

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

**BAZI METAL İYONLARININ BULUTLANMA NOKTASI
EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK USN-
ICP-OES CİHAZI İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Celal CANER

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

Haziran 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI METAL İYONLARININ BULUTLANMA NOKTASI
EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLEREK USN-
ICP-OES CİHAZI İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Celal CANER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 15 / 06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....
Jüri Başkanı

.....
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.

Celal CANER

15.06.2015

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sırasında danıőmanlıęımı üstlenen ve benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yardımcı olan sayın Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a, yüksek lisans öğrenimim boyunca bana her konuda yardımcı olan, yorum ve önerileri ile katkıda bulunan sayın Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, tez çalıőmam sırasında laboratuvar çalıőmalarımnda her türlü desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan sayın Dr. Can Serkan KESKİN'e ve Ferhat KAPTAN'a, yüksek lisans tez çalıőmamdaki katkılarından dolayı Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine, hayatım boyunca benden her türlü desteğini esirgemeyen ve bana her konuda destek olan babam Faik CANER'e, annem Güllü CANER'e ve çok değerli arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

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.	
AĞIR METALLER.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Bazı Ağır Metallerin Sınıflandırılması ve Özellikleri.....	4
2.2.1. Öncelikli metaller.....	4
2.2.1.1. Kurşun (Pb).....	5
2.2.1.2. Kadmiyum (Cd).....	5
2.2.1.3. Nikel (Ni).....	6
2.2.2. Gerekli eser metaller	6
2.2.2.1. Çinko (Zn).....	7
2.2.2.2. Bakır (Cu)	8
2.2.2.3. Kobalt (Co)	8

BÖLÜM.3.

METAL İYONLARININ EKSTRAKSİYONU VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ	10
3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	10
3.2. İyon Değişirme.....	11
3.3. Birlikte Çöktürme	11
3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu	12
3.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE).....	13
3.5.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun temel ilkeleri.....	14
3.5.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu geliştirme ve optimizasyonu	17
3.5.2.1. Yüzey aktif madde seçimi.....	19
3.5.2.2. Faz ayırımından önce eklenen diğer maddeler	20
3.5.2.3. pH etkisi	20
3.5.2.4. İnkübasyon sıcaklığı ve süresi	20
3.5.2.5. Fiziksel faz ayırımı.....	21
3.5.2.6. Yüzey aktif maddece zengin fazın seyreltme ajanı.....	21
3.5.2.7. Girişimlerin etkisi	22
3.5.2.8. Otomatik bulutlanma noktası ekstraksiyonları	22

BÖLÜM.4.

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ....	24
4.1. Giriş.....	24
4.2. Çalışma Prensipleri	25
4.3. Özellikler.....	25
4.4. Cihazın Parçaları	26
4.4.1. Örnek giriş üniteleri	27
4.4.1.1. Nebulizerler	27
4.4.1.1.1. Pnömatik nebulizerler	28
4.4.1.1.2. Ultrasonik nebulizer.....	28
4.4.1.2. Püskürtme odaları	30
4.4.1.3. Atık boruları	31
4.4.2. Emisyon oluşumu.....	31
4.4.3. Radyo frekansı üreticileri.....	33

4.4.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri	34
4.4.1.1. Dalga boyu seçici cihazlar	35
4.4.1.2. Polikromatörler	36
4.4.1.3. Monokromatörler	37
4.4.1.4. Dedektörler	37
4.4.1.4.1. Fotoçoğaltıcı tüpler	38
4.4.1.4.2. Gelişmiş dizi dedektörleri	40
4.5. ICP-OES Metodu ve Uygulamaları	42
4.5.1. Tarım ve gıda	43
4.5.2. Biyolojik ve klinik	43
4.5.3. Jeolojik	43
4.5.4. Çevre ve su	44
4.5.5. Metaller	44
4.5.6. Organik yapılar	44
4.6. Sonuç	45
BÖLÜM.5.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
5.1. Kimyasal Maddeler	46
5.2. Kullanılan Cihazlar	47
5.3. Deneyin Yapılışı	48
BÖLÜM.6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
6.1. pH Etkisi	49
6.2. Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi.....	50
6.3. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi	51
6.4. İnkübasyon Süresi ve Sıcaklığı.....	51
6.5. Tampon Hacmi	53
6.6. Ortak İyon Etkisi.....	53
6.7. Analitik Performans	54
6.8. Metodun Gerçek Örneklere Uygulanması	55

BÖLÜM.7.	
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	57
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometresi
CCD	: Yük Birleşmeli Cihazlar
CE	: Kapiler Elektroforez
CID	: Yük Enjeksiyonlu Cihazlar
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
Ditizon	: 1,5-difeniltiyokarbazon
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FI	: Akış Enjeksiyon Sistemi
GF-AAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi
NAZ	: Normal Analitik Bölge
PDA	: Fotodiyot Dizileri
PONPE 7.5	: Polietilenglikolmono-p-nonilfenileter
TX-114	: (1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietilen glikol
USN	: Ultrasonik Nebulizer
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı ve bileşenleri.	27
Şekil 4.2. Babington nebulizer.	28
Şekil 4.3. Desolvatasyon kısmı ile birlikte ultrasonik nebulizer.	29
Şekil 4.4. ICP-OES cihazında kullanılan peristaltik pompa.	30
Şekil 4.5. ICP-OES cihazı ile kullanılan tipik bir püskürtme odası.	31
Şekil 4.6. ICP-OES cihazında kullanılan hamlacın şematik gösterimi.	32
Şekil 4.7. ICP hamlaçları.	33
Şekil 4.8. Dikey ve yatay plazma görüntüleri.	34
Şekil 4.9. İki dalga boyunu ayıran optik ağ.	35
Şekil 4.10. Paschen-Runge lameli içeren Rowland halka polikromatörü.	36
Şekil 4.11. Monokromatör lamelleri.	37
Şekil 4.12. Fotoçoğaltıcı tüpün fotokatoda çarpan bir ışık ile sinyal yükseltmesi.	38
Şekil 4.13. Echelle optik çoğaltıcısı.	39
Şekil 4.14. Metal oksit - silikon kapasitörü.	40
Şekil 4.15. Silikon kristal örgü tarafından ışığın soğurulması.	41
Şekil 5.1. 1,5-difeniltiyokarbazon (dithizon)'un yapısı.	46
Şekil 5.2. (1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietilen glikol(Triton X-114)'ün yapısı. ..	47
Şekil 6.1. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere pH'ın etkisi.	49
Şekil 6.2. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere ligand derişiminin etkisi.	50
Şekil 6.3. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere yüzey aktif madde derişiminin etkisi.	51
Şekil 6.4. Reaksiyon süresinin geri kazanıma etkisi.	52
Şekil 6.5. Reaksiyon sıcaklığının geri kazanıma etkisi.	52
Şekil 6.6. Tampon hacminin yüzde geri kazanıma etkisi.	53

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1. ICP-OES çalışma koşulları	47
Tablo 5.2. Ultrasonik Nebulizer çalışma koşulları.....	48
Tablo 6.1. Ortak iyon çalışmasında elde edilen sonuçlar.....	54
Tablo 6.2. Kullanılan yöntemin analitik performans özellikleri	55
Tablo 6.3. Sakarya nehri örneğinin analizi	56

ÖZET

Anahtar kelimeler: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu, Dition, Ultrasonik Nebulizer, ICP-OES, Ağır Metal Analizi, Doğal Su Kirliliği

Günümüzde gelişen endüstri ile birlikte çevre kirliliği sonucu çeşitli örneklerde ağır metal tayini önem kazanmıştır. Bu ağır metaller özellikle doğal sularda büyük kirlilik meydana getirmekte ve yaşayan organizmalar için zararlı etkilerde bulunmaktadır. Bu yüzden doğal sulardaki ağır metal analizleri analitik kimyanın önemli bir kolunu oluşturmaktadır. Tayin edilecek eser elementlerin derişimi gözlenebilme sınırının altında olduğunda ve / veya matris etkisi gösteren türler giderilemediğinde bir ayırma ve önderiştirme yöntemi uygulanmalıdır.

Bu çalışmada ucuz kullanımı, zararlı çözücü içermemesi, yüksek ekstraksiyon verimlilikleri ve yüksek önderiştirme faktörleri sebebiyle bulutlanma noktası ekstaksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde metal iyonu ve kompleksleştirici ligand ile oluşan hidrofobik kompleksler belirli sıcaklıklarda misel haline gelen yüzey aktif madde yardımı ile misel içine hapsedilerek çöktürülür ve oluşan iki faz birbirinden ayrılır. Yüzey aktif madde bakımından zengin olan fazın hacmi, toplam hacimden çok daha düşük olduğundan yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edilir.

Bu çalışmada ultrasonik nebulizer ile birleştirilmiş olan indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (USN-ICP-OES) ile geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu metoduyla çeşitli doğal su numunelerindeki Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının numuneden ayrılması ve önderiştirilmesi sağlanmıştır. 1,5-difeniltiyokarbazon (dithizon) hidrofobik kompleks yapıcı ve (1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietilen glikol (Triton X-114) yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Çalışmada ligand derişimi, yüzey aktif derişimi, pH, ortak iyon etkisi, inkübasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında zenginleştirme faktörleri Cu^{2+} için 7, Cd^{2+} için 18, Pb^{2+} için 15, Co^{2+} için 13, Ni^{2+} için 15 ve Zn^{2+} için 14 ; gözlenebilme sınırı ise Cu^{2+} için 0.01, Cd^{2+} için 0.009, Pb^{2+} için 0.012, Co^{2+} için 0.01, Ni^{2+} için 0.01 ve Zn^{2+} için 0.02 ng.mL^{-1} olarak hesaplanmıştır. Yöntem doğal su örneklerinin tayininde başarıyla uygulanmıştır.

PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS USING CLOUD POINT EXTRACTION AND ULTRASONIC NEBULIZER INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (USN-ICP-OES)

SUMMARY

Keywords: Cloud Point Extraction, Dithizone, Ultrasonic Nebulizer, ICP-OES, Heavy Metal Analysis, Natural Water Pollution

Heavy metal analysis in different samples gain importance because of the industrial development and environmental pollution. These heavy metals pollute especially natural waters and have toxic effects to living beings. Therefore, heavy metal analysis in natural waters constitute an important role in analytical chemistry. A separation and preconcentration method must be applied to trace elements which are lower than detection limit and cannot be detected or / and the ions which are shown matrix effects and don't separated from sample.

In this work, cloud point extraction method was used because it produces high extraction efficiencies and preconcentration factors, and uses in-expensive, non-toxic reagents. In cloud point extraction method, metal ion forms hydrophobic complexes with chelating ligand and this hydrophobic complex trapped with surfactant solution which can be form micelles at specific temperatures. Micelle is the name of surfactant rich phase and can easily be separated from aqueous phase. High preconcentration factors are achieved because volume of surfactant rich phase volume is very little compared to total volume.

In this work Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions in different natural water samples were separated and preconcentrated from the sample with developed cloud point extraction method by ultrasonic nebulizer inductively coupled plasma optical emission spectrometry (USN-ICP-OES). 1,5-diphenylthiocarbazone (dithizone) was used as complexing agent and (1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenyl-polyethylene glycol (Triton X-114) was used as surfactant. Ligand concentration, surfactant concentration, pH, interferences, incubation temperature and time parameters were optimized. Under optimized conditions enrichment factor were calculated for Cu^{2+} as 7, for Cd^{2+} as 18, for Pb^{2+} as 15, for Co^{2+} as 13, for Ni^{2+} as 15 and for Zn^{2+} as 14 ; limit of detection were calculated for Cu^{2+} 0.01, for Cd^{2+} 0.009, for Pb^{2+} 0.012, for Co^{2+} 0.01, for Ni^{2+} 0.01 and for Zn^{2+} 0.02 ng.mL^{-1} . Method was successfully applied to the natural water samples measurement.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte çevre kirlilikleri de artış göstermektedir. Bu kirlilikler sadece insan hayatını değil diğer yaşayan bütün canlı organizmaların da hayatını olumsuz yönde etkilemektedirler. Endüstride kullanılan malzemeler sadece organik değil, ağır metal kirliliğine de yol açmaktadır. Organik kirlilikler zaman içerisinde doğada yok olabilirken ağır metal kirlilikleri kendi kendilerine yok olmazlar ve canlı organizmaların vücutlarında toplanırlar. Eser miktarlarda vücut için gerekli olan bu ağır metaller yüksek seviyelerde canlılara büyük zararlar vermektedirler. Kentleşme, endüstriyel gelişim, ağır trafik koşulları suların ağır metaller ile kirlenmesine sebep olmaktadır [1].

Eser element analizi analitik kimyanın önemli alanlarından birini oluşturmaktadır. Sularda ağır metal tayini yapmak için birçok analitik teknik kullanılmaktadır. Bu tekniklerden Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi, Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS), Kapiler Elektroforez (CE), Atomik Florasans Spektrometresi (AFS), Ultraviyole-görünür Bölge Spektroskopisi (UV-VIS), Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (ETAAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) yaygın olarak kullanılmaktadır. İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) inorganik elementlerin çevresel ve biyolojik örneklerde belirlenmesine etkili bir teknik olup çoklu element analiz kabiliyetine ve yüksek analitik verimliliğe sahiptir. Ancak, bu teknik makul ölçülebilirlik sunmaktadır ve metal belirlenmesinde bir önderiştirme işlemi gerektirmektedir [2]. ICP-OES ile yapılan analitiksel ölçümlerin seçicilik ve duyarlılıklarına odaklanılarak, ayırma ve önderiştirme işlemleri yıllardan beri araştırılmaktadır [3].

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresinde numune cihaza sıvı olarak verilmektedir ve bu numune bir nebulizer yardımıyla aerosol haline getirilerek plazmaya ulaşmaktadır. Aerosol bir katının veya sıvının gaz içerisinde dağılmasıdır. Nebulizer ise kelime olarak sisleştirici anlamına gelmektedir. İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi cihazında sisleştirici olarak bir çok farklı tipte nebulizer kullanılmaktadır. Ultrasonik nebulizer de bunlardan bir tanesidir. Ultrasonik nebulizer örneğin cihaza daha yüksek buhar verimlilikleri ile ulaşmasını sağlayarak analitiksel kapasiteyi artırır. Aerosol oluşum hızı normal nebulizerlerden on kat daha hızlıdır. Bununla birlikte tayin sınırı da 10 kat daha iyi sonuçlar verebilmektedir.

Metal iyonları örneklerde çok düşük seviyelerdedir ve matrikslerin kompleks içerikleri nedeniyle belirlenme işlemi çok zordur. Bu yüzden önderiştirme ve ayırma teknolojileri [4,6] bu metalleri kompleks matrisinden ekstrakte etmek ve uygun konsantrasyonlarda kesin belirlemesini yapmak için kullanılırlar. Bu önderiştirme ve ayırma teknikleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyon, mikro-ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, membran filtrasyonu, iyon değişirme, çalkalama tekniği ve kolon tekniği gibi yöntemler bulunmaktadır. Bunların yanında bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) olarak bilinen ve eser metal tayininde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntem de kullanılmaktadır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metal iyonlarının önderiştirilmesi ve ayrıştırması için önemli ve güçlü bir metottur. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu tekniği non-iyonik yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerdeki faz ayırımına dayanır. Bulutlanma noktası sıcaklığına ulaşıldığında faz ayrımı olur, fakat sadece sıcaklık değişimiyle değil eklenen başka bir madde ya da basınç değişimi ile de faz ayrımı gözlenebilir. Çoğu non-iyonik yüzey aktif maddeler miseller oluşturabilir ve iki faza ayrılabilirler, bunlardan birisi kritik misel konsantrasyonunun altında veya eşit olan konsantrasyondaki fazdır, diğeri ise analit iyonların önderiştirilmiş olduğu faz olan yüzey aktifçe zengin fazdır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu kolay uygulanması, yüksek önderiştirme faktörleri ve ekstraksiyon verimliliği, düşük maliyetli olması ve güvenilirliği nedeniyle farklı metal iyonlarını sulu çözeltilerden ekstrakte etmek ve önderiştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu alışmada Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının ultrasonik nebulizer ile birleştirilmiş olan indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre cihazı kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle belirlenmesi ve önderiştirilmesi hedeflenmiştir. Kompleksleştirici madde olarak 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon), yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Ligand derişimi, yüzey aktif derişimi, pH, tampon çözelti hacmi, ortak iyon etkisi, inkübasyon sıcaklığı ve süresi parametreleri optimize edilmiştir.

BÖLÜM 2. AĞIR METALLER

2.1. Giriş

Ağır metal tanımı bilimsel makalelerde ve kimyasalların tehlike ve kullanım mevzuatlarında bolca kullanılan bir terimdir. Ağır metal metalik özellikler gösteren elementlerden oluşur, fakat bu elementler için tam bir tanımlama ve sınıflandırma yapılamamıştır. Ağır metal anlam olarak kirlilik oluşturan ve potansiyel zehirlilik oluşturabilen metal ve yarımetal grubunu oluşturmaktadır. Fiziksel özellik açısından ağır metal tanımı yoğunluğu 5 g/cm^3 ' ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Kobalt, nikel, bakır, kurşun, demir, çinko, civa, kadmiyum ve krom gibi metaller bu gruba dahildirler. Normal limitlerin üzerindeki derişimlerde, ağır metaller insan vücudunda büyük zararlar meydana getirmektedir. Bunun sebebi ise bu metallerin vücuttaki metabolik proseslere katılarak zehir olarak davranmalarıdır. Vücuda yiyecek, su ve hava yollarıyla girerek zamanla birikirler ve vücut sistemi için zararlıdırlar.

2.2. Bazı Ağır Metallerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

2.2.1. Öncelikli metaller

Çevre için ya da çevre yoluyla canlı organizmalar için büyük ölçüde risk taşıyan metaller "Öncelikli metaller" olarak sınıflandırılırlar. Bu metaller arasından bazıları zehirli, kalıcı ve canlı organizmalardaki birikmeden sorumlu olduklarından ya da eşdeğer seviyede endişeye sebebiyet verdiklerinden "Öncelikli tehlikeli metaller" olarak sınıflandırılırlar.

2.2.1.1. Kurşun (Pb)

Kurşun (Pb) atom numarası 82, atom kütlesi 207,19 gram ve yoğunluğu 11,34 g/cm³ olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. Kurşunsuz petrolün icadından önce, çevreye salınan kurşun emisyonunun çoğu petrol kaynaklı olmuştur. Şu anda ise kurşun madenlerinde, dökümcülerde, batarya tesislerinde ve boya endüstrisinde yüksek oranlarda kullanılmaktadır. Düşük ve ortalama seviyede kurşuna cam endüstrisinde maruz kalınabilir ve dökümcü ve ocaklara yakın yerlerde kurşundan kaynaklanan hava kirliliği oluşabilir. Havada bulunan kurşun da toprak ve su yardımıyla kolaylıkla insan yiyeceklerine geçebilir [7].

Kurşun birden çok zehirlilik etkisine sahiptir, bunlardan en önemlisi ise doğuştan gelen bozukluklar ya da kusurlar meydana getirmesidir. Kurşuna maruz kalan insanlarda hemoglobin sentezinin yavaşlaması ve böbrek fonksiyonlarının bozulması gibi semptomlar görülmekle birlikte kurşunun üreme ve kalp ve damar sistemine katılımı nedeniyle merkezi ve çevresel sinir sistemine şiddetli ve kronik zararlar verdiği gözlemlenmiştir [8].

2.2.1.2. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum (Cd) atom numarası 48, atom kütlesi 112,41 gram ve yoğunluğu 8,65 g/cm³ olan mavi-beyaz rengi karışımı bir elementtir. Kadmiyum çevreye hava etkisiyle parçalanma, orman yangınları ve volkanik emisyonlar gibi doğal yollarla girebilir fakat çoğunlukla maden işletmeciliği ve yakıt yanması gibi insan kökenli kaynaklarla doğaya salınmaktadır [9].

Kadmiyumun canlı organizmalar için en zararlı metallere bir tanesi olduğu düşünülmektedir çünkü çok düşük konsantrasyonlarda bile zehirli olma etkisine sahiptir. Uzun süreli maruz kalmalarda böbrek yetmezliğine, uzun süreli toz ve duman solumalarında ise akciğer problemlerine ve zaatüreye yol açabilmektedir. Kadmiyum aynı zamanda kemik kusurları da yapabilmektedir.

Etkilerin belirtileri maruz kalmanın ciddiliğine göre değişmektedir. Kısa süreli maruz kalmalarda mide bulantısı, kusma, karın ağrısı, solunum güçlüğü ve kas güçsüzlüğü gibi etkiler meydana gelebilir. Uzun süreli maruz kalmalar ise akciğer ödemi ve ölümlere yol açabilir.

Kadmiyumun oluşturduğu en bilinen sağlık problemi itai-itai hastalığıdır ve uzun süreli maruz kalma sonucunda Japon toplumuna ciddi zararlar vermiştir. Bu yüzden insanlar için Dünya Sağlık Örgütü'nün kabul edilebilir kadmiyum alma limiti haftalık olarak kilo başına 7 miligramdır.

2.2.1.3. Nikel (Ni)

Nikel (Ni) atom numarası 28, atom kütlesi 58,69 gram ve yoğunluğu 8,908 g/cm³ olan parlak, hafif altın rengi ile karışık metalik ve gümüş rengi bir elementtir. Günümüzde modern endüstri nikel ve bileşiklerini elektroliz yöntemiyle kaplama ve biçimlendirme endüstrisinde, nikel-kadmiyum bataryaların üretiminde ve elektronik donanımların üretimi gibi geniş alanlarda kullanmaktadır. Nikel aynı zamanda mücevherat ve medikal protez yapımında da kullanılabilir. Makineler, silahlar ve elektrikli aletler nikel alaşımlarıyla üretilmektedir, paslanmaz çelik buna örnek olarak verilebilir. Nikel içeren maddelerin üretimi ve geri dönüşümü ile bu elementin üretilme ve işleme kaynakları çevresel nikel kirliliğine sebep olmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir.

Nikel maruz kalmaları insan sağlığı için ters etkilere yol açabilir. Vücutta en bilinen nikel tepkisi nikel alerjisinin yol açtığı cilt iltihabıdır. Vücutta nikel birikimi gözlemlendiğinde, nikelin kanserojen etkinliği nedeniyle akciğer fibröz dejenerasyonu ile kalp, damar ve böbrek hastalıkları meydana gelebilir [10].

2.2.2. Gerekli eser metaller

Bazı metaller zehirleyici özelliklerinden dolayı endişe uyandırmasına rağmen insanların yaşamını sürdürebilmesi ve sağlığı için de gerekli olan metaller

bulunmaktadır. Bu metaller düşük oranlarda alınan miktarlarda eksikliklere neden olurken yüksek konsantrasyonlarda alındıklarında zehirleyici özellik gösterirler. İnsan vücudu için gerekli olan eser elementler çinko, bakır ve demir olarak sıralanabilir.

2.2.2.1. Çinko (Zn)

Çinko (Zn) atom numarası 30, atom kütlesi 65,38 gram ve yoğunluğu 7,14 g/cm³ olan mavimsi açık gri renginde bir elementtir. Çinko diğer metallerde koruyucu kaplama olarak, alaşımlarda, boya dökümü işlemlerinde ve inşaat endüstrisinde kolaylıkla bulunabilir. İnorganik bileşikleri otomobil malzemelerinde, depolama yapan kuru bataryalarda ve diş tedavileri, medikal ve ev gereçleri uygulamalarında kullanılır. Mantar ilacının yanında, organik çinko bileşikleri yöresel antibiyotiklerde ve yağlayıcı maddelerde kullanılabilir.

Çinkonun havada ve suda bulunması doğal ve insan kökenli kaynaklar nedeniyledir. Çinkonun temel olarak doğaya salınımı erozyondan, magmatik emisyonlardan ve orman yangınlarından ileri gelmektedir. Öncelikli insan kökenli kaynakları madenlerden, çinko üretim tesislerinden, demir ve çelik üretiminden, galvanizli paslanmaz yapılarından, kömür ve yakıt yanmasından, atık imha edilmelerinden, çöp yakmalardan ve çinko içeren gübreler ile böcek ilaçlarından meydana gelmektedir.

Çinko eksikliği sinir duyularında değişikliğe, sperm sayısının azalmasına, bozulmuş nöropsikolojik fonksiyonlara, büyümenin gecikmesine, yavaşlayan yara iyileşmelerine, bağışıklık sistemindeki rahatsızlıklara ve cilt iltihabına yol açabilir. Şiddetli maruz kalmalarda ise büyümenin gecikmesi ve kısırılık gibi sistem bozukluklarına yol açabilir. Bunların yanında kusma, ishal, kanlı idrar yapma, karaciğer iflası, böbrek yetmezliği ve anemi gibi zehirlenme sonuçlarına sahiptir.

Dünya Sağlık Örgütü'ne göre günlük çinko tüketimi bebekler ve çocuklar için 11 yaşına kadar 5,6 - 10 miligram, 12 - 19 yaş arasındaki çocuklar için 12,3 - 13 miligram, yetişkinler için ise 8,8 - 14,4 miligram olmalıdır.

2.2.2.2. Bakır (Cu)

Bakır (Cu) atom numarası 29, atom kütlesi 63,54 gram ve yoğunluğu $8,96 \text{ g/cm}^3$ olan metalik kahverengi renginde bir elementtir. Bakır çok yönlü kullanımından ötürü birçok ticari üründe kullanılmaktadır. Elektrik telleri, borular, vanalar, madeni paralar, yemek araç gereçleri ve inşaat malzemeleri bakırın kullanıldığı alanlara örnek olarak verilebilir. Bakır bileşikleri mantar ve böcek ilaçlarında, ahşap koruyucularda ve elektroboyamada, azo boya üretiminde ve petrol arıtma işlemlerinde bulunabilir. Besinler, renklendirici ajanları, besin katkı maddeleri ve hayvan yemleri bakır içerebilirler ve bitki ve hayvan büyümesini olumlu yönde etkilerler.

Yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma durumunda ise sindirim sistemi kanaması, kanlı idrar yapma, damar içi alyuvar erimesi, kandaki hemoglobin miktarının normalin üzerinde olması, hepatoselüler zehirlenme, ağır böbrek yetmezlikleri ve idrar azlığı görülebilir. Ayrıca bazı bakır bileşiklerinin de kanserojen olduğu tespit edilmiştir. Vücuttaki bakır eksikliğinde ise baş ağrısı, bulantı, kusma ve ishal gibi semptomlar görülebilmektedir.

Bakır yeryüzünde havada, suda ve yiyeceklerde bulunur fakat insan vücudu için başlıca kaynak yiyeceklerdir. Dünya Sağlık Örgütü yetişkinler için bakır tüketimini günde 1 - 5 miligram arası olarak belirlemiştir.

2.2.2.3. Kobalt (Co)

Kobalt (Co) atom numarası 27, atom kütlesi 58,93 gram ve yoğunluğu $8,90 \text{ g/cm}^3$ olan metalik gri renginde bir elementtir. Kobalt kayalarda, toprakta, sularda, bitkilerde ve insanlarda bulunan doğal olarak oluşan bir elementtir.

Sinirsel fonksiyonlarda, beyin işlevlerinde ve kan oluşumunda görevli olan kobalt ayrıca vitamin B12' nin yapısında da bulunmaktadır.

Kobalt içeren bileşikler paslanmaz ve ısı geçirmez alaşımlar, sert metaller, mıknatıslar, öğütme ve kesme aletleri, renk vericiler, boyalar, renkli camlar, cerrahi implantlar, katalizörler, bataryalar ve kobalt kaplı metallerdir. Kobaltın radyoaktif izotopu tıpta teşhis ve tedavi aletlerinde, endüstriyel röntgenlerde, yiyecek ışınlamasında ve beton yoğunluk ölçümlerinde kullanılmaktadır.

Kobalt içeren sert metallere sürekli maruz kalmalarda ciddi akciğer hastalıkları gözlemlenebilir. Ek olarak kobalt içeren bileşikleri soluma durumunda solunum duyarlılaşması, astım, nefes darlıkları ve düşük akciğer işlevi gözlemlenebilir.

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.

BÖLÜM 3. METAL İYONLARININ EKSTRAKSİYONU VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Ağır metaller yer kabuğunun önemli bir parçası olmakla birlikte doğada yok edilemediklerinden ve çözünemediklerinden çevre için potansiyel kirlilik riski taşırlar. Çevrede ve canlı organizmalarda biyolojik birikme yaptıklarından insan sağlığı için tehlikelidirler ve uluslararası çevre organizasyonları tarafından dikkatle takip edilmektedirler [11].

Dünya Sağlık Örgütü gibi bu çevre organizasyonları ağır metal mevzuatlarını her geçen gün daha fazla kısıtlamaktadırlar. Bu yüzden, ağır metalleri başarılı bir şekilde belirlemek ve bulunduğu matriks ortamından ayırmak için analitik tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Analitiksel cihazların sağladığı yüksek hassasiyet seviyelerine rağmen, birçok örnekte ağır metallerin konsantrasyon seviyeleri tayin sınırının altında bulunmaktadır. Bu sebeple, eser elementleri analiz etmek için bir önderiştirme işlemi yapılması gerekmektedir. Bu önderiştirme işlemi örneğin matriks etkisini azaltarak tayin sınırını artırır ve daha kesin sonuçlar vermesine neden olur [12].

Günümüzde metal önderiştirmesi için bir çok teknik kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değişirme, ortak çöktürme, katı faz ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonudur.

3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu temel olarak analitin sıvı fazdan sıvı olmayan ve sıvı fazla karışmayan organik faza geçişiyle tanımlanır. Düşük hacimdeki organik faz öncelikle ekstraksiyonun yapılacağı kaba yerleştirilir, daha sonra yüksek

hacimdeki örnek bu kaba eklenir. Numune içindeki ekstrakte edilecek örnek organik faza geçer ve yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilmiş olur [13].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yüksek miktarlarda organik çözücü gerektirdiğinden pahalı bir yöntemdir ve bu organik çözücüler aynı zamanda çevre için yüksek zehirlilik oranları teşkil ederler. Yüksek zehirlilik oranları nedeniyle bu teknik çevre koruma düzenlemeleri açısından performansına bakılmaksızın daha maliyetli olarak kabul edilmektedir. Ek olarak, sıvı-sıvı ekstraksiyonu emülsiyon oluşumundan ya da yüksek miktarlarda analit çözelti gerektirdiğinden zaman alan bir tekniktir [14].

3.2. İyon Değişirme

İyon değişirme reçineleri su uygulamaları, yiyecek endüstrisi, eczacılık sektörü, atık su analizleri, kimyasalların saflaştırılması ve hidrometalurji gibi sayısız endüstriyel uygulamada kullanılan bir diğer ayırma yöntemidir.

Elektriği ileten bir sıvı iyon değişirme reçinesiyle temas ettiğinde, verilen yüklerdeki iyonlar reçine tarafından tutulurlar ve iyonların aynı miktarındaki yük reçine tarafından çözeltiye bırakılır. Reçineler bütün iyonları çözeltiden ayırabilirler, bu yüzden çözücünün saflaştırılması, reçineden ayrılan iyonlar sayesinde çözeltideki iyonların yakalanıp geri kazanılması ve en sonunda ayrılan iyonların çözeltideki iyonlarla yer değiştirmesi için etkili olarak kullanılırlar. Bu sayede çözeltide istenilen bileşim elde edilmiş olur.

İyon değişirme reçineleri çözeltideki eser elementlerin belirlenmesinden çok önderiştirme için kullanılırlar.

3.3. Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme metallerin geri kazanımı için kullanılan etkili bir tekniktir ve alkali ve toprak alkali metaller için yeterli oranda ayırma faktörleri sağlar. Düşük konsantrasyon gibi sebeplerle direk çöktürme istenilen metal numunedan

ayrılmadığında ortak çöktürme yöntemi kullanılır ve oluşan çözünmeyen bileşikler karakterize edilir [15].

Eser miktardaki metaller organik ya da inorganik bileşiklerle reaksiyon verir ve dolayısı ile katının yüzeyinde ya da yapısında tutulmuş olan metaller değişik mekanizmalar vasıtasıyla katı bir faz oluştururlar. Katı diğer metallerle birleşerek yapı oluşturur ve katı parçacıklar filtreleme ya da santrifüj yardımıyla sıvı ortamdan ayrılırlar, ayrılan çökelek asit ya da organik çözücü vasıtasıyla tekrar çözülerek analizi yapılır.

Çökelek oluşturmak için organik çöktürücülerle beraber yüksek miktarlarda taşıyıcı element gerekir. Bu arka planda adsorpsiyona ve kirliliğe sebep olacağından analiz boyunca girişimler oluşturabilir. Çekincelere rağmen, birlikte çöktürme yöntemi kolaylığı, yüksek önderiştirme faktörleri, organik çözücülerin düşük tüketimleri ve kısa analiz süreleri yüzünden geniş kullanım alanlarına sahiptir.

3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu çevresel sulardaki analitlerin önderiştirmesi için kullanılan ve geniş kullanım alanına sahip olan yöntemlerden bir tanesidir. Katı faz ekstraksiyonu yüksek zenginleştirme faktörü, kolay kullanımı, reaktiflerin düşük tüketimi nedeniyle düşük masraflı olması, çevreye zararsız maddeler kullanılması ve farklı belirleme teknikleriyle kombine edilebilmesi sebebiyle tercih edilen bir yöntemdir. Fakat, bu tekniğin ekstraksiyon verimi yüksek oranlarda kullanılan emici maddeye bağlıdır [16].

Katı faz ekstraksiyonunda, örnek matriksini içeren sıvı faz emici madde olarak davranan katı faz membranıyla etkileşime geçer. Metod sıvı örneğin emici maddeyi içeren bir kolon, kartuş, tüp ya da diskten geçerek analitin emici maddeye tutunmasını sağlar. Örnek emici maddenin içinden tamamen geçtikten sonra, yüksek afinitedeki elüent emici maddeden geçirilerek iyonların geri kazanımı sağlanır.

Katı faz ekstraksiyonu çeşitli matrislerdeki sayısız farklı sınıflardaki maddelerin analizi için kullanılmaktadır. Bu metod daha çok analitik örneklerin önderiştirilmesi ve geri kazanımı için kullanılsa da, aynı zamanda düşük miktarda kirlilik barındıran böcek ilaçları, sudaki organik kirlilikler, endüstriyel atık suların analizi ve organik bileşiklerin yeraltı sularından izolsyonu için de kullanılabilir.

3.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

Geçmiş yıllar boyunca, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metal analizinde önderiştirme işlemleri için yüksek hassaslık sağladığından dolayı en çok tercih edilen yöntemlerden biri haline gelmiştir. Bunun sebebi ise bu tekniğin çok yönlü, yararlı ve büyük potansiyel taşıyor olmasıdır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ilk olarak Watanabe ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [17,18], ilerleyen yıllarda ise bu konuda yapılan çalışmalar giderek artış göstermiştir. Bu etkileyici ayırma metodunun ilke ve prensipleri farklı araştırmalarda tartışılmıştır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda temel olarak ele alınan birlikte kümeleşme yapan yüzey aktif maddeler iyonik sıvılar ile birlikte modern çağın çözücülerini olarak kabul edilmişlerdir [19]. Hiç şüphesiz, misellerin en önemli özelliği çözünebilme kabiliyetleridir. Eser miktarda çözünür ya da suda çözünmeyen maddeler çözüldükçe miselle bağlanma kabiliyetleriyle orantılı olarak suda çözünebilirler [20]. Bu analitik ve diğer uygulamalardaki yüzey aktif madde misel ortamının analiti çözme becerikliliğini açıklar.

İspat edilen bilgilere göre iyonik olmayan yüzey aktif madde miselleri çeşitli çözünenler için en iyi çözünürlük ortamını sağlar [21, 22]. Çözünenin doğal ortamına ek olarak, çözünme miktarını etkileyen diğer faktörler yüzey aktif maddenin türü ve yapısına, elektrolitlerin varlığına, çözüldükçe eklenen diğer organik maddelere ve sıcaklığa bağlıdır.

Diğer tekniklere alternatif olarak misel sisteminin kullanımı düşük maliyet, güvenli çalışma ortamı, farklı yapıdaki değişik türlerdeki analitlerin önderiştirilme kapasiteleri ve yüksek geri kazanımları, yüksek konsantrasyon faktörleri gibi avantajlar sağlar. Analitiksel açıdan bakıldığında, yüzey aktifçe zengin faz hidrodinamik bir sisteme enjekte edilmeden önce farklı analitlerin ayırımı ve önderiştirmesi için kullanılabilir.

3.5.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun temel ilkeleri

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonundan daha üstündür çünkü yüksek ekstraksiyon verimleri ve önderiştirme faktörleri, ucuz kullanım ve zehirli olmayan kimyasalların kullanımı gibi avantajlar sağlamaktadır.

Bazı iyonik olmayan ve zwitter iyonik yüzey aktif maddelerin (kritik misel konsantrasyonun (cmc) altındaki) ya da iyonik olmayan yüzey aktif maddeler gibi davranabilen sikloekstrinlerin [20] sulu çözeltileri, homojen ve izotropiktir. Sıcaklık, basınç ya da eklenen maddeler gibi şartların değişmesi durumunda, çözelti yüzey aktifin sudaki azalan çözünürlüğü nedeniyle bulanıklaşır. Bulutlanma noktasının (faz ayrımının gerçekleştiği sıcaklık) üzerinde, tek olan izotropik misel fazı iki izotropik faza ayrılır. Bunlardan birincisi yüzey aktifin kritik misel konsantrasyonuna yakın ya da eşit olduğu sıvı fazdır, ikincisi ise hacmi çok küçük olan yüzey aktifçe zengin fazdır. Başlangıçta çözeltilerde bulunan herhangi bir madde kümelenen misel ile etkileşime geçip ekstrakte olabilir ve küçük hacimdeki yüzey aktifçe zengin fazda önderiştirilebilir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu üç basit aşamadan oluşmaktadır;

1. Analitlerin kümelenen misel içindeki çözünürlüğü;
2. Bulutlanma;
3. Analiz için faz ayırımı.

İlk olarak, yüzey aktifçe zengin madde ekstrakte olacak ve analiz edilecek analitleri içeren sulu faza eklenir. Son yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonundan daha büyük olmalıdır. Yüzey aktif madde kümeleri farklı analitlerle seçici etkileşimler yapabilir ve çözünürlük, kimyasal denge, kinetik ve spektroskopik özellikler gibi parametreleri kolaylıkla değiştirebilir [22]. Çözünürleştirme dinamik bir süreçtir; misellerdeki analit çözünürlüğü geleneksel olarak iki fazlı işlem olarak bilinir [23], bunlar misel fazı (miselin iç kısmında çözünen hidrofobik kısım ve miselle su arayüzünde adsorbe olmuş polar kısımlar) ve büyük hacimdeki sıvı fazdır. Misele bağlanan çözünür maddeler miselle çözünen bağlanma etkileşimlerine göre farklı boyutlarda ekstrakte edilir [24]. Metalik iyon türleri elektrostatik olarak yüzey aktif maddenin polar kısmına bağlanabilir, ya da hidrofobik metalik kompleksler yüzey aktif maddece zengin fazı oluşturan miselin hidrofobik kısmına tutunmayı tercih edebilir, dolayısıyla ekstrakte edilme ve önderiştirme işlemleri de gerçekleştirilmiş olur [25].

Bir sonraki adımda, sıcaklık değiştirilerek (iyonik olmayan yüzey aktif maddenin bulutlanma noktası sıcaklığının üzerine çıkarılması ya da zwitteriyonik yüzey aktif maddenin bulutlanma noktası sıcaklığının altına düşürülmesi) faz ayrımı gerçekleşir. Bulutlanma olayını inceleyen bir çok çalışma yürütülmüştür. Kjellander'a göre her bir yüzey aktif madde molekülü bir su molekülü kafesiyle çevrilmiştir, burada hidrojen köprüleri yoluyla miselin polar gruplarıyla köprü yapılmıştır. Sıcaklık artırıldığında, kafes entropi tarafından yıkılır, zayıf Van Der Waals kuvvetleri yüzey aktif madde molekülleri arasında galip gelir, ve bu da faz ayrımına sebep olur [26]. Sonuç olarak, misellerin suda çözünmesini isteyen entropi ve misellerin sudan ayrılıp ayrı bir faz oluturmasını isteyen entalpi arasındaki yarışını entalpinin kazanması nedeniyle faz ayrımı gerçekleşir.

Sıcaklığın artması ya da başka bir değişkenin devreye girmesi sonucunda gerçekleşen bu ayrılmanın oluşturduğu mekanizma yüzey aktif maddenin misellerinin kümelenme sayısının ani artışına bağlanır. Miseldeki etilen oksit parçaları düşük sıcaklıklarda ve sulu çözeltilerde birbirlerini iterler, fakat

sıcaklık artırıldığında dehidrasyondan dolayı birbirlerini çekmeye başlarlar. Bu olay misel yüzeyindeki polar grup tarafından kaplanan etkili yüzeyin azalmasını ve miselin boyutunun artmasını sağlar. Sonsuz sayıda bulutlanan misel ise faz ayrımını oluşturur.

İyonik olmayan sistemler için, polioksötilen başgruplarının sıcaklık kaynaklı dehidrasyonu miselin büyümesini sağlar [20].

Bunun yanında, olağan çözelti teorisi metal komplekslerin dağılma katsayısının metal iyonunun doğasından neredeyse bağımsız olduğunu söylese de, bulutlanma noktası ekstraksiyonunda polietilenglikolmono-p-nonilfenileter (PONPE 7.5) ile yapılan çalışmada görülen seçicilikteki potansiyel artış sonucu ekstrakte edilen metalin türü ile değişir [23]. Dağılma katsayısındaki değişikliğin mekanizması yüzey aktif madde fazındaki düzenlenmiş yapıların mikroskopik varlığı ile açıklanabilir. Bu konuya sıvı kristallerdeki moleküler boyut, şekil ve yapısal faktörlerin küçük farklarla ayrılması örnek gösterilebilir [22].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda gerçekleşen bulanıklık çözeltilinin içerisinden geçen ve görünen ışığı dağıtan geniş yüzey aktif kümelenmelerinin varlığı ile açıklanabilir. Faz ayrımı dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.

Faz ayrımının gerçekleştiği sıcaklık yüzey aktifin doğasına ve konsantrasyonuna, organik ve inorganik eklentilerin varlığına bağlıdır. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin benzer polioksötilen serileri için, bulutlanma noktası azalan hidrokarbon zincirlerinin uzunluğuyla ya da artan oksötilen parçalarının varlığıyla artış gösterir [20]. Diğer yüzey aktif maddelerin, asitlerin ve bazların, tuzların ya da organik molekül varlıklarının çarpıcı şekilde kritik sıcaklığı değiştirdiği gözlenmiştir [22].

Bulutlanma noktasına ulaşmak için genel olarak yüksek sıcaklıklar gerekse de, basınç değişimi ya da başka maddelerin eklenmesi de bulutlanma noktasını değiştirebilir.

Sonuç olarak, bulutlanma noktası işleminde bir sonraki adım, yüzey aktifçe zengin fazın hacimce fazla olan sıvı fazdan ayrılması işlemidir. Fazların fiziksel ayrımı iki faz arasındaki (seyreltik sıvı ve yüzey aktifçe zengin) yoğunluk farkı sayesinde kolaylık oluşturur, ama bu ayrılma esnasında bazı problemler oluşabilir. Faz ayırma işlemi karışımı bulutlanma noktasının altındaki bir sıcaklığa düşürdükten sonra iki fazın tekrar birleşip tek bir homojen izotropik faz oluşturmasıyla bozulabilir.

Genel olarak, nicel ekstraksiyonlar geçerli olmaktadır, fakat gerekli olduğunda, bulutlanma noktası ekstraksiyonu daha fazla yüzey aktif madde ya da başka bir maddenin sulu faza eklenmesiyle, yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşılabilir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu önderiştirilen analitlerin metal analizini temel alan metal şelatlarının yüzey aktif madde içerisinde oluşmasını sağlayan bir metottur. Yine de, ispat edilen bilgilere göre metal iyonlarının nicel ekstraksiyonu [27], kompleksleştirici bir ajan olmadan da gerçekleştirilebilir. Bu olay yüzey aktif madde aracılığıyla polioksoetilen ve metal arasında misel yüzeyinde oluşan bir kompleksin varlığıyla açıklanabilir.

Luconi et al. [27] ekstrakte edilen türlerin doğasını saptamak ve metalin misel içindeki yerini belirlemek amacıyla değişken etmenleri incelemiştir. Bunlar amfifilik ortamın doğası, metalin dağılım dengesi ve işlemi etkileyen parametrelerin değerlendirilmesi olarak sıralanmıştır. PONPE 7.5 polioksoetilen grupları vasıtasıyla $[Pb(OH)]$ ile katyonik bir kompleks oluşturmuştur. Sonuçlara göre 60 farklı metal iyonu misel yapısı ile kompleks oluşturabilmektedir.

3.5.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu geliştirme ve optimizasyonu

Geçen 40 yıl içerisinde, eser metal iyonu belirlemesi kirletici madde ya da fiziksel işlemlerdeki güçlü etkisinden dolayı fazlaca ilgi toplamıştır. Aslında, çevre üzerindeki insan faaliyetlerinin etkilerinin değerlendirilmesi günümüzdeki

analitik kimyanın temel amaçlarından biridir. Doğrusu istenirse, kimyasala maruz kalmanın belirlenmesi için en etkili metot biyolojik gözlem veya kan, idrar, tükürük ya da nefes gibi biyolojik akışkanların analizidir. Günümüzdeki analitik kimya araştırmacıları yüksek tekrarlanabilirlik, yüksek geri kazanım oranları, matriks bileşenlerinden gelen düşük girişimler ve örneğin içindeki ng.L⁻¹ derişimlerine kadar inen toplam metal içeriklerini bulmayı sağlayan analitik metotları geliştirmek, optimize etmek ve doğruluğuna güvenilir hale getirebilmekten sorumludurlar.

Biyolojik örneklerdeki eser metal belirlenmesine olan ilgi bu metallerin yüksek potansiyeldeki zehirlilik oranlarına ya da canlı organizmalar üzerindeki olumlu etkilerine dayanır. Biyolojik örneklerdeki eser elementlerin analizi matrikslerin karışık yapıları ve bu metallerin genellikle düşük derişimde olmaları nedeniyle zordur. Bu sebepten ötürü, metal iyonu önderiştirme aralıksız araştırmaların olduğu bir alandır.

Belirtildiği üzere, yüzey aktif maddenin aracılık ettiği önderiştirme işlemi ile önderiştirme olayı tasarlanabilir. Diğer misel temelli ayırma metotları arasında, bulutlanma noktası ekstraksiyonu eser ve ultra eser seviyedeki metal iyonlarının miktar ölçümü ve zenginleştirmesi için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun metal, metal kompleksleri, biyomoleküller ve farklı yapılarıdaki organik türlerin ekstraksiyonu işlemi ile çevresel temizleme için kullanılması bir çok çalışmada yer almıştır [29]. Yine de, bulutlanma noktası ekstraksiyonunun enstrumantal metotlarla birleştirilmesi kolay bir iş değildir. Deneysel parametrelerin hassaslığa ve ekstraksiyon parametrelerine etkisi bütün yollarıyla değerlendirilmiş ve optimize edilmiştir. Deneysel değerlerin uygun cihaz ile birleştirilmesi yüksek ekstraksiyon yüzdelere, uygun kararlılığa, düşük inkübasyon süresine ve kolay faz ayırımına sebep olur.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu alanında literatürde uygun olan geniş çalışmalar deneysel verilerin optimizasyonunun geleneksel metotla birer birer

yapıldığını gösterir. Bu alandaki araştırmalarda kemometrik yöntem uygulanmamıştır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda başarılı olmak için incelenmesi gereken değişkenler yüzey aktif maddenin derişimi ve kimyasal yapısı, katkı maddelerinin etkisi (anorganik, organik solventler, monomerik ya da polimer ajanlar), kompleksleştirici madde konsantrasyonu (gerekli ise), pH, tampon konsantrasyonu, iyonik kuvvet, kompleks kararlılığı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, santrifüj koşulları, yüzey aktifçe zengin fazın seyreltilme ajanı, girişimlerin etkisi, seçilen enstrumantal metotun çözünürlüğü, duyarlılığı ve sağlamlığı olarak sıralanabilir.

3.5.2.1. Yüzey aktif madde seçimi

Bugüne kadar, bulutlanma noktası ekstraksiyonu metal analizi için iyonik olmayan yüzey aktif maddeler (temel olarak Triton ve PONPE serisindeki polioksotilenlenmiş alkil fenoller) geniş şekilde kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin hepsi yüksek saflık dereceleri, kararlılıklarını, uçucu olmamaları, zehirli olmamaları ve çevreye duyarlı olmaları sebebiyle ticari olarak kullanımdadırlar [20,22]. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler belirli oranda düzenli sayıda etilen oksit birimi içermemektedir, bunun yerine yapının istatistiksel dağılımını vardır [22].

Ekstraksiyonun verim oranı genel olarak yüzey aktif madde derişiminin maksimum olduğu seviyeye kadar artar, temel olarak da nicel geri kazanım ölçülür.

Yüzey aktif madde derişimi ekstraksiyon ve önderiştirme faktörlerinin her ikisini de etkiler. Böylelikle, en iyi sıvı faz hacmi / yüzey aktifçe zengin faz hacmi oranına ulaşmayı sağlayan nicel analiz için gereken en düşük derişim seçilmiş olmalıdır.

Bazı yazarlar yüzey aktif madde kaynaklı etil alkol içeren çözeltilerin deneysel elverişlilikleri ile ilgili [17, 27] tekrarlanabilen çalışmalar yapmışlardır.

3.5.2.2. Faz ayrımından önce eklenen diğer maddeler

Bir çok durumda, tuzun ya da organik bir çözücünün ekstraksiyon basamağında çözeltiliye eklenmesi etkili ekstraksiyona ulaşmak için önemlidir. Yüzey aktif maddeler ile çalışırken ortama etil alkol eklenmesi düşük kritik sıcaklıklar göstererek bulutlanma noktası sıcaklığına ulaşmada yeterli artışa, yüksek önderiştirme faktörlerine ve daha iyi faz ayrımına sebep olur [23].

Diğer yandan, inorganik elektrik ileten sıvıların polioksoetilen zincirindeki dehidrasyondan dolayı bulutlanma noktası sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir [29]. Ek olarak, inorganik tuzların yüzey aktif madde kümeleri ve analit arasında hidrofobik etkileşimleri artırarak misel fazının sulu fazdan daha kolay ayrılmasını olumlu biçimde etkilediği bilinmektedir.

3.5.2.3. pH etkisi

pH' in hassaslık ve ekstraksiyon parametreleri üzerindeki etkisi test edilmelidir. Metal kelatların oluşumu durumunda, en uygun pH aralığı en uygun kompleks oluşumunun olduğu aralık ile sık sık eşleşmektedir.

Metallerin bulutlanma noktası ekstraksiyonunda kelatlanma ajanı kullanmadan ekstraksiyon verimini artırma durumunda pH önemli bir rol oynar, çünkü pH analitin tüm yükünü etkileyerek metalin yüzey aktif madde polioksoetilen gruplarıyla etkileşime girmesini sağlar.

3.5.2.4. İnkübasyon sıcaklığı ve süresi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu işlemi sistem bulutlanma noktası sıcaklığı üzerinde olduğunda yüksek önderiştirme faktörlerine erişir [21, 23]. Örnek bir çalışmada yüzey aktifçe zengin fazın hacmi %1 (a:a) yüzey aktif derişiminde

çalışıldığında ve sıcaklık 25 dereceden 90 dereceye çıkarıldığında 5 faktör azalmıştır [27]. Yine de, değişken sıcaklıkta kararsız olan metal kompleksler için, yüksek sıcaklıkların kullanımı bozulmadan dolayı geri kazanımı düşürebilir. 4-15 dakika reaksiyon süreleri ve 60-70°C sıcaklık genellikle en uygun koşullar olarak seçilmişlerdir.

3.5.2.5. Fiziksel faz ayrımı

Yüzey aktifçe zengin fazı sıvı fazdan ayırmak için çeşitli alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Santrifüjden sonra, sistem soğutulur (çoğunlukla -4°C) ve yoğun bir jel haline gelir. Bu durum da fiziksel faz ayrımını kolaylaştırır ve sıvı fazın dekante edilmesiyle yüzey aktifçe zengin faz ayrılmış olur. Wuilloud et al. [30, 31] yüzey aktifçe zengin fazı sodyum klorür tuzu içeren buz banyosunda 5 dakika boyunca soğutmuştur. Sıvı fazın ayrımını ise peristaltik pompa yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Manzoori et al. [32] soğutma için buz-aseton karışımı kullanmıştır, üstte olan sıvı fazı da bir şırınga yardımıyla yüzey aktifçe zengin olan fazdan ayırmıştır. Başka bir yayında, zenginleştirilen faz su banyosunda 100 dereceye kadar ısıtılarak sıvı fazın buharlaşması sağlanmıştır, bu işlemle iyileştirme faktörü 4 kat artış göstermiştir [33].

Paleologos et al. [34] ise yoğun yüzey aktif madde fazında hapsolmuş kalan suyun ayrımını 100-120 derecelerde fırında kurutma yaparak sağlamıştır.

3.5.2.6. Yüzey aktif maddece zengin fazın seyreltme ajanı

Yüzey aktif maddece zengin fazın vizkositesinin azaltılması ve cihazda kullanımına olanak tanınması için, geçerli yüzey aktif maddeye, cihaz ölçüm sistemine ve hedef analite en uygun seyreltme ajanı bulunmalıdır [35]. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile çalışılırken, metanol ya da etanol içeren kuvvetli asitler ile sıklıkla çalışılmıştır, bu da sislendirme ve havalandırma için uygun çözücü özelliklerini sağlamaktadır. İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi ile çalışıldığı durumlarda ise zenginleştirilmiş yüzey aktif fazı konsantre asitler ile çözülmüştür. Absorpsiyometrik ölçümler için,

yüzey aktif maddece zengin faz başka bir işlem görmeden cihaza okutulabilir, florometrik belirlemerde ise seyreltme formik asit ve asetonitril gibi %100 organik çözücüler ile yapılır, daha sonra da kapiler elektroforez cihazına okutulur.

3.5.2.7. Girişimlerin etkisi

Bu tür ekstraksiyonlar farklı analitik sistemlerle birlikte uygulandığında, büyük orandaki tuz miktarının ve girişim türlerinin ortadan kaldırılması doğru miselin seçimi ya da analit içindeki diğer metallerin ligant ile sınırlandırılmış şekilde kompleks yapması ile mümkündür.

Buna rağmen, son ekstraksiyondaki bir çok metalin varlığı çeşitli spektral girişimlere neden olabilir, bu da özellikle atomik absorpsiyon spektrofotometresi ölçümünde gerçekleşir. Bunun için de atomik absorpsiyon spektrofotometresi ölçümlerinde ölçümün kesinliğini etkilememesi için gerekli tedbirleri almak gerekir [35].

3.5.2.8. Otomatik bulutlanma noktası ekstraksiyonları

Önderiştirme teknikleri ölçüm metotlarına uygulanırken, analiz süresi uzar ve işlemler genellikle enstrumantal ölçümlerle uyumsuzluk gösterir. Buna ek olarak, rutin analizlerde yüksek verimlilik amaçlanmasına rağmen, bu işlemler analizi yapan kişinin yeterliliğine bağlıdır. Düşük mg.L^{-1} derişim seviyelerinde analiz sırasında kayda değer hata kaynakları olabilir [36].

Akış enjeksiyon (FI) sistemi bağlanmış olan cihazlarda bu durum önemli derecelerde aşılmıştır. Bu sistemlerde ölçüm işlemlerindeki güçlükler büyük oranlarda elenmiştir ve mevcut durumdaki önderiştirme işlemleri normal enstrumantal belirlemedeki kadar etkili olmuştur. Akış enjeksiyon sisteminin kullanıldığı ölçümlerde reaktif tüketimi düşük yüzdelerdedir. Aynı zamanda örneğin kirlenmesi de engellenerek eser derişimler kolaylıkla ölçülür. Aslında, bugüne kadar en hareketli gelişimler akış enjeksiyon sistemi ile önderiştirilme

alanında elde edilmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun akış enjeksiyon sistemi ile gerçekleştirilme olasılığı otomatikleştirilmiş ayırma metotları alanında etkileyici bir alternatif oluşturmuştur. Teknikle beraber yüksek ekstraksiyon verimleri ve önderiştirme faktörleri elde edilir.

Bu tarz bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu sistemini ele alarak, özellikle toplama kolonuyla alakalı olan (paketleme maddesinin doğası, boyutları, yükleme ve elüsyon akış hızları, akış enjeksiyon sistemin yapısı) daha ileri deneysel parametreler test edilmelidir.

Bugüne kadar, sadece birkaç otomatikleştirilmiş bulutlanma noktası ekstraksiyonu içeren yayın rapor edilmiştir. Ortega et al. [37] bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile akış enjeksiyon sistemi bağlanmış indüktif eşleşmi plazma optik emisyon spektrometresi ile ölçüm yapılmış çalışmanın uygulanabilir olduğunu kanıtlayarak idrar örnekleri içerisindeki toplam Gadolinyum için belirleme ve önderiştirme işlemlerini uygulamıştır. Metot Gd(III) ile 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol'ün iyonik olmayan PONPE-7.5 miselleri varlığıyla kompleksleşmesi olayı temel alınarak yapılmıştır. Yüzey aktifçe zengin faz pamuk doldurulmuş mikrokolonda tutularak nitrik asitle ayrıştırılmış ve direk olarak nebulizere verilmiştir. Gadolinyum'un 10 mL sıvı çözeltisindeki önderiştirme gözlenebilme sınırı 40 ng.L^{-1} olarak ölçülmüştür.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile akış enjeksiyon analizinin kapiler elektroforez ile birleştirilmiş olduğu bir başka çalışmada disprozyum ve demir elementlerinin idrar örneklerindeki ppb derişim seviyesindeki eş zamanlı belirlenmeleri gerçekleştirilmiştir [38]. Paleogolos et al. Krom türlendirmesi için Cr-SDS-Triton X-114 sistemi ile çalışılan pamuk doldurulmuş reaktör ile ilgili bir çalışma yayınlamıştır [39]. Ayrıştırma işleminden sonra, kompleks luminesans ile ölçülmüştür.

BÖLÜM 4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA - OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ

Spektroskopi atomik ve moleküler fiziğin temel deneysel tekniklerinden bir tanesidir ve atomların ve moleküllerin enerji durumlarını değiştirdikleri zaman soğurulan ya da yayılan ışığın enerji seviyelerini belirlemeyi içerir. Soğurulan ya da yayılan ışığın frekansı ölçülerek iki enerji seviyesi arasındaki fark belirlenir, bu da enerji seviyelerinin düzensizliğini bozarak duyarlı bir ölçüm yapılmasını sağlar. ICP-OES cihazında örnek numune cihaza sıvı olarak verilir. Cihazın içinde, sıvı nebulizasyon işlemi olarak bilinen sisleştirme aşamasıyla birlikte aerosole dönüştürülür. Aerosol ise plazmaya taşındıktan sonra çözücü numuneden çıkarılır, örnek buharlaştırılır, atomlaştırılır ya da iyonlaştırılır ve plazma tarafından uyarılır. Uyarılan atomlar ve iyonlar kendi karakteristik ışımalarını yayınlamaya başlayarak dalga boyu seçici bir dedektör tarafından sınıflandırılırlar. Saptanan ışımaya belirlenerek elektronik sinyallere dönüştürülür ve bilgisayarda konsantrasyon olarak sonuç verilir.

4.1. Giriş

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) farklı örnek matrislerindeki çeşitli metallerin belirlenmesi için kullanışlı bir alettir. Bu teknik ile, sıvı örnekler çeşitli nebulizer ya da örnek giriş sistemleriyle radyofrekans dalgaları ile uyarılmış argon plazmaya enjekte edilirler [40]. Örneğin sis hali plazmada ivedilikle kurutulur, buharlaştırılır ve yüksek sıcaklıklarda güç verilerek uyarılmaları sağlanır. Plazmadan yayılan atomik emisyonlar görüntülenir, bir lens ya da ayna yardımıyla toplanır ve dalga boyu seçici cihazın giriş yarığı üzerine yansıtılır. Tek element ölçümleri daha uygun maliyetli basit monokromatör/fotoçoğaltıcı tüp kombinasyonu ile gerçekleştirilebilirken, eş zamanlı çoklu element ölçümleri polikromatör ve

düzenleyici dedektör ile 70 elemente kadar ölçülme imkanı sağlar [41]. Bu tür sistemlerin analitik performansı özellikle verimlilik ve hassaslık göz önünde bulundurularak bir çok diğer anorganik ölçüm sistemleriyle rekabet edebilmektedir.

4.2. Çalışma Prensibi

İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi cihazının çalışma prensibi plazma enerjisi analiz edilecek olan örneğe verildiğinde elementlerin atomlarının ve iyonlarının uyarılması üzerine kurulmuştur [42]. Uyarılan atomlar daha düşük enerji seviyelerine geri döndüklerinde, yayınan ışınlar serbest bırakılır ve foton dalgalılarına tekabül eden bu emisyon ışınları ölçülür. Element türü foton ışınlarının durumuna göre belirlenir, element içerikleri ise ışınların yoğunluğu temel alınarak bulunur [43]. Plazmayı oluşturmak için, öncelikle argon gazı hamlacı (torç) bobinine verilir, daha sonra ise yüksek frekanslı elektrik akımı hamlacın uç kısmında olan bobine uygulanır. Yüksek frekans akımı ile hamlacı tüpünde oluşturulan elektromanyetik alan, argon gazını iyonlaştırır ve plazmayı oluşturur. Bu plazma yüksek elektron yoğunluğuna ve sıcaklığa (10000 K) sahiptir ve bu enerji örneğin soğurma ve yayınma işlemlerinde kullanılır. Çözelti örnekleri hamlacın merkezindeki dar bir tüp vasıtasıyla atomlaştırılmak üzere plazmaya sokulur [44].

4.3. Özellikler

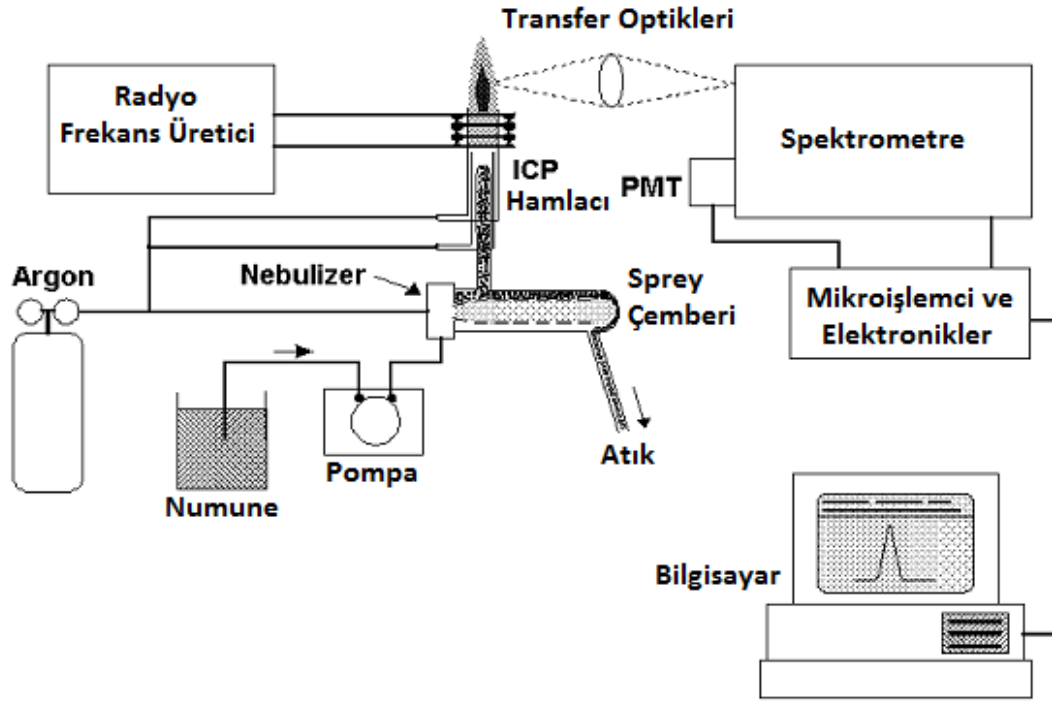
ICP-OES cihazının diğer analitik uyarma kaynağı içeren cihazlara oranla temel analitik avantajları çeşitli matrisler içindeki geniş aralıktaki elementleri etkili ve tekrar edilebilir buharlaştırma, atomlaştırma, uyarma ve iyonlaştırma yeteneğidir. Bu yetenek ICP cihazının ölçüm bölgesinde oluşturduğu 6000-7000 K sıcaklığına çıkan plazma sıcaklığı sayesinde sağlanır. Bu sıcaklık fırın kullanılan cihazların ulaşabildiği 3300 K sıcaklıktan çok daha fazladır. ICP cihazının yüksek sıcaklığı aynı zamanda ısıya dayanıklı elementlerin uyarılması için de yeterlidir, bu sebeple matris etkileşimleri içeren örnekler için de daha yüksek duyarlılıklar sağlanmış olur. Diğer doğru akım ve alternatif akım temelli

elektrik boşaltım sistemli kaynaklarda da, uyarma ve iyonlaştırma için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir, fakat ICP bunlara oranla daha az gürültü sağlar ve sıvı örnekler için daha kullanışlıdır. Ek olarak, ICP elektrotsuz bir kaynaktır, bu sayede safsızlık içeren elektrot malzemelerden gelebilecek kirlilikten kaçınılır. ICP cihazı için sıralanabilecek faydalı özellikler ise şunlardır:

1. yüksek sıcaklık (7000-8000 K)
2. yüksek elektron yoğunluğu (10^{14} - 10^{16} cm³)
3. bir çok elementin eş zamanlı olarak iyonlaştırılabilmesi (P ve S dahil 70 element)
4. düşük arka plan emisyonu ve kısmen düşük kimyasal girişimler
5. yüksek kararlılıktan kaynaklanan mükemmel kesinlik ve hassasiyet
6. bir çok element için mükemmel gözlenebilme sınırları ($0,1$ - 100 ng.ml⁻¹)
7. geniş lineer dinamik aralık (LDR)
8. uygun maliyetli analiz.

4.4. Cihazın Parçaları

İndüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresinde sıvı örnek genellikle akıntı halinde cihazın içine taşınır. Cihazın içinde, sıvı nebulizasyon olarak bilinen işlem vasıtasıyla aerosol çevrilir [40]. Daha sonra ise aerosol plazmaya taşınarak desolvatasyona, buharlaşmaya, uyarılmaya ve iyonlaşmaya uğrar. Uyarılan atomlar ve iyonlar kendi karakteristik ışımalarını yayımlayarak dalga boyu seçici bir cihaz tarafından sınıflandırılırlar [41]. Saptanan ışımaya elektronik sinyallere çevrilerek derişim olarak bilgisayarda okunur. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı Şekil 4.1. de verilmiştir.



Şekil 4.1. Genel bir ICP-OES cihazının tasarımı ve bileşenleri [40]

4.4.1. Örnek giriş üniteleri

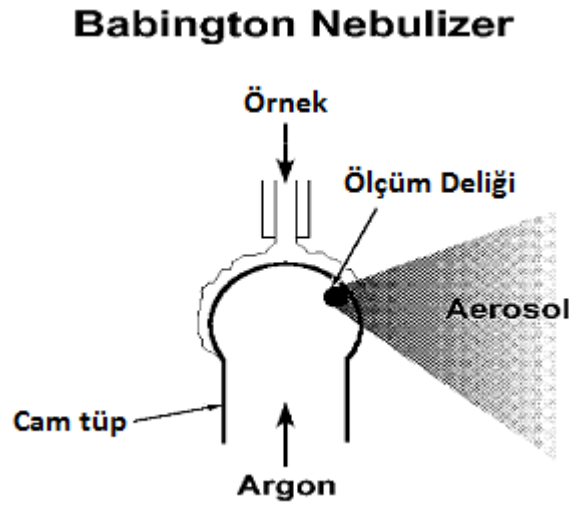
4.4.1.1. Nebulizerler

Nebulizerler sıvıyı aerosole çevirip plazmaya gönderen cihazlardır. Nebulizasyon işlemi ICP-OES cihazındaki hassas basamaklardan bir tanesidir. İdeal bir numune iletim sistemi bütün maddeyi uygun yapıda plazmaya iletip plazmanın sürekli olarak desolvatasyon, buharlaşma, atomlaşma, iyonlaşma ve uyarılma işlemlerini yapmasına olanak sağlamalıdır. ICP cihazında sadece küçük damlalar kullanışlı olduğu ve ölçülebildiği için, geniş çeşitlilikteki maddelerin küçük damlalar halinde üretilebilme kabiliyeti nebulizerin ICP-OES için işe yararlılığını belirler.

Sıvıyı aerosol haline getirmek için parçalama işlemi yapılırken bir çok farklı kaynak kullanılabilir, fakat ICP için sadece pnömatik ve ultrasonik mekanik kuvvetler başarılı olarak kullanılabilmiştir.

4.4.1.1.1. Pnömatik nebulizerler

Babington nebulizer pnömatik nebulizelere örnek olarak verilebilir. Şekil 4.2. de bir örneği görülen Babington nebulizer, sıvının üzerinde küçük bir yuva olan düz bir yüzeye akranılmasıyla çalışır. Yüksek hızlı argon gazı yuvadan sıvı tabakasına yayılarak sıvıyı küçük damlalar haline getirir.



Şekil 4.2. Babington nebulizer [40]

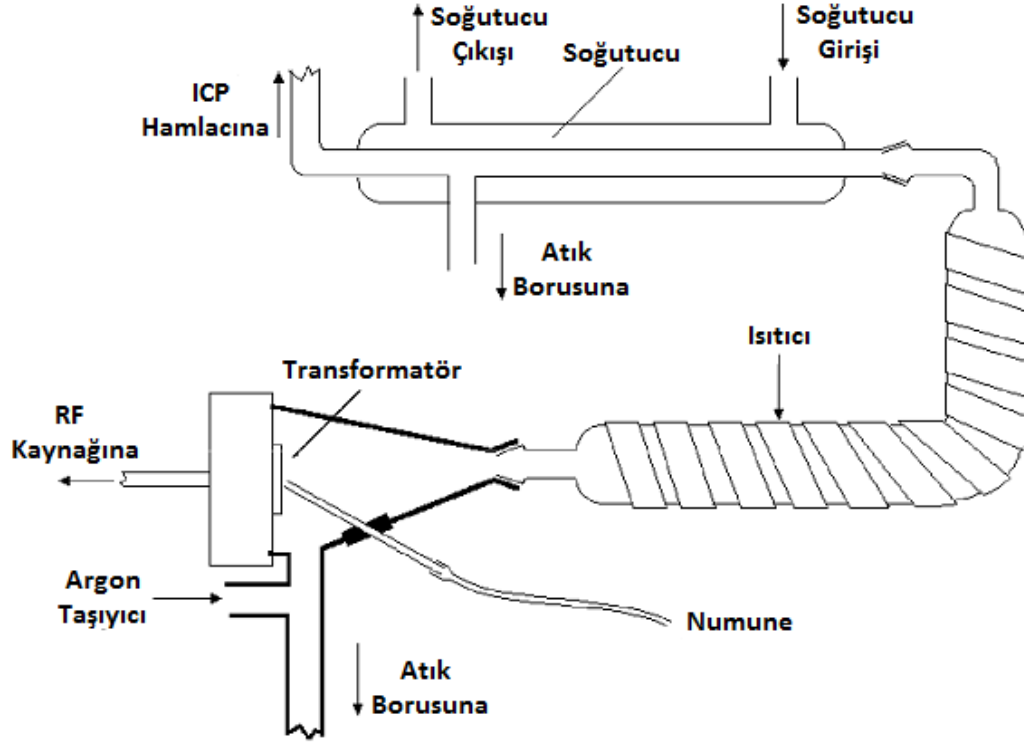
Babington nebulizer tıkanmalara duyarlı olduğundan vizkoz sıvılar için kolaylıkla kullanılabilir.

4.4.1.1.2. Ultrasonik nebulizer

Ultrasonik nebulizasyonda, sıvı örnek salınımlı piezoelektrik transformatöre pompalanmaktadır. Salınımlar sıvıyı kırarak kaliteli bir aeresol haline getirirler, yani burada aeresol oluşumu nebulizer gaz akımından bağımsız olarak yapılmaktadır.

Ultrasonik nebulizerde daha fazla örnek ICP cihazına ulaştığından, gözlenlenebilme sınırları genellikle pnömatik nebulizere göre 10 kat daha düşüktür. Ultrasonik nebulizerin verimi ICP cihazına verilen su oranıyla artar, bu yüzden desolvatasyonlama kısmı nebulizerden sonra gelmektedir. Soğutma kısmı ile desolvatasyon kısmı ultrasonik nebulizerde yer değiştirmiştir. Fakat,

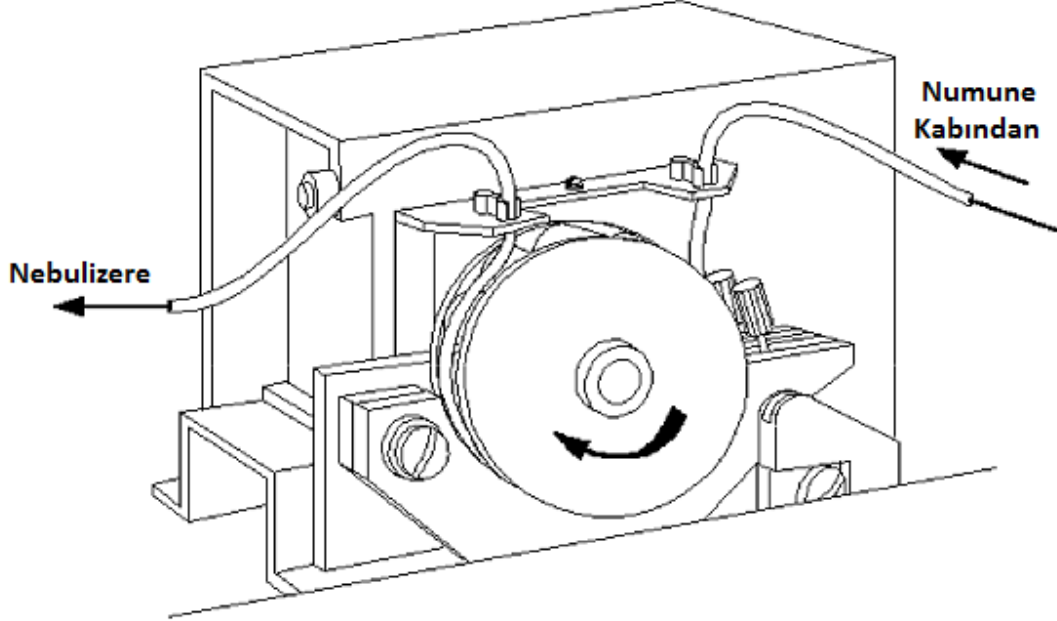
ultrasonik nebulizer matris etkilerine, yüksek oranda katı girişlerine hala duyarlıdır ve HF rezistansı bulundurmamaktadır [43].



Şekil 4.3. Desolvatasyon kısmı ile birlikte ultrasonik nebulizer [40]

Babington ve ultrasonik nebulizerler çözeltinin nebulizerin içine pompalanmasını gerektirirler, fakat çapraz-akış ve konsantrik nebulizerler ise çözeltiyi aspirasyon olarak bilinen bir işlem ile nebulizerin içine çekebilirler, ya da diğer iki nebulizer gibi pompalanmış sıvı ile işlem yapabilirler. Pompalanan çözelti ile, çözeltinin nebulizer içerisine akış hızı düzenlenir ve vizkosite ile yüzey gerilimi gibi çözelti parametrelerinden bağımsız olur. Sıvının kontrol edilen akış hızı nebulizerin ve püskürtme odalarının hızlı yıkanmasına imkan verir. Şekil 4.4. te de örneği verilen peristaltik pompalar, hemen hemen sadece ICP-OES uygulamaları için kullanılmışlardır. Bu pompalar silindir serilerini faydalı hale getirerek peristalsis olarak bilinen işlemle örnek çözeltiyi borular vasıtasıyla iter. Pompa çözelti ile etkileşime girmez, sadece çözeltiyi borular yardımıyla numune kabından nebulizere götürür [42,44]. Peristaltik pompa ile kullanılan özel borular içinden geçen sıvılar ile uyumlu olmalıdırlar. Bir çok tipteki peristaltik pompa boruları zayıf asitlendirilmiş sıvı ortamlar ile

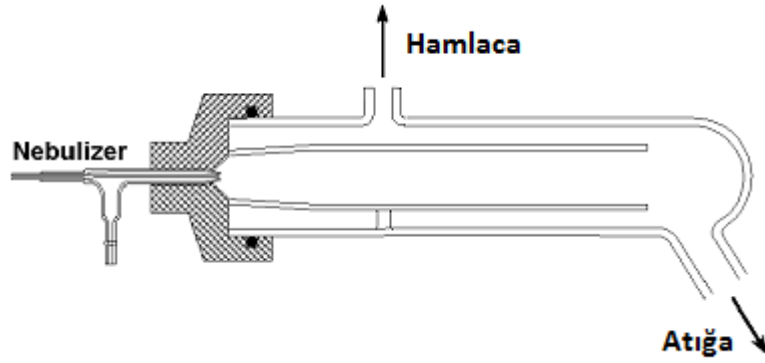
uyumludurlar. Güçlü asidik ya da organik solventlerin pompalanması genellikle özel malzemelerden yapılmış borular ile mümkün olmaktadır.



Şekil 4.4. ICP-OES cihazında kullanılan peristaltik pompa [40]

4.4.1.2. Püskürtme odaları

Aerosol nebulizer tarafından oluşturulduktan sonra, plazmaya enjekte edilebilmesi için hamlaca taşınmalıdır. Sadece aerosol içindeki çok küçük damlalar plazmaya enjekte edilebileceğinden, nebulizer ile hamlaç arasına püskürtme odası yerleştirilmiştir. Tipik bir ICP püskürtme odası Şekil 4.5. te gösterilmiştir. Püskürtme odasının öncelikli görevi aerosol içindeki büyük damlaları ayırmaktır. İkinci görevi ise nebulizerden kaynaklanan akış düzensizliklerini gidermektir. Genel olarak, ICP için tasarlanan püskürtme odaları 10 mm ya da daha küçük çaptaki damlaların plazmaya aktarılması için tasarlanmıştır. Normal nebulizerler ile, bu damlaların oluşma aralığı sadece %1-5 arasındadır. Geriye kalan örneğin %95-99 luk kısmı nebulizer tarafından atık deposuna gönderilir. Püskürtme odalarının hangi malzemedan yapıldığı önemlidir. Aşınmaya dayanıklı malzemedan yapılan püskürtme odaları cam olarak yapılan püskürtme odalarına oranla daha dayanıklıdır ve hidroflorik asit içeren örneklerde kullanılabilirler [45].



Şekil 4.5. ICP-OES cihazı ile kullanılan tipik bir püskürtme odası [40]

4.4.1.3. Atık boruları

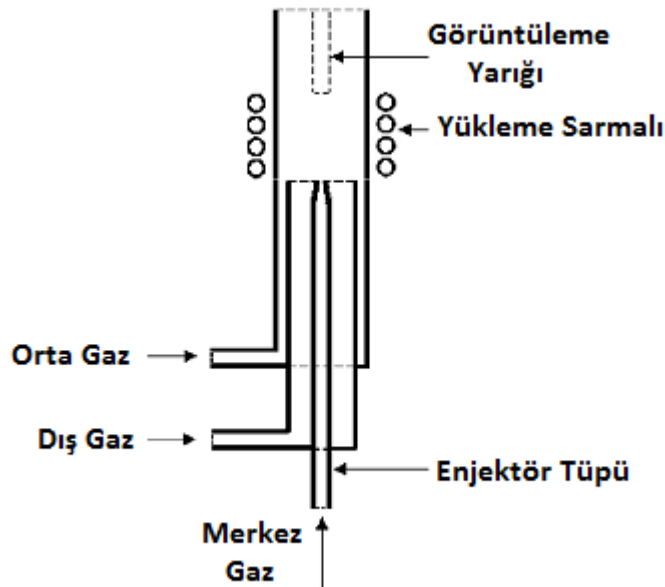
Tahliye borusu püskürtme odalarından gelen fazla sıvıyı atık kabına taşıyan ICP cihazının performansında önemli etkisi olan bir parçadır. Fazla numuneyi sürüklemenin yanında, tahliye sistemi geri basınç sağlayarak örneğin aerosol taşıyan gaz akış sistemi yoluyla hamlacın enjekte tüpüne ve plazma içine daha kolay bir şekilde akmasını sağlar. Tahliye borusu dengeli şekilde çalışmazsa ve sistemin içerisinde kabarcık oluşmasını sağlarsa, numunenin plazma içine enjeksiyonu aksayabilir ve gürültülü emisyon sinyalleri oluşabilir.

ICP-OES cihazı için kullanılan tahliye sistemleri çember, makara, U-tüpü ya da peristaltik pompaya bağlanmış borular şeklinde olabilir. Düzgün bir performans için, tahliye borusundaki sıvı seviyesini önerilen pozisyondaki seviyede tutmak gerekir. Aynı zamanda, organik temelli maddeler ICP cihazına verildiğinde, tahliye borularının organik çözücüler için uygun olması gerekmektedir.

4.4.2. Emisyon oluşumu

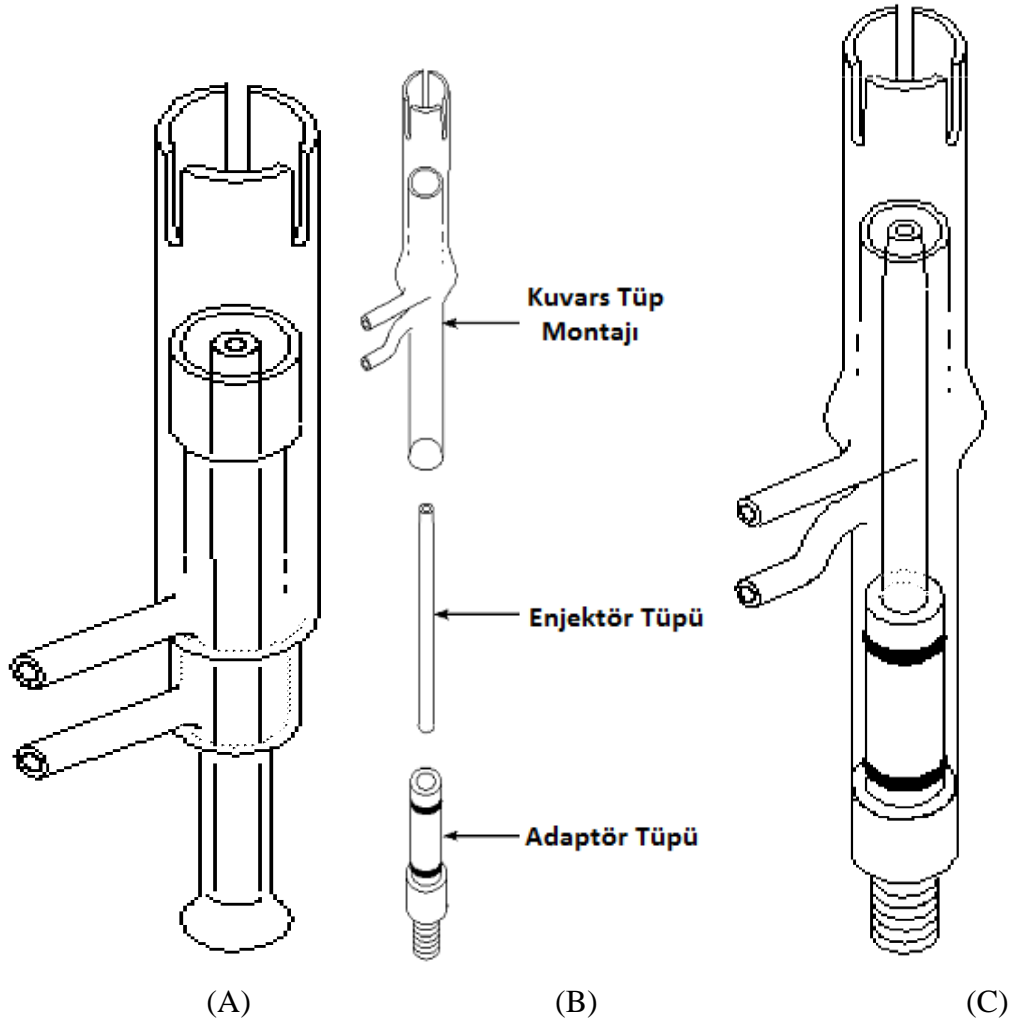
Şekil 4.6. da şematik olarak gösterildiği gibi, hamlacılar argon akışı ve aerosol girişi için 3 konsantrik tüp içerir. Dış katmandaki iki tüp arasındaki mesafe kısa tutularak bu tüpler arasındaki gaz hızı yüksek seviyelere çıkar. Dış taraftaki çember de gazın spiral olarak teğetsel oluşmasını sağlayarak çember etrafında yukarı doğru ilerler. Bu gazın işlevlerinden bir tanesi hamlacın kuvars

duvarlarını soğuk tutmaktır, bu yüzden de soğutucu gaz ya da plazma gazı olarak adlandırılır. Günümüzde ise dış gaz ismini almıştır. Argon kullanılan ICP cihazlarında, dış gaz akış hızı genellikle dakikada 7 - 15 litre arasındadır. Dış gaz ve iç gaz arasındaki çember gazı direk olarak plazma toloidine gönderir. Bu akış plazmayı enjektör tüplerinden uzakta merkezde boşaltılmasını sağlar ve aerosolün plazmaya girişini kolaylaştırır. Normal hamlaç işlemlerinde, bu akış daha önceden yardımcı gaz olarak bilinmekteydi fakat şu anda merkez gaz olarak isimlendirilmektedir ve akış hızı dakikada 1 litredir. Merkez gaz genellikle organik örnekler analiz edildiğinde enjektör tüpünün uç kısmındaki karbon oluşumunu engeller.



Şekil 4.6. ICP-OES cihazında kullanılan hamlacın şematik gösterimi [40]

Günümüzde, popüler olarak kullanılan hamlaçlar parçaları sökülebilir olanlardır ve Şekil 4.7. de gösterilmişlerdir. Bu hamlaçlar parçaları ayrılarak değiştirilebilirler ya da bütün hamlaç sökülmeden yeni parça ile kullanılabilirler. Sökülebilir hamlaçların genel avantajları düşük hamlaç değiştirme maliyetleri ve çeşitli enjektör tüpleriyle kullanılabilmesidir. Bunlar aşınmaya dayanıklı seramik, organik çözücüler içeren örnekler için yapılmış dar delikli ve içinde yüksek miktarda katı çözünen bulunan örnekler için yapılmış geniş delikli enjektörler olarak sıralanabilirler.



Şekil 4.7. ICP hamlacı A - tek parça, B - sökülmiş, C - monte edilmiş [40]

4.4.3. Radyo frekans üreticileri

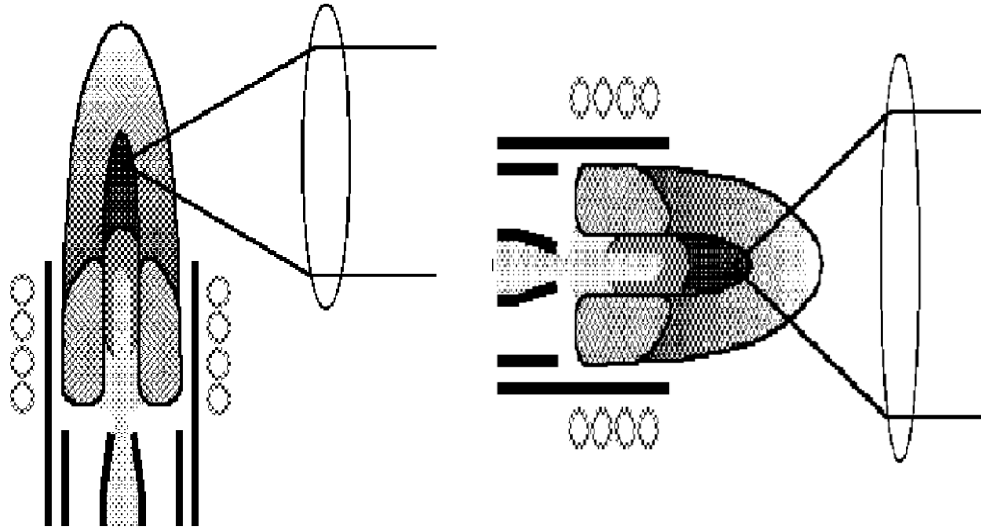
Radyo frekans üreticisi güç üretimini sağlayan ve plazmanın yük boşaltımına destek olan cihazdır. 700 ile 1500 watt arasındaki bu güç hamlacın üst kısmını çevreleyen yükleme sarmalı yoluyla plazma gazına transfer edilir. Radyo frekans gücünü plazmaya aktaran ve anten gibi davranan yükleme sarmalı genel olarak bakır borulardan yapılır ve işlem sırasında su ya da gaz tarafından soğutulur.

ICP-OES için üretilen çoğu radyo frekans üreticisi 27 - 56 MHz frekans aralığında çalışır. ICP-OES cihazı için belirlenen frekans Amerika Federal İletişim Komisyonu (FCC) ve dünya çapındaki benzer organizasyonlar tarafından bilimsel ve endüstriyel kullanımlar için düzenlenir. Daha önceki ICP

frekans üreticileri 27,12 MHz de çalışmaktaydı. Ancak, artan sayıdaki cihazlar günümüzde 40,68 MHz bandında çalışmaktadır çünkü eşleşme verimindeki gelişmelerin ve arkaplan emisyon şiddetindeki azalmaların bu frekansta elde edildiği keşfedilmiştir. 40 MHz den yüksek frekanslar da kullanılmaktadır fakat ticari olarak çok başarılı olamamışlardır. ICP cihazında iki tip radyofrekans üreticisi kullanılmaktadır. Kristal kontrollü üreticiler piezoelektrik kuvars kristal kullanarak daha güçlü hale getirilirler ve salınan radyofrekans sinyali oluştururlar.

4.4.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri

Normal analitik bölge (NAZ) olarak bilinen plazma bölgesindeki emisyon ışınması spektrometrik ölçümler için kullanılmaktadır. Plazma tarafındaki dikey ve yatay olarak yerleştirilmiş olan analitik bölge Şekil 4.8. de gösterilmiştir.



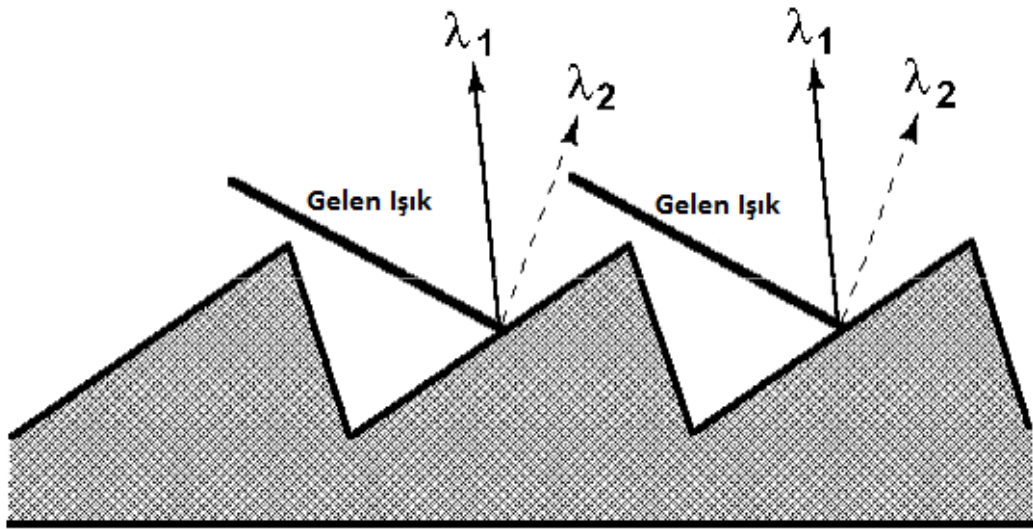
Şekil 4.8. Dikey ve yatay plazma görüntüleri [40]

ICP spektroskopisi için olan bu klasik yaklaşım plazmanın radyal ve açısız görüntülerini temsil eder. Her türlü ICP görünümünde, ışınma genellikle dışbükey bir lens ya da içbükey bir ayna gibi odaklama optiği tarafından toplanır. Bu optik daha sonra plazma görüntüsünü giriş yarığına odaklayarak dalgaboyu seçici bir cihaza ya da spektrometreye iletir [46].

4.4.1.1. Dalgaboyu seçici cihazlar

ICP-OES cihazındaki bir sonraki aşama bir elementin emisyon ışmasını diğer elementlerin ve moleküllerin emisyon ışmalarından ayırmaktır. Farklı dalgaboylarının fiziksel seçiciliği optik ağlar, filtreler ve prizmalar tarafından gerçekleştirilir.

Basit bir yansıma optik ağı yüzeyi aralıklı çizgilerle düzenlenmiş ya da yer etmiş bir aynadan oluşur. ICP-OES cihazında çokça kullanılan optikler çizgiye ya da oyuğa sahip olan milimetrede 600 ile 4200 çizgi içeren optiklerden oluşurlar. Işık böyle bir optiğe çarptığında, ışığın dalgaboyuna ve optikteki yoğunluğuna bağlı olan bir açı ile yansır. Genel olarak, uzun dalgaboyu ve yüksek ışık yoğunluğu olan ışınlar daha geniş açılarda kırınımına uğrarlar. Şekil 4.9. farklı dalga boyundaki iki ışığın kırınım sonrası nasıl bir yol izleyeceğini göstermektedir [47,48].



Şekil 4.9. İki dalga boyunu ayıran optik ağı [40]

Polikromatik ışığı ayırmak için ağı spektrometre olarak bilinen bir optik enstrüman ile birleştirilmiştir. Spektrometrenin işlevi ışığın sınırlarını belli seviyelerde düzenleyerek, dalgaboylarına göre ağı dağıtmak ve dağılan ışığı çıkış düzlemi ya da çember üzerine odaklamaktır. Bir başka deyişle, spektrometrenin görevi beyaz ışığı ya da polikromatik ışığı teslim alarak

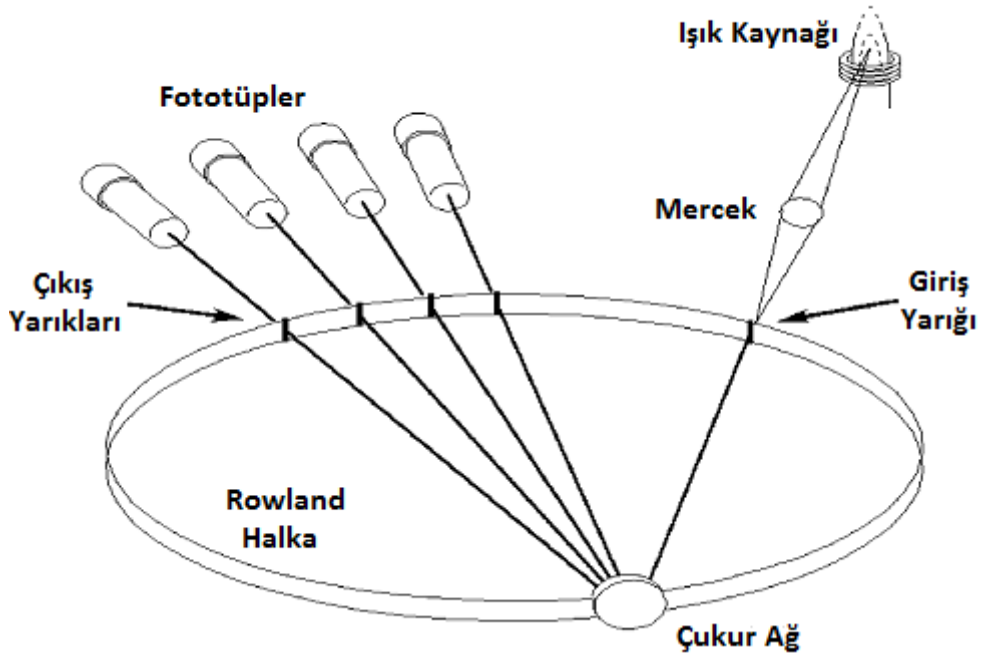
monokromatik ışıklar olarak dağıtmaktır. Çıkış düzlemi veya halka üzerindeki bir ya da daha fazla çıkış yarığı sadece belirli dalgalıboylarının dedektöre geçmesini sağlayarak diğler dalgalıboylarının girişini engeller [49].

Ağdan yansıtılan monokromatik ışıma ICP cihazında öncelikle belirli elementel ya da moleküler türler tarafından yayınlanan dalgalıboylarındaki ışımaların temsilcisidir.

4.4.1.2. Polikromatörler

Polikromatörler ile, her bir yayınma çizgisi bütün örnek ölçümü boyunca gözlemlenebilir ve teorik olarak daha kısa sürede daha çok örnek ölçümü yapılabilir. Beş tane elementi ölçmek için gereken süre otuz element için de aynıdır. Böylelikle, polikromatörler yüksek örnek verimlilik hızı sunarlar. Bir çok polikromatör 20 ile 30 arasında spektral çizgiye programlıdır [50].

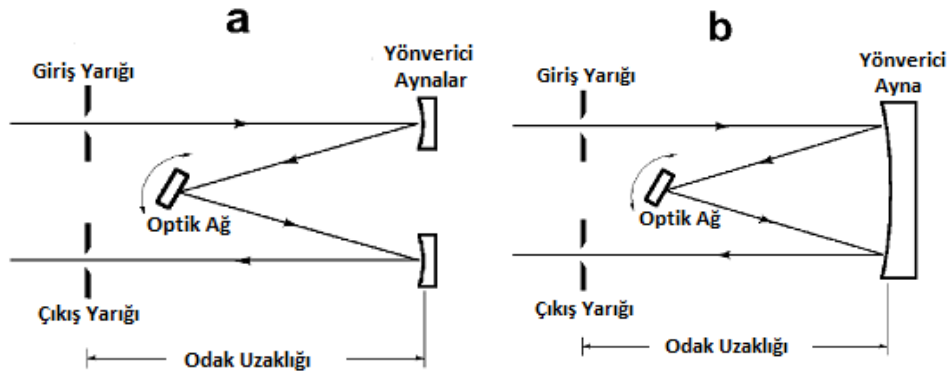
Polikromatörlerde spektral çizgi sırası düzenli olduğundan, analitin spektral girişim düzenlemeleri sadece dizi üzerinde girişim varsa uygulanabilir.



Şekil 4.10. Paschen-Runge lameli içeren Rowland halka polikromatörü [40]

4.4.1.3. Monokromatörler

Monokromatör temelli sistemlerin en önemli avantajı spektral esneklik kabiliyetleridir. Buraya kadar, monokromatör aralığındaki herhangi bir dalga boyunun herhangi bir zamanda monokromatöre ulaşabilme yeteneği tartışılmıştır. Açık olarak, monokromatör temelli ICP-OES cihazının bu esnekliği bu teknikle emisyonu ölçülen herhangi bir elementin belirlenmesinde kolaylık sağlar. Tarama kabiliyetlerinden dolayı, monokromatör temelli parçalar ICP-OES cihazı için gerekli olan kompleks arkaplan düzeltme uygulamalarına daha fazla uygundur. Analit çizgisi ya da eş zamanlı komşu çizgilerin etrafındaki taranan bölgenin ölçüme hazır olması analitiksel sonuçları doğrulamada yardımcı olur. Monokromatörler büyük miktarlarda örnek gerektirirler ve polikromatör sistemlerinden daha düşük verimliliğe sahiptirler [51].



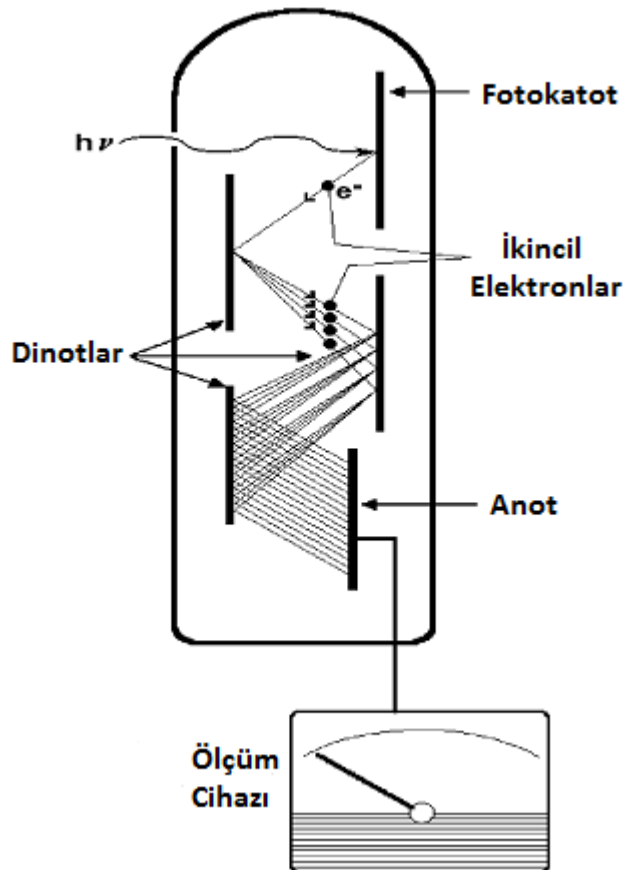
Şekil 4.11. Monokromatör lamelleri a - Czerny-Turner, b - Ebert [40]

4.4.1.4. Dedektörler

Uygun emisyon çizgisi spektrometreden ayrıldıktan sonra, dedektör ve onunla ilişkili olan elektronik parçalar emisyon çizgisinin yoğunluğunu ölçmek için kullanılırlar. ICP-OES cihazında en çok kullanılan dedektörler fotoçoğaltıcı tüpler, sıra dedektörler, fotodiyot diziler, yük enjeksiyonlu cihazlar (CID) ve yük birleşmeli cihazlar (CCD) olarak sıralanabilir.

4.4.1.4.1. Fotoçoğaltıcı tüpler

Fotoçoğaltıcı tüpler fotokatot ismi verilen ışığa duyarlı bir madde içeren vakum tüpleridir. ve ışık yansıdığında elektronlar çıkarılırlar. Bu çıkan elektronlar dinota doğru giderek elektron sayısını heüz diğer dinota gitmeden ikiden beşe kadar çıkarabilirler ve böylece yol boyunca katlanarak giden bir etki sağlarlar. Tipik fotoçoğaltıcı tüpler dokuzdan onaltıya kadar dinot kademesi içermektedir. Bu işlemdeki son basamak anot tarafından son dinottaki ikincil elektronların toplanmasıdır. Tek bir ışığın dokuz dinot içeren bir fotoçoğaltıcı tüpe çarpmasıyla yüzaltıya yakın ikincil elektron toplanabilir. Anot tarafından ölçülen elektrik akımı daha sonra fotoçoğaltıcıya ulaşan ışığın yoğunluğunun ölçülmesinde kullanılır.

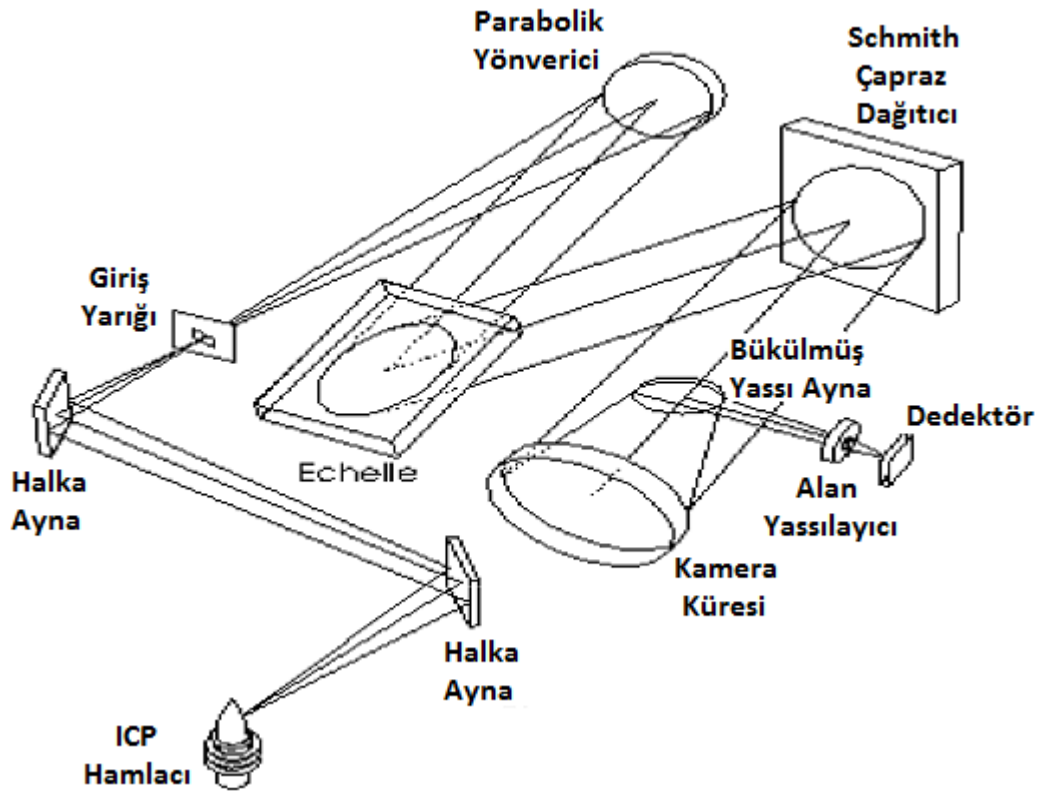


Şekil 4.12. Fotoçoğaltıcı tüpün fotokatota çarpan bir ışık ile sinyal yükseltmesi [40]

Fotoçoğaltıcı tüpün başlıca diğer algılama cihazlarına oranla avantajları geniş dalgaboyu aralığındaki ışığı ölçebilmesi, çok düşük emisyon seviyelerini

yükseltebilmesi, ışık yoğunluğunun tepki verme aralığını dokuz kata kadar artırabilmesi olarak sıralanabilir. Fotokatot, dinot ve anot fotoçoğaltıcı tüpün tasarımını oluşturur. Diğer bir optik parça olan optik ağ polikromatik ışığı dalgalılarına ayıran bir prizmadan oluşur.

Son yıllarda, optik ağ ve prizma ya da iki tane optik ağ içeren iki ayırt edici sistemin özellikleri birleştirilerek ölçümlerde daha yüksek verimlere ulaşılabildiği görülmüştür.



Şekil 4.13. Echelle optik çoğaltıcısı [40]

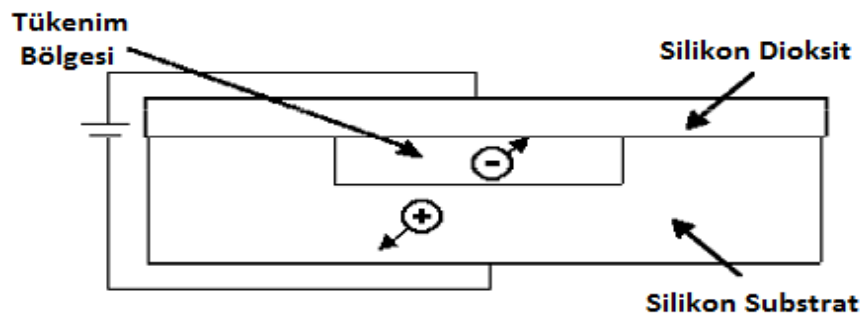
Bu sistemlerde iki optik bileşen birbirine dik pozisyonda konumlandırılmışlardır. Genellikle ışık dağıtıcı cihaz olarak kullanılan echelle ağı normal kırınım ağlarına göre ışığa daha fazla yön verebilen bir cihazdır. Echelle ağı polikromatik ışığı dalga boylarına göre ayırarak birbiriyle örtüşen ve çoklu spektral çizgiler oluşturur. İkinci dağıtıcı cihaz ise çapraz dağılan ve birbiriyle örtüşen ışıkları echellogram denen iki boyutlu bir modele dönüştürür. Bu tip bir echelle spektrometre Şekil 4.13. te gösterilmiştir.

Echelle ağı temelli spektrometreler geleneksel spektrometrelere oranla daha belirgin avantajlar sağlarlar. İlk olarak, her bir spektral sıra için yüksek optik verimlilikler elde edilir. Geleneksel kırınım ağları genel olarak ışıltı dalgaboyu denilen belirli bir dalgaboyunda optimize edilirler. İkinci olarak ise, sistem yüksek spektral seviyelerde kullanıldığından mükemmel ayırma duyarlılıkları sağlar (ayırma duyarlılıkları artan oranlarda ortaya konur). Yüksek seviyelerde ve iyi ayırma duyarlılıkları elde edildiğinden, cihazın fiziksel boyutu daha küçük bir boyut elde etmek için azaltılabilir [52].

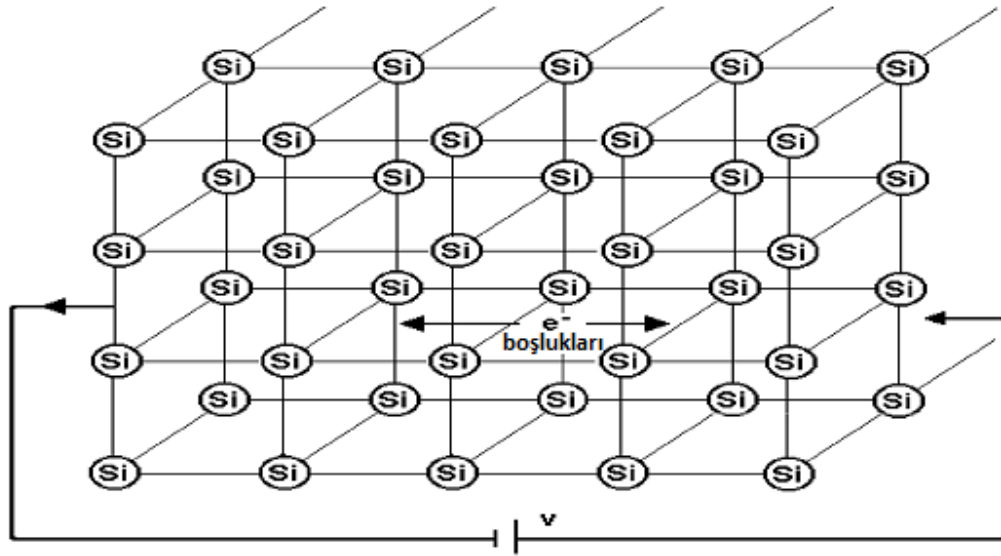
4.4.1.4.2. Gelişmiş dizi dedektörleri

1960'larda, katı hal cihazları elektronik endüstrisine giriş yapmışlardır. Transistörler ve diyotlar gibi bu cihazlar, silikon özelliklerine sahip olup uzay uygulamalarında kullanılan yüksek maliyetli cihazları yerinden etmişlerdir. Bu dijital cihazların elektronik endüstrisinde bütünleşmiş çember şeklinde genişlemiş alanlarda kullanımı sadece cihazların uygun maliyeti ile değil bütünleşmiş çember ile kullanılan cihazların da düşük maliyeti yüzünden olmaktadır [53].

Silikon temelli sensörler ışığa duyarlı olup katı faz görüntüleyici ya da dedektör olarak isimlendirilen doğrusal veya iki boyutlu dizilerle birleştirilebilirler. Sonuç olarak, spektroskopik uygulamalar için geliştirilen yüksek duyarlılıkta ve çözünürlükteki katı faz dedektörleri genel olarak üçe ayrılır. Bunlar fotodiyot dizileri (PDA), yük enjeksiyon cihazı (CID) ve yük birleştirme cihazı (CCD) olarak sıralanabilir.



Şekil 4.14. Metal oksit - silikon kapasitörü [40]



Şekil 4.15. Silikon kristal örgü tarafından ışığın soğurulması ve elektron çukur çiftlerinin oluşması [40]

Yük enjeksiyon cihazı (CID) ve yük birleştirme cihazı (CCD) ışığa duyarlı katı faz silikonları temelli olup yük transfer cihazları olarak bilinen silikon temelli cihazların (CTD) geniş sınıfına aittirler. Silikon alt yapı üzerine yalıtıcı silikon dioksit tabakası (SiO_2) yerleştirilmiştir. Şekil 4.15. te görüldüğü üzere alt yapıdaki üç boyutlu örgü yapıda her bir silikon atomu komşu silikon atomu ile bağlanmıştır. Işın, görünür bölge ya da ultraviyole dalgaboyu yardımı ile silikon-silikon bağı kırılabilir. Bağ kırıldığında, elektron örgü yapı içerisinde serbest kalır ve kristal yapıda takip eden yerde bir delik oluşur. Bu delik elektron boşluk çifti olarak adlandırılır.

Silikon bloğunda boydan boya voltaj uygulanırsa, serbest bırakılan elektronlar uygulanan elektrik alanın karşı tarafına ya da silikon-silikon dioksit arayüzü yönünde hareket ederler ve boşluklar da elektrik alanla aynı ya da farklı yönlerde hareket ederek pozitif yük bakımından azalan bölgeden ayrılırlar. Bu kristal örgü içerisindeki elektron ve boşluk hareketi yapıya çarpan ışının miktarı ile doğru orantılı olup bir akım yaratır. Böylece, silikon tarafından emilen ışık silikon-silikon oksit arayüzünde daha fazla elektronun yakalanmasını sağlar [54].

Silikon temelli cihazların elementleri piksel olarak adlandırılırlar ve 6 ile 30 mikron arasındaki boyutlarda çeşitlenirler. Bu elementler genellikle iki boyutlu silikon devre levhaları olarak 512 x 512 dan 4096 x 4096 piksele kadar düzenlenmişlerdir. Buradaki her bir piksel ışınlar tarafından üretilen yükü depolama yeteneğine sahiptir.

Genel olarak, iki boyutlu yük enjekte cihazlarındaki (CID) her bir piksel rastgele sıralanarak bir ölçüm süresince biriken yük miktarını ölçmek için cihaz tarafından ışığa maruz bırakılır (bütünleşme zamanı). Yüksek hızlı mikroişlemcilerin ilerleyişi ile birlikte, bireysel pikseller biriken yükü belirlemek için bütünleşme zamanı boyunca bile irdelenirler. İçeriği incelemek için gerçekleştirilen bu işlem içeriği imha etmez ve dolayısı ile tahrip edici olmayan okuma yöntemi olarak bilinir. Fakat, yük enjekte cihazlar kolay erişim ve yıkıcı olmayan okuma sağlamalarına rağmen, tabiatı gereği yüksek gürültü seviyelerine ya da çapraşık akıma maruz kalırlar. Örnek olarak bir yük enjekte cihazı gürültüyü etkili olarak düşürmek için sıvı nitrojen sıcaklıklarına kadar soğutma gerektirir. Herhangi bir cihazın çapraşık akımı dedektörün içinden geçen elektrik akımıdır ve çalışılan voltajlar ortamda ışık olmadığında uygulanır [55].

4.5. ICP-OES Metodu ve Uygulamaları

Bir analizdeki ilk adım örneğin ve standartların ICP cihazına verilmek üzere hazırlanmasıdır. Bu adım örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır ve kimyasal reaksiyonlardaki kompleks serilerinin seyreltme ve diğer hazırlanma basamaklarından oluşur. Analizdeki bir sonraki basamak kullanılan donanım ve örneği cihaza verme ile ilgilidir. Bir çok ICP-OES cihazı analizinde, standart ve örneğin cihaza verilme sistemi ölçümün elverişliliğini belirler.

Analiz metodu geliştirmek için bir sonraki basamak cihazın programlanmasıdır, bu da veri toplamayı yürüten işlem basamaklarını ayarlayan yazılım ile gerçekleşir. Bunu yapmak için dalgaboyu seçimi, cihaz kalibrasyonu, emisyon

ölçümleri ve örnek analizi gibi çalıştırma koşulları ayarlanır. Bir çok analiz için, cihaz tarafından önerilen optimum koşullar tatmin edici sonuçlar vermektedir.

Standartlar ve örnekler hazırlandıktan sonra donanım düzgün şekilde ayarlanır, bilgisayar programlanır ve analiz başlatılır. Analizi yapacak kişi ilk standart çözeltisini plazmaya gönderir ve bilgisayarda bir tuşa basar. Herşeyin düzgün çalıştığı varsayılırsa, analizi yapan kişi diğer standartları ve kör çözeltiyi de cihaza vererek işleme devam eder. Başka kalibrasyon işlemi gerekmiyorsa, numuneler cihaza verilir. Örneklerin analizi tamamlandığında, sonuçlar sıraya konularak rapor edilir [58].

4.5.1. Tarım ve gıda

ICP-OES tekniği geniş çeşitlilikteki tarım ve gıda malzemelerine uygulanabilmektedir. Örnek tipleri toprak, gübre, bitki malzemeleri, hayvan yemleri, gıda ürünleri, hayvan dokuları ve vücut sıvıları olarak sıralanabilir. Bu örnekler içindeki kalsiyum, bakır, demir, magnezyum, mangan, fosfor, kükürt, sodyum ve çinko metalleri incelemeye tabii tutulurlar. Ayrıca bira ve şarap örneklerindeki eser metaller de incelenebilmektedir [59].

4.5.2. Biyolojik ve klinik

Neşter, iğne, makas ve kısıkaç gibi eser miktarlarda değişik elementel yapılarda kirlilik içerebilen cerrahi malzemelerin örnek içindeki varlıkları ölçülebilmektedir. Ayrıca idrar içindeki krom, nikel ve bakır, kan içindeki aliminyum, beyin dokusu içindeki bakır, karaciğerdeki selenyum, anne sütündeki nikel, kemikteki bor, fosfor ve kükürt ile istiridye ve ton balığındaki eser element tayinleri de yapılabilmektedir.

4.5.3. Jeolojik

ICP-OES cihazı ile farklı kaya, toprak, sediment ve ilgili malzemeler içindeki birincil ve ikincil eser yapılar belirlenebilmektedir. ICP-OES cihazının bu

alandaki temel kullanımı maden arama çalışmalarıdır. Bu teknik ayrıca kaya oluşumu kökeni ile deniz jeokimyası uygulamalarında kullanılmaktadır. Cevher malzemelerde uranyum aranması, nehir sedimentlerindeki bir çok metalin analizi, kaya oluşumunda görev alan nadir toprak elementlerinin belirlenmesi ve besin zincirindeki en ufak ve ilkel yaratıkların hangi elementleri içerdiği ICP-OES ile belirlenebilir.

4.5.4. Çevre ve su

Lağım pislği, temizlik ve endüstriyel atıklar, kömür ve uçucu kül örnekleri, toz ve diğer uçuşan taneciklerin analizleri ICP-OES cihazı ile yapılabilmektedir. Amerika Çevresel Koruma Ajansı tarafından sınırları belirlenen farklı su kalite analizleri, deniz suyundaki demir, kadmiyum, bakır, molibdat, nikel, vanadyum ve çinko belirlenmesi, kentsel atıksulardaki fosfor analizi, şehir içi toz örneklerindeki ağır metal analizleri, uçucu kül örneklerindeki eser metal analizleri de ayrıca yapılabilmektedir.

4.5.5. Metaller

Kömür ve kömür kırıntılarındaki zehirli ve eser element belirlenmesi, çelik alaşımlarındaki arsenik, bor, bizmut, seryum, lantan, fosfor, kalay ve talyum ile yüksek hassasiyetteki silisyum analizleri, kirletici madde için yüksek saflıktaki aliminyum belirlenmeleri, süperiletken malzemelerdeki eser kirliliklerin analizi ICP-OES cihazı tarafından yapılabilmektedir.

4.5.6. Organik yapılar

Organik çözücülerin ICP-OES cihazı tarafından analizi sadece organik temelli malzemelerin değil, petrol ürünleri gibi geniş çeşitlilikteki başka malzemelerin ölçümüyle de ilgilidir [60]. Yağlar içinde bulunan eser metaller ICP-OES cihazında yapılan organik madde analizlerinin önemli bir kısmını oluşturur. Çözücü ekstrakte edilmiş jeolojik malzemeler içindeki eser metal bileşikleri de inceleme alanında bulunmaktadır. Bunlardan başka benzin içindeki kurşun

miktarının belirlenmesi, yemek yağlarındaki bakır, demir, nikel, fosfor, silisyum ve vanadyum belirlemeleri, eser kirlilikler için organofosfat yapıların analizi, antifriz içindeki eser elementlerin belirlenmesi gibi farklı konularda da ICP-OES cihazı kullanılabilir [29, 30].

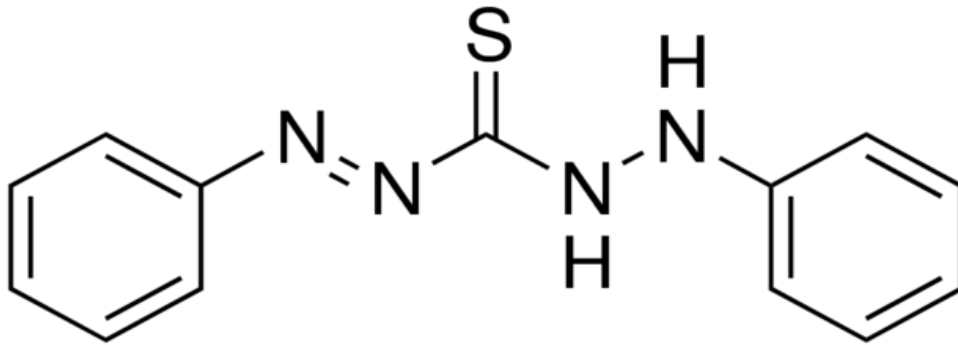
4.6. Sonuç

ICP-OES atomik absorpsiyon tekniklerine (AAS) göre çok yönlü ve etkileyici bir tekniktir. Yiyecek, tarım, ezca vb. alandaki bir çok örneğin kolay analizi nedeniyle tercih edilir. Suyun çoklu element ölçümü ICP-OES cihazının temel uygulamalarından bir tanesidir ve bu ölçümler yüksek seviyelerde hassaslık, kesinlik ve doğruluk sağlar. Modern ICP-OES metodu çoğu eser elementin organ ve vücut sıvısı içindeki içeriğini ve adli tıp için organik toksik zehirlenmeleri belirleyerek başarıya ulaşır. Biyolojik malzemeler içindeki eser elementler bu metot yardımıyla ölçülerek analiz sonuçları organik zehirlenme şüphelerini belirler. ICP-OES metodu, diğer metotlarla benzer şekilde bazı sınırlamalara sahiptir. Atomik absorpsiyon spektrometri ve indüktif eşleşmiş plazma - kütle spektrometrisi teknikleri ile karşılaştırıldığında ICP-OES çevresel örnekler için daha etkili olarak kullanılmaktadır.

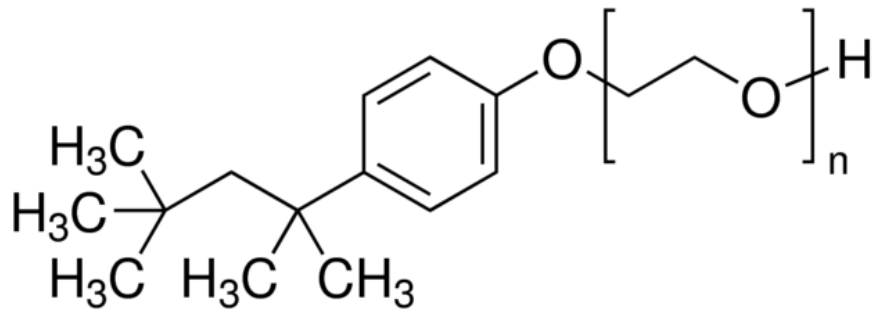
BÖLÜM 5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kimyasal Maddeler

Deneyde analitik saflıkta olan kimyasal maddeler kullanılmıştır. 1000 mg/L Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} çözeltilerinden (Merck) gerekli seyreltme yapılarak istenilen konsantrasyondaki metal çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır. Çözeltilerin uygun pH'a ayarlanması 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl (Merck) çözeltileriyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada hidrofobik kompleks yapıcı madde olarak 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon), yüzey aktif madde olarak ise (1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietilen glikol (Triton X-114) kullanılmıştır. Kullanılan bu reaktifler Şekil 5.1. ve 5.2.'de kimyasal formülleriyle şematik olarak gösterilmiştir. 10^{-2} M dithizone çözeltisi 256 mg katının 100 ml THF (Merck) içinde çözünmesiyle elde edilmiştir. %5'lik (v/v) Triton X-114 çözeltisi ise 5 ml analitik saflıktaki Triton X-114'ün kaynar suda çözülüp hacminin 100 ml'ye tamamlanmasıyla elde edilmiştir. Yüzey aktifçe zengin fazı çözmek için ise ultra saflıktaki 2 M HNO_3 çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlaması için ise destile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ direnci) kullanılmıştır.



Şekil 5.1. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'un yapısı



Şekil 5.2. (1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-poli-etilen glikol (Triton X-114)'ün yapısı

5.2. Kullanılan Cihazlar

Standart ölçümleri ve önderiştirme işleminden sonraki metal derişimlerinin belirlenmesi SPECTRO ARCOS marka ICP-OES cihazı ile gerçekleştirildi. Numunenin sisleştirilip cihaza gönderilmesi içinse PERKIN ELMER marka CETAC U-5000AT+ Ultrasonik Nebulizer kullanıldı. Çalışılan çözeltilerin pH ölçümleri THERMO SCIENTIFIC marka Orion 2-Star Plus pH metre ile yapıldı. Santrifüj işlemleri için NÜVE marka NF 400 santrifüj cihazı tercih edildi. Deneyde kullanılan tüm plastik ve cam malzemeler bir gece % 10 v/v HNO₃ çözeltisi içinde bekletilip ultra saf su ile yıkandı. Isıtma işlemleri için NÜVE marka NB 20 su banyosu kullanıldı. Kullanılan ICP-OES cihazının çalışma koşulları Tablo 5.1.'de verilmiştir. Tablo 5.2.'de ise kullanılan Ultrasonik Nebulizer'in optimum çalışma koşulları verilmiştir.

Tablo 5.1. ICP-OES çalışma koşulları

Cihaz	SPECTRO ARCOS
Görüş yüksekliği	12 mm
Dalgaboyu	nm
Replikasyon	3
RF	1400W
Plazma gaz akışı	15.0 L/dk
Yardımcı gaz akışı	1.0 L/dk
Pompa hızı	30 rpm

Tablo 5.2. Ultrasonik Nebulizer çalışma koşulları

Cihaz	PERKIN ELMER
Isınma Sıcaklığı	140 °C
Soğutma Sıcaklığı	5 °C

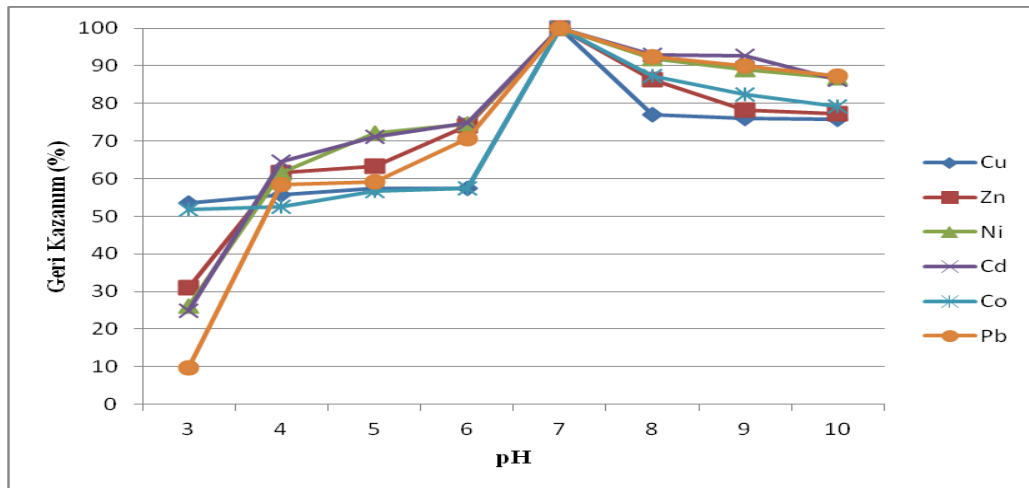
5.3. Deneyin Yapılışı

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 edilmiştir. Optimum koşullar altında $10\text{-}500 \mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında değişen analit çözeltilerine 1 ml 10^{-2} M 1,5-difeniltiyokarbazon (dithizon), 2,5 ml 0,1 M HCl / 0,1 M NaOH pH=7 tamponu ve 0,5 ml %5 (h/h) Triton X-114 çözeltilisi eklenmiştir ve çözelti 50 ml'ye seyreltilmiştir. Daha sonra bu çözelti 50 °C sıcaklıktaki su banyosuna konularak 20 dakika boyunca ısınması sağlanmıştır. Isıtma işleminden sonra deney tüpü 10 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında 20 dakika buz banyosunda bekletilen çözeltilinin yüzey aktifçe zengin fazı ile sıvı fazı bir mikropipet yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. Soğutma işlemi sonrasında deney tüpünün altında toplanan yüzey aktifçe zengin faz vizkoz olduğundan ayırma işlemi kolaylıkla gerçekleşmiştir. Ayrılan yüzey aktifçe zengin faz 2 ml 2 M HNO₃ çözeltilisiyle seyreltilerek cihaza okuma yaptırılmıştır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. pH Etkisi

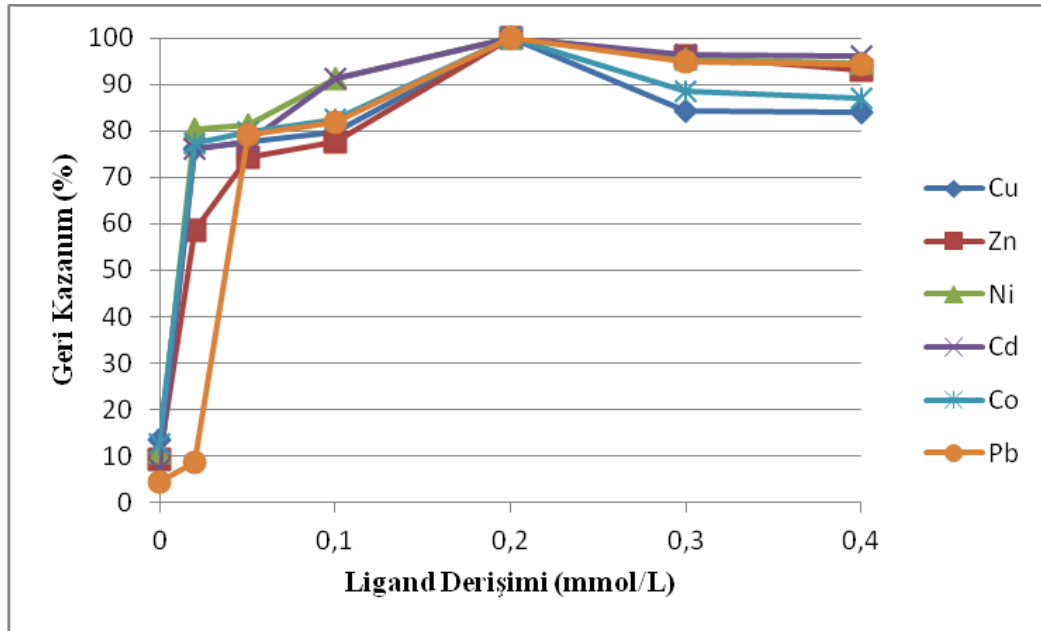
Yüzey aktif madde misellerindeki metallerin ekstraksiyonu yeterli hidrofobiklikteki komplekslerin oluşması sonucu gerçekleşir. pH kompleksleşme reaksiyonlarında temel parametrelerden bir tanesi olduğu için, ilk olarak incelenmesi gereken değişkendir. Bu yüzden 3 - 10 pH'ları arasındaki bütün değerler arasında tarama yapılmış ve uygun pH'ın 7 olduğu saptanmıştır. Bu pH'ta kompleksleştirici madde olarak kullanılan 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'un Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarıyla en yüksek verimlilikteki kompleksleri oluşturduğu görülmüştür. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'un bazik ortamlarda daha iyi çözünmesi nedeniyle çalışmanın bazik ortamlarda daha yüksek ekstraksiyon verimlerine sahip olduğu düşünülmüştür. Şekil 6.1. de metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere pH'ın etkisi gösterilmiştir. Çalışma koşullarında her bir farklı pH'a tamponlanan ve 50 ml'ye seyreltilen hacim içerisinde $100 \mu\text{g L}^{-1}$ metal iyonu, % 0,05 (h/h) Triton X-114 ve 2,5 ml 0,1 M HCl / 0,1 M NaOH tampon çözeltisi bulunmaktadır.



Şekil 6.1. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere pH'ın etkisi

6.2. Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi

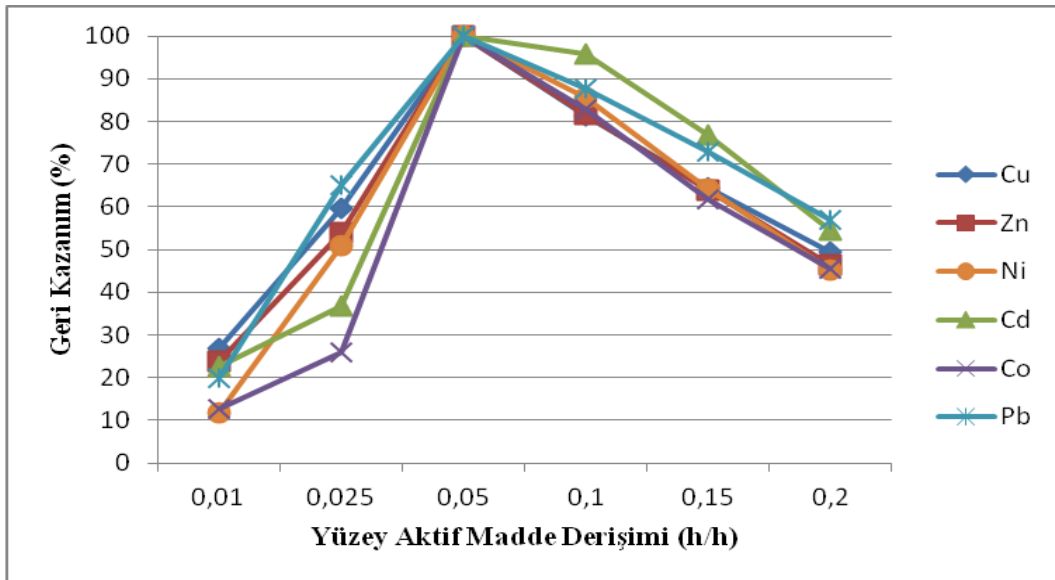
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda kompleksleştiricinin metallerle hidrofobik, hızlı ve kararlı bir yapı oluşturması önderiştirmenin verimi için önemli bir kriterdir. Ditizon analitik kimyada sıklıkla kullanılan organik reaktiflerden bir tanesidir. Ditizon pH 7'nin altında kolaylıkla çözünmezken bazik ortamlarda yüksek çözünürlüklere sahiptir. Ditizon bir çok 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. Bu çalışmada ortamda $100 \mu\text{g L}^{-1}$ derişimde bulunan metal iyonlarının farklı kompleksleştirici madde konsantrasyonları ile ekstraksiyon verimlerinin nasıl değıştiğı gözlemlenmiştir. Şekil 6.2. de Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine ligand derişiminin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine ligand derişiminin etkisi

6.3. Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu uygulanırken araştırılması gereken bir diğer parametre de yüzey aktif madde derişimidir. Yüksek verimlilikte sonuçlar elde etmek için yüzey aktif madde derişimi reaksiyon ortamında en uygun seviyede olmalıdır. Ortamdaki düşük yüzey aktif madde miktarı nedeniyle gerekli olan misel tam olarak oluşamayacağından metal ligand kompleksleri hidrofobik olan misel fazına geçemezler. Yüksek yüzey aktif madde derişimlerinde ise miselin hacmi artacağından önderiştirme faktörlerinde düşüş gözlemlenir. Şekil 6.3.'te Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine yüzey aktif madde derişiminin etkisi gözlemlenmiştir.

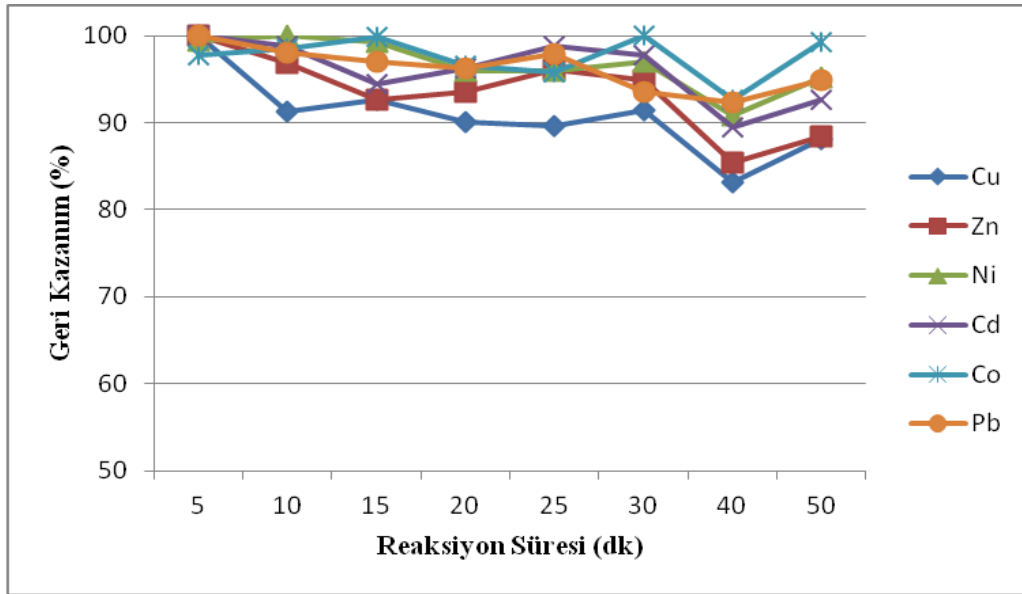


Şekil 6.3. Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine yüzey aktif madde derişiminin etkisi

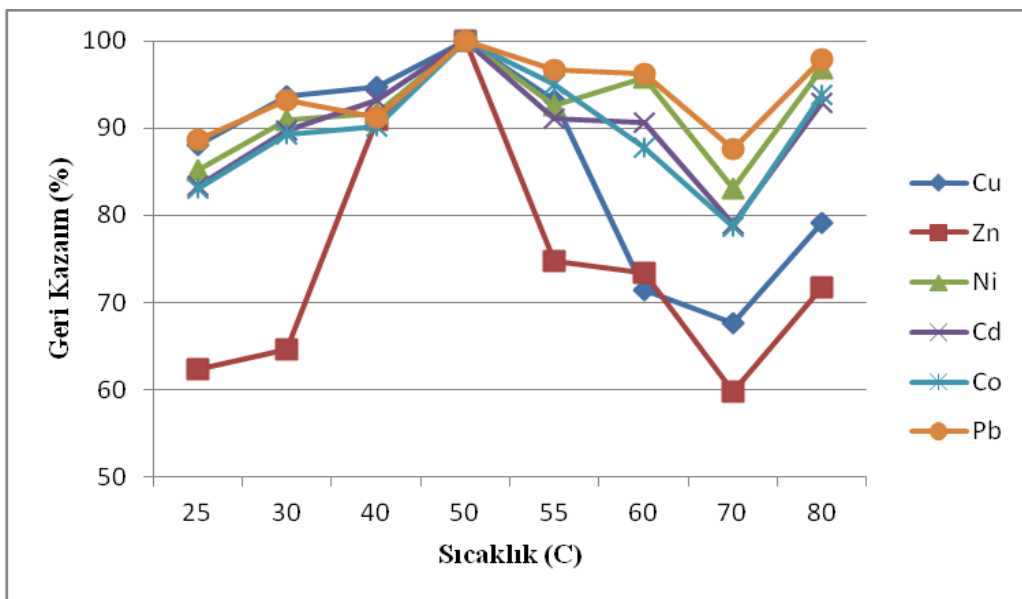
6.4. İnkübasyon Süresi ve Sıcaklığı

Önderiştirilecek olan metaller için bir diğer önemli parametre de reaksiyon süresi ve sıcaklığıdır. Kompleks oluşumunun tamamlanması ve yüzey aktif maddenin bulutlanarak hidrofobik yapıdaki kompleksleri içine hapsedebilmesi için gerekli sıcaklığa ulaşılması ve bu sıcaklıkta belli bir süre beklenilmesi gerekmektedir. Düşük sıcaklık ve sıcaklık sürelerinde kompleks oluşumu tam olarak gerçekleşemediğinden ya da yüzey aktif madde tam olarak

bulutlanamadığından düşük ekstraksiyon verimleri ile karşılaşılabilir. Yüksek sıcaklık ve sıcaklık sürelerinde ise oluşan yapılar kararsız hale gelebileceğinden bu iki parametrenin en uygun şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada, reaksiyon süresinin her bir metal için düşük tutulan sürelerde daha etkili olduğu, daha uzun reaksiyon sürelerinde ise ekstraksiyon veriminin giderek düştüğü gözlemlenmiştir. Çalışmada optimize edilen reaksiyon süresinin ise 50 °C' de maksimum ekstraksiyon verimine ulaştığı gözlemlenmiştir.



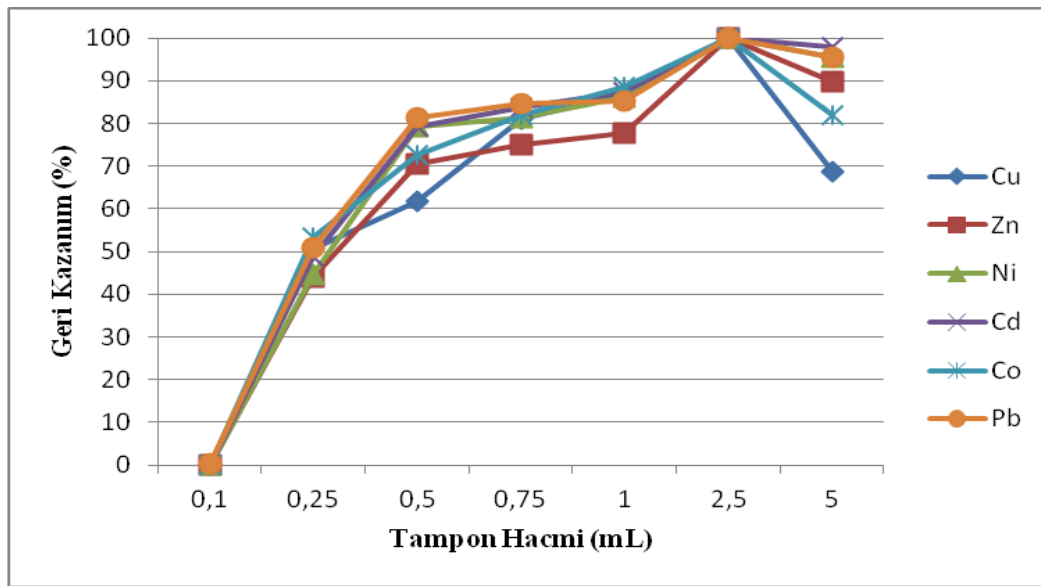
Şekil 6.4. Reaksiyon süresinin yüzde geri kazanıma etkisi



Şekil 6.5. Reaksiyon sıcaklığının yüzde geri kazanıma etkisi

6.5. Tampon Hacmi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda tampon hacmi de yüzde geri kazanım oranlarını etkiler. Bu yüzden bu çalışmada optimum tampon hacmi belirlenmesi için farklı hacimlerdeki 0,1 M HCl / 0,1 M NaOH pH=7 tamponu çalışmada kullanılmış ve 2,5 ml tampon hacmi kullanımında en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 6.6. Tampon hacminin yüzde geri kazanıma etkisi

6.6. Ortak İyon Etkisi

Bilindiği üzere farklı matris ortamlarında metal iyonlarının geri kazanımı zorlaşmaktadır. Ölçümü yapılacak olan numunedeki ortak iyonların derişimi önderiştirilecek olan metalin derişiminden ne kadar oranda fazla ise ekstraksiyon veriminde de o oranda azalmalar görülür. Bu yüzden, önderiştirilecek olan metal iyonlarının farklı anyon ve katyonlar varlığında en az %95 oranında verimlilik elde etmek için ortak iyon etkisi çalışması yapılmıştır. Deney yapılırken 100 ng.ml⁻¹ konsantrasyondaki metal iyonları üzerine farklı derişimlerde ortak iyon çözeltileri eklenmiş, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve cihaza yapılan okutma sonucunda tolerans sınırları belirlenmiştir.

Tablo 6.1. Ortak iyon çalışmasında elde edilen sonuçlar (100 ng.mL⁻¹ metal iyonu derişimine)

İyonlar	Tolerans oranı
Na ⁺	5000 : 1
K ⁺	5000 : 1
Mg ²⁺	1000 : 1
Ca ²⁺	1000 : 1
Al ³⁺	100 : 1
Ba ²⁺	10 : 1
Fe ³⁺	2 : 1
Cl ⁻	5000 : 1
NO ₃ ⁻	5000 : 1
F ⁻	5000 : 1
SO ₄ ²⁻	500 : 1

6.7. Analitik Performans

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile ilgili bütün optimum koşullar bulunduktan sonra, metot ile ilgili olan analitiksel performans ölçütleri de hesaplanmalıdır. Bu ölçütler zenginleştirme faktörü, gözlenebilme limiti, tayin limiti, kesinlik olarak sıralanabilir. Bu ölçütlerin elde edilmesi için ise bulutlanma noktası ekstraksiyonu sonrası zenginleştirilmiş metal iyonları ile bir kalibrasyon doğrusu çizilmelidir. Zenginleştirme faktörü önderiştirme yapılarak elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin önderiştirme yapılmadan elde edilen kalibrasyon doğrusu eğimine oranı olarak hesaplanır. Diğer ölçütler ve sonuçlar Tablo 6.2. te detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 6.2. Kullanılan yöntemin analitik performans özellikleri

Parametreler	Cu	Zn	Ni	Cd	Co	Pb
Zenginleştirme faktörü	7	14	15	18	13	15
Korelasyon katsayısı*	0,9912	0,998	0,9984	0,9987	0,9974	0,9985
Bağıl standart sapma	1,93	2,15	0,57	1,35	0,73	1,28
Gözlenebilme sınırı (ng.mL ⁻¹)	0,01	0,02	0,01	0,009	0,01	0,012
Tayin sınırı (ng.mL ⁻¹)	0,039	0,068	0,041	0,03	0,033	0,04
Lineer aralık (ng.mL ⁻¹)	5-100	5-100	5-100	5-100	5-100	5-100

*Önderiştirme işleminden sonra elde edilen korelasyon katsayıları

6.8. Metodun Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen bulutlanma ekstraksiyonu metodu iki farklı türdeki su örneklerine uygulanmıştır. 50 ml örnek alınarak yapılan bu çalışmada örneklerde belirli konsantrasyonlarda metal iyonu eklenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.3. te verilmiştir.

Tablo 6.3. Sakarya nehri örneğinin analizi

Nehir suyunda metal	Eklenen (ng.ml ⁻¹)	Bulunan (ng.ml ⁻¹)	Geri kazanım (%)
Cu(II)	-	TSA	-
	10	255	102
	20	487	97.4
Zn(II)	-	TSA	-
	10	247	98.8
	20	503	100.6
Ni(II)	-	TSA	-
	10	244	97.6
	20	498	99.6
Cd(II)	-	TSA	-
	10	253	101.2
	20	512	102.4
Co(II)	-	TSA	-
	10	241	96.4
	20	508	101.6
Pb(II)	-	TSA	-
	10	252	100.8
	20	490	98

TSA : Tayin sınırının altında

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Son yıllarda metal ekstraksiyonu için geliştirilmiş bir çok metot bulunmasına rağmen bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) hala popülerliğini korumaktadır ve yapılan bir çok çalışmada sıklıkla kullanılmaktadır. Bu metot ile yapılan çalışmalarda ortam pH' ısı, kullanılan kompleksleştirici madde ve derişimi, kullanılan yüzey aktif madde ve derişimi gibi parametreler optimize edilerek metal iyonlarının en uygun koşullarda en yüksek geri kazanımlara ulaşması hedeflenmektedir.

Çevresel sularda ağır metal kirliliği günümüz analitik kimyacıları için geniş bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Bilindiği üzere, çok düşük derişim seviyelerinde zehirlilik teşkil eden bu metallerin kolay bir yöntem ile bulunduğu ortamdan ayrılması işlemini bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile kolayca gerçekleştirilebilir. Ekstrakte edilmek istenen ağır metaller bu çalışmada hidrofobik kompleks yapıcı olan 1,5-difenilkarbazone (ditizon) ile şelat haline getirilerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile misele hapsedilmiş ve önderiştirme işlemine uğramışlardır.

Önderiştirme işleminde ilk incelenmesi gereken parametre ortam pH'sıdır. Çalışmada görüldüğü üzere ditizon bazik ortamlarda daha yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşmıştır. Buna sebep olarak ditizon'un bazik ortamlarda daha iyi çözünmesi gösterilebilir. Fakat, çok bazik ortamlarda da önderiştirilmek istenen metal iyonları hidroksit yapıda çökebileceğinden en uygun pH olarak 7 seçilmiştir. 3-10 arasında yapılan pH denemelerinde de en yüksek geri kazanım oranlarına pH=7'de ulaşıldığı görülmüştür.

Ekstraksiyon verimi için incelenmesi gereken bir diğer önemli parametre de kompleksleştirici madde derişimidir. Ortamda kompleksleştirici maddenin az

olduğu durumlarda ekstrakte edilecek olan metal iyonlarının tamamı kompleks oluşturamadığından çözelti ortamında kalırlar ve düşük geri kazanım yüzdeleri elde edilmiş olur. Eğer kompleksleştirici madde ortamda fazla olursa oluşan kompleksler sulu faza geçebilirler ve yüzey aktif madde miselleri tarafından tutulamazlar. Bu sebeplerden ötürü kompleksleştirici derişimi ortamda en uygun seviyede olmalı ve en yüksek geri kazanım yüzdesini verecek şekilde ayarlanmalıdır. Çalışmada ditizon için en uygun olarak bulunan kompleksleştirici derişimi 2×10^{-4} M olarak elde edilmiştir.

Üçüncü olarak incelenen parametre ortamdaki yüzey aktif madde derişimidir. Çalışmada farklı konsantrasyonlarda denenen Triton X-114 yüzey aktif maddesi en yüksek geri kazanım oranlarını %0,05 (h/h) derişiminde vermiştir. Yüzey aktifçe zengin faz ise 2 M HNO₃ çözeltisi ile seyreltilerek cihaza okuma yaptırılmıştır.

Deneyde incelenen diğer önemli parametreler de reaksiyon sıcaklığı ve süresidir. Bilindiği üzere yüksek sıcaklıklarda oluşan kompleksler bozulabilir, tam tersi olarak da düşük sıcaklıklarda yüzey aktif madde kritik sıcaklığına ulaşamadığından misel oluşumu gözlenmez. Yapılan çalışmada 50 °C sıcaklıkta en yüksek geri kazanım oranlarına ulaşıldığı ve daha yüksek ya da düşük sıcaklıklarda ekstraksiyon veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi için yapılan çalışmada ise sürenin verimi etkilemediği görülmüştür.

Ortamda bulunabilecek farklı iyonların ekstraksiyon verimini nasıl etkileyeceğini görmek için ortak iyon etkisi çalışmaları yapıldı. Sonuçlarda görüldüğü üzere bir çok farklı anyon ve katyon analit çözeltinin 5000 katına kadar ortamda fazla olmasına rağmen geri kazanım yüzdelerini düşük oranlarda azaltmışlardır. Daha düşük oranlarda ortama konulup ekstraksiyon verimini etkileyen katyonların ise ditizon ile kompleks yaptığı ve bu yüzden düşük oranlarda da olsa verimi azalttığı söylenebilir.

Optimizasyon işlemleri bittikten sonra, yöntemin analitiksel performans ölçütleri hesaplanmıştır. Bunu yapmak için de bir önderişirme ile bir de sulu çözelti ile

oluşturulan iki tane kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Önderiştirme faktörü bu iki kalibrasyon doğrusunun eğimlerinin birbirine oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Teorik olarak bulunan önderiştirme faktörü başlangıçta alınan sulu çözeltilerin hacminin önderiştirilen fazın hacmine oranı olarak hesaplanır. Deneyde sulu çözeltilerin hacmi 50 mL, seyreltilen misel fazın hacmi ise 5 mL'dir. Bu durumda teorik önderiştirme faktörü 10 olarak hesaplanır. Deneysel olarak bulunan önderiştirme faktörleri teorik olarak bulunan önderiştirme faktörlerine yakın değerlerdedir.

Analizi yapmak için kullanılan ICP-OES cihazı bu tür çalışmalar için çok uygundur. AAS tekniği ICP-OES tekniğinden daha ucuz olmasına rağmen aynı anda eş zamanlı metal iyonlarının tayinlerine elverişli değildir. ICP-OES ise buna kolaylıkla olanak sağlar ve çalışmada görüldüğü üzere aynı anda 6 metal iyonunun tayinini kolaylıkla gerçekeştirebilir. Ayrıca, çalışmada kullanılan Ultrasonik Nebulizer diğer nebulizerlerden daha düşük derişim seviyelerine inme imkanı sağlayıp gözlenebilme limiti değerlerinde 10 kata kadar iyileşmeler göstermiştir.

Metot, su numunelerine de uygulanarak yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Yapılan çalışmada nehir örneklerindeki metallerin bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle geri kazanımları sağlanarak yöntemin doğal örneklerde uygulanabilirliği ispatlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Melek E., Tuzen M., Soylak M., Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493, *Anal. Chim. Acta* 578:213–219, 2006.
- [2] Tarley C.R.T., Ferreira S.L.C., Arruda M.A.Z., Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS, *Microchem. J.* 77:163–175, 2004.
- [3] Evans E.H., Day J.A., Palmer C.D., Price W.J., Smith C.M.M., Tyson J.F., Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption and fluorescence spectrometry, and related techniques, *J. Anal. At. Spectrom.* 20:562–590, 2005.
- [4] Ghaedi M., Ahmadi F., Soylak M., Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples, *J. Hazard. Mater.* 147:226–231, 2007.
- [5] Ghaedi M., Fathi MR., Marahel F., Ahmadi F., Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry, *Fresenius Environ. Bull.* 14:1158–1163, 2005.
- [6] Ghaedi M., Ahmadi F., Tavakoli Z., Montazerzohori M., Khanmohammadi A., Soylak M., Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead, *J. Hazard. Mater.* 152:1248–1255, 2008.
- [7] Järup L., Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin* 68:167–182, 2003.
- [8] Duruibe JO., Ogwuegbu MOC., Egwurugwu JN., Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *International Journal of Physical Sciences* 2-5:112-118, 2007.
- [9] Kaličanin BM., Determination of very toxic metal — Cadmium in natural water samples, *Desalination* 249:58–62, 2009.

- [10] Denkhaus E., Salnikow K., Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42:35–56, 2002.
- [11] Landaburu-Aguirre J., García V., Pongrácz E., Keiski R., Applicability of membrane technologies for the removal of heavy metals, *Desalination* 200:272–273, 2006.
- [12] Melquiadesa FL., Parreira PS., Yabe MJ., Corazza MZ., Funfas R., Appoloni CR., Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system, *Talanta* 73:121–126, 2007.
- [13] Agudo M., Rfos A., and Valcarcel M., Continuous Liquid-Liquid Extraction for Preconcentration with On-Line Monitoring, *Anal. Chem.* 65:2941-2943, 1993.
- [14] Huddleston JG., Willauer HD., Swatoski RP., Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction, *Chemical Communications* 16:1765-1766, 1998.
- [15] Bulut VN., Duran C., Gundogdu A., Soylak M., Yildirim N., Elci L., A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with co-precipitation method using a triazole, *Talanta* 76:469–474, 2008.
- [16] 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, *Journal of Hazardous Materials* 185:38–43, 2011.
- [17] Goto K., Fukue Y., Watanabe H., Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant, *Anal. Chem.* 49:752–753, 1977.
- [18] 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, *Anal. Chem.* 50:585-589, 1978.
- [19] Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M., Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review, *Talanta* 110:202–228, 2013.
- [20] Quina FH., Hinze WL., *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4150-4168.
- [21] Hinze WL., Pramauro E., A Critical-review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions) - theory and applications *Crit Rev Anal Chem* 24:133-177, 1993.

- [22] McIntire GL., Micelles in analytical-chemistry, *Crit Rev Anal Chem* 21:257-278, 1990.
- [23] Silva MF., Fernandez 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.
- [24] Saitoh T., Ojima N., Hoshino H., Yotsuyanagi T., Solute partition study in aqueous sodium dodecyl sulfate micellar solutions for some organic reagents and metal chelates *Microchim. Acta* 106:91-99, 1992.
- [25] Stalikas CD., Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, 21(5):343-355, 2002.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Sirimanne SR., Barr JR., Patterson DG., Cloud-point extraction and capillary electrochromatography: An approach for the analysis of selected environmental toxicants in spiked human serum, *Journal of Microcolumn Separations* 11(2):109-116, 1999.
- [29] Armstrong JK., Chowdhry BZ., Snowden MJ., Leharne SA., 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.
- [30] Wuilloud GM., de Wuilloud JCA., Wuilloud RG., Silva MF., Olsina RA., Martinez LD., Cloud point extraction of vanadium in parenteral solutions using a nonionic surfactant (PONPE 5.0) and determination by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 58:619-627, 2002.
- [31] de Wuilloud JCA, Wuilloud RG., Silva MF., Olsina RA., Martinez LD., Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction pre-concentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 57:365-374, 2002.
- [32] Manzoori JL., Bavili-Tabrizi A., Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair, *Analytica Chimica Acta* 470:215-221, 2002.

- [33] Manzoori JL., Karim-Nezhad G., Sensitive and simple cloud-point preconcentration atomic absorption spectrometry: application to the determination of cobalt in urine samples, *Analytical Sciences*, 19(4):579-583, 2003.
- [34] Paleologos EK., Giokas DL., Karayannis MI., Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, 24(5):426-436, 2005.
- [35] Giokas DL., Paleologos EK., Tzouwara-Karayanni SM., Karayannis MI., *J Anal At Spectrom* 16(5):521-526, 2001.
- [36] Pettas IA., Karayannis MI., Simultaneous spectra-kinetic determination of peracetic acid and hydrogen peroxide in a brewery cleaning-in-place disinfection process, *Analytica Chimica Acta* 522:275–280, 2004.
- [37] Ortega C., Gomez MR., Olsina RA., Silva MF., Martinez LD., On-line cloud point preconcentration and determination of gadolinium in urine using flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17(5):530-533, 2002.
- [38] Ortega C., Cerutti S., Olsina RA., Martinez LD., Silva MF., Simultaneous determination of dysprosium and iron in urine by capillary zone electrophoresis coupled to cloud point extraction, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 36:721–727, 2004.
- [39] Sombra LL., Luconi MO., Silva MF., Olsina RA., Fernandez LP., Spectrophotometric determination of trace aluminium content in parenteral solutions by combined cloud point preconcentration-flow injection analysis, *Analyst* 126(7):1172-1176, 2001.
- [40] Boss CB., Fredeen KJ., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Second Edition. Perkin elmer, pp. 36-71.
- [41] Hou X., Jones BT., *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. pp. 2
- [42] http://www.cetac.com/pdfs/AP_LSX-213_Plastics, DATE; 21-1-2012 time 10pm
- [43] Gluodenis TJ., Yates DA., Zoe, Determination of metals in TCLP extracts using RCRA ICPOES, Perkin Elmer Instruments. http://www.perkinelmer.com.cn/CMSResources/Images/4674210APP_MetalsInTCLPExt DATE; 21 time 10.18

- [44] Fernández-Martínez R., Caballero Q., Application of ICP-OES to the determination of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films used as absorber materials in solar cell devices *Analytical and Bio analytical Chemistry*, 382(2):466-470, 2005.
- [45] Mosqueda Y., Pomares M., Determination of major, minor and trace elements in cobalt-substituted lithium nickelate ceramic powders by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. pp. 1855-1862.
- [46] Stevej H., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*. pp. 232.
- [47] S. Greenfield, I. L. I. Jones, C. T. Berry, High Pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources. *Analyst* (89):713 -720, 1964.
- [48] Bouman P. W. J. M., Ed., "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Parts 1 and 2," Vol. 90 of "Chemical Analysis," P. J. Elving and J. D. Winefordner, Eds., John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [49] Boss CB., Fredeen KJ., *Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2nd edition, Perkin-Elmer. Norwalk, CT, 1997.
- [50] Wendt RH., Fassel VA., 'Induction-coupled Plasma Spectrometric Excitation Source', *Anal. Chem.*, 37(7): 920–922, 1965.
- [51] [http://www.santarosa.edu/~oraola/S09/CHEM5/Spectroscopy%20Analysis %20 of %20 Drinking %20 Water %20 Using %20 ICP-OES](http://www.santarosa.edu/~oraola/S09/CHEM5/Spectroscopy%20Analysis%20of%20Drinking%20Water%20Using%20ICP-OES). DATE; 21-1-2012, time.11pm
- [52] Browner RF., Boorn AW., Sample Introduction: The Achilles Heel of Atomic Spectroscopy. *Anal. Chem.* 56, 786-798, 1984.
- [53] Dickenson GW., Fassel VA., Emission Spectrometric Detection of Elements at Nanogram per Milliliter Levels Using Induction Coupled Plasma Excitation, *Anal. Chem.* (41):1021-1024, 1969.
- [54] Fredeen KJ., Gagne PH., Morrisroe PJ., Anderau CA., Alternatives to 27.12 MHz Excitation in an ICP, Paper No. B7.6 presented at XXV CSI, Toronto, 1987.
- [55] Lichte FE., Koirtyohann SR., "Induction coupled plasma emission from a different angle", Paper 26, Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies, Philadelphia, pp. 1976.
- [56] Demers DR., *Applied Spectroscopy* (33):584, 1979.

- [57] Zander AT., Chien RL., Cooper CB., Wilson PV., 'An Image Mapped Detector for Simultaneous ICP-AES', *Anal. Chem.*, 71(16):3332–3340, 1999.
- [58] Collins JB., Kisslak GE., Optimization Apparatus and Procedure, U.S. Patent Number (4):689-754, 1987.
- [59] Ediger RD., Application of Automated Background Correction to a Routine ICP Spectrometer, Presented at the China Instrument Import and Export Agency. Beijing, 1985.
- [60] Long GL., Winefordner JD., 'Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition', *Anal. Chem.*, 55(7):712–724, 1983.
- [61] Boumans P.W.J.M., 'Detection Limits and Spectral Interferences in Atomic Emission Spectrometry', *Anal. Chem.*, 66(8):459–467, 1994.
- [62] Thompson M., Barnes R.M., 'Analytical Performance of Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission.

ÖZGEÇMİŞ

Celal CANER, 18.08.1989 da Bartın'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul Sarıyer'de tamamladı. 2007 yılında Behçet Kemal Çağlar Lisesi'nden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Fatih Üniversitesi Kimya Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Araştırma görevlisi olmaya hak kazandı ve bu üniversitede yüksek lisans yapmaya başladı.