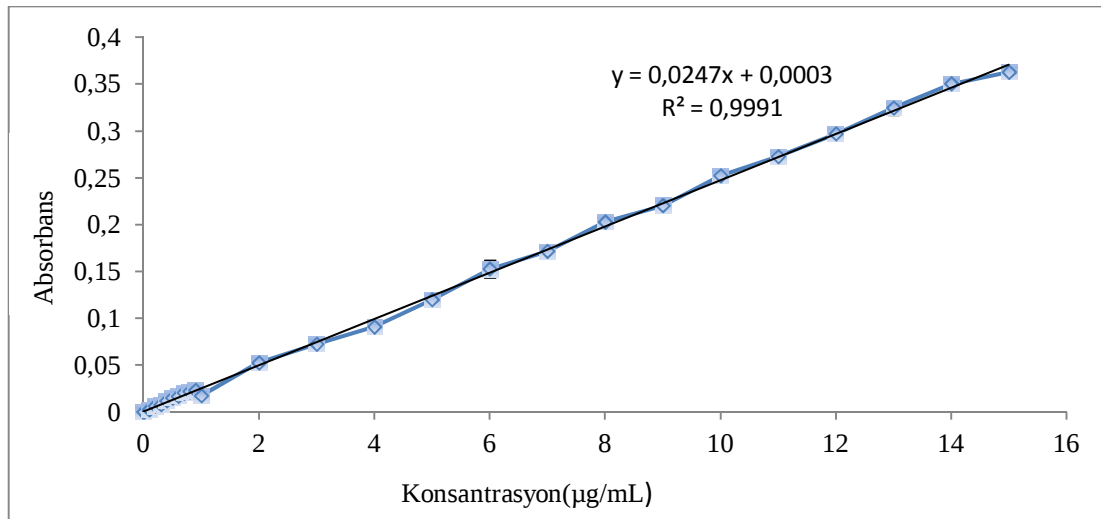
Önderİltirme çalışmalarında, istenilen en önemli özelliklerden biriside önderİltirme faktörünün yüksek olmasıdır. Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, ekstraksiyonun yapılabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla hacim taraması yapıldı Örnek hacminin paladyumun yüzey aktif maddece zengin faz içersine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL son hacim olacak şekilde denemeler gerçekleştirildi. 50 mL'den sonra absorbans değerslerinin düşmesinden dolayı yapılabilecek en yüksek örnek hacmin 50 mL olduğu tespit edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Örnek hacmi absorbans grafiği (N=5).

4.2.7. Kalibrasyon Doğrusunun Türetilmesi

Uygulanan yöntemin gerçek örneklere uygulanabilmesi amacıyla Pd (II)'nin kalibrasyon doğrusu ekstraksiyon metodu uygulandıktan sonra çizilmiştir. Kalibrasyon doğrusu Şekil 4.13'de verilmiştir. 0,9991 (R^2) değeri elde edilmiştir.



Şekil4.13. Pd (II) için kalibrasyon doğrusu (N=5).

4.2.8. Yabancııyonların Etkisi

Sulu çözeltilerde çok bulunabilen bazı anyon ve katyonların, ayrıca çeşitli örneklerde bulunabilen bazı ağır metal katyonların geri kazanma etkisini incelemek amacıyla bazı yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Tablo 4.13’de verilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri % 97-102 aralığındadır. Tabloda verilen derişimlerdeki iyonların analizi bozucu etkilerinin olmadığı görülmüştür.

Tablo 4.13. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanım etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$) miktarları (N=5).

İyon	Tuz	Konsantrasyon (mg L^{-1})	% Geri kazanma
Na^+	NaCl	500	100
K^+	KCl	500	100
Ca^{2+}	CaCl_2	750	102
Mg^{2+}	MgCl_2	500	100
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	25	101
Mn^{2+}	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25	102
Zn^{2+}	ZnSO_4	25	101
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	50	99
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	50	98
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	50	98
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	99
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{SO}_4)$	50	98
Cl^-	NH_4Cl	1000	101
SO_4^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2500	102
PO_4^{3-}	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	500	99
Br^-	NaBr	500	98
Ag^+	1000 (mg L^{-1}) Ag^+ stok	25	97
Sn^{2+}	SnCl_2	25	97

4.2.9. Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Miseller sistem ekstraksiyonunda Pd (II)nin gözlenebilme ve tayin sınırı 1,8 ve 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

4.2.10. Deneyin Su Numunelerine ve Gıda Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu kullanarak bazı gerçek örneklerdeki Pd (II) derişimleri tayin edildi. Şev örnek olarak Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Araştırma Laboratuvarından alınan musluk suyu, bir markaya ait maden suyu, Mersin ilinin Tömük beldesinden alınan deniz suyu, Kayseri'de bulunan Boyçelik firmasına ait filmalınların (karkas yapımında kullanılan paslı ham tellerin) temizleme işlemlerinin gerçekleştirildiği ve asithane bölümü olarak adlandırılan ilk asit havuzundan alınan şev atık ve Kayseri Devlet Dil Hastanesi'nden temin edilen radyoloji suyu (1. banyo ve 2. banyo atık suyuna) ve dolgu yapmak için tercih edilen amalgam kullanılmıştır. Ayrıca kına bitkisi (*Lawsonia inermis*), katıyak ve civan perçemi bitkisi (*Achillea millefolium*) kullanılmıştır. Aynı miktarda alınan su örneklerine 6 ve 16 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Pd (II) ve gıda örneklerine 6 ve 16 $\mu\text{g g}^{-1}$ Pd (II) olacak şekilde eklemeler yapılarak deneyler uygulanmış. Aradaki farktan yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.15'de verilmiştir. Geri kazanım değerleri kantitatifdir.

Tablo 4.14. Gerçekörneklere Pd (II) iyonlarının geri kazanma değerleri (N=5).

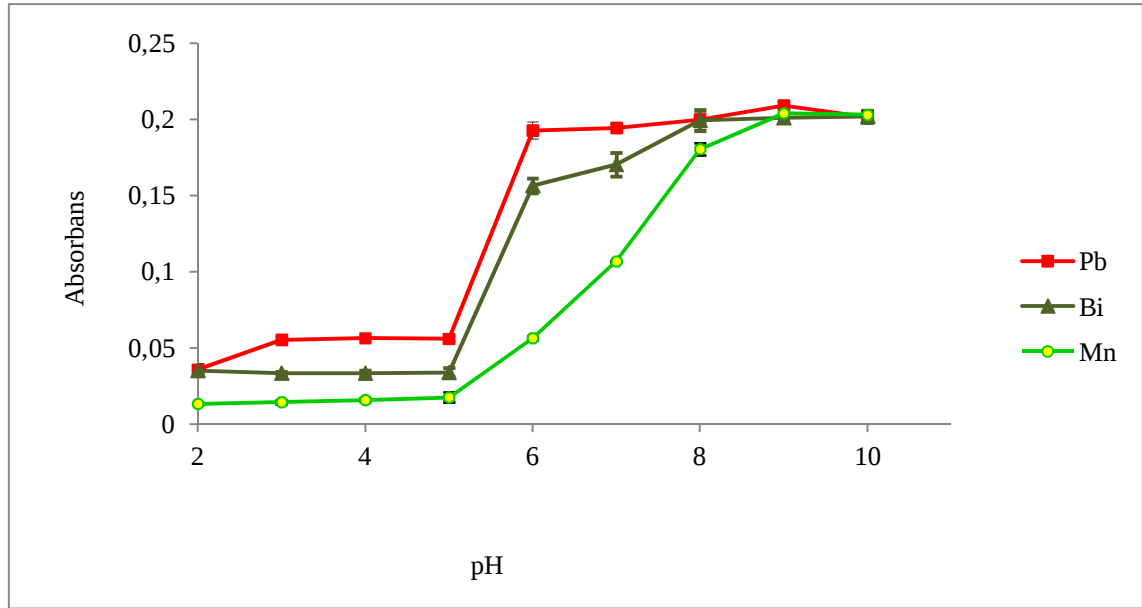
Numune	Eklenen Pd (II)	Ölçülen Pd (II)	%R
Kına (Lawsonia inermis)*	-	TSA	-
	6,0	5,9±0,3	98
	16,0	16,0±0,6	100
Katıyağ*	-	0,8±0,1	-
	6,0	6,7±0,2	98
	16,0	16,6±0,4	98
Civan perçemi (Achillea millefolium) *	-	TSA	-
	6	5,9±0,4	98
	16	15,8±0,7	99
Amalgam*	-	1,0±0,7	-
	6,00	7,3±0,5	105
	16,00	17,2±2,0	103
Laboratuvar suyu**	-	GSA	-
	6,0	6,0±0,1	100
	16,0	16,0±0,8	100
Deniz suyu**	-	GSA	-
	6,0	6,1±0,1	102
	16,0	16,0±0,3	100
Atık su**	-	0,3±0,1	-
	6,0	6,2±0,1	98
	16,0	16,5±0,1	101
Radyoloji suyu**	-	4,0±0,1	-
	6,0	9,9±0,1	98
	16,0	19,7±0,2	98
1.Banyo suyu**	-	0,7±0,1	-
	6,0	6,6±0,2	98
	16,0	16,4±0,3	98
2.Banyo suyu **	-	0,2±0,0	-
	6,0	6,1±0,2	98
	16,0	16,3±0,8	100

* µg g⁻¹, **µg mL⁻¹

4.3. TERGKTOL TMN6 BİZMUT, KURLUN VE MANGAN İÇİN MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU

4.3.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi

Metal iyonlarının sulu ortamdan miseller faz içerisine geçmesinde çözeltilerin pH'larının etkisi, Şekil 4.14'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi pH 5,0'e kadar absorban değerleri oldukça düşüktür. pH 5,0'den sonra absorban değerlerinin arttığı görülmektedir. Pb (II) için pH 7,0-10,0 arasında iyi absorban değerleri elde edilmiştir. Bi (III) için pH 8,0-10,0 arasında iyi absorban değerleri elde edilmiştir. Mn (II) için pH 9,0-10,0 arasında iyi absorban değerleri elde edildiğinden dolayı her üç metali de kapsayan pH 9,0 değeri optimum çözelti pH'si olarak tespit edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar pH 9,0'da gerçekleştirilmiştir.

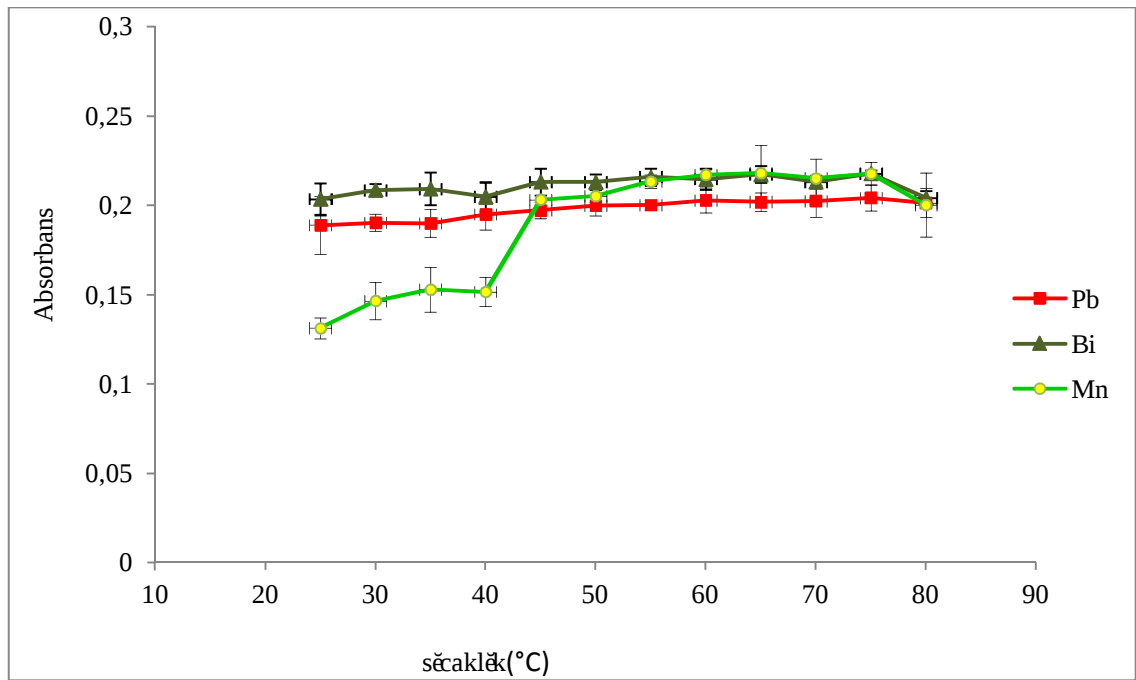


Şekil 4.14. Metal iyonlarının absorbanına karşı pH grafiği (N=5).

4.3.2. Sıcaklığın Ekstraksiyona Etkisi

Çözelti sıcaklığının misel oluşumuna ve metallerin ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Daha önce optimize edilen şartlarda sıcaklık taraması yapılarak sıcaklığa karşı absorban grafiği Şekil 4.15'de verilmiştir. Sıcaklık taramalarında 20 °C'nin altında misel oluşumunun gerçekleşmediği gözlemlendi. 25 °C'nin üstünde kurlun ve bizmut için iyi absorban

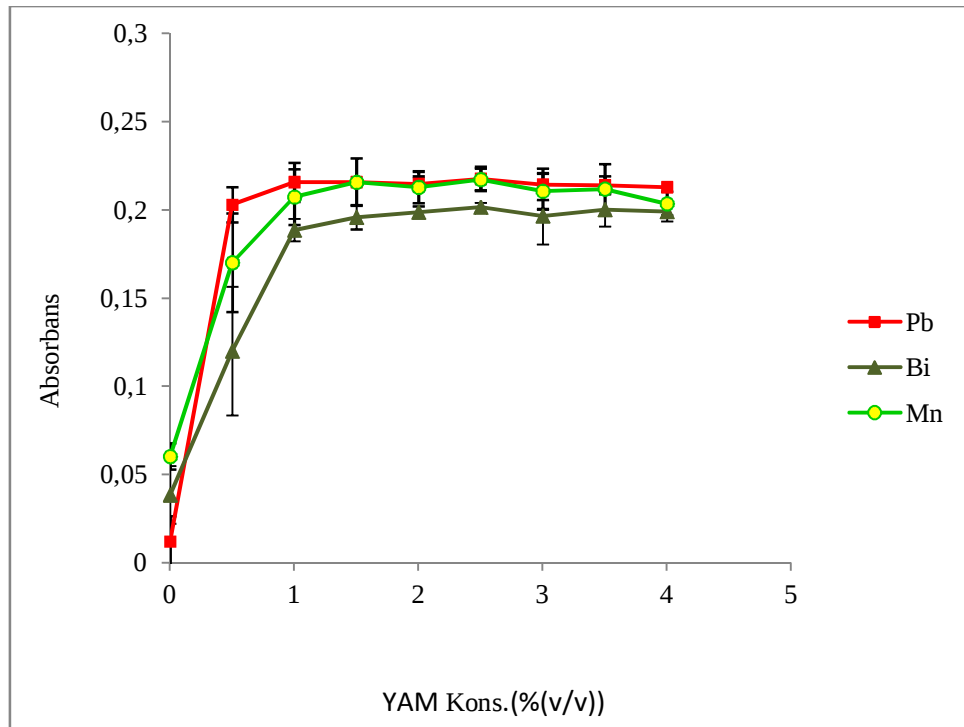
değerleri elde edilmiştir. 45-80 °C arasında ölçülen absorbans ve standart sapma değerleri arasında çok ciddi farklılık olmadığı görülmüştür. Mangan için 45 °C ve yukarıdaki değerlerde iyi absorans sonuçları elde edilmiştir. Kurşun, bizmut, manganın 55 °C'de ortak misel oluşum sıcaklığı en iyi absorbans değeri ve standart sapması görüldüğü için bu sıcaklık optimum çalışma sıcaklığı olarak tespit edilmiştir. Sonraki çalışma parametrelerinde 55 °C tercih edilmiştir.



Şekil 4.15. Metal iyonlarının absorbansına karşı sıcaklık grafiği (N=5).

4.3.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Ekstraksiyona Etkisi

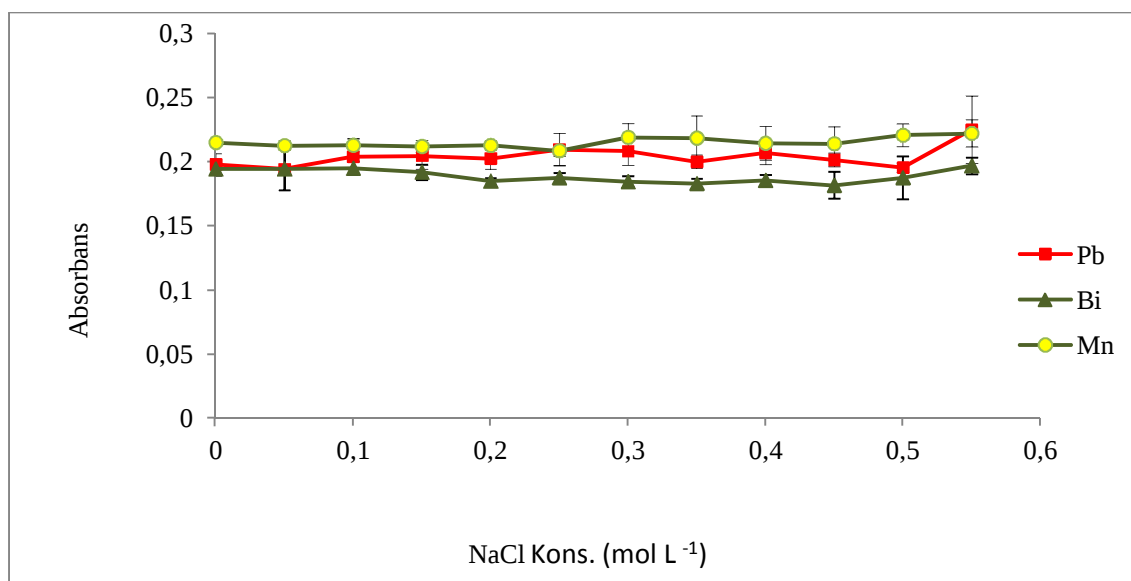
Metal iyonlarının bulunduğu çözeltide anyonik yüzey aktif madde olan Tergitol TMN 6'nın derişiminin ekstraksiyona etkisi Şekil 4.16'de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi absorbans değerleri ve standart sapmalar incelendiğinde % 1,0'dük Tergitol TMN 6'nın eklenmiş olduğu deney çözeltisindeki ekstraksiyon sonrası enstrümental ölçüm değerleri oldukça iyidir. % 1,5'dük Tergitol TMN 6 içeren deney çözeltileri için ve sonrasında artan konsantrasyonlarda da olması gereken absorbans değerleri elde edildiğinden ötürü optimizasyon işlemlerinin diğer parametrelerinde çalışılan hacimde % 1,5'dük Tergitol TMN 6 olacak şekilde YAM eklemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.16. Metal iyonlarının absorbansa karşı yüzey aktif madde miktarı grafiği (N=5).

4.3.4. Sodyum Klorür Miktarının Bulunma Noktası Ekstraksiyonuna Etkisi

Miselin oluşumuna deney çözeltisindeki elektrolit derişiminin etkisi NaCl çözeltisi ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının bulunduğu çözeltide misel oluşumunun eklenen NaCl miktarına karşı absorbans grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir. NaCl eklenmemiş ortamda dahi miselin oluştuğu ve ekstraksiyon sonrası ölçümde iyi absorbans değerleri elde edildi. Şekilde görüldüğü gibi NaCl'in ilavesiyle absorbans değerlerinin artmadığı görüldü. Ayrıca ekstraksiyon sonrası misel faz içerisinde NaCl bulunup bulunmadığını öğrenmek amacıyla çözeltideki Na^+ iyonlarının derişimi alevli AAS'in emisyon modunda ölçüldü. Tablo 4.15'de eklenen tuz konsantrasyonları ve ekstraksiyon çözeltisinde bulunan NaCl miktarları verilmiştir. Elde edilen ekstraksiyon çözeltilerinin içerisinde en fazla başlangıçtaki NaCl derişiminin % 16,4'ünün misel yapının etrafında ya da içerisinde var olabileceği görülmüştür. Optimizasyonun diğer parametreleri araştırılırken NaCl ekleme işlemine gerek duyulmamıştır.



Ėkil 4.17. Eklenen NaCl konsantrasyonuna karĖ absorbans grafiği (N=5).

Tablo 4.15. Eklenen tuz konsantrasyonlarĖnĖn en son ağamada misel iÇindeki konsantrasyonlarĖ (N=5).

EKLENEN KONSANTRASYON (mg L ⁻¹)	ÖLÇÜLEN KONSTRASYON (mg L ⁻¹)
0,00	0,00
0,05	0,00
0,10	0,01
0,15	0,03
0,20	0,03
0,25	0,05
0,30	0,05
0,35	0,06
0,40	0,07
0,45	0,07
0,50	0,08
0,55	0,09

4.3.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin Ekstraksiyona Etkisi

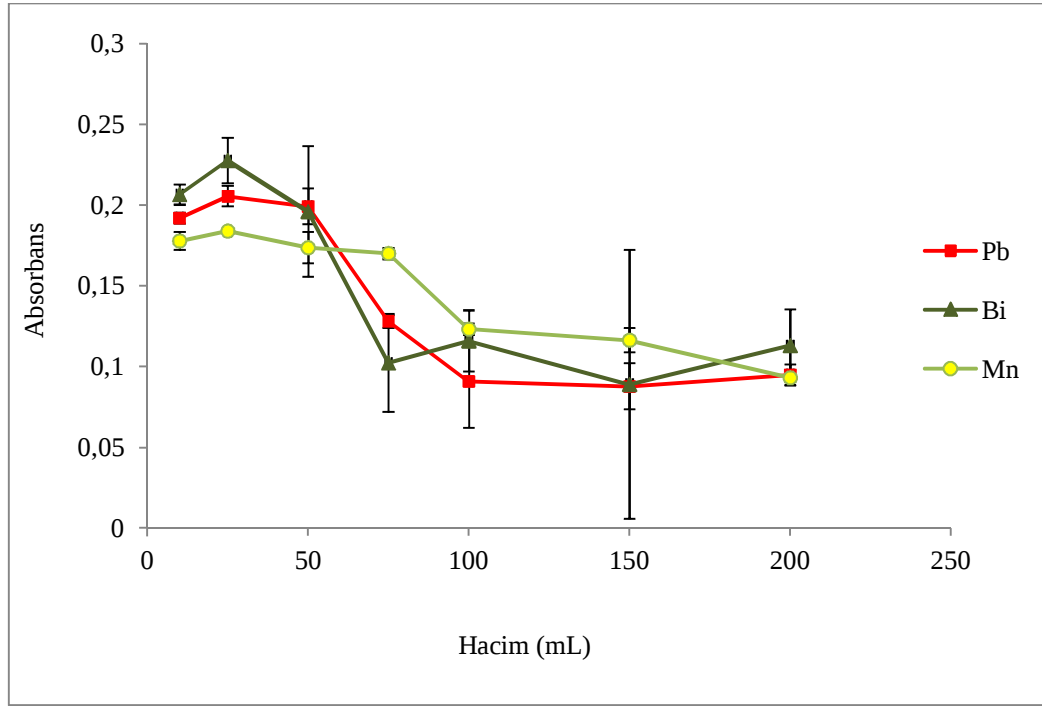
Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözülebileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesinin yanında çalışılabilecek en düşük son hacmin de tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla oluşturulan miseli 2 mL ve 5 mL son hacime tamamlayarak çözme işlemi gerçekleştirildi. Tablo 4.16.öda elde edilen absorbans değerleri ve % geri kazanım değerleri yer almaktadır. Tabloda görüldüğü gibi geri kazanma değerleri % 99-101 arasındadır. Son ekstraksiyon hacmi 2 mL için absorbans ve % geri kazanma değerleri uygun olduğundan dolayı son hacim olarak sonraki parametre çalışmaları bu hacim tercih edilmiştir.

Tablo 4.16. Ekstraksiyon sonrası son hacmin % geri kazanmaya etkisi (N=5).

İyon	2 mL son hacim			5 mL son hacim		
	Referans çözelti	Absorbans	%R	Referans çözelti	Absorbans	%R
Pb (II)	0,190±0,001	0,192±0,005	101	0,196±0,001	0,194±0,003	99
Bi (III)	0,198±0,001	0,200±0,004	101	0,202±0,001	0,199±0,002	99
Mn (II)	0,215±0,011	0,212±0,005	100	0,206±0,006	0,207±0,004	100

4.3.6. Örnek Hacminin Etkisi

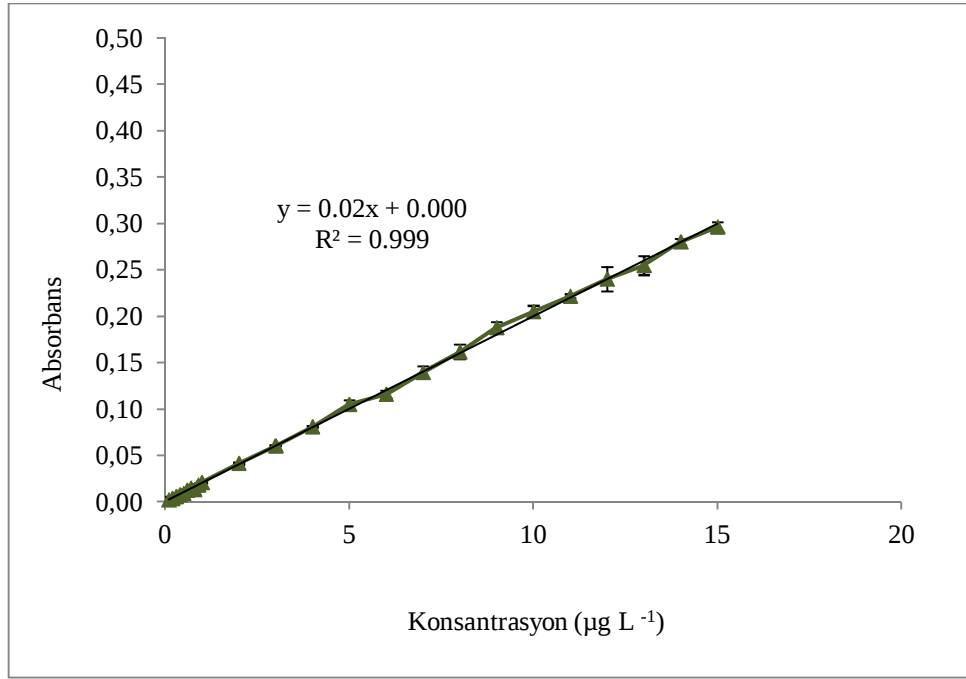
Önderİltirme çalışmalarıda, istenilen en önemli özelliklerden birisi de önderİltirme faktörünün yüksek olmasıdır. Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, ekstraksiyonun yapılabileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla hacim taraması yapıldı. Kurlun, bizmut ve mangan iyonlarının yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL örnek hacmi kullanılarak model çözeltilerde tayinler yapıldı. Elde edilen veriler Şekil 4.18.öde yer almaktadır. 50 mL sonrasındaki hacimlere ait absorbanslarda ciddi derecede düşme olduğu görüldü. Çalışılabilecek en yüksek örnek hacmin 50 mL olduğu tespit edildi.



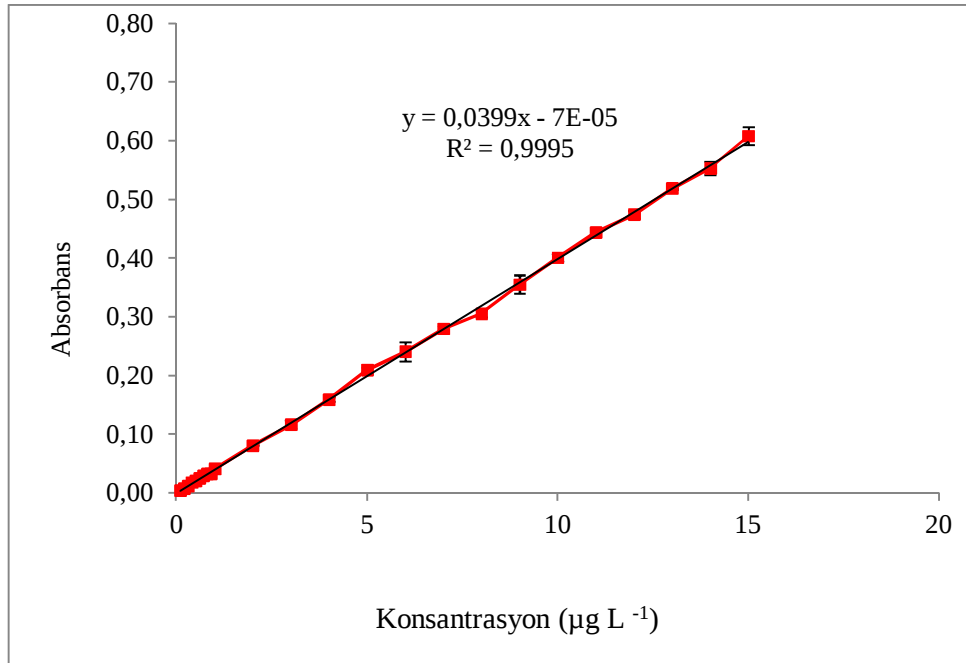
Ėkil4.18. Ėrnek hacmine karĖ absorbans grafiği (N=5).

4.3.7. Kalibrasyon Doğrusunun TĖretilmesi

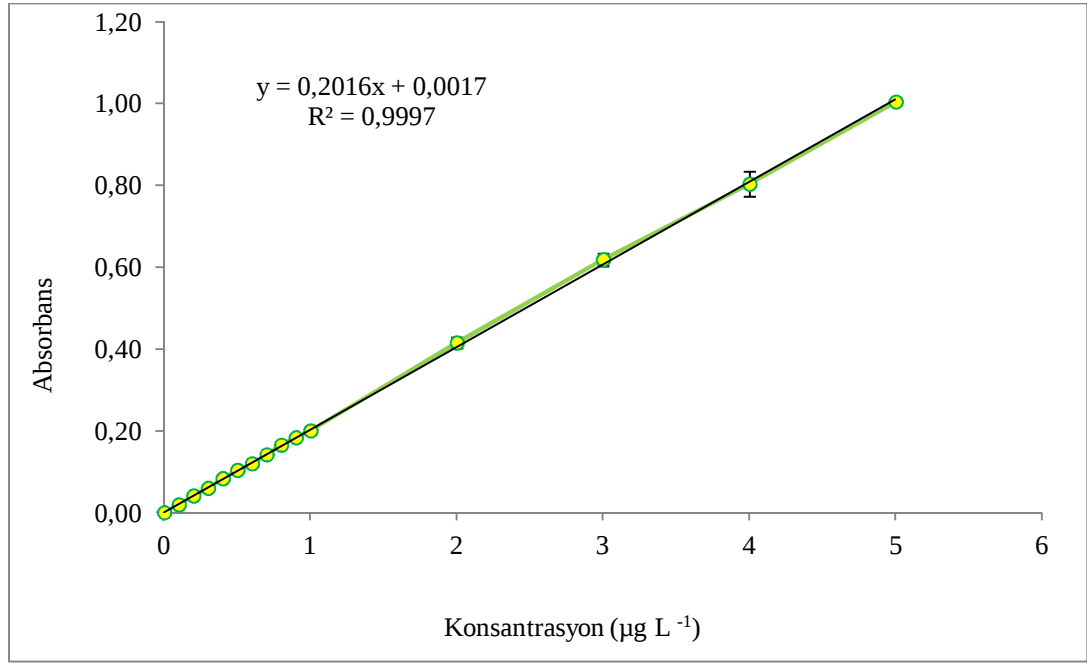
Geliğtirilen yĖntemin gerĖek Ėrneklere uygulanabilmesi amacĖyla bizmut, kurĖun ve mangan iÇin kalibrasyon doĖrularĖ tĖretilmiĖtir. Bizmut, kurĖun ve mangan iyonlarĖnĖ ekstraksiyon sonrasĖ son hacimdeki derĖimi bizmut, kurĖun iÇin $0,1-15,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve Mangan iÇin $0,1-5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında olacak Ėekilde hazĖrlanan Ėözeltilere geliğtirilen metod uygulanarak kalibrasyon doğrusu elde edildi. Elde edilen kalibrasyon doĖrularĖnĖ korelasyon katsayĖĖ ĖalıĖdan elementler iÇin 0,999'dur. Bizmut, kurĖun ve manganĖ kalibrasyon doĖrularĖĖkil 4.19, 4.20 ve 4.21'de verilmiğtir.



Ėekil 4.19. Bi (III) için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=5).



Ėekil 4.20. Pb (II) için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=5).



Ėekil4.21. Mn (II) için türetilen kalibrasyon doğrusu (N=5).

4.3.8. Yabancııyonların Etkisi

Çözelti ortamında bulunan farklı anyon ve katyonların sinyalleri artığığ veya azaltığı etkisi söz konusu olabilmektedir. Özellikle sulu çözeltelerde bulunan ve matriks etki gösterebilen bazı anyon ve katyonların, ayrıca elitli örneklerde bulunabilen bazı ağır metal katyonların yönteme bozucu etkisi araştırılmaktadır. Elde edilen geri kazanım değerleri % 99-101 aralığında (Tablo 4.18).

Tablo 4.17. Model çözeltideki bazë anyon ve katyonların geri kazanânë etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$) miktarlarë (N=5).

Iyon	Tuz	Konsantrasyon (mg L^{-1})	% Pb (II)	% Bi (III)	% Mn (II)
Na^+	NaCl	500	98	101	101
K^+	KCl	500	98	100	98
Ca^{2+}	CaCl_2	500	98	99	98
Mg^{2+}	MgCl_2	500	98	100	97
Cu^{2+}	$\text{Cu(NO}_3)_2$	25	99	100	99
Zn^{2+}	ZnSO_4	10	100	98	101
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	50	101	99	98
Cr^{3+}	$\text{Cr(NO}_3)_3$	50	101	100	99
Cd^{2+}	$\text{Cd(NO}_3)_2$	50	99	99	98
Ni^{2+}	$\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	100	99	101
Co^{2+}	CoSO_4	50	98	98	99
Cl^-	NH_4Cl	1000	100	99	101
SO_4^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1000	98	101	99
PO_4^{-3}	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	500	99	101	99
Br^-	NaBr	500	99	98	98

4.3.9. Gözlenebilme Sınırë ve Tayin Sınırë Belirlenmesi

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırëdeğerleri Tablo 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18. Pb, Bi ve Mn için gözlenebilme sınırëdeğerleri (N=5).

	Pb (II)	Bi (III)	Mn (II)
Gözlenebilme sınırë, $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0	1,6	0,9
Tayin sınırë, $\mu\text{g L}^{-1}$	7,2	4,1	3,2

4.3.10. Sertifikalı Standart Referans Maddelerin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirleyebilmek için NCSDC 37309 (stream sediment) ve GBW 07310 numaralı standart referans maddelere yöntemin doğruluğu ispatlamak için optimize edilen yöntem uygulandı. Örnek yalnız yakma metoduyla çözünürleştirildikten sonra geliştirilen miseller sistem ekstraksiyonu uygulanarak metal düzeyleri tayin edildi. Elde edilen veriler Tablo 4.22.de verilmiştir.

Tablo 4.19. Standart referans madde 73309 sonuçları (N=5).

	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Bağıl Hata
Pb	636,0±22,0	608,0±6,0	-4,4
Bi	50,0±4,0	49,0±1,8	-2,0
Mn	2490,0±84,0	2440,9±8,0	-2,0

Tablo 4.20. Standart referans madde 7310 sonuçları (N=5).

	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Bağıl Hata
Pb	27,0	27,2±0,2	0,7
Bi	0,38	0,40±0,00	5,3
Mn	1010,0	988,7±33,6	-2,1

4.3.11. Deneyin Gerçek Örnekler Uygulanması Ve Analiz Metodu

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklerle uygulanarak örneklerin bizmut, kurşun ve mangan derişimleri tayin edilmiştir. S  örnek olarak Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Araştırma Laboratuvarından alınan musluk suyu, maden suyu, Mersin ilinin Tömük beldesinden mevkiinden alınan deniz suyu, Kayseride bulunan Boyçelik firmasına ait filmalının (karkas yapısında kullanılan paslı ham teller) temizleme işlemlerinin gerçekleştirildiği ve asit hane bölümü olarak adlandırılan ilk asit havuzundan alınan s v t k suyu kullanılmadı . G la maddesi olarak bulgur ve salça örneğinin bizmut, kurşun ve mangan derişimleri geliştirilen yöntem kullanılarak tayin edilmiştir.

Katē örnek olarak yöntem bulgur, salça ve kēna kullanılmıştır. Ayrıca aynı miktarda alēnan sēvē örneklere 5 ve 7,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Pb (II), 5 ve 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Bi (III), 2 ve 4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Mn (II) eklenerek deney uygulandı. Ayrıca aynı miktarda alēnan katē örneklere 2 ve 4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Pb (II), 5 ve 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Bi (III), 5 ve 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Mn (II) eklenerek deney uygulandı. Tablolardan görüldüğü gibi % geri kazanma değerleri en az 95 en fazla 103 aralığında elde edilmiştir.

Tablo 4.21. Optimize edilen yōnetmin geręek örneklere ve analit ilavesi sonrası % geri kazanım değerleri (N=5).

Numune	Pb (II) ilavesi	Ölçülen Pb (II)	%R
Bulgur*	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,2	98
	7,5	7,5±0,3	100
Salça*	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,1	98
	7,5	7,7±0,6	103
Laboratuvar suyu**	-	TSA	-
	5,0	5,0±0,1	100
	7,5	7,5±0,2	100
Deniz suyu**	-	TSA	-
	5,0	5,0±0,3	100
	7,5	7,5±0,3	100
Atık su**	-	2,3±0,3	-
	5,0	7,4±0,1	102
	7,5	9,7±0,6	99
Soda**	-	TSA	-
	5,0	5,1±0,3	102
	7,5	7,6±0,3	101

* $\mu\text{g g}^{-1}$ ** $\mu\text{g mL}^{-1}$

Tablo 4.21. Optimize edilen yöntemin gerçek örneklere ve analit ilavesi sonrasında % geri kazanım değerleri (N=5). (Devamı)

Numune	Bi (III) klavesi	Ölçülen Bi (III)	% R
Bulgur*	-	0,3±0,0	-
	5,0	5,2±0,6	98
	10,0	9,9±0,6	98
Salça*	-	0,6±0,1	-
	5,0	5,8±0,4	104
	10,0	11,±0,3	104
Kına*	-	1,8±0,4	-
	5,0	6,8±0,6	100
	10,0	12,3±0,6	105
Laboratuar suyu**	-	TSA	-
	5,0	4,8±0,1	96
	10,0	9,6±0,1	96
Deniz suyu**	-	TSA	-
	5,0	5,0±0,1	100
	10,0	9,7±0,1	97
Atık su**	-	TSA	-
	5,0	5.1±0,1	102
	10,0	10,1±0,1	101
Soda**	-	TSA	-
	5,0	4.9±0,1	98
	10,0	101,0±0,2	101

* $\mu\text{g g}^{-1}$, ** $\mu\text{g mL}^{-1}$

Tablo 4.21. Optimize edilen yöntemin gerçek örneklere ve analit ilavesi sonrası % geri kazanım değerleri (N=5). (Devamı)

Numune	Mn (II) kaynağı	Ölçülen Mn (II)	% R
Bulgur*	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,7	98
	10,0	10,1±0,4	101
Salça*	-	TSA	-
	5,0	5,1±0,4	101
	10,0	9,9±0,1	99
Kıyma*	-	0,4±0,1	-
	5,0	5,4±0,3	100
	10,0	10,4±0,3	100
Laboratuvar suyu**	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,3	98
	10,0	10,3±0,1	103
Deniz suyu**	-	TSA	-
	5,0	4,9±0,4	98
	10,0	10,3±0,5	103
Atık su**	-	2,2±0,4	-
	5,0	4,9±0,3	98
	10,0	12,3±0,5	100
Soda**	-	TSA	-
	5,0	5,2±0,2	104
	10,0	9,9±0,3	99

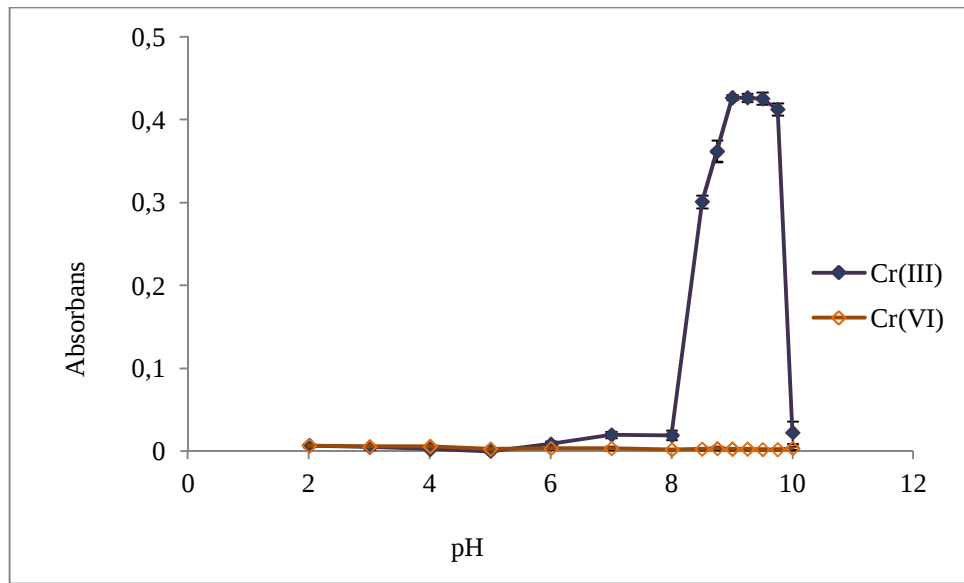
* $\mu\text{g g}^{-1}$, ** $\mu\text{g mL}^{-1}$

4.4. TWEEN 80 İLE KROM TÜRLEMESİ İÇİN MİSELLER SİSTEM EKSTRAKSİYONU

4.4.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz içerisinde Tutunmasına pH'nin Etkisi

Krom iyonlarının sulu ortamdan miseller faz içerisine geçmesinde çözeltilerin pH'larının etkisi incelenerek sonuçlar Şekil 4.22'de verilmiştir. Yapılan deneylerde pH 5,0'e kadar Cr (III) için absorpsiyon değerleri çok düşüktür. pH 6,0-8,5 değerine kadar absorpsiyon

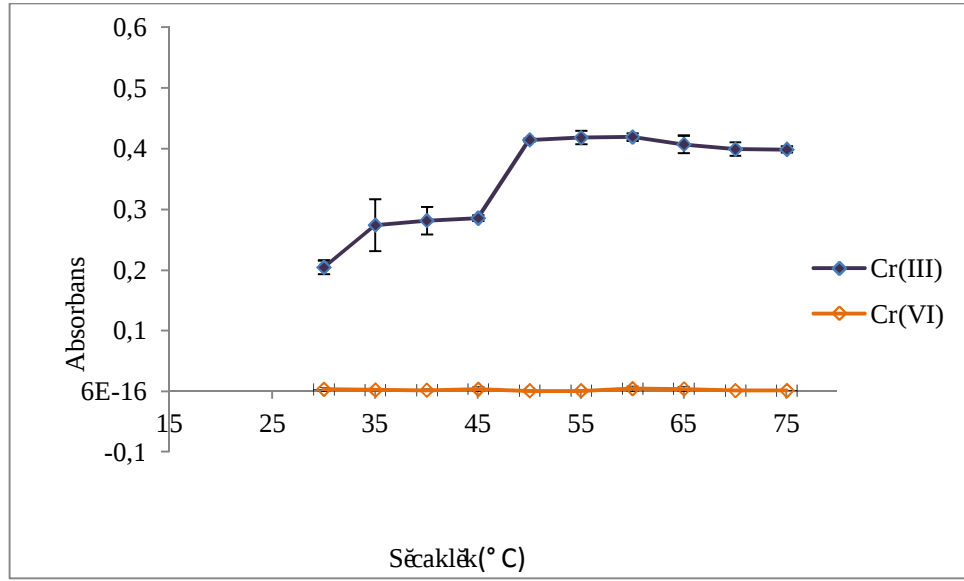
değerleri artmaya başladıkça pH 8,75-9,75 aralığında absorbans değerleri yaklaşık aynıdır. Krom (VI) için çalışılan tüm pH'da ölçülen absorbans değerleri çok düşüktür. Cr (III) misel faz içerisine geçtiği fakat Cr (VI)'nın misel faz içerisine geçmediği en uygun çözelti pH'ının pH 9,5 olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki parametrelerin optimizasyon işlemlerinde pH değeri 9,5 ayaralanarak işlemler gerçekleştirildi.



Şekil 4.22. pH karlı metal iyonlarının absorbans grafiği (N=5).

4.4.2. Sıcaklığın Etkisi

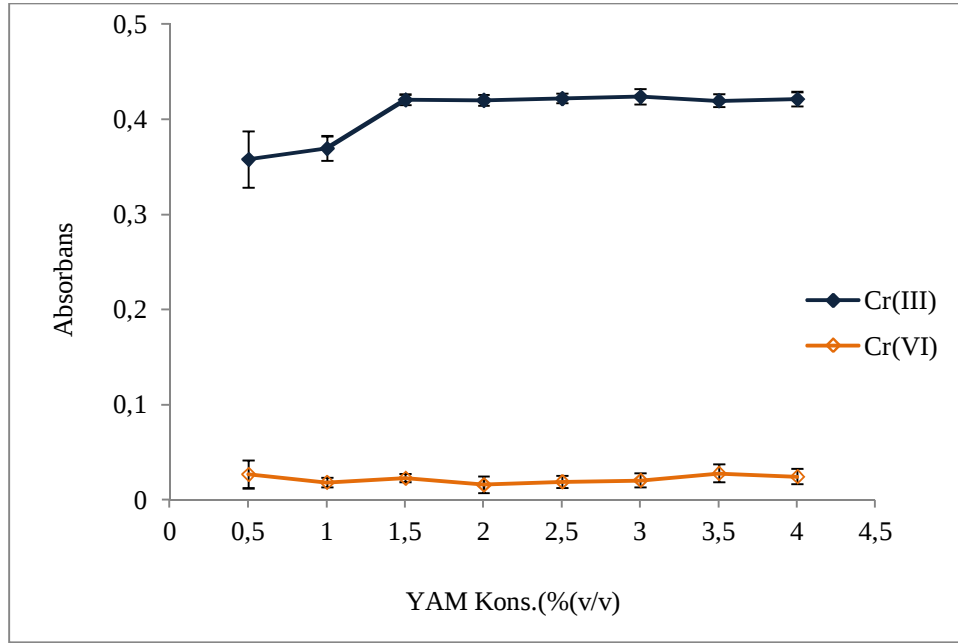
Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, miselin oluşması için yüzey aktif madde eklenmesinden sonra genellikle ısıtılması gerektiğinden dolayı çözelti sıcaklığının misel oluşumuna etkisinin en iyi olduğu nokta tespit edilmeye çalışılmıştır. Metal iyonlarının bulunduğu çözeltide misel oluşumunun sıcaklığa karşı absorbans grafiği Şekil 4.23'de verilmiştir. Yapılan deneylerde 20 °C'nin altında misel oluşumunun gerçekleştirmediği gözlemlendi. Ekstraksiyon sonrasındaki çözelti ölçümlerinde 50 °C'de Cr (III) için oldukça iyi absorbans değerleri elde edilmiştir. 65 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise absorbans değerlerinde düşme gözlemlenmiştir. 50-60 °C aralığı içerisinde misel oluşumu için 55 °C'nin optimum çalışma sıcaklığı olduğuna karar verildi.



Şekil 4.23. Metal iyonlarının absorbansa karşı sıcaklık grafiği (N=5).

4.4.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

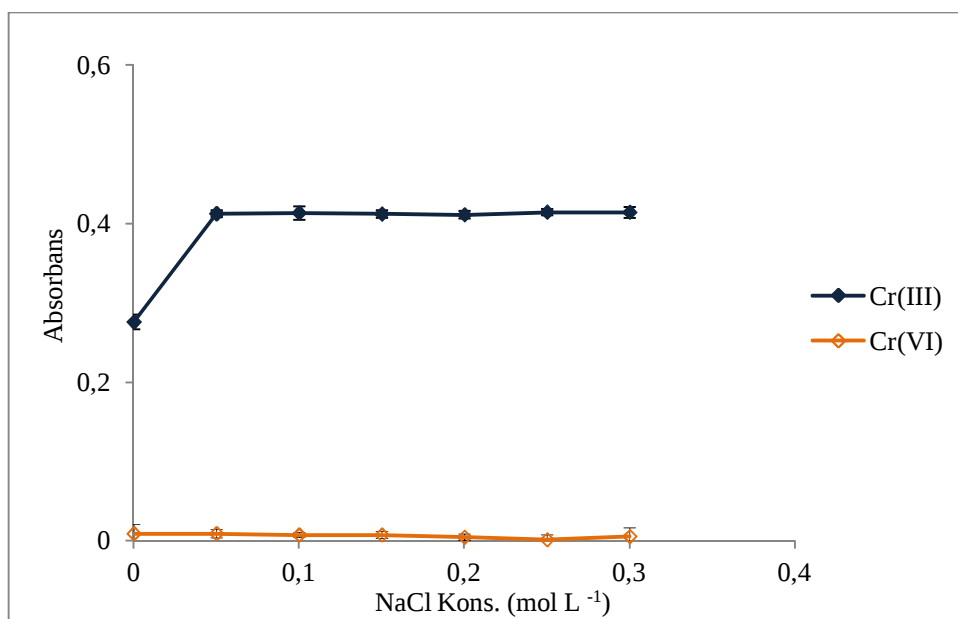
Metal iyonlarının bulunduğu çözeltide anyonik yüzey aktif madde olan Tween 80'ün çalışılan deney çözeltisindeki % konsantrasyon miktarına karşı krom türlerinin absorbans değerlerine bakılmıştır. Metal iyonlarının bulunduğu çözeltide misel oluşumunun yüzey aktif madde miktarına karşı absorbans grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir. Çalışılan deney çözeltisindeki Tween 80 konsantrasyonu % 1,5 değerine kadar düşük absorbans değerleri verirken % 1,5 konsantrasyonda oldukça iyi absorbans değeri elde edilmiştir. % 2,0'dik Tween 80 ve sonrasındaki konsantrasyonlara ait absorbans değerlerinde herhangi bir düşme görülmemiştir. Bundan dolayı % 2,0'dik Tween 80 konsantrasyonunun kullanılması gereken YAM konsantrasyonu olduğuna karar verildi. Diğer parametre çalışmalarında % 2,0'dik Tween 80 kullanıldı.



Şekil 4.24. Çözeltideki karlı yüzey aktif madde miktarına karlı absorbans grafiği (N=5).

4.4.4. Sodyum Klorür Miktarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuna Etkisi

Çözeltinin elektrolit dengesinin ekstraksiyona etkisi NaCl çözeltisi ilavesiyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl derişimin misel oluşumu üzerine pozitif etkisi olduğu, bu konsantrasyonun üzerinde herhangi sinyal artışı bir etkinin bulunmadığı görülmüştür. Mesele % 100 geçtiği varsayılarak son hacimde olacak şekilde eklenen NaCl miktarına karlı kromun absorbans grafiği Şekil 4.25’de verilmiştir. Ayrıca ekstraksiyon sonrası miselin içerisinde NaCl bulunup bulunmadığını öğrenmek amacıyla çözeltideki Na iyonlarının derişimi alevli AAS’in emisyon modunda ölçüldü. Tablo 4.22’de eklenen tuz konsantrasyonları ve ekstraksiyon sonrasında çözeltide bulunan NaCl miktarları verilmiştir. NaCl’in büyük kısmının misellerin içerisine geçmediği görülmüştür. Ayrıca NaCl’in absorbansa katkıda bulunduğunu görülmüştür NaCl’in $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyonunda çok iyi absorbans değerleri elde edilmiştir. Bu konsantrasyonun altında sinyalde düşme olduğu için $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl miktarının uygun konsantrasyon olarak tespit edildi. Sonraki parametre çalışmaları $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl kullanıldı.



Ėkil4.25. NaCl konsantrasyonuna karĖđđk absorbans grafiği (N=5).

Tablo 4.22. Eklenen tuz konsantrasyonlarĖđđ en son alĖmada misel iÇindeki konsantrasyonlarĖ (N=5).

EKLENEN KONSANTRASYON (mg L ⁻¹)	ĖLĖĖLEN KONSTRASYON (mg L ⁻¹)
0,00	0,004
0,05	0,002
0,10	0,002
0,15	0,003
0,20	0,007
0,25	0,007
0,30	0,003
0,35	0,015
0,40	0,070
0,45	0,072
0,50	0,081
0,55	0,153

4.4.5. Ekstraksiyonda Son Hacmin % Geri Kazanmaya Etkisi

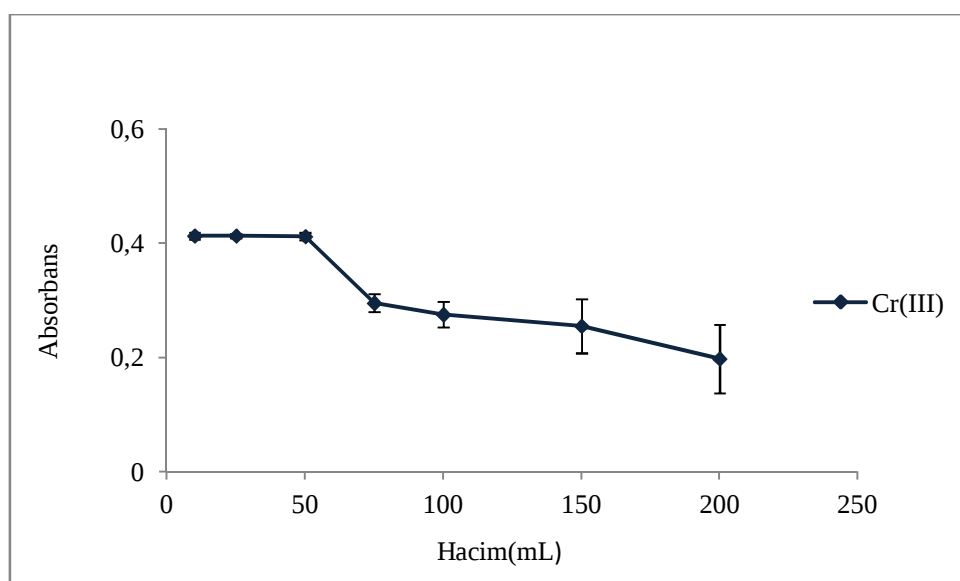
Önderİltirme faktörünün yüksek olabilmesi için, miselin çözölebileceği en yüksek örnek hacminin belirlenmesinin yanında çalığılabilecek en dölük son hacmin de tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla oluğturulan miseli 2 mL ve 5 mL son hacme tamamlayarak çözme İlemi gerçekteİtirildi. Elde edilen veriler alıakđdaki Tablo 4.2.öde verilmiğtir. Ekstraksiyon hacminin 2 mL olmasđna karar verildi.

Tablo 4.23. Ekstraksiyonda son hacmin % geri kazanmaya etkisi (N=5).

	2 mL son hacim			5 mL son hacim		
ıyon	Referans çözelti	Absorbans	%R	Referans çözelti	Absorbans	%R
Cr (III)	0,410±0,005	0,408±0,005	100	0,408±0,006	0,410±0,004	100

4.4.6. Örnek Hacminin Etkisi

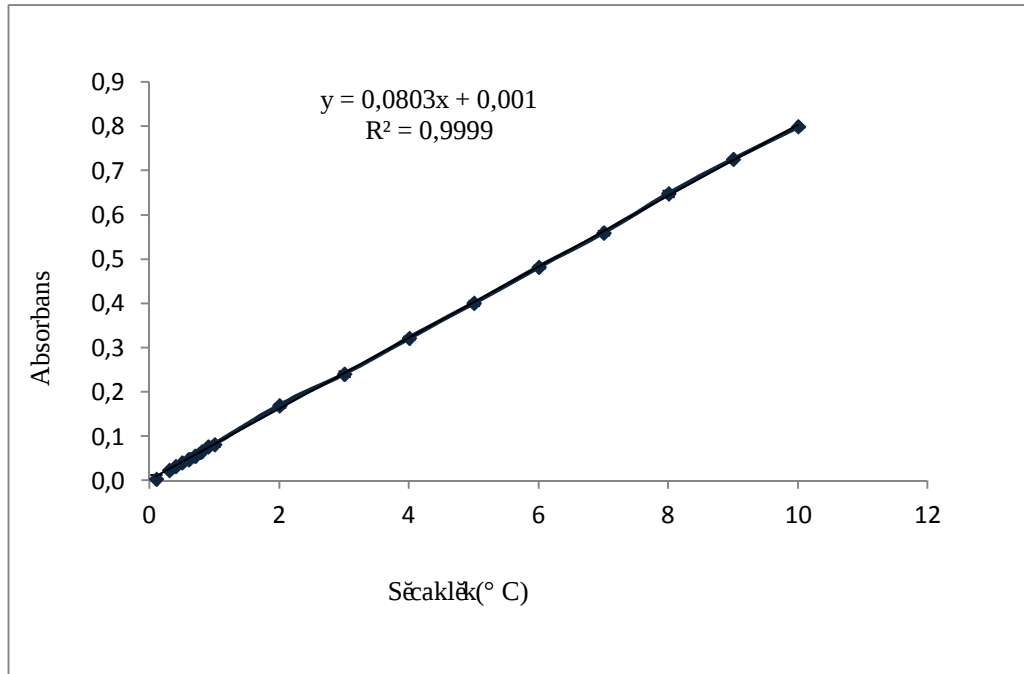
Önderİltirme çalığmalarında, istenilen en önemli özelliklerden birisi de önderİltirme faktörünün yüksek olmasđdır. Bu amaçla hacim taramasıyapıdı Örnek hacminin Cr (III) iyonun yüzey aktif maddece zengin faz içeresine ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10, 25, 50, 75, 100 ve 200 mL son hacim olacak İekilde denemeler gerçekteİtirildi. Veriler incelendiğinde optimum çalığılabilecek en yüksek hacmin 50 mL olduğu tespit edildi. Elde edilen sonuçlar İekil 4.26.öda verilmiğtir.



İekil 4.26. Örnek hacim-absorbans grafiği (N=5).

4.4.7. Kalibrasyon Doğrusunun Türetilmesi

Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulanabilmesi amacıyla Cr (III) için kalibrasyon doğrusu türetilmiştir. Bu amaçla artan konsantrasyon değerlerinde miselce zengin fazlar elde edildi. Artan hacimlerde ekstraksiyon çözeltilerindeki konsantrasyonlar $0,1-12 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında Cr (III) olacak şekilde eklemeler yapıldı. Doğrunun kalibrasyon katsayısı $0,9999$ dur. Elde edilen sonuç Şekil 4. 27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Cr (III) iyonlarının absorbansa karşı konsantrasyon grafiği (N=5).

4.4.8. Yabancı iyonların Etkisi

Doğal ortamında bulunması muhtemel bazı anyon ve katyonların ve bazı ağır metal katyonlarının ekstraksiyona etkisini incelemek amacıyla bazı yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Tablo 4.24'de verilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri % 97-102 aralığındadır. Tablodan görüldüğü gibi yabancı iyonların doğal örneklerde bulunabileceği düzeylerin yöntem tarafından tolere edilebildiği görülmektedir.

Tablo 4.24. Model çözeltideki bazı anyon ve katyonların geri kazanılma etkilemediği en yüksek konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$) miktarları (N=5).

İyon	Tuz	Konsantrasyon (mg L^{-1})	% Cr (III)
Na^+	NaCl	500	99
K^+	KCl	500	102
Ca^{2+}	CaCl_2	250	102
Mg^{2+}	MgCl_2	500	99
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	25	100
Mn^{2+}	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	98
Zn^{2+}	ZnSO_4	5	101
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	5	99
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	10	98
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	99
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{SO}_4)$	5	98
Cl^-	NH_4Cl	500	101
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	500	102
PO_4^{3-}	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	500	97
Br^-	NaBr	10	98
Sn^{2+}	SnCl_2	10	97

4.4.9. Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenme Prosedürü Sonrası Optimize Edilen Yöntemin Uygulanması

İndirgenme işlemi olmadan direkt olarak belirtilen krom derişimlerine optimize edilen yöntem uygulandı. Askorbik asit kullanılması ile Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenme prosedürü gerçekleştirildi. İndirgenme işleminden sonra optimize edilen yöntem uygulandı. Elde edilen eklemelerde indirgenme işlemi sonrası uygulanan ekstraksiyon çözeltilerinden elde edilen % geri kazanım değerleri kantitatifdir (Şekil 4.25).

Tablo 4.25. İndirgeme işlemi yapılmadan uygulanan optimize yöntem ve indirgenme sonrasında optimize yöntem uygulamasındaki % geri kazanım değeri (N=5).

Cr (III) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr (VI) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	İndirgenme Uygulanmadan Bulunan Konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	%R	İndirgenme Uygulandıktan Bulunan Konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% R
0	10	0,07±0,04	0	9,78±0,04	98
0	20	0,44±0,04	0	19,71±0,01	99
10	0	9,92±0,03	99	-	99
20	0	20,02±0,01	100	-	100
5	15	5,06±0,04	100	19,73±0,02	99
10	10	10,03±0,03	100	19,98±0,04	100
15	5	14,98±0,02	100	19,97±0,03	100

- Yapılmadı

4.4.10. Gözlenebilme Sınırının ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

Miseller sistem ekstraksiyonunda Cr (III)ün gözlenebilme ve tayin sınırı 2,2 ve 6,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

4.4.11. Sertifikalı Standart Referans Maddelere ve Farmasötik Prepata Uygulanması

Bir adet sertifikalı sediment standart referans maddeye (SRM 07310) kral suyunda çözündürüldükten sonra geliştirilen miseller sistem ekstraksiyonu uygulandıktan sonra analiz edilmiştir. Bunun yanında bir adet bitkisel kaynaklı bir vitamin tablet olan EXODEX tabletteki krom miktarı tespit edilmiştir. Bakıl hatalar % 5 değerinin altındadır. Elde edilen veriler Tablo 4.26 ve Tablo 4.27'de verilmiştir.

Tablo 4.26. Standart referans madde NCS DC 73309 ve GBW 073190 sonuçları (N=5).

SRM NCS DC 73309	Sertifikalı Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Bakıl Hata
Cr	40±1,20	38,4±1,20	-4
SRM GBW 07310			
Cr	136	132,41±2,59	-3

Tablo 4.27. EXODEX tablet krom içeriği (N=5).

EXODEX	Alınan ağırlıktaki Cr (III) miktarı ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Bağıl Hata
Cr	68,9	66,1 $\pm$ 0,8	-4

4.4.12. Deneyin Sıvı Atık Su Numunelerine Uygulanması

Geliştirilen miseller sistem ekstraksiyon yönteminin gerçek örneklerle uygunabilirliği iki farklı atık suya uygulanarak incelenmiştir. Ayrıca analit ilavesi yapılarak deney uygulanmış ve yöntemin doğruluğu kontrol edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.27'de verilmiştir.

Tablo 4.28. Deneyin gerçek örneklerle uygulanması sonrası % geri kazanım değerleri (indirgenme basamağına uygulanmış olan deney sonuçları (N=5).

	Eklenen Cr (III) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Eklenen Cr (VI) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Toplam Krom ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	İndirgenme Uygulanmadan Bulunan Konsantrasyon Cr (III) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% R	İndirgenme Uygulanınca Bulunan Konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% R	Bulunan Cr (VI) Konsantrasyonu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Tabaklama Bölgesi Atık Su	0	0	0	0,12 $\pm$ 0,01	-	4,12 $\pm$ 0,18	-	4,00 $\pm$ 0,17
	0	10	10	0,13 $\pm$ 0,03	-	14,36 $\pm$ 0,13	102	14,23 $\pm$ 0,10
	10	0	10	10,10 $\pm$ 0,16	100	14,04 $\pm$ 0,11	99	3,94 $\pm$ 0,05
	5	5	10	5,07 $\pm$ 0,15	99	14,16 $\pm$ 0,18	100	9,09 $\pm$ 0,03
NSC Hattı Atık Su	0	0	0	0,08 $\pm$ 0,01	0	0,09 $\pm$ 0,01	-	0,01 $\pm$ 0,00
	0	10	10	0,09 $\pm$ 0,02	0	10,21 $\pm$ 0,11	101	10,12 $\pm$ 0,09
	10	0	10	10,04 $\pm$ 0,25	100	10,05 $\pm$ 0,16	100	0,01 $\pm$ 0,00
	5	5	10	5,05 $\pm$ 0,11	99	9,97 $\pm$ 0,25	99	4,92 $\pm$ 0,14

5. TARTILMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, eser miktarda bizmut, kurlun, mangan, paladyum, krom gibi metallerin ayrılması ve ön deriştirilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Yüzey aktif madde olarak anyonik suda yer alan Sodyum Dodesilsülfat, non iyonik suda yer alan Tergitol TMN 6 ve Tween 80 yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. Faz ayrımından sonra, ön deriştirilmiş metal iyonlarının konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon ile tayin edilmiştir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile yapılan çalışmalarda pH, sıcaklık, yüzey aktif madde miktarı tuz etkisi, matriks etkisi gibi parametrelerin araştırılmasına yöntemin optimizasyonu açısından gerek vardır. Bunun için yöntem model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda geliştirilen yöntemin doğruluğunu ispatlamak için standart referans maddelere yöntem uygulanmıştır. Başlı standart sapma değerlerinin düşük olmasına özen gösterilmiştir. Daha sonraki basamakta geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulanabilirliğine bakılmıştır. İçme suları gıda örnekleri, farmasötik preparatlara optimize edilen yöntemler uygulanmıştır. Standart ekleme metodu sonrasında da eklenen miktarların ekstraksiyon sonrasında eldesi de yöntemin başarı derecesini pekiştirmiştir.

Birinci optimize edilen tayin metodu olan Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile SDS kullanarak Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının Önderiştirilmesine ait parametreler Tablo 5.1. de yer almaktadır.

Tablo 5.1. SDS- Bi, Pb deneyinin optimize edilen parametreleri (N=5).

Parametre	Değerler
pH	7,0
Sıcaklık	40 °C
YAM konsantrasyonu	% 1,5 (m/v)
NaCl etkisi	0,15 mol L ⁻¹
Son hacim	2 mL
Maksimum örnek hacmi	50 mL
Önderİltirme faktörü	25
Türetİlen kalibrasyon grafi (Bi)	y= 0,020x-0,009
R ² değeri (Bi)	0,998
Grafİğin çalıma aralığı (Bi)	0,1-15 µg L ⁻¹
Türetİlen kalibrasyon grafi (Pb)	y= 0,039x-0,006
R ² değeri (Pb)	0,999
Grafİğin çalıma aralığı (Pb)	0,1-15 µg L ⁻¹
Gözlenebilme sınırı (Bi)	1,0 µg L ⁻¹
Tayin sınırı (Bi)	4,7 µg L ⁻¹
Gözlenebilme sınırı (Pb)	1,8 µg L ⁻¹
Tayin sınırı (Pb)	4,9 µg L ⁻¹

İkinci optimize edilen tayin metodu olan Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile SDS kullanarak Pd (II) İyonunun Önderİltirilmesine ait parametreleri Tablo 5.2.öde yer almaktadır.

Tablo 5.2. SDS- Pd deneyinin optimize edilen parametreleri (N=5).

Parametre	Değerler
pH	9,5
Sıcaklık	35 °C
YAM konsantrasyonu	% 1,5 (m/v)
NaCl etkisi	0,15 mol L ⁻¹
Son hacim	2 mL
Maksimum örnek hacmi	50 mL
Önderİltirme faktörü	25
Türetİlen kalibrasyon grafi (Bi)	y= 0,24x+0,000
R ² değeri (Bi)	0,999
Grafİğin çalıma aralığı (Bi)	0,1-15 µg L ¹
Gözlenebilme sınırı (Pd)	1,8 µg L ¹
Tayin sınırı (Pd)	4,8 µg L ¹

Üçüncü optimize edilen tayin metodu olan Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Tergitol TMN 6 kullanarak Bi (III), Pb (II) Ve Mn (II) iyonlarının Önderİltirilmesine ait parametreler Tablo 5.3.öde yer almaktadır.

Tablo 5.3. Tergitol TMN 6 - Bi, Pb, Mn deneyinin optimize edilen parametreleri (N=5).

Parametre	Değerler
pH	9,0
Sıcaklık	55 °C
YAM konsantrasyonu	% 1,5 (v/v)
NaCl etkisi	Yok
Son hacim	2 mL
Maksimum örnek hacmi	50 mL
Önderilme faktörü	25
Türetilen kalibrasyon grafiği (Bi)	$y = 0,02x - 0,000$
R ² değeri (Bi)	0,999
Grafiklin çalışma aralığı (Bi)	0,1-15 µg L ⁻¹
Türetilen kalibrasyon grafiği (Pb)	$y = 0,039x - 1,10 \cdot 10^{-5}$
R ² değeri (Pb)	0,999
Grafiklin çalışma aralığı (Pb)	0,1-15 µg L ⁻¹
Türetilen kalibrasyon grafiği (Mn)	$y = 0,201x + 0,001$
R ² değeri (Mn)	0,999
Grafiklin çalışma aralığı (Mn)	0,1-5 µg L ⁻¹
Gözlenebilme sınırı (Bi)	1,6 µg L ⁻¹
Tayin sınırı (Bi)	4,1 µg L ⁻¹
Gözlenebilme sınırı (Pb)	2,0 µg L ⁻¹
Tayin sınırı (Pb)	7,2 µg L ⁻¹
Gözlenebilme sınırı (Mn)	0,9 µg L ⁻¹
Tayin sınırı (Mn)	3,2 µg L ⁻¹

Dördüncü optimize edilen tayin metodu olan Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Tween 80 kullanarak geliştirilen Krom Türlemesine ait parametreler Tablo 5.4. de yer almaktadır.

Tablo 5.4. Tween 80'nin Cr türlleme deneyinin optimize edilen parametreleri (N=5).

Parametre	Değerler
pH	9,5
Sıcaklık	55 °C
YAM konsantrasyonu	% 2,0 (v/v)
NaCl etkisi	0,05 mol L ⁻¹
Son hacim	2 mL
Maksimum örnek hacmi	50 mL
Önderİltirme faktörü	25
Türetİlen kalibrasyon grafi (Cr (III))	y= 0,080x+0,001
R ² değeri (Cr (III))	0,999
Grafİkin çalıma aralığı (Cr (III))	0,1-12 µg L ⁻¹
Gözlenebilme sınırı (Cr (III))	2,2 µg L ⁻¹
Tayin sınırı (Cr (III))	6,8 µg L ⁻¹

Birinci optimize edilen tayin metodu olan Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile SDS kullanarak Bi (III) ve Pb (II) iyonlarının Önderİltirilmesinde gözlenebilme sınırı değerleri sırasıyla 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı değerleri sırasıyla 4,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 4,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Literatür taramasında incelendiğinde bulunan değer bizmut açısından Wen'in yaptığı çalışma (92) ile kurlun açısından ise Wen'in yaptığı çalışma (104) ile alevli atomik cihaz ölçümlerinde birbirlerine çok yakın değerler elde edildiği görülmektedir.

Tablo 5.5. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile geliştirilen yöntemlerden örnekler.

Yüzey Aktif Madde Türü	Zenginleştirilen Metaller	Kompleksleştirici ligand	Önderüktürme Faktörü	Tayin Sınır değeri ya da Gözlenebilirlik sınırı	Tayin Yöntemi	Kaynaklar
Triton X-114	Bi	Ditizon	196	0,02 ng mL ⁻¹	Elektrotermal AAS	93
Triton X-114	Mn	2-[2π (6-Methyl-benzotiazolilazo)]-4-bromofenol (Me-BTABr)	17	0,7 ⁻ g L ⁻¹	Elektrotermal AAS	94
Triton X-100	Bi	Ditizon	43	4,0 ⁻ g L ⁻¹	Alevli AAS	95
Triton X-114	Cr (III) ve Cr (VI)	1- (2-Tiazolilazo)-2-naftol	Cr (III) için 45 ve Cr (VI) için 40	Cr (III) için 7,5 ⁻ g L ⁻¹ ve Cr (VI) için 3,5 ⁻ g L ⁻¹	HPLC	96
SDS ve Triton X-114	Cr (III) ve Cr (VI)	1,5- Difenil karbazit (DPC)	Cr (III) için 92	Cr (III) için 6,5 ⁻ g L ⁻¹	EAAS*	97
Triton X-114	Pb	Amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ve dietilditiokarbamat (DDTC)	56 ve 42	1,14 ⁻ g L ⁻¹	Alevli AAS	98
Triton X-100	Mn (II) and Fe (III)	1- Fenil-3- metil-4- benzil-5- pirazolin	31 and 25 for Mn (II) and Fe (III),	0,02 ng mL ⁻¹ of Mn (II) ve 0,08 ng mL ⁻¹ of Fe (III)	GFAAS	99
Tween 80	Cr/Pb/Cu/Ni/Bi/Cd	Ligandsız	10	2,8/7,2/ 1,1/0,8/1,7 µg L ⁻¹	Alevli AAS	100
cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	chromium (III) and (VI)	Seryum (IV) amonyum sulfat	20	12 ng mL ⁻¹ ,	UV/VISS**	101
Triton X-114	Bi (III)	8- Hidroksikinolin	81	0,12 ⁻ g L ⁻¹	ICP	102
Triton X-114	Cd/Cu/Pb/Zn	8- Hidroksikinolin	57,7/ 64,3/55,6/63,7	0,099/ 0,27/ 1,1/0,095 ng mL ⁻¹	Alevli AAS	103
Triton X-114	Mn	1,2,5,8- Tetrahidroksiantrasen-9,10- diyon (kunalizarin)	50	0,8 ng mL ⁻¹	UV/VISS**	104
PAR ve PAN	Mn	1- (2- Piridilazo)-2- naftol	10	5 µg L ⁻¹	Alevli AAS	105
Triton X-114	Au (III) and Pd (II)	1,8- Diamin-4,5- dihidroksiantrakınon	8.6 and 20.2	0,5 ve 0,3 µg L ⁻¹	ICP-OES	106
Triton X-114	Pd	Ditizon	10	0,67 ng mL ⁻¹	Alevli AAS	107
Triton X-114	Pb	Ditizon	39	4,3 ⁻ g L ⁻¹	Alevli AAS	108
SDS	Pb; Bi	Ligandsız	25	1,8 ⁻ g L ⁻¹ , 1,0 ⁻ g L ⁻¹	Alevli AAS	mevcut çalışma
SDS	Pd	Ligandsız	25	1,8 ⁻ g L ⁻¹	Alevli AAS	
Tergitol TMN6	Pb,Bi,Mn	Ligandsız	25	2,0 ⁻ g L ⁻¹ , 1,6 ⁻ g L ⁻¹ , 0,9 ⁻ g L ⁻¹	Alevli AAS	
Tween 80	Cr (III) ve Cr (VI)	Ligandsız	25	2,2 ⁻ g L ⁻¹	Alevli AAS	

*Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, **UV/VIS Spektrometre

Tablo 5.6. Bi (III) ve Pb (II) iyonları ile ilgili literatür örnekleri

Yüzey Aktif Madde Türü	Zenginleştirilen Metaller	Kompleksleştirici Ligand	Önderiştirme Faktörü	Tayin Sınırına da Gözlenebilme Sınırı	Tayin Yöntemi	Kaynaklar
Triton X-114	Bi	Ditizon	196	$0,02 \text{ ng mL}^{-1}$	EAAS	90
Triton X-100	Bi	Ditizon	43	$4,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Alevli AAS	92
Triton X-114	Pb	Amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ve dietilditiyokarbamat (DDTC)	56 ve 42	$1,14 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Alevli AAS	95
Tween 80	Cr/Pb/Cu/Ni/ Bi/Cd	Ligandsız	10	$2,8/7,2/1,1/0,8/1,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Alevli AAS	97
Triton X-114	Bi (III)	8- Hidroksikinolin	81	$0,12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	ICP	99
Triton X-114	Cd/Cu/Pb/Zn	8- Hidroksikinolin	$57,7/64,3/55,6/63,7$	$0,099/0,27/1,1/0,095 \text{ ng mL}^{-1}$	Alevli AAS	100
Triton X-114	Pb	Ditizon	39	$4,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Alevli AAS	105
SDS	Pb; Bi	Ligandsız	25	$1,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Alevli AAS	mevcut çalışma

*Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

İkinci optimize edilen tayin metodu olan Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile SDS kullanarak Pb (II) iyonunun önderiştirilmesinde gözlenebilme sınırı değeri $1,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı değeri $4,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Literatür taraması incelendiğinde bulunan diğer paladyum açısından Soylak'ın yaptığı çalışmada değerinden alevli atomik cihaz ölçümünde $1,13 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ daha yüksek çıkmıştır. Fakat ligand olarak dithizone ya da 1,8-diamino-4,5-dihidroksi antrakinon gibi tehlikeli atık sınıfında olan kanserojenik özellik taşıyan bir ligand kullanmadığı için daha yeşil yani çevreye az zarar veren, ligand hazırlayarak ekleme basamağı ortadan kaldırması açısından if verimliliği daha yüksek bir yöntem geliştirilmiştir.

Tablo 5.7. Pd (II) iyonu ile ilgili literatür örnekleri.

Yüzey Aktif Madde Türü	Zenginleştirilen Metaller	Kompleksleştirici ligand	Önderiştirme Faktörü	Tayin Sınırında Gözlenebilme sınırı	Tayin Yöntemi	Kaynaklar
Triton X-114	Au (III) and Pd (II)	1,8- Diamonyum-4,5-dihidroksi antrakinon	8,6 ve 20,2	0,5 ve 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-OES	103
Triton X-114	Pd	Ditizon	10	0,67 ng mL ⁻¹	Alevli AAS	104
SDS	Pd	Ligandsız	25	1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	Alevli AAS	Mevcut çalışma

Üçüncü optimize edilen tayin metodu olan miseller sistem ekstraksiyonu ile Tergitol TMN 6 kullanarak bizmut, kurşun ve mangan iyonlarının önderiştirilmesinde gözlenebilme sınır değerleri sırasıyla Pb (II), Bi (III), Mn (II) için $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınır değerleri sırasıyla $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Literatür taramasında incelendiğinde bulunan diğer bizmut açısından Wen'in yaptığı çalışma ile kurşun açısından ise Hashemi'nin yaptığı çalışma (97) ile alevli atomik cihaz ölçümlerinde birbirlerine çok yakın değerler elde edildiği görülmektedir. Mangan açısından Tavakoli'nin yaptığı çalışmadan (102) daha düşük tayin sınır değeri elde edilmiştir. Bizmut, kurşun ve mangan elementlerinin her üçünün bir arada, ligand kullanmaksızın elektrolitik dengeyi sağlamak açısından tuz eklenmesine gerek kalmaksızın tayin edilebiliyor olması yöntemin avantajları arasındadır.

Tablo 5.8. Bi (III), Pb (II) ve Mn (II) iyonları ile ilgili literatür örnekleri.

Yüzey Aktif Madde Türü	Zenginleştirilen Metaller	Kompleksleştirici ligand	Önderiktirme Faktörü	Tayin Sınırı yada Gözlenebilme sınırı	Tayin Yöntemi	Kaynaklar
Triton X-114	Bi	Ditizon	196	0,02 ng mL ⁻¹	EAAS	90
Triton X-114	Mn	2-[2π (6-Metil-benzotiazolilazo)]-4-bromofenol	17	0,7 g L ⁻¹	EAAS	91
Triton X-100	Bi	Ditizon	43	4,0 g L ⁻¹	Alevli AAS	92
Triton X-114	Pb	Amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ve dietilditiyokarbamat (DDTC)	56 ve 42	1,14 g L ⁻¹	Alevli AAS	95
Triton X-100	Mn (II) and Fe (III)	1- Fenil-3-metil-4-benzol-5-pirazolin	Mn (II) ve Fe (III) için 31 ve 25	0,02 ng mL ⁻¹ Mn (II) ve 0,08 ng mL ⁻¹ Fe (III)	GFAAS	96
Tween 80	Cr/Pb/Cu/Ni /Bi/Cd	Ligandsız	10	2,8/7,2/ /1,1/0,8/ 1,7 µg L ⁻¹	Alevli AAS	97
Triton X-114	Bi (III)	8- Hidroksikinolin	81	0,12 g L ⁻¹	ICP	99
Triton X-114	Cd/Cu/Pb/Zn	8- Hidroksikinolin	57,7/64,3/55,6/ 63,7	0,099/0,27/1,1/ 0,095 ng mL ⁻¹	Alevli AAS	100
Triton X-114	Mn	1,2,5,8-Tetrahidroksiantrasen-9,10-diyon (kunalizarin)	50	0,8 ng mL ⁻¹	UV/VIS Spektrometre	101
PAR ve PAN	Mn	1- (2- Piridilazo)-2-naftol	10	5 µg L ⁻¹	Alevli AAS	102
Triton X-114	Pb	Ditizon	39	4,3 g L ⁻¹	Alevli AAS	105
SDS	Pb; Bi	Ligandsız	25	1,8 g L ⁻¹ , 1,0 g L ⁻¹	Alevli AAS	mevcut çalışma
Tergitol TMN6	Pb,Bi,Mn	Ligandsız	25	2,0 g L ⁻¹ , 1,6 g L ⁻¹ , 0,9 g L ⁻¹	Alevli AAS	

*Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Dördüncü optimize edilen tayin metodu olan Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Tween 80 Kullanarak Krom Türlemesinde¹ gözlenebilme sınırı değeri Cr (III) için 2,2 g L⁻¹ tayin sınırı değeri 15,6 g L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Türleme işleminin ligandsız gerçekleştirilmesi ve indirgeneme işleminin askorbik asit gibi toksik olmayan bir kimyasalla yapılabilmesi yöntemin avantajları arasında da.

Tablo 5.9. Krom türlemesi ile ilgili literatür örnekleri.

Yüzey Aktif Madde Türü	Zenginleştirilen Metaller	Kompleksleştirici ligand	Önderleştirme Faktörü	Tayin Sınırına da Gözlenebilme sınırı	Tayin Yöntemi	Kaynaklar
Triton X-114	Cr (III) ve Cr (VI)	1- (2- Tiazolilazo)- 2-naftol	Cr (III) için 45 ve Cr (VI) için 40	Cr (III) için $7,5 \text{ }^{-} \text{g L}^{-1}$ ve Cr (VI) için $3,5 \text{ }^{-} \text{g L}^{-1}$	HPLC	93
SDS ve Triton X-114	Cr (III) ve Cr (VI)	1,5- Difenilkarbazid (DPC)	Cr (III) için	Cr (III) için $6,5 \text{ }^{-} \text{g L}^{-1}$	EAAS	94
Setiltrimetilamonyum bromid (CTAB)	Cr (III) and Cr (VI)	Seryum (IV) amonyum sulfat	20	12 ng mL^{-1}	UV/VISS	98
Tween 80	Cr (III) ve Cr (VI)	Ligandsız	25	$2,2 \text{ }^{-} \text{g L}^{-1}$	Alevli AAS	Mevcut çalışma

*Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, **UV/VIS Spektrometre

Tablo 5.1.öde literatürlerde yapılan bazı çalışmalar ve mevcut çalışmamızda elde edilen tayin sınırları ve önderleştirme faktörleri verilmiştir. Geçmiş yıllardaki çalışmalar incelendiğinde geliştirilen yöntemlere ait tayin veya gözlenebilme sınırı değerleri ile mevcutta geliştirilmiş olan yöntemlerdeki tayin veya gözlenebilme sınırı değerleri arasındaki elde edilen enstrümental ölçümlere bakıldığında sayısal olarak büyük farklılıklar görülmemiştir.

Mevcutta geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemlerinin ortak noktası aynı zamanda literatür çalışmalarından önemli farklılık ligand kullanma gereği olmadan misel oluşumunun gerçekleştirilerek bulutlanma noktası ekstraksiyonunun gerçekleştirilmesidir. Elde edilen verilere dayanarak geliştirilen dört ayrı tayin metodu bize uygun koşullar gerçekleştirildiğinde ligand kullanmak yoluyla misel oluşuma gerek olmadığı gibi ligand kullanmadan da hedef metalin miselin içerisine hapsedilmek suretiyle ortamdan ayrılarak ekstrakte edilip ölçüme hazır hale gelebileceğini ve eser düzeyinin ölçülebileceğini göstermiştir.

Literatürdeki çalışmalara paralel olarak, tuz (NaCl) kullanmamız gerekli elektrolit dengesini sağlarken, non-iyonik yüzey aktif madde olan Tergitol TMN 6 kullanmamızda buna gerek

olmadan da misel oluşumunun gerçekleşmiştir. Uygun elektrolitik denge deney çözeltisi içerisinde gerçekleştiğinde tuz ekleme gerekliliğinin de ortadan kalktığı görülmektedir.

Birinci olarak geliştirilen metotta miselce zengin fazın ölçüme hazırlanması maksadıyla 1 mol L⁻¹ metanollü HNO₃ ile muameleden sonra 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile çözme illeminin tamamlanması yerine deiyonize su kullanılmaktadır. Çözme işlemi deiyonize su ile denendiğinde, daha önce ölçülen absorpsiyon değerinden Pb (II) için % 34 ve Bi (III) için ise % 40 daha düşük değerler ölçülmüştür. Deiyonize suyun, miseli tam olarak çözünmesine katkıda bulunmadığından dolayı sinyalin düştüğü düşünülmektedir. Bu nedenle hacim tamamlama işlemlerine 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Önderiltirme çalışmaları için de mikropipetle santrifüjlenerek dekante edilen miselin mikropipetle çekerek 1 mL son hacimdeki performansına bakılmıştır. 100 mL deney çözeltisinde bu işlem gerçekleştirildi. Burada taban konik İeklinde deney kabı olmadıkçandan misel tabana çökmemiştir. Dekantasyon sonrasında miselin üzerinde az miktarda da sive kalmıştır. Mikropipetle çekme esnasında bu sive de farklı miktarda gelmiştir. Bahsedilen sebeplerden dolayı olması gereken absorbans değerleri elde edilemediği gibi standart sapmalar da oldukça yüksektir. 50 mL hacimde çalışıp 2 mL ekstraksiyon hacminde en yüksek geri kazanarla önderiltirme faktörü elde edilmiştir.

Anyonik ve non iyonik s    ta yer alan yüzey aktif maddelerde ligand kullanmadan pH değerleri ayarlanarak, Tergitol TMN 6 haricinde NaCl eklemek suretiyle elektrolitik denge ayarlanmas   olmayan ayırma   nder  ltirme metodları geliştirilmiştir. 2 mL son hacimde sadece metanol ile nitrik asit kullanımı da hem hacimsel olarak daha az miktarda hem de atık yönetimi g  z önüne alındığında daha az atık miktarıyla yeşil kimya s     nda çevreye duyar   tayin metodları geliştirilmiştir. Krom t  rlemesinde askorbik asit kullanarak indirgenme   llemine yap  lmas   ve ligand kullanılmaması da t  rleme metodunun ayrıca pozitif avantajlar  aras  ndand  .

6. KAYNAKLAR

1. Suleiman J.S., Hu, B., Peng, H., Huang C., Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES, Talanta, 2009;77:1579-1584.
2. Li X.A., Zhou, D.M., Xu, J.J., Chen, H.Y., In-channel indirect amperometric dedection of heavy metal ions for electrophoresis on a poly (dimethylsiloxane) microchip, Talanta, 2000;71:1130-1135.
3. Bigersson B., Sterner, O., Zimerson, E., Eine verstdndliche Einführung in die Toxikologie, VCHVerlagsgesellschaft,, Chemie und Gesundheit, 1988;8:2527-26455.
4. Duffus J.H., Worth, H.G.J., Fundamental toxicology for chemists, UK, Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, 1996: p 401-402.
5. Kahvecioğlu ., Güven, A., Kartal, G., Timur, S., Metallerin evresel Etkileri-I-II-III, Metalurji Dergisi 2004;8:136-138.
6. Ulusoy H.., Eser düzeydeki anorganik arsenik türlerinin tayini için BNE/aas yöntemi geliştirilmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Sivas; 2012:178.
7. Efenar M. Atomik absorpsiyon spektrometresi ile metaliyonlarnn tayini için BNE, Yüksel Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara, 2009:156.

8. Tuzen M., Çak, D., Mendil, D., Soylak, M., Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorptionspectrometry combination, *Talanta* 2009;78:52-58.
9. Xingguang S., Meijia, W., Yihua, Z., Hangi, Z., Qinhan, J., Semi-online preconcentration of Cd, Mn and Pb on activated carbon for GFASS, *Talanta* 2003;59:989-997.
10. Ojeda C.B., Rojas, F.S., Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview, *Anal Bioanal Chem* 2009;394:759-782.
11. Watanabe H. and Tanaka, H., A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc (II) with 1- (2-pyridylazo)-2-naphtol, *Talanta* 1978;10: 585-589.
12. Bezerra M.A. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques:A Review. *Applied Spectroscopy Reviews* 2005;40:269-299.
13. Silva, M.F., Cerutti, E.S. and Martinez, L.D., Coupling Cloud Point Extraction to Instrumental Detection Systems for Metal Analysis, *Microchim Acta* 2006; 155:349-364.
14. Paleologos, E.K., Giokas, D.L., Karayannis, M.I., Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends in Analytical Chemistry* 2009;5:15-25.
15. Khammas Z.A., Recent Trends for Separation and Preconcentration in Metal Ions and Organic Compounds Analysis after Cloud-Point Methodology: Developments and Analytical Applications - A review, *Eurasian J. Anal. Chem.* 2009;4:1-35.
16. Stalikas C.D., Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, *Trends in Analytical Chemistry* 2002; 21:343-350.
17. Anthemidis A.N., Zachariadis, G.A., Farastelis, G.C., Stratis, J.A., Online liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic

- absorption spectrometric determination of ultratrace cadmium in natural waters, *Talanta* 2004;62:437-443.
18. Evangelos K.P., Dimosthenis, L.G., Miltiades, I.K., Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, *Trends in Analytical Chemistry* 2005;24:426-436.
 19. El-Shahawi M.S., Bashammakh, A.S., Bahaffi, S.O., Chemical speciation and recovery of gold (I, III) from wastewater and silver by liquid-liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. *Talanta* 2007;72:1494-1499.
 20. Ghiasvand A.R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E., Hashemi, P., Homogeneous liquid-liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum, *Talanta* 2005;66:912-916.
 21. Altundağ H., Katı faz ekstraksiyon tekniği ile talyum türlendirme çalışması, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2007:173.
 22. Kantipuly C.J., Westland, A.D., Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta* 1988;35:1-8.
 23. Emteborg H., Baxter, D.C., Frech, W., Speciation of mercury in natural waters by capillary gas-chromatography with a microwave-induced plasma emission detector following preconcentration using a dithiocarbamate resin microcolumn installed in a closed flow-injection system, *Analyst* 1993;118:1007-1013.
 24. Emteborg, H., Baxter, D.C., Sharp, M., Frech, W., Evaluation, mechanism and application of solid phase extraction using a dithiocarbamate resin for the sampling and determination of mercury species in humic-rich natural waters, *Analyst* 1995;120: 69-77.
 25. Cornelis R., Heumann, K.G., *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*, England, 2003: p 25-35.
 26. Pehlivan E., Kara, D., Iron speciation by solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry using N,N'-bis- (2-hydroxy-5 bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3- diiminopropane, *Mikrochim. Acta* 2007;158:137- 144.
 27. Camel V., Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2003;58:1177-1233.

28. Mihaljevi M., Sistr, L., Etler, V., Tebek, O., Prusa, J. Oxidation of As-bearing gold ore a comparison of batch and column experiments. *Journal of Geochemical Exploration* 2004;81:59-70.
29. Bakırçöglü Y., Seren, G., Akman, S., Concentration of cadmium, copper, and zinc using water soluble polyacrylic acid polymer. *Spectrochim. Acta Part B* 2000;55:1129-1133.
30. Aydın F. A., Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri (Doktora Tezi), Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008:145.
31. Willie L.H., Pramauro, E., A Critical Review of Surfactant Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions): Theory and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 1993;24:133 -177.
32. Frankewich R.P., Hinze, W.L., Evaluation and optimization of factors affecting nonionic surfactant-mediated phase separations. *Anal. Chem.* 1994; 66:944-954.
33. Silva E.L., Roldan, P.S., Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 2009;161:142-144.
34. Aranda P.R., Gil, R.A., Moyano, S., Vito, I.D., Martinez, L.D., Cloud point extraction for ultra-trace Cd determination in microwave-digested biological samples by ETAAS, *Talanta* 2008;77:663-669.
35. Lemos V.A., Santos, M.S., David, G.T., Maciel, M.V., Bezerra, M.A., Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination in food samples, *Journal of Hazardous Materials*, 2008;159:240-245.
36. Gholivand M.B., Babakhanian, A., Rafiee, E., Determination of Sn (II) and Sn (IV) after mixed micelle-mediated cloud point extraction using UO_2 polyoxometalate as a complexing agent by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 2008;76:503-5011.

37. Constantine D.S., Micelle mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, Trends in Analytical chemistry 2002; 21: 343-355.
38. Anastas P.T., Green chemistry and the role of analytical methodology developed, Crit. Rev. Anal. Chem. 1999; 29:167-175.
39. http://wolfson.huji.ac.il/purification/PDF/detergents/CALBIOCHEM-Detergents_IV.pdf (Erişim tarihi 22.08.2014)
40. Zorida S.F., Carolina P.S., Cristina M.S., Jose J.S.R., The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples, Trends in Analytical Chemistry 2004;23:479 - 489.
41. Hinze W.L., Pramauro E., A critical review of surfactant-mediated phaseseparations (cloudpointextractions) Theory and applications. Crit. Rev. Anal. Chem. 1998;4:143-167.
42. Pinto C.G., Perez Pavon, J.L., Cordero, B.M., Beato, E.R., Sanchez, S.G., Cloudpoint preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium, J. Anal. At. Spectrom., 1996; 11: 37-44
43. Pereira M.G., Arruda, M.A.Z., Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques, Microchim. Acta. 2003;141: 115-131.
44. Skoog D., Holler F., Nieman T., Enstrümental Analiz elikleri, Bilim yayıncılık, Ankara, 1998:116-189.
45. Rosen M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, WileyInterscience, New York, 1987:215-311.
46. Sirimanne S., Barr, J., Patterson, D., Ma, L., Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins in Human Serum by Combined Micelle-Mediated Extraction (Cloud-Point Extraction) and HPLC, Analytical Chimica Acta, 1996; 23:1556-16566.

47. Akman S., Atomik absorpsiyon spektroskopisinde grafit f   nda (HGA-74) atomla  ma mekanizmas  n n incelenmesi [Doktora Tezi]. Ankara: Hacettepe   niversitesi; 1980.
48. Tani H., Kamidate, T., Watanabe, H., Micelle-mediated extraction. J. Chrom. A. 1997;780:229  241.
49. Akita S., Takeuchi, H., Cloud point extraction using polyoxyethylenenonylphenylethers. J. Chinese Inst. Chem. Engin. 1999;30:273  281.
50. At  gan S., Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Baz   Eser Elementlerin Tayin   ncesi BNE Yöntemi ile Zenginle  tirilmesi, Yüksek Lisans Tezi,   stanbul   niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,   stabul; 2011:177.
51. Farajzadeh M.A., Fallahi, M.R., Simultaneous cloud-point extraction of nine cations from water samples and their determination by flame atomic absorption spectrometry, Analytical Sciences 2006;22:635-639.
52. Quina F.H., Hinze, W.L., Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach, Ind. Eng. Chem. Research. 1999;38:4150  4168.
53. Pramauro E., Prevot, A.B., Solubilization in micellar systems Analytical and Environmental Applications, PureAppl. Chem. 1995;67:551  559.
54. <http://www.sciencelearn.org.nz/Science-Stories/Where-Land-Meets-Sea/Sci-Media/Images/Surfactants> (Eri  m tarihi 22.08.2014).
55. Pramauro E., Pellizzetti, E., Surfactants in Analytical Chemistry: Applications of OrganizedAmphiphilic Media, Elsevier, Amsterdam, 1996;56:445-447.
56. Lange K. R., Surfactants; A Practical Handbook, Hanser Publishers, Munich. 1999; 32:123-132.
57. At    O. G., Yüzey Aktif Maddeler, 2. Bask     T.   yay  nlar     stanbul, 2006: p 37-48.
58. Wade L.G.Jr., " Organic Chemistry, "Whitman College, New Jersey 2002: p 1168 -1169.

59. Peter C. K., Neil E.S., "Organic Chemistry " W.K. Freeman And Company, New York, 2004: p 842-843.
60. Ege S.N., "Organic Chemistry Structure and reactivity", Houghton Mifflin Company Boston, New York, 2003: p 640 ñ 641.
61. Campa M.R.F., Garcia, E.S., Valdez-Hevia, M.C., and Temprano, B. Effects of organised media on the generation of volatile species for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 1995;50: 377ñ391.
62. Katsoyannos E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S. and Tataridis, P. Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (Phenols) from olive mill wastewater , *Fresenius Environmental Bulletin*, 2005;15: 277ñ291.
63. Sun Z., Liang, P., Ding, Q., Cao, J., Cloud Point Extraction Preconcentration of Manganese (II) from Natural Water Samples Using 1-Phenyl-3 methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry *Analytical Sciences* 2006;22: 911-917.
64. Nascentes C.C. and Arruda, M.A.Z. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of eletrolytes for cobalt extraction and preconcentration. *Talanta* 2003;61: 759ñ768.
65. Paleeologos E. K., Stalikas, C. D., Tzouwara-Karayanni, S. M., Pilidis, G.A. and Kayarannis, M.I., Micelle-mediated methodology for speciation of chromium by flam atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom* 2000;15: 287-296.
66. Teo K.C., Chen, J., Determination of Cobalt and Nickel Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction, *Analytical Chemical Acta* 2001;434: 325-330.
67. Manzoori J.L., Tabili-Tabrizi, A., Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair, *Analytical Chimica Acta* 2002;470: 215-221.
68. Manzoori, J.L., Karim-Nezhad, G., Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame

- atomic absorption spectrometric determination, *Analytica Chimica Acta* 2003; 48:155-161.
69. Giokas D.L., Paleologos, E.K., Karayannis, M.I., Speciation of Fe (II) and Fe (III) by the modified ferrozine method, FIA-spectrophotometry, and flame AAS after cloud-point extraction , *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002;37: 237-242.
 70. Paleogolos E.K., Stalakis, C.D., Tzouwara-Karayanni, S.M., Karayannis, M.I., Selective speciation of trace chromium through micelle-mediated preconcentration, coupled with micellar flow injection analysisspectrofluorimetry, *Analytica Chimica Acta* 2001;436: 49-54.
 71. Giokas D.L., Blank, A.B., Ekseriandova, L.P., Karayannis, M.L., 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* 2004;505: 51-59.
 72. Karimia H., Ghaedia, M., Shokrollahia, A., Rajabia, H.R., Soylak M., Karamia B., Development of a selective and sensitive flotation method for determination of traceamounts of cobalt, nickel, copper and iron in environmental samples, *Journal of Hazardous Materials* 2008;151: 26-32.
 73. Ghaedi M., Shokrollahi A., Ahmadia F., Rajabi H.R., Soylak M., Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobaltions in environmental samples by flameatomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 2008;150:533ñ540.
 74. Akdeniz J . Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Türlemesi(Doktora Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ 2002:169.
 75. William R.C., Kenneth, J.R. Arsenic speciation in the environment, *Chemical Reviews* 1989; 89:713ñ764.
 76. Tanga A., Ding, G., Yan, X., Cloud point extraction for the determination of As (III) in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 2005;67:942-946.

77. Welz B., Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 1999: p 249-309.
78. Walsh A., Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, Spectrochim. Acta 1995;7:108-117.
79. Alkemade C.T.J. ve Milatz, J.M.W., Double beam method of spectral selection with flames, Appl. Sci. Res. Sect. B 1995;4:288-289.
80. Prichard E., MacKay M. ve Points, J., Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996;98-131.
81. Gündüz T., Enstrümental Analiz, Altıncı Baskı Gazi Kitabevi, Ankara, 2002: p 25-27.
82. Welz B., Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, 1985: p 211- 303.
83. <http://dept.cord.edu/chemistry/analyticalmanual/experiments/aa/intro.html>. (Erişim tarihi 22.08.2014)
84. Yıldız A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara, 1997: p 311-422.
85. Baysal A., Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini, (Yüksek Lisans Tezi), K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
86. Ege A., Denizsuyu ve mineral sulardaki bazı eser elementlerin $Al(OH)_3$ ile birlikte çöktürülerek ayrılması ve FAAS ile tayini, (Yüksek Lisans Tezi), K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
87. <http://goldbook.iupac.org/T06421.html>(Erişim tarihi 20.08.2014)
88. www.iupac.org/publications/analytical.../Cha18sec437.pdf , <http://goldbook.iupac.org/L03540.html> (Erişim tarihi 22.08.2014)
89. Varian A-240 Kullanım Klavuzu <http://www.bu.edu/chemistry/files/cic/other/Vairan%20AA%20Intro.pdf>(Erişim tarihi 24.04.2014)

90. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.23352.html>(Erilim tarihi
16.02.2014)
91. <http://www.guidchem.com/reference/dic-432830.html> (Erilim tarihi
16.02.2014)
92. <http://www.piercenet.com/product/tween-80-detergent-solution>, (Erilim tarihi
24.02.2014)
93. Mertz, W., Trace Elements in Human And Animal Nutrition, 15th Edition,
Academic Pres., 1987: p 15-22.
94. Shemirania F.et al., Determination of ultra trace amounts of bismuth in
biological and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry
(ET-AAS) after cloud point extraction, *Analytica Chēmica Acta* 2004; 534: 163-
164.
95. Lemos V.A., David G.T., An on-line cloud point extraction system for flame
atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food
samples, *Microchemical Journal* 2010; 94:42ñ47.
96. Wen X. Zhao Y., Deng Q., Ji S.; Zhao X., Guo J., Investigation of novel rapidly
synergistic cloud point extraction pattern for bismuth in water and geological
samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination,
Spectrochimica Acta Part A 2012; 89:1ñ 6.
97. Wanga L., Wanga J., Zhengb X., Xiaoba P., Cloud point extraction combined
with high-performance liquid chromatography for speciation of chromium (III)
and chromium (VI) in environmental sediment samples, *Journal of Hazardous
Materials* 2010;177:114-118.
98. Shaha F.,et al, Cloud point extraction for determination of lead in blood samples
of children, using different ligands prior to analysis by flame atomic absorption
spectrometry: A multivariate study, *Journal of Hazardous Materials* 2011;192:
1132-1139.
99. Liang P., Sang H., Sun Z., Cloud point extraction and graphite furnace atomic
absorption spectrometry determination of manganese (II) and iron (III) in water
samples, *Journal of Colloid and Interface Science* 2006;304:486ñ490.

100. Candir S., Ligandless cloud point extraction of Cr (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Bi (III), and Cd (II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination 2008;77:289–293.
101. Hashemi M., Daryanavard S.M., Ultrasound-assisted cloud point extraction for speciation and indirect spectrophotometric determination of chromium (III) and (VI) in water samples, *Spectrochimica Acta Part A* 2012;92:189–193.
102. Manzoori L.J., Karim-Nezhad G., Development of a cloud point extraction and preconcentration method for Cd and Ni prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *Analytica Chimica Acta* 2004;521:173-177.
103. Zhao L., et al., Determination of cadmium (II), cobalt (II), nickel (II), lead (II), zinc (II), and copper (II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 2012; 232:206–212.
104. Gouda A.A., Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese (II) in water and food samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014; 131:138–144.
105. Doroschuko V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A., Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction, *Talanta* 2004;64:853-856.
106. Tavakoli L., Yamini Y., Ebrahimzadeh H., Nezhadali A., Shariati S., Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES, *Journal of Hazardous Materials* 2008;152:737–743.
107. Soylak M., Tüzen M., Coprecipitation of gold (III), palladium (II) and lead (II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal of Hazardous Materials* 2008;152: 656–661.
108. Wen X., Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination, *Microchemical Journal* 2012;100:31–35.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı Seçil ÇANDIR

Uyruğu: T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri : 08/04/1979, Kayseri

Medeni Durumu : Bekar

E-Posta : secilcandir@hotmail.com

Adres : Serçönü mah. Mesken Sk. Irmak sit. 1/17 Kocasinan/
KAYSERİ

EĞİTİM:

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Erciyes Üniversitesi	2014
MBA master	Melikşah Üniversitesi	2014
Analitik Kimya(Yük.Lis.)	Erciyes Üniversitesi	2007
Kimya Öğrt. (Tezsiz Yük.Lis.)	Balıktent Üniversitesi	2004
Lisans Kimya	Erciyes Üniversitesi	2003

İŞ TECRÜBELERİ :

Yıl:	Kurum:	Görev:
2011-	İstikbal Mobilya A.Ş.	Kalite Yönetim Departmanı

Yabancı Dil: İngilizce

ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

1. **Candir S.**, Narin I., Soylak M., "Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination", Talanta, 2008;77: 289-293.
2. Kambur M., Narin I., Dinç E., **Candir S.**, Baleanu D., "Fractional Wavelet Transform for the Quantitative Spectral Resolution of the Commercial Veterinary Preparations", Revistadechimie, 2011; 62: 618-621.