**T.C.**
**SAKARYA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE BAZI METALLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TÜRLENDİRİLMESİ

**DOKTORA TEZİ**

**Ferhat KAPTAN**

| | | |
|---|---|---|
| **Enstitü Anabilim Dalı** | **:** | **KİMYA** |
| **Enstitü Bilim Dalı** | **:** | **ANALİTİK KİMYA** |
| **Tez Danışmanı** | **:** | **Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR** |

**Haziran 2016**

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE BAZI METALLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TÜRLENDİRİLMESİ

## DOKTORA TEZİ

Ferhat KAPTAN

**Enstitü Anabilim Dalı** : **KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı** : **ANALİTİK KİMYA**

**Bu tez 16/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.**

| | | |
|---|---|---|
| **Prof.Dr.** | **Prof.Dr.** | **Doç.Dr.** |
| **M. Şahin DÜNDAR** | **Mustafa İMAMOĞLU** | **Deniz BİNGÖL** |
| **Jüri Başkanı** | **Üye** | **Üye** |

| | |
|---|---|
| **Doç.Dr.** | **Yard.Doç.Dr.** |
| **Ümit AY** | **Asude ATEŞ** |
| **Üye** | **Üye** |

**BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ferhat KAPTAN

16.06.2016

# TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında danışmanlığımı üstlenen ve benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a, Tez İzleme Komitesi üyeleri, Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Asude ATEŞ'e, tez çalışmam sırasında laboratuvar çalışmalarımda her türlü desteğini gördüğüm Sayın Arş. Gör. Cclal CANER vc Yüksck Lisans öğrcncisi Umut KAHYA'ya, ayrıca hayatım boyunca benden her türlü desteğini esirgemeyerek bana her konuda destek olan sevgili eşim ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ ..... vi
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... vii
TABLOLAR LİSTESİ ..... viii
ÖZET ..... ix
SUMMARY ..... x

BÖLÜM 1.
GİRİŞ ..... 1

BÖLÜM 2.
ESER ELEMENT ANALİZİ ..... 4
2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri ..... 5
2.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ..... 5
2.1.2. Birlikte çöktürme ..... 6
2.1.3. Elektroanalitik yöntemler ..... 7
2.1.4. Katı faz ekstraksiyonu ..... 8
2.1.5. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ..... 9
2.1.5.1. Yüzey aktif maddeler ..... 9
2.1.5.2. Miseller ..... 10
2.1.5.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun mekanizması ..... 12
2.1.5.4. Bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etki eden faktörler ..... 13
2.1.5.5. Yöntemin avantajları ve dezavantajları ..... 15
2.1.5.6. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulamaları ..... 15

2.2. Türlendirme ve Önemi ..... 17
2.3. Ağır Metaller ..... 19
2.3.1. Kurşun (Pb) ..... 20
2.3.2. Kadmiyum (Cd) ..... 21
2.3.3. Nikel (Ni) ..... 23
2.3.4. Kobalt (Co) ..... 23
2.3.5. Bakır (Cu) ..... 24
2.3.6. Çinko (Zn) ..... 25
2.3.7. Antimon (Sb) ..... 25

BÖLÜM 3.
İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ .... 27
3.1. Giriş ..... 27
3.2. Çalışma Prensibi ve Özellikleri ..... 28
3.3. ICP-OES Bileşenleri ..... 29
3.3.1. Numune girişi ..... 30
3.3.1.1. Pnömatik sisleştiriciler ..... 33
3.3.1.2. Ultrasonik sisleştiriciler ..... 35
3.3.2. Püskürtme odaları ..... 36
3.3.3. Plazma kaynağı ve emisyon oluşumu ..... 37
3.3.4. Optik ölçüm bileşenleri ..... 40
3.3.4.1. Dalga boyu seçiciler ..... 40
3.3.4.2. Polikromatörler ..... 41
3.3.4.3. Monokromatörler ..... 42
3.3.4.4. Dedektörler ..... 43
3.3.4.4.1. Fotoçoğaltıcı tüpler ..... 43
3.3.4.4.2. Gelişmiş dizi dedektörleri ..... 44
3.3.5. Veri işleme ..... 45
3.4. Girişimler ..... 45
3.4.1. Ortam girişimi ..... 45
3.4.2. Kimyasal ve fiziksel girişimler ..... 46
3.4.3. İyonlaşma girişimleri ..... 46

3.4.4. Spektral ve zemin girişimleri ..... 46
3.5. ICP-OES Kalibrasyon Yöntemleri ..... 47
3.5.1. Kalibrasyon eğrisi yöntemi ..... 47
3.5.2. Standart ekleme yöntemi ..... 47
3.5.3. İç standart yöntemi ..... 48

BÖLÜM 4.
MATERYAL VE YÖNTEM ..... 49
4.1. Kullanılan Kimyasallar ..... 49
4.2. Kullanılan Cihazlar ..... 50
4.3. Örneklerin Hazırlanması ve Mikrodalga ile Çözünürleştirilmesi ..... 51
4.4. Deneylerin Yapılışı ..... 52
4.4.1. $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ iyonlarının zenginleştirilmesi ..... 52
4.4.2. Antimonun türlendirilmesi ..... 52

BÖLÜM 5.
DENEYSEL BULGULAR ..... 54
5.1. $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ Zenginleştirmesi ..... 54
5.1.1. pH etkisi ..... 54
5.1.2. Ligant derişiminin etkisi ..... 55
5.1.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi ..... 56
5.1.4. Sıcaklık ve inkübasyon süresinin etkisi ..... 57
5.1.5. Yabancı iyonların etkisi ..... 59
5.1.6. Yöntemin analitik performansı ..... 59
5.1.7. Yöntemin gerçek örneklere uygulanması ..... 60
5.2. Antimonun Türlendirilmesi ..... 62
5.2.1. pH etkisi ..... 62
5.2.2. Ligand derişiminin etkisi ..... 62
5.2.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi ..... 63
5.2.4. Sıcaklık ve inkübasyon süresinin etkisi ..... 64
5.2.5. Yabancı iyonların etkisi ..... 66

5.2.6. Antimon türleri oranlarının etkisi ..... 67
5.2.7. Yöntemin analitik performansı ..... 67
5.2.8. Yöntemin gerçek örneklere uygulanması..... 68

BÖLÜM 6.
SONUÇ VE TARTIŞMA ..... 70
6.1. Çoklu Metal Zenginleştirmesi..... 71
6.2. Antimonun Türlendirmesi ..... 76

KAYNAKLAR..... 80
ÖZGEÇMİŞ ..... 91

# SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|---|---|
| 1-PTSC | : 1-Feniltiyo semikarbazit |
| 2-GBI | : 2-Guanidin benzimidazol |
| 8-HQ | : 8-Hidroksikinolin |
| AES | : Atomik emisyon spektrometresi |
| AFS | : Atomik floresans spektrometresi |
| APDC | : Amonyum pirolidin ditiyokarbamat |
| BPHA | : N-benzoil-N-fenilhidroksilamin |
| BPR | : Bromopyrogallol red |
| CCD | : Yük birleşmeli cihazlar |
| CID | : Yük enjeksiyonlu cihazlar |
| CMC | : Kritik misel konsantrasyonu |
| CTD | : Silikon temelli dedektörler |
| DDTP | : O,O-dietildithiofosfat |
| ETAAS | : Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi |
| FAAS | : Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi |
| FI | : Akış enjeksiyon sistemi |
| GF-AAS | : Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi |
| HCPTS | : 4-(p-klorofenil)-1-(piridin-2-yl) tiyosemikarbazit |
| ICP-MS | : İndüktif eşleşmiş plazma - kütle spektrometresi |
| ICP-OES | : İndüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi |
| PAR | : 4-(2-piridilazo)-resorsinol |
| TAN | : 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol |
| USN | : Ultrasonik nebulizer |

# ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Misel oluşumu. ..... 11
Şekil 2.2. Bazı misel yapıları. ..... 11
Şekil 3.1. Genel bir ICP-OES cihazı bileşenleri. ..... 30
Şekil 3.2. Örneklerin ICP-OES girişi. ..... 31
Şekil 3.3. Eş merkezli sisleştirici ..... 33
Şekil 3.4. Çapraz akışlı sisleştirici. ..... 34
Şekil 3.5. Babington sisleştirici ..... 34
Şekil 3.6. Ultrasonik sisleştiriciyi oluşturan yapılar. ..... 35
Şekil 3.7. Ultrasonik sisleştirici. ..... 36
Şekil 3.8. ICP-OES püskürtme odası. ..... 37
Şekil 3.9. ICP-OES hamlacı ..... 38
Şekil 3.10. Plazmanın yapısı. ..... 39
Şekil 3.11. Optik ağda yansıma ve dalgaboyu ayrımı ..... 40
Şekil 3.12. Polikromatör. ..... 42
Şekil 3.13. Optik ağ kullanılan monokromatör ..... 43
Şekil 3.14. Fotoçoğaltıcı tüp ..... 44
Şekil 4.1. Dithizon (1,5-difeniltiyokarbazon) ..... 49
Şekil 4.2. 5-7 diiyodo 8-hidroksikinolin. ..... 50
Şekil 5.1. Metal geri kazanımlarına pH etkisi ..... 55
Şekil 5.2. Metal geri kazanımlarına ligand derişiminin etkisi ..... 56
Şekil 5.3. Metal geri kazanımlarına yüzey madde derişiminin etkisi ..... 57
Şekil 5.4. Metal geri kazanımlarına sıcaklığın etkisi ..... 58
Şekil 5.5. Metal geri kazanımlarına inkübasyon süresinin etkisi. ..... 58
Şekil 5.6. Antimon türlerinin geri kazanımlarına pH etkisi. ..... 62
Şekil 5.7. Sb(III) türlerinin geri kazanımlarına dithizone derişiminin etkisi. ..... 63
Şekil 5.8. Triton X-114 derişiminin Sb(III) geri kazanımına etkisi. ..... 64
Şekil 5.9. Sıcaklığın Sb(III) geri kazanımına etkisi. ..... 65
Şekil 5.10. İnkübasyon süresinin Sb(III) geri kazanımına etkisi ..... 65

# TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. ICP-OES çalışma koşulları ..... 51
Tablo 4.2. Ultrasonik sisleştirici çalışma koşulları ..... 51
Tablo 5.1. Yöntemin yabancı iyonlar varlığında test edilmesi. ..... 59
Tablo 5.2. Yöntemin analitik performans özellikleri ..... 60
Tablo 5.3. Sertifikalı referens madde için ölçüm değerleri ..... 60
Tablo 5.4. Geliştirilen yöntem ile gerçek su örneklerinde metal analizi ..... 61
Tablo 5.5. Yöntemin test edildiği yabancı iyonlar ve oranları ..... 66
Tablo 5.6. Antimon türleri oranının etkisi ..... 67
Tablo 5.7. Yöntemin sertifikalı referans madde ile test edilmesi ..... 68
Tablo 5.8. Su ve meyve suyu örneklerinde antimon değerleri ..... 69
Tablo 6.1. Geliştirilen yöntemin litaratürdeki çalışmalarla karşılaştırılması ..... 74
Tablo 6.2. Sb türlendirme yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırılması ..... 79

# ÖZET


Anahtar Kelimeler: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, ultrasonik nebulizer, ICP-OES, iç standart, antimon, türlendirme, ağır metaller, zenginleştirme.

Bu tez çalışmasında bazı ağır metal iyonlarının ($Cu^{+2}$ $Zn^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Co^{+2}$, $Pb^{+2}$) su örneklerinde ve antimon türlerinin bazı su ve gıda örneklerinde bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilerek ultrasonik sisleştiricili ICP-OES (İndüktif eşleşmeli optik emisyon spektrometresi) cihazında tayini için iki ayrı metod geliştirilmiştir.

Bu süreçte ilk olarak Triton X-114 yüzey aktifi ortamında 5,7-diiyodo-8-hidroksikinolin ile kompleksleştirilen $Cu^{+2}$ $Zn^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Co^{+2}$, $Pb^{+2}$ metal iyonları bulutlanma noktası ekstraksiyonu işlemiyle sulu fazdan misel içine hapsedilmiş, santrifüjle faz ayrımından sonra surfaktantça zengin faz alınarak 2 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ ile çözülmüş ve USN-ICP-OES cihazında ölçümü yapılmıştır. Oluşacak gürültü ve hataları azaltmak için iç standart olarak In kullanılmıştır. İşlemin optimum şartları için pH, yüzey aktif madde derişimi, ligand derişimi, ısıtma süresi, sıcaklık ve yabancı iyon etkileri araştırılmıştır. Optimum şartlar altında (pH=7, 0,1 $mmol.L^{-1}$, 5,7-diiyodo-8-hidroksikinolin, %0,06 (a/h) Triton X-114) metallerin ($Cu^{+2}$, $Zn^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Co^{+2}$, $Pb^{+2}$) gözlenebilme sınırı (LOD) değerleri sırasıyla 0,076; 0,30; 0,081; 0,022; 0,033 ve 0,049 $\mu g.L^{-1}$ olarak gerçekleşmiş, bağıl standart sapma (% BSS) ise % 2,0 ile % 6,28 (n=10) arasında olmuştur. Geliştirilen yöntem sertikalı referans madde ile test edilmiş ve gerçek su örneklerinde başarıyla uygulanmıştır.

İkinci çalışmada ise ultrasonik sisleştirici ile kombine edilmiş indüktif eşleşmeli optik emisyon spektrometresi (USN-ICP-OES) kullanarak inorganik antimon türlerinin tayinine imkan veren bir yöntem geliştirilmiştir. Triton X-114 yüzey aktifi kullanılarak dithizon ile kompleksleştirilen Sb(III) komplekleri bulutlanma noktası eksraksiyonu işlemiyle sulu fazdan misel içine hapsedilmiş, santrifüjle faz ayrımından sonra surfaktantça zengin faz alınarak 2 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ ile çözülmüş ve USN-ICP-OES cihazında ölçümü yapılmıştır. Oluşacak gürültü ve hataları azaltmak için iç standart olarak In kullanılmıştır. İşlemin optimum şartları için pH, yüzey aktif madde derişimi, ligant derişimi, ısıtma süresi, sıcaklık, yabancı iyon ve türlerin birbirine oranlarının etkileri araştırılmıştır. Toplam antimon tayini için L-Sistein ile Sb(V) türleri Sb(III) türlerine indirgenmiştir. Optimum şartlar altında (pH=4, 0,04 $mmol.L^{-1}$ dithizon, %0,06 (a/h) Triton X-114) Sb(III)'ün gözlenebilme sınırı (LOD) değeri 0,038 $\mu g.L^{-1}$ olarak hesaplanmış, % BSS ise 2,59% (n=12) olmuştur. Geliştirilen yöntem sertifikalı referans madde ile gerçek su ve meyve suyu örneklerinde başarıyla uygulanmıştır.

# PRECONCENTRATION AND SPECIATION OF SOME METALS WITH CLOUD POINT EXTRACTION

## SUMMARY


Keywords: Cloud point extraction, ultrasonic nebulizer, ICP-OES, internal standard, antimony, speciation, heavy metals, enrichment.

In this thesis study, two diffirent methods is developed in order to enrich some heavy metal ions ($Cu^{+2}$ $Zn^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Co^{+2}$, $Pb^{+2}$) at water samples and speciation of antimony water and juice samples via cloud point extraction and detection in Ultrasonic Nebulizer ICP-OES Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry.

During this process firstly, the metal ions which are complexed with 5,7-diiodo-8-hydroxyquinoline in Triton X-114 surfactant environment have been imprisoned in the micelles, after phase separation via centrifuge, rich in surfactant phase has been diluted with 2 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ and measured in USN-ICP-OES device. In order to reduce noise and errors In has been used as internal standard. pH, surfactant concentration, ligand concentration, equilibration time, temperature and foreign ion effects have been researched for optimum conditions operation. LOD rates of the metals ($Cu^{+2}$, $Zn^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Cd^{+2}$, $Co^{+2}$, $Pb^{+2}$) at optimum conditions (pH=7, 0.1 $mmol.L^{-1}$ 5,7-di-iodo-8-hydroxyquinoline, 0.06 % (w/v) Triton X-114) have occurred as 0.076, 0.30, 0.081, 0.022, 0.033 ve 0.049 $\mu g.L^{-1}$. RSD % has formed between 2.08 % and 6.28 % (n=10). Developed method has been successfully applied on certified reference material and real water samples.

Secondly, Sb(III) complexes which were complexed with Dithizone by using Triton X-114 surfactant, confined into micelle from aqueous phase via cloud point extraction procedure, after phase separation with centrifuge, surfactant rich phase has been solved with 2 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ and measured on USN-ICP-OES. In order to decrease noise and failures, In was used as internal standard. The effects of the rates of foreign ion and the species to each other, pH, surfactant concentration, ligand concentration, heating time and temperature has been researched for the optimum conditions of the procedure. L-Cystein and Sb(V) species have been reduced to Sb(III) species. LOD value of (pH=4, 0.04 $mmol.L^{-1}$ dithizone, 0.06 % (w/v) Triton X-114) Sb(III) was performed as 0.038 $\mu g.L^{-1}$ and RSD % has been performed as 2.59 % (n=12). The developed method was applied on certified reference material with water and fruit juices samples.

# BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde meydana gelen teknolojik gelişmeler ve sanayileşme bir dizi çevre kirliliği sorununu da beraberinde getirmiştir. Çevre kirliliği toprak su hava gürültü ve ışık kirliliği olarak çeşitlenmektedir. Organizmalar hava su ve toprağı kullanarak yaşamlarını sürdürürler. İnsan faaliyetleri çevreyi kirleten en önemli etkendir. Çeşitli organik kirliliklerin yanı sıra ağır metallerde ekolojik ortamda kirlilik oluşturmaktadır. Endüstriyel işlemler ve ürünlerde ağır metallerin kullanımı artmış buna bağlı olarak çevreye yayılımları hızlanmıştır [1]. Eser düzeyde bulunan bu metallerin canlı organizmalar için toksik olduğu kadar bazı eser elementlerin organizma için son derece önemli işlevleri vardır. Örneğin demir, bakır, mangan, çinko, selenyum canlılar için gerekli iken arsenik, civa, kadmiyum ve kurşunun çok az miktarları bile canlıların yaşamını tehdit etmektedir [2].

Eser element analizi analitik kimyanın önemli alanlarından biridir. Nicel analizlerde, örnekte miktarı fazla olan bileşenle birlikte ortamda bulunan az miktardaki bileşenlerin tayini de önemlidir. Eser element analizi kavramı, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan örnek içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin analizi şeklinde tanımlanmaktadır. Genel olarak kütlece $\%10^{-2}$-$10^{-6}$ aralığındaki derişimler eser, $\%\ 10^{-6}$'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak kabul edilmektedir [3].

Kimyada eser element analizleri için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS), Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Kapiler Elektroforez (CE), Atomik Floresans Spektrometresi (AFS), Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-VIS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) yaygın olarak kullanılmaktadır. İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) inorganik elementlerin çeşitli örneklerde belirlenmesinde

oldukça etkili bir teknik olup aynı anda çoklu element analiz kabiliyetinin yanı sıra yüksek analitik verimlilikle ölçüme olanak sağlamaktadır. Ancak bu analizlerde, çeşitli örneklerdeki eser elementlerin oldukça düşük derişimlerde bulunması ve örnek matriksinde var olan muhtemel bozucu etkiler nedeniyle bazı sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu sorunların giderilmesi için en çok kullanılan yöntemler ayırma ve zenginleştirme yöntemleridir. Ayırma ve zenginleştirme yöntemleriyle eser elementlerin hem bulundukları matriksten kurtarılmış, hem de derişimleri tayin sınırının üzerine çıkarılmış olmaktadır [4].

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresinde numune cihaza sıvı olarak verilmekte ve bir nebulizer yardımıyla aeresol haline getirilerek plazmaya ulaşmaktadır. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresinde sisleştirici olarak ultrasonik nebulizer kullanıldığında örneğin cihaza daha yüksek buhar verimlilikleri ile ulaşmasını sağlanarak analitiksel kapasite arttırılmaktadır. Ayrıca aeresol oluşum hızı normal nebulizerlerden on kat daha hızlı olup tayin sınırı 5 ila 50 kat arasında iyileştirilebilmektedir [5].

Analitik ölçümlerde pek çok girişim ve gürültü kaynağı olabilir. Bunların engellenmesi amacıyla iç standart tekniği geliştirilmiştir. İç standart tekniği ICP-OES cihazlarında spektral olmayan girişimleri dengelemek, gürültüyü azaltmak ve hataları gidermek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde analitin direkt olarak emisyonunu ölçmek yerine referans elementin sinyaline oranlanarak ölçülmesi ve hesaplanması temeline dayanır [6].

Eser elementler örneklerde çok düşük derişimde olup karmaşık matriks içeriklerinden dolayı analizleri oldukça zordur. Bu yüzden bir ayırma ve önderiştirme işlemi uygulanır. Yaygın olarak kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyon, mikro-ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, çalkalama tekniği ve kolon tekniğinin yanında bulutlanma noktası ekstraksiyonu da eser elementlerin ayırma ve zenginleştirilmesinde önemli bir yere sahiptir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerde oluşturduğu

misellerinin bir araya gelerek oluşturduğu fazın ayrımına dayanır. Yüzey aktif maddeler belirli derişimlerde bulutlanma noktası sıcaklığına ulaşıldığında faz ayrımı olur, bunun yanında eklenen başka bir madde ya da basınç değişimi ile de faz ayrımı oluşturulabilir. Oluşan fazlardan biri kritik misel konsantrasyonunun altında kalan veya eşit olan konsantrasyondaki fazdır, diğeri ise analit iyonların önderiştirilmiş olduğu faz olan yüzey aktifçe zengin fazdır. Metal iyonlarının hidrofobik ligantlarla oluşturduğu kompleksler yüzey aktifin oluşturduğu misel içinde kalarak yüzey aktifçe zengin faz ortamına alınır ve diğer fazdan ayrılırlar. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu kolay uygulanabilir, düşük maliyetli ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntem farklı oksidasyon basamağında bulunan eser elementlerin tür seçici ligandların varlığında türlerin ayrılması ve her bir türün ayrı ayrı analizine de imkan sağlamaktadır [7].

Bu çalışmada ilk olarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ iyonlarının önderiştirilmesi ile iç standart tekniği kullanılarak ultrasonik sisleştirici monte edilmiş indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresinde tayini amaçlanmıştır. Kompleksleştici olarak 5-7 diioyodo-8-hidroksikinolin ligandı, yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmış ve ligand derişimi, yüzey aktif derişimi, pH, yabancı iyon etkisi, inkübasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. İkinci olarak antimon (Sb) türlerinin tür seçici ligand varlığında ayrı ayrı tayinine imkan veren bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi geliştirilerek iç standart tekniği yardımıyla ultrasonik sisleştirici monte edilmiş indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresinde tayini amaçlanmıştır. Yönteme etki eden pH, ligand derişimi, yüzey aktif derişimi, yabancı iyon etkisi, inkübasyon sıcaklığı ve süresi, antimon türlerinin oranları incelenmiştir.

# BÖLÜM 2. ESER METAL ANALİZİ

Günümüzde $\mu g.L^{-1}$ veya altındaki daha düşük derişimlerde bulunan elementler eser element olarak tanımlanmaktadır. Kütlece % $10^{-2}$-$10^{-6}$ derişim aralığı eser, % $10^{-6}$'nın altında kalan derişimler ise ultra eser olarak belirtilmektedir [8]. Analitik kimyanın en önemli araştırma alanlarından biri olan eser element analizi, zaman içinde eser elementlerin yüksek saflıktaki malzemeler, jeokimya, hava, su ve toprak kirliliği, elektronik sanayi, eczacılık, insan vücudu ve metabolizmasına etkileri gibi değişik alanlardaki fonksiyonlarının anlaşılmasıyla daha da önem kazanmıştır. Fakat bir elementi eser element olarak sınıflandırmak zordur. Çinko (Zn), mangan (Mn), krom (Cr), bakır (Cu), kobalt (Co), molibden (Mo), vanadyum (V), civa (Hg), arsenik (As), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), antimon (Sb) ve benzeri elementler ekosistemde yer alan başlıca eser elementlerdir. Bu elementler aynı zamanda ağır metal olarak da bilinmektedir. Bakır, çinko, mangan, demir gibi metaller belirli bir sınıra kadar canlılar için hem faydalı hem de gereklidir. Fakat bu elementlerin ve civa, arsenik, kadmiyum, kurşun gibi bazı elementlerin yüksek derişimlerde olması canlı yaşamını tehdit etmektedir [9].

Düşük derişimlerdeki ($\mu g.L^{-1}$) metallerin tayini, analitik kimyada en çok üzerinde durulan ve çalışılan konudur. Son zamanlarda eser düzeydeki metaller çeşitli su, toprak, atmosferik materyaller gibi çevresel örneklerde, biyolojik örneklerde ve gıda örneklerinde tayin edilmiştir. Gelişmiş teknolojiye sahip FAAS, ETAAS, ICP-OES ve ICP-MS gibi birçok analitik tekniğin yüksek seçicilik ve duyarlılığına rağmen, çeşitli örneklerde tayin sınırının altında kalan derişimleri ve yüksek matriks girişimlerinden dolayı tayin edilmeden önce eser elementlerin matrikslerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir [10].

## 2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizlerinde, analit elementin girişim yapması muhtemel olan matriksten ayrılması gerekir. Ayrıca analitik tekniğin hassasiyetinin yeterli olmamasından dolayı, numunedeki analit konsantrasyonunu yeterli düzeye ulaştırmak için uygun zenginleştirme yöntemleri uygulanır.

Zenginleştirme işlemi, analizi gerçekleştirilecek eser elementin örnekte bulunan miktarının daha yüksek derişimlere ulaştırılmasıdır. Ayırma işlemi ise iki faz arasındaki dağılma katsayılarının farklılığından faydalanılarak karışımda bulunan bileşenlerin birbirinden ayrılmasıdır. Eser bileşenler çözünmüş örnekten uzaklaştırılırken ana bileşenler çözeltide kalır.

Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri analiz süresini uzatır ve daha karmaşık hale getirir. Analiz sırasında kirliliğe ve analit kaybına neden olabilir. Özel çalışma işlemleri, yüksek saflıkta kimyasal maddelere, özel donanımlı laboratuvarlar ve özel deney düzenekleri gereklidir. Ayrıca sonuçların iyi bir duyarlılık ve doğrulukta tayini için, meydana gelebilecek kayıp ve kirliliklerin de en az düzeyde olması gerekir.

Günümüzde eser element zenginleştirmesi için pek çok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanları sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, elektroanalitik yöntemler, katı faz ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonudur.

### 2.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi, analitin birbiriyle karışmayan iki çözücünün bulunduğu ortamda çözücüler içinde dağılması esasına dayanır. Yöntem eser element analizleri için kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basit ve hızlı uygulanabilirliği ve geniş kullanım alanından dolayı önemli bir yere sahiptir. Yöntemde kullanılan fazlardan biri genellikle su iken diğer faz ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Bir maddenin bir fazdan diğer faza geçişi bir denge

olayıdır. Fazlar arası geçişlerdeki madde miktarının büyüklügü olarak tanımlanan ekstraksiyonun verimi, dağılma katsayısına bağlıdır. Dağılma katsayısı, denge sağlandığında, analitin geçiş yaptığı fazdaki toplam derişiminin, diğer fazdaki toplam derişime oranıdır [11].

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekli mevcuttur. İlki ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken, eser elementlerin sulu fazda bırakılmasıdır. Daha çok tercih edilen diğer uygulama ise sulu fazdaki eser elementlerin şelatları veya çeşitli iyonik kompleksleri oluşturularak organik faza alınmasıdır [12].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan kimyasal maddelerin fazla olmasından dolayı kap değiştirmeler sırasında önlenemeyen kirlilikler veya kayıplar meydana gelebilir. Ayrıca kullanılan organik çözücülerin yüksek miktarda olması yöntemi pahalı yapmasının yanı sıra yüksek zehirlilik oranları nedeniyle bu teknik çevre koruma düzenlemeleri açısından performansına bakılmaksızın daha maliyetli olarak kabul edilmektedir [13].

### 2.1.2. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme, normal koşullarda katı faz oluşturmayan bir maddenin başka bileşiğin çökeleğinin içine taşınması ile gerçekleşir. Eser haldeki bileşenlerin toplayıcı yüzeyinde birikmesi, hapsolma, adsorpsiyon, karışık kristalleşme ve kimyasal bileşik oluşturma gibi durumlardan herhangi birisi ya da bir kaçı aynı anda gerçekleşebilir. Bu işlemde bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, birlikte çöken elementin durumu, eklenen çöktürücü reaktifin hızı ve sırası, çökeleği oluşturma işlemi, asitlik durumu, zaman ve sıcaklık gibi özellikler etkilidir [14].

Geleneksel çöktürme yöntemleriyle bir örnekte 1 $mg.L^{-1}$'nin altındaki derişimlerde bulunan eser elementlerin kantitatif olarak çöktürülmesi çok zor veya mümkün değildir. Eser elementler ile çöktürücü reaktiflerin oluşturacağı bileşiklerin çözünürlük çarpım değerleri çok düşük olsa bile, çözelti örneklerinde kolloidal çökeleklerin meydana gelmesi veya çok küçük miktardaki çökelek oluşumu, klasik

çöktürme yöntemlerinin kullanılmasını kısıtlayan etkenlerdir. Bu sebeplerden dolayı eser elementlerin zenginleştirilmesi için birlikte çöktürme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır [14,15].

Eser elementlerin çöktürülmesi işlemleri yüksek derişim değerlerine sahip inorganik ve organik toplayıcı reaktifler ile gerçekleştirilir. İnorganik çöktürücü reaktifler ile yapılan eser elementlerin çöktürülmesi işleminde, $Al(OH)_3$, $La(OH)_3$, $Zr(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ gibi geniş yüzey alanı olan bileşiklerle yapılır. Organik çöktürücüler ise eser element çözeltilerinde $1/10^{15}$ gibi çok düşük oranda bulunduklarında bile yüksek seçicilik ve verimliliğe sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca organik çözücülerle basit bir şekilde geri alınabilirler [16].

Birlikte çöktürme yöntemi kolaylığı, yüksek önderiştirme faktörleri, organik çözücülerin düşük tüketimleri ve kısa analiz süreleri yüzünden geniş kullanım alanlarına sahiptir. Birlikte çöktürme yönteminin oldukça yavaş ve zahmetli olması, her basamağın kirlilik oluşturma olasılığı, oluşan çökeleğin parçalanmaması gibi durumda kimyasal zemin girişimlerine yol açması ise yöntemin dezavantajları olarak ortaya çıkar [16].

### 2.1.3. Elektroanalitik yöntemler

Elektroanalitik kimyada temel olarak potansiyel kontrollü elektrolize dayanan birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle çok düşük derişimlerdeki çözeltilerden iyonların nicel olarak ayrılması mümkün olmaktadır. Zenginleştirilmesi istenen elementin bulunduğu çözeltiye bir elektrot daldırılır ve belirli bir süre uygun sabit bir potansiyel uygulanarak element elektrot yüzeyine biriktirilir. Biriktirilen element çeşitli yöntemlerle tayin edilir.

Çoğunlukla çalışma elektrodu olarak platin (Pt), platin alaşımlı ve karbon çubuklar kullanılır. Elektrolitin türü, örneğin bileşimi, elektrotun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler tayin edilecek elementin elektrolizle biriktirilmesine etki eden faktörlerdir.

Yaygın olarak kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de eser elementlerin zenginleştirilmesinde çokça kullanılmaktadır. Bunlardan başka, esası elektrik akımı ile element iyonlarının taşınımına dayanan sementasyon, civa kullanarak biriktirme, elektrolitik çözünme, elektrodiyaliz, elektroosmoz, elektroforez ve elektrodifüzyon yöntemleri ile eser elementler zenginleştirilmektedir [17].

### 2.1.4. Katı faz ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu bir sıvı (numune ve matriks) ve bir katı (sorbent) fazdan meydana gelmektedir. Bu teknik, katı bir adsorban madde ile çözelti içindeki analitin saflaştırılmasını ve konsantre edilmesini mümkün kılmaktadır. Bu yöntemin temel prensibi sıvı halde bulunan analiti tutan adsorban madde içeren bir kolon, bir kartuş veya disk içinden geçirilmesidir. Tüm örnek çözelti sorbent içinden geçtikten sonra, tutulmuş olan analit uygun bir çözücü ile elüe edilir ve tayini yapılır. Yöntem, adsorbent maddenin çözelti içine ilavesi ile (Batch tekniği) veya adsorbent maddenin bir kolon içine doldurulması (kolon tekniği) ile gerçekleştirilir [18].

Katı faz ekstraksiyonlarında aktif karbon, amberlit reçineleri, fullorenes, naftalin gibi sorbentler çeşitli matriks ortamlarından eser miktardaki ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha basit ve hızlı ekstraksiyon sistemi sağlamasının yanı sıra akış enjeksiyon (FI) analiz tekniği ile kolayca birleştirilerek eser metal iyonları belirlenebilir. Ayrıca yüksek zenginleştirme faktörü ile büyük hacimlerde çalışılmasına imkan sağlar [19].

Günümüzde etkili ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak pek çok laboratuvarda kullanılmaktadır. Yöntem sadece sıvı örneklerle sınırlı kalmayıp, gaz örneklere de uygulanabilmektedir [20].

### 2.1.5. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yüzey aktif maddelerin analitik kimyada önemli ve pratik kullanım alanına sahip olmasını sağlamıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun faz ayrılmasına dayalı zenginleştirme basamakları geleneksel zenginleştirme yöntemlerine bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. İlk olarak Watanabe ve arkadaşları [21] tarafından geliştirilen bu yöntem daha sonra çok geniş uygulama alanına yayılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu hızlı, düşük maliyetli ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip bir yöntemdir. Ayrıca toksik maddelerin üretim ve kullanımını azaltmasına yardımcı olduğundan çevre duyarlılığı daha fazladır [22,23].

Misel oluşumu için kullanılan yüzey aktif maddeler sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücülere göre çok daha az miktarda kullanılır, kolay tutuşmazlar, ucuzdurlar, uçucu ve toksik değildirler.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, ortamdan ayrılması istenen türün sulu çözelti ortamında hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak miseller oluşturması ve bulutlanma noktası sıcaklığı adı verilen sıcaklık değerinde bulanıklaşması sonucunda iki ayrı faza dönüştürülmesi temeline dayanır [22-24].

#### 2.1.5.1. Yüzey aktif maddeler

Sıvı ortamına ilave edildiğinde sıvının ıslatıcılığını ve viskozitesini arttıran, yüzey gerilimini azaltan kimyasal maddeye yüzey aktif madde denilmektedir. Yüzey aktif maddelerin en önemli özelliği yapılarında uzun hidrokarbon zincirleri ve polar gruplar bulundurmalarıdır. Bu maddeler su içerisinde kendi kendine organize olabilirler. Molekülün hidrofobik kısmında uzun hidrokarbon zinciri bulunur ve yüzey aktif özelliği sağlar, suda çözünmeyi sağlayan hidrofilik baş kısmını ise polar grup oluşturur [25-28].

Yüzey aktif maddeler molekülün genellikle hidrofilik kısımlarında taşıdıkları yüke göre anyonik, katyonik, iyonik olmayan ve amfoterik olarak sınıflandırılırlar [25,26,28].

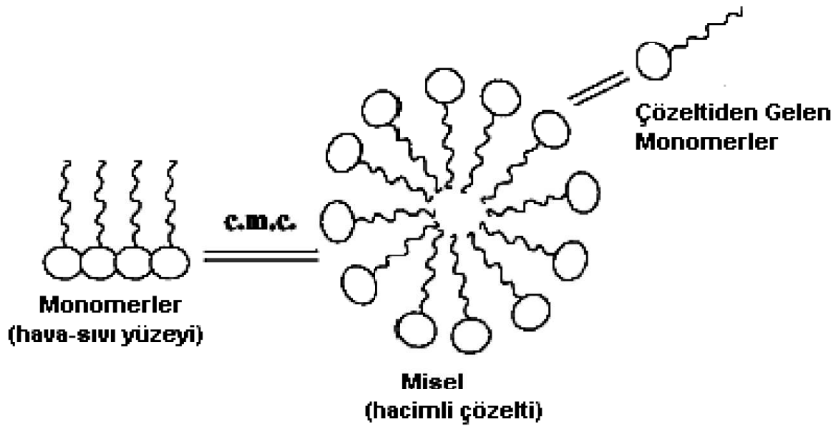
Anyonik yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımları karboksilat, sülfonat, sülfat ve fosfat gibi gruplarla negatif yük taşır. Köpük oluşturma ve temizleme yetenekleri yüksek olduğu için temizlik maddeleri ve deterjanlarda çokça kullanılır. Katyonik yüzey aktifler suda çözündüklerinde hidrofilik grupları pozitif yüklüdür. Aminler ve kuaterner amonyum tuzları anyonik yüzey aktiflere örnek olarak verilebilir. Yumuşatıcı ve dezenfektan özelliklerinden dolayı çamaşır yumuşatıcısı ile ev ve banyo temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır. İyonik olmayan yüzey aktiflerin yüklü grupları bulunmaz ve iyonlaşmazlar ancak hidrojen bağları sayesinde suda çözünebilirler. Sert sulara karşı dayanıklı olup yağı sökebildikleri için çeşitli deterjanlarda kullanılırlar. Etoksilatlar, esterler ve amidler örnek olarak verilebilir. Amfoterik yüzey aktifler anyonik ve katyonik hidrofilik grubu aynı molekül içerisinde birlikte bulundururlar. Ortamın pH'ına bağlı olarak pozitif, negatif veya yüksüz halde bulunabilirler. Sahip oldukları mükemmel dermatolojik özellikler sebebiyle kozmetik ürünlerinde sıkça kullanılırlar. İyi köpürdüklerinden deterjanlar ve şampuanlarda kullanılır [24-28].

Ayrıca yüzey aktif maddeler, sık sık teknolojik uygulamaları ile ilişkili olarak adlandırılır. Bu yüzden deterjan, ıslatıcı madde, emülsüfiye edici ve dağıtıcı (dispersant) gibi isimler alırlar [22].

### 2.1.5.2. Miseller

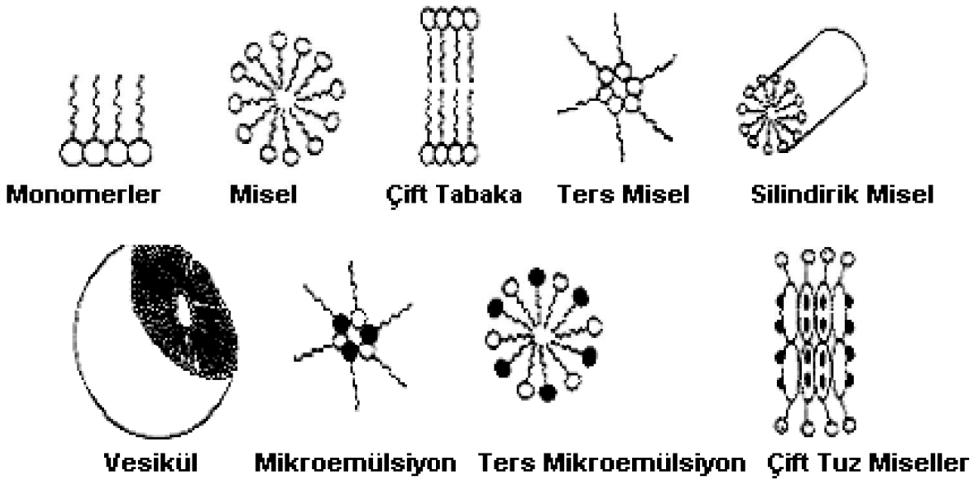
Misel çözeltideki yüzey aktif moleküllerinin kümelenmesidir. Misel oluşumu moleküllerin hidrofobik veya hidrofilik gruplarının bir araya gelerek farklı şekilde düzenlenmeleri ile meydana gelir. Miseller kritik misel konsantrasyonundan (CMC) sonra oluşmaya başlar. Kritik misel konsantrasyonu (CMC), yüzey aktif madde moleküllerinin misel oluşturmadan suda bulunabileceği en düşük konsantrasyondur. Sulu çözelti içerisinde, hidrofilik gruplar sulu faz ile temas halinde bulunurken

hidrofobik hidrokarbon zincirleri miselin içine doğru yönelirler. Çözücü ortamının apolar olması ise hidrofobik hidrokarbon zincirler miselin dışına, hidrofilik polar gruplar misel çekirdeğini oluşturmak üzere iç kısmına yönelerek ters misel yapıları oluştururlar [22,27,28]. Misel oluşumu Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.




Şekil 2.1. Misel oluşumu [29]

Oluşan miseller küresel olduğu gibi silindirik, çift tabakalı, elipsoidik gibi şekilde olabilir. Boyutları ve şekilleri; yüzey aktif moleküllerinin geometrisi ve derişimi ile bulunduğu ortamın sıcaklık, pH, iyonik şiddet gibi koşullarına göre değişebilirler [27,28]. Bazı misel yapıları Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.




Şekil 2.2. Bazı misel yapıları [24]

### 2.1.5.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun mekanizması

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (1) analitin miseller içerisinde çözünmesi; (2) bulutlanma; (3) faz ayrılması olmak üzere üç aşamada meydana gelir.

İlk aşamada yüzey aktifçe zengin madde ile analiti içeren sulu çözeltiye eklenir. Yüzey aktif maddenin çözelti içerisindeki son konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonundan daha büyük olmalıdır. Yüzey aktif madde kümeleri olan miseller farklı analitlerle seçici etkileşim yaparak çözünme gerçekleşebilir. Misel içindeki çözünürlük, kimyasal denge, kinetik ve spektroskopik özellikler gibi parametreleri kolaylıkla değiştirilebilir [30]. Metalik iyon türleri elektrostatik olarak yüzey aktif maddenin polar kısmına bağlanarak veya hidrofobik metal kompleksleri şeklinde miselin hidrofobik kısmına tutunarak çözünebilirler [31].

İkinci aşamada, sıcaklık değiştirilerek bulutlanma oluşturulur. Noniyonik yüzey aktifler suda polioksietilen gruplarındaki eter oksijenlerinin hidratasyonuyla çözünür. Her bir yüzey aktif madde molekülü bir su moleküllerinden oluşan kafesle örülmüştür ve hidrojen köprüleri yoluyla miselin polar gruplarıyla köprü yapılmıştır. Herhangi bir değişken faktörün etkisiyle gerçekleşen fazların ayrılması kümelenme sayısındaki ani artıştan kaynaklanmaktadır. Sıcaklık artırıldığında, eter oksijenlerinin suyun hidrojenleri ile yaptığı bağların kırılmasına sebep olmasından dolayı kafes yıkılır. Yüzey aktiflerin polioksietilen çözünürlüğünün azalması buna bağlı olarak da kritik misel konsantrasyonunun düşmesi ve misel büyüklüğünün artmasıyla Van Der Waals kuvvetleri yüzey aktif madde molekülleri arasında galip gelerek faz ayrımına sebep olur [32]. Sıcaklığın artmasıyla oldukça büyük yapıda çubuk tipinde miseller oluşur ve bundan dolayı da çözelti bulanıklaşma başlar. Miselce-zengin ve miselce-fakir olan fazların yoğunluk farkı oluşturmasından dolayı faz ayrımı meydana gelir. Fazlardan birisi akışkanlığı yüksek olan yüzey aktif maddece fakir olan sulu faz, diğeri ise viskozitesi yüksek olan ve ayrımı yapılan türü içeren yüzey aktif maddece zengin fazdır [32,33].

Bulutlanma tersinir bir olaydır ve çözeltinin sıcaklığının düşürülmesiyle tekrar berraklaşır. Bulutlanma olayı daha çok iyonik olmayan yüzey aktiflere özgü bir durumdur. İyonik olmayan yüzey aktiflerin yapısındaki etilenoksit içeriğinin artmasıyla bulutlanma noktası yükselirken hidrofobik zincir uzunluğunun artışıyla azalır. İyonik yüzey aktiflerin oluşturduğu miseller yüklü olduklarından Van der Waals kuvvetlerinin yanında miseller arasında elektrostatik itmeler de bulunmaktadır ve bulutlanma olayı nadir görülmektedir [33-36].

İki ayrı faz santrifüj işlemi yardımıyla net biçimde ayrıldıktan sonra dekantasyon işlemiyle ekstraksiyon tamamlanmış olur. Daha kısa sürede faz ayrımı elde etmek için bulutlanmadan sonra santrifüj işlemi uygulanır ve ardından yüzey aktifçe yoğun fazın viskositesini arttırmak için buz banyosunda soğutulur. [25,37]. Dekantasyon veya pipet yardımıyla sulu fazın ayrılmasının ardından, hidrofobik kompleksler yüzey aktif maddece zengin faza geçen analit küçük bir hacimde deriştirilmiş olur.

Yöntemin ekstraksiyon verimi iyonik kuvvet ilişkilidir. Yabancı iyon etkisinin artması ekstraksiyon verimini önemli ölçüde etkilemez fakat tuz ilavesi ile arttırılan iyonik şiddet, faz ayrımı işlemini kolaylaştırır [37].

#### 2.1.5.4. Bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etki eden faktörler

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde pH, yüzey aktif madde ve konsantrasyonu, katkı maddelerinin etkisi, kompleksleştirici madde ve konsantrasyonu, iyonik kuvvet, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, santrifüj koşulları, yüzey aktifçe zengin fazın seyreltilmesi için kullanılan çözücü, girişimlerin etkisi, seçilen enstrümantal metodun duyarlılığı gibi değişkenlerin ekstraksiyon verimine etkisi incelenir.

Ortam pH'sı, analitin misel içinde çözünmesine etkileyen önemli bir faktördür. Kolay iyonlaşan organik türlerde en yüksek verimi elde edebilmek için, analitin yüksüz olduğu pH değeri tercih edilir [38]. İnorganik türlerde ise, iyonların hidrofobik ligandlar ile kompleksleşme reaksiyonları için uygun pH değerleri gereklidir.

İyonların ligandsız gerçekleştirilecek ekstraksiyonlarında analitin misel faza geçişi pH ile kontrol edilebilir. Çünkü ortamın pH'sı doğrudan analit ve yüzey aktifin yükünü belirlemektedir ve türüne göre yüzey aktif maddenin hidrofilik ucun aktivitesini de etkilemektedir [37-40].

İyonik türlerin ekstraksiyonunda analit ile kompleks oluşturacak en uygun ligandın seçilmesi gerekir. Ligandın etkisi; ortam pH değerine, ortam sıcaklığına, ayrımı yapılacak olan analitin türüne ve aralarındaki konsantrasyon oranına bağlı olarak değişmektedir. Ligand yapıları hidrofobik olmalı, hızlı ve kararlı kompleksler oluşturmalıdırlar [25,38,40].

Yüzey aktif maddenin türü ve derişimi bulutlanma noktası ekstraksiyonunun verimini etkileyen önemli bir faktördür. Bu amaçla kullanılan yüzey aktifler çoğunlukla noniyoniktir. Çünkü iyonik yüzey aktiflerin bulutlanma noktası sıcaklıkları genellikle daha yüksek olduğundan oluşan komplekslerin bozunmasına ve deneysel şartların zorlaşmasına neden olmaktadır. Yüksek saflık dereceleri, kararlılıkları, uçucu olmamaları, zehirli olmamaları ve çevreye duyarlı olmaları sebebiyle Triton ve PONPE türü noniyonik yüzey aktif maddelerin kullanımı oldukça yaygındır [32]. Yüzey aktif madde derişimin fazla olması durumunda yüzey aktifçe zengin fazın hacmini artarak önderiştirme faktörünü düşürürken, az olması durumunda ise yöntemin önderiştirme faktörü artar ancak tekrarlanabilirliği azalır [37,38,40].

Sıcaklık ve inkübasyon zamanı (reaksiyonun tamamlanması için uygun sıcaklıkta bekleme süresi) ekstraksiyon verimini etkileyen önemli parametrelerdir. Ekstraksiyon bulutlanma noktasının üzerindeki yüksek sıcaklıklarda yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi azaltarak önderiştirme faktörünün artırır [42-45]. Ancak çok yüksek sıcaklık değerleri analit ile ligand arasındaki koordinasyon bağlarının kopmasına ve kompleksin bozulmasına veya kimyasalların yapılarının değişmesine neden olarak verimi düşürebilir [40]. Bekleme zamanındaki artış ise ortamda bulunan türlerin etkileşimi için olumlu katkı sağlayarak verimi arttırabilir.

Etkin bir faz ayrımını sağlandığı en kısa denge süresi ve mümkün olan en düşük denge sıcaklığında çalışmak gerekmektedir [44].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda ortama tuz ilavesi misel boyutu ve agregasyon katsayısı artırır ve faz ayrımını kolaylaştırır. Ayrıca, yüzey aktif maddenin polioksoetilen zincirindeki dehidrasyondan dolayı bulutlanma noktası sıcaklığını düşürmektedir [46,47].

### 2.1.5.5. Yöntemin avantajları ve dezavantajları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi basit, hızlı, düşük maliyetli ve yüksek seçicilik göstermesinden dolayı çevresel, biyolojik ve gıda örnekleri gibi birçok örneğe uygulanabilir. Çok sayıda analit içeren örneklere yüksek verimle uygulanabilmesi ve önderiştirme katsayısının değiştirilmesine imkan vermesi gibi avantajları vardır.

Yöntemin avantajlarının yanı sıra dezavantajları veya sınırlamaları da bulunmaktadır. Yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesinin fazla olduğundan organik veya sulu çözücü ile seyreltilmesi gerekebilir ve önderiştirme faktörünü etkileyebilir. Ayrıca çok parametreye bağlı olarak gerçekleşen hassas bir yöntemdir [25,48].

### 2.1.5.6. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulamaları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi biyolojik gıda ve çevresel örneklerde geniş uygulama alanına sahiptir.

Kandhro ve ark. [49] tarafından yapılan çalışmada, insan kanı ve idrarında Zn ve Fe tayini için ligand olarak 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) ve yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Yüzey aktifçe zengin faz 0,1 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ ile seyreltilerek alevli atomik absorbsiyon spektrometresinde ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Çandır ve ark. [50] sadece Tween 80 yüzey aktif maddesi ile ligand kullanmaksızın $Cr^{+3}$, $Pb^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Ni^{+2}$, $Bi^{+3}$, ve $Cd^{+2}$ iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) tayinine imkan sağlayan yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi su, gıda ve ilaç örneklerinde başarıyla uygulamışlardır.

Depoi ve ark. [51] geliştirdikleri bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, yüzey aktif olarak Triton X-114 ve ligand olarak amonyum O,O-dietildithiofosfat (DDTP) kullanarak Arsenik (As), bizmut (Bi), kadmiyum (Cd) ve kurşunun (Pb) istiridye dokuları, çalı dal ve yaprakları, gübre, tütün yaprakları ve idrar gibi örneklerdeki tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Ölçümler ise grafit fırınlı atomik absorbsiyon spektrometresinde (GFAAS) alınmıştır.

Bir başka çalışmada Mortada ve ark. [52] eser düzeydeki platin (Pt) tayini için için geliştirdikleri yöntemde kompleksleştirici olarak ditizon türevi olan 4-(p-klorofenil)-1-(piridin-2- yl) tiyosemikarbazit (HCPTS) ligandı ve yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanmışlardır. Yöntem çeşitli su, siyah ve yeşil çay, balık konservesi ve bal gibi örnekler üzerine uygulanmıştır. Ölçümler ise grafit fırınlı atomik absorbsiyon spektrometresinde (GFAAS) gerçekleştirilmiştir.

Zhao ve ark. [53] geliştikleri yöntemde 8-hidroksikinolin (8-HQ) ligandı ile kompleksler yapan kadmiyum (Cd), bakır (Cu), nikel (Ni), kurşun (Pb), kobalt (Co) ve çinko (Zn) metallerinin tayini amaçlanmıştır. Yüzey aktif olarak Triton X-114 kullanılmış ve ölçümleri indüktif eşleşmeli plazma optik emisyon spekrometresinde (ICP-OES) gerçekleştirilmişdir. Yöntem çeşitli su örnekleri üzerinde uygulanmıştır.

Tavakoli ve ark. [54] altın (Au) ve palladyumu (Pd) 1,8-diamino-4,5-dihidroksi antrakinon ile kompleksleştirerek ve Triton X-114 yüzey aktif maddesini kullanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirip indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntem altın cevheri örnekleri ve sertifikalı referans maddeleri üzerine uygulanmıştır.

Bakırcıoğlu [55] yaptığı çalışmada palladyum (Pd) ve kurşunu (Pb) shifft bazı olan dimetilglioksim ile kompleksleştirerek ve Triton X-114 yüzey aktif maddesini kullanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirip akış enjeksiyon sistemli alevli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-FAAS) ile tayin etmiştir. Yöntem cadde tozları, radyoloji atıkları, katalitik konvertör ve kentsel aerosol örnekleri üzerinde uygulanmıştır.

Jiang ve ark. [56] antimon (Sb) türlemesi için geliştirdikleri yöntemde seçici ligand olan amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile $Sb^{+3}$ türlerini ayırmış ve tayin etmiştir. Toplam antimon tayini için L-sistein kullanarak $Sb^{+5}$ türlerini $Sb^{+3}$ türüne indirgemiş ve türlerin ayrı ayrı miktarlarını tespit eden yöntem geliştirmiştir. Yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmış ve ölçümler grafit fırınlı atomik absorbsiyon spektrometresinde (GFAAS) gerçekleştirilmiştir. Yöntem çeşitli gıda ambalajı örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Fathi ve Yaftian [57] tarafından sunulan çalışmada, lipofilik schiff bazı olan N,N'-bis(2-hidroksiasetofenon)-1,2-propandiimin kullanılarak bakır (Cu) miktarının alevli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini için kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu geliştirilmiştir. Yöntem su örneklerine uygulanmıştır.

Ayrıca son zamanlarda vitaminlerin, hormonların, enzimlerin ve proteinlerin ayrılması ve tayini için biyolojik örneklere, organik kirleticilerin ön deriştirilmesi ve tayini için çevresel örneklere uygulanmıştır [37,38,58].

### 2.2. Türlendirme ve Önemi

Kimyasal türlendirme eser elementlerin belirlenmesinde sıkça kullanılan bir terimdir [59]. Doğada elementler pek çok fizikokimyasal formda bulunur ve hepsi birlikte örnekteki toplam element konsantrasyonu verir. Türlendirme, numune içinde bulunan bir elementin toplam miktarını oluşturan farklı fizikokimyasal yapıdaki türlerin tayin edilmesidir [60]. Diğer bir tanımlamaya göre ise analitin atomik ya da moleküler

formlarının belirlenmesi işlemidir. Türlendirme analizleri aynı zamanda bir elementin kimyasının değişik yönleri konusunda nitel ve nicel bilgiler sağlayan ölçümlerdir. Element türlendirmesi ise bir sistemdeki elementin kimyasal türlerine göre dağılımıdır [61,62].

Biyolojik bilimlerde türlendirme, gıda ve vücut dokularında bulunan bir elementin kimyasal formunun tanımlanmasına öncülük eden işlemler olarak tanımlanırken, analitik türlendirme ise bir matriks içinde bulunan elementin toplam derişiminin yanında, farklı kimyasal türlerinin kantitatif olarak belirlenmesi şeklinde tanımlanmaktadır [10,11].

Biyolojik gerekliliği bulunan eser element analizleri önemlidir; ancak elementlerin toplam konsantrasyonları değişik formlarının dağılımları hakkında bilgi sağlamaz [62,63]. Elementin kimyasal formuna göre biyoyararlılık, taşınım, sindirim işlemleri esnasında absorplanma, bağlanma bölgelerindeki reaktivite, toksitite, biyoalınabilirlik gibi özellikler değişkenlik gösterir. Örneğin Cr (III), canlı metabolizması için önemli bir eser element iken, Cr (VI) toksik ve kanserojendir. Benzer şekilde As (III), As (V)' den ve Sb (III), Sb (V)' den daha toksiktir [64,65]. Metal veya metaloidler biyolojik makromoleküllerin bir parçası şeklinde bulunabilir ve bundan dolayı farklı etki ve davranışlarının incelenmesi önemlidir. Bu sebeple biyolojik ve gıda örneklerindeki eser element türlendirmesi metal ve yarı-metallerin biyokimyasını anlamada oldukça faydalıdır [66].

Gıda örnekleri açısından bakıldığında, toplam element konsantrasyonu absorpsiyon ve biyokullanım hakkında çok az bilgi verdiği kabul edilmiştir. Gıda içindeki elementin biyolojik değeri sadece toplam element miktarına değil biyoyararlanırlık veya biyoalınabilirliğine de bağlı olduğu belirtilmiştir [67,68]. Eser element türleri ve organik bileşikler kimyasal olarak etkileşerek protein, enzim veya hormon gibi bir makromolekülün bir parçası olarak bu bağlı forma veya oksidasyon basamağına göre biyokimyasal etkiler gösterir [69]. Bu sebepten dolayı geçmişte potansiyel yarar ve zararlarının belirlenmesinde toplam element tayinleri kullanılırken, günümüzde bunun tek başına yetersiz olduğu ve yaşayan organizmalara etkilerinin tam olarak

anlaşılmasında, türlerin tespit ve kantitatif tayinlerinin gerekli olduğu kabul görmüştür [64].

İlk türlendirme çalışması 1954 yılında deniz suyunda bulunan eser elementlerin biyokimyasal çevrimini incelemek amacıyla yapılmıştır. Günümüzde türlendirme, analitik kimya, biyoloji, fizik, besin, ilaç ve çevre gibi alanlarında araştırma yapanlar tarafından sıkça kullanılmaktadır. Aynı zamanda toprak ve sediment örnekleri üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır [70-73].

Türlendirme çalışmalarında türlerin derişimlerinin toplam derişime göre daha düşük olması ve türlendirmesi amaçlanan bileşenlerin yapılarının değişebilmesi gibi zorluklar ortaya çıkabilmektedir. Toplam element konsantrasyonu sabit kalırken tür konsantrasyonları çevresel etkilere ve olası kompleksleştici maddelere bağlı olarak sürekli değişebildiğinden dolayı türlerin kinetik ve termodinamik kararlılıklarının dikkate alınması gerekmektedir [60].

## 2.3. Ağır Metaller

Ağır metalin tanımı yüksek yoğunluğa sahip ve eser düzeydeki derişimlerde dahi kirlilik oluşturan ve toksik olan metal veya yarı metal grupları olarak tarif edilmektedir. Aynı zamanda fiziksel olarak yoğunluğu 5 g/cm$^3$'ten daha yüksek olan metaller ve yarı metaller için kullanılır. Sulu ortamlarda biyolojik olarak ayrıştırılamamasından dolayı önemli kirleticiler olarak olarak değerlendirilir. Ağır metaller canlı dokularda birikebilmekte ve besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşmaktadır. Hemen hemen bütün metaller organizmaların tolerens seviyesini aşınca toksik etki gösterirler. Yiyecek, su ve hava yoluyla vücuda girerek zamanla birikirler ve toksik etki gösterirler. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde bağlı olarak bulunurlar [74,75].

Ağır metallerin fizyolojik rolü, metalin yükseltgenme basamağına ve kimyasal yapısına bağımlıdır. Canlı organizmasındaki işlevlerine ve toksik etkilerine bağlı olarak üç grupta toplanabilir [75].

İlk grupta her derişimi toksik etki gösteren metaller olan kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), civa (Hg) bulunur [76,77].

İkinci grupta insan bünyesi için biyokimyasal olarak gerekli olmayan ancak eser düzeyde bir sınıra kadar tolere edilebilen arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb) ve talyum (Tl) bulunur. Tolere edilebilen sınırın üzerinde toksik etkileri ortaya çıkar [76-78].

Belirli bir sınır değere kadar biyokimyasal olarak gerekli olan metaller ise üçücü gruba dahil edilir. Bu metaller bakır (Cu), çinko (Zn), selenyum (Se), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), krom (Cr) ve demirdir (Fe). Ancak bu metallerin belli sınır değerin üzerindeki derişimlerde toksik ve kanserojen etkileri vardır [75,77,78].

### 2.3.1. Kurşun (Pb)

Atom numarası 82 ve özkütlesi 11,34 g/cm$^3$ mavi-gümüş rengi karışımı bir metal olan Kurşun (Pb) insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme zarar veren en önemli metal olma özelliğine sahiptir. Çevreye metalik veya bileşikleri olarak yayıldığından ve her durumda canlılar üzerinde toksik özellik gösterdiğinden kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir [72,75].

İnsanlar tarafından binlerce yıldır çeşitli amaçlarla kullanılan kurşun doğada organik ve inorganik halde bulunmaktadır. İnorganik kurşun hava ortamın genellikle partiküller halinde bulunurken, organik kurşun ise uçucu olup gıdalara ve içme suyuna karışırlar. Hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere birlikte biyolojik sistemlere girebilir [75,78,79].

Kurşunlu benzin kullanımı ile içten yanmalı motorlardan önemli miktarda kurşun atmosfere verilmekte atmosferden büyük oranda oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurlarla tekrar yeryüzüne dönerek yayılmaktadır. Ayrıca akü, boya sanayinde, pillerde, elektrik kablolarında, seramik renklendirmesinde, plastiklerde stabilizör olarak, alaşımlar, cam ve insektisit sanayi gibi endüstriyel alanlarda kullanılmakta ve endüstriyel atıklarla beraber çevreye yayılmaktadır [77,80].

Endüstriyel ürünlerin yanı sıra gıdalar ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstri ve şehir merkezlerine yakın bölgelerde yetişen tahıl, baklagil, bahçe meyveleri ve birçok et ürününün bünyesinde normalin üzerinde kurşuna rastlanır. Kozmetik ürünlerde birçok pigment ve diğer ana maddelerinde kurşun bulunur. Ayrıca sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında gösterilir. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altının rafinasyon ve geri kazanım işlemleri esnasında kurşunun oksitleri halinde atmosfere yayılmasına neden olmaktadır [72,79,81].

İnsan vücudunda hiçbir gerekli fonksiyon için kullanılmayan kurşunun normalin üzerinde birikimi pek çok hasara neden olur. Tedavisi mümkün olmayan kemik hastalıkları, hemoglobin sentezinde aksama ve anemi, böbrek hasarı, düşük yapma, sinir sisteminde aksama, beyin hasarı, sperm hasarları ile karaciğerde, bağırsaklarda ve böbreklerde çeşitli hastalıklara neden olur. Vücuda geçen kurşunun büyük bir kısmı kemiklerde zor çözünen kurşun fosfat şekline dönüşmektedir. Böylece tedavisi mümkün olmayan kemik hastalıklarına sebep olmaktadır. Dünya Sağlık Teşkilatı içme sularında kurşunun sınır değerini 0,005 mg/L olarak ve havada sınır değeri 0,2 $mg/m^3$ olarak belirlenmiştir [75,80,82].

### 2.3.2. Kadmiyum (Cd)

Atom numarası 48, yoğunluğu 8,65 $g/cm^3$ ve mavi-beyaz karışımı renginde bir ağır metal olan kadmiyum, günümüzde çeşitli kullanım alanlarıyla ve çevre kirliliğindeki önemi ile gündeme gelmiş oldukça toksik bir elementtir. Kadmiyum, çinko üretimine

eşlik ederek ortaya çıkmasıyla birlikte çeşitli yollarla havaya, yiyecek ve sulara karışarak çevre kirliliğine yol açan en önemli ağır metallerden biri olmuştur [72,75].

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak, elektrolitik kaplama, boya, plastik stabilizatör, alaşım, nikel kadmiyum pilleri ile fungusidlerin ve insektisidlerin üretimi gibi alanlarda sıkça kullanılır. Ayrıca özellikle deniz koşullarında korozyona karşı dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında kullanılır [75].

Kadmiyum ağır metaller içinde sudaki çözünürlüğü en yüksek olan element olmasından dolayı doğada yayılım hızı yüksektir. İnsan vücudunda biyokimyasal olarak gerekli değildir ve tamamen toksiktir. Su içindeki yüksek çözünürlüğünden dolayı $Cd^{2+}$ iyonleri şeklinde bitkiler ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere katılır. Gıdalar yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarındandır. Sanayi bölgelerinde ve bu bölgelere yakın çevrelerde kadmiyum miktarı kırsal bölgelere oranla çok daha fazladır [75,82,83].

İnsan vücudunda da benzer fonksiyonel özellikler gösteren kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunurlar. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonları için gerekli olan çinkonun yerini alarak ve fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engelleyebilmektedir. Kadmiyum zehirlenmesinin çinko eksikliği ile artış göstermesinden dolayı çinko ve kadmiyumun vücut içindeki oranları çok önemlidir. Kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarda ortaya çıkan hasarlar oluştururlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Aşırı dozda kadmiyum alınımı böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar. Ayrıca kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi, kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyusunun yitirilmesi gibi hastalıklar ortaya çıkar. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre kadmiyum 1. sınıf kanserojendir [72,75,83].

### 2.3.3. Nikel (Ni)

Atom numarası 28, yoğunluğu 8,908 g/cm$^3$ olan nikel beyaz renkli, yumuşak ve işlenebilir bir metaldir. Ayrıca ferromanyetiktir ve değişik ortamlarda korozyona dayanıklıdır. Oksitlenmeye karşı gösterdiği direnci sayesinde; bozuk para yapımında, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman Gümüşü gibi birçok alaşımın yapımında kullanılmaktadır [82].

Nikel doğada genel olarak kobalt ile birlikte bulunur. Çeşitli alaşımların ve paslanmaz çeliğin üretiminde oldukça önemlidir. Nikel bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım elde edilir. Nikel alaşımları, düşük oranda toksik etki göstermelerine rağmen metalik toz halindeki nikel ve çeşitli kimyasal bileşikleri kanserojen madde kategorisinde yer almaktadırlar [82].

Nikel içerikli maddelerin endüstriyel üretim, geri dönüşüm ve işletim merkezleri çevrede nikel kirliliğine sebep olmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha toksiktir. Nikelin bileşiklerinin zehirleyici ve kanserojen etkisi DNA ve proteinlere verdiği oksitlenme ile hücrelerin antioksitlenme-savunma mekanizmasını engellemesi seklindedir. Vücutta nikel birikimi akciğer dejenerasyonu, kalp, damar ve böbrek hastalıkları meydana gelebilir [84].

### 2.3.4. Kobalt (Co)

Kobalt atom numarası 27, yoğunluğu 8,90 g/cm$^3$ olan metalik gri renginde bir elementtir. Kobalt kayalarda, toprakta, sularda, bitkilerde ve insanlarda bulunan doğal olarak oluşan bir elementtir. Tabiatta minerali az bulunan bir element olan kobalt iki ya da fazla bileşeni olan toz metallerin yapıştırılması ile ve kesici takım ve aletlerde kullanılır. Ayrıca elektrolizle, diğer metallerin kaplanması için yaygın olarak kullanılır ve kobalt kaplama, çok sert ve parlak olduğu için nikel kaplamaya göre daha iyidir. Genel olarak kobalt yüksek sıcaklığa dayanım, ile oksitlenme ve

korozyon direnci gereken yapılarda, gaz türbini motorlarında, türbin paletlerinde, vida, egzoz çıkış kanalları ve benzeri yerlerde kullanılmaktadır [78,85].

Kobalt çok hücreli canlılar için gerekli olan elementlerden birisidir. Sinirsel fonksiyonlarda, beyin işlevlerinde ve kan oluşumunda görevli olan kobalt ayrıca vitamin B12' nin yapısında da bulunmaktadır. Kobalamin diye adlandırılan koenzimlerin aktif merkezlerini oluştururlar [82,85].

Uzun süreli maruz kalmalarda kobaltın öncelikle solunum yollarını etkilediği bilinse de, deri ile teması da önemlidir çünkü kobaltın deri ile etkileşimi vücuda fazla olarak alınmasına yol açabilir. Bu durumlarda deri duyarlılaşması ve cilt iltihabı gibi problemler oluşturabilir [78,82].

### 2.3.5. Bakır (Cu)

Yerkürede doğal olarak bulunan bakır, atom numarası 29, yoğunluğu 8,96 g/cm$^3$ ve metalik kahverengi renginde olan bir metaldir. Doğada cevher olarak ve genelde diğer elementlerle birlikte dünyanın hemen hemen tüm bölgelerinde doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur [75,79].

Yüksek oranda elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme gibi özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir. Elektrik iletimi için kullanımının yanı sıra boru, vana, madeni para, yemek araç gereci, inşaat malzemesi, mantar ve böcek ilacı gibi ürünlerde bakır kullanımı yaygındır. Bakır alaşımları çok çeşitlidir ve endüstride değişik amaçlarla kullanılmaktadır [79].

Küçük ve basit yapıdaki canlılar için toksik özellik gösterirken büyük canlılar yaşamsal faaliyetlerde gereklidir. Enzimlerin yapılarına katılırlar ve pek çok biyokimyasal işlevlerde kullanılırlar. Organizmada sınır değerlerin üzerindeki miktarları zararlı da olabilmektedir. Sınır değerlerin üzerinde sindirim ve boşaltım sistemi kanamaları, damar içi alyuvar erimesi gibi çeşitli hastalıklara yol açmaktadır. Ayrıca bazı bakır bileşiklerinin de kanserojen etkileri bulunur [75,81].

### 2.3.6. Çinko (Zn)

Çinko atom numarası 30, yoğunluğu 7,14 g/cm$^3$, mavimsi beyaz renkte olan sert bir metaldir ve doğada mineralleri şeklinde bulunur. Korozyona karşı direnç göstermesinden dolayı çelik yapıların kaplamalarında, düşük erime sıcaklığından dolayı basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılır. Ayrıca otomobil malzemeleri, depolama yapan kuru bataryalar, diş tedavileri ürünleri, medikal ve ev gereçleri ve antibiyotikler diğer kullanım alanlarıdır [78].

Çinko tüm canlıların yaşamsal faaliyetleri için önemli bir metaldir. Gelişme, deri bütünlüğü, yumurta olgunlaşması, bağışıklık kazanılması ile karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi çeşitli metabolizma faaliyetleri için gereklidir. Çinko eksikliği, cinsiyet organları ve iskeletin gelişmemesi, kol, bacak, deri gibi organlarda iltihap, ishal, kellik, iştah azalması ve davranışsal bozuklukları ortaya çıkarır [75,82].

Çinko ve bileşikleri diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük toksik etkiye sahiptir. Fizyolojik miktardaki çinkonun civa, kurşun, kadmiyum ve kalay gibi diğer ağır metal iyonlarının toksik etkisini azaltması en önemli özelliklerinden biridir. Aşırı miktarda çinkoya maruz kalındığında büyümenin gecikmesi ve kısırlık gibi sistem bozuklukları, kusma, ishal, karaciğer ve böbrek yetmezliği, anemi gibi zehirlenme sonuçları ortaya çıkabilir [82].

### 2.3.7. Antimon (Sb)

Atom numarası 51, yoğunluğu 6,68 g/cm$^3$ olan gümüş renginde bir element olan antimon -3, 0, +3, +5 olmak üzere dört yükseltgenme basamağına sahiptir. Genellikle +3 ve +5 değerlikte olarak çevresel, biyolojik ve jeokimyasal örneklerde bulunurlar. $Sb^{+3}$ en yaygın ve kararlı yapısıdır. Antimon normal koşullar altında çok kırılgan, kararlı, hava ve sudan etkilenmeyen, elektriği ve ısıyı az ileten bir yapıdadır. Soğuk ve seyreltik asitlerden etkilenmez, çözelti içerisinde $Sb^{+3}$ ve $Sb^{+5}$ hidratize şekilde bulunur [86-88].

Doğada antimon daha çok antimon (III) sülfür ($Sb_2S_3$) ve antimon (III) oksit ($Sb_2O_3$) bileşikleri şeklinde yer kabuğunda bakır, gümüş ve kurşun cevherleri içerisinde doğal olarak bulunur. Çeşitli doğal olaylarla ve insan etkileriyle çevreye yayılmaktadırlar. Su ve toprakta birikmesinin yanı sıra uçucu özelliğinden dolayı atmosfere karışarak kirlilik oluşturabilir [87].

Antimon sertlik, dayanıklılık ve kimyasal korozyon direncinin arttırılması amacıyla metal veya alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Termoplastiklerde, tekstilde, yapışkanlarda, kağıtta, lastik ve boyalarda yangına karşı dayanıklılık sağlar. Termoplastiklerin üretiminde katalizör olarak görev yapar. Ayrıca pil, ilaç, savunma ve elektronik endüstrisinde yoğun olarak kullanılır [86,87].

Antimon kümülatif olarak toksik bir elementtir ve toksikliği oksidasyon basamağına bağlı olarak değişir. Sb(III) türü Sb(V) türüne göre on kat daha toksiktir ve Sb (III) yüksek dozlarda akciğer kanserine neden olmaktadır. Ayrıca göz tahrişi, saç kaybı ve akciğer, kalp, böbrek, karaciğer hasarları gibi zararları gözlenmiştir [86-88].

Toplam antimon miktarının belirlenmesi toksisite, biyoyararlanım ve çevresel döngüsünün belirlenmesi için yeterli olmayabilir, bu yüzden farklı oksidasyon basamağına sahip türlerin ayrı ayrı miktarlarının belirlenmesi gerekir [88,89].

# BÖLÜM 3. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA - OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ

## 3.1. Giriş

Örnekte analizi yapılmak istenen bileşenin fiziksel veya kimyasal bir özelliğine bağlı olarak cinsi veya derişimine orantılı olarak sinyal üreten cihazlar ile yapılan analize enstrümental analiz denir. Enstrümental analiz; spektroskopik, elektrokimyasal, kromatografik ve termal analiz yöntemleri olarak dört grupta toplanabilir.

Işığın madde ile etkileşmesini inceleyen bir bilim dalı olan spektroskopi, bir numunedeki atom, molekül ya da iyonların bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeylerine geçişleri esnasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve değerlendirilmesidir. Daha geniş bir ifadeyle yüklü veya yüksüz taneciklerle maddenin etkileşimi sonucu ortaya çıkan olayların incelenmesine denir. Bu tanımla birlikte kütle spektrometresi de spektroskopiye girmektedir. Spektroskopik yöntemler absorpsiyon, emisyon, floresans, fosforesans, saçılma ve kemilüminesans olaylarına dayanır. Atomik spektroskopi gaz halindeki atomların veya tek atomlu iyonların absorpsiyon, emisyon ve floresans gibi spektroskopik özelliklerini inceler.

Emisyon spektrometresi, bir enerji kaynağı ile uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerji düzeylerine geçişlerinde yaydıkları ışımanın ölçülmesi temeline dayanır ve yaygın kullanım alanına sahiptir. Atom veya iyonların uyarılmış enerji düzeylerine çıkmaları ışın absorplaması dışında bir süreçle gerçekleşmişse yayılan ışımanın ölçülmesi yöntemine atomik emisyon spektroskopisi (AES) adı verilir.

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde atomlaşma ve uyarma kaynağı olarak alev, elektrik arkı ve kıvılcımı kullanılmıştır ve bugünde metalik elementlerin analizlerinde uygulanmaktadır. Bununla birlikte günümüzde en önemli ve en yaygın kullanılan atomlaştırma ve uyarma kaynağı plazma kaynaklardır. Plazma, elektriksel olarak iletken ve önemli derişimde net elektrik yükü sıfır olacak şekilde katyon ve elektron bulunduran gaz karışımı olarak tarif edilir. Emisyon analizlerinde kullanılan plazmada, argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir.

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) çeşitli metallerin farklı örnek matrislerinde belirlenmesi için radyofrekans dalgaları ile uyarılmış argon plazma üreten kullanışlı bir cihazdır. Düşük derişim seviyelerindeki birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir [90].

### 3.2. Çalışma Prensibi ve Özellikleri

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresinin çalışma prensibi verilen örnekteki elementlerin atomlarının ve iyonlarının uyarılarak yüksek enerji düzeylerine geçişleri sağlanması ve daha düşük enerji seviyelerine geri döndüklerinde yayılan emisyon ışınlarının ölçülmesi temeline dayanır. Elementin türü kendine has olan emisyon ışınlarının dalga boylarına, derişimi ise ışınların yoğunluğu temel alınarak bulunur.

İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı, hamlaçta (torç) numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesi için kullanılacak olan argon gazından yüksek enerjili ve frekanslı iyonlaşmış 10000 K sıcaklıkta bir plazma üretir. Genellikle aeresol şeklindeki çözelti örnekleri hamlacın merkezindeki dar bir tüp vasıtasıyla plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, atomlaştırılan ve uyarılan elementler daha düşük enerji seviyelerine dönerken kendilerine özgü frekansta ışınlar yaymaya başlarlar. Numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılı olan ışığın şiddeti detektörler vasıtasıyla ölçülür.

ICP cihazının ölçüm bölgesinde 10000 K sıcaklığına çıkan plazma sıcaklığı oluşturur ve fırın kullanılan ölçüm cihazlarının ulaşabildiği 3300 K ile kıyas edildiğinde çok yüksek bir sıcaklıktır. Ulaşılan bu yüksek sıcaklık cihaza çeşitli matrisler içindeki elementleri etkili ve tekrar edilebilir buharlaştırma, atomlaştırma, uyarma ve iyonlaştırma yeteneği sağlar. Aynı zamanda bu sıcaklık ısıya dayanıklı elementlerin uyarılmasını sağlar ve matriks etkileşimleri bulunan örnekler için daha yüksek duyarlılıklar elde edilir. Uyarma ve iyonlaştırma için yüksek sıcaklık kullanılan diğer doğru akım ve alternatif akım temelli elektrik boşalım sistemlerine göre ICP-OES daha az gürültü oluşturur ve sıvı örneklere daha uygundur. Aynı zamanda elektrotsuz bir enerji kaynağı olduğundan elektrotların kirlilik getirmesi gibi olumsuz etkiler görülmez.

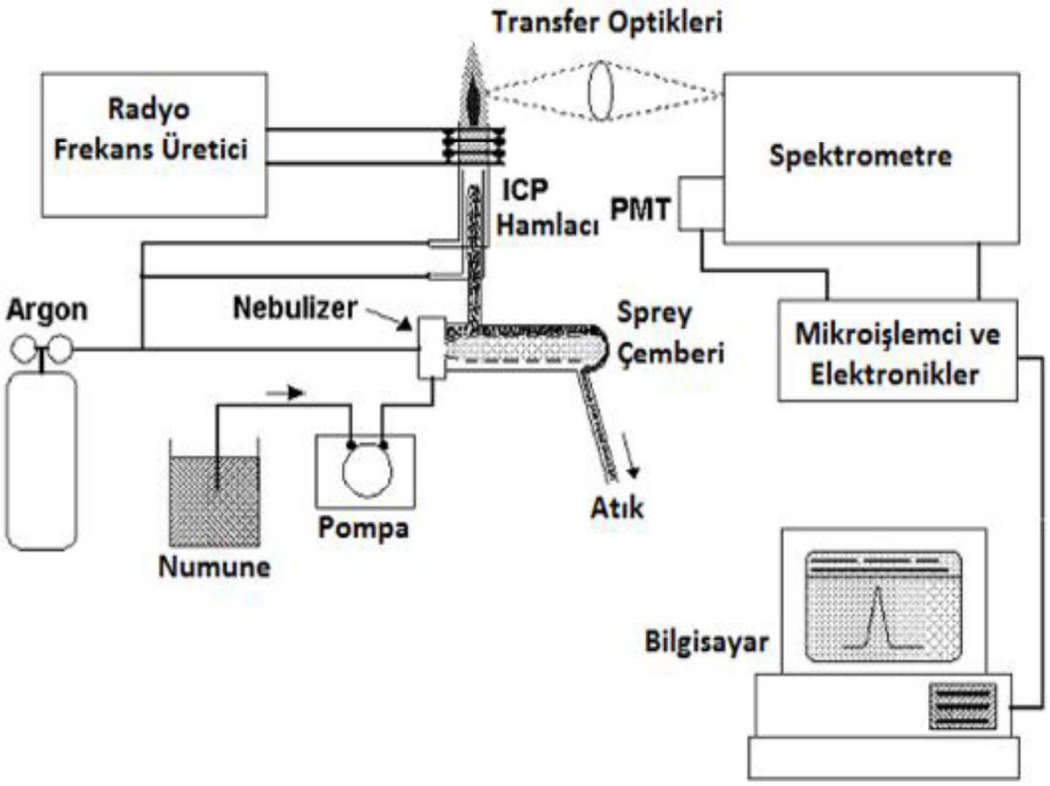
ICP-OES cihazının başlıca avantajları şunlardır:

1. Bazı ametaller dâhil yetmişin üzerinde elementin analizi gerçekleştirilebilir.
2. Aynı anda birden fazla elementin analizine imkân sağlar.
3. 10000 K gibi yüksek sıcaklık sağlar.
4. Yüksek elektron yoğunluğu oluşturur.
5. Geniş bir lineer dinamik aralık sağlar.
6. Özellikle çok sayıda elementin tayininde düşük örnek hacminde hızlı analiz gerçekleştirir.
7. Düşük kimyasal girişim ile iyi kesinlik ve hassasiyete sahiptir.

### 3.3. ICP-OES Bileşenleri

İndüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresinde genellikle sıvı örneklerin analizi yaygındır ve sıvı yardımcı bir inert gaz ile akış oluşturularak cihazın içine taşınır ve daha sonra sıvı sisleştirme veya nebulizasyon işlemi ile aeresole dönüştürülür. Daha sonra aeresol plazmaya gönderilerek desolvatasyon, buharlaştırma, uyarılma ve iyonlaşmaya uğrar. Uyarılan atomlar ve iyonlar kendilerine özgü emisyon ışıması yaparlar ve dalga boyu seçici bir cihaz tarafından sınıflandırılırlar. Saptanan ışıma elektronik sinyallere çevrilerek veri olarak

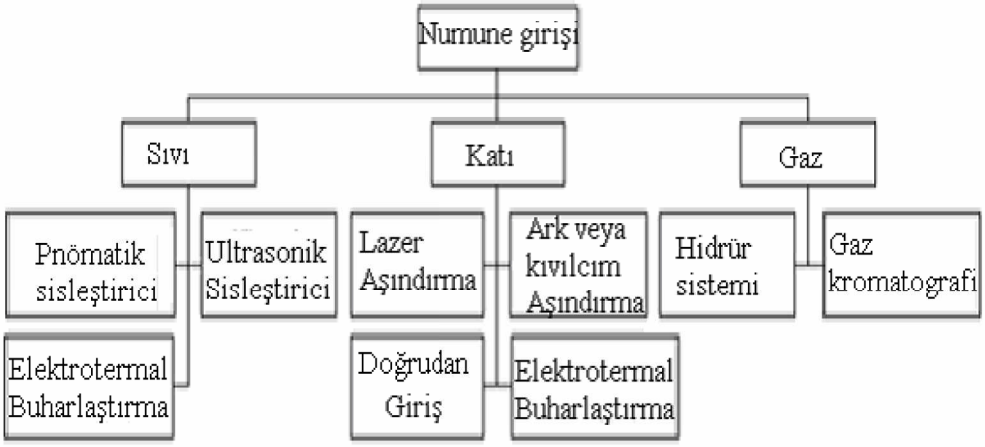
bilgisayara gönderilir ve derişim olarak okunur. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı Şekil 3.1.'de verilmiştir.




Şekil 3.1. Genel bir ICP-OES cihazı bileşenleri [90]

### 3.3.1. Numune girişi

ICP-OES cihazı; genelikle sıvı çözeltilerin analizi için tasarlanır ancak çeşitli yardımcı aparat veya cihazlarla gaz ve katı numunelerin analizleri de gerçekleştirilebilmektedir. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri Şekil 3.2.'de gösterilmektedir.




Şekil 3.2. Örneklerin ICP-OES girişi [91]

Örneğin katı halde analizinin yapılması kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans ile ilgili bazı teknik işlemlerde zorluklar içermektedir. Bununla birlikte, elektrotermal buharlaştırma, ark veya kıvılcım aşındırma, lazer aşındırma ve doğrudan giriş gibi yöntemlerle ile katı numune analizleri başarılı olarak gerçekleştirilmektedir.

Gaz numuneler herhangi bir işleme gerekmeden doğrudan plazmaya gönderilebilir. Ayrıca arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kursun elementlerinin gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat düşürebilen hidrür oluşturma tekniği ile gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi sağlanabilir [92]. Uçucu hidrür bileşikleri inert bir gaz ile atomlaştırıcı ve uyarıcıya ulaştırılır.

Sıvı örneklerin cihaza verilmesinde elektrotermal buharlaştırma ve sisleştirme yöntemleri kullanılır. Elektrotermal buharlaştırmada, örneğin küçük bir miktarı bir iletken üzerine yerleştirilerek buhar elde etmek için iletken sürekli olarak ısıtılır ve oluşan buhar ICP-OES cihazına enjektör gazı vasıtasıyla taşınır. Çözücü, ortam ve analitin başarılı şekilde ayrılması için yeterli düzeyde ısıtma yapılmalıdır.

ICP-OES cihazında en yaygın kullanılan numune girişi tekniği sıvıların sisleştirilerek plazmaya gönderilmesidir. Sisleştirme teknikleri daha güvenilir, basit ve ucuzdur. Bunun yanında yavaş oluşu, girişimler oluşturması ve örneğin % 99,5 oranında atık

olarak gitmesi ise dezavantajlarıdır. Sisleştirme için çeşitli sisleştiriciler kullanılmaktadır. Sisleştiriciler sıvıyı aesole dönüştürerek plazmaya gönderen sistemlerdir ve sisleştime işlemi ICP-OES ile analizler için hassas bir basamaktır. İdeal bir nunume iletim sistemi için analizi yapılacak madde uygun yapıda plazmaya gönderilmeli ve plazmanın kesintisiz olarak desolvatasyon, buharlaştırma, atomlaştırma, iyonlaştırma ve uyarma işlemlerini gerçekleştirmesi sağlanmalıdır. Ölçülebilirlik açısından sadece çok küçük damlalar kullanışlı olduğundan sisleştiricinin ICP-OES cihazı için işe yararlılığı damlaları küçültebilme kabiliyetine bağlıdır.

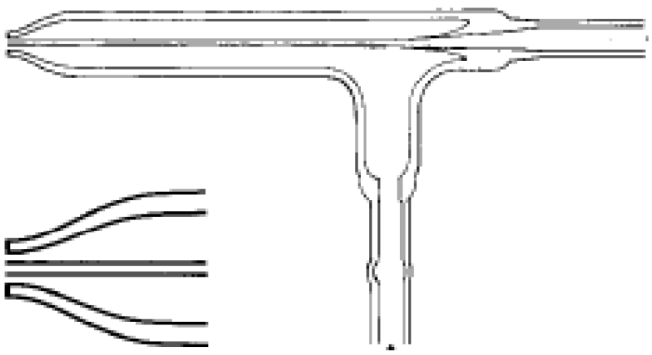
Sisleştirici sistemlerinde örnek çözeltisinin sisleştiricinin içine aktarmak için pompalama işlemi gerekir. Çapraz akışlı ve eş merkezli sisleştiricilerde kendiliğinden oluşan aspirasyon ile çözelti sisleştiricinin içine çekebilirler ancak akış kararlılığının sağlanması için diğer sisleştiriciler gibi pompalama işlemi yapılabilir. Pompalama işlemi ile viskozite ve yüzey gerilimi gibi çözelti parametrelerinden bağımsız olarak çözeltinin nebulizer içerisine akış hızı düzenlenmiş olur. Ayrıca kontrol edilebilen akış hızı ile nebulizerin ve püskürtme odalarının hızlı yıkanması da sağlanır. ICP-OES uygulamalarında çözeltinin pompalaması için peristaltik pompalar kullanılmaktadır. Bu pompalar silindir serilerini kullanarak peristalsis olarak bilinen mekanizma ile örnek çözeltiyi borular içinden sisleştiriciye ulaştırır. Pompa çözelti ile herhangi bir etkileşime girmez, sadece çözeltiyi borularla numune kabından nebulizere aktarır. Peristaltik pompada kullanılan boruların içinden geçen sıvılar ile etkileşmemesi açısından önemlidir. Genel olarak kullanılan peristaltik pompa boruları zayıf asitlendirilmiş sıvı ortamlarında sorunsuzdur. Kuvvetli asidik özellikli çözeltilerin veya etkileşim gücü yüksek organik solventlerin pompalanması için özel malzemelerden yapılmış borulara ihtiyaç duyulur [90,92].

Sıvı çözeltiyi sisleştirmek için çok farklı kaynaklar kullanılabilir, fakat ICP-OES için en başarılı uygulamalar pnömatik ve ultrasonik sisleştiricilerle yapılan sisleştirmelerdir.

### 3.3.1.1. Pnömatik sisleştiriciler

Pnömatik sisleştiricilerde numuneler sisleştiricinin içine bir pompa ya da aspirasyon ile iletilir. Daha sonra yüksek hızlı inert gaz akışı ile çözelti çok küçük damlacıklı aeresol haline dönüştürür, bu gaz akışı aynı zamanda oluşan aeresolün taşınmasını sağlar. Giriş yapan örneğin sadece bir kısmı sisleştirilirken kalan kısım atığı oluşturur. Aeresol içerisindeki damlacıkların boyutları farklılıklar gösterir ve çok büyük damlacıkların giderilmesi amacıyla aeresol bir sprey çemberi içine gönderilir. ICP-OES cihazları için birçok farklı tipte pnömatik sisleştirici kullanılır. Eş merkezli, çapraz akışlı ve Babington tipi sisleştiriciler daha yaygın olarak kullanılan sisleştiricilerdir [90].

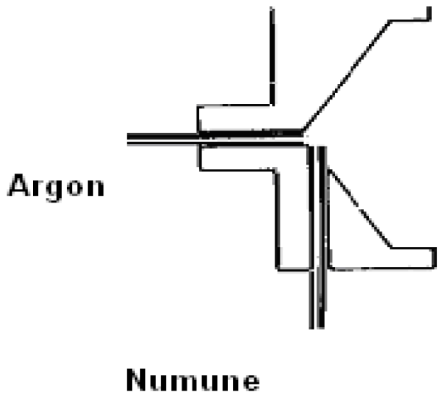
Eş merkezli sisleştiricide (Şekil 3.3.) örnek çözeltisi bir kapiler yardımıyla beslenmektedir. Bu kapiler de taşıyıcı ve sisleştirici gaz akışının meydana geldiği ikinci bir kapiler ile çevrelenmiştir. Yüksek hızdaki gaz akışı sayesinde oluşan düşük basınç yardımıyla eş merkezli sisleştiriciler peristaltik pompaya ihtiyaç duymadan örnek çözelti girişi sağlarlar. Bununla birlikte, serbest numune alım hızından biraz daha yavaş hızda örneğin pompalandığı durumlarda daha iyi analitik sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek çalışma kararlılığına sahip olan bu sisleştiricide tıkanmalar meydana gelebilmektedir [92].



Şekil 3.3. Eş merkezli sisleştirici [90]

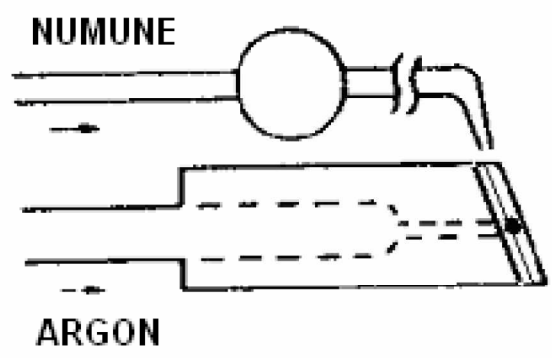
Çapraz akışlı sisleştiricilerde, örnek çözeltisi dikey bir kapilerden beslenir ve bu kapilerin bittiği noktada yatay olarak başınçlı gaz uygulanarak sisleştirilir (Şekil 3.4.). Bu nebülizerde örnek çözeltinin peristaltik pompa yardımıyla iletilmesi

gerekmektedir. Eş merkezli sisleştirici gibi yüksek çalışma kararlılığına sahip olmasıyla birlikte tıkanma riski de vardır [93,94].




Şekil 3.4. Çapraz akışlı sisleştirici [93]

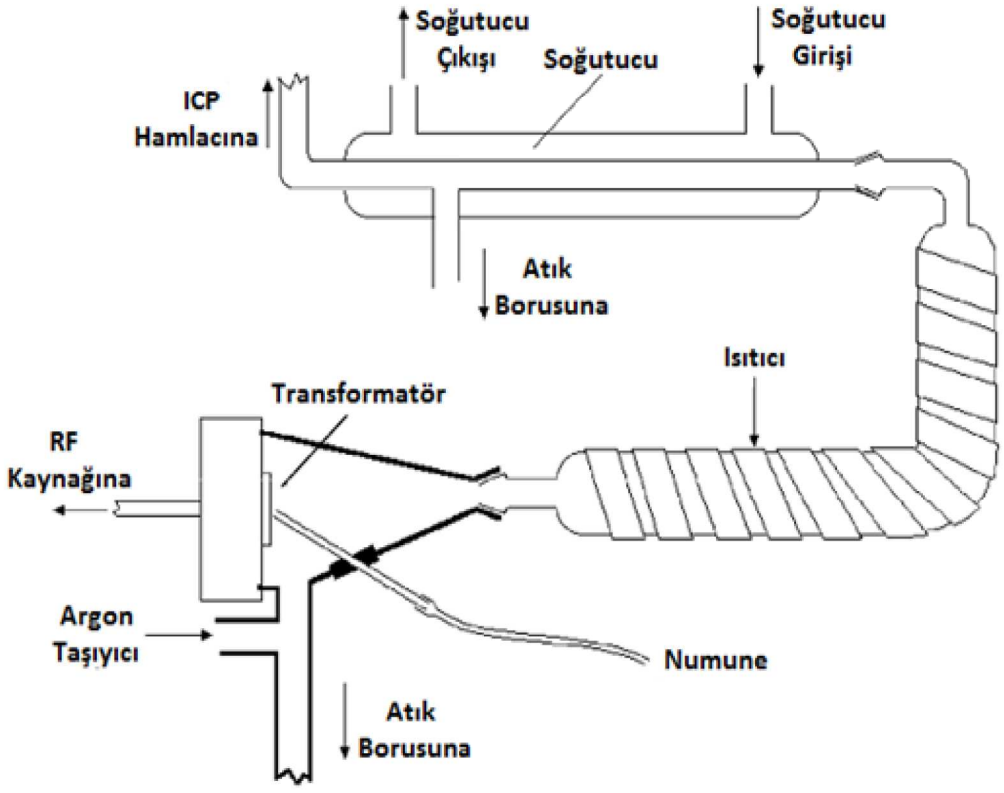
Pnömatik sisleştiricilerin bir diğer çeşidi olan Babington sisleştiricide aeresol oluşumu örnek çözeltinin sıvı film tabakası şeklinde, üzerinde küçük bir delik olan düz bir duvara karsı püskürtülmesi ile gerçekleşir. Yüksek hızda gönderilen argon gazı delikten sıvı tabakasına yayılarak çözeltiyi küçük damlalar haline dönüştürür. Bu teknikte numune dar bir kapiler içerisinden geçmediği için tıkanmalar oluşmaz ve bundan dolayı da viskoz sıvılara rahatlıkla uygulanabilir [96,95].




Şekil 3.5. Babington sisleştirici [93]

### 3.3.1.2. Ultrasonik sisleştiriciler

Ultrasonik sisleştiricide sıvı örnek, salınımlı piezoelektrik transformatör işlevi gören membran dedektör tabaka üzerine pompalanır ve bu tabaka hızlı salınımlarla sıvıyı kırarak çok ince düzgün damlacıklar içeren kaliteli aeresole dönüştürür. Burada aeresol oluşumu nebulizer gaz akımından bağımsız olarak yapılmaktadır ve aeresol plazmaya gitmeden önce, gaz buharı ile muamele edilerek desolvatasyon biriminde çözücüsü uzaklaştırılır [90,94,95]. Ultrasonik sisleştiriciyi oluşturan yapılar Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.



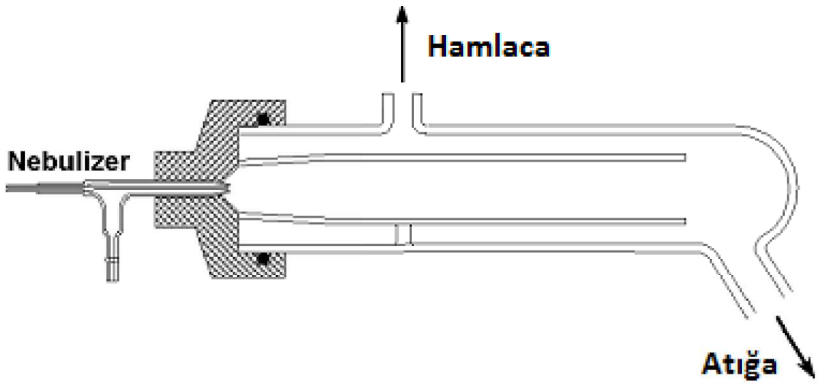

Şekil 3.6. Ultrasonik sisleştiriciyi oluşturan yapılar [90]

Ultrasonik sisleştiricide aeresol kalitesinin yüksek olması ve çözücünün büyük miktarı uzaklaştırıldığından dolayı pnömatik nebülizere göre elemente ve matrikse bağlı olarak gözlenebilme sınırında 5 ila 50 kat arasında iyileşmeler görülür. Fakat ultrasonik sisleştirici fazla miktarda tuz içeren matriks etkilerine ve yüksek orandaki katı girişlerine karşı kararsızlıklar gösterebilmektedir [95,96]. Bir ultrasonik sisleştirici örneği Şekil 3.7.'de verilmiştir.

Şekil 3.7. Ultrasonik sisleştirici

### 3.3.2. Püskürtme odaları

Sisleştirici tarafından oluşturulan plazmaya enjekte edilmek üzere hamlaca taşınmaktadır. Sisleştirici ile hamlaç arasına aeresoldeki sadece çok ince damlacıkların hamlaca geçişine izin veren püskürtme odası bulunmaktadır. ICP-OES için kullanılan tipik bir püskürtme odası Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. Püskürtme odasının ana görevi aeresolün içindeki büyük damlaları ayıklamaktır. Diğer görevi ise sisleştirici sisteminden kaynaklı oluşacak akış düzensizliklerinin önüne geçmektir. Genel olarak püskürtme odaları 10 mm veya daha küçük çaptaki damlaları plazmaya aktarılması için dizayn edilmiştir. Normal nebulizerlerde oluşan aeresolde % 1-5 arasında bu çapta küçük damlalardan oluşur. Örneğin geri kalan kısmı atık deposuna gönderlir. Püskürtme odalarının yapımında kullanılan malzemenin özellikleri önemlidir. Çeşitli faktörlerden kaynaklanan aşınmaya karşı dayanıklı malzemeden yapılan püskürtme odaları camdan yapılanlara oranla daha dayanıklı olup hidroflorik asit içeren örneklerin analizlerinde kullanılabilirler [90].




Şekil 3.8. ICP-OES Püskürtme odası [92]

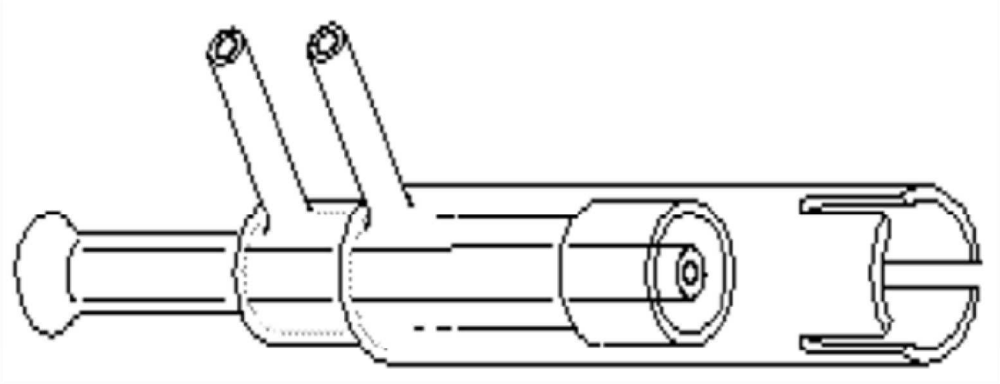
Püskürtme odalarından çıkan fazla sıvıyı atık kabına taşıyan boruların ICP-OES cihazının performansına önemli etkileri bulunmaktadır. Atığın taşımasının yanı sıra tahliye işlemi esnasında geri basınç sağlayarak örnek aeresolünü taşıyan gazın hamlaç içindeki enjekte tüpüne ve plazmaya daha kolay bir şekilde akmasında rol oynar. Tahliye borusunun dengeli şekilde çalışmaması ve sistemin içerisinde kabarcık oluşturması durumunda, örneğin plazma içine aktarılması aksayabilir ve gürültülü emisyon sinyalleri meydana gelebilir [90].

ICP-OES cihazı için çember, makara, U-tüpü ya da peristaltik pompaya bağlanmış borular şeklindeki tahliye sistemleri kullanılabilir. Yüksek performanslı analizler için, tahliye borusundaki sıvı seviyesi önerilen düzeyi geçmemesi gerekmektedir.

### 3.3.3. Plazma kaynağı ve emisyon oluşumu

Hamlaçlar iç içe geçmiş üç kuartz tüpten oluşmaktadır. Şekil 3.6.'da gösterilen hamlaçların en içteki kısmı, bir püskürtme odası ve sisleştiriciye bağlı olup aeresol akışını sağlar. Diğer iki tüpe ise argon gazı verilir. Bu iki tüp arasındaki mesafe argon akışını hızlandırmak amacıyla kısa tutulmuştur. Bir radyo frekansı üreticine bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini ile kuartz tüpün üst tarafı sarılmıştır. En dıştaki boruya, boru çeperine teğet şekilde soğutucu gaz, plazma gazı veya dış gaz olarak adlandırılan dakikada 7 ile 15 litre arasında hızla gönderilen argon gazı plazmanın korunmasını sağlar ayrıca soğutucu olarak görev yapar ve plazmanın kuartz tüpü

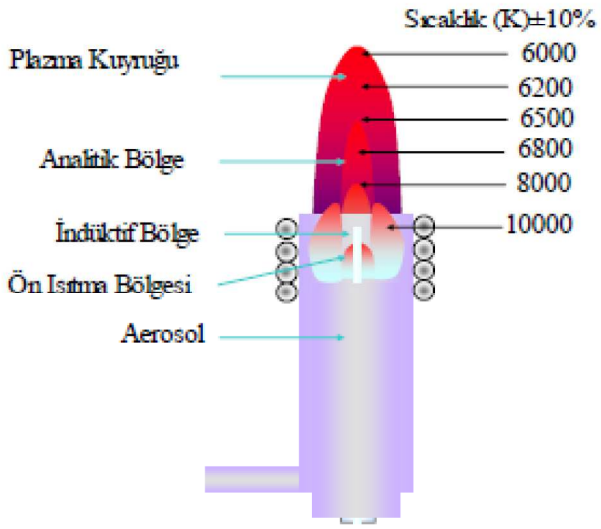
eritmesini önler. En içteki borudan dakikada 1 litre hızla akan argon ise örneğin plazmaya taşınmasını sağlar. Dış gaz ve iç gaz arasındaki çember gazı direk olarak plazma toloidine gönderilmektedir. Bu gaz akışı plazmayı enjektör tüplerinden uzak merkezde boşaltılımını sağlar ve aynı zamanda aeresolün plazmaya girişini kolaylaştırır. Dakikada 1 litre akış hızına sahip olan ve merkez gaz olarak isimlendirilen bu gaz akışı organik maddelerin analizde enjektör tüpünün uç kısmındaki karbon birikimini önlemektedir [97].



Şekil 3.9. ICP-OES hamlacı [90]

Yaygın olarak parçaları sökülüp takılabilen hamlaçlar kullanılmaktadır. Bu tür hamlaçlarda hamlacın tamamı sökülmeden parçalar ayrılarak değiştirilebilir ve yeni parça ile kullanılabilir. Bundan dolayı bu tür hamlaçlar düşük değiştirme maliyeti ve çeşitli enjektör tüpleriyle kullanım gibi avantajlar sunmaktadır. Bu enjektör tüpü çeşitlerine ise aşınmaya dayanıklı seramik, organik çözücülü örnekler için küçük delikli ve katı madde bulunduran örnekler için geniş delikli enjektörler örnek verilebilir.

Plazma başlangıcında için argonda ilk iyonlaşma bobin ile gerçekleştirilir ve meydana gelen ilk elektronlar güçlü radyo frekans alanda yüksek enerji kazanıp diğer atomlara çarparak onları da iyonlaşmasını sağlarlar. Elektronların derişim ve enerjisindeki artış sonucu çarpışmalar ile uyarılma oluşur ve aleve benzer görünümlü boşalım meydana gelir (Şekil 2.6.). Aeresol uzun ve dar merkez kanalı boyunca ilerleyip, 5000-10000 K sıcaklığa ulaşmış plazmanın merkezine ulaşır ve torrodial bir yapı meydana getirir [97,98].




Şekil 3.10. Plazmanın yapısı [93]

Plazmanın genel görüntüsü aleve benzemekle birlikte bir yanma olayı değildir. ICP kaynağında genellikle 27 veya 40 MHz'lik güçlü bir radyofrekans alanı ile iyonlaşmış bir argon gazı akışı elde edilir. Yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilen aeresol sırasıyla çözücüden tamamen ayrılır, moleküler yapılar parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır. Oluşan atom ve iyonlar bir harici kaynak olan plazmada oluşan yüksek enerji absorblayarak uyarılmış enerji saviyesine geçiş yaparlar. Analizi yapılan analitin emisyonu, uyarılan atom veya iyonun düşük enerji seviyesine geçerken oluşan ışığın yayılması ile meydana gelir.

Radyo frekans üreteçleri güç üreterek plazmanın yük boşaltımını meydana getiren cihazlardır. Hamlacın üst kısmını saran yükleme sarmalı aracılığıyla 700 ile 1500 watt arasında oluşturulan güç plazma gazına gönderilir. Oluşurulan radyo frekans gücünü plazmaya aktaran yükleme sarmalının yapısı içinden soğutucu olarak su ya da gaz geçirilen bakır borulardan meydana gelir. ICP-OES cihazında kullanılan radyo frekans üreteçleri genellikle 27 - 56 MHz frekans aralığında çalışmaktadır. Önceleri ICP frekans üreteçleri 27 MHz de çalışmakta iken günümüzde eşleşme verimindeki gelişmelerin ve arka plan emisyon şiddetindeki azalmaların 40 MHz bandında elde edilmesinden dolayı bu frekansta çalışan üreteçler daha yaygındır [90].

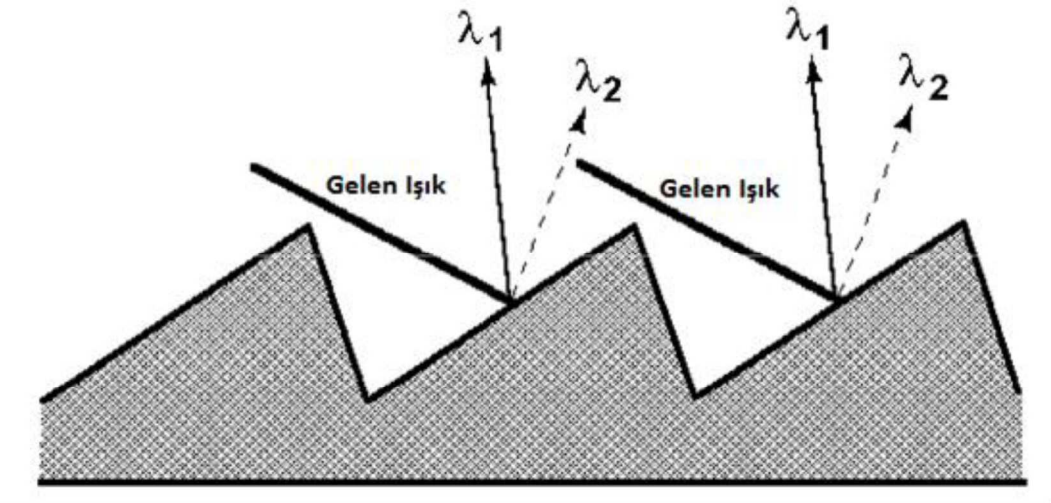
### 3.3.4. Optik ölçüm bileşenleri

Plazmada oluşan emisyon ışıması dışbükey bir lens ya da içbükey bir ayna gibi odaklama optik aygıtı tarafından toplanır. Daha sonra bu optik aygıtı tarafından plazmada oluşan ışıma giriş yarığına odaklanarak dalgaboyu seçici bir aparata ya da spektrometreye iletilir.

#### 3.3.4.1. Dalga boyu seçiciler

ICP-OES cihazında bir elementin emisyon ışımasının diğer elementlerin ve moleküllerin emisyon ışımalarından ayrılmasını sağlamak için farklı dalgaboylarına fiziksel seçici ayırma yapan optik ağlar, filtreler ve prizmalar kullanılır.

Optik ağlar basitçe yüzeyi aralıklı çizgilerle düzenlenmiş bir aynadan meydana gelir. ICP-OES cihazlarında çokça kullanılan optik ağlar milimetrede 600 ile 4200 oyuk çizgilere sahiptir. Işık optik ağa çarptığında, ışığın dalga boyuna ve optik ağdaki yoğunluğuna bağlı bir açıda ile yansımaya uğrar. Uzun dalgaboyu ve yüksek yoğunluklu olan ışınlarda daha geniş açılarda kırınım oluşur. Şekil 4.9.'de gelen ışığın kırınım sonrası izleyeceği yolu göstermektedir.



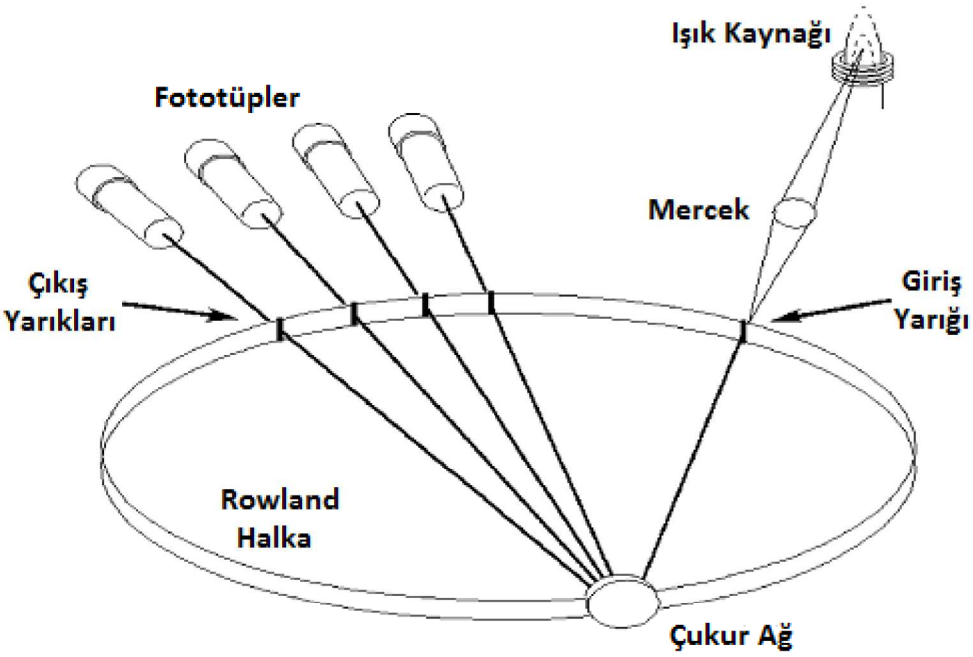

Şekil 3.11. Optik ağda yansıma ve dalgaboyu ayrımı [90]

Optik ağlar gelen polikromatik ışığı dalga boylarına ayırmak için spektrometre olarak bilinen optik bir cihaz ile birleştirilmiştir. Spektrometrenin görevi dalgaboylarına göre optik ağlara dağıtmak ve ışığı bir çıkış düzlemi veya çember üzerine odaklamaktır. Diğer bir ifadeyle polikromatik ışığı monokromatik ışıklar halinde dağıtmaktır. Çıkış düzlemi veya halka üzerinde bulunan çıkış yarıkları sadece belirli dalgaboylarını seçerek dedektöre geçişini sağlarken diğer dalgaboylarının geçişine izin vermez [93].

Optik ağdan monokromatik olarak yansıtılan ışıma ICP-OES cihazında elementler veya moleküller tarafından oluşturulan emisyon ışımalarının belirli dalgaboylarına ayrılmış şeklidir.

#### 3.3.4.2. Polikromatörler

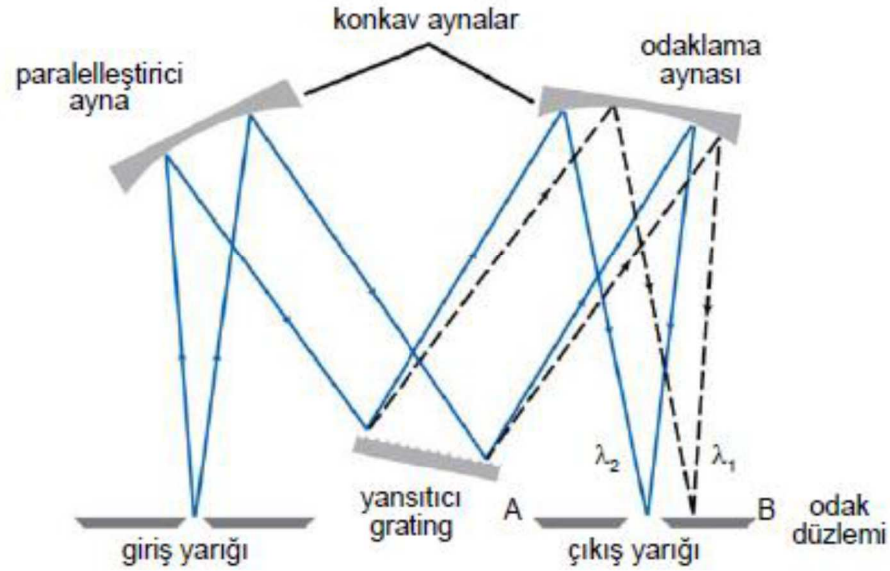
Polikromatörlerde her bir emisyon çizgisi ölçüm süresince gözlemlenebilir ve daha kısa sürede ölçüm yapılabilir. Bir elementi ölçmek için gereken süre ile birden çok elementi ölçmek için geçen süre aynıdır. Bundan dolayı, polikromatörler yüksek hızda iyi verimli analiz ortaya çıkarırlar. Polikromatörler genellikle 20 ila 30 arasında spektral çizgiye programlanır [90]. Polikromatörlerde spektral çizgi sırası düzenli olmasından dolayı girişim oluşması durumunda analitin spektral girişim düzeltmeleri uygulanır. Şekil 3.12.'de polikromatörlerin yapısı gösterilmiştir.




Şekil 3.12. Polikromatör [90]

### 3.3.4.3. Monokromatörler

Şekil 3.13'de bir örneği gösterilen monokromatörler çıkış dalga boyu sürekli olarak değişebilen dalga boyu seçicilerdir. Prizma ve optik ağ (grating) monokromatörler olarak genelikle iki şekilde bulunur. Monokromatör temelli sistemlerde spektkral esneklik kabiliyeti bulunur. Bu esneklik emisyonu ölçülen elementin belirlenmesinde kolaylık sağlamaktadır. Tarama kabiliyetleri dolayısıyla, monokromatörler ICP-OES cihazı için gerekli olan karmaşık arkaplan düzeltmeleri için idealdir. Analitin çizgisi veya eş zamanlı oluşan komşu çizgiler etrafında taranan bölgenin ölçüme hazırlanması analitiksel sonuçları doğrulamada kullanılır. Monokromatör sistemlerinin kullanıldığı cihazlardaki analizlerde fazla miktarda örnek kullanılması gerekir ve polikromatör sistemlerine göre verimlilikleri daha düşüktür [90,93].



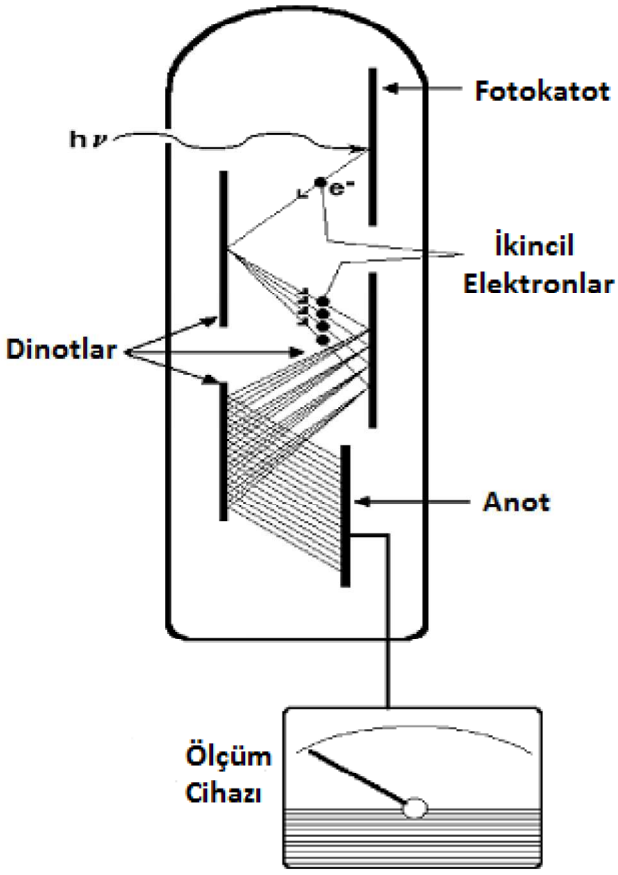

Şekil 3.13. Optik ağ kullanılan monokromatör [93]

### 3.3.4.4. Dedektörler

Emisyon ışımasının spektrometrede dalgaboylarına göre ayrımı gerçekleştirildikten sonra ışımanın şiddeti dedektörler tarafından ölçülür. ICP-OES cihazlarında fotoçoğaltıcı tüpler, sıra dedektörler, fotodiyot diziler, yük enjeksiyonlu cihazlar (CID) ve yük birleşmeli cihazlar (CCD) en yaygın kullanılan dedektörlerdir.

#### 3.3.4.4.1. Fotoçoğaltıcı tüpler

Fotoçoğaltıcı tüpler üzerine düşürülen ışınların yansıması esnasında ikincil elektron üreten ışığa duyarlı bir fotokatot maddenin bulunduğu vakum tüpleridir. Çıkan elektronlar anota doğru yol alırken dinotlar üzerinden yansıtılarak yol boyunca elektron sayısı katlanarak artar. Fotoçoğaltıcı tüplerde yaygın olarak dokuz ile onaltı arasında dinot kademesi bulunur. Çoğaltılan elektronlar en son anot tarafından toplanır. Tek bir ışının dokuz dinot içerikli bir fotoçoğaltıcı tüpe çarptırılmasıyla yüzden fazla sonradan oluşan ikincil elektron toplanabilir. Anotta ölçülen elektrik akımı fotoçoğaltıcıya gelen ışık şiddetinin ölçülmesinde kullanılır.




Şekil 3.14. Fotoçoğaltı tüp [90]

Fotoçoğaltıcı tüpün yapısında fotokatot, dinot ve anot bulunur. Diğer bir aparatsa polikromatik ışığı dalgaboylarına ayıran optik ağ veya prizmadır. Günümüzde, iki ayırt edici sistemin özellikleri birleştirilerek oluşturulan optik ağ ve prizma beraber kullanıldığı veya iki farklı optik ağ içeren sistemlerde daha yüksek verimlilik sağlanabilmektedir [90,93].

### 3.3.4.4.2. Gelişmiş dizi dedektörleri

Yük enjeksiyon dedektörü (CID) ile yük birleştirme cihazı (CCD) ışığa duyarlı katı faz silikonu yapısında olup yük transfer dedektörleri olarak bilinen silikon temelli dedektörler (CTD) sınıfına girerler.

Dedektörlerde silikon alt yapı üzerine yalıtıcı silikon dioksit tabakası ($SiO_2$) yerleştirilmiş olup alt yapıdaki her bir silikon atomu komşu silikon atomu ile üç

boyutlu örgülü yapıda bağlanmıştır. Işının dalgaboyuna bağlı olarak silikon-silikon bağları kırılarak elektron yapı içinde serbest hale geçer ve kristal yapıda elektron boşluk çifti olarak adlandırılan bir boşluk oluşur. Silikon bloğa voltaj uygulanırsa, serbest kalan elektronlar elektrik alanına karşı veya silikon-silikon dioksit ara yüzü yönünde hareketlenirler. Oluşan boşluklar da elektrik alanı ile aynı ya da zıt yönlerde pozitif yük bakımından azalan bölgeden uzaklaşırlar. Kristal örgü içerisinde oluşan elektron ve boşluk hareketleri çarpan ışının miktarı ile doğru orantılı bir akım meydana getirir. Böylece, silikon-silikon oksit ara yüzünde daha fazla elektronun yakalanması sağlanır [90].

### 3.3.5. Veri işleme

Emisyonun dalgaboyuna ve şiddetine bağlı detektörlerde oluşan akım bir bilgisayar ile kullanılabilir verilere dönüştürülür. Emisyon yoğunluğunu temsil eden anot akımı bir voltaj sinyaline ve daha sonra da dijital veriye dönüştürülerek analiz için geliştirilmiş yazılımlarda kullanılır.

## 3.4. Girişimler

Plazma kaynaklarında diğer atomlaştırıcılara göre kimyasal girişimler ve matriks etkileri daha düşüktür. Bununla birlikte düşük analit derişimlerinde argon iyonlarının elektronlarla yeniden birleşmesi bir zemin emisyonu ortaya çıkarır ve zemin düzeltmesi gerektirir. Günümüzde cihazlar zemin düzeltmeleri için kullanılan optik aparatlarla donatılmıştır.

### 3.4.1. Ortam girişimi

Örnek girişi sisteminin etkinliği analizi gerçekleştirilecek örnek çözeltinin yüzey gerilimi, çözünmüş katı madde miktarı ve viskozite gibi özelliklerine bağlıdır. Standart çözeltiler ile örnek çözelti arasında oluşabilecek çeşitli farklılıklar, sisleştiricinin örnek çözeltiyi cihaza gönderme hızında ve plazmaya ulaşan analit etkinliği üzerinde değişiklikler meydana getirerek analiz sonuçlarında dalgalanmalar

oluşturabilir. Örneğin ICP-OES ile analizde örnekte toplam çözünmüş katı madde oranının % 0,5 seviyesinden fazla olduğu durumlarda sisleştiricide tıkanmalar oluşabilir ve düzenli olarak temizlik gerektirir. Meydana gelen ortam girişimleri, ortam benzetme tekniği, iç standart veya standart ekleme gibi metotlarla giderilebilir.

### 3.4.2. Kimyasal ve fiziksel girişimler

ICP-OES cihazında plazma oksijen içermez ve kimyasal bağların parçalanması ve atomlaşma için yeterli olan 10000 K seviyesindeki sıcaklıktan dolayı kimyasal girişimleri büyük ölçüde engellemiş olur. Fiziksel girisimler; örneğin taşınma hızında değişimler ve aeresol düzensizliği nedeniyle oluşur. Nebülizer sistemlerinin aeresol verimlerinin yüksek olduğundan ve örneğin akış hızının peristaltik pompa ile viskozitesinden bağımsız olarak kontrol edilmesinden dolayı fiziksel girişimler en az düzeye indirilir.

### 3.4.3. İyonlaşma girişimleri

Örnek çözelti içerisindeki analitin atom ya da iyon derişimlerindeki değişikliklerden veya analit dışındaki türlerin elektron alışverişinden kaynaklı olarak ortaya çıkan girişimlere iyonlaşma girişimleri adı verilir. İyonlaşan argon gazının sağladığı zengin elektron ortamı yüksek sıcaklığın iyonlaştırma etkisini tamponlayarak iyonlaşma oranını sabit tutarak iyonlaşma girişimlerini büyük ölçüde engellenmiş olur.

### 3.4.4. Spektral ve zemin girişimleri

Zemin girişimleri, uyarı kaynağının analizi yapılacak analit ile aynı dalga boyunda ışık yayması ile, spektral girişimler ise örnekte bulunan herhangi bir elementin analitin dalgaboyuna yakın dalgaboylarında emisyon gerçekleştirdiği durumlarda meydan gelir. Emisyon dalga boylarında hat genişlemesi kısmi veya doğrudan üst üste binme gibi şekillerde oluşabilen spektral girişimler; doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılması gibi işlemlerle en düşük düzeye indirilebilir.

## 3.5. ICP-OES Kalibrasyon Yöntemleri

ICP-OES cihazlarında nicel yapmak için kalibrasyon oluşturmak gereklidir. Kalibrasyon analitin ölçülen sinyali ile derişimi arasındaki ilişkinin tespit edilmesidir. Kalibrasyon eğrisi oluşturma, standart ekleme ve iç standart ekleme yöntemi en çok kullanılan kalibrasyon yöntemleridir.

### 3.5.1. Kalibrasyon eğrisi yöntemi

Bu yöntemde şahit (kör) ve standart çözeltilerden oluşturulan lineer kalibrasyon eğrileri doğrusal (lineer) oluşturulur. Örneğin matriks koşulları değerlendirilerek tahmin edilen analit konsantrasyonunu içine alan uygun çalışma aralığı oluşturulur. Örneğin verdiği sinyal oluşturulan kalibrasyonun dinamik çalışma aralığında ise derişimi hesaplanır [93].

### 3.5.2. Standart ekleme yöntemi

Standart ekleme yöntemi, örnek içeriğinin bilinmediği ve fazla miktarda safsızlıkların bulunduğu durumlarda uygulanan bir kalibrasyon işlemidir. Matriks, örnek içindeki analit haricindeki her şeydir ve bulunan safsızlıklar analit ile etkileşerek cihazın cevabını değiştirilebilir veya kendileri özel cihaz cevabı oluşturabilirler. Böyle durumlarda saf analit içeren örneklere göre kalibrasyon eğrisi yanlış sonuç verir [93].

Spektrofotometrik çalışmalarda aynı miktardaki numunelere standart bir çözeltiden artan miktarlarda ilaveler yapılarak çözelti sabit bir hacme tamamlanır ve sinyalleri saptanır. Sinyal değerleri, ilave edilen standart miktarlarına karşı grafiğe alınarak bir doğru grafiği elde edilir. Elde edilen grafiğin eğimi ve sinyal değerlerini gösteren y eksenini kestiği noktadaki sinyal değeri saptanır. Grafikteki doğru ekstrapole edilerek derişim değerlerini gösteren ve sinyalin sıfır olduğu x eksenini kestiği negatif nokta örnekteki analit miktarını tanımlar.

### 3.5.3. İç standart yöntemi

Ortam girişimlerinin etkisinin en aza indirilmesi ile daha yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik elde etmek için iç standart ekleme yöntemi ICP-OES için uygun bir kalibrasyon tekniğidir. İç standart analiz esnasında belirli bir miktarda örneğe, şahit çözeltisine ve kalibrasyon için oluşturulan standartlara eklenen maddedir. Alternatif olarak iç standart; örnek ve standart çözeltilerde bütün durumlarda derişimi sabit ve yeterince büyük olan ana bileşen olabilir. Bu durumda standartlardan alınan ölçüm sonuçları ile analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı standartlardaki analit derişimlerine göre grafiğe alınır ve bu oranlar kullanılarak örnekteki analitin derişimi bulunur [93].

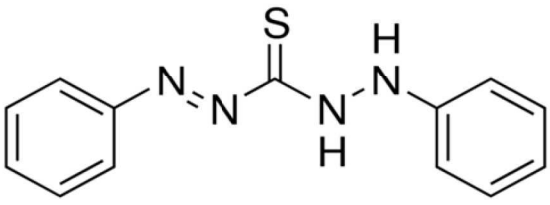
Kullanılacak iç standart kimyasal olarak analite benzemekle beraber girişim oluşturmayan, cihaz tarafından algılanabilecek kadar farklı sinyale sahip, çok az rastlanan ve örnek içinde bulunma ihtimali olmayan maddelerden seçilir. İç standardın uygun seçilmesi durumunda hem sistematik hemde rastgele hataların önemli bir kısmı giderilir. Analitin ve iç standardın sinyalleri kullanılan alet ve yöntemlerin rastgele hatalarına orantılı cevaplar verirse bu sinyallerin oranları hatalardan bağımsız elde edilmiş olur. Matriksten kaynaklı etkilerden analitin ve iç standardın sinyalleri aynı şekilde etkileniyorsa bu matriks etkisi de büyük ölçüde giderilebilir [99].

ICP-OES cihazında analitin özelliklerine göre pek çok iç standart element kullanılmıştır. Bir iç standart örnekteki birden fazla element için aynı etkiyi göstererek, çoklu elementlerin aynı anda analizinde önemli katkılar sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda skandiyum (Sc 424,70 nm, Sc II 361,38 nm), yitriyum (Y 371,03 nm), kobalt (Co 238,89 nm), kadmiyum (Cd 226,52 nm), nikel (Ni 231,604 nm) ve indiyum (In 230,606) yaygın olarak kullanılmıştır [99-101]. Ayrıca argonun (794,8) nm iç standart olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [96].

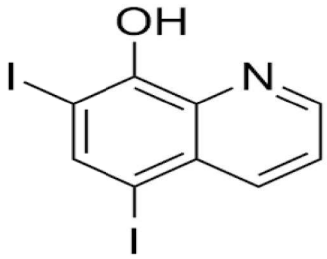
# BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

## 4.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyde analitik saflıkta olan kimyasal maddeler kullanılmıştır. Gerekli olan $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ çözeltileri için 1000 $mg.L^{-1}$ hazır standart çözeltileri kullanılmış olup 1000 $mgL^{-1}$ Sb(III) ve Sb(V) çözeltileri ise $SbCl_3$ ve $SbCl_5$ (Sigma-Aldrich) tuzlarından hazırlanmıştır. Çözeltilerin uygun pH'a ayarlanması 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl (Merck) çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir ve uygun tamponlar eklenmiştir. Çalışmada hidrofobik kompleks yapıcı madde olarak $10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ Dithizon (1,5-difeniltiyokarbazon) (Şekil 4.1.) ve 5-7, diioyodo 8-hidroksi kinolin (Şekil 4.2.) (Sigma-Aldrich) tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözünerek hazırlanmıştır. Yüzey aktif madde olarak ise %5'lik (a/h) (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-polietilen glikol (Triton X-114) kaynar suda çözülmesiyle elde edilmiştir. %5'lik (a/h) L-Sistein (Sigma-Aldrich) HCl ile beraber suda çözülmüştür. Yüzey aktifçe zengin fazı çözmek için ise ultra saflıktaki 2 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlaması için ise distile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18.2 $M\Omega$ $cm^{-1}$) kullanılmıştır. İç standart olarak kullanılan In (Sigma-Aldrich) 1000 $mg.L^{-1}$ standart hazır çözeltiden elde edilmiştir.




Şekil 4.1. Dithizon (1,5-difeniltiyokarbazon)




Şekil 4.2. 5-7 diiyodo 8-hidroksikinolin

Sertifikalı Standart Referans madde olarak antimon için NIST 1573a domates yaprakları ve diğer metaller için INCT-TL-1 çay yaprakları kullanılmıştır.

## 4.2. Kullanılan Cihazlar

Deneyler sonunda derişimlerinin belirlenmesi Spektro Arcos marka ICP-OES cihazı ile örneğin sisleştirilip cihaza gönderilmesi içinse Perkin Elmer marka CETAC U-5000AT+ Ultrasonik Nebulizer kullanılmıştır. Çalışmada pH ölçümleri Thermo Scientific marka Orion 2-Star Plus pH metre ile gerçekleştirilmiştir. Santrifüj işlemleri için NÜVE marka NF 400 santrifüj cihazı tercih edildi. Deneyde kullanılan tüm plastik ve cam malzemeler bir gece % 10 $HNO_3$ (a/h) çözeltisi içinde bekletilip ultra saf su ile yıkandı. Isıtma işlemleri için NÜVE marka NB 20 su banyosu kullanılmıştır. ICP-OES cihazının çalışma koşulları Tablo 5.1.'de ve ultrasonik sisleştiricinin çalışma koşulları Tablo 5.2.'de verilmiştir. Örneklerin çözünürleştirilmesi için Milestone marka Start D model mikrodalga çözündürme cihazı kullanılmıştır. Ultra saf su Millipore marka Milli-Q (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$) model saf su cihazından elde edilmiştir.

Tablo 4.1. ICP-OES çalışma koşulları

| | |
|---|---|
| ICP-OES Cihazı | SPECTRO ARCOS |
| Görüş yüksekliği | 12 mm |
| Dalgaboyu | Cu:324,754; Zn:213,856; Ni:231,604; Cd:214,438; Co:228,616; Pb 220.353; In:230,606; Sb 217,581 nm |
| RF | 1400W |
| Plazma gaz akışı | 15.0 L/dk |
| Yardımcı gaz akışı | 1.0 L/dk |
| Pompa hızı | 30 rpm |

Tablo 4.2. Ultrasonik sisleştirici çalışma koşulları

| | |
|---|---|
| Sisleştirici | CETAC U-5000AT+ (Perkin Elmer) |
| Isıtma Sıcaklığı | 140 °C |
| Soğutma Sıcaklığı | 5 °C |

### 4.3. Örneklerin Hazırlanması ve Mikrodalga ile Çözünürleştirilmesi

Kolay uygulanır olması, kısa sürede çözünürleştirme sağlaması ve element kayıplarını en aza indirgemesinden dolayı, örneklere mikrodalga ile çözünürlestirme yöntemi uygulanmıştır. Mikrodalga sisteminde çözmek icin standart referans maddelerden 0,1 g tartıldı ve üzerine % 65 lik $HNO_3$ çözeltisinden 7 mL, % 30'luk $H_2O_2$ çözeltisinden de 1 mL alınıp numune üzerine ilave edilerek 100 mL' lik teflon kaplara konuldu. Mikrodalga koşulları; 1. Adım 5 dk 90 °C, 2. Adım 4 dk 90 °C, 3. Adım 5 dk 180 °C, 4. Adım 16 dk 180 °C ve soğutma 8 dk olarak ayarlandı. Meyve suyu örneklerinden 10 mL alınarak aynı işlem uygulandı. Ticari meyve suları 200 mL'lik şekilde satışa sunulanları marketlerden temin edildi.

Şebeke ve nehir suyu örnekleri Sakarya ilinden 2015 yılında toplandı. Saklanmaları için polietilen şişeler kullanıldı. Toplanan numuneler supra saf $HNO_3$ (Merck) ile pH 2'ye ayarlandı. Su numuneleri alındıktan sonra nitrosellüloz membran (0.45 µm) filtre ile süzüldü ve işlemlerden hemen +4 $^oC$ buzdolabında saklandı.

## 4.4. Deneylerin Yapılışı

### 4.4.1. $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ iyonlarının zenginleştirilmesi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu uygulanarak yapılan bu deneyde ligand derişimi, yüzey aktif derişimi, pH, ortak iyon etkisi, tampon hacmi, inkübasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreler optimize edildi. Buna göre 40 mL analit çözeltilerine $10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ derişimindeki 5-7 diioyodo 8-hidroksi kinolinden 0,5 mL, pH 7 fosfat tamponundan 2 mL ve %5 (a/h) Triton X-114 çözeltisinden 0,6 mL eklenmiş ve çözelti 50 ml'ye seyreltildi. Daha sonra bu çözelti 55 $^oC$ sıcaklıktaki su banyosunda 20 dakika boyunca ısıtıldı ve sonrasında 10 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edildi. Santrifüj sonrasında yüzey aktifçe zengin fazın viskositesini arttırmak için 20 dakika buz banyosunda bekletilerek çözeltinin sıvı fazı bir mikropipet yardımıyla birbirinden ayrıldı. Soğutma işlemi sonrasında deney tüpünün altında toplanan yüzey aktifçe zengin faz vizkoz olduğundan ayırma işlemi kolaylıkla gerçekleşti (yaklaşık 0,2 mL). Ayrılan yüzey aktifçe zengin faza In iç standart çözeltisi eklendi ve 2 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ çözeltisiyle 2 mL'e seyreltilerek cihazda analizi gerçekleştirildi.

### 4.4.2. Antimon türlendirilmesi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu uygulanarak yapılan bu deneyde ligand derişimi, yüzey aktif derişimi, pH, ortak iyon etkisi, inkübasyon sıcaklığı ve süresi, Sb türlerinin oranı gibi parametreler optimize edildi. Optimum koşullar altında 40 mL analit çözeltilerine $10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ Dithizon çözeltisinden 0,2 mL, pH 4 tamponundan 2 mL ve % 5 (a/h) Triton X-114 çözeltisinden 0,6 mL eklendi ve çözelti 50 mL'ye seyreltildi. Daha sonra bu çözeltinin 55 $^oC$ sıcaklıktaki su

banyosuna konularak 20 dakika boyunca ısınması sağlandı. Isıtma işleminden sonra deney tüpleri 10 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edildi. Santrifüj sonrasında 20 dakika buz banyosunda bekletilen çözeltinin yüzey aktifçe zengin fazı ile sıvı fazı bir mikropipet yardımıyla birbirinden ayrıldı. Soğutma işlemi sonrasında deney tüpünün altında toplanan yüzey aktifçe zengin faz viskoz olduğundan ayırma işlemi kolaylıkla gerçekleşti (yaklaşık 200 µL). Ayrılan yüzey aktifçe zengin faza 5 $mg.L^{-1}$ In iç standart çözeltisinden 50 µL eklendi, 2 $mol.L^{-1}$ $HNO_3$ çözeltisiyle 2 mL'ye seyreltilerek cihazda analizi gerçekleştirildi. Türlerin ayrı ayrı tayini için;

1. Antimon(III) için prosedür uygulandı ve antimon(III) derişimi bulundu.
2. Ekstraksiyondan önce çözelti kaynar su banyosunda % 0,2 (a/h) L-Sistein ortamında pH 2 de 1 saat bekletildi ve Sb(V) türlerinin Sb(III)'e indirgenmesi sağlandı. Ekstraksiyon prosedürü aynen uygulanarak toplam Sb derişimi bulundu.
3. Toplam antimondan Sb(III) türleri çıkarılarak Sb(V) derişimi tespit edildi.

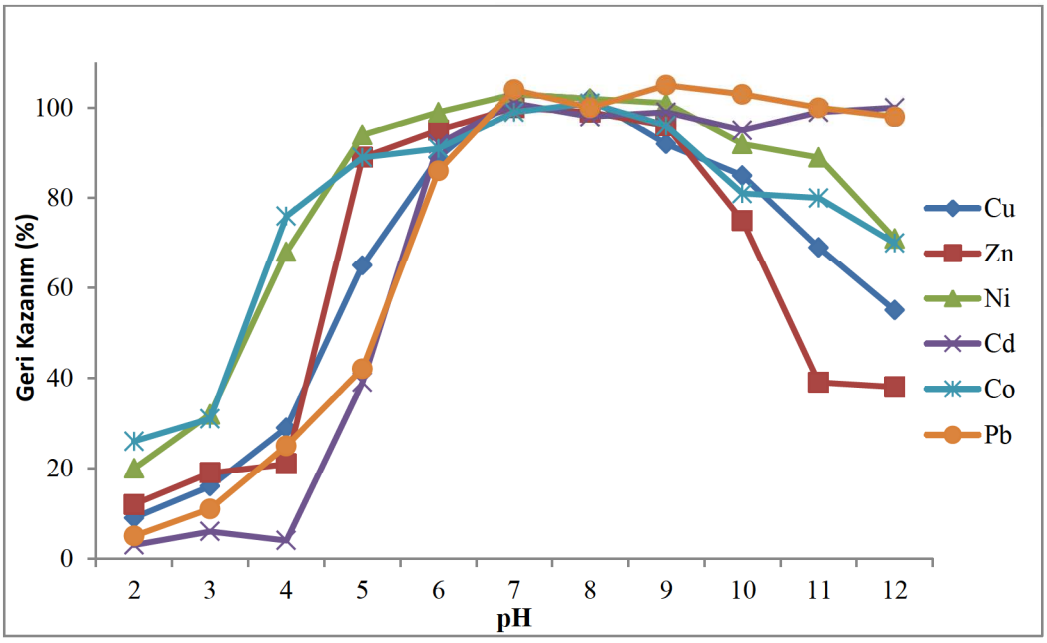
# BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

## 5.1. $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ İyonlarının Zenginleştirilmesi

### 5.1.1. pH etkisi

Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkileşimleri için ayarlanması gereken pH değeri, ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen temel parametrelerden biri olup ilk incelenen değişkendir. Metal iyonlarının uygun bir ligant ile oluşturduğu kompleksin kararlılığı ortamın pH'ına bağlıdır ve değer değiştikçe metalin veya ligandın türüne bağlı olarak kararlılık değişebilir. Ayrıca türüne bağlı olarak yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmının çözelti ortamındaki aktivitesini değiştirmektedir.

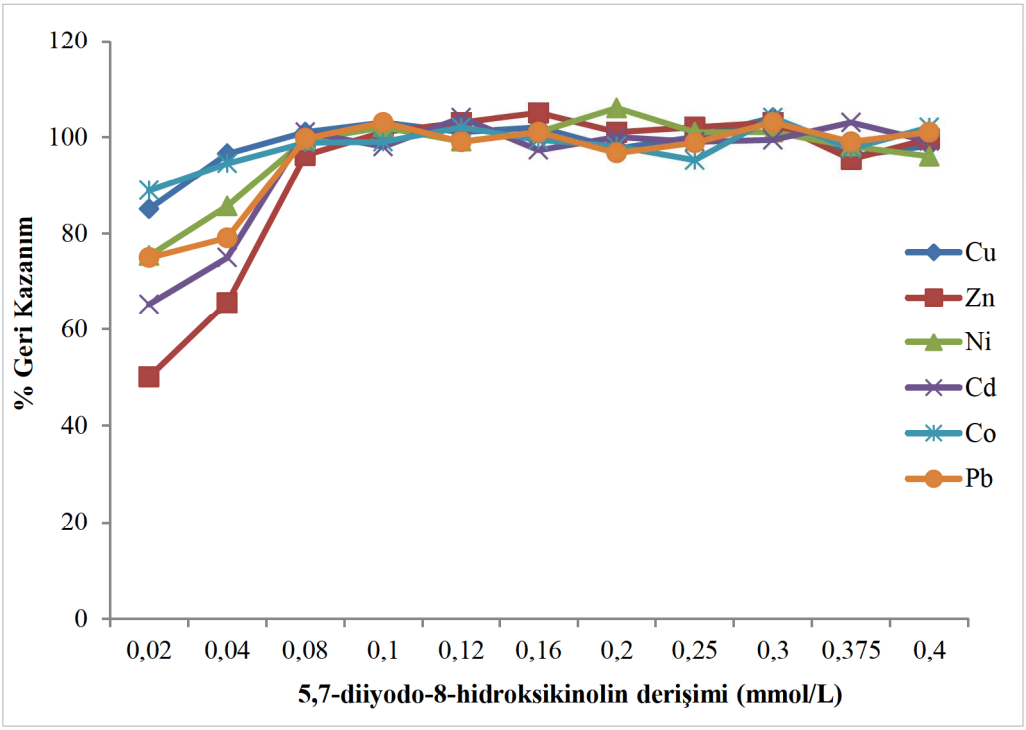
Çalışmada pH 2-12 arasında tarama yapılmış ve pH'ın 7-8 aralığında en uygun sonuçlar elde edilmiştir. Bu pH'ta kompleksleştirici madde olarak kullanılan 5-7 diioyodo-8-hidroksi-kinolin'in $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ metal iyonlarıyla en yüksek verimlilikteki kompleksleri oluşturduğu görülmüştür. Diğer pH değerlerinde geri kazanımın düşük olmasının sebebi 5,7-diioyodo-8-hidroksikinolin'in metal komplekslerinin kararlılığının azalması olabilir. Şekil 5.1.'de metal iyonlarının geri kazanımına pH'ın etkisi gösterilmiştir.




Şekil 5.1. Metal geri kazanımlarına pH etkisi

### 5.1.2. Ligant derişiminin etkisi

Metallerin ligantlarla komplekslerinin yüksek verimde eldesi ve oluşan komplekslerin yüzey aktif maddece zengin faza geçmesinde ligant derişimi büyük önem taşımaktadır. Çünkü kompleks oluşum şartları sağlandıktan sonra metallerin miseller vasıtasıyla ayrılması gerçekleşmektedir. Ligandların metallerle hidrofobik ve kararlılığı yüksek kompleksler oluşturması gerekmektedir. 5,7-diiyodo-8-hidroksikinolin ligandı metal iyonlarıyla hidrofobik kompleksler oluşturur ve bu kompleksler misel içine hapsedilerek önderiştirme gerçekleştirilir. Ortamda bulunan bütün metallerin kompleksleştirici madde ile reaksiyona girmesi istendiğinden ortamda yeterli miktarda kompleksleştirici bulunması gerekmektedir. Çalışmada 0,02 $mmol.L^{-1}$ ile 0,4 $mmol.L^{-1}$ arasındaki derişimlerde ekstraksiyon verimleri araştırılmıştır. 0,08 $mmol.L^{-1}$ ve üstündeki derişimlerde geri kazanım değerleri uygun çıkmıştır. Bunun nedeni muhtemelen aşırı ligand molekülü varlığının kompleksleşme verimini arttırması ve misel içine girmesini kolaylaştırmasıdır. Şekil 5.2.'de metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine ligand derişiminin etkisi gösterilmiştir.

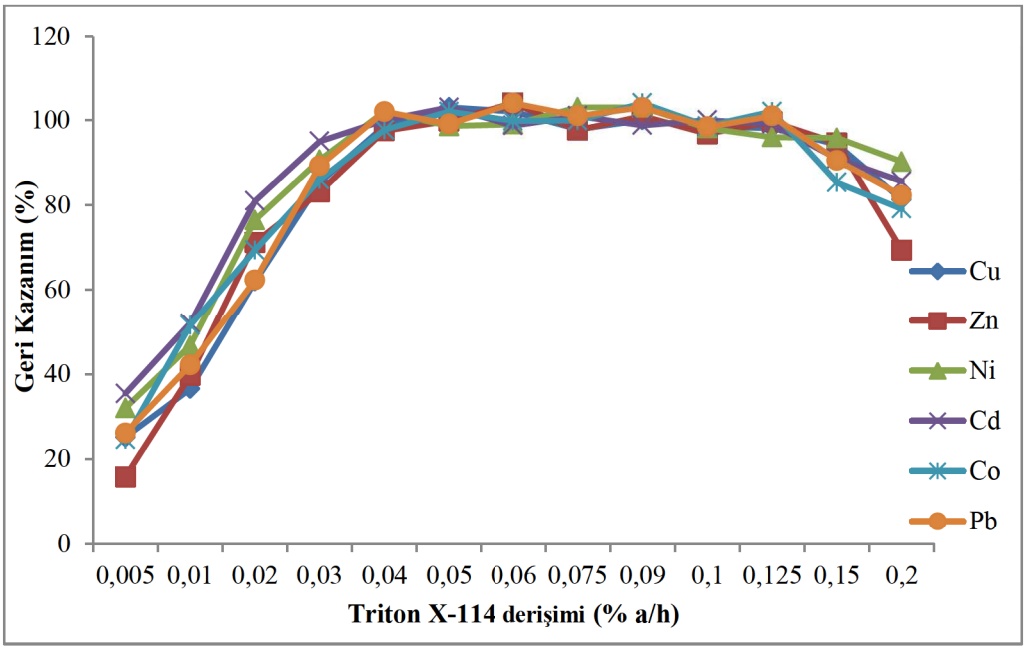



Şekil 5.2. Metal geri kazanımlarına ligand derişiminin etkisi

### 5.1.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metoduna etki eden en önemli parametrelerden biri yüzey aktif madde derişimidir. Yüzey aktif madde derişiminin gereken düzeyden az olması durumunda yeterli misel miktarı oluşmaması veya oluşan kompleksin tamamı surfaktan fazına geçememesinden dolayı ekstraksiyon verimi düşer. Yüzey aktif madde derişiminin aşırı olması durumunda ise yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi artacağından önderiştirme faktörü düşer.

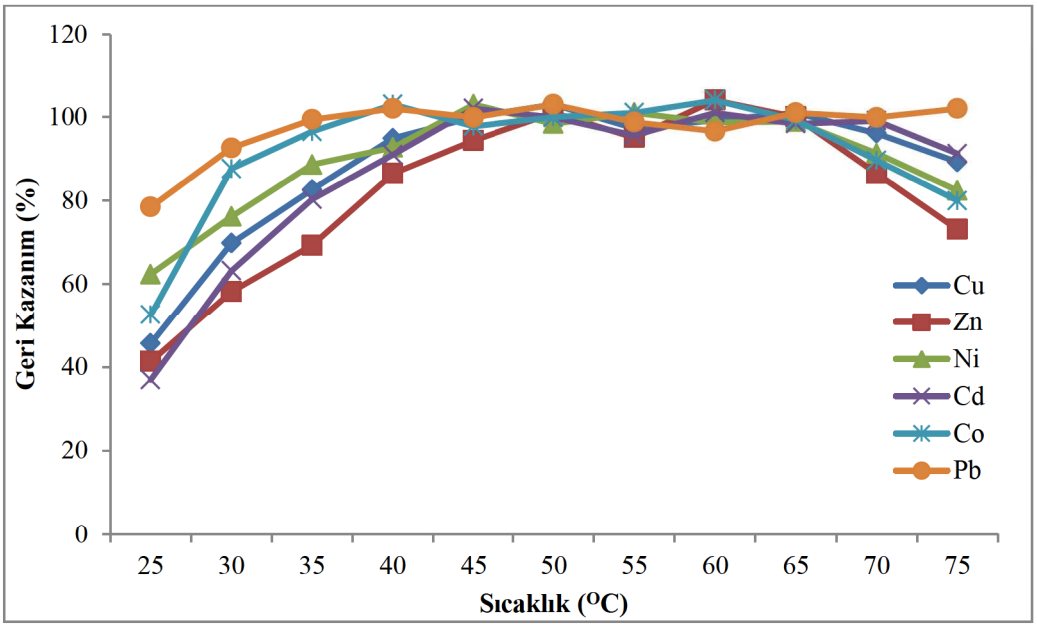
Düşük miselleşme sıcaklığı (23-26 $^{o}$C) ve faz ayrımı aşamasındaki yüksek yoğunluğu nedeniyle yüzey aktif madde olarak Triton X-114 seçilmiştir. Çalışmada % 0,005 ile % 0,2 (a/h) derişim aralığında test edilen Triton X-114 yüzey aktif maddesi en yüksek geri kazanım oranlarını % 0,04 ile % 0,125 (a/h) derişiminde vermiştir. % 0,06 (a/h) derişimi optimum değer olarak seçilmiştir. Şekil 5.3.'te metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine yüzey aktif madde derişiminin etkisi gösterilmiştir.




Şekil 5.3. Metal geri kazanımlarına yüzey madde derişiminin etkisi

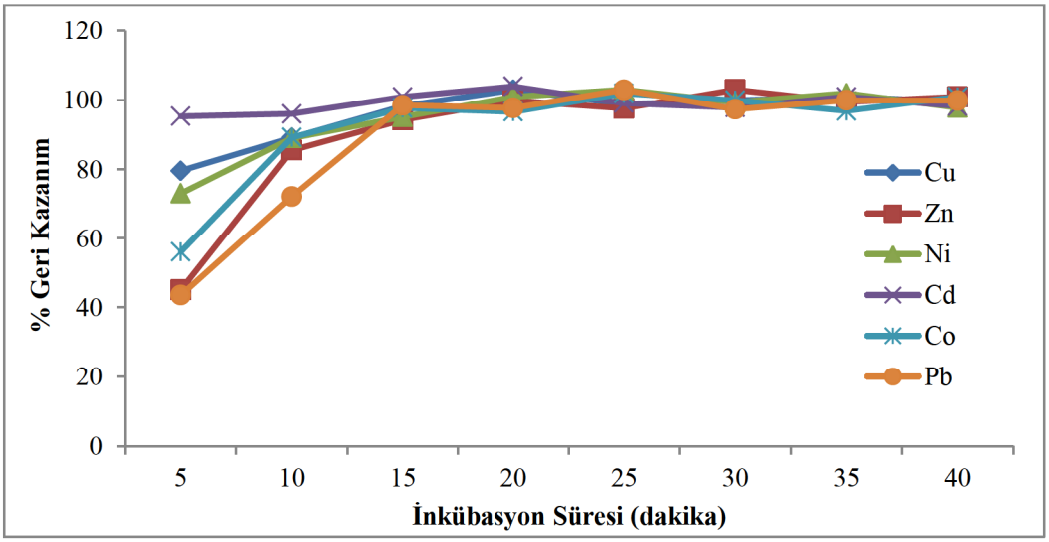
### 5.1.4. Sıcaklık ve inkübasyon süresinin etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda kararlı hidrofobik komplekslerin oluşması ve yüzey aktif maddenin miselleşerek hidrofobik yapıdaki kompleksleri içine hapsedebilmesi için gerekli sıcaklığa ulaşılması gerekir. Düşük sıcaklıklarda komplekleşme verimi düşebilir veya yüzey aktif madde kritik konsantrasyonun altında kalabilir. Yüksek sıcaklıkta ise oluşan yapılar kararsız hale dönüşerek tersinir olarak ayrışmalar gerçekleşebilir. Metal iyonlarının geri kazanımlarına sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla 25 $^{o}$C ile 75 $^{o}$C arasındaki sıcaklık değerlerinde ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada Şekil 5.4.'de görüldüğü gibi 45 ile 60 $^{o}$C aralığında geri kazanım değerlerinin iyi olduğu gözlenmiştir ve 50 $^{o}$C sıcaklık değeri optimum nokta olarak seçilmiştir.




Şekil 5.4. Metal geri kazanımlarına sıcaklığın etkisi

Ekstraksiyonun verimi için metallerin ligandlarla kompleks oluşturmasında termodinamik dengeye ulaşılması için örnek çözeltilerin inkübasyonda kalma süresi önemlidir. Bu amaçla 50 °C sıcaklıktaki su banyosunda 5 ila 40 dakika arasındaki değerlerde inkübasyon süresinin etkisi araştırılmış ve Şekil 5.5.'te görüldüğü gibi 15 dakika ve üzerinde su banyosunda bekletilmesiyle ekstraksiyon veriminin istenilen seviyeye ulaştığı görülmüştür. Sonraki çalışmalar için 20 dakika optimum değer olarak seçilmiştir.




Şekil 5.5. Metal geri kazanımlarına inkübasyon süresinin etkisi

### 5.1.5. Yabancı iyonların etkisi

Analit iyonlarının geri kazanımlarına matriks ortamında bulunabilecek yabancı iyonlarının etkisi araştırıldı. Tablo 5.1.'de verilen oranlarda matriks iyonlarının bulunduğu model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanarak analit iyonlarının geri kazanımları incelendi. Bu sonuçlar göstermektedir ki önerilen yöntem metal iyonlarının tabloda oranlardaki matriks iyonları varlığında bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemini kullanılarak zenginleştirilmesi için uygulanabilir.

Tablo 5.1. Yöntemin yabancı iyonlar varlığında test edilmesi

| İyon | Yabancı iyon/metal oranı |
|---|---|
| $Na^{+}$ | 5000 |
| $K^{+}$ | 5000 |
| $Mg^{2+}$ | 2000 |
| $Ca^{2+}$ | 1000 |
| $Al^{3+}$ | 100 |
| $Ba^{2+}$ | 10 |
| $Fe^{3+}$ | 5 |
| $Cl^{-}$ | 5000 |
| $NO_3^{-}$ | 5000 |
| $F^{-}$ | 5000 |
| $SO_4^{2-}$ | 500 |

### 5.1.6. Yöntemin analitik performansı

Amaçlanan metodun optimum şartları elde edildikten sonra analitik performans değerleri olarak zenginleştirme faktörü, gözlenebilme limiti, tayin limiti, kesinlik olarak hesaplanmıştır. Bulutlanma noktası yapılmadan oluşturulan kalibrasyon doğrusu 0,02 ile 2 $mg.L^{-1}$ aralığında, bulutlanma noktası uygulanarak hazırlanan kalibrasyon doğrusu ise 0,5 $\mu g.L^{-1}$ ile 50 $\mu g.L^{-1}$ aralığında hazırlanan çözeltilerin 100 $\mu g.L^{-1}$ indiyum eklenmiş iç standart ortamında ölçülmesiyle elde edilmiştir. Zenginleştirme faktörü önderiştirme yapılarak elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan elde edilen kalibrasyon doğrusu eğimine oranı olarak hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı değerleri 10 bağımsız kör çözeltinin standart sapmasının 3 katının kalibrasyon doğrusunun eğimine oranından ($3\sigma/m$) ve

tayin sınırı değerleri kör çözeltilerin standart sapmasının 10 katının kalibrasyon doğrusunun eğimine oranından (10σ/m) hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Yöntemin analitik performans özellikleri

| Parametreler | Cu | Zn | Ni | Cd | Co | Pb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zenginleştirme faktörü | 21,04 | 18,79 | 21,85 | 21,73 | 14,06 | 13,33 |
| Regrasyon katsayısı | 0,9984 | 0,9885 | 0,9977 | 0,9987 | 0,9985 | 0,9980 |
| Bağıl standart sapma (%) | 3,63 | 6,28 | 2,08 | 2,11 | 3,45 | 3,87 |
| Gözlenebilme sınırı ($\mu g.L^{-1}$) | 0,076 | 0,30 | 0,081 | 0,022 | 0,033 | 0,049 |
| Tayin sınırı ($\mu g.L^{-1}$) | 0,250 | 0,99 | 0,27 | 0,076 | 0,1 | 0,16 |
| Lineer aralık ($\mu g.L^{-1}$) | 0,5-50 | 0,5-50 | 0,5-50 | 0,5-50 | 0,5-50 | 0,5-50 |

### 5.1.7. Yöntemin gerçek örneklere uygulanması

Yöntem INCT-TL-1 çay yaprakları sertifikalı referans maddesi ile test edilmiştir. Bunun için 0,1 g sertifikalı standart madde tartılmış ve mikrodalga ile çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır. Ölçümler sonucu sertifikalı değerlere yakın değerler bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 5.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Sertifikalı referens madde için ölçüm değerleri (ortalama ± standart sapma, n=3)

| Metal | Sertifikalı değer ($\mu g\ g^{-1}$) | Bulunan değer ($\mu g\ g^{-1}$) | Geri Kazanım (%) |
|---|---|---|---|
| Cu | 20,40 | 20,92±0,46 | 102,7 |
| Zn | 34,70 | 33,90±2,96 | 97,7 |
| Ni | 6,12 | 5,96±0,96 | 97,4 |
| Cd | 0,030 | 0,032±0,003 | 106,6 |
| Co | 0,387 | 0,385±0,031 | 99,5 |
| Pb | 1,78 | 1,733±0,18 | 97,4 |

Bu çalışmanın uygulanabilirliği nehir ve şebeke suyu örneklerindeki metallerin bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle geri kazanımları araştırılmıştır. Optimum şartlar altında 40 mL su örneklerine uygulanan ekstraksiyon ile geri kazanımları yapılan ölçümleri gerçekleştirilen deneylerin sonuçlar Tablo 5.4.'te verilmiştir.

Tablo 5.4. Geliştirilen yöntem ile gerçek su örneklerinde metal analizi (ortalama ± standart sapma, n=3)

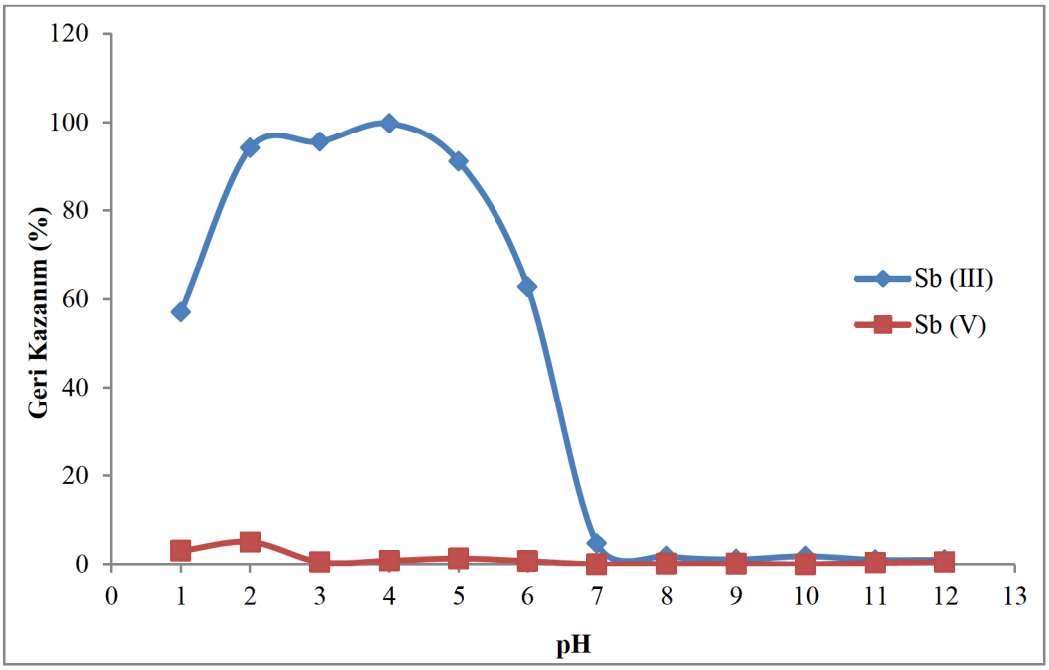
| Örnek | Metal | İlave Edilen ($\mu g\ L^{-1}$) | Ölçülen ($\mu g\ L^{-1}$) | Geri Kazanım (%) |
|---|---|---|---|---|
| Şebeke Suyu | Cu | 0 | 0,48 ± 0,02 | |
| | | 5 | 5,45 ± 0,06 | 99 |
| | | 10 | 10,72 ± 0,11 | 102,4 |
| | Zn | 0 | 1,12 ± 0,08 | |
| | | 5 | 6,27 ± 0,13 | 103 |
| | | 10 | 11,74 ± 0,24 | 106 |
| | Ni | 0 | TSA* | |
| | | 5 | 4,9 ± 0,04 | 98 |
| | | 10 | 10,22 ± 0,05 | 102 |
| | Cd | 0 | TSA* | |
| | | 5 | 5,05 ± 0,01 | 101 |
| | | 10 | 9,94 ± 0,07 | 99 |
| | Co | 0 | TSA* | |
| | | 5 | 4,82 ± 0,02 | 96 |
| | | 10 | 10,18 ± 0,08 | 102 |
| | Pb | 0 | TSA* | |
| | | 5 | 5,23 ± 0,04 | 105 |
| | | 10 | 10,32 ± 0,06 | 103 |
| Nehir Suyu | Cu | 0 | 1,62 ± 0,04 | |
| | | 5 | 6,69 ± 0,10 | 101 |
| | | 10 | 11,91 ± 0,12 | 103 |
| | Zn | 0 | 3,22 ± 0,11 | |
| | | 5 | 8,43 ± 0,24 | 104 |
| | | 10 | 13,9 ± 0,31 | 107 |
| | Ni | 0 | 0,57 ± 0,01 | |
| | | 5 | 5,61 ± 0,04 | 101 |
| | | 10 | 10,23 ± 0,09 | 97 |
| | Cd | 0 | TSA* | |
| | | 5 | 4,86 ± 0,02 | 97 |
| | | 10 | 9,77 ± 0,05 | 98 |
| | Co | 0 | TSA* | |
| | | 5 | 5,31 ± 0,03 | 106 |
| | | 10 | 9,78 ± 0,07 | 98 |
| | Pb | 0 | TSA* | |
| | | 5 | 5,19 ± 0,07 | 104 |
| | | 10 | 10,07 ± 0,11 | 101 |

*TSA: Tayin sınırının altında

## 5.2. Antimonun Türlendirilmesi

### 5.2.1. pH etkisi

Örnek çözeltinin pH'ı, hidrofobik komplekslerinin oluşumunu etkileyen önemli bir parametredir ve bu elementlerin türlemesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çalışma pH 1 ile 12 aralığında gerçekleştirilmiştir. Buna göre pH 4 de Sb (III) türlerinin kompleksleri kararlı iken yüksek pH değerlerinde kararlılığın bozulduğu gözlenmiştir. Sb (V) türlerinin ise dithizon ile kararlı kompleksler oluşturmadığı gözlenmiştir. Şekil 5.6.'da görüldüğü gibi pH 4'ün seçicilik için uygun olduğu görülmüştür.

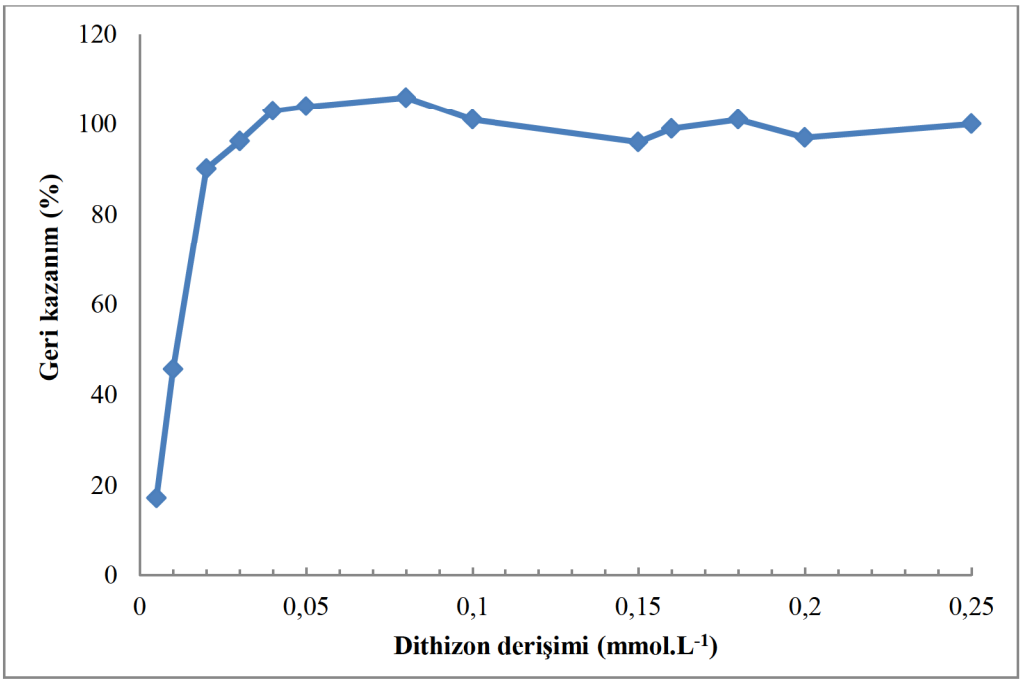



Şekil 5.6. Antimon türlerinin geri kazanımlarına pH etkisi

### 5.2.2. Ligand derişiminin etkisi

Ligandın analitle hidrofobik, hızlı ve kararlı bir yapı oluşturması ekstraksiyon verimi için önemli bir kriterdir. Dithizon analitik kimyada sıklıkla kullanılan organik reaktiflerden olup pH 7'nin altında kolaylıkla çözünemezken bazik ortamlarda yüksek çözünürlüklere sahiptir. Dithizon birçok ağır metalle raksiyona girerek renkli

polar olmayan kompleksler oluşturur ve bu kompleksler polar olmayan çözücüler içine hapsedilerek önderiştirme işlemleri gerçekleştirilir. Kompleks oluşumunda ortamda bulunan bütün metallerin kompleksleştirici madde ile reaksiyona girmesi istendiğinden ortama uygun miktarda kompleksleştirici madde koyulması gerekmektedir. Ditizon asidik bölgede Sb için seçici bir ligand olarak kullanılabilmektedir [42]. Çalışmada 0,005 ile 0,25 mmol.$L^{-1}$ dithizone derişimleri arasındaki değerler kullanılmış olup Şekil 5.7.'de Sb(III) türlerinin geri kazanımları gösterilmiştir. Ligand konsantrasyonun 0,03 mmol.$L^{-1}$ üzerinde olduğu ortamlarda uygun sonuçlar elde edilmiş 0,04 mmol.$L^{-1}$ optimum değer olarak alınmıştır.

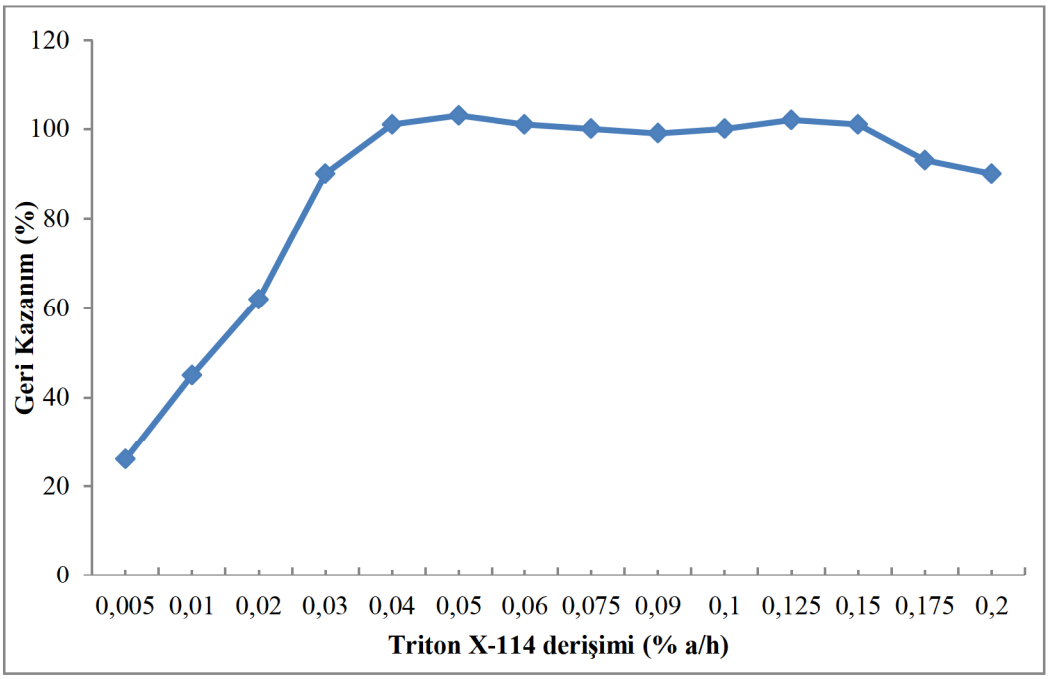



Şekil 5.7. Sb(III) türlerinin geri kazanımlarına Dithizone derişiminin etkisi

### 5.2.3. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

pH ve ligand derişimi etkisi incelendikten sonra diğer bir parametre olan yüzey aktif madde derişiminin etkisi araştırıldı. Yüzey aktif madde miktarı oluşan metal komplekslerinin kantitatif miktarda ayrılması için gereklidir. Bu nedenle seçilen pH ve ligand miktarı sabit tutularak % 0,005 (a/h) ile % 0,2 (a/h) arasındaki Triton X-114 derişimlerinde deneyler gerçekleştirildi. % 0,04 - % 0,15 (a/h) derişimleri arasında tatmin edici sonuçlar elde edildi. % 0,15 (a/h) derişiminin üzerinde

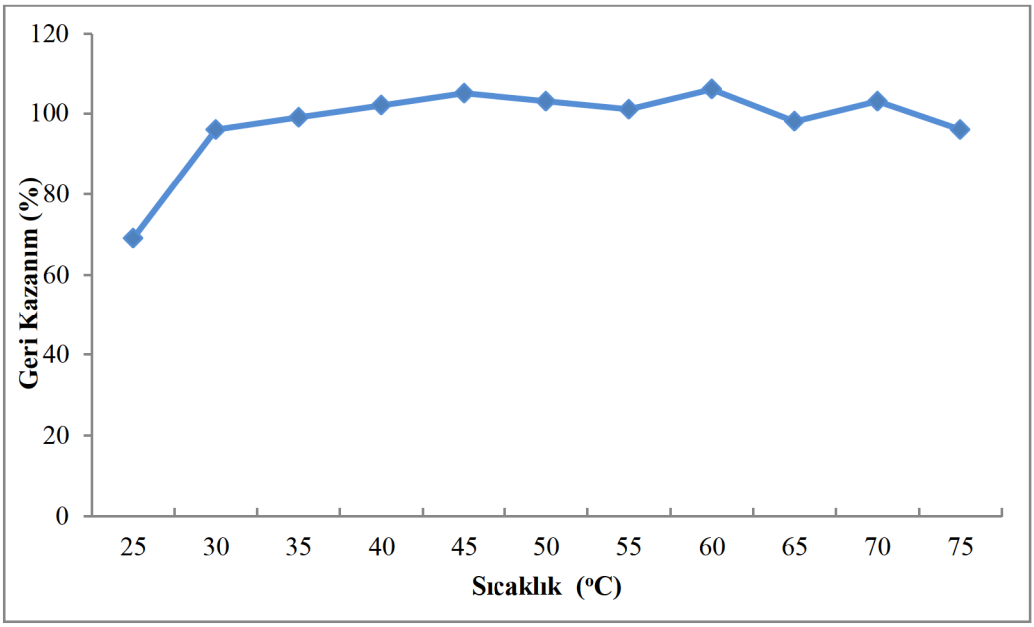
ekstraksiyon verimi azalmaya başlamıştır. Sonraki deneylerde % 0,06 (a/h) Triton X-114 derişimi seçildi. Şekil 5.8.'de Triton X-114 derişiminin Sb (III) geri kazanıma etkisi gösterilmiştir.




Şekil 5.8. Triton X-114 derişiminin Sb(III) geri kazanımına etkisi

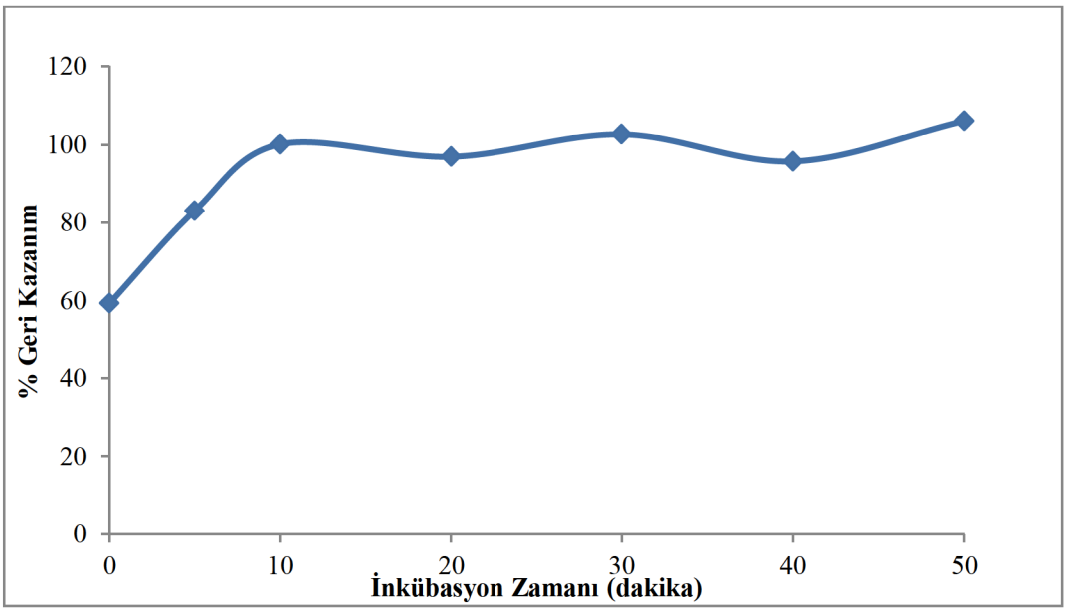
### 5.2.4. Sıcaklık ve inkübasyon süresinin etkisi

Düşük sıcaklık ve sıcaklık sürelerinde kararlı kompleksler meydana gelmemesi ya da yüzey aktif madde yeteri kadar misel oluşturamaması olasılığından düşük ekstraksiyon verimleri ile karşılaşılabilir. Yüksek sıcaklık değerlerinde ise komplesin kararlılığı düşebilir. Yapılan çalışmada, 25 ile 75 $^{o}$C sıcaklık aralığında deneyler gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.9.'da görüldüğü gibi 40-60 $^{o}$C' de maksimum ekstraksiyon verimine ulaştığı gözlemlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ekstraksiyon veriminde dalgalanmalar oluştuğu görülmektedir.




Şekil 5.9. Sıcaklığın Sb(III) geri kazanımına etkisi

50 °C sıcaklıktaki su banyosunda 5 ila 40 dakika arasındaki değerlerde inkübasyon süresinin etkisi araştırılmış ve Şekil 5.5.'te görüldüğü gibi 15 dakika ve üzerinde su banyosunda bekletilmesiyle Sb (III) iyonlarının geri kazanımlarının istenilen seviyeye ulaştığı görülmüştür. Sonraki çalışmalar için 20 dakika optimum değer olarak seçilmiştir.




Şekil 5.10. İnkübasyon süresinin Sb(III) geri kazanımına etkisi

### 5.2.5. Yabancı iyonların etkisi

Antimon matriks ortamında diğer iyonlarla beraber bulunduğunda ortamda bulunabilecek türlerin olumsuz etkisinin olup olmadığı araştırılması gerekir. Bu yüzden, önderiştirilecek olan metal iyonlarının farklı anyon ve katyonlar varlığında en az % 95 oranında verimlilik elde etmek için yabancı iyon etkisi çalışması yapılmıştır. Deney yapılırken 100 $\mu g.L^{-1}$ konsantrasyondaki metal iyonları üzerine farklı derişimlerde ortak iyon çözeltileri eklenmiş, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.5.'de belirtilen matriks ortamlarında yöntem test edilerek kantitatif geri kazanımlar elde edilmiş ve herhangi bir olumsuz etkiye rastlanmamıştır.

Tablo 5.5. Yöntemin test edildiği yabancı iyonlar ve oranları

| İyon | İyon/Sb oranı |
|---|---|
| $Na^{+}$ | 5000 |
| $K^{+}$ | 5000 |
| $Mg^{2+}$ | 2000 |
| Ca | 2000 |
| $Al^{3+}$ | 1000 |
| $Ba^{2+}$ | 100 |
| $Fe^{3+}$ | 10 |
| $Pb^{2+}$ | 10 |
| $Cu^{2+}$ | 10 |
| $Cd^{2+}$ | 10 |
| $Ni^{2+}$ | 10 |
| $Cl^{-}$ | 5000 |
| $NO_3^{-}$ | 5000 |
| $F^{-}$ | 5000 |
| $SO_4^{-}$ | 1000 |

### 5.2.6. Antimon türleri oranlarının etkisi

Antimon (III) / antimon (V) oranı etkisini incelemek için, farklı antimon (III) / antimon (V) konsantrasyonlarında çeşitli sentetik örnekler hazırlanmış ve yöntem uygulanmıştır. Buna göre karışımlar indirgenme yapılarak ve yapılmadan ölçülmüş indirgenme yapılmadan sadece Sb(III) derişimleri bulunurken, indirgenme yapılarak toplam Sb derişimleri gerçekleştirilmiştir. Antimon (V) 20 $\mu g.L^{-1}$ sabit tutulurken Sb(III) 10 ile 100 $\mu g.L^{-1}$ arasında değişen değerlerde eklenmiştir. Tablo 5.6.'da görüldüğü gibi yöntem ile türlerin birbirinden tam ayrımı yapılmış ve derişimleri tespit edilmiştir.

Tablo 5.6. Antimon türleri oranının etkisi (ortalama ± standart sapma, n=3)

| Sb(III)/Sb(V) oranı | Eklenen Sb(III) ($\mu g\ L^{-1}$) | Ölçülen Sb(III) ($\mu g\ L^{-1}$) | Geri Kazanım (%) | Toplam Sb ($\mu g\ L^{-1}$) | Geri Kazanım (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1/2 | 10 | 9,89 ± 0,56 | 99 | 30,67±0,73 | 102 |
| 1 | 20 | 19,49 ± 0,75 | 97 | 41,20±1,34 | 103 |
| 2 | 40 | 41,65 ± 1,60 | 104 | 59,36±1,84 | 99 |
| 4 | 80 | 79,36 ± 1,71 | 99 | 97,17±3,40 | 97 |
| 5 | 100 | 96,23 ± 2,60 | 96 | 116,58±3,28 | 97 |

### 5.2.7. Yöntemin analitik performansı

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanarak oluşturulan kalibrasyon doğrusu 0,5 ile 100 $\mu g.L^{-1}$ arasındaki standartların iç standart varlığında ölçülmesiyle ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmadan oluşturulan kalibrasyon doğrusu ise 0,1 ile 2 $mg.L^{-1}$ aralığındaki standart çözeltilerin iç standart varlığında ölçülmesiyle elde edilmiştir. Zenginleştirme faktörü önderiştirme yapılarak elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan elde edilen kalibrasyon doğrusu eğimine oranı olarak hesaplanmış ve 24,12 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 10 bağımsız blankin standart sapmasının 3 katının eğime oranından ($3\sigma/m$) 0,038 $\mu g.L^{-1}$ ve tayin sınırı gene aynı standart sapmanın 10 katının kalibrasyon eğimine

oranından (10σ/m) 0,126 µg.$L^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bağıl standart sapma 12 bağımsız (n=12) 100 µg $L^{-1}$ derişiminde Sb(III) içeren çözeltilerin ölçülmesiyle hesaplanmış % 2,59 olarak bulunmuştur. Bütün çalışmalarda In iç standardı kullanılmıştır. Tüm çalışmaların sonunda ölçüm aşamasında son hacimde 100 µg.$L^{-1}$ şekilde In iç standart çözeltisi eklenmiştir.

### 5.2.8. Yöntemin gerçek örneklere uygulanması

Yöntemin optimum koşulları belirlendikten sonra gerçek örneklere uygulanmıştır. Yöntem NIST 1573a Domates Yaprakları sertifikalı referans madde ile test edilmiştir Tablo 5.7.'de gösterildiği sertifikalı değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Sertifikalı değer sadece toplam antimon belirtilmiş olup türlerin ayrı ayrı sertifikalı değerleri bulunmamaktadır.

Tablo 5.7. Yöntemin sertifikalı referans madde ile test edilmesi (ortalama ± standart sapma, n=3)

| | Sertikalı Değer | Bulunan Değer | | |
|---|---|---|---|---|
| | Toplam Sb | Toplam Sb | Sb(III) | Hesaplanan Sb(V) |
| NIST 1573a Domates Yaprakları (µg.$kg^{-1}$) | 63 ± 6 | 65,1 ± 0,5 | 14,1 ± 1,5 | 51 ± 1,6 |

Çeşitli su ve meyve suyu örneklerine geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Buna göre yöntemin farklı örneklerde kolayca uygulanabildiği ve tatmin edici geri kazanım sonuçları verdiği gözlenmiştir. Sb(V) değerleri toplam antimon değerlerinden Sb(III) değerlerinin çıkarılmasıyla bulunmuştur. Ölçüm sonuçları seyreltme faktörleri hesaplanarak verilmiştir. Numunelere ekstraksiyon sonrası iç standart çözeltisi eklenmiştir. Ölçüm sonuçları Tablo 5.8.'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Su ve meyve suyu örneklerinde antimon değerleri (ortalama ± standart sapma, n=3)

| Örnekler | Eklenen ($\mu g.L^{-1}$) | | Bulunan ($\mu g.L^{-1}$) | | | Geri Kazanım (%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sb (III) | Sb (V) | Sb(III) | Sb(V) | Toplam Sb | Sb (III) | Sb (V) | Toplam Sb |
| Şebeke Suyu | 0 | 0 | T.S.A. | 0,66 ± 0,08 | 0,66 ± 0,08 | | | |
| | 5 | 5 | 4,89 ± 0,01 | 5,97 ± 0,1 | 10,88 ± 0,11 | 98 | 106 | 102 |
| | 10 | 10 | 10,40 ± 0,05 | 10,82 ± 0,14 | 21,23 ± 0,10 | 104 | 102 | 103 |
| Maden Suyu | 0 | 0 | T.S.A. | 0,45 ± 0,06 | 0,45 ± 0,06 | | | |
| | 5 | 5 | 5,05 ± 0,06 | 5,59 ± 0,09 | 10,64 ± 0,15 | 101 | 103 | 102 |
| | 10 | 10 | 9,91 ± 0,18 | 10,71 ± 0,13 | 20,62 ± 0,46 | 99 | 103 | 101 |
| Şeftali Nektarı | 0 | 0 | 4,55 ± 0,06 | 9,65 ± 0,12 | 14,21 ± 0,1 | | | |
| | 5 | 5 | 9,84 ± 0,14 | 14,75 ± 0,16 | 24,59 ± 0,22 | 106 | 102 | 104 |
| | 10 | 10 | 14,26 ± 0,15 | 19,33 ± 0,2 | 33,58 ± 0,34 | 97 | 97 | 97 |
| Portakal Suyu | 0 | 0 | 2,35 ± 0,04 | 4,91 ± 0,03 | 7,26 ± 0,06 | | | |
| | 5 | 5 | 7,29 ± 0,06 | 9,90 ± 0,06 | 17,19 ± 0,09 | 99 | 100 | 99 |
| | 10 | 10 | 12,19 ± 0,07 | 15,09 ± 0,14 | 27,28 ± 0,17 | 98 | 102 | 100 |
| Karışık Meyve Suyu | 0 | 0 | 1,63 ± 0,05 | 4,18 ± 0,06 | 5,81 ± 0,02 | | | |
| | 5 | 5 | 6,55 ± 0,07 | 9,11 ± 0,08 | 15,66 ± 0,13 | 98 | 99 | 99 |
| | 10 | 10 | 11,61 ± 0,1 | 13,96 ± 0,13 | 25,57 ± 0,21 | 100 | 98 | 99 |

*TSA: Tayin sınırının altında

# BÖLÜM 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Örneklerde eser miktarlardaki metallerin belirlenmesi ve türlendirmesi oldukça önemlidir. Enstrümental yöntemlerin çoğunda tayin sınırı yeterince düşük düzeyde olmamaktadır. Ayrıca eser elementlerin farklı yükseltgenme basamaklarının toksikliğinin farklı olması, türlerin ayrı ayrı tayin edilmesini de gerektirmektedir.

Eser element tayinleri için geliştirilmiş birçok metot bulunmakla birlikte bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) bazı avantajlarından dolayı bir çok çalışmada sıklıkla kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası ekstraksiyon ile yapılan ayırma ve zenginleştirme işlemi sonucunda elde edilen küçük miktardaki yüzey aktif maddece zengin faz, pek çok değişik spektroskopik cihazlarla analiz edilebilir ve diğer yöntemlere göre avantaj sağlar. Bu metot ile yapılan çalışmalarda ortam pH'sı, kullanılan kompleksleştirici madde ve derişimi, kullanılan yüzey aktif madde ve derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılarak metal iyonlarının en uygun koşullarda en yüksek geri kazanımlara ulaşması hedeflenmektedir.

Yapılan deneyler iki ayrı çalışmadan meydana gelmektedir. İlk olarak $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ metallerinin 5-7 diiyodo 8-hidroksikinolin ligandı yardımıyla bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak ise antimonun dithizon ligantı kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile türlendirilmesi yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Deneyler sonucunda ölçümler ICP-OES cihazında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pnömatik sisleştirici yerine elementin türüne göre 50 kata kadar daha düşük

gözlenebilme sınırı sağlayan ultrasonik sisleştirici kullanılmıştır. ICP-OES cihazı ile ölçümlerde oluşabilecek sistematik ve rastgele hataları engellemek amacıyla iç standart ekleme yöntemi kullanılmıştır.

### 6.1. Çoklu Metal Zenginleştirmesi

Düşük derişim seviyelerinde bile toksik etki gösteren ağır metallerin bulunduğu ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesi işlemi bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile gerçekleştirilebilir. Bu çalışmada analizi yapılmak istenen $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ ve $Zn^{2+}$ metalleri hidrofobik kompleksleştirici 5-7 diiyodo 8-hidroksikinolin ile kompleksleştirerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile misel içine hapsedilerek ayırma zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Ektraksiyonda ilk olarak pH etkisi araştırılmıştır. Metal iyonlarının uygun bir ligant ile oluşturduğu kompleksin kararlılığı ortamın pH'ına bağlıdır ve değer değiştikçe metalin veya ligandın türüne bağlı olarak kararlılık değişebilir. Çalışmada pH 2-12 arasında tarama yapılmış ve pH 7-8 aralığında en uygun sonuçlar elde edilmiştir. Bu pH'ta kompleksleştirici madde olarak kullanılan 5-7 diiyodo 8-hidroksikinolinin $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ metal iyonlarıyla en yüksek verimlilikteki kompleksleri oluşturduğu görülmüştür. Diğer pH değerlerinde geri kazanımın düşük olmasının sebebi 5,7-diiyodo-8-hidroksikinolinin metal komplekslerinin kararlılığının azalması olabilir.

Ekstraksiyon verimliliği için incelenmesi gereken önemli bir parametre de kompleksleştirici madde derişimidir. Kompleks oluşum şartları sağlandıktan sonra metallerin miseller vasıtasıyla ayrılması gerçekleşmektedir. Ligandların metallerle hidrofobik ve kararlılığı yüksek kompleksler oluşturması gerekmektedir. 5,7-diiyodo-8-hidroksikinolin ligandı metal iyonlarıyla hidrofobik kompleksler oluşturur ve bu kompleksler misel içine hapsedilerek önderiştirme gerçekleştirilir. Ortamda bulunan bütün metallerin kompleksleştirici madde ile reaksiyona girmesi istendiğinden ortamda yeterli miktarda kompleksleştirici bulunması gerekmektedir. Çalışmada 0,02 $mmol.L^{-1}$

ile 0,4 mmol.$L^{-1}$ arasındaki derişimlerde ekstraksiyon verimleri araştırılmıştır. 0,08 mmol.$L^{-1}$ ve üstündeki derişimlerde geri kazanım değerleri uygun çıkmıştır. Bunun nedeni muhtemelen aşırı ligand molekülü varlığının kompleksleşme verimini arttırması ve misel içine girmesini kolaylaştırmasıdır.

Çalışmada yüzey aktif madde derişiminin analitlerin geri kazanımlarına etkisi de araştırılmıştır. Yüzey aktif madde miktarı oluşan metal komplekslerinin kantitatif miktarda ayrılması için gereklidir ve yöntemin tekrarlanabilirliği açısından önemlidir. pH ve ligand miktarı sabit tutularak % 0,005 (a/h) ile % 0,2 (a/h) arasındaki Triton X-114 derişimlerinde deneyler gerçekleştirildi. % 0,04 - % 0,15 (a/h) derişimleri arasında tatmin edici sonuçlar elde edildi. % 0,15 (a/h) derişiminin üzerinde ekstraksiyon verimi azalmaya başlamıştır. Optimum derişim olarak % 0,06 (a/h) derişim değeri seçilmiştir. Yüzey aktifçe zengin faz 2 mol.$L^{-1}$ $HNO_3$ çözeltisi ile seyreltilerek cihaza okuma yaptırılmıştır.

Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla 25 $^{o}$C ile 75 $^{o}$C arasındaki sıcaklık değerlerinde ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda oluşan kompleksler kararlılıkları azalarak bozulabilir, düşük sıcaklıklarda ise bulutlanma için gereken kritik sıcaklığına ulaşmayan yüzey aktif maddeler misel oluşturmaz. Yapılan çalışmada 45-60 $^{o}$C aralığında geri kazanım değerlerinin iyi olduğu gözlenmiştir ve 50 $^{o}$C sıcaklık değeri optimum nokta olarak seçilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ekstraksiyon veriminde düşüş gözlenmiştir. İnkübasyon süresinin ekstraksiyon verimini etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde ise 15 dakikanın altında 50 $^{o}$C su banyosunda bekletilmesiyle ekstraksiyonun veriminin istenilen düzeyde olmadığı 15 dakikanın üzerindeki zaman aralıklarının ise ekstraksiyon verimini düşürmediği gözlenmiştir.

Analit iyonlarının geri kazanımlarına matriks iyonlarının etkisi optimize edilen şartlar altında araştırıldı. Elde edilen sonuçlara göre, su örneklerinde bulunabilecek matriks iyonlarının incelenen derişim aralıklarında analit iyonlarını genel olarak etkilemediği görülmüştür ve önerilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ metal iyonlarının

zenginleştirilmesi ve tayini için Tablo 5.1.'de verilen oranlarda matriks iyonları varlığında uygulanabilir bir yöntemdir.

Yöntemin tekrarlanabilirliği analit iyonlarını içeren 50 mL örnek çözeltilerine geliştirilen bulutlanma noktası yöntemi uygulanarak araştırıldı. Bağıl standart sapmalar $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ için (N=10) sırasıyla % 3,63; % 6,28; % 2,08; % 2,11; % 3,45 ve % 3,87 olarak hesaplandı. Yöntemin gözlenebilme sınırı ise $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Co^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ için (N=10) sırasıyla 0,076 $\mu g.L^{-1}$, 0,30 $\mu g.L^{-1}$, 0,081 $\mu g.L^{-1}$, 0,022 $\mu g.L^{-1}$, 0,033 $\mu g.L^{-1}$, 0,049 $\mu g.L^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen yöntem sertifikalı standart madde üzerinde ve su örneklerinde başarıyla uygulanmıştır. Analit iyonlarını sularda tayin etmek amacıyla optimize edilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi şebeke suyu ve çeşme suyu örneklerine iç standart tekniği ile uygulandı. Sonuçlar Tablo 5.3. ve 5.4.'de verilmiştir.

Analizlerin ICP-OES cihazında ölçülmesi bu türden çalışmalar için aynı anda pek çok metal iyonlarının tayinine imkan verdiğinden dolayı Atomik Absorbsiyon Spekrometresine göre avantaj sağlamaktadır. Yapılan çalışmada aynı anda 6 metal iyonunun tayinini kolaylıkla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, çalışmada kullanılan Ultrasonik sisleştirici diğer sisleştiricilerden daha verimli olup daha düşük derişim seviyelerinde ölçüm imkanı sağlamakta ve gözlenebilme limiti değerlerinde elementin türüne çeşitli oranlarda iyileşmeler sağlamaktadır. Böylece özellikle düşük derişim ihtiva eden örneklerin analizlerinde avantaj sağlamaktadır.

Metal iyonlarının için ayırma ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin literatürdeki yöntemlerle karşılaştırılması Tablo 6.1.'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo 6.1. Geliştirilen yöntemin litaratürdeki çalışmalarla karşılaştırılması

| Türler | Ligand | Yüzey Aktif Madde | Tayin yöntemi | Gözlenebilme Sınırı ($\mu g\ L^{-1}$) | Zenginleştirme Faktörü | Bağıl Standart Sapma (%) | Referans |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cd | 8-Hidroksikinolin | Triton X-114 | ICP-OES | 0,01 | 19,72 | 4,19 | [53] |
| Co | | | | 0,04 | 9,95 | 5,57 | |
| Ni | | | | 0,01 | 19,97 | 4,93 | |
| Pb | | | | 0,34 | 10,54 | 4,28 | |
| Zn | | | | 0,05 | 18,85 | 5,13 | |
| Cu | | | | 0,04 | 22,16 | 4,89 | |
| Cd, | 4-(2-piridilazo)-resorsinol (PAR) | Triton X-114 | ICP-OES | 1,0 | 9,36 | 1,3 | [103] |
| Ni | | | | 6,3 | 9,79 | 1,7 | |
| Cu | | | | 1,1 | 9,77 | 1,9 | |
| Zn | | | | 1,2 | 10,1 | 2,6 | |
| Ag | Amonyum pirilidin ditiyokarbamat (APDC) | Triton X-114 | ETAAS | 0,003 | 200 | 4,1 | [104] |
| Co | | | | 0,008 | | 3,1 | |
| Cr | | | | 0,003 | | 4,8 | |
| Cu | | | | 0,006 | | 4,6 | |
| Fe | | | | 0,015 | | 2,9 | |
| Mn | | | | 0,002 | | 3,4 | |
| Ni | | | | 0,009 | | 5,3 | |
| Pb | | | | 0,01 | | 2,9 | |

Tablo 6.1. (Devamı)

| Türler | Ligand | Yüzey Aktif Madde | Tayin yöntemi | Gözlenebilme Sınırı ($\mu g.L^{-1}$) | Zenginleştirme Faktörü | Bağıl Standart Sapma (%) | Referans |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cd<br>Cu<br>Pb<br>Zn | 1-(2-tiyoazolilazo)-2-naftol (TAN) | Triton X-114 | FAAS | 0,099<br>0,27<br>1,10<br>0,095 | 57,7<br>64,3<br>55,3<br>63,7 | 3,10<br>1,60<br>3,50<br>1,50 | [105] |
| Zn<br>Ni<br>Co<br>Pb | 2-guanidin benzimidazol (2-GBI) | Triton X-114 | FAAS | 8,8<br>4,9<br>7,8<br>11 | 13<br>15,5<br>15<br>29,6 | 5,20<br>4,30<br>7,80<br>3,20 | [106] |
| Cu<br>Pb<br>Co | 1-Feniltiyo semikarbazit (1-PTSC) | Triton X-114 | FAAS | 0,67<br>3,42<br>1 | 25 | 1,7<br>3,8<br>4,6 | [107] |
| Cu<br>Zn<br>Ni<br>Cd<br>Co<br>Pb | 5,7-diiyodo-8-hidroksikinolin | Triton X-114 | USN-ICP-OES | 0,076<br>0,30<br>0,081<br>0,022<br>0,033<br>0,049 | 21,04<br>18,79<br>21,85<br>21,73<br>14,06<br>13,33 | 3,63<br>6,28<br>2,08<br>2,11<br>3,45<br>3,87 | Bu çalışma |

## 6.2. Antimon Türlendirmesi

Antimonun zehirlilik etkisinin türlerine göre farklılık göstermesi ortamda bulunan antimonun tür tayinini önemli kılar. Genellikle +3 ve +5 şeklinde ortamda bulunan antimonun +3 türleri +5 türlerine göre çok daha toksiktir. Son yıllarda çeşitli endüstri alanlarında sıkça kullanılan antimona su, gıda ve çevresel örneklerde eser düzeyde de olsa rastlanmaktadır. Antimon türlerinin tayini için pek çok analitik yöntem geliştirilmiş olup bulutlanma noktası ekstraksiyonu da bunlardan biridir.

Bu çalışmada antimon türlerinin tayini seçici ve hidrofobik bir ligand olan dithizon ile kompleksleştirilerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi yardımıyla ayırma ve zenginleştirme işlemi ile gerçekleştirilmiştir. In iç standardı varlığında ultrasonik sisleştiricili indüktif eşleşmeli optik emisyon spektrometresinde ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada ilk incelenen parametre pH'dır. Örnek çözeltinin pH'ı, hidrofobik komplekslerinin oluşumunu etkileyen önemli bir parametredir ve bu elementlerin türlendirmesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çalışma pH 1 ile 12 aralığında gerçekleştirilmiştir. Buna göre pH 4 de Sb (III) türlerinin kompleksleri kararlı iken yüksek pH değerlerinde kararlılığın bozulduğu gözlenmiştir. Sb (V) türlerinin ise dithizon ile kararlı kompleksler oluşturmadığı gözlenmiştir.

Ekstraksiyon verimini etkileyen faktörlerden ikinci olarak incelenen parametre ligant derişimidir. Çözelti ortamında ligand derişimininm düşük olduğu durumda analit iyonlarının tamamı kompleks oluşturamadığından çözelti ortamında kalırlar ve düşük geri kazanım yüzdeleri elde edilmiş olur. Çalışmada 0,005 ile 0,25 $mmolL^{-1}$ dithizon derişimleri arasındaki değerler kullanılmış olup dithizon derişiminin 0,03 $mmolL^{-1}$ üzerinde olduğu ortamlarda uygun sonuçlar elde edilmiş ve 0,04 $mmolL^{-1}$ dithizon derişimi optimum değer olarak alınmıştır.

Yüzey aktif madde derişiminin ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla seçilen pH ve ligand miktarı sabit tutularak % 0,005 (a/h) ile % 0,2 (a/h) arasındaki Triton X-114 derişimlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. % 0,04 - % 0,15 (a/h) derişimleri arasında tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. % 0,15 (a/h) değerinin üzerindeki Triton X-114 derişimlerinde ekstraksiyon verimi azalmaya başlamıştır ve % 0,06 (a/h) Triton X-114 derişimi optimum derişim olarak seçilmiştir.

Sıcaklık ve inkübasyon süresinin ekstraksiyon verimine etkisi incelendiğinde 25 ile 75 $^{o}$C sıcaklık aralığında deneyler gerçekleştirilen deneylerde 40-60 $^{o}$C' de maksimum ekstraksiyon verimine ulaştığı gözlemlenmiştir. 5 ila 40 dakika arasındaki değerlerde inkübasyon süresinin etkisi araştırılmış ve 15 dakika ve üzerinde su banyosunda bekletilmesiyle ekstraksiyon verimi istenilen düzeyde oluştuğu görülmüştür. 50 $^{o}$C sıcaklık değeri ve 20 dakika inkübasyon süresi optimum değerler kabul edilmiştir.

Analit iyonlarının geri kazanımlarına matriks iyonlarının etkisi optimize edilen şartlar altında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, su ve gıda örneklerinde bulunabilecek matriks iyonlarının incelenen derişim aralıklarında analit iyonlarını genel olarak etkilemediği görülmüştür ve önerilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi antimon iyonlarının zenginleştirme ve türlendirme tayinleri için Tablo 5.5.'de verilen oranlarda matriks iyonları varlığında uygulanabilir bir yöntemdir.

Antimon türlerinin oranlarının ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla farklı oranlarda sentetik olarak hazırlanan çözeltilerde yöntem uygulanmıştır. Buna farklı oranlarda Sb(III) ve Sb(V) türlerinin varlığı ekstraksiyonu etkilememekte ve türlerin ayrı ayrı tayinleri mümkün olmaktadır.

Dithizon ligandı Sb(III) türü ile seçici kompleks oluştuğundan dolayı ortamdaki Sb(V) türlerinin Sb(III) türüne indergenmesi gerekmektedir. Bunun için litaratürdeki çalışmalarda sıkça kullanılan L-Sistein indirgeme ajanı olarak olarak kullanılmıştır [104]. % 0,2 (a/h) L-Sistein ortamında pH 2 de 1 saat

kaynayan su banyosunda bekletilerek ve Sb(V) türlerinin Sb(III)'e indirgenmesi sağlanmış ve optimum şartlarda ekstraksiyon işlemi aynen uygulanarak toplam Sb derişimleri bulunmuştur.

Yöntemin tekrarlanabilirliği analit iyonlarını içeren 50 mL örnek çözeltilerine geliştirilen bulutlanma noktası yöntemi uygulanarak araştırılmıştır. Bağıl standart sapma 12 bağımsız (n=12) 100 $\mu g.L^{-1}$ derişiminde Sb(III) içeren çözeltilerin ölçülmesiyle hesaplanmış % 2,59 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı 0,038 $\mu g.L^{-1}$ ve tayin sınırı 0,126 $\mu g.L^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (N=10). Zenginleştirme faktörü önderiştirme yapılarak elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan elde edilen kalibrasyon doğrusu eğimine oranı olarak hesaplanmış ve 24,12 olarak bulunmuştur.

Yöntemin optimum koşulları belirlendikten sonra gerçek örneklere uygulanmıştır. Yöntem NIST 1573a Domates Yaprakları sertifikalı referans madde ile test edilmiştir sertifikalı değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca çeşitli su ve meyve suyu örneklerine bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Sb(V) derişim değerleri toplam antimon değerlerinden Sb(III) değerlerinin çıkarılmasıyla bulunmuştur. Ölçüm sonuçları seyreltme faktörleri hesaplanarak verilmiştir. Numunelere çeşitli hataların giderilmesi için ekstraksiyon sonrası iç standart çözeltisi eklenmiş ve bu tayin metoduna göre ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Tablo 5.8.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Sonuç olarak önerilen yöntemin, basit, hızlı, seçici, yüksek duyarlık ve düşük derişimlerde çalışılabilmesi gibi özelliklere sahip olmasıyla gıda, su ve çevresel örneklerde antimon türlerinin (Sb(III), Sb(V), toplam Sb) izlenmesi, belirlemesi ve türlendirme çalışmalarında kolaylıklar sağlayacağı düşünülmektedir. Önerilen ayırma zenginleştirme ve türleme yönteminin literatürdeki yöntemlerle karşılaştırılması Tablo 6.2.'de gösterilmiştir. Deneylerde diğer sıvı-sıvı ekstraksiyonları gibi yöntemlere göre daha az toksik organik kimyasallar kullanılması da çevrenin korunması açısından önemli bir avantajdır.

Tablo 6.2. Sb türlendirme yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

| Tür | Ligand | Yüzey Aktif Madde | Tayin yöntemi | Gözlenebilme Sınırı ($\mu g.L^{-1}$) | Zenginleştirme Faktörü | Bağıl Standart Sapma (%) | Referans |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sb(III)/Sb(V) | Amonyum pirolidinditiyokarbamat, (APDC) | Triton X-114 | ETAAS | Sb(III): 0.02 | - | Sb(III): 7,8 | [56] |
| Se(IV)/Se(VI)<br>Sb(III)/Sb(V) | Dietildithiyokarbamat, (DDTC) | Triton X-114 | ETV-ICP-MS | Sb(III): 0,03<br>Se(IV): 0,05 | 50 | Sb(III): 4,2<br>Se(IV): 3,5 | [108] |
| Sb(III)/Sb(V) | N-benzoil-N-fenilhidroksilamin, (BPHA) | Triton X-114 | FAAS | Sb(III): 1,82<br>Toplam Sb: 2,08 | 45 | Sb(III): 2,6<br>Toplam Sb: 2.2 | [109] |
| Sb(III)/Sb(V) | Bromopyrogallol red (BPR) | CTAB | Spektrofotometre | Sb(III): 0,05<br>Sb(V): 0,08 | Sb(III): 27,3<br>Sb(V): 21,9 | Sb(III): 2,2<br>Sb(V): 2,7 | [110] |
| Sb(III)/Sb(V) | Pyronine B | Triton X-114<br>SDS | FAAS | Sb(III): 1,68<br>Sb(V): 4,28 | Sb(III): 117,6<br>Sb(V): 83,4 | Sb(III): 2,15<br>Sb(V): 3,75 | [111] |
| Sb(III)/Sb(V) | Dithizon | Triton X-114 | USN-ICP-OES | Sb(III): 0,038 | 24,12 | Sb(III): 2,59 | Önerilen yöntem |

# KAYNAKLAR


[1] Srogi, K. Spectroscopy techniques for trace elements. Analytical Letters 41, 677–724, 2008.

[2] Dulski T.R. Trace Elemental Analysis of Metals: Methods and Techniques. Marcel Dekker, New York, USA, 53-113, 1999.

[3] Pereira, G.M., Arruda, M.A.Z. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. Microchimica Acta, 141, 115-131, 2003.

[4] Crompton T.R. Preconcentration Techniques for Natural and Treated Waters: High Sensitivity Determination of Organic and Organometallic Compounds, Cations and Anions. Spon Press, New York, USA, 1-34, 2002.

[5] Kola, H., Peramaki, P. The study of the selection of emission lines and plasma operating conditions for efficient internal standardization in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Spectrochim. Acta,59, 231–242, 2004.

[6] Ojeda, C.B., Rojas, F.S. Separation and preconcentration by a cloud Point extraction procedure for determination of metals: an overview. Anal. Bioanal. Chem., 394, 759-782, 2009.

[7] Silva, M.F., Cerutti, E.S. and Martinez, L.D. Coupling Cloud Point Extraction to Instrumental Detection Systems for Metal Analysis, Microchim Acta 155, 349–364, 2006.

[8] Duruibe J.O., Ogwuegbu M.O.C., Egwurugwu J.N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects, International Journal of Physical Sciences 2-5,112-118, 2007.

[9] He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. J. Trace Element Med. Biol., 19, 125-140, 2005.

[10] Turker, A.R. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. Clean-Soil, Air, Water 35(6), 548-557, 2007.

[11] 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, 66(4), 912-916, 2005.

[12] 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, 62, 437-443, 2004.

[13] Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski R.P., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction, Chemical Communications, 16, 1765-1766, 1998.

[14] Citak, D., Tuzen, M., Soylak, M. Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. Food and Chemical Toxicology, 47(9), 2302-2307, 2009.

[15] Baysal, A., Akman, S., Calisir, F. A novel slurry sampling analysis of lead in different water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitated with cobalt/pyrrolidine dithiocarbamate complex. J. Hazard Mater., 158, 454-459, 2008.

[16] Duan, T., Kang, J., Chen, H., Zeng, X. Determination of ultra-trace concentrations of elements in high purity tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry after $Fe(OH)_3$ coprecipitation. Spectrochim. Acta B , 58(9), 1679-1685, 2003.

[17] Zolotov Y.A., Kuzmin N.M. Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 12-27, 1990.

[18] Arbab-Zavar MH., Chamsaz M., Zohuri G., Darroudi A. Synthesis and characterization of nano-pore thallium (III) ion-imprinted polymer as a new sorbent for separation and preconcentration of thallium. J. Hazard Mater., 185, 38–43, 2011.

[19] Saracoglu, S., Divrikli, U., Soylak, M., Elci, L. Determination of copper, iron, lead, cadmium, cobalt and nichel by atomic absorption spectrometry in baking powder and baking soda samples after preconcentration and separation. Journal of Food and Drug Analysis, 10 (3),188–194, 2002.

[20] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements. Spectrochim. Acta B, 58, 1177-1233, 2003.

[21] Watanabe, H., Tanaka, H. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Talanta, 1978, 25, 585-589, 1978.

[22] Quina, F. H., Hinze, W. L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. Industrial&Engineering Chemistry Research 38(11), 4150–4168, 1999.

[23] Ohashi, A., Ito, H., Kanai, C., Imura, H., Ohashi, K., Cloud point extraction of iron (III) and vanadium (v) using 8-quinolinol derivates and triton X-100 and determination of $10^{-7}$ mol.dm$^{-3}$ level iron (III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectrometry. Talanta 5, 1-6, 2004.

[24] Paleologos, E.K., Giokas, D.L., Karayannis, M.I., Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. Trends in Analytical Chemistry 24(5), 426-436, 2005.

[25] Willie L.H., Pramauro E. A Critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24(2), 133-177, 1993.

[26] Peter C.K., Neil E.S. Organic Chemistry. W.K. Freeman and Company, New York, 842-843, 2004.

[27] Moroi Y., Micelles Theoritical and Applied Aspects. A Division of Plenum Publishing Corporation, New York, 183-194, 1992.

[28] Szymanowski, J. Surfactant enhanced non-classical extraction. J. Radioanal. Nucl. Chem., 246(3), 635-642, 2000.

[29] Çıtak D. Katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile bazı metallerin zenginleştirilmesi ve türlemesi. Gaziosman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2010.

[30] McIntire GL., Micelles in analytical-chemistry, Crit. Rev. Anal. Chem. 21, 257-278, 1990.

[31] Stalikas CD., Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, Trends Anal. Chem., 21(5), 343-355, 2002.

[32] Kjellander R., Claesson PM., Stenius P., Christenson HK., Direct measurement of temperature-dependent interactions between nonionic surfactant layers, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82(9), 2735-2746, 1986.

[33] Bomel A.V. Palepu R.M., n-Alkanol induced clouding of Brij 56 and the energetics of the process. Colloids Surf. A., 233, 109-115, 2004.

[34] Rosen M.J.,2004, Surfactants and interfacial phenomena. Hoboken, New Jersey, Canada. 105-178, 2004.

[35] Huiber P.D.T., Shah D.O., Katritzky A.R., Predicting Surfactant Cloud Point from Molecular Structure. J. Colloid Interface Sci., 193, 132-136, 1997.

[36] Bales B.L., Zana R., Cloud point of aqueous solutions of tetrabutylammonium dodecyl sulfate is a function of the concentration of counterions in the aqueous phase. Langmuir, 20, 1579-1581, 2004.

[37] Evangelos, K. P., Giokas, D. L., Karayannis, M. I., Micelle-mediated seperation and cloud-point extraction. Trends Anal. Chem., 24, 426-436, 2005.

[38] 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 Anal. Chem., 23, 479-489, 2004.

[39] Kulichenko S.A., Doroschuk, V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase. Talanta 59, 767-773, 2003.

[40] Constantine D.S. Micelle-mediated extraction as a tool for seperation and preconcentration in metal analysis. Trends Anal. Chem., 21, 343-355, 2002.

[41] Zhu X., Hu B. Jiang Z., Li, M. Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. Water Research 39, 589-595, 2005.

[42] Akita, S., Takeuchi, H. Cloud point extraction using polyoxyethylene nonyl phenyl ethers. J. Chinese Inst. Chem. Engin. 30(4), 273-281, 1999.

[43] Luconi MO., Silva MF., Olsina RA., Fernandez LP., Cloud point extraction of lead in saliva via use of nonionic PONPE 7.5 without added chelating agents, Talanta 51:123–129, 2000.

[44] Silva MF., Femandez L., Olsina RA., Stacchiola D., Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of erbium(III) 2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol, Analytica Chimica Acta 342, 229-238, 1997.

[45] 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, 22, 635-639, 2006.

[46] 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, 22, 911-916, 2006.

[47] Armstrong J.K., Chowdhry B.Z., Snowden M.J., Leharne S.A. Effect of sodium chloride upon micellization and phase separation transitions in aqueous solutions of triblock copolymers: a high-sensitivity differential scanning calorimetry study. Langmuir 14(8), 2004-2010, 1998.

[48] Shahab, S., Yadollah, Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES. J. Colloid Interface Sci., 298, 419-425, 2006.

[49] Kandhro G.A., Kazi, T.G., Baig J.A., Afridi S.H.I. Shah A.Q. Sheikh H.R., Kolachi N.F., Wadhwa S.K., Zinc and iron determination in serum and urine samples of thyroid patients using cloud point extraction. J. AOAC Int., 93, 1589-1594, 2010.

[50] 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, 77, 289-293, 2008.

[51] Depoi, F.D., de Oliveira, T.C., de Moraes, D.P., Pozebon, D. Preconcentration and determination of As, Cd, Pb and Bi using different sample introduction systems, cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Anal. Methods, 4, 89-95, 2012.

[52] Mortada, W.I., Hassanien, M.M., El-Asmy, A.A. Cloud point extraction for the determination of trace amounts of Pt(IV) bygraphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Methods, 5, 530–535, 2013.

[53] Zhao L., Zhong S., Fang K., Qian Z., Chen J. 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. J. Hazard. Mater., 239-240, 206-212, 2012.

[54] Tavakoli L., Yamini Y, Ebrahimzadeh H, Nezhadali A, Shariati S, Nourmohammadian F. Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES. J. Hazard Mater., 152(2), 737-743, 2008.

[55] Bakırcıoglu D. Cloud point extraction for the preconcentration of palladium and lead in environmental samples and determination by flow injection flame atomic absorption spectrometer. Environ. Sci. Pollut. Res., 19 (6), 2428-2437, 2012.

[56] Jiang, X.M., Wen, S.P., Xiang, G.Q. Cloud point extraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of antimony(III) and antimony(V) in food packaging materials. J. Hazard. Mater., 175, 146–150, 2010.

[57] Fathi, S.A.M., Yaftian, M.R. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper (II) ions in water samples. J. Colloid Interface Sci., 334, 167-170, 2009.

[58] Gu, T., Galera, P. A, The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X–100 in water. Colloids and Surfaces, 147, 365-370, 1999.

[59] Ensafi, A.A. Speciation of thallium by flow ınjection analysis with spectrofluorimetric detection. Microchemical Journal, 60, 75–83, 1998.

[60] Michalke, B. Element speciation definitions, analytical methodology and some examples. Ecotoxicology and Environmental Safety 56, 122-139, 2003.

[61] Saygı K.Ö. Katı faz ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme ile bazı metal iyonlarının zenginlestirilmesi ve türlendirilmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2010.

[62] Tokalioglu, S., Kartal, S., Elci, L. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta, 413, 33-40, 2000.

[63] Tuzen, M., Soylak M. Evaluation of trace element contents in canned foods marketed from Turkey. Food Chemistry, 102, 1089-1095, 2007.

[64] Rosen, A.L., Hieftje, G.M. Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: applications and instrumentation. Spectrochim. Acta B, 59, 135-146, 2004.

[65] Gomez-Ariza, J.L., Arias-Borrego, A., Garcia-Barrera, T. Combined use of total metal content and size fractionation of metal biomolecules to determine the provenance of pine nuts (Pinus pinea). Anal Bioanal Chem., 388, 1295-1302, 2007.

[66] Gomez-Ariza, J.L., Arias-Borrego, A., Garcia-Barrera, T. Multielemental fractionation in pine nuts (Pinus pinea) from different geographic origins by size-exclusion chromatography with UV and inductively coupled plasma mass spectrometry detection. Journal of Chromatography A, 1121, 191-199, 2006.

[67] Crews, H.M. Speciation of trace elements in foods, with special reference to cadmium and selenium: is it necessary? Spectrochim. Acta B, 53, 213-219, 1998.

[68] Ruzik, L. Speciation of challenging elements in food by atomic spectrometry. Talanta, 93, 18-31, 2012.

[69] Michalke, B. Trace element speciation in human milk. Pure Appl. Chem. 78 (1), 79-90, 2006.

[70] Donard, O.F.X. ve Martin, F.M. Hyphenated Tecniques applied to Environmental Speciation Studies. Trends Anal. Chem., 11(1), 17-25, 1992.

[71] Ure, A.M., Davidson, C.M. Chemical Speciation in the Environment, Chapman and Hall, London, 1-59, 1995.

[72] Medel, S.A. Toxic trace metal speciation: Importance and tools for environmental and biological analysis. Pure and Applied Chemistry, 70 (12), 2281-2285, 1998.

[73] Narin, I., Kars, A., Soylak, M. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples. J. Hazard Mater., 150(2), 453-458, 2008.

[74] Coral, M.N.U., Korkmaz, H., Arıkan, B., Coral, G. Plasmid mediated heavy metal resistance in enterobacter spp. Isolated from Sofulu Landfill, in Adana, Turkey. Ann. Microbio. 55, 175-179, 2005.

[75] Baldwın DR., Marshall WJ, Heavy metal poisoning and its laboratory investigation (rewiew article). Annals of Clinical Biochemistry, 36, 267-300, 1999.

[76] Ensafil A., Rezaei, B. Speciation of thallium by flow injection analysis with spectrofluorimetric detection. Microchemical Journal, 60, 75-83, 1998.

[77] Batley E., Trace element speciation: Analytical methods and problems CSIRO, New South Wales, 185-219, 1990.

[78] Krull, I. S. Trace Metal Analysis and Speciation. Elsevier, USA, 1991.

[79] Barak N.A.E., Mason C.F., Mercury, cadmium and lead in eels androach: the effects of size, season and locality on metal concentrations in fiesh and liver. Science of The Total Environment, 249-256, 1990.

[80] Karve, M., Rajgor, R.V. Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry. J. Hazard. Mater. 141, 607-613, 2007.

[81] Hawari, A. H., Mulligan, C. N. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. Bioresource Technology, 97(4), 692-700, 2006.

[82] Duruibe JO., Ogwuegbu MOC., Egwurugwu JN. Heavy metal pollution and human biotoxic effects, International Journal of Physical Sciences 2-5, 112-118, 2007.

[83] Melek E., Tuzen M., Soylak M., Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzyldithiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493, Anal. Chim. Acta 578, 213–219, 2006.

[84] Denkhaus E., Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. Critical Reviews in Oncology/Hematology 42, 35-56, 2002.

[85] Donaldson, J.D., Beyersmann, D., Cobalt and cobalt compounds. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 5-22, 2005.

[86] Kumar Malik A., Kaur, V., Kumar S. Metal Speciation, Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications, Elsevier, San Diego, USA, 715-755, 2012.

[87] Krachler, M., Emons, H., Zheng, J. Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls. Trends in Analytical Chemistry 20 (2), 79-90, 2001.

[88] Garbooe, S., Bulska, E., Hulanicki, A., Shcherbinina, N.I., Sedykh, E.M. Preconcentration of inorganic species of antimony by sorption on Polyorgs 31 followed by atomic absorption spectrometry detection. Analytical Chimica Acta 342 (2-3), 167-174, 1997.

[89] Li, Y., Hu, B., Jiang, Z. On-line cloud point extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the speciation of inorganic antimony in environmental and biological samples, Analytica Chimica Acta, 576, 207-214, 2006.

[90] Boss CB., Fredeen KJ. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Third Edition, Perkin Elmer, 36-71, 2004.

[91] Ugurlu, G. Fenton reaktifi ve demir sülfat/dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik ve krom giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9-51, 2006.

[92] Hou X., Jones BT., Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry in Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, 9468-9485, 2000.

[93] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. Enstrümantal Analiz Teknikleri, Prof. Dr. Esma Kılıç, Prof. Dr. Fitnat Köseoğlu, Doç. Dr. Hamza Yılmaz, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.

[94] Almagro,B., Ganan-Calvo, A.M., Hidalgoa, M., Canals, A. Flow focusing pneumatic nebulizer in comparison with several micronebulizers in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 21, 770-777, 2006.

[95] Robinson, J.W., Skelly Frame, E.S. Frame, G.M. Undergraduate Instrumental Analysis. Sixth Edition, Mercel Dekker, New York, USA, 2005.

[96] Hoenig, M., Dočekalová, Baeten, H. Study of matrix interferences in trace element analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 195-199, 1998.

[97] Chatwal G.R., Anand S.G. Spectroscopy (Atomic and Moleculer) Himalaya Publishing House, Mumbai, India, 428-446, 2009

[98] Kaur H. Spectroscopy. Pragati Prakashan, Meerut, India, 582-596, 2009.

[99] Marucco, A. Marcolli, C. Magarini R. ICP-OES analysis of gold alloys using yttrium or indium as internal standard. Atomic Spectroscopy, 20(4), 134-141, 1999.

[100] Grotti, M., Magi, E., Frache, R. Multivariate investigation of matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using pneumatic or ultrasonic nebulization. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15, 89-95, 2000.

[101] Grotti, M., Magi, E., Leardi, R. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,18, 274-281, 2003.

[102] Eftekhari, M., Chamsaz, M. Arbab-Zavar, M.H., Eftekhari, A. Vortex-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction based on solidification of floating organic drop followed by electrothermal atomic absorption spectrometry for speciation of antimony (III, V), Environ. Monit. Assess, 187, 4129(8), 2015.

[103] Silva, E.L., Roldan, P.S., Gine, M.F. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry, J. Hazard. Mater. 171, 1133-1138, 2009.

[104] Meeravali N.N, Reddy M.A, Kumar S.J. Cloud point extraction of trace metals from seawater and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry with iridium permanent modifier. Analytical Sciences, 23(3), 351-356, 2007.

[105] Chen J., Teo K.C. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. Analytica Chimica Acta 434, 325-330, 2001.

[106] Dallali, N., Zahedi, M.M., Yamini, Y. Simultaneous cloud point extraction and determination of zn, co, ni and pb by flame atomic absorption spectrometry, using 2-guanidinobenzimidazole as the complexing agent. Scientia Iranica 14(4), 291-296, 2007.

[107] Citak D. Tuzen M., A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. Food and Chemical Toxicology 48, 1399-1404, 2010.

[108] Li, Y., Hu, B., He, M., Xiang G. Simultaneous speciation of inorganic selenium and antimony in water samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following selective cloud point extraction, Water Research, 42, 1195-1203, 2008.

[109] Fan, Z.F.Speciation analysis of antimony(III) and antimony(V) by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration with cloud point extraction, Microchimica Acta, 152(1-2), 29-33, 2005.

[110] Madrakian T., Bozorgzadeh E. Spectrophotometric determination of Sb(III) and Sb(V) in biological samples after micelle-mediated extraction. J Hazard Mater. 170(2-3), 809-813, 2009.

[111] Altunay, N., Gurkan R. A simple, inexpensive and convenient procedure for determination of inorganic Sb species in milk and beverage samples in PET containers by flame atomic absorption spectrometry. Anal. Methods, 7, 9850-9860, 2015.

# ÖZGEÇMİŞ

Ferhat KAPTAN, 01.04.1982 yılında Manisa'da doğdu. İlkokul, ortaokul eğitimini Manisa Kula'da tamamladı. 1999 yılında Kula İmam Hatip Lisesi'nden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2006 yılında bitirdi. 2006 yılında başladığı Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya yüksek lisans eğitimini 2010 yılında tamamladı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. 2009 yılından itibaren Yalova Üniversitesi'nde devlet memuru olarak çalışmaktadır.