

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI ESER METALLERİN BULUTLANMA NOKTASI
EKSTRAKSİYONU İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİHAL GÖKKAYA

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014



**BAZI ESER METALLERİN BULUTLANMA NOKTASI
EKSTRAKSİYONU İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NIHAL GÖKKAYA

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

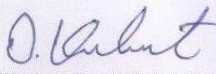
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429021 nolu öğrencisi **Nihal GÖKKAYA** tarafından hazırlanan “BAZI ESER METALLERİN BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE TAYİNİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ümit DİVRİKLİ
(Jüri Başkanı) (PAÜ, Fen Edebiyat Fakültesi)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Latif ELÇİ
(PAÜ, Fen Edebiyat Fakültesi)

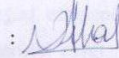
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Ashhan ARSLAN KARTAL
(PAÜ, Denizli Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .10/09/2014 tarih ve ...34/18..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Nihal GÖKKAYA

Nihal GÖKKAYA

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, eser düzeydeki kobaltın alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için hızlı ve basit bir önderiştirme yöntemi olan bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan, çalışmalarım sırasında her türlü maddi manevi desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ 'ye sonsuz saygı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Prof.Dr. Latif ELÇİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Yar.Doç.Dr. Ayşen HÖL, Yar.Doç.Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL ve Yar.Doç.Dr. Abdullah AKDOĞAN hocalarıma ve tez çalışmalarım esnasında birlikte çalıştığım arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde finansal katkıda bulunan 2012FBE21 numara ile Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan her konuda ilgi ve desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan canım anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bana her türlü desteği sağlayan sevgili nişanlıma teşekkürlerimi sunarım.

Nihal GÖKKAYA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	x
SUMMARY	xi
İÇİNDEKİLER	iv
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	4
2.1 Eser Elementler ve Önemi.....	4
2.2 Zenginleştirme Yöntemleri.....	6
3. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU	10
3.1 Kritik Misel Derişimi.....	11
3.2 Derişim Faktörü.....	11
3.3 Yüzey Aktif Maddeler.....	12
3.4 CPE Metodunun Uygulanışı.....	14
3.5 CPE Metoduna Etki Eden Faktörler.....	15
3.5.1 pH'ın Etkisi.....	15
3.5.2 Kompleksleştirici Reaktifin Etkisi.....	16
3.5.3 Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi.....	16
3.5.4 İnkübasyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi.....	17
3.5.5 İyonik Şiddet.....	18
3.6 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Metodunun Uygulama Alanları.....	18
3.7 CPE Metodunun Avantajları.....	18
3.8 CPE Metodunun Dezavantajları.....	19
3.9 CPE İle Literatür Çalışmaları.....	20
4. KOBALT	24
4.1 Genel Bilgi.....	24
4.2 Sağlığa Etkisi.....	25
5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ	28
5.1 Giriş.....	28
5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	29
5.2.1 Işık Kaynakları.....	30
5.2.1.1 Oyuk Katot Lambası.....	30
5.2.1.2 Elektrotsuz Boşaltım Lambaları.....	31
5.2.1.3 Buhar Boşalım Lambaları.....	32
5.2.1.4 Yüksek Işımalı Lambalar.....	32
5.2.1.5 Sürekli Işın Kaynakları.....	33
5.2.2. Atomlaştırıcılar.....	33
5.2.2.1 Alevli Atomlaştırma.....	33
5.2.2.2 Elektrotermal Atomlaştırma.....	36

5.2.2.3 Hidrür Atomlaştırma.....	36
5.2.2.4 Soğuk-Buhar Atomlaştırma.....	37
5.2.3 Monokromatörler.....	38
5.2.4 Dedektörler.....	38
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR.....	40
6.1 Ölçüm Sistemi.....	40
6.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	40
6.1.2 Diğer Aletler.....	41
6.2 Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	41
6.2.1 Cam ve Plastik Kapların Temizliği.....	43
6.2.2 Örnekler ve Örneklerin Alınması.....	43
6.2.3 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon (CPE) ile Kobalt Değiştirilmesi.....	44
6.3 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular.....	44
6.3.1 pH Etkisi.....	45
6.3.2 Ligand Miktarının Etkisi.....	45
6.3.3 Yüzey Aktif Madde Değişiminin Etkisi.....	46
6.3.4 Sıcaklığın Etkisi.....	47
6.3.5 İnkübasyon Süresinin Etkisi.....	48
6.3.6 Santrifüj Süresinin Etkisi.....	49
6.3.7 Tuz Etkisi.....	50
6.3.8 Yabancı İyon Etkisi.....	50
6.4 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi.....	52
6.5 Gerçek Örnek Analizleri.....	54
6.5.1 İçme ve Şişe Suyu Analizleri.....	54
6.5.2 Atık Su Analizi.....	55
6.5.3 B12 Vitamininde Kobalt Analizi.....	56
6.5.4 Bazı Gıda Örneklerinde Kobalt Analizi.....	57
6.5.5 Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	58
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	60
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	: Grafit Fırın Atomik Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
OKL	: Oyuk Katot Lambası
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DLLME	: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
IE	: İyon Değişimi Ekstraksiyonu
BSS	: Bağlı Standart Sapma
LOD,GS	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ,TS	: Tayin Sınırı

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1 : Organizmasının Günlük Element Gereksinimi.....	5
3.1 : YüzeY Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Karakteristik Özellikleri...	13
4.1 : Referans Değerler	26
5.1 : Alevlerin Özellikleri.	35
6.1 : FAAS Parametreleri.....	40
6.2 : Co(II) İyonunun Geri Kazanımına Yabancı İyon Etkisi.....	51
6.3 : CPE-FAAS ile Co (II) Tayini için Analitik Veriler.....	54
6.4 : İçme Suyu Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri.....	55
6.5 : Atık Su Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri	56
6.6 : B12 Vitamini Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri.....	56
6.7 : Bazı Gıda Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri.....	58
6.8 : Geliştirilen Yöntem ve Literatür Karşılaştırması.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

3.1 : Çözelti İçerisinde Misel Monomerlerinin Oluşumu.	11
3.2 : Misel Oluşumu.....	12
3.3 : Farklı Yapıda Oluşan Miseller.....	12
3.4 : Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon Şeması.	15
4.1 : B12 Yapısı.	26
5.1 : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Kısımları.....	29
5.2 : Oyuk Katot Lambası.	31
5.3 : Elektrotsuz Boşalım Lambası.	32
5.4 : Atomlaşma Sırasında Meydana Gelen Olaylar.....	34
5.5 : Bir Alevin Bölgeleri.....	35
5.6 : Hidrür Atomlaştırma Düzenegi.....	37
5.7 : Civa Tayin Düzenegi	38
5.8 : Fotoçoğaltıcı Tüplü Detektör.....	39
6.1 : Kalmajit'in yapısı.....	42
6.2 : Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına pH Etkisi.....	45
6.3 : Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Ligand Etkisi.....	46
6.4 : Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına TX-114 Etkisi.	47
6.5 : Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Sıcaklığın Etkisi.....	48
6.6 : Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Bekleme Süresinin Etkisi.....	49
6.7 : Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Tuz Miktarının Etkisi.....	50
6.8 : Co (II) İyonunun Önderiştirmesiz Kalibrasyon Doğrusu.	52
6.9 : Co (II) İyonunun Önderiştirmeli Kalibrasyon Doğrusu.....	53

SEMBOL LİSTESİ

L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
µg	Mikrogram
µl	Mikrolitre
ng	Nanogram
°C	Santigrat Derece
r²	Tayin Katsayısı

ÖZET

BAZI ESER METALLERİN BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE TAYİNİ

Bu çalışmada, eser düzeyde kobaltın önderiştirilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) yöntemi geliştirildi. Analitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edildi. CPE'yi etkileyen ana değişkenler olarak örnek çözeltilisinin pH'ı, ligand olarak kullanılan kalmajit miktarı, yüzey aktif madde Triton X-114 miktarı, santrifüj ve inkübasyon süresi, matriks iyon etkileri optimize edildi. 10 mL örnek hacmi, 0.01 mg kalmajit, %1 Triton X-114 derişimi optimum koşullar olarak belirlendi. Bu koşullarda kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Deriştirme faktörü 20 olarak bulundu.

Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem çeşitli su örneklerine, B12 vitaminine, katı örnek olarak çeşitli gıda örneklerindeki kobalt tayini uygulandı. Ortalama geri kazanma değerleri % 96.0 – 98.4 aralığında değişirken, bağıl standart sapma değerleri % 0.8-1.9 aralığında değişmektedir. CPE-AAS yönteminde, gözlenebilme sınırı $0.14 \mu\text{g L}^{-1}$ (3s, N=12), tayin sınırı ise $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur (10s, N=12).

Anahtar Kelimeler: Kobalt, Kalmajit, Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu, Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

SUMMARY

DETERMINATION OF SOME METALS WITH METHODS OF CLOUD POINT EXTRACTION

In this study, cloud point extraction method was developed for the determination of trace amount of cobalt by flame atomic absorption spectrometry detection. The main factors affecting the CPE, such as pH of sample solution, amount of calmagite as a ligand, amount of Triton X-114, santrifuged and incubated time, effect of matrix ion were optimized .Under the optimum conditions, i.e., sample volume 10 mL, amount of calmagite: 0.01 mg, amount of Triton X-114: %, a quantitative recovery value was obtained.Enrichment factor was found to be 20.

After the optimization of the variables was established, the method was applied to various water samples, dry mint and B12 vitamine. The average recoveries were in the range of % 96.0 – 98.4 and the relative standard deviation was in the range of % 0.8-1.9. The detection limit in the determination by CPE-FAAS (3s, N=12) was found to be $0.14 \mu\text{g L}^{-1}$, the quantification limit was found to be $0.38 \mu\text{g L}^{-1}$ (10s, N=12).

Key Words: Cobalt, Calmagite, Cloud Point Extraction, Atomic Absorption Spectrometry

1. GİRİŞ

Endüstri ve teknoloji alanında meydana gelen hızlı gelişmelerle birlikte açığa çıkan üretim ve tüketim artıklarıyla çevre kirliliği meydana gelmektedir. Kirleticilerin bir bölümünü oluşturan ağır metaller, metal bileşikleri ve çeşitli mineraller, göller, nehirler, körfezler ve okyanuslar ile bunların sedimentlerine geniş bir şekilde yayılmıştır. Ağır metaller erozyonla taşınan kaya parçalarıyla, rüzgarın taşıdığı tozlarla, volkanik aktivitelerle, ormanların yanmasıyla ve bitki örtüsüyle sulara taşınır. Atmosferik etkilerle çözünerek yeryüzü ve yeraltı sularına geçen bu ağır metaller organizmalarda birikerek zararlı seviyelere gelmektedir.

İnsanların tükettiği doğal gıdaların yapısı endüstrinin gelişmesi ile gün geçtikçe bozulmaktadır. Toprağın, havanın ve suyun kirlenmesine bağlı bir takım bulaşmalar yolu ile bitkisel ve hayvansal gıdaların da bileşiminde değişimler meydana gelmektedir. Gıda maddelerine bulaşan toksik maddeler içinde insan sağlığını en fazla tehdit eden ve zararlı olarak bilinenler ise ağır metallerdir (Vercruyssen, 1984). Bu yüzden eser metallerin çevre ve insan sağlığı açısından tayini oldukça önemlidir.

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 den daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'dan fazla metal dahildir. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olanların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından, besinler yoluyla düzenli olarak alınmaları zorunludur (Björgersson ve diğ., 1988).

Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktiflerken bir kısmı da enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır. Hatta bazıları bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücutta bir eser elementin çok alınması bir diğerinin az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Eser element analizi, eser elementlerin yüksek saflıktaki malzemeler, jeokimya, hava, su ve toprak kirliliği,

elektronik sanayi, eczacılık, insan vücudu ve metabolizmasına etkileri gibi değişik alanlardaki fonksiyonlarının anlaşılmasıyla daha da önem kazanmıştır.

Eser elementler, buldukları ortamda çok küçük derişimde oldukları için aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Uygun ortamda eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek olmalı ve ortam eser tayinine etki etmemelidir.

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

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) eser elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde en büyük problem, tayin edilecek analit konsantrasyonunun çok düşük olması ve matriks ortamından kaynaklı girişimler nedeni ile tayinin doğru yapılamamasıdır. Girişimlerin engellenmesi ve analit konsantrasyonunun tayin sınırının üstüne getirilmesi amacı ile ayırma/önderleştirme metotları yaygın olarak kullanılmaktadır (Minczevski, 1982).

Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, uçurma, iyon derişirme, elektrolitik biriktirme ve adsorpsiyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleridir. Yukarıda bahsedilen yöntemlerin, önemli miktarda kimyasal madde kullanımını gerektirmesi, çözücü kayıplarının olması, fazla miktarda ikincil atıkların ortama verilmesi, önderleştirme faktörlerinin düşük olması ve zaman alıcı işlemler gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle son yıllarda, çok az miktarda örnek ve kimyasal madde kullanımını gerektiren ekstraksiyon yöntemleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Son yıllarda bulutlanma noktası ekstraksiyonu olarak bilinen ve eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma/önderleştirme yöntemi de kullanılmaktadır. Diğer tekniklere göre daha basit, ucuz, çevre ve insan sağlığı için toksik maddelerin

Üretim ve kullanımını elimine etmesi veya azaltmasına yönelik, hızlı ve etkili bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir.

Yapılan tez çalışmasında, kobaltın alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu kullanılarak bir ayırma/önderiştirme metodu geliştirilmiştir. Eser düzeyde Co (II) iyonları, kalmajit ile kompleksi haline getirilmiş, sonra yüzey aktif madde olan Triton X-114 eklenerek, termostatlı su banyosu üzerinde bekletilmiştir. Sonra, bulanık karışımı birbirinden ayırmak için santrifüjlenmiştir. Karışım, buz banyosunda bekletilerek, sulu fazdan yüzey aktif madde fazına kobaltın geçmesi sağlanmıştır. Vizkoziteyi düşürmek için, belli miktar seyreltik asit eklenmiş ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kompleksleştirici madde olarak kalmajit; yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Amaçlanan yöntemin doğruluğuna ve kesinliğine etki eden pH, kompleksleştirici derişimi, yüzey aktif madde derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi değişkenler optimize edilmiştir. Optimum koşullarda CPE-FAAS yönteminin gözlenebilme sınırı, duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliğinin yanısıra deriştirme yönteminin geri kazanma değeri, deriştirme faktörü gibi analitik ölçütlerle yöntem analitik açıdan değerlendirilmiştir. Optimize edilen yöntem gerçek örneklere uygulanmıştır.

2. ESER ELEMENTLER VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Eser Elementler ve Önemi

Eser element, bir örnek içinde mg/L veya µg/L derişim düzeyinde bulunan ve sistemdeki diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir. Aletli analiz yöntemlerinin her geçen gün biraz daha gelişmesiyle beraber, eser elementlerin analizlerindeki kolaylıklar ve uygulanabilirlikler artmaktadır.

Eser elementler düşük derişimler de bile birçok alanda önemli bir role sahiptir. Canlılar için hayati öneme sahip olan bir eser element kirliliğın artması sonucu canlıların besin zincirine karışarak vücuda alınması gerekenden fazla olduğu zaman organizmada toksik etki yapmaktadır. Eser elementler bugün bu toksik özelliklerinden dolayı analitik kimyanın en önemli çalışma alanlarından birisidir. Çünkü hava, su, toprak kirliliğı, gıda, ilaç sanayi bakımından ve özellikle çevre kimyası açısından eser elementlerin tayini oldukça önemli hale gelmiştir (Baytak, 2003). Bu sebeple kalite kontrolden çevre kirliliğine kadar birçok alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır.

Bazı eser elementlerin de organizmanın sağlıklı bir şekilde yaşamını sürdürmesi için gerekli olduğu unutulmamalıdır. Bu yüzden bu gerekli eser elementlerin organizmanın yaşamını sürdürmesi için alınması gereken oranlarda vücuda alınması gerekir. Demir, mangan, krom, bakır, kobalt, molibden, selenyum ve vanadyum gibi bazı elementler ise canlı organizmada belli miktarlarda bulunması gereken temel elementlerdir. Civa, arsenik, kurşun, kadmiyum, antimon gibi bazı eser elementler insan vücuduna çok düşük miktarlarda bile toksik etki yaparlar. Vücudun sağlıklı olarak büyümesi ve yaşamını sürdürebilmesi için günlük element gereksinimi Tablo 2.1' de verilmiştir (Ünal 2002, Uluözlü 2010).

Tablo 2.1 İnsan Organizmasının Günlük Element Gereksinimi

Element	Miktarı (mg/gün)	Element	Miktarı (mg/gün)
Se	0,06-0,1	Co	0,05-0,01
Fe	10-15	Mg	400
Cu	1,5-3,0	K	800
Cr	0,2-0,5	Ca	800-900
Zn	12-15	P	800-1200
Mn	4-5		

İlk eser element analizi, 1879 yılında Gutzeit tarafından nitel Marsh deneyi temel alınarak yapılan arsenik tayinidir (Minczevski, 1982). Bundan sonraki yıllarda eser elementlerin toksitelerinin üst sınırlarını belirlemek için özel analiz yöntemleri geliştirilmiştir.

1940 yılına kadar eser element derişimi 10^{-1} - 10^{-2} olarak bilinirken 1950 "li yıllarda 10^{-3} - 10^{-5} , 1960"lı yıllarda 10^{-6} - 10^{-8} olarak kabul edilmiştir. Günümüzde ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} nın altındaki derişimler ise ultra-eser olarak kabul edilmektedir. Son yıllarda 10^{-9} g/g (ng/g) ve 10^{-12} g/g (pg/g) düzeyindeki elementler uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikle tayin edilebilmektedir. Ancak birçok ortamda eser elementlerin girişimlerinden dolayı bazı güçlüklerle karşılaşmaktadır. Ortam etkisinin olmadığı ortamlar, eser element analizi için en uygun ortamlardır. Eser elementlerin analizlerinde kullanılan aletli yöntemler, bağıl yöntemler olduğundan standartlar ile örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin mümkün olduğu kadar birbirine benzer olması gerekir.

Analiz yöntemine göre yeterli sinyal alınabilmesi için eser elementlerin ortam içindeki derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Pek çok durumda matriks eser elementin tayinine olumsuz etki yapar. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturması matriks etkisi olarak tanımlanır. Böyle ortamlarda, yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin bile yapılamaz. Eğer eser analize ortamın etkisi yoksa, böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Eser analizde kullanılan

enstrümantal yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu da düşünülürse standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi gerekmektedir. Bu nedenle standart hazırlanması element analizlerinin önemli problemlerinden biridir.

Eser element analizinde karşılaşılan problemler şöyledir :

- 1) Analit derişimi, tayin tekniğinin gözlenebilme sınırının altında kalması,
- 2) Analitin, örnek içinde homojen şekilde dağılmamış olması,
- 3) Numunenin yüksek toksiteli veya radyoaktif olması,
- 4) Analitin bulunduğu ortamda bozucu etki yapacak maddelerin varlığı,
- 5) Kalibrasyon için uygun standartların bulunamaması,
- 6) Doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmamasıdır.

Bu problemlerin giderilmesi giderilmesi ve analiz elementini gerek uygun bir ortama almak, gerekse deriştirmek amacıyla ayırma-zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir (Vandecasteele, 1997).

2.2 Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacime alınması işlemine denir. Zenginleştirme işlemi boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiği ve ilk örnekteki bazı maddeler ayrıldığı için orijinal matriks, tayini daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür (Divrikli, 2008).

Bütün ayırma işlemleri genel olarak iki faz oluşumu ve maddenin bir fazdan diğer faza geçişi olarak düşünülebilir. Tayin edilecek madde fazlardan birinde ve bozucu etki yapan madde ise diğerinde toplanır. Bu iki faz birbirinden fiziksel yöntemlerle ayrıldığında girişimci maddenin derişimi tayin edilecek maddenin vereceği analize temel olan tepkimeleri etkilemeyecek düzeye indirgenmiş olur (Henden, 2002).

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde en önemli değişkenler; (Yavuz, 2006)

- Geri kazanma verimi
- Zenginleştirme katsayısı

- Kontaminasyon ve kayıplar
- Uygulanabilirlik
- Numunenin miktarı gibi kriterler oldukça önemlidir.

Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir :

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada:

Q_0 = Numunede bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırma için R, %100 olmalıdır. Pratikte %99'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

İkinci kriter ise zenginleştirme katsayısıdır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M} \quad (2.2)$$

Burada ;

M : matriksi,

T : söz konusu eser elementi,

Q_T ve Q_M : Numunedeki T ve M'nin miktarı

C_T ve C_M : Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M 'nin miktarını göstermektedir.

Üçüncü kriter, örnekteki analitin kontaminasyon ile kirlenmesi veya kaybı olasılığı sebebiyle, numunelere uygulanacak her türlü analiz öncesi işlem büyük önem kazanmaktadır ve gerekli hassasiyetle yapılmalıdır. Eser bileşenler küçük miktardaki kontaminasyonlardan bile büyük ölçüde etkilenmekle birlikte adsorpsiyon, çökme gibi yollarla eser miktarlarda element kaybı çok ciddi hatalara neden olmaktadır.

Diğer kriter uygulanabilirliktir. Eser element analizinde eser elementlerin daha az kaybı ve daha az kontaminasyonu amaçlandığı için zenginleştirme işlemi basit ve hızlı olmalıdır. Eser element analizinde, analiz öncesi işlemlerden mümkün olduğunca kaçınıp, direk yöntemler kullanılmalıdır. Ancak katı numuneler sadece grafit fırın tekniği ile doğrudan tayin edilebilir. Tayinlerin büyük kısmında, başlangıç

basamağı olarak örneğin çözülmesi ve özümlemesi gereklidir. Bu durumda özellikle uçucu bileşik oluşturan elementlerin buharlaşma nedeniyle eritiş deneyleri daha risklidir, ayrıca asitte çözmeler de problemlidir. Buharlaştırma kayıplarına karşı en güvenilir yol çözmeyi basınç altında ve kapalı sistemde yapmaktır.

En son kriter ise numune miktarı olarak tanımlanır. Eser element analizinde numune miktarı, istenilen eser element konsantrasyonuna ve ölçüm tekniğinin tayin sınırına bağlıdır. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar artar. Özellikle $\mu\text{g L}^{-1}$ mertebesinde ve daha az konsantrasyonlarda sistematik hata riski çok önemlidir. Bu hatalar numune muamelesi ve ön-işlem basamaklarında ortaya çıktığı için teşhisi zordur. Sonuçların kontrol edilebilmesi için çeşitli bağımsız analitik teknikler uygulamak ve laboratuvarlar arası karşılaştırmalar yapmak gerekir.

Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleriyle şu kolaylıklar sağlanmaktadır:

1. Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
2. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilir.
3. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
4. Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için standartla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır (Elçi, 2001).

Baska bir ifade ile eser analizlerdeki ön-deristirme; belirleme sınırını düşürür, temsil edilen örneğin uygulama işlemini basitleştirir, kalibrasyonu kolaylaştırır ve çeşitli standart referans örneklerine ihtiyacı azaltır (Zolotov, 1978).

Eser element analizi için en yaygın kullanılan eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları şunlardır:

1. Uçurma
2. İyon Değişirme
3. Elektrolitik Biriktirme

4. Birlikte Çöktürme
5. Adsorpsiyon
6. Katı-Sıvı Ekstraksiyon
7. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon
8. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Tez çalışmasında zenginleştirme yöntemi olarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu kullanılmıştır. Bu nedenle, bu teknik açılacaktır.

3. BULUTLANMA NOKTASI EKTRAKSİYONU

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ilk olarak Hiroto Watanabe ve arkadaşları tarafından 1976 yılında yapılan çalışma ile yeni bir yöntem ileri sürülmüştür. Özellikle 1990'lı yıllardan sonra ayırma ve zenginleştirme amacıyla yüzey aktif maddelerin varlığında organik kirleticilerin zenginleştirilmesi ve analizi için analitik kimyacılar tarafından sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Sonraki yıllarda metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve matriksten ayrılması amacıyla bu yöntemin kullanımı giderek yaygınlaşmış ve 2000' li yıllardan sonra bu alandaki çalışmalar hızla artmıştır (Willie 1993, Evangelos ve diğ. 2005).

Bulutlanma noktası ekstraksiyon yönteminin temeli, ortamdaki ayrılması düşünülen metallerin sulu çözelti ortamında hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra yüzey aktif maddelerin hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak miseller oluşturması ve bulutlanma noktası sıcaklığı olarak bilinen sıcaklığa kadar ısıtıldığında bulanıklaşması sonucunda iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; yüzey aktif maddece zengin faz olarak isimlendirilen ortamda bulunan yüzey aktif maddenin miktarca fazla olduğu yoğun faz ve sulu faz olarak isimlendirilen yüzey aktif madde derişiminin çok daha düşük olduğu fazdır (Zorida, 2004).

Yöntemin en belirgin özellikleri; uygulama basit, hızlı, düşük maliyetli, seçicilik gösteren, çevreci bir yöntem ve çoğu tayin yöntemine uyumlu olması olarak sıralanabilir.

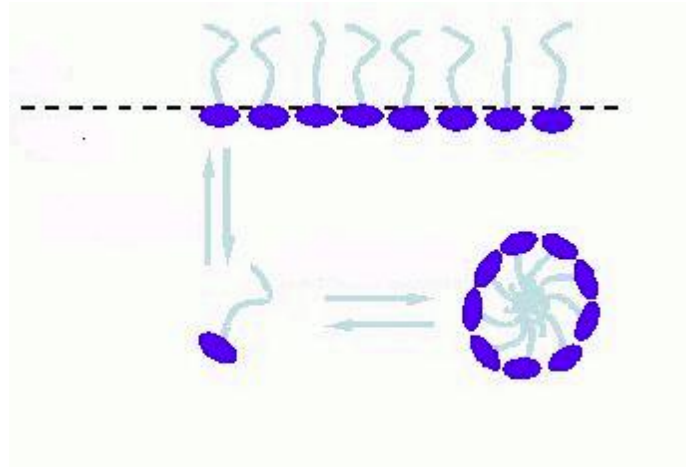
Misel oluşumu için kullanılan yüzey aktif maddeler sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücüler gibi fazla miktarda tüketilmezler, kolay tutuşmazlar, uçucu ve toksik değildirler. Yüzey aktif maddeler ucuz olup seyreltik çözeltileri ekstrakte edici olarak kullanılarak laboratuvar artıklarının azalması sağlanır.

Elde edilen küçük hacimli yüzey aktif maddece zengin fazdan dolayı bulutlanma noktası ekstraksiyonunun diğer bir avantajı, son hacminin ilk hacmine göre çok az olması, dolayısıyla yüksek önderiştirme faktörü ve geri kazanımlar elde edilebilmesidir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu işleminde verimi arttırabilmek misel ile ekstrakte edilecek yapı arasında oluşacak bağlara bağlıdır. Oluşan bağ kuvvetli ise sulu ortamdan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine alınan analit miktarı artar ve bu durum verimi arttırır.

Ekstraksiyon verimi ortam pH değerine, kompleksleştirici türüne, reaksiyon sıcaklığı ve süresine, ilave edilen farklı organik veya inorganik bileşenlere, yabancı iyon etkisine bağlı olarak değişim gösterir.

3.1 Kritik Misel Derişimi (CMC)

Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığı vakit çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçer. Bu noktadaki yüzey aktif madde derişimi kritik misel derişimi olarak (CMC) isimlendirilir. Çözelti ortamında yüzey aktif maddenin misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum derişim değerini temsil eder (Willie, 1993). Şekil 3.1 'te kritik misel derişimini aşan monomerlerinin çözelti içerisinde toplanıp misel oluşturması gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Çözelti İçerisinde Misel Monomerlerinin Oluşumu

3.2 Deriştirme Faktörü (CF)

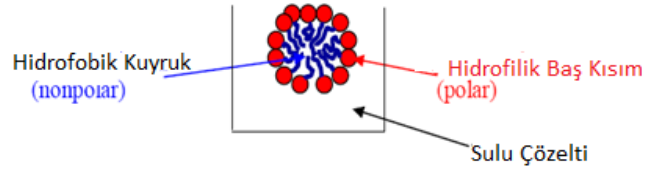
Deriştirme faktörü (CF) misel ortam özütleme metodunda zenginleştirme faktörü değerini temsil eder. Süreç sonucu verim hesabının yanında zenginleştirme işlemindeki başarının hesabı, derişim faktörü aracılığı ile yapılabilir. Zenginleştirme faktörünün yüksek olması için düşük hacimli yüksek derişimli yüzey aktif madde kullanılmalıdır (Yatsimirsky, 1994).

Konsantrasyon faktörü (CF) metal türleri için misel sistem ekstraksiyon kapasitesini teorik olarak değerlendirmek üzere önemli bir parametredir. Misel faza analitin kantitatif transferi, önderiştirme işlemini değerlendirmek için uygun yol gösterir.

3.3 Yüzey aktif maddeler (Sürfaktanlar)

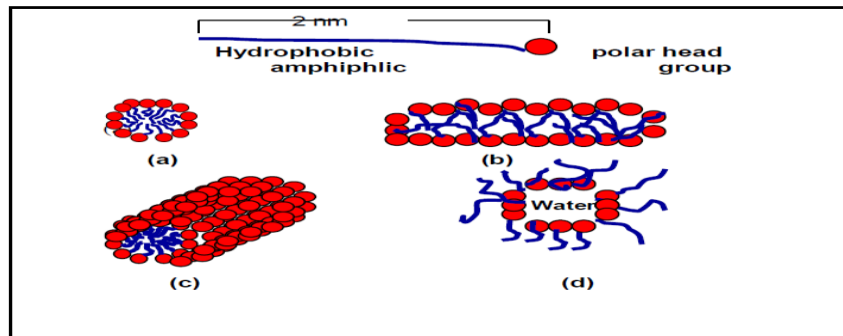
İlave edildikleri sıvı ortamında sıvının ıslatıcılığını ve ortam viskozitesini arttıran, yüzey gerilimini azaltan kimyasal maddelere yüzey aktif maddeler denir.

Yüzey aktif maddeler hidrofilik baş kısım ve hidrofobik uç kısım olmak üzere iki ana kısımdan oluşur. Misel, çözeltide dağılmış yüzey aktif moleküllerin kümelenmiş halidir.



Şekil 3.2 Misel Oluşumu

Yüzey aktif maddeler, iyonik (katyonik veya anyonik), iyonik olmayan ve amfoterik olmak üzere 3 grupta sınıflandırılırlar.



Şekil 3.3 Farklı Yapıda Oluşan Miseller

Sınıflandırma	Özellik	Örnek
---------------	---------	-------

Tablo 3.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Karakteristik Özellikleri

Anyonik	Hidrofil grup negatif yüklüdür. Örneğin karboksil (RCOO ⁻) sülfonat (RSO ₃ ⁻) veya sülfat (ROSO ₄ ⁻)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ Sodyumdodesilsülfat (SDS)
Katyonik	Hidrofil grup pozitif yüklüdür. Örneğin, kuaterner amonyum halojenürler (R ₄ N ⁺ Cl ⁻)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$ Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)
İyonik olmayan (noniyonik)	Hidrofil grup yüksüzdür fakat yüksek polaritesiyle suda çözünürlüğü sağlar. Örneğin, polioksietilen (-OCH ₂ -CH ₂ O-) ya da poliol gruplar.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ Polioksietilen (23) dodekanol (Brij 35) Triton X-114
Amfoterik	Hem anyonik hem katyonik grup vardır, pH'a göre anyonik, katyonik veya nötral olur.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$ 4(Dodesildimetilamonyum)butirat (DAB)

Yöntem için kullanılacak surfaktanlar çoğunlukla noniyoniktir. Çünkü iyonik surfaktanların bulutlanma noktası sıcaklıkları genellikle 100 °C nin üstünde ve oldukça yüksektir. Yüksek bulutlanma noktası sıcaklığı hem deneysel şartları zorlaştırmakta hem de oluşan metal-ligant komplekslerinin tekrar bozunmasına yol açmaktadır.

Literatürde bu amaçla kullanılan surfaktanlar incelendiğinde en çok Triton X-45, Triton X-100, Triton X-114 ve Ponpe 7.5 surfaktanlarının kullanıldığı görülmüştür. Bu surfaktanların gözlenen bulutlanma noktası sıcaklıkları sırasıyla, 35 °C, 65 °C, 45 °C ve 45 °C dir.

3.4 CPE Metodunun Uygulanışı

Metot uygulanış açısından birkaç basit basamaktan meydana gelir; öncelikle yüzey aktif madde, ayrılmak ya da zenginleştirilmek istenen bileşeni içeren sulu çözelti ortamına ilave edilir. Burada dikkat edilmesi gereken husus ilave edilen yüzey aktif madde miktarının sulu çözelti içerisinde misel yapının oluşumunu sağlayabilecek miktarda olmasıdır. Başka bir ifade ile son yüzey aktif madde derişimi kritik misel derişimi (CMC) değerini aşmak zorundadır. Yüzey aktif madde ve kompleksleştirici ilavesinin ardından gerekli olan tuz derişimi, ortam pH'sı, sıcaklık gibi deneysel şartlar ayarlandıktan sonra son çözelti ortamı ısıtılmaya başlanır. Isıtma işlemi ile birlikte ortama ilave edilen yüzey aktif madde türüne göre bulutlanma noktası sıcaklık değerine ulaşıncaya çözelti ortamı iki ayrı faz görünümü kazanır. Bu iki ayrı faz birbirinden santrifüj işlemi yardımıyla net biçimde ayrılarak CPE işlemi tamamlanmış olur. Fazlardan birisi akışkanlığı yüksek olan yüzey aktif maddece fakir olan sulu faz, diğeri ise viskozitesi yüksek olan ve ayrımı yapılan türü içeren yüzey aktif maddece zengin fazdır. Ancak her zaman yüzey aktif maddeler ısıtılarak bulutlanma noktasına ulaşılmaz; örneğin noniyonik yüzey aktif madde çözeltilerinde ortam ısıtılmak sureti ile bulutlanma noktasına ulaşılrken amfoterik yüzey aktif maddelerde faz ayrımı noktasına çözelti ortamını soğutmak sureti ile ulaşılmaktadır.

CPE işleminde misel ile özütlenecek yapı arasında verimi arttırabilmek oluşacak bağlara bağlıdır. İkisi arasında oluşan bağ kuvvetli olduğu takdirde sulu ortamdan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine alınan madde miktarı artar ve bu durum verimi arttırır. Ayrıca özütleme verimi ortam sıcaklığına, kompleksleştirici türüne, ilave edilen tuz miktarına ve türüne, ortam pH değerine, ortama ilave edilen değişik bileşenlere (organik veya inorganik) bağlı olarak değişim gösterir. Ayırma işleminin daha kısa sürede olması için santrifüj işlemi uygulanmalıdır.



Şekil 3.4 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon Şeması

3.5 CPE Metodu'na Etki Eden Faktörler

3.5.1 pH'ın Etkisi

pH, ekstraksiyon verimi için kontrol edilmesi gereken önemli parametrelerden biridir. Organik ve inorganik moleküllerin misel ortam içerisine çekilerek istenilen verime ulaşılmasında ortam pH 'ı büyük önem taşır. Çünkü hem analitin ligantla kompleksleşme dengesi hem de oluşan kompleksin surfaktan faza geçişi ortam pH 'ına doğrudan bağlıdır. Etkin bir ekstraksiyon için metal-ligant kompleksinin oluşacağı en uygun pH değerinde çalışılması son derece önemlidir.

Ortam pH değeri asidik bölgeye kaydıka ortamdaki '+' yüklü iyon miktarı artmakta ve bu durum yüzey aktif maddenin hidrofilik (su seven) baş kısmının çözelti ortamı içerisinde aktivitesini engelleyici etki göstermektedir. Ancak bu etki yüzey aktif madde çeşidine göre değişim gösterir. Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkileşim gösterebilmeleri için ortam pH'sının ayarlanması gerekir. Özellikle metal iyonlarının önderiştirilmesinde ortam pH'sı oldukça önemlidir (Sun 2006, Giokas 2002).

3.5.2 Kompleksleştirici Reaktifin Etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda ayrılmak istenilen madde türüne bağlı olarak en uygun kompleksleştiricinin seçilmesi gerekmektedir. H. Watanabe'nin öncü çalışmasının ardından kompleksleştirici seçimi üzerinde dikkatle durulmuştur.

Etkili bir ayırma ve yüksek ekstraksiyon verimi sağlamak için çeşitli alanlarda çok farklı ligandlar kullanılmıştır. Ligant yapıları hidrofobik olmalı, hızlı ve kararlı şekilde kompleks yapılar oluşturmalarıdır. Kinetik parametreleri araştırılarak ligant seçimi hakkında daha net kararlar verilebilir. Ligantın analite özgünlüğü arttıkça yöntem daha duyarlı hale gelir. Kompleksleştiricilerin hedef maddeye etkisi; ortam pH değerine, madde türüne, ortam sıcaklığına, kendisi ile ayrımı yapılacak olan maddenin derişim oranına bağılı olarak değişebilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı bulutlanma noktası ekstraksiyon metodundan yüksek verim elde edilebilmesi için titiz bir çalışma sonucu deneyde kullanılacak kompleksleştirici seçilmelidir. Uygun ligant seçiminden sonra ligant derişiminin optimize edilmesi gerekir. Ligant derişimi yeterli olmadığında ekstraksiyon etkinliği düşerken, gereğinden fazla olduğunda ise bulutlanma noktası sıcaklığı değişeceğinden faz ayrımı zorlaşır (Giokas, 2002).

3.5.3 Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunu etkileyen önemli parametrelerden birisi de yüzey aktif madde derişimidir. Eğer yüzey aktif madde derişim değeri olması gerekenin altında olursa misel oluşumu yeterince gerçekleşmez ve elde edilecek verim değeri düşer. Yüzey aktif madde derişimi fazla tutulursa bu sefer de yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi artacağı için zenginleştirme faktöründe azalma olur.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodunda ortamda bulunan ayrılması düşünölen maddenin ortamdaki ayrılma verimini arttırmak amacıyla yüzey aktif madde derişimini düşürerek zenginleştirme faktörünü artırma amacı güdülebilir . Yüzey aktif madde miktarının çok küçük olması durumunda önderişirme faktörü artar ancak ölçüm basamağında yöntemin tekrarlanabilirliği azalır (Evangelos, 2005).

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

3.5.4 İnkübasyon Sıcaklığı ve Süresinin Etkisi

Sıcaklık, önderiştirme faktörünü ve ekstraksiyon verimini etkileyen bir parametredir. Sıcaklığın kontrol edilmesi son derece önemlidir. Çünkü, ortam sıcaklığı yeterince yüksek değilse bulutlanma noktası ve faz ayırımı gözlenmez. Bütün yüksüz yüzey aktif maddelerin faz hacim oranları denge sıcaklığı arttıkça genellikle azalır. Önderiştirme faktörlerinde en büyük değerler genellikle yüzey aktif maddenin bulutlanma noktasının üstünde sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmesiyle elde edilir. Yüzey aktif maddenin karakteristik özelliğine bağlı olarak tespit edilen bulutlanma noktası değerinin çok üzerindeki sıcaklıklar verim açısından ters etki gösterebilir. Bunun sebebi, sıcaklığın artmasıyla hidrojen bağlarının bozulması ve dehidrasyon oluşması olarak açıklanır. Sıcaklığın artmasıyla, yüzey aktif maddece zengin fazdaki su miktarı azalır, böylece bu fazın hacmi düşer (Constantine, 2002). Sıcaklık çok fazla olduğunda faz ayırımı gözlenirse de bu kadar sıcaklıkta koordinasyon bağlarının kopması nedeniyle analit-ligant kompleksinin bozunma ihtimali vardır.

Ekstraksiyon zamanı özellikle metaller için, kompleksleştirici madde ile reaksiyonun tamamlanması ve bu kompleksin misel içine alınması için, bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde önemli bir parametredir. Ekstraksiyonun tamamlandığı ve etkin bir faz ayırımını sağlandığı en kısa denge süresi ve mümkün olan en düşük denge sıcaklığında çalışmak tercih edilir. Noniyonik surfaktanlar ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında genellikle 10-20 dk'lık bir süre 40-60 °C'lik bir sıcaklığın yeterli olduğu görülmüştür. Belirlenen şartlar altında kompleksleşme reaksiyonunu tamamlandıktan sonra bekleme süresinin çok fazla arttırılması, ekstraksiyon verimi üzerinde önemli bir değişiklik yaratmamıştır. Birçok çalışmada reaksiyon için kullanılan zaman en az on dakika olarak tespit edilmiştir (Evangelos 2005, Constantine, 2002). Bunun yanında otuz dakikanın üzerindeki denge zamanlarının özütleme verimi üzerinde çok büyük değişikliklere sebep olmadığı görülmüştür. Tatminkar önderiştirme faktörü değerleri elde etmek için, bulutlanma noktası sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışılması önerilmektedir (Sun 2006, Efeçinar 2009).

3.5.5 İyonik Şiddet

Ortamda iyonik şiddetin artması; bulutlanma noktası sıcaklığının düşürülmesi ve organik moleküllerin misel fazına itilmesi sebebiyle fazların ayrımını hızlandırır. Bir çok çalışmada iyonik şiddetin bulutlanma noktası ekstraksiyon performansı üzerinde ihmal edilebilir etkisinin olduğunu göstermiştir. Bu yönden bakıldığında çevresel su ve biyolojik sıvılar gibi zor matrisler için bu faktör optimize edilebilir.

3.6 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Metodunun Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi vitaminlerin, hormonların, enzimlerin ve proteinlerin ayrılması ve tayini için biyolojik örneklere, organik kirleticilerin ve metallerin önderiştirilmesi ve tayini için çevresel örneklere uygulanmaktadır (Pohl, 2009).

Bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu bir çok metal iyonunu su içerisinde çözünmeyen yada çok az miktarda çözünen şelatlarla çevirerek küçük hacimlerde zenginleştirip ayırma amaçlı olarak çok geniş alanda kullanılmıştır. Faz ayrımının ardından ölçüm basamağında, hidrodinamik sistemlere örneği vermeden önce, viskozitesi yüksek olan yüzey aktif madde fazının viskozitesinin düşürülmesi gerekir. Yüzey aktif madde fazının viskozitesini düşürmek için çözücü veya çözücü karışımları kullanılır. Bu amaçla; etanol, metanol, asetonitril, toluen gibi organik çözücüler veya asitlendirilmiş etanol, metanol kullanılmaktadır. Metal ayrımı amaçlı yapılan birçok çalışma mevcuttur.

3.7 CPE Metodunun Avantajları

- Bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu uygulandığı çalışmalarda yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır.
- Klasik sıvı–sıvı ekstraksiyonu metodunda büyük hacimlerde çalışılırken bulutlanma noktası özütleme metodunda birkaç mL yüzey aktif madde ilavesi ile çalışılmaktadır.
- Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve özütleme işleminin maliyetinin düşüklüğü bu yöntemi cazip kılan bir başka faktördür.

- Atık etanol veya aseton varlığında kolaylıkla parçalanabilen noniyonik yüzey aktif madde kullanımı özütleme sonucu zenginleştirilmesi yapılacak yapıyı tek başına elde etmedeki kolaylığı göstermektedir.
- İşlemin uygulanışı basittir.
- Bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu ile elde edilen fazlarda tespit yapabilmek için birçok spektroskopik metod kullanılabilir.
- Organik yapıların ayrılması ve tayini için klasik sıvı-sıvı özütleme metoduna bir alternatif olmaktadır.
- Küçük örneklerle düşük derişimlerde doğrudan analize izin vermektedir.
- Yöntem uygulanırken harcanan zamanın az olmasıdır.
- İşlemin uygulanışı esnasında sistem için yapılan en büyük harcamanın ısıtma anında gerçekleşen enerji sarfiyatı olmasıdır.
- Bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu aynı zamanda katı örneklerde bulunan organik yapıların özütlenmesini de sağlar. Bu uygulamada ilk olarak katı örnek sulu noniyonik yüzey aktif madde içeren çözelti ile muamele edilir. Isıtma ile birlikte organik yapının, katı yüzeyinden desorbsiyonu ve misel ortamı içinde çözünmesi sağlanır. Daha sonra çözelti, katının ayrılması için süzülür. Bunun ardından klasik bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu basamakları uygulanır (Komaromy-Hiller, 1996).

3.8 CPE Metodunun Dezavantajları

- Yapılacak olan çalışmada en uygun şartlar geniş kapsamlı olarak araştırılmadan bir işlem uygulamasına gidilecek olursa verim olarak istenilen başarı sağlanamayabilir. Çünkü daha önce belirttiğimiz gibi bu metod birçok parametreye bağlı olarak gerçekleşen çok hassas bir metoddur.
- İşlem bünyesinde yapılacak muhtemel santrifüj işlemi esnasında en iyi şartlar çerçevesinde ulaşılan sıcaklık değerinde düşme olmakta ve bu durum özütleme verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle ayrılacak yapı için uygun yüzey aktif madde seçimi esnasında bulutlanma noktası

değeri göz önünde bulundurulmalı ve muhtemel verim kayıplarını engelleme adına düşük bulutlanma noktası değerine sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır. Polioksi etilen zincir uzunluğundan dolayı daha kısa zincirli yapılar seçilmelidir veya uygun karışımlar kullanılarak bulutlanma noktası değeri oda sıcaklığı seviyesine çekilerek santrifüj sonrası olası verim kayıplarının önüne geçilebilir.

- Yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılması en iyi şartlar için gerekli olursa bu gibi durumlarda kompleksleştirici maddeler için dayanıklılık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda değişik kompleksleştiriciler için geniş tabanlı araştırma yapmak gerekebilir.
- Bulutlanma noktası özütleme metodunda faz ayırımının ardından viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile ya da mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır (Giokas ve diğ. 2004, Casero 1999, Saraçoğlu 2002).

3.9 CPE İle Literatür Çalışmaları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin eser metal tayini için verilen literatür örnekleri aşağıda verilmiştir.

Pei ve ark. (2008), su örneklerindeki eser miktarda Cr(III) ve Cr (IV) iyonları tayini için CPE yöntemi geliştirmişlerdir. Cr' u pH 5'te 1- phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (PMBP) ile kompleksleştirdikten sonra Triton X-114 fazına almışlardır. Toplam Cr tayini için Cr(VI)'yı Cr(III)' e indirgemiş ve tayinlerini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapmışlardır. Krom için zenginleştirme faktörü 42; gözlenebilirlik sınırı 21 ng L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntem çeşme suyu ve nehir suyuna başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Liang ve diğ., 2008).

Maranhao ve ark. (2005), biyolojik örneklerdeki eser miktarda kadmiyum ve kurşunu tayin etmek için yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Cd ve Pb iyonlarını O,O-diethyldithiophosphate (DDTP) ile kompleksleri oluşturulmuş Triton X-114 ile miseller içerisine almışlardır. Zenginleştirilen

örnekler, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz etmişlerdir. Kadmiyum ve kurşun için sırasıyla zenginleştirme faktörü 129 ve 19; gözlenebilme sınırı 6 ng L^{-1} ve 40 ng L^{-1} olarak bulunmuştur (Manzoori ve diğ., 2002).

Kiran ve ark. (2007), çevresel örneklerdeki eser miktarda Cr(III) ve Cr (IV) iyonları tayininde CPE yöntemi kullanılmıştır. Cr(III) ve Cr (IV)'ı zenginleştirmek ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmek amacıyla metal iyonlarını pH 8'de bis-(2-hydroxy-1-naphthaldehyde) thiourea ile kompleksleştirip yüzey aktif madde olarak Triton X-114[®] ü kullanarak yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte etmişlerdir. Krom için zenginleştirme faktörü 58; gözlenebilme sınırı $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem çeşme suyu ve nehir suyuna başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Kiran ve diğ., 2007).

Farzenah ve ark. (2005), şelatlayıcı reaktif olarak ditizon kullanımıyla Bi iyonlarının önderiştirilmesi için CPE tekniği geliştirmişlerdir. Yöntemde örnek çözelti pH'ı sülfirik asit ile 3,5 yapılmıştır. Çözelti hacmi 10 mL , yüzey aktif madde olarak %0,05 (v/v) Triton X-114, $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ditizon kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası Bi iyonları alevli ET-AAS ile tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırı $0,02 \text{ ng L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 196 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli su örneklerine ve biyolojik örneklerine uygulanmıştır (Shemirani ve diğ., 2005).

Mei ve ark. (2009), biyolojik örneklerdeki eser miktarda Al iyonlarını, GFAAS ile tayinleri öncesinde CPE tekniği ile deriştirmişlerdir. pH 8'da Al iyonlarını 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) ile kompleksleştirdikten sonra Triton X-114 yüzey aktif maddesini kullanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirip FAAS ile tayin etmişlerdir. Al için zenginleştirme faktörü 34.8; gözlenebilme sınırı $0,06 \text{ ng L}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Suna ve diğ., 2010).

Jamshid ve ark. (2004), su örneklerdeki eser miktarda Cd ve Ni iyonlarını, FAAS ile tayinleri öncesinde CPE tekniği ile deriştirmişlerdir. Cd ve Ni pH 7'de ditizon ile kompleksleştirdikten sonra Triton X-114 fazına almışlardır. Cd ve Ni için sırasıyla zenginleştirme faktörü 52 ve 39; gözlenebilme sınırı $0,31 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ve $1,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem musluk suyu, deniz suyu, nehir suyu gibi çeşitli su örneklerine uygulanmıştır (Manzoori ve diğ., 2004).

Halil İbrahim ve ark. (2011), mineral sularda eser miktarda aliminyumu tayin etmek için CPE yöntemini uygulamışlardır. Al iyonlarını pH 6'da Xylidyl Blue (XB) ile kompleksleştirerek Triton X-114 miseller içerisine almışlardır. Zenginleştirilen örnekler, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz etmişlerdir. Al için zenginleştirme faktörü 50; gözlenebilme sınırı 1,43 µg L-1 olarak bulunmuştur (Ulusoy ve diğ., 2011).

Çiğdem ve ark. (2010), gıda örneklerinde eser miktarda Fe ve Cu tayini için CPE yöntemini uygulamışlardır. Yöntemin optimizasyonu için Fe pH 6 'da, Cu pH 7'de 3-amino-7-dimethylamino-2-methylphenazine (Neutral Red, NR) ile kompleksleştirerek Triton X-114 miseller içerisine almışlardır. Fe ve Cu iyonları FAAS'de tayin edildi. Fe ve Cu için sırasıyla zenginleştirme faktörü 98 ve 69; gözlenebilme sınırı 2,2 ng L-1 ve 1,0 ng L-1 olarak bulunmuştur (Şahin ve diğ., 2010).

Çiğdem ve diğ. (2009), su ve gıda örneklerinde bulunan eser miktarda Ni ve Mn, pH 11,5'da pnitrophenylazoresorcinol (Magneson I) ile kompleksleştirmişlerdir. Daha sonra bu kompleksleri Triton X-114 yüzey aktif maddesi fazına alarak tayinler FAAS ile yapmışlardır. Ni ve Mn için sırasıyla zenginleştirme faktörü 17 ve 19; gözlenebilme sınırı 2,7 ng L-1 ve 2,9 ng L-1 olarak bulunmuştur (Şahin ve diğ., 2010).

Xiaodong ve ark. (2011), su örneklerinde bulunan Pb tayini için CPE yöntemini uygulamışlardır. Kurşun iyonları pH 6'da ditizon ile kompleksleştirilerek Triton X-114 fazına alınmıştır. Pb iyonları FAAS'de tayin edilmiştir. Pb için zenginleştirme faktörü 39; gözlenebilme sınırı 4,3 µg L-1 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmıştır (Wen ve diğ., 2011).

Hongbo ve ark. (2008), su örneklerinde eser miktarda Al'i zenginleştirmek ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmek amacıyla metal iyonlarını 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (PMBP) ile kompleksleştirip yüzey aktif madde olarak Triton X-114" ü kullanarak yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte etmişlerdir. Pb iyonları GFAAS'de tayin edildi. Pb için zenginleştirme faktörü 37;

gözlenebilme sınırı 0,09 ng L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli su ve biyolojik örneklerle uygulanmıştır (Sang ve diğ., 2008).

Ghaedi ve ark. (2008), çevresel örneklerde eser miktarda bulunan Cu, Ni ve Co tayini için CPE yöntemini uygulamışlardır. Yöntemin optimizasyonu için pH 10'da şelatlayıcı reaktif olarak methyl-2-pyridylketone oxime (MPKO) ile kompleksleştirip Triton X-114 fazına alınmıştır. Cu, Ni ve Co iyonları FAAS'de tayin edilmiştir. Cu, Ni ve Co için sırasıyla zenginleştirme faktörü 65, 58 ve 67; gözlenebilme sınırı 1,6 ng L⁻¹, 2,1 ng L⁻¹ ve 1,9 ng L⁻¹ olarak bulunmuştur (Ghaedi ve diğ., 2008).

İlknur ve ark. (2011), gıda örneklerinde eser miktarda Fe ve Cu tayini için CPE yöntemini uygulamışlardır. pH'ı Fe için 4,5 , Cu için 6'da şelatlayıcı reaktif Eriochrome Cyanine R (ECR) ile komplektestirip Triton X-114 fazına alınmıştır. Fe ve Cu iyonları FAAS'de tayin edildi. Fe ve Cu için sırasıyla zenginleştirme faktörü 141 ve 99; gözlenebilme sınırı 0,33 ng L⁻¹ ve 0,57 ng L⁻¹ olarak bulunmuştur (Durukan ve diğ., 2011).

4. KOBALT

4.1 Genel Bilgi

İlk defa 1735'te George Brant tarafından elde edildi. Almanca kötü ruh veya cin-gulyabani manasına gelen kobold kelimesinden gelir. Eldeki bilgilere göre kobalt tuzları, milattan 1000 yıl kadar önce pırlanta üretiminde, porselen, cam, çömlek ve çinide mavi renk hasıl etmede kullanılırdı. Manyetik özellikte, metalik bir element olan kobalt 'Co' sembolü ile gösterilir. Kobalt sert, gümüş renginde, davranış ve özellik bakımından nikel ile demire çok benzeyen bir metaldir (<http://en.wikipedia.org>).

Kobaltın molekül ağırlığı 58.9 ve atom numarası 27' dir. Periyodik Tabloda, diğer geçiş metallerine yakın, rodyum ve iridyum ile birlikte 9. grubunda yer almaktadır ve dört oksidasyon basamağında olabilir; 0, +2, +3 ve +4. +2 ve temel hali en yaygın kullanılan halidir. Erime noktası 1495°C ve kaynama noktası da 2967°C civarındadır. Özgül ağırlığı 8,99 g/cm³ tür. Sertliği, saf demirinki kadardır. Çekme direnci 25 kg/mm² dir (Boeck, 2003).

Kobalt minerallerde; Kobaltit (Co, Fe) AsS, smaltite (Co²⁺) ve Eritrit Co³⁺ (AsO₄)₂ •8H₂O olarak bulunur ve sık sık bir yan ürün olarak elde edildiği nikel, gümüş, kurşun, bakır, demir cevherinde az oranda bulunmaktadır. Türüne bağlı olarak, kobalt alaşımları ve sert metal üretimi, elmas parlatma, kurutma maddeleri, pigmentler ve katalizörler dahil birçok endüstriyel uygulamalar da kullanılır. Sert metal veya sementit karbür sıvı faz sinterleme ile sünek bir metal bağlayıcı (yani metalik Co) ile (çimentolu) birbirine bağlı sert, aşınmaya dayanıklı karbür parçacıklardan oluşan bir toz metalurjik bir üründür.

Kükürt, karbon ve fosfor, kobaltın şekillendirilebilme özelliğini kötüleştirir. Kobalt, demire katıldığı zaman yüksek sıcaklıklarda yumuşamasını önler, bu sebepten hava çeliklerinin en mühim alaşım elemanıdır. Nikel gibi ferromagnetiktir. Fakat bu özellik, allotropik hal değişmesi sebebiyle 850°C'de kaybolur. Oksitlenme kabiliyeti demirden azdır. Kuru ve normalatmosfer şartlarında korozyona uğramaz. Fakat saf halde elde edilmesi, diğer elementlerden ayrılmasının zorluğundan dolayı hayli güç olup, bir sürü işlem gerektirir. Kobalt, bilhassa elektrolizle, diğer metallerin kaplanmasında kullanılır. Kobalt kaplama, çok parlak ve sert olduğu için nikelajdan daha iyidir. Fakat nikelaj daha ucuz olduğu için tercih edilmektedir. Genel olarak kobalt, cam ve metal birleştirmelerinde yüksek sıcaklığa, oksitlenme ve korozyon

dayanımı gereken yerlerde, gaz türbinleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, egzost çıkış kanalları ve benzeri yerlerde kullanılır.

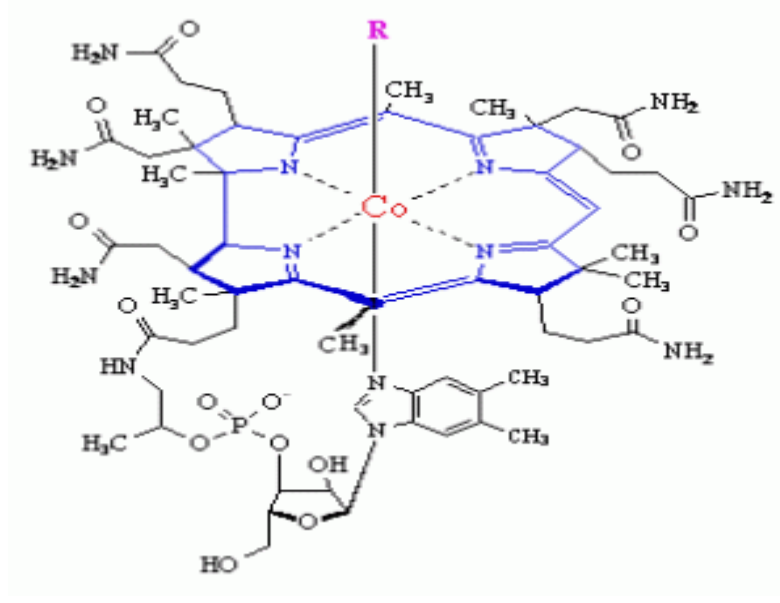
Dünyada toplam 4–5*10⁶ ton kobalt rezervi olup 3–4*10⁶ potansiyel rezerv vardır. Kobalt (Co), doğada yaygın halde bulunmakla birlikte yer kabuğunun sadece % 0,001'ini oluşturmaktadır. Kayalarda, toprakda, bitkilerde, hayvanlarda ve okyanus diplerindeki yumrulara az miktarlarda rastlanır. Yeryüzünde bulunan kobalt içeriği, yaklaşık 20mg/kg iken deniz suyundaki kobalt konsantrasyonu 0,1–1.109 olarak belirlenmiştir. Kobalt, yeryüzünde bulunan elementler arasında 33. sırada yer almaktadır ve yaklaşık olarak 70 mineralin ana bileşeni, 100'den fazla mineralin de iz bileşenidir. 9 tane temel radyoaktif izotopa sahip olup bunlardan sadece bir tanesi doğada kararlı halde bulunmaktadır (⁵⁹Co) (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth edition on cd-rom, 2007).

Doğada mineral olarak her yerde bulunur, ancak insanlar genellikle B12 kaynaklarıyla beraber alırlar. Bundan dolayı da en iyi kaynakların hayvansal yiyecekler olduğu söylenebilir. Hayvanlarda intestinal florada bakteriler tarafından da sentez edilir. Sebzeler ve tüm tahıllar mineralden zengindir, ancak buradaki yapısı suda az çözünür olduğundan alımı güçtür (Çiftçi, 2007).

4.2 Sağlığa Etkisi

Co, B12 vitamininin yapıtaşıdır. Kırmızı vitamin olarak da bilinen B12 vitamini çok önemli biyolojik katalizördür, kan sistemini kuvvetlendirir, dolayısıyla eksikliğinde anemi riski artar.

Günlük Co ihtiyacı yaklaşık 5 µg kadardır. Normal beslenmede eksikliği görülmez. Ancak özellikle hayvansal gıdalardan alınması önemlidir, bu yüzden vejeteryanlarda Co eksikliği problemidir (Ercan, 2007).



Şekil 4.1 B12 Yapısı

Vücut sıvılarında kobalt miktarlarıyla ilgili referans değerler Tablo 4.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Referans Değerler (Thomas, 1998)

Ortam	Referans Değerler
Tam Kan	0,5-3,9 µg/L
Serum	<0,5 µg/L
İdrar	<0,1 µg/L

Solunum ve cilt ile temasında; solunum yolu, deri, hemopoetik dokular, miyokardın veya tiroit bezi gibi farklı organların veya dokuların olumsuz sağlık etkilerine neden olabilir. Buna ek olarak, teratojenik ve kanserojen etkisi deneysel sistemleri ve / veya insanlarda gözlenmiştir. Genel nüfus için, diyet içeriğinde kobalt alımı B12 Vitamini (hydroxocobalamin) içerdiğinden önemlidir. Kobalt enzimle katalizlenen reaksiyonlara da bir ko-faktör olarak kabul edilmektedir ve eritrositlerin oluşumunu uyaran bir hormon olan eritropoietin üretiminde yer almaktadır. Aşırı miktarlar, özellikle çocuklarda tiroit eksikliği ve kalp yetersizliği gibi tehlikeli durumların ortaya çıkmasına neden olabilir.

Kobaltın son özelliği de geçmişte anemi için bir tedavi olarak kullanılmasıdır. Kobalt ve bileşiklerin karsinojenik potansiyeli, Kanser Araştırmaları Uluslararası Ajansı (IARC) tarafından 1991 yılında değerlendirildi ve sonucunda insanlarda kanserojen (akciğer kanseri, kemik tümörü) alışmalarında etkili olabileceği ama deneysel hayvan çalışmalarında yeterli kanıt olmadığı bildirildi. Genel kanı kobalt ve bileşikleri insanlarda (grup 2B) muhtemelen kanserojendir. Bu değerlendirmelere sonucunda, kobalt türüne göre, toksisite, mutajenik ve kanserojen ilgili farklı sonuçlar görülebileceği bildirilmiştir. Aktif oksijen türlerinin (Co (II) ve Co metal iyonları) ve DNA tamir inhibisyon (Co (II) iyonları) retimi, kobalt genotoksik faaliyetleri içinde hareket baskın modları gibi görünmektedir.

Son zamanlarda Co-Mo, Co-P, Ni-P, Co-W gibi nanokristal alaşımlar, hexavalent yapıdaki kromun yerini alarak korozyon, yıpranma ve erozyon dayanımını arttırmak amacıyla daha fazla gelişme göstermeye başlamışlardır. Co alaşımlarının gelişimi aynı zamanda hexavalent yapıdaki kromdan kaynaklanan sağlık risklerini de azaltacaktır (Erb, 1995).

5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

5.1 Giriş

Modern spektroskopinin temeli Newton'un 1666 yılında bir cam prizmadan geçirdiği güneş ışığının renklere ayrılmasını gözlemesi ile atılmıştır. Atomik absorpsiyon kavramı ise ilk defa 1802 yılında Wollaston tarafından Newton'un yaptığı deneyleri tekrarlayarak güneş spektrumunun bazı siyah hatlarını gözlemesi ile doğmuştur.

Daha sonra, optik malzeme ve astronomideki gelişmelerin yardımı ile 1814 yılında Joseph Fraunhofer en basit spektroskopu oluşturarak, güneş spektrumunda kendi adı ile anılan pek çok hattı gözlemledi. Fraunhofer, yaklaşık 700 hattın haritasını çıkarmasını ve bunlardan önemli olan sekiz tanesini A'dan H'ya kadar harf vererek (örneğin sodyumun D hattı) belirtmesine rağmen, bunların kaynağını açıklayamadı.

Kirchhoff ve Bunsen, alkali ve toprak alkali metallerin spektrumları üzerinde yaptıkları sistematik çalışmalar sonucu, absorpsiyon olayının prensiblerini ortaya koymuşlardır. Alev ortamında sodyum tuzlarından yayılan tipik sarı ışının, güneş spektrumundaki siyah D çizgisi ile aynı olduğunu ispatlamışlardır (Welz, 1985). Kirchhoff, emisyon ve absorpsiyon arasındaki ilişkiyi incelemiş ve 'herhangi bir madde hangi dalga boyunda ışınlar yayarsa, aynı dalga boyundaki ışınları absorplar' şeklinde ifade edilen ve kendi adıyla bilinen kuralı ortaya koymuştur. 1900 yılınca Planck, atomların belirli miktarlarda enerji absorplayarak veya yayarak sadece belirli dalga boylarında absorpsiyon veya emisyon yaptıklarını kanıtlamıştır ve bununla kuantum yasasının esasını ortaya koymuştur.

Kirchhoff'un atomik absorpsiyonun prensiblerini 1860 yılında açıklamış olmasına ve teorik esasları bunu takip eden on yıl içinde gelişmesine rağmen, yöntemin uygulamadaki önemi uzun yıllar anlaşılamamıştır. Kirchhoff'un çalışmalarından sonra atomik absorpsiyondan yararlanılarak bazı çalışmalar yapıldıysa da, atomik absorpsiyon spektrometresinin gerçek anlamda kullanımı 1955 yılında başlamıştır. Walsh, Alkenade ve Miltz, birbirinden bağımsız olarak yürüttükleri çalışmalar

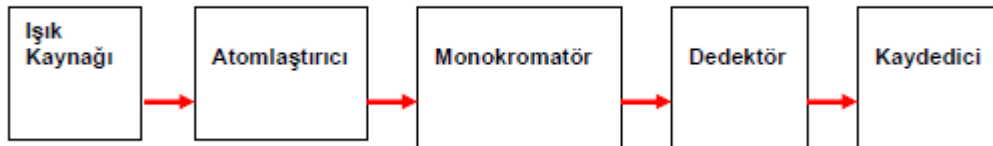
neticesinde 1955 yılında yaptıkları yayınlarda atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel bir analitik yöntem olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu çalışmalarda, tayin edilecek olan elementin bir çözeltisi aleve püskürtülmüş ve aynı elementin spektrumunu yayan bir ışık kaynağı kullanılarak başlangıçtaki ışık şiddeti ile absorbe edilmeyen ışık şiddetleri arasındaki oran ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar standart çözeltilerin sonuçları ile karşılaştırılmış ve elementin bilinmeyen derişimi belirlenmiştir. Özellikle Walsh ve çalışma arkadaşlarının, atomik absorpsiyonun sadece yüksek duyarlılığı ve seçiciliği olan bir nicel analitik yöntem olarak tanınmasında değil, aynı zamanda AAS cihazlarının gelişiminde de büyük katkıları olmuştur (Haswell, 1991).

İlk ticari AAS cihazı, 1960 yılında piyasaya çıkarılmış ve bugüne kadar değişik markalarda pek çok modeli geliştirilmiştir.

5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik spektroskopi, atomik haldeki elementlere ait uyarılmış atomların ışın yaymasına veya temel haldeki atomların ışın absorpsiyonuna dayanmaktadır.

İlke olarak, diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzemekte olan atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli bileşenleri, analitin absorplayacağı ışını yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer atomik dalga boylarından veya dağınık ışıktan ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör olarak belirtilebilir (Welz, 1985).



Şekil 5.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik türlerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu etkinin büyüklüğü,

$$N_j/N_0 = P_j/P_0 \exp (-E_j / kT) \quad (5.1)$$

Şeklinde ifade edilen Boltzmann eşitliği ile verilir.

Burada ;

N_j ve N_0 : uyarılmış haldeki ve temel haldeki atomların sayısı

k : Boltzmann sabiti

T : Kelvin olarak sıcaklık

E_j : Uyarılmış hal ve temel hal arasındaki joule cinsinden enerji farkı

P_j ve P_0 : Her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayısı ile belirlenen istatistiksel faktörlerdir.

5.2.1 Işık Kaynakları

AAS' de ışın kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüsmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında (~0,002 nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır (Skoog, 1998).

AAS' de çeşitli ışık kaynakları kullanılır. Bunlar oyuk katot lambası (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EBL) ve buhar boşalım lambaları (BBL), sürekli ışık kaynakları, yüksek ışımali lambalar olarak sınıflandırılabilir. Hemen hemen günümüzde sadece oyuk katot lambaları kullanılmaktadır.

5.2.1.1 Oyuk Katot Lambası

Oyuk katot lambaları düşük basınçta (birkaç mm Hg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır (Şekil 5.2).

Lambadaki katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış teldir. Anot ile katot arasına 100 - 400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur.

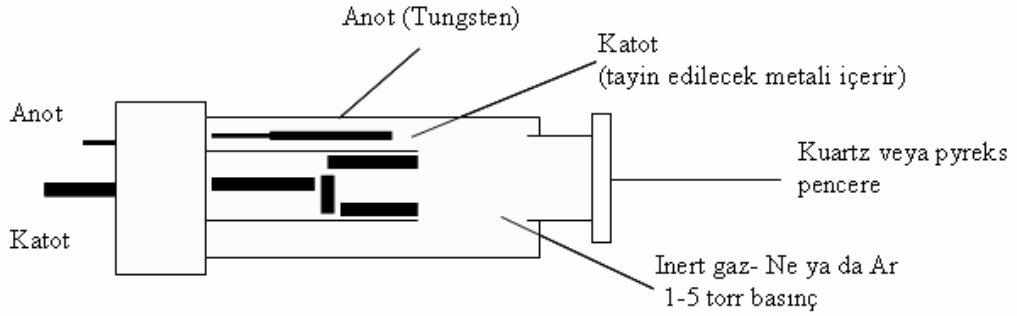


Ar⁺ iyonları gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluştururlar. Böylece, lamba içinde bir atomik bulut oluşur. Atomik buluttaki metal atomlarının bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar.



Bu iyonlar, katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır. Atomlar, enerjik iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar.

Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışın yayarlar.



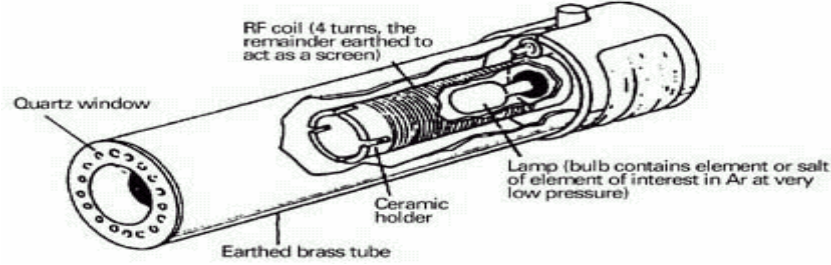
Şekil 5.2 Oyuk Katot Lambası

İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrometreye yerleştirilmesi gerekir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşenlerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon siddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.

5.2.1.2 Elektrotsuz Boşaltım Lambaları

Bu lambalar daha çok As, Se ve Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir (Şekil 5.3). EBL

lambalarının için şiddetleri OKL lambalarına göre 50-100 kat daha fazla olsa da, OKL lambaları kadar kararlı ve güvenilir değildir (Wilhard, 1998).



Şekil 5.3 Elektrotsuz Boşaltım Lambası

5.2.1.3 Buhar Boşalım Lambaları

Buhar boşalım lambaları (BBL), lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yaparlar. Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metaller buhar boşalım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler. Uyarıma, lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan akım OKL lambasına uygulanandan fazladır. Bu tür lambalarda self absorpsiyon yüksektir. Bunu önlemek için uygulanan akım düşürülürse de, bu defa da lambanın kararlılığı bozulur. OKL lambalarının geliştirilmesi ile bu tür lambaların kullanımı önemini kaybetmiştir (Tunceli, 1998).

5.2.1.4 Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür. Yüksek ışmalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir (Ercan, 2008).

5.2.1.5 Sürekli Işın Kaynakları

Hidrojen, döteryum, ksenon ve tungsten-iyot lambaları yüksek kararlılık gösteren, çok elementli analiz için ucuz olan ışın kaynaklarıdır. Fakat absorpsiyon çizgisi dar olduğu için yüksek ayırıcılı monokromatör gerektirmesi kullanılabilirliğini azaltmıştır (Duran, 2000).

5.2.2 Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının temel fonksiyonu, örnekteki analite ait molekül veya iyonlardan tayin edilecek elementin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik spektroskopik tekniklerde en güç ve en kritik işlemdir. AAS' de üzerinde en çok çalışılan ve en yaygın kullanılan atomlaşma tekniği örneğin çözelti halinde alev püskürtülmesidir. Bunun yanı sıra özellikle ultraeser konsantrasyonlarda metallerin tayini için “yarı alev” teknikleri kadar, elektrotermal teknikler, hidrür oluşturma, soğuk buhar tekniği de çok önemli atomlaştırma teknikleri arasındadır (Lajunen, 1992).

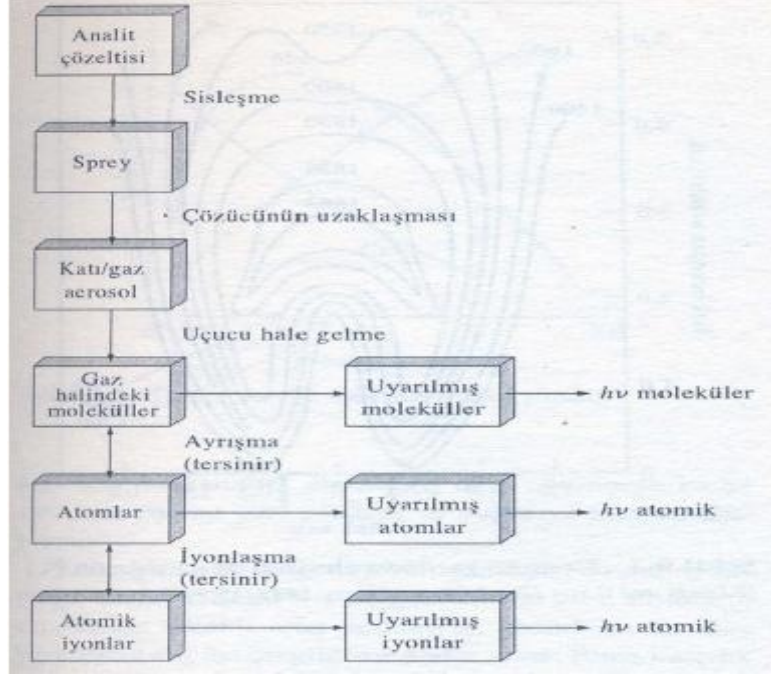
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Tayinin duyarlılığı ise, incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Günümüzde kullanılan cihazların çoğunda alevli, grafit fırınlı ve hidrür oluşturmali atomlaştırıcılar birlikte bulunmakta ve analiz edilecek örneğin özelliklerine ve analiz elementinin derişimine bağlı olarak atomlaştırıcı seçilmektedir.

5.2.2.1 Alevli Atomlaştırma

Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Şekilde gösterildiği gibi alevde, birbirleriyle bağlantılı olarak oluşan karmaşık bir grup süreç söz konusudur.

İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur.



Şekil 5.4 Atomlaşma Sırasında Meydana Gelen Olaylar

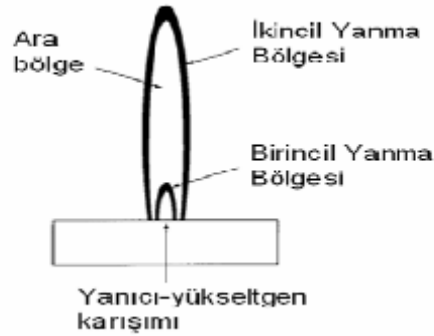
Şekil 5.4’te belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler göz önüne alınırsa, alev spektroskopisinde, atomlaştırmanın, en kritik basamak olması ve yöntemin kesinliğini de bu basamağın sınırlaması sürpriz değildir. Atomlaşma basamağının kritik özelliği gereği, alevin özelliğini ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir.

Alev sıcaklığı AAS’de önemlidir. Tam istenen sıcaklık yanıcı/yakıcı gaz oranına bağlıdır. Alevde atomlaşma verimi bu orana bağlı olarak değişir. Tablo 5.1’de yaygın olarak kullanılan bazı yanıcı ve yakıcı gaz tipleri ve maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 5.1 Alevlerin Özellikleri

Yanıcı gazlar	Yakıcı gazlar	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

Bir alevin önemli bölgeleri; birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir (Şekil 5.5). Bu bölgelerin görünümü ve bağıl büyüklüğü yanıcı/yakıcı gaz oranına olduğu kadar, yanıcı ve yakıcı yükseltgenin tipine de bağlıdır. Bir hidrokarbon alevinde, birincil yanma bölgesi C₂, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi lüminesansla fark edilir. Stokiyometrik hidrokarbon alevlerinde bağıl olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen/nitröz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşılabilir. İkincil reaksiyon bölgesinde, iç merkezin ürünleri, kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar alev dışına dağılır. Bir alevin sıcaklık profilinde, maksimum sıcaklık, birincil yanma bölgesinin yaklaşık 2,5 cm yukarısında görülür.



Şekil 5.5 Bir Alevin Bölgeleri

5.2.2.2 Elektrotermal Atomlaştırma

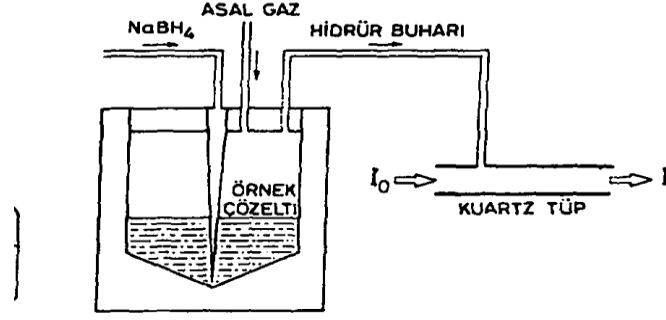
İlk defa 1970' lerde piyasada görülen elektrotermal atomlaştırıcılar, genel olarak kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağlar.

Elektrotermal atomlaştırıcılar, atomik absorpsiyon ölçümleri için kullanılır, fakat genel olarak emisyon spektrumlarının doğrudan oluşturulmasında uygulanmaz. Bununla beraber, bu atomlaştırıcıların, indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopide numune verilmesi için kullanımı başlamıştır.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda, grafit bir kapsülde veya elektriksel olarak ısıtılmış grafit bir tüpte, önce numunenin birkaç mikrolitresi kurutulur ve sonra kül edilir. Kül edildikten sonra, yaklaşık 2000 °C – 3000 °C'a yükselen sıcaklığa neden olan akım, hızla birkaç yüz ampere artırılır; numunenin atomlaşması birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen periyotla oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorbanları ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür (Divrikli, 2008).

5.2.2.3 Hidrür Atomlaştırma

AAS ile periyodik tablonun 4a, 5a ve 6a gruplarındaki arsenik, antimon, kalay, selenyum, tellür ve bismut gibi elementlerin analiz çizgilerinin vakum-UV bölgede bulunması, buharlaşma noktalarının düşük, oluşan oksitlerinin ayrışma enerjilerinin büyük olması ve ortam girişimleri bu tür elementlerin tayinini güçleştirmektedir. Ayrıca bu elementlerin kolay uçucu hidrojen bileşikleri(hidrürleri) oluşturmaları bu yöntemin gelişmesine sebep olmuştur. Yöntemde adı geçen element çözeltisi veya çözeltilerine çinkonun asitlerle verdiği reaksiyon ürünü hidrojen gönderilerek veya ortamın asitlendirilip sodyum borhidrür çözeltisi ilave edilerek bu elementlerin hidrürleri oluşturulur. Aynı soğuk buhar yönteminde olduğu gibi hidrür atomlaştırma yönteminde de hidrür gazları azot veya asal gazlarla absorpsiyon hücresine taşınır. Burada soğuk buhar yöntemi düzeneğinden farklı olarak absorpsiyon hücresinin hidrür bileşiklerinin 800-1000 °C'a kadar ısıtılması gerekmektedir. Bu sıcaklık alevle sağlanabileceği gibi direnç telleri kullanarak da sağlanabilir (Welz, 1985).

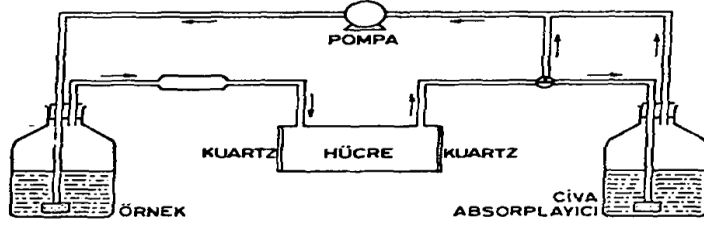


Şekil 5.6 Hidrür Atomlaştırma Düzeneği

5.2.2.4 Soğuk-Buhar Atomlaştırma

Soğuk buhar tekniği, yalnızca cıva tayinine uygulanan bir atomlaştırma tekniğidir; çünkü cıva, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Çeşitli organik cıva bileşiklerinin zehirli olması ve çevredeki geniş dağılımları sebebiyle, birçok numunede cıva tayini hayati öneme sahiptir. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmedir. Bu yöntemde cıva, önce yükseltgen bir karışımla muamele edilerek Hg^{2+} haline dönüştürülür; sonra $SnCl_2$ ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva, oluştuğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Analiz, 253,7 nm'de absorpsiyon ölçümü ile tamamlanır. Gözlenebilirlik sınırı ppb aralığındadır.

Bu yöntemde ışın yolunda hemen hemen sadece cıva atomları bulunduğu için moleküler absorpsiyon, ışın saçılması, zemin girişimi ve daha birçok tayini zorlaştıran etkiler giderilmiştir. Dolayısıyla tayin sınırının ppb düzeyine düşmesi soğuk buhar yöntemi ile cıva tayinini diğer bütün yöntemlerden üstün konuma getirmiştir.



Şekil 5.7 Civa Tayin Düzenegi

5.2.3 Monokromatörler

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

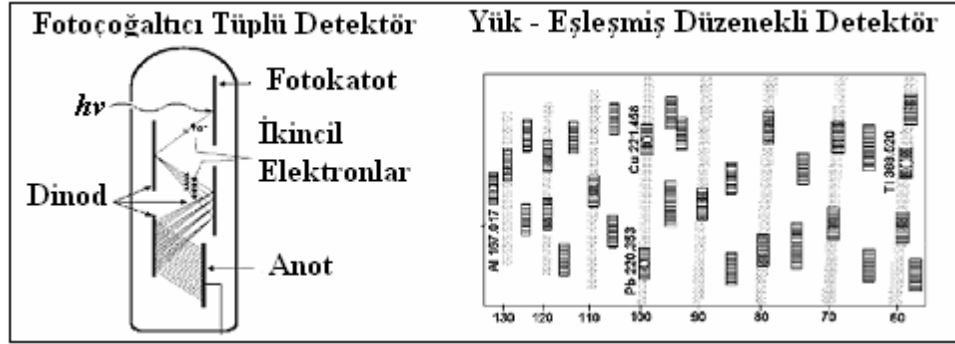
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren (ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir (Skoog, 1998).

5.2.4 Dedektörler

Dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir dedektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen

elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir.

Atomik absorpsiyon spektrometresi cihazlarında genellikle Şekil 4.8’ da gösterilen fotoçoğaltıcı tüplü (PMT) ve yük – eşleşmiş düzenekli (CCD) detektörler kullanılmaktadır.



Şekil 5.8 Fotoçoğaltıcı Tüplü Detektör

Fotoçoğaltıcı tüp detektörler dinod adı verilen ek elektrotlar sayesinde düşük ısın gücünü hassas bir şekilde ölçebilirler. Her bir dinod fotoelektronları ilave elektronlarla bir digesine aktarır. Yük – eşleşmiş düzeneklerde ısın enerjisini elektrik enerjisine çeviren transduserler kullanılır. Bu transduserler fotonların oluşturduğu yükleri toplar ve kısa aralıklarla toplanan yük miktarını ölçer (Wilhard, 1998).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

Bu çalışmada, kobaltın önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrik tayini için deriştirme yöntemi olarak, ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) yöntemi seçildi.

Eser düzeydeki Co(II) in uygun ligant ile kompleksini oluşturarak metal-ligant kompleksi yüzey aktifçe zengin fazda toplandı. Sulu ve yüzey aktifçe zengin faz santrifüj ile ayrıldıktan sonra üstteki sulu faz alındı. Tüpün dibinde biriken yüzey aktifçe zengin fazdaki analit, uygun derişimdeki asit yardımı ile çözelti fazına alındı ve alevli AAS'de tayin edildi. Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem gerçek numunelere uygulandı.

6.1 Ölçüm Sistemi

6.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada kobalt tayini için Perkin Elmer Model AAS 700 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Tablo 6.1'de kullanılan FAAS parametreleri verilmiştir.

Tablo 6.1 FAAS Parametreleri

Element	Dalga Boyu, nm	Slit, mm	Lamba Akımı, mA	Alev Akış Hızı, L/dak.	
				Hava	Asetilen
Co	240,7	1,8	30	10	2,5

Ölçümler mikroenjeksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için sisleştiriciye bağlı kapiler ucuna yerleştirilen bir mikropipet ucunun içine 100 µL örnek çözeltisi hızlı ve kesiksiz olarak mikropipet yardımıyla enjekte edilmiştir. Belirtilen

miktardaki enjeksiyonlarla elde edilen geçişli sinyal yükseklikleri, sürekli sinyallerle aynı yüksekliktedir.

6.1.2 Diğer Aletler

Örnek ve model çözeltilerin pH ölçümleri için WTW 720 marka pH metre kullanılmıştır. pH-metrede kombine cam elektrot kullanıldı. Katı reaktiflerin tartımlarında, OHAUS marka $\pm 0,0001$ g duyarlıktaki analitik terazi ile yapılmıştır.

Analiz sırasında BİOHİT Proline (5-50 μ L), SOCOREX 825 (100-1000 μ L ve 20-200 μ L) marka mikropipetler kullanılmıştır. Misel oluşumunu sağlamak için NUVE Bath NB9 su banyosu kullanılmıştır. Sulu faz ve organik fazın birbirinden ayrılması Hettich EBA 20 marka santrifüj cihazı, çalkalama işlemi VELP Scientifica (ZX Clasic) marka mini vorteks ile gerçekleştirilmiştir.

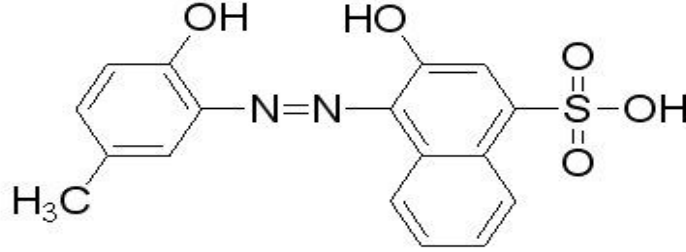
6.2 Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde, çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi aşamalarında, direnci en az 18 M Ω olan deiyonize saf su kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki su Human Power I^{plus} marka saf su cihazından alınmıştır. Çalışma boyunca kullanılan gerekli metal tuzları, nitrik asit (%65 HNO₃, Merck), asetik asit (%100 asetik asit, Merck), amonyum asetat (Merck), amonyak (%25 NH₃, Merck) ve amonyum klorür (Merck), metanol (Sigma-Aldirch) analitik saflıktadır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler, polietilen şişelerde muhafaza edilmiştir.

100 μ g mL⁻¹ Co Çözeltisi: Çözeltinin hazırlanmasında 1000 μ g mL⁻¹ derişimli stok çözeltisi (Fluka) kullanıldı. Diğer kobalt çalışma çözeltileri bu ara stoktan seyreltme ile günlük hazırlanmıştır.

Kompleksleştirici olarak kullanılan kalmajit (3-hidroksi-4-[(6-hidroksi-m- tolil)azo]-naftalinsülfonik asit), geçiş metal iyonları ile çok kararlı kompleksler verir (Weast (Ed.), 1976). Kalmajit çözeltisi, katı kalmagit'ten (Fluka) 0.0018 g tartılarak az

miktar % 25 lik etanol/su karışımı ile çözülerek 25 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı. Çözelti günlük olarak hazırlanıp kullanıldı. Komplekşleştiricinin kimyasal formülü Şekil 6.1' de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Kalmajit'in Yapısı

Triton X-114 çözeltisi, yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Yoğunluğu 1.058 g mL⁻¹ (25 °C), bulutlanma noktası değeri 23 °C olan şeffaf görünümlü sıvı bir maddedir. %1 lik Triton çözeltisi, 1 mL Triton X-114 (Sigma-Aldirch) alınıp 100 mL ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

Çalışma boyunca kullanılan tampon çözeltiler aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

pH 2 Tamponu: 3,12 g NaH₂PO₄.2H₂O tartılarak az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,245 mL % 85'lik H₃PO₄ eklenerek damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 3 Tamponu: 3,12 g NaH₂PO₄.2H₂O az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,135 mL % 85'lik H₃PO₄ eklenerek, damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu: 3,12 g NaH₂PO₄.2H₂O bir miktar saf suda çözülüp damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu: 0,05 g Na₂HPO₄.12H₂O ile 1,48 g NaH₂PO₄.2H₂O suda çözülerek oluşturulan çözeltiler karıştırılıp saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: 11,7 g CH₃COONH₄ az miktar suda çözüldü. Üzerine 0,5 mL derişik CH₃COOH eklenip su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu: 1,24 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 0,712 gr Na₂HPO₄.2H₂O suda çözülerek, elde edilen çözeltiler karıştırılıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: 10,7 g NH_4Cl az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,8 mL derişik NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu: 0,1M 500 mL NH_4Cl ve 0,1M 250 mL NH_3 çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlandı.

pH 10 Tamponu: 6 g NH_4Cl tartılıp az miktar suda çözüldü ve üzerine 57 mL derişik NH_3 eklendi, damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

6.2.1 Cam ve Plastik Kapların Temizliği

Numunelerin alındığı polietilen kaplar ve çalışmada kullanılan cam malzemeler, önce deterjanla yıkandı ve sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Daha sonra damıtık su ile yıkandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar, 1:1 HNO_3 , damıtık su, 1:1 HCl ve damıtık su ile iyice yıkandı. Bu çalışma boyunca cam kaplarda benzer yol ile temizlendi.

6.2.2 Örnekler ve Örneklerin Alınması

Çalışmalar sırasında çeşitli su örnekleri kullanılmıştır. Musluk suyu örneği, Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı musluğundan; şişe suyu, marketten satın alınan pet şişe suyundan alındı ve herhangi bir ön işlemden geçirilmeden analiz edildi.

Atık su örnekleri, Denizli Belediyesi Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nden giriş ve çıkış suyu numunesi olarak alındı. Atık su bir miktar örnekle çalkalanmış olan polietilen kaplara alındı. Numuneler kirli olduğu için, önce cam fiber membran filtre ile (Sartorius GmbH, Almanya), daha sonra 0,45 μm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz asetat membran filtreden (Sartorius GmbH, Almanya) geçirilerek süzöldü. Örneklerin analizi, birkaç gün içinde gerçekleştirildi. Örnekler, 4 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış buzdolabında muhafaza edildi.

Katı örnek olarak, marketten satın alınan siyah çay, evlerde kurutulan nane ve kekik örneğinin analizi yapıldı. Bu amaçla, siyah çay, nane ve kekik örneğinden ayrı ayrı 1'er g tartıldı. 8 mL $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ (2:1:1) karışımı eklendi. Isıtıcı tabla

üzerinde 170 °C’de 3 saat çözünürleştirildi. Soğutulduktan sonra, 2 mL H₂SO₄ ve 8 mL asit karışımı eklendi. Bu çözelti, 2500 devirde 5 dakika santrifüjlendi. Son hacim 1 M HNO₃ ile 25 mL ‘ye tamamlandı. Bu çözültiden 5 mL örnekler alınarak analit ekleme ile deriştirme gerçekleştirildi (Wieteska, 1996).

B12 vitamini eczaneden 5’li ampul şeklinde alındı. B12 ampulünden 2 mL alınarak 8 mL HNO₃/ H₂O₂ (2:1) asit karışımı eklenerek ısıtıcı üzerinde, karışım renksiz olana kadar yakıldı. Nötürleşme için NaOH çözeltisi ilave edildi. Yakılan B12 vitamin örneği 100 mL ye tamamlanarak geliştirilen CPE yöntemi uygulandı.

6.2.3 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon (CPE) ile Kobalt Deriştirilmesi

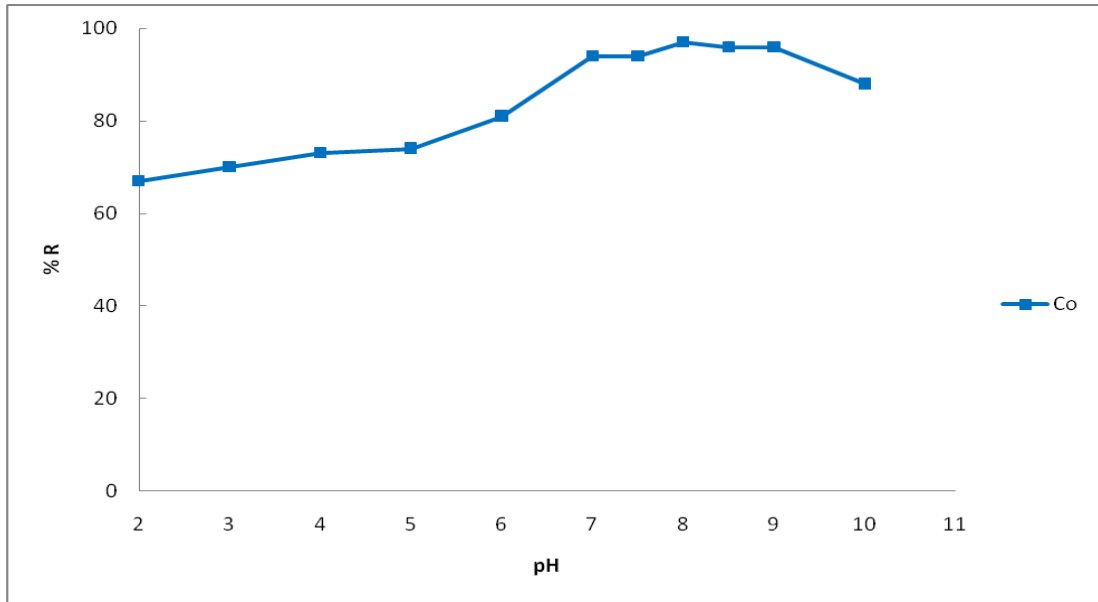
Geliştirilmesi düşünölen bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) yönteminin optimizasyonu için, model çözültüler kullanıldı. Deneyde santrifüj tüpüne 10 mL’de 50 µg L⁻¹ olacak şekilde Co (II) metal iyonları, 1000 µL pH:8 tamponu, 300 µL 1x10⁻³M kalmajit çözültisinden ilave edilmiştir. Üzerine %1’lik TritonX-114’ten 400 µL ilave edilmiştir. Örnek 40 °C’de su banyosunda 20 dakika tutulmuştur ve sonra 3500 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra buz banyosunda 5 dakika bekletilmiştir. Faz ayırımından sonra sulu faz alınarak misel faz 1 M HNO₃/ metanol çözültisi karışımı ile 500 µL’ ye tamamlanarak alevli AAS’de tayin edilmiştir.

6.3 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular

Bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi, çözülti ortamının pH’ı, ligand miktarı, inkübasyon ve santrifüj süresi, yabancı iyon etkisi parametreleri yönünden optimize edildi.

6.3.1 pH Etkisi

Kobalt (II) iyonunun CPE yöntemiyle zenginleştirilmesinde, çözelti pH'ının etkisi incelendi. Bu amaçla, geniş bir pH aralığında, pH değeri 2-10 arasında olan tampon çözeltiler hazırlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2'te verilmiştir.

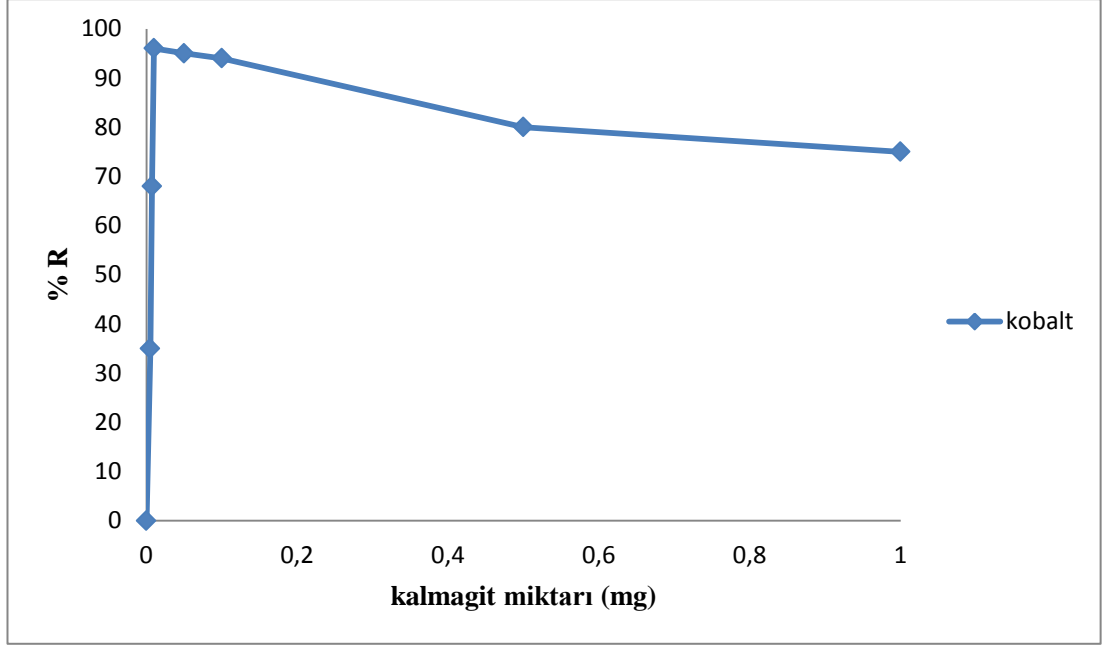


Şekil 6.2 Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına pH Etkisi (N=4)

Şekil 6.2'ten görüldüğü gibi, Co (II) için kantitatif geri kazanma değeri pH 7-9 aralığında elde edildi. Asidik bölgede, maksimum geri kazanma değeri %80 olarak elde edildi. Bu nedenle, Co (II) iyonu için, optimum çalışma pH'ı 8 olarak seçildi.

6.3.2 Ligand Miktarının Etkisi

CPE yönteminde, Co (II) iyonlarının geri kazanılmasına, ligand olarak kullanılan kalmajitin etkisi incelendi. Bu amaçla kalmajit derişimi 0-1 mg aralığında değiştirilerek Co (II) iyonu ile kompleks oluşturuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.3'te verilmiştir.

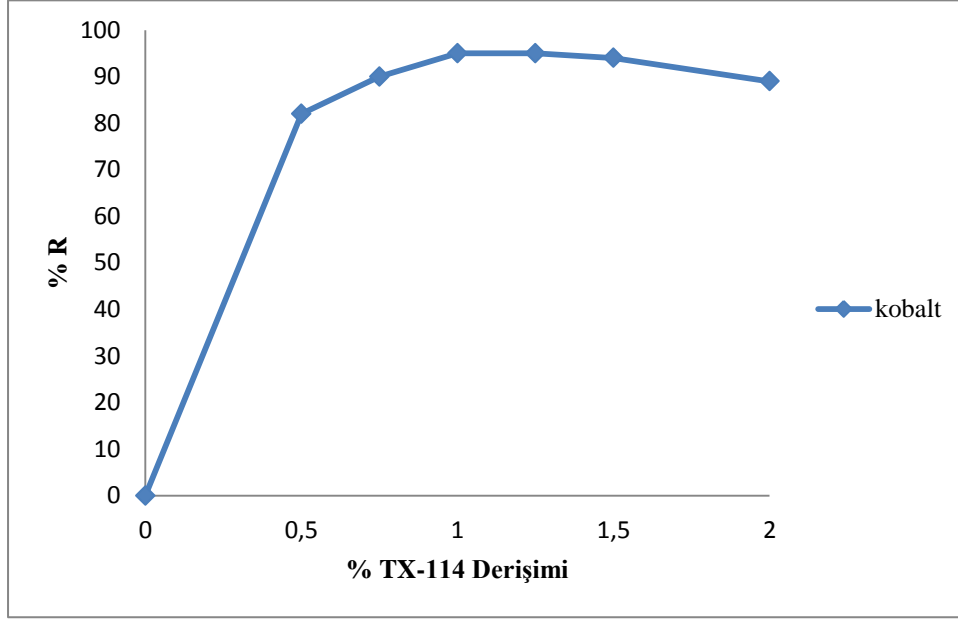


Şekil 6.3 Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Ligand Etkisi (N=4)

Şekil 6.3'ten görüldüğü gibi, ligand miktarı 0-0,01 mg aralığında iken, kalmajit miktarının artmasıyla Co (II) iyonlarının geri kazanma değeri de artmıştır. Kalmajit miktarı, 0,01 mg kullanıldığında, kantitatif geri kazanma değeri ($\%R \geq \% 95$) elde edilmiştir. Kalmajit kullanmadan yapılan çalışmalarda geri kazanım değerleri oldukça düşüktür. Ligandın 0,01 mg'dan az kullanılarak yapılan çalışmada ise geri kazanım değeri ($\%68 \pm 0,8$) düşüktür. Bu nedenle kalmajit miktarı 0,01 mg olarak seçilmiştir.

6.3.3 Yüzey Aktif Madde Derişiminin Etkisi

Zenginleştirme yönteminde yüzey aktif madde olarak kullanılan Triton X-114 derişiminin etkisi % 0-2.0 aralığında incelenmiştir (Şekil 6.4).

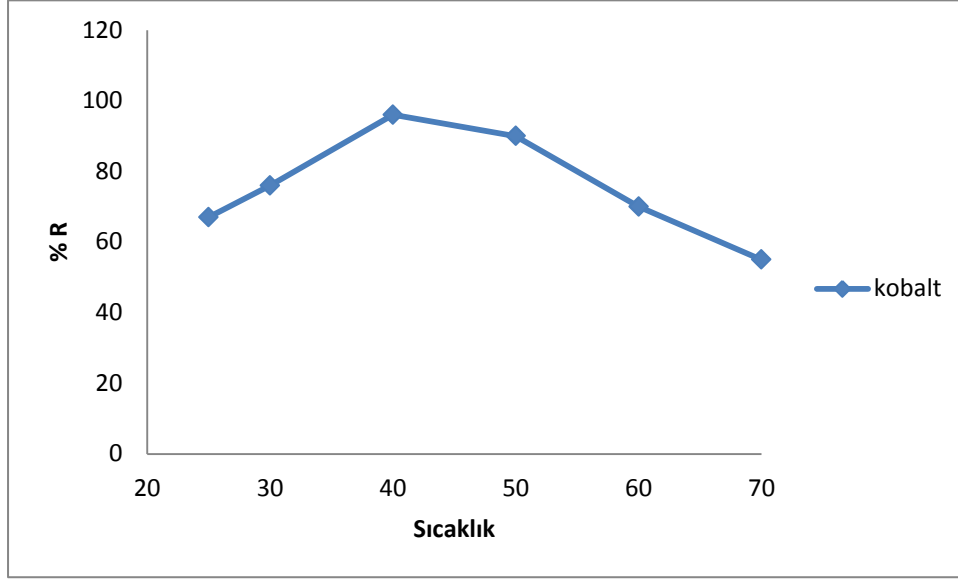


şekil 6.4 Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına TX-114 Derişimi Etkisi (N=4)

şekil 6.4 'ten görüldüğü gibi yüzey aktif madde derişimi %1 derişime kadar artmakta, bu değerden sonra ise sabit kalmaktadır. Bu yüzden, optimum noniyonik yüzey aktif madde derişimi % 1 olarak seçilmiştir.

6.3.4 Sıcaklığın Etkisi

Triton X-114'ün bulutlanma noktası sıcaklığı 23-25 °C'dir. Bu nedenle, oda sıcaklığı çeşitli analitlerin bulutlanma noktası ekstraksiyonu için tercih edilir. Fazların etkin şekilde ayrılması ve reaksiyonun tamamlanması için, yüksek verimde ve kısa sürede ekstraksiyonun gerçekteşmesi istenir. Bu amaçla, Co(II) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile tayininde, denge sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla, deneyler oda sıcaklığından (25°C) başlayarak, su banyosu sıcaklığı 70 °C'ye kadar değiştirilerek gerçekteştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 6.5'da verilmiştir.

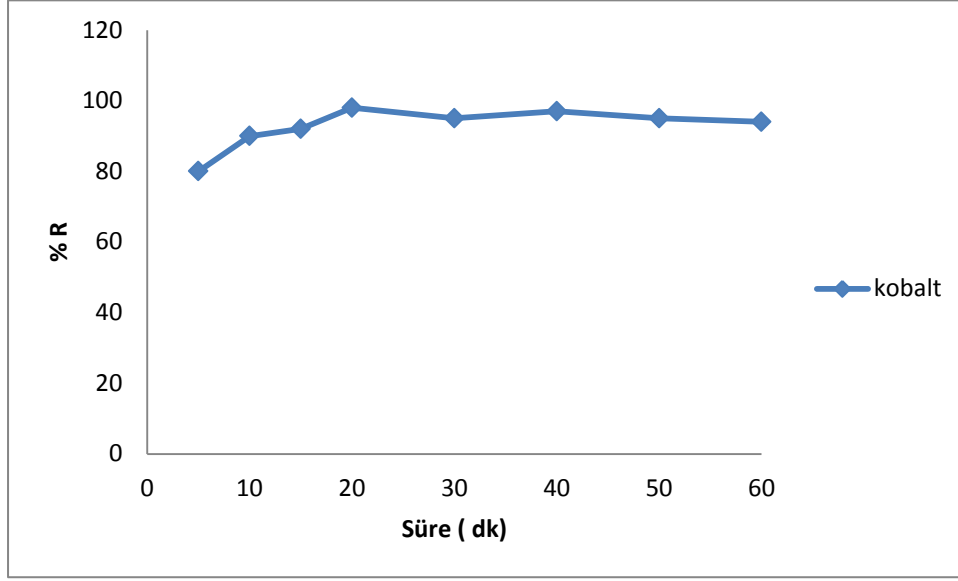


Şekil 6.5 Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Sıcaklığın Etkisi (N=4)

Şekil 6.5’den görüldüğü gibi, 40-50 °C aralığında maksimum geri kazanım değerine ulaşılmaktadır. 50 °C ‘den daha yüksek sıcaklık, Co(II)-kalmajit kompleksinin parçalanmasına ve Co(II) iyonu için kantitatif geri kazanım değerinin düşmesine neden olmaktadır. 40 °C ‘den daha düşük sıcaklıklarda ise iki faz, tam olarak ayrılamamaktadır. Bu nedenle, optimum sıcaklık 40 °C olarak seçilmiştir.

6.3.5 İnkübasyon Süresinin Etkisi

CPE ile Co (II) iyonlarının önderiştirilmesinde inkübasyon süresinin etkisi de incelendi. Co (II)-kalmajit kompleksi ile Triton X-114 karıştırıldıktan sonra, 40 °C’de sabit tutulan su banyosunda fazların ayrılması için, bekleme süresi 5 ile 60 dakika arasında değiştirildi (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Bekleme Süresinin Etkisi (N=4)

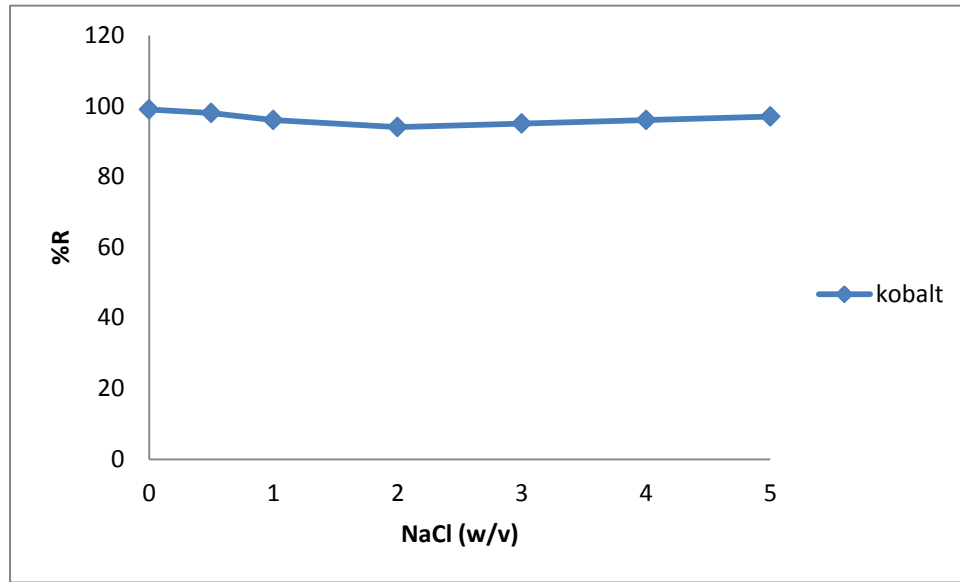
Şekil 6.6'den görüldüğü gibi, 20. dakikaya kadar su banyosunda fazların ayrılması için bekletildiğinde, Co(II) kantitatif geri kazanılmamıştır. 20 dakikadan 60 dakikaya kadar su banyosunda bekletildiğinde kantitatif geri kazanma değerleri (%R \geq % 95) elde edilmiştir. Bu nedenle, su banyosunda fazların tam olarak ayrılması için bekleme süresi olarak 20 dakika seçilmiştir.

6.3.6 Santrifüj Süresinin Etkisi

Genel olarak, santrifüjlemenin misel oluşumuna hemen hemen hiç etki etmediği, fakat geleneksel özütleme yöntemlerinde de olduğu gibi fazların ayrılmasını hızlandırdığı gözlenmiştir. CPE ile Co (II) iyonlarının önderiştirilmesinde santrifüj süresinin etkisi incelendi. Ligand içeren metal iyonu ile Triton X-114 içeren fazlar karıştırıldıktan sonra, çözelti 3500 rpm'de 1 ile 20 dakika santrifüjlendi . 1–20 dk santrifüj süresi aralığında, Co (II) iyonlarının geri kazanma değeri %95 ve üzerindedir. Elde edilen verilerden santrifüj süresinin ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Yöntemin optimizasyonu için, santrifüj süresi 10 dakika seçilmiştir.

6.3.7 Tuz Etkisi

CPE ile Co iyonlarının önderiştirilmesinde sulu çözeltinin iyon şiddetinin etkisinin araştırılması amacıyla sulu çözeltide NaCl miktarı % 0-5 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.7’de gösterilmiştir.



Şekil 6.7 Co(II) İyonunun Geri Kazanılmasına Tuz Miktarının Etkisi (N=4)

Şekil 6.7’den görüldüğü gibi, sulu çözeltiye NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeyen çözeltilerde elde edilen geri kazanım değerleri arasında fark görülmemektedir ve her ikisinin de geri kazanım değerleri kantitatifdir. Bu nedenle sonraki çalışmalarda sulu faza tuz eklenmemiştir.

6.3.8 Yabancı İyon Etkisi

Yöntemin gerçek numunelere uygulanmanı kontrol etmek için, sentetik olarak hazırlanan bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali (Ca^{2+} , Mg^{2+}) katyonları ile anyonların (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} ve CH_3COO^-) geliştirilen CPE yöntemiyle zenginleştirilen Co (II) iyonunun geri kazanılması incelendi. Ayrıca analizi yapılması düşünülen örneklerde muhtemel olabilecek elementlerden Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ve Cu^{2+} etkisi de incelendi. $\pm 5\%$ hata ile Co (II) iyonunun kantitatif geri kazanımlarının elde edilebildiği maksimum iyon derişimleri Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2 Co(II) İyonunun Geri Kazanımına Yabancı İyon Etkisi (Co (II): 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$, N=4)

Yabancı İyon	Eklenen Tuzu	Maksimum İyon Derişimi mg L^{-1}	% Geri Kazanma
Na^+	NaCl	20000	97
K^+	KCl	100	95
Mg^{2+}	MgCl_2	100	98
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	100	95
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	100	99
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4	97
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	4	95
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	4	95
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	4	96
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	8	97
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	4	98
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	4	95
NO_3^-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3000	95
CH_3COO^-	CH_3COONa	80	100
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	80	96
Cl^-	NaCl	30000	97

Tablo 6.2’de görüldüğü gibi, maksimum iyon miktarları ile genel olarak doğal sulardaki iyon derişimleri dikkate alındığında, yöntemin bu iyonların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabileceği anlaşılabilir. Ayrıca bazı metallerdeki eser düzeydeki Co (II) iyonları tayininde kullanılabileceğini göstermektedir.

6.4 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Co (II) iyonlarının deriştirilmesi ve tayini için, optimize edilen CPE-AAS yöntemi, lineerlik, gözlenebilme sınırı, geri kazanım, kesinlik ve doğruluk gibi bazı analitik ölçütler dikkate alınarak analitik açıdan değerlendirilmiştir.

Optimum şartlar belirlendikten sonra, zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları çizildi. Bu amaçla, 0-6 mg L⁻¹ Co derişim aralığında hazırlanan kalibrasyon standartlarına bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanarak elde edilen kalibrasyon doğrusu (Şekil 6.9) formülü aşağıdaki denkleme uymaktadır.

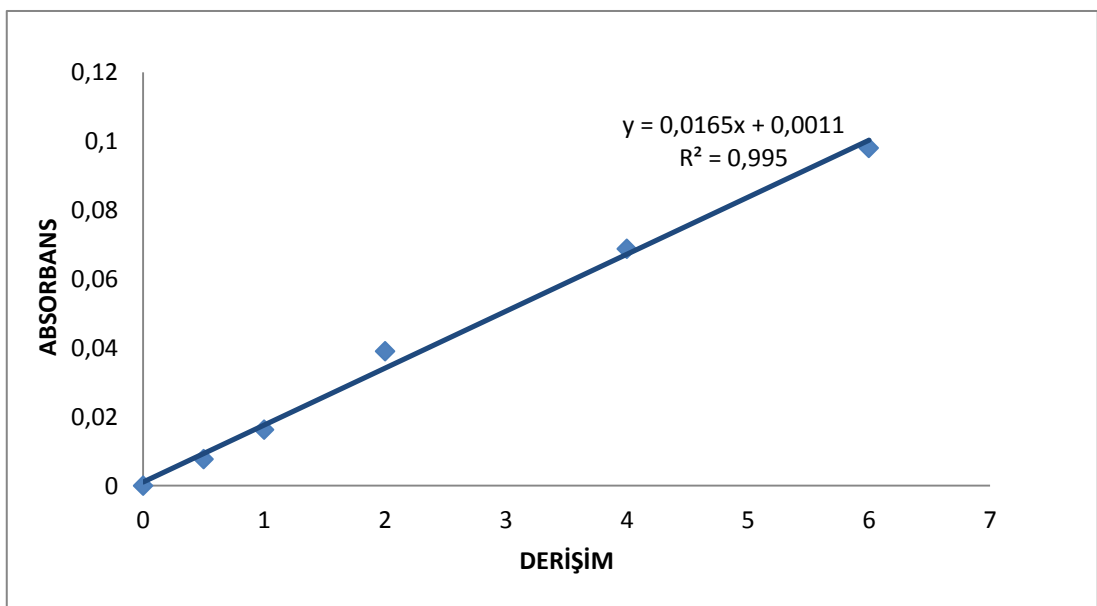
$$A = 0,3338 C + 0,0004 \quad (r^2 = 0,9975)$$

Burada,

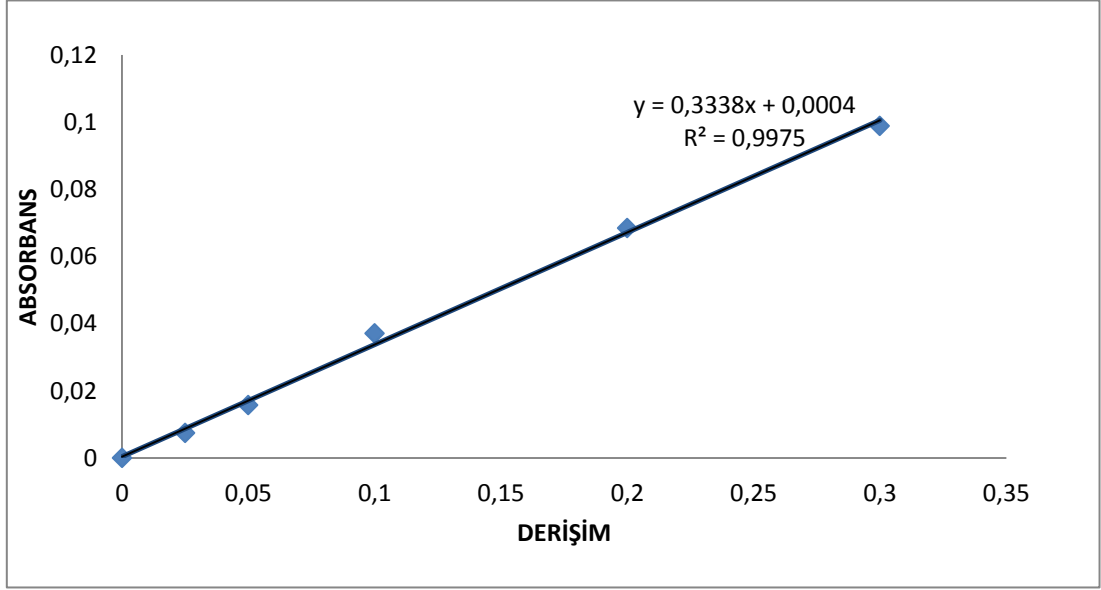
A= Absorbans; C= Derişim, µg/mL şeklindedir.

Kalibrasyon standartlarının doğrudan ölçülmesi sonucunda elde edilen kalibrasyon doğrusu (Şekil 6.8) denklemi ise aşağıdaki gösterilmiştir.

$$A = 0,0165 C + 0,0011 \quad (r^2 = 0,995)$$



Şekil 6.8 Co (II) İyonunun Önderiştirmesiz Kalibrasyon Doğrusu (N=4)



Şekil 6.9 Co (II) İyonunun Önderiştirmeli Kalibrasyon Doğrusu (N=4)

Deneysel zenginleştirme faktörü (E_F), önderiştirme uygulanarak bulunan kalibrasyon doğrusunun eğiminin, ön deriştirme uygulanmadan oluşturulan kalibrasyon doğrusunun eğimine oranıdır. Yaptığımız deneysel çalışmada, deneysel zenginleştirme faktörü;

$$E_F = 0,3338 / 0,0165 = 20,23 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

Teorik zenginleştirme faktörü ise, örnek hacminin, deriştirme sonrası elde edilen çözelti hacmine oranlanmasıyla bulunur. Deneyde örnek hacmi 10 mL, son çözelti hacmi 0,5 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü 20'dir. Deneysel olarak bulunan zenginleştirme faktörü (20,23) ile teorik olarak hesaplanan (20) zenginleştirme faktörü arasında önemli bir fark yoktur. Deneysel zenginleştirme faktörünün bağıl hatası + % 1,15'dir.

Yöntemin gözlenebilme sınırını tayin (LOD) etmek için, 10 mL'lik çözeltiler kullanıldı. Son hacim 0,5 mL'dir. 12 tane kör numune ölçümlerinin absorbans değerlerinin ortalamasını standart sapmasının 3 katı ile toplanarak elde edilen absorbans değeri, önderiştirmesiz kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan

derişim zenginleştirme faktörüne bölündü ve gözlenebilme sınırı 0,14 µg/L olarak bulunmuştur. Tayin sınırı (LOQ) ise 0,38 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur.

Belirlenen optimum şartlarda CPE ile sulu ortamdan sediment faza geçen Co (II) için geri kazanma verimi ve geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, belirlenen uygun deney şartlarında 10 ölçüm yapılarak sonuçların bağıl standart sapması ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimi hesaplandı. Buna göre, 0,05 µg mL⁻¹ kobalt çözeltisinin 10 tekrar ölçümünde geri kazanma değeri % 96,0 ile % 98,4 aralığında değişirken , bağıl standar sapması değeri % 0,8-1,9 aralığında değişmektedir. CPE-FAAS yönteminin analitik verileri Tablo 6.3’de özetlenmiştir.

Tablo 6.3 CPE-FAAS ile Co (II) Tayini için Analitik Veriler

Analitik Ölçütler	Co
Lineer aralık (mg L ⁻¹)	0-6
r ²	0,9975
Deneysel zenginleştirme faktörü	20,23
Teorik zenginleştirme faktörü	20
Gözlenebilme sınırı (LOD, µg L ⁻¹) (3σ, n=17)	0,14
Kantitatif tayin sınırı (LOQ, µg L ⁻¹) (10σ, n=17)	0,38
Tekrarlanabilirlik (R.S.D.,%) (n:7)	% 1,8

6.5 Gerçek Örnek Analizleri

6.5.1 İçme ve şişe Suyu Analizleri

Optimize edilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile Co (II) tayini, önce Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı musluk suyu ile, 0,5 L’lik pet şişe halinde hazır olarak alınan şişe suyu analizine uygulandı. Su örnekleri, herhangi bir ön işlemden geçirilmeden, Bölüm 6.2.3’te açıklanan CPE yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 0,5 mL’ye

tamamlandı. Çözeltideki kobalt, alevli AAS ile tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 6.4'te verilmiştir. Geri kazanım değerleri % 95 ile % 96 aralığında, standart sapma değerleri ise % 0,5-1,1 aralığında bulunmuştur.

Tablo 6.4 İçme Suyu Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri (N=4)

Örnek	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan , $\mu\text{g L}^{-1}$ $X_{\text{ort}} \pm s$	% Geri Kazanım
Musluk Suyu	0	Gözlenemedi	-
	50	$47,8 \pm 0,5$	96
	100	$94,6 \pm 0,8$	95
	200	$191,0 \pm 1,1$	96
Şişe Suyu	0	Gözlenemedi	-
	50	$48,1 \pm 0,5$	96
	100	$95,3 \pm 0,7$	95
	200	$190,7 \pm 0,8$	95

6.5.2 Atık Su Analizi

Atık su örnekleri, Denizli Belediyesi Merkez Atıksu Arıtma Tesisi'nden giriş ve çıkış suyu olarak alındı. Alınan atık su örneklerinden olan giriş suyu çok kirli olduğu için, önce adi süzgeç kağıdından, sonra siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzildikten sonra süzüntü $0,45 \mu\text{m}$ gözenek büyüklüğüne sahip selüloz asetat membran filtreden (Sartorius GmbH, Almanya) geçirilerek süzüldü. Çıkış atık suyu örneği ise, $0,45 \mu\text{m}$ gözenek büyüklüğüne sahip selüloz asetat membran filtreden (Sartorius GmbH, Almanya) süzüldü. Örnekler HNO_3 ile asitlendirildi. Süzülen atık su örneklerinden 10 mL alınarak Bölüm 6.2.3' da açıklandığı şekilde bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 0,5 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki kobalt, mikroenjeksiyon örneklemeli alevli AAS ile tayin edildi Elde edilen analiz sonuçları Tablo 6.5'te verilmiştir. Geri kazanım değerleri % 95 ile 100 aralığında, standart sapma değerleri ise % 0,5-0,9 aralığında bulunmuştur.

Tablo 6.5 Atık Su Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri (N=4)

Örnek	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan , $\mu\text{g L}^{-1}$ $X_{\text{ort}} \pm s$	% Geri Kazanım
Atık Su- Giriş Suyu	0	$10,9 \pm 0,5$	-
	50	$61,0 \pm 0,3$	100
	100	$110,5 \pm 0,8$	100
	200	$210,7 \pm 0,7$	100
Atık Su- Çıkış Suyu	0	Gözlenemedi	-
	50	$47,7 \pm 0,2$	95
	100	$95,4 \pm 0,5$	95
	200	$191,7 \pm 0,9$	96

6.5.3 B12 Vitamininde Kobalt Analizi

B12 vitamininde Co (II) tayini yapılmıştır. B12 vitamini ampul şeklinde alınmıştır. B12 ampulünden 2 mL alınarak 8 mL $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (2:1) asit karışımı eklenerek ısıtıcı üzerinde, karışım renksiz olana kadar ısıtıldı. Nötürleşme için NaOH çözeltisi ilave edildi. Yakılan B12 vitamin örneği 100 mL ye tamamlanarak geliştirilen CPE yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6 B12 Vitamini Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri (N=4)

ÖRNEK	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g L}^{-1}$ $X_{\text{ort}} \pm s$	% Geri Kazanım
B12 Ampul	0	$86,0 \pm 0,9$	-
	100	$184,8 \pm 1,1$	99
	200	$285,2 \pm 1,7$	100

Tablo 6.6'dan görüldüğü gibi, geri kazanım değerleri % 99 - % 100 standart sapma değerleri ise % 0,9-1,7 aralığında değişmektedir.

6.5.4 Bazı Gıda Örneklerinde Kobalt Analizi

Geliştirilen CPE yöntemi, siyah çay, nane ve kekik örneklerindeki kobalt analizine de uygulandı. Bu amaçla, her bir örnekten ayrı ayrı 1'er g tartıldı. 8 mL HNO₃-HClO₄-H₂O₂ (2:1:1) karışımı eklendi. Isıtıcı tabla üzerinde 170 °C'de 3 saat çözünürleştirildi. Soğutulduktan sonra, 2 mL H₂SO₄ ve 8 mL asit karışımı eklendi. Bu çözelti, 2500 devirde 5 dakika santrifüjlendi. Son hacim 1 M HNO₃ ile 25 mL 'ye tamamlandı. Bu çözülden 5 mL örnekler alınarak Bölüm 6.2.3'te açıklanan CPE yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.7 Bazı Gıda Örneklerindeki Co (II) Geri Kazanım Değerleri (N=4)

ÖRNEK	Eklenen, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan ₁ , $\mu\text{g L}^{-1}$ X_{ort}	Geri Kazanım, %
Siyah Çay	0	Gözlenemedi	-
	50	48,9±0,9	98
	100	97,6±1,1	98
Nane	0	Gözlenemedi	-
	50	49,1±0,8	98
	100	98,4±1,4	98
Kekik	0	Gözlenemedi	-
	50	49,3±0,5	99
	100	98,1±0,9	98

6.5.5 Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Yöntem son zamanlarda bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi kullanılarak yapılan eser element analizi çalışmaları ile karşılaştırıldı ve karşılaştırma sonuçları Tablo 6.8'de görülmektedir.

Tablo 6.8 Geliştirilen Yöntem ve Literatür Karşılaştırması

Zenginleştirme Metodu	Analit	Tayin Metodu	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	LR , $\mu\text{g L}^{-1}$	EF	RSD , %	Kaynaklar
CPE	Co	FAAS	0,9	0.9-100	28	2,9	Lemos ve ark., 2007
	Ni		1,1	1,1-100	23	3,4	
CPE	Co	FAAS	0,24	0-120	57	2,1	Chen ve ark., 2001
	Ni		0,44	0-100	65	2,6	
CPE	Co	TS-FF-AAS	2,1	2,1-100	-	5,8	Donati ve ark., 2006
CPE	Co	FAAS	1	0,25-5,0	25	3,6	Çıtak ve ark., 2010
	Pb		3,42	0,5-10,0	25	4,8	
	Cu		0,67	0,25-5,0	25	1,7	
CPE	Fe	FAAS	19	-	20	2,41	Giokas ve ark., 2001
	Co		5		20	1,71	
	Ni		11		20	4,76	
CPE	Co	FAAS	0,14	0-6	20	1,77	Bu çalışma

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu son yıllarda çok kullanılan önemli bir ayırma ve ekstraksiyon yöntemi haline gelmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyon metodu ile yapılan çalışmalarda hedef yapının özellikleri, seçilen kompleksleştiricinin yapısı, metal iyonları ile kompleks oluşturma koşulları, ortam pH'sı, kullanılacak yüzey aktif maddenin türü ve miktarı araştırılması gereken parametrelerdir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, zenginleştirme yöntemi olarak, bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi seçilerek eser miktardaki kobalt kalmajit ile kompleksi oluşturmuş ve analitlerin sulu fazdan yoğun faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin basamağında alevli AAS kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

İlk olarak, metal komplekslerinin oluşumunda en önemli etken pH olduğundan, tampon çözeltiler kullanılarak pH'ın ekstraksiyona etkisi incelendi. Çevresel sularda ve bazı gıdalarda ağır metal iyonlarının tayininde metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturacak kompleksleştiriciler kullanılır. Bu çalışmada, metal iyonları ile hidrofobik kompleks oluşturma özelliğine sahip yardımcı ligant olarak kalmajit çözeltisi kullanılmıştır. Metal iyonlarının, kompleks oluşturmadan önce ortamın pH'sı ayarlanmalıdır. Ortam pH'sının yüzey aktif maddenin bulutlanma noktasına etkisi incelendiğinde asidik bölgedeki pH'larda faz ayırımının gerçekleşmediği gözlenmiştir. Başarılı bir özütleme işlemi için uygun pH belirlenmesi önemlidir. Co(II) metal iyonunu içeren çözeltilerin pH'sı 2-10 arasında değiştirilerek, metal iyonu için de en uygun çalışma pH'sının 8 olduğu saptanmıştır (Şekil 6.2).

Optimum ligant miktarını belirlemek amacıyla model çözeltilerin pH'ı 8'ya ayarlanıp model çözeltilere 0–1 mg aralığında ligant eklenerek Co(II) iyonlarının kantitatif geri kazanma verimi incelendi (Şekil 6.3). Optimum ligant miktarı 0,01 mg olarak bulundu.

Ekstraksiyon yönteminde yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Triton X-114 derişiminin etkisi % 0-2.0 aralığında incelendiğinde en iyi verimin %1

(v/v) olduğu görülmüştür (Şekil 6.4). Yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesi yüksek olduğundan alevli AAS'nin örnekleme kapilerine doğrudan verilemez, seyreltilmesi gerekir. Metanolde hazırlanmış 1 M nitrik asit kullanıldığında fazın tamamen çözündüğü gözlenmiştir.

CPE ile önderiştirmede, ekstraksiyon sıcaklığının Co(II)'ın geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, oda sıcaklığı (25 °C) ile 70 °C aralığında ekstraksiyon sıcaklığı etkisi taraması yapılarak, optimum ekstraksiyon süresi 40 °C olarak belirlendi (Şekil 6.5). Bu yöntemde gerçekleşen reaksiyon açısından yüksek sıcaklık, kimyasal maddelerin yapılarında ortaya çıkan bozulmalardan dolayı verimi azaltıcı etki göstermektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise faz ayrımı gerçekleşmemektedir.

CPE ile önderiştirmede, ekstraksiyon süresinin Co(II)'ın geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 5 ile 60 dk aralığında ekstraksiyon zamanı etkisi taraması yapılarak, optimum ekstraksiyon süresi 20 dakika olarak belirlendi (Şekil 6.6).

Literatürde, ekstraksiyon tekniklerinde, sulu ortama tuz ilavesinin ekstraksiyon verimini arttırdığı bilinmektedir. Bu yüzden, sulu ortama eklenen tuzun Co(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Genellikle bu amaç için NaCl kullanılır. Sulu çözeltide NaCl miktarı % 0-5 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi (Şekil 6.7). NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeden elde edilen geri kazanım değerlerinin her ikisinin de kantitatif olduğu görülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmalara, ortama tuz eklenmeden devam edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğal sulara uygulanması amaçlandığından, doğal su örneklerinde bulunabilecek bazı iyonların etkileri incelenmiştir (Tablo 6.2). Tablo 6.2'de verilen maksimum tolere edilebilir matriks iyon miktarları ile doğal sulardaki iyon derişimleri dikkate alındığında, yöntemin doğal su örneklerine ve bazı metallerdeki eser düzeydeki bakır ve kobaltın tayinlerinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Geliştirilen CPE yöntemi, analitik açıdan değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Tablo 6.3'te verilmiştir. Co (II) için gözlenebilirlik sınırı 0,14 µg/L olarak bulunmuştur. Tayin sınırları ise, Co (II) iyonu için 0,38 µg/L olarak hesaplandı. Deneysel zenginleştirme faktörleri ise, Co (II) iyonu için 20,23 olarak bulunmuştur. Co (II) iyonları için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları da çizildi (Şekil 6.8-6.9).

Buraya kadar yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen bulguların ışığında yöntem istatistiksel olarak incelenmiştir. Ortalama geri kazanım değerleri % 96,0 - 98,4 aralığında değişirken, bağıl standart sapma değerleri % 0,8-1,9 aralığında değişmektedir.

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen CPE yöntemi musluk suyu, şişe suyu, atık su, B12 vitamini, siyah çay, nane ve kekik örneklerinde Co(II) tayini için uygulandı. Geliştirilen yöntem ile tüm su örneklerinde Co(II) derişimleri tayin sınırının altında bulundu. Yöntemin doğruluğu için standart ekleme yöntemi kullanıldı. Geri kazanım değerleri \geq %95 olarak bulundu (Tablo 6.4 - 6.6).

Sonuç olarak, geliştirilen CPE yöntemi basit, hızlı, seçici, yüksek duyarlık ve düşük derişimlerde çalışma olanağı gibi özellikleri nedeniyle çevresel örneklerde kobaltın tayinine uygulanabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Baytak, S., “Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2003).

Bigersson, B., Sterner, O., Zimerson, E., “Chemie Und Gesundheit”, *Einführung in Die Toxikologie*, VCH. Verlagsgesellschaft, **3**, 527-558, (1988).

Boeck, M., Kirsch-Volders, M., Lison, D., “Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity”, *Mutation Research*, **533**, 135–152, (2003).

Casero, D., Sicilia, S., Rubio and Perez-Bendito, D., “An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds”, *Anal. Chem.*, **71**, 4519–4524, (1999).

Chen, J., Teo, K.C., “Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction”, *Analytica Chimica Acta*, **434**, 325–330, (2001).

C.R. Weast (Ed.), “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, *CRC Press*, OH, (1976).

Constantine, D.S., "Micelle – mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis", *Trends in Analytical chemistry*, **21**, 343- 355, (2002).

Çıtak, D., Tüzen, M., “A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry”, *Food and Chemical Toxicology*, **48**, 1399–1404, (2010).

Çiftçi, H., “Çeşitli Biyolojik ve Çevre Örneklerindeki Kobalt, Bakır, Nikel ve Demir gibi Eser Elementlerin yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile Tayini”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, (2007).

Divrikli, Ü., “Zenginleştirme Yöntemleri Ders Notları”, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, (2008).

Donati, G.L., Nascentes, C.C., Nogueira, A.R.A., Arruda, M.A.Z., N´obrega, J.A., “Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry”, *Microchem. J.*, **82**, 189–195, (2006).

Duran, C., “Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri”, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (2000).

Durukan, İ., Şahin, Ç.A., Şatıroğlu, N., Bektaş, S., “Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry”, *Microchemical Journal*, **99**, 159–163, (2011).

Efeçnar, M., “Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal İyonlarının Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu”. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2009).

Elçi, L., “Eser Element Ders Notları”, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, (2001).

Erb, U., “Electrodeposited nanocrystals: Synthesis properties and industrial applications”, *Nanostructured Materials*, **6**, 533-538, (1995).

Ercan, Ö., “Eser Element Önemleri ve Analiz Yöntemleri Sunumu”, Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Kayseri, (2007).

Ercan, Ö., “Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu- AAS Kombinasyonu ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, (2008).

Evangelos, K. P., Giokas, D. L., Karayannis, M. I., “Micelle-mediated Separation and cloud-point extraction”, *Trens in Analytical Chemistry*, **24**, 426- 436, (2005).

Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Ahmadi, F., Rajabi, H.R., Soylak, M., “Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 533–540, (2008).

Giokas, D.L., Paleologos, E.K., Tzouwara-Karayanni, S.M., Karayannis, M.I., “Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry-application to real samples and certified reference materials”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **16**, 521–526, (2001).

Giokas, D.L., Antelo, J., Paleologos, E.K., Aree, F. and Karayannis, M.I., “Copper fractionation with dissolved organic matter in natural waters and wastewater—a mixed micelle mediated methodology (cloud point extraction) employing flame atomic absorption spectrometry”, *J. Environ. Monitor.* **4**, 505–510, (2002).

Giokas, D.L., Eksperiandova, L.P., Blank, A.B. and Karayannis, M.I., “Comparison and evaluation of cloud point extraction and low-temperature directed crystallization

as preconcentration tools for the determination of trace elements in environmental samples”, *Anal. Chim. Acta*, **501** (1), 51–55, (2004).

Haswell, S.J., “Atomic Absorption Spectrometry”, *Elsevier Science Publishers B.V.*, Netherlands, 310, (1991).

Henden, E., Yüksel, Ü., “Ayrırma Teknikleri ve Kromatografide Temel Kavramlar”, *Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II*, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir, (2002).

Kiran, K., Kumar, K.S., Prasad, B., Suvardhan, K., Babu, L.R., Janardhanam, K., “Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 582–586, (2007).

Komaromy-Hiller, G., Calkins, N. and Wandruszka, R., “Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride”, *Langmuir*, **12**, 916–920, (1996).

Lajunen, L.H.R., “Spectrochemical analysis by Atomic Absorption spectrometry and Emission”, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, (1992).

Lemos, V.A., Silva da França, R., Moreira, B.O., “Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Separation and Purification Technology*, **54**, 349–354, (2007).

Liang, P., Sang, H., “Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1115– 1119, (2008).

Manzoori, J.L., Bavili-Tabrizi, A., “Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of Cd and Pb in human hair”, *Anal. Chim. Acta*, **470** (2), 215–221, (2002).

Manzoori, J.L., Karim-Nezhad, G., “Development of a cloud point extraction and preconcentration method for Cd and Ni prior to flame atomic absorption spectrometric determination”, *Analytica Chimica Acta*, **521**, 173–177, (2004).

Minczewski, J., Chwastowska, J., and Dybezynski, R., “Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis”, *John Willey and Sons*, New York, (1982).

Pohl P., “Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines”, *Food Chemistry*, **114**, 996, (2009).

Sang, H., Liang, P., Du, D., “Determination of trace aluminum in biological and water samples by cloud point extraction preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection”, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1127–1132, (2008).

Saracoglu, S., Soylak M. and Elçi, L., “On-line solid phase extraction system for chromium determination in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry”, *Anal. Lett*, **35**, 1519–1530, (2002).

Shemirani, F., Baghdadi, M., Ramezani, M., Jamali, M.R., “Determination of ultra trace amounts of bismuth in biological and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) after cloud point extraction”, *Anal. Chim. Acta*, **534**, 163–169, (2005).

Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman T.A., “Principles Of Instrumental Analysis”, Fifth Edition, p: 206-227, (1998).

Sun, Z., Liang, P., Ding, Q., Cao, J., “Cloud Point Extraction Preconcentration Of Manganese(II) from Natural Water Samples Using 1-Phenyl-3-methyl-4 benzoyl-5-pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Analytical Sciences* , **22**, 911, (2006).

Suna, M., Wub, Q., “Determination of ultra-trace aluminum in human albumin by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 901-905, (2010).

Şahin, Ç.A., Tokgoz, İ., Bektaş, S., “Preconcentration and determination of iron and copper in spice samples by cloud point extraction and flow injection flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, **181**, 359–365, (2010).

Şahin, Ç.A., Efeçinar, M., Şatıroğlu, N., “Combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of nickel and manganese ions in water and food samples”, *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 672–677, (2010).

Thomas, L., “Clinical Laboratory Diagnostics: Use and Assessment of Clinical Laboratory Results”, *TH Boks*, Frankfurt, (1998).

Tunceli A., “Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1998).

Url-1<<http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>>

Url-2<Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth edition on cd-rom>, 2007.

Uluözlü, Ö.D., “Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Türlemlendirmesi ve Biyosorpsiyonu”, Doktora Tezi, Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, (2010).

Ulusoy, H.İ., Gürkan, R., Aksoy, Ü., Akçay, M., “Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS”, *Microchemical Journal*, **99**, 76–81, (2011).

Ünal, Ü., “Karnıbaharda Bulunan Eser Elementlerin Diferansiyelpuls İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2002).

Vandecasteele, C., and Block, C.B., “Modern Methods for Trace Element Determination”, p.1-7, *John Wiley and Sons*, Chichester, (1997).

Vercruyssen, A., “Hazardous Metals in Human Toxicology”, *Elsevier*, Amsterdam-Oxford- New York - Tokyo, 337, (1984).

Welz, B., “Atomic absorption spectrometry”, Federal Republic of Germany, Weinheim, 115, (1985).

Wen, X., Deng, Q., Ji, S., Yang, S., Peng, L., “Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination”, *Microchemical Journal*, **436**, (2011).

Wieteska, E., Zióek, A. and Drzewińska, A., “Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, **330**, 251-257, (1996).

Wilhard, H. H. et al., “Instrumental Methods of Analysis”, p.224, 247, 250-253, Wadsworth, California, (1998).

Willie, L.H., Pramauro, E., “A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) :Theory and Applications”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **24 (2)**, 133 -177, (1993).

Yatsimirsky, A.K., Yatsimirskaya, N.T. and Kashina, S.B., “Micellar catalysis and product stabilization in hydrazone formation reaction and micellar modified determination of hydrazine and phenylhydrazine”, *Anal. Chem.*, **66**, 2232 2239, (1994).

Yavuz, O., Aksoy, A., “Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu”, *F.Ü.Sağlık Bil. Dergisi*, **20(3)**, 259–269, (2006).

Zolotov, Y.A., “Preconcentration in inorganic trace analysis”, *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 129-148, Pergamon Press, (1978).

Zorida, S.F., Carolina, P.S., Cristina, M.S., Jose, J.S.R., “The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples”, *Trends in Analytical Chemistry*, **23**, 479 – 489, (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nihal GÖKKAYA

Doğum Yeri ve Tarihi: DENİZLİ-1987

Adres: DENİZLİ

Lisans Üniversite: ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

**VESİKALIK
FOTO**