



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

**KAPLICA SULARINDA BULUNAN MANGAN'IN HIZLI SİNERJİK
BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU SONRASI
SPEKTROMETRİK TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HASAN PINAR

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nuket KARTAL TEMEL

**SİVAS
EKİM 2017**

Hasan Pınar'ın hazırladığı ve “**Kaplıca Sularında Bulunan Mangan'ın Hızlı Sinerjik Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Sonrası Spektrometrik Tayini**” adlı bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Yrd. Doç. Dr. Nuket KARTAL TEMEL**

Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşulu ile alıntı ve gönderme yapılabilir.

Hasan PINAR, 2017

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Klavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

09.10.2017

Hasan PINAR

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitimin süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım başta danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nuket KARTAL TEMEL'e, ders döneminde değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Mehmet AKÇAY'a, Prof. Dr. Ramazan GÖRKAN'a, Prof. Dr. Cemal KAYA'ya, Yrd. Doç. Dr. Cemalettin UYAR'a, Yrd. Doç. Dr. Őükran ERTEKİN PINAR'a ve Cem TEKİN'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

ÖZET

KAPLICA SULARINDA BULUNAN MANGAN'IN HIZLI SİNERJİK BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU SONRASI SPEKTROMETRİK TAYİNİ

Hasan PINAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd Doç. Dr. Nuket KARTAL TEMEL

2017, 54 sayfa

Bu çalışmada, geleneksel bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yerine CPE'nin gelişmiş modeli olan hızlı sinerjik bulutlanma noktası ekstraksiyonu (RS-CPE) yöntemi kullanılmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda bulutlanma noktasına erişmek ve buna bağlı olarak ekstraksiyon hızını arttırmak için oktanol sinerjik reaktif olarak kullanılmıştır. Oktanol kullanılarak, misel oluşturucu iyonik olmayan yüzey aktif madde olan Triton X-114'ün su banyosunda ısıtılmasına gerek duyulmadan ve tuz eklenmeden hızlı bir şekilde oda sıcaklığında çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle dayanarak Sivas sıcak kaplıca suyunda (HSW) ve soğuk kaplıca suyunda (CSW) mangan (Mn) elementinin ekstraksiyon sonrası spektrometrik tayini yapılmıştır.

RS-CPE yönteminde kompleksleştirici olarak ditizon kullanılmıştır. pH, yüzey aktif madde miktarı, kompleksleştirici miktarı, sinerjik bulutlanma noktası düzenleyici miktarı ve organik fazın viskozitesini düşürmek için kullanılan çözücü türlerinin ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen optimum koşullar ile RS-CPE yöntemi sonrası Sivas sıcak ve soğuk kaplıca sularındaki Mn'nin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini gerçekleştirilmiştir.

Sivas sıcak kaplıca suyu için optimum koşullar; pH: 7.00, yüzey aktif madde: 0.15 % (v/v), kompleksleştirici: 7.07×10^{-5} mol L⁻¹, sinerjik bulutlanma noktası düzenleyici: 0.8 mL, çözücü türü:(1.0 mol L⁻¹ nitrik asitli) metanol çözeltisi olarak saptanmıştır. Optimum koşullarda, 0.56 µg L⁻¹ lık seçme sınırı ile 2-120 µg L⁻¹ aralığında matriks uyumlu kalibrasyon saptanmıştır. Zenginleştirme sonrası 109.1'lik bir duyarlık iyileştirmesi ile 40 mL örnek için 40'lük zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. 50

$\mu\text{g L}^{-1}$ 'lik manganın matrikse eklenmesi sonrası beş tekrarlı ölçümün kesinliği ve geri kazanımı sırasıyla % 3.15 ve %97.2 olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda yapılan örneğin analizinden çözünür serbest Mn derişimi $85.2 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Sivas soğuk kaplıca suyu için optimum koşullar; pH: 6.90, yüzey aktif madde: 0.18 % (v/v), kompleksleştirici: $8.08 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$, sinerjik bulutlanma noktası düzenleyici: 0.6 mL, çözücü türü: (1.0 mol L⁻¹ nitrik asitli) metanol çözeltisi olarak saptanmıştır. Benzer biçimde, optimum koşullarda, $0.87 \mu\text{g L}^{-1}$ 'lik seçme sınırı ile 3-120 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında matriks uyumlu kalibrasyon saptanmıştır. Zenginleştirme sonrası 105.5'lik bir duyarlık iyileştirmesi ile 40 mL örneğin zenginleştirilmesinden 40'luk zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$ 'lik manganın matrikse eklenmesi sonrası beş tekrarlı ölçümün kesinliği ve geri kazanımı sırasıyla %3.8 ve %96.5 olarak saptanmıştır. Optimum şartlarda yapılan örneğin analizinde çözünür serbest Mn $32.7 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çalışmamızda uygulanan RS-CPE yöntemi hızlılığı, basitliği, ucuzluğu ve düşük girişim olasılığı bakımından avantajlıdır.

Anahtar Kelimeler: RS-CPE, Ekstraksiyon, Mangan, Kaplıca, Ağır metal, Spektrometrik.

ABSTRACT

SPECTROMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE IN SPRING WATERS AFTER RAPIDLY SYNERGISTIC CLOUD POINT EXTRACTION

Hasan PINAR

Master of Science Thesis

Department of Chemistry

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Nuket KARTAL TEMEL

2017, 54 pages

In this study, the rapidly synergistic cloud point extraction (RS-CPE) method, which is an improved version of CPE, has been used instead of conventional cloud point extraction (CPE). Octanol has been used as synergistic reagent to reach the cloud point at lower temperatures, and thus increase the reaction rate. By using octanol, the study was carried out rapidly at room temperature or even at lower temperature without the need to heat the micelle-forming nonionic surfactant Triton X-114 in a water bath and without adding salt. Based on this method, spectrometric determination of the manganese (Mn) was carried out in Sivas hot spring water (HSW) and in cold spring water (CSW) after extraction.

Dithizone was used as a complexing agent in the RS-CPE method. The effect of pH, amount of surfactant, amount of complexing agent, amount of synergistic cloud point regulator and solvent species used to reduce the viscosity of the organic phase on extraction was investigated. After the RS-CPE method, the flame atomic absorption spectrometry (FAAS) of Mn in Sivas hot and cold spring waters was realized with the obtained optimum conditions.

Optimum conditions for Sivas hot spring water was found to be 7.00 for pH, 0.15 % (v/v) for surfactant, 7.07×10^{-5} mol L⁻¹ for complexing agent, 0.8 mL for synergistic cloud point regulator, methanol solution for solvent type (1.0 mol L⁻¹ with nitric acid). At optimal conditions, matrix-compatible calibration was determined at a range of 2-120 µg L⁻¹ with a selection limit of 0.56 µg L⁻¹. A sensitization improvement of 109.1 after enrichment resulted in an enrichment factor of 40 for the 40.0 mL sample. After the addition of 50.0 µg L⁻¹ manganese to the matrix, the precision and recovery of the five

replicate measurements were 3.15% and 97.2%, respectively. The soluble Mn concentration was $85.2 \mu\text{g L}^{-1}$ from the sample analysis performed under optimum conditions.

Optimum conditions for Sivas cold spring water was found to be 6.90 for pH, 0.18 % (v/v) for surfactant, $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for complexing agent, 0.6 mL for synergistic cloud point regulator, methanol solution for solvent type (1.0 mol L^{-1} nitric acid). Similarly, under optimum conditions, matrix-matched calibration was found at a range of $3\text{-}120 \mu\text{g L}^{-1}$ with a selectivity limit of $0.87 \mu\text{g L}^{-1}$. After enrichment, a sensitivity improvement of 105.5 resulted in enrichment of 40 mL of sample, resulting in an enrichment factor of 40. After the addition of $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$ manganese to the matrix, the precision and recovery of the five repetitive measurements were 3.8% and 96.5%, respectively. By analyzing the sample under optimal conditions, soluble free Mn was found to be $32.7 \mu\text{g L}^{-1}$.

The RS-CPE method applied in our study is advantageous in terms of speed, simplicity, low cost and low interference probability.

Key Words: RS-CPE, Extraction, Manganese, Spring Water, Heavy Metal, Spectrometric.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xv
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1.GİRİŞ	1
1.1 Mangan.....	1
1.1.1 Manganın Yeryüzünde Bulunuşu.....	1
1.1.2 İnsanlar İçin Mangan Kaynakları.....	1
1.1.3 Manganın İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi.....	1
1.1.4 Manganın Günlük Alınması Gereken Miktarı.....	2
1.1.5 Manganın İnsanda Fazla ya da Eksik Olması.....	2
1.1.6 Manganın Çevresel Etkileri.....	3
1.1.7 Manganın Endüstrideki Kullanım Alanları.....	5
1.1.8 Manganın Kimyası.....	6
1.2 Sivas Sıcak ve Soğuk Kaplıca Suyu.....	9
1.3 RS-CPE Yöntemi.....	10
1.4 Analitik Ayırma.....	11
1.4.1 Ekstraksiyonla Ayırma.....	12
1.4.2 İnorganik Türlerin Ekstraksiyonu.....	13
1.4.3 Metal İyonlarının Kompleksleştirmeyeyle Ayrılması.....	13
1.4.4 Metal Klorid ve Nitratların Ekstraksiyonu.....	14
1.4.5 Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu.....	14
1.4.6 Katı Faz Ekstraksiyonu.....	15
1.4.7 Liçing.....	16
1.4.8 Kromatografik Ayırma.....	17
1.4.9 Miselleşme ve Misel Ortamında Ayırma.....	17
1.4.10 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu.....	18
1.5. Sinerji.....	19

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	19
1.7 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Kısımları.....	19
1.7.1 Hollow Katot Lambaları (HCL).....	19
1.7.2 Atomlaştırma.....	20
1.7.3 Monokromatör.....	24
1.7.4 Detektör.....	24
1.8 Girişimler.....	25
1.8.1 Spektral Girişim.....	25
1.8.2 Kimyasal Girişim.....	25
1.8.3 Zemin Girişimi.....	26
1.9. Analitik Performansı İle İlgili Terimler.....	26
1.9.1 Duyarlık.....	26
1.9.2 Doğruluk.....	27
1.9.3 Kesinlik.....	27
1.9.4 Gözlenebilme Sınırı (LOD).....	27
1.9.5 Tayin Sınırı (LOQ).....	27
1.9.6 Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Çalışma Aralığı.....	27
1.9.7 S/N Oranı.....	28
1.10. Sıcak Kaplıca ve Soğuk Kaplıca Suyunda $KMnO_4$ Çözünürlüğü.....	28
2. MATERYAL VE METOT.....	29
2.1 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler.....	29
2.2 Reaktifler veya Kimyasallar.....	29
2.3 Sıcak ve Soğuk Kaplıca Suyu.....	30
2.4 Numune Toplama.....	31
2.5 Hızlı Sinerjik Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (RS-CPE) İşlemi.....	31
2.6 Kaplıca Suyunda $KMnO_4$ Çözünürlüğünün Tespiti.....	32
3.BULGULAR.....	33
3.1 Sıcak Kaplıca Suyu İçin Optimum Koşullar.....	33
3.1.1 pH'nın Sinyal Üzerine Etkisi.....	33
3.1.2 Oktanol Hacminin Sinyal Üzerine Etkisi.....	35
3.1.3 Ditizon Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi.....	35
3.1.4 Triton X-114 Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi.....	36
3.1.5 Çözücü Türünün Sinyal Üzerine Etkisi.....	37

3.2 Soğuk Kaplıca Suyu İçin Optimum Koşullar.....	38
3.2.1 pH'ın Sinyal Üzerine Etkisi.....	38
3.2.2 Oktanol Hacminin Sinyal Üzerine Etkisi.....	38
3.2.3 Dıtizon Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi.....	39
3.2.4 Triton X-114 Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi.....	40
3.2.5 Çözücü Türünün Sinyal Üzerine Etkisi.....	41
3.3 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri.....	42
3.4 Potasyum Permanganatın Sıcak Kaplıca Suyundaki Çözünürlüğü.....	42
3.5 Potasyum Permanganatın Soğuk Kaplıca Suyundaki Çözünürlüğü.....	43
4.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	45
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Şekil 1	Doğadaki Mn döngüsü.....	4
Şekil 2	TX-114 açık moleküller yapısı.....	29
Şekil 3	Ditizon açık moleküller ve tautomer yapısı.....	30
Şekil 4	RS-CPE yöntemi.....	32
Şekil 5	HSW'da RS-CPE ile Mn tayininde pH'nın sinyal üzerine etkisi...	34
Şekil 6	HSW'da RS-CPE ile Mn tayininde oktanol hacminin sinyal üzerine etkisi.....	35
Şekil 7	HSW'da RS-CPE ile Mn tayininde ditizon derişiminin sinyal üzerine etkisi.....	36
Şekil 8	HSW'da RS-CPE ile Mn tayininde TX-114 derişiminin (%v/v) sinyal üzerine etkisi.....	37
Şekil 9	HSW'da RS-CPE ile Mn tayininde çözücü türünün sinyal üzerine etkisi.....	37
Şekil 10	CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde pH'nın sinyal üzerine etkisi...	37
Şekil 11	CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde oktanol hacminin sinyal üzerine etkisi.....	39
Şekil 12	CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde ditizon derişiminin sinyal üzerine etkisi	39
Şekil 13	CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde TX-114 derişiminin (%v/v) sinyal üzerine etkisi.....	40
Şekil 14	CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde çözücü türünün sinyal üzerine etkisi.....	41
Şekil 15	Potasyum permanganatın sıcak kaplıca suyundaki çözünürlüğü...	43
Şekil 16	Potasyum permanganatın soğuk kaplıca suyundaki çözünürlüğü.....	44

TABLolar DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 1	Alev türleri.....	22
Tablo 2	Elementlerin rezonans çizgilerinin çakışması.....	25
Tablo 3	Optimizasyon sonrası sıcak ve soğuk kaplıca suyundan hazırlanan matriks uyumlu kalibrasyon verileri.....	42
Tablo 4	RS-CPE ile geleneksel CPE yönteminin karşılaştırılması.....	46

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
CMC	: Kritik Misel Derişimi
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
CSW	: Sivas Soğuk Kaplıca Suyu
CTP	: Bulutlanma Noktası Sıcaklığı
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
DİTİZON	: Diphenylthiocarbazone
ETA	: Elektro Termal Analiz
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FMT	: Foto Çoğaltıcı Tüp
GC	: Gaz Kromatografisi
HCL	: Hollow Katot Lambası
HCl	: Hidro Klorik Asit
HG	: Hidrür Oluşturma
HNO₃	: Nitrik Asit
HQ	: 8-Hidroksi kinon
HSW	: Sivas Sıcak Kaplıca Suyu
KMnO₄	: Potasyum Permanganat
LC	: Sıvı Kromatografisi
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
M	: Molar (mol L ⁻¹)
MME	: Misel Ortamlı Ekstraksiyon
MMT	: Metil siklopentadienil Mangan Trikarbonil
Mn	: Mangan
Mn₂O₃H₂O	: Manganit
Mn₃O₃	: Hausmanit
MnCO₃	: Mangan Spat (Mangan Karbonat)
MnO₂	: Piroluzit (Mangan Dioksit)
MnSiO₃	: Radonit
Mn-SOD	: Mangan Süperoksit Dismutaz
NaOH	: Sodyum Hidroksit
pH	: Power of Hydrogen
RS-CPE	: Hızlı Sinerjik Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
SFC	: Süper Kırıtık Akışkan Kromatografisi
SiO₂	: Silisyum Dioksit
TX-114	: 1,1,3,3-tetra metilbütil)fenil-polyetilen glikolfenil eter
UV	: Ultra Viyole
UV-VIS	: Ultra Viyole Görünür Bölge
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
rpm	: Devir/dakika

1. GİRİŞ

1.1 Mangan

1.1.1 Manganın Yeryüzünde Bulunuşu

Mangan (Mn), yeryüzünde her yerde bulunabilen çok yaygın bir elementtir. Yer kabuğunun ortalama Mn içeriği, 800 mg kg⁻¹'dir. Bu değer çeşitli kayalarda 10-1600 mg kg⁻¹'dir. Toprakların Mn içeriği ise genel olarak 20-800 mg kg⁻¹ aralığında değişmektedir (Çaylak, 2008; Zatta ve ark., 2003). Doğada bulunan Mn'nin büyük bir bölümü metamorfik ve tortul kayalardan, küçük bir bölümü ise volkanik kayalardan kaynaklanmaktadır. Mn diğer birçok element ve bileşikle farklı formlar oluşturabilmektedir. Yeryüzünde bulunan başlıca Mn cevherleri; piroluzit (MnO₂), hausmannit (Mn₃O₄), manganit (Mn₂O₃H₂O), mangan spat (MnCO₃) ve rodonit (MnSiO₃)'tir. Sulu ortamlarda Mn'nin yüksek derişimi, Mn yükseltgeyen bakterilerin aktivitesine ve askıdaki taneciklerin üzerinde tutunma hızına bağlı olarak değişmektedir (Akbulut, 2012).

1.1.2 İnsanlar İçin Mangan Kaynakları

En yüksek miktarda Mn içeren gıdalar: tahıllar, pirinç, soya fasulyesi, yumurta, ceviz, fındık, zeytinyağı, yeşil fasulye ve ıstiridye gibi gıdalardır. Et, balık gibi besinlerde düşük miktarda bulunmaktadır. İnsanlar ve diğer memeliler Mn'yi daha çok bitkisel besinlerle almaktadır. İnsanlar tarafından Mn ıspanak, çay ve baharatlar gibi gıdalardan da alınmaktadır. Özellikle çay, mangan bakımından zengindir. Mn insan vücudundaki emiliminden sonra kan yolu ile karaciğer, böbrek, pankreas ve endokrin bezlerine taşınmaktadır (Çaylak, 2008).

1.1.3 Manganın İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Mn, bütün canlılar için gerekli bir elementtir. Mn, enzimlerin yapısında bulunur ve enzimleri aktive eder. Mn hücrede enerjinin üretildiği mitokondria bölgesinde yüksek miktarda bulunur. Mn çeşitli enzimlerin görevlerini yapabilmeleri için vücutta gereklidir. Mn önemli enzimlerin (superoksit dismutaz, fosfataz, pirüvat karboksilaz glutamin sintataz ve arjinaz gibi) bileşenidir ve 30-35 kadar enzimin aktivasyonundan sorumludur (Çaylak, 2008). Mn'nin aktivite ettiği enzim grupları arasında hidrolazlar, kinazlar, dekarboksilazlar ve transferazlar bulunur. Mn, bağ ve kemik dokusu yapımını sağlar (Akbulut, 2012). Bu nedenle iskelet bozuklukları Mn eksikliğinin bir sonucu

olabilmektedir (Akbulut, 2012; Plumlee ve Ziegler, 2003). Ayrıca büyüme ve üreme fonksiyonlarını, üre oluşumunu, karbonhidrat, lipid metabolizmasını, protein sentezi, mukopolisakkarit üretimi ve fosforilasyonda rol oynadığı için yaşamsal bir öneme sahiptir. Mn^{2+} gen ekspresyon süreçlerini ve Deoksiribo Nükleik Asit (DNA) yapısını stabilize etme özelliği içermektedir (Akbulut, 2012; Jensen ve ark., 2003). Mn aynı zamanda tiroit çalışmasının sağlanmasında, kemik gelişiminde, beyin ve sinir sisteminin normal çalışmasının sağlanmasında da önemli bir yer tutmaktadır.

1.1.4 Manganın Günlük Alınması Gereken Miktarı

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından günlük gerekli olan ortalama Mn miktarının 3-5 mg olduğu belirtilmektedir. Bu miktar bitkisel besinlerle alınmaktadır. 70 kg bir insanda yaklaşık 20 mg Mn vardır. Anne sütü Mn yönünden yeterli olmadığı için yeni doğan bebekler eksik olan Mn ihtiyacını karaciğerlerinde depolanmış olan Mn ile karşılar.

1.1.5 Manganın İnsanda Fazla ya da Eksik Olması

İnsan vücudunda Mn eksikliği veya fazlalığı olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Mn'nin tavsiye edilen günlük alım miktarından fazla alınması, insan vücudunda çok yüksek miktarda bulunması toksine neden olabilmektedir. 0.4 mg L^{-1} derişimi üzerinde Mn alımı sonucunda olumsuz fizyolojik etkiler, özellikle de nörolojik etkiler gözlemlenebilir (Oğuz, 2015). Bu elementin bir başka işlevi de beyin, solunum sistemi ve sinir sisteminin normal çalışmasının sağlanmasında kendini gösterir.

Mn'nin etkileri, başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. İnsan vücudunda çok fazla Mn olması akciğer embolisine, bronşite, parkinsona, uykusuzluğa, baş ağrısına, zihinsel karışıklığa, kasların zayıflığına, spastik hareketlere, felce, öksürüğe, boğaz kuruluğuna, nefes darlığına, hafif sırt ağrılarına, kusmaya ve bitkinliğe neden olmaktadır. Mn'ye bağlı ortaya çıkan bazı belirtiler tedaviyle azaltılabilir, ancak beyne yaptığı zarar sürekli olabilmektedir (Akbulut, 2012; Özgün, 2007). Ayrıca yüksek düzeydeki Mn da vücut için tehlike oluşturur. Mn elementiyle fazlaca teması olan kişilerde, örneğin madencilerde, ilaç endüstrisi çalışanlarında, seramik, cam işçilerinde ve gıdasına Mn eklenenlerde baş ağrıları, psikoza benzer davranışlar, yorgunluk, kaslarda zayıflama, uyuşukluk, halüsinasyon, unutkanlık ve sinir sistemi ile ilgili belirtiler görülebilmektedir.

Mn, dişide normal fertilitte için gerekli olup erkekte Mn eksikliği spermatogenezi bozarak kısırlığa yol açabilmektedir. Mn'den mahrum bir organizmada mitokondri yapısında anormallikler kendini gösterir.

Mn, kadında normal doğurganlık için gerekli olup, insan kanser hücrelerinde Mn süperoksit dismutaz (Mn-SOD) aktivitesinin düşük olması ya da yokluğu tümör baskılayıcı eylem gösterimine neden olabilmektedir. Mn'nin kanserojen olduğuna dair bir delil yoktur. Tersine birkaç alışma Mn'nin anti kanserojen olduğunu göstermiştir (Akbulut, 2012; Gerber ve ark., 2002). Mn insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, Mn yokluğu ya da yetersizliği de bazı sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu sorunlar, şişmanlık, glikoz intolerans, kan pıhtılaşması, deri problemleri, düşük kolesterol seviyeleri, iskelet bozuklukları, doğumsal anomaliler, sa renginde değişiklikler ve nörolojik semptomlardır.

Mn'nin çok kısa bir biyolojik omru vardır. Mn ve bileşikleri çok az zehirli maddeler arasında yer alır. Ancak yüksek düzeyde Mn zehir etkisi yapar. Orneğin $KMnO_4$ 'ın yüksek miktarı intihar ve düşeğe yol aşama amacıyla kullanılmıştır (Gerber ve ark., 2002). Mn buharları ve MnO_2 uzun süre solunması solunum yolu ve akciğer enfeksiyonlarına yol açar.

1.1.6 Manganın evresel Etkileri

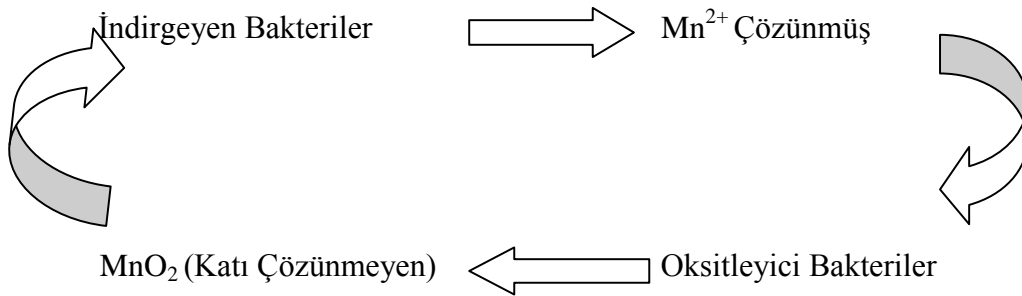
Mn yeraltı sularında hemen hemen her zaman, yüzeysel sularda ise yılın bazı aylarında yüksek derişimde bulunduğu için ieme ve kullanma sularında bazı sorunlar ortaya çıkabilmektedir (Akbulut, 2012; Özgün, 2007). Mn, sularda yeraltı suyu minerali olarak bulunabileceği gibi yeraltı kirlilik kaynağı olarak da bulunabilir. Doğal sızıntı kaynaklarına bağlı olarak yeraltı sularındaki Mn miktarı kaya ve minerallerin tipine göre değişir. Organik madde içeriği yüksek olan kirlilik kaynakları (düzenli depolama sahalarının sızıntı suları, kompost, benzin gibi bazı kimyasallar) topraktan yeraltı suyuna geçen Mn miktarını arttırır (Akbulut, 2012; Doula, 2006).

pH 7 ve üzerinde olan doğal kaynak sularında oznmüş Mn formlarının (Mn^{2+}) askıdaki tanecikler üzerindeki tutunma hızının oksidasyon hızından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Askıdaki katı maddeler çoğunlukla kil ve sulu metal oksitler gibi inorganik koloidler, organik kolloidal maddeler ve canlı mikroorganizmaları bulundurur. Düşük pH ve anaerobik koşullarda ozunen Mn bileşikleri içeren topraklarda yağmur sularının geçmesiyle sızıntı yağmur suları Mn'nin oznmüş

formlarını içerir. Bu nedenle yeraltına sızan yağmur suları ile beslenen yeraltı suyu kaynakları yüksek miktarda Mn içermektedir (Akbulut, 2012; Özgün, 2007).

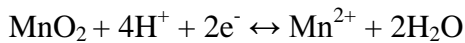
Mn oksitler içinde Co, Ni, Zn, Cd ve Pb gibi ağır metaller dağılmış durumda bulunurlar. Toprakta Mn, demirden daha kuvvetli taşınır ve yıkanır. Özellikle asidik topraklarda, Mn fakirleşmesi çok kuvvetli olmaktadır. Mn, toprak içerisinde iyon ve organik kompleksler şeklinde bulunur. Mn, bütün ağır metaller içinde en düşük kararlılıkta kompleksler yapar. Bu nedenle diğer katyonlar ile kolaylıkla yer değiştirebilir. Asidik topraklarda Mn'nin büyük kısmı Mn^{2+} iyonu formundadır (Çaylak, 2008).

Doğada Mn döngüsü her biri farklı Mn türünü tüketen iki tip bakteri içerir (Şekil1). İndirgeyen anaerobik bakteriler solunum sırasında oksijen yerine katı formda mangan dioksit (MnO_2) tüketirler ve çözülmüş Mn (Mn^{2+}) açığa çıkar. Oksitleyici bakteriler enerji sağlamak için çözülmüş Mn tüketirken, mangan dioksit ortaya çıkar (Akbulut, 2012; Özgün, 2007).



Şekil 1 Doğadaki Mn döngüsü (Özgün, 2007).

Mikrobiyolojik indirgenmede Mn^{3+} iyonları kararlı olmayan ara ürünler olarak oluşur. Bunun büyük bir kısmı Mn^{2+} iyonlarına ve Mn(IV) oksitlere dönüşür. Mn oksitler organik Mn kompleksleri yanında bitkilerin beslenmesi için önemli Mn rezervini oluşturur. Bunlar toprak çözeltisindeki Mn^{2+} iyonları ile pH'ya bağlı bir denge oluştururlar.



Yukarıdaki tepkimeden de anlaşıldığı gibi $[H^+]$ derişimi yükseldiği zaman, denge sağa doğru kayar ve böylece daha fazla Mn^{2+} iyonu oluşur. pH değerindeki 1 birim düşüş, çözeltideki Mn^{2+} derişiminin yaklaşık 100 kat artmasına neden olmaktadır. Bunların dışında bitki köklerinin ortama verdiği (örneğin; malein asit) asitlerde aynı şekilde Mn^{2+} oluşumuna etki eder. Tarım topraklarında aerobik koşullarda Mn içeriği $0.01-4 \text{ mgkg}^{-1}$,

asidik orman topraklarında ise 0.3-13 mg kg⁻¹ aralığında bulunmaktadır. Kumlu toprakta pH değeri azaldıkça aktif Mn'deki (değişebilir ve kolay indirgenen Mn'nin toplamı) Mn içeriği artmaktadır.

Genelde Mn²⁺ organik bileşiklerle göreceli olarak zayıf bağlar oluşturması nedeniyle yükseltgenir. Toprakta yükseltgenme tepkimeleri temelde mikrobiyal aktivite ile toprağın pH'sına nem ve organik madde miktarına bağlıdır. Organik topraklar, kireçli alkali topraklar, drenaj yapılan topraklar, kum bünyeli asit topraklarda Mn noksanlıklarının gözlenmesi olasıdır. Sıcaklığın belirli bir düzeye kadar yükselmesi ile Mn alımı artar, çünkü mikrobiyolojik aktivite artmaktadır (Çaylak, 2008; Gerber ve ark., 2002).

Düşük derişimlerde Mn ve Fe, siyah balçık üreten Fe bakterilerinin mikrobiyal büyüme ve birikimlerine yol açabilir. Mn varlığı lifli yapıdaki mikroskopik organizmaların (*Crenothrix*, *Sphaerotilus*, *Leptothrix*, *Gallionella*) gelişimini hızlandırır (Akbulut, 2012).

1.1.7 Manganın Endüstrideki Kullanım Alanları

Mn metalinin üretilmesinde yüksek oranda Mn bileşikleri içeren kayalar kullanılmaktadır. Mn'nin kullanım alanları şunlardır:

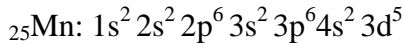
- Mn çoğunlukla çelik yapımında sertliği, dayanıklılığı artırma fonksiyonunu yerine getiren ferromangan bileşiğinin yapımında,
- MnO₂ kibrit, kuru pil, havai fişek, porselen yapımında,
- MnCl₂diğer Mn bileşiklerinin üretiminde başlangıç bileşiği olarak, organik bileşiklerin klorlanması işleminde katalizör olarak, özel iz elementleri içerdiği için hayvan besini olarak,
- MnSO₄ cila, gübre, seramik, cam yapımında,
- KMnO₄metal temizleme, sepilme ve ağartma işlemlerinde yükseltgeyici ve dezenfektan olarak, çiçek ve meyvelerin tazeliğinin korunmasında kullanılmaktadır.

Özellikle, tekstil ve kâğıt üreten sanayi sularında leke bıraktığı için Mn kullanımı tercih edilmez. Ayrıca bazı ülkeler anti vuruntu katkı maddesi olarak organomangan bileşiği olan metil siklopentadienil mangan trikarbonil (MMT)'i kullanmaktadırlar. Benzinli araç üreticileri bu maddenin benzindeki kurşun miktarını azalttığını belirtmektedirler. Mn içeren mineraller indirgenme şartları altında suyla tepkimeye girdiğinde veya aktif olduğunda derişimi 1.0 mg L⁻¹'den daha fazla olabilmektedir (Özgün, 2007).

1.1.8 Manganın Kimyası

En yüksek yükseltgenme sayısı 3d ve 4s orbitallerindeki toplam elektron sayısından ileri gelir. Fakat bu durum sadece okso bileşiklerde oluşur. Örneğin; MnO_4^- , Mn_2O_7 ve MnO_3F gibi. Bu bileşiklerle geliştirilen halojenli bileşiklerle de benzer özellikler gösterir. Mn oldukça elektropozitif olduğundan rahatlıkla seyreltik ve oksitleyici olmayan asitlerde çözülür.

Mn'nin elektronik dağılımı aşağıdaki gibidir:

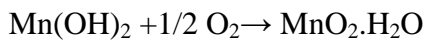
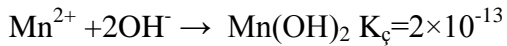


Mangan bileşiklerinde +2,+3,+4,+5,+6 ve +7 değerliklerde bulunabilir. Bunlardan +2 ve +3 değerlikli olanlar suda bazik, +4 değerlikli olanlar amfoterik, diğer değerlikli olanlarsa asidik özellik gösterir (T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2008).

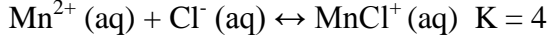
Mn bileşikleri Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} izleyen bileşiklerde $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(ox)_3]^{3-}$, $[MnCl_6]^{2-}$ oktahedral yapıdadır. Mn^{6+} , Mn^{7+} $[MnO_4]^{2-}$, MnO_4^- bileşiklerinde tetrahedral yapıdadır.

Mn^{2+} , d^5 Kimyası

Mn^{2+} , d^5 yapısındaki Mn tuzları oldukça suda iyi çözünür. Mn^{2+} çözeltilisine OH^- eklenirse jelatinimsi beyaz hidroksit oluşur. Havada hızlı bir şekilde kararır, bunun sebebi ise yükseltgenmesidir.



SH^- eklenmesiyle sulu MnS oluşur. Bu bileşik hava ile oksitlenerek kahverengine dönüşür. Bu madde havasız ortamda kaynatılırsa somon pembeden yeşil MnS kristaline dönüşür. Mn sülfat ($MnSO_4$) oldukça kararlıdır ve Mn analizi için kullanılabilir. $MnSO_4$, Mn'nin sülfürik asit ile etkileştirilmesinden elde edilebilir. Mn'nin fosfat ve karbonat formları çok az çözünürdür. Mn^{2+} nın kompleks oluşumu oldukça düşüktür. Çünkü Mn^{2+} iyonunun ligant alan kararlılık enerjisi yoktur. Fakat kompleks ligantlar en, ox veya $EDTA^{4-}$ kompleksleri oluşturur ve bunlarda sulu ortamda izole olurlar. Sulu çözeltilerde halojen kompleksler için oluşma sabiti oldukça düşüktür.



Fakat etanol veya asetik asit gibi farklı türlerin komplekslerinin anyon tuzları izole edilebilir. Örneğin: MnX_3^{-} Oktahedral, Perovskit yapıdadır.

$[\text{MnX}_4]^{2-}$ tetrahedral (yeşil-sarı) veya polimerik oktahedral halojen köprülüdür (pembe)

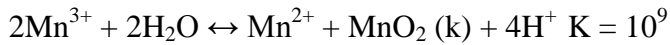
$[\text{MnCl}_6]^{4-}$ oktahedral, sadece Na ve K tuzları biliniyor.

Bazı camlarda tetrahedral boşlukları dolduran ZnO'daki Zn^{2+} ile Mn^{2+} iyonu yer değiştirerek renkli cam elde edilir. Tetrahedral Mn^{2+} yeşil-sarı renkte olup pembe olan oktahedral koordine iyondan daha yoğun şekilde sarı-yeşil floresans gösterir. Ticari fosforların çoğu Mn aktive edilmiş çinko bileşikleridir. Burada Mn^{2+} iyonu bazı Zn^{2+} iyonun yerine geçerek tetrahedral yapıda yer alır. Örneğin; Zn_2SiO_4 gibi. Mn^{2+} çok güçlü ligant alan spin eşleşmesine neden olur. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^{2+}$ iyonlarında eşleşmemiş bir elektron vardır (Cotton ve ark., 1987).

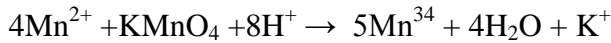
Mn^{3+} , d^4 Kimyası

Oksitler: Mangan oksit veya hidroksit 1000°C 'ye ısıtıldığında, siyah kristal Mn_3O_4 (hausmannit) oluşur. Bu sipinaldır ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$). $\text{Mn}(\text{OH})_2$ hava ile yükseltgenmeye izin verilirse sulu oksitti oluşur ve kurutma ile $\text{MnO}(\text{OH})$ oluşur.

Sulu ortamda Mn^{3+} iyonu: Mn^{2+} çözeltisi elektrolitik veya peroksi disulfat yükseltgenmesi ile ya da MnO_4^{-} indirgenmesi ile Mn^{3+} iyonu oluşabilir. Mn^{3+} iyonu çözeltilerde kararsızdır, Kolaylıkla Mn^{2+} iyonuna indirgenir. Su ile indirgenirken yüksek derişimde Mn^{3+} oluşmaz. Zayıf asidik çözeltilerde Mn^{3+} hidroliz olur ve ayrışmak için güçlü eğilim gösterir.



Mangan(II) tuzu hidroflorik asitli ortamda potasyum permanganatla yükseltgenirse K_2MnF_5 bileşiği kararlıdır.

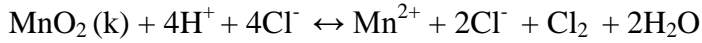


Mn^{3+} ve Mn^{4+} kompleksleri oksijeni açığa çıkmasını açığa çıkardığı için fotosentez için önem taşır. Çünkü oksijenin açığa çıkması mangana bağlıdır (Cotton ve ark., 1987).

Mn⁴⁺,d³ ve Mn⁵⁺, d² Kimyası

En bilinen Mn⁴⁺ bileşiği mangan dioksittir. Gri-siyah katı olarak doğada bulunur, piroluzit olarak adlandırılır. Oksijenin manganla yüksek sıcaklıkta etkileşmesi sonucu rutile yapısı oluşur. Bu yapı, MnO₂ ve pek çok oksitte de gözlenir. Örneğin; Ru, Mo, W, Re, Os, Ir ve Rhoksitleri gibi. Fakat normal olarak Mn(NO₃)₂.6H₂O'nun havada ısıtılmasıyla mangan dioksit oluşur. Bu tepkime stokiyometrik değildir. Sulu KMnO₄'ün bazik çözeltisi indirgenerek sulu mangan dioksit formu elde edilir.

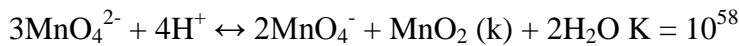
Mangan dioksit ısıtılmadıkça birçok asitte inerttir. Ayrıca çözeltide çözülerek Mn⁴⁺ oluşturmaz. Asite karşı yükseltgen olarak davranır. HCl ile etkileşerek klor açığa çıkarır.



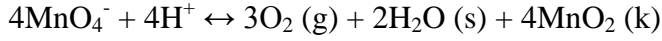
110°C de sülfürik asit ile etkileşerek oksijen açığa çıkar ve Mn(III) asit sülfat oluşur. Sulu MnO₂ organik kimyada alkoller ve diğer bileşiklerin yükseltgenmesinde kullanılır. Mn⁵⁺ genellikle parlak mavi renkteki "hipomanganat" olarak bilinir. Bu madde permanganatın aşırı sülfid ile indirgenmesiyle elde edilir (Cotton ve ark., 1987).

Mn⁶⁺,d¹ ve Mn⁷⁺,d⁰ Kimyası

Mangan, +6 değerlikteki bileşiklerde kovalent bağ yapar. Mn⁶⁺ koyu yeşil manganat iyonunda, (MnO₄²⁻) gözlenmektedir. K₂MnO₄ bileşiği MnO₂, KOH'la eritilerek KNO₃ veya hava ile yükseltgenerek elde edilir. Mangan iyonu çok bazik çözeltilerde kararlıdır. Asitte, nötral veya az bazik çözeltilerde aşağıdaki tepkimelere göre ayrışır.



Mn⁷⁺ en iyi olarak potasyum permanganat tuzu ve mangan(VII) oksit olarak bilinir. KMnO₄, bazik K₂MnO₄ çözeltisinin elektrolitik olarak yükseltgenmesiyle elde edilebilir. Ayrıca, MnO₄⁻ sulu çözeltisi, Mn²⁺ iyonunun PbO₂ veya NaBiO₃ kuvvetli yükseltgenlerle tepkimesiyle hazırlanır. İyon koyu mor renklidir. Kristal tuzu yaklaşık olarak siyahtır. Permanganat çözeltisi doğası gereği kararlı değildir, bozulması yavaş olup, bozulma ancak asit çözeltilerinde gözlenebilir hale gelir. Standart permanganat çözeltileri ışık tarafından bozulmasını önlemek amacıyla koyu renkli şişelerde saklanır.



Bazik çözeltilerde permanganat güçlü yükseltgendir.



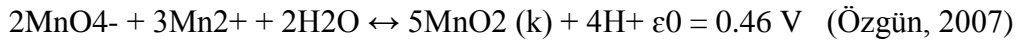
Çok güçlü bazlarda ve aşırı miktarda MnO_4^- , manganat iyonu üretir.



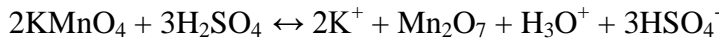
Asit çözeltilerinde permanganat, aşırı indirgen olmasından dolayı Mn^{2+} 'yaindirgenir.



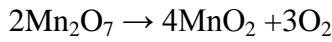
MnO_4^- , Mn^{2+} 'yı yükseltger (Cotton ve ark., 1987)



Mangan(VII) oksit, KMnO_4 'ederişik sülfürik asidin eklenmesi ile elde edilir.



Koyu kahve renkli, yağimsı bir maddedir. Oda koşullarında yavaş, ısıtıldığında ise hızlı şekilde bozunur.



Mn_2O_7 tehlikeli patlayıcı bir yağdır. Bu madde CCl_4 veya kloro floro karbonlar içine ekstraktlanarak kararlı ve zararsız hale getirilir (Cotton ve ark., 1987; T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2008).

1.2 Sivas Sıcak ve Soğuk Kaplıca Suyu

Kaplıca suyu, romatizma, sinir sistemi, solunum yolu, sindirim sistemi, metabolizma bozuklukları, böbrek ve idrar yolları hastalıklarının tedavisinde yararlı olmaktadır. Sıcak kaplıca sadece kaplıca olarak kullanılmaktadır. 46-50°C arasında sıcaklığa sahip kaplıca suyu genel olarak sodyumlu, kükürlü, sülfatlı, hidrokarbonatlı, magnezyumlu ve karbonatlı bir bileşime sahiptir.

Soğuk kaplıca hem kaplıca hem de içmece olarak hizmet vermektedir. Kokusuz, normal, rganoleptik (cisimlerin duyu organlarını uyarıcı) özelliğe sahiptir. Suları bikarbonatlı, kalsiyumlu, magnezyumlu, klorürlü, florürlüdür. pH: 6.33, sıcaklık 28°C'dir. Sivas soğuk kaplıca suyu mide, bağırsak ve safra kesesi hastalıklarına iyi gelmektedir. Ayrıca romatizma ve sinir hastalıkları tedavisinde de yararlı olduğu bilinmektedir (www.sivas.gov.tr/). Soğuk kaplıca suyu içmece olarak kullanıldığı için

Mn değerleri Türk Standartları (TSE) 266'ya göre ve WHO'ya göre 50 µg L⁻¹ den küçük olmalıdır (Oğuz, 2015).

1.3 RS-CPE Yöntemi

Bu alışmada RS-CPE yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem Wen ve arkadaşları (2011) tarafından son 10 yılda geliştirilen bir yöntemdir. Yöntemde geleneksel bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), modeli önerilen hızlı sinerjik CPE tarafından değiştirilmiş ve geliştirilmiştir. Bulutlanma noktası ayarlayıcı ve sinerjik reaktif olarak oktanol kullanılmış, iyonik olmayan yüzey aktif madde TX-114'n su banyosu içinde ısıtma olmadan hızlı bir şekilde oda sıcaklığında ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Oktanol bulutlanma noktası düzenleyici ve sinerjik reaktif olarak kullanılmıştır. Hızlı bulutlanma noktası ekstraksiyonu ısıtma nitesi olmadan veya tuz eklenmeden oda sıcaklığında (yaklaşık 20°C) gerçekleştirilmiştir. Böylece, geleneksel CPE modeli oldukça basitleştirilmiş ve hızlandırılmıştır. Geleneksel CPE (yaklaşık 40 dakika) ile karşılaştırıldığında RS-CPE için yalnızca bir dakika süre yeterlidir. Önerilen ekstraksiyon yöntemi hızlı sinerjik bulutlanma noktası ekstraksiyonu (RS-CPE) olarak adlandırılmıştır (Wen ve ark., 2011).

RS-CPE yöntemi, aynı zamanda bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Ayırma, ayrılacak bileşenin veya türün bir kimyasal evre değişikliği yapmasıdır. Zenginleştirme veya deriştirme, bir kimyasal türün derişiminin artırılması işlemidir. Analiz yöntemi ne kadar duyarlı olursa olsun bir örnekte analitin tayin edebileceği bir alt derişim sınırı vardır. Analitin derişimi bu sınırın altında ise bu yöntem uygulanamaz. Uygulanırsa analizin kesinliği ve doğruluğu düşük olur. Bundan dolayı zenginleştirme veya ön deriştirme yapılması gerekir (Uyan, 2012).

Çalışmada temel lmler Lambert-Beer yasasına dayanmaktadır.

$$A = \epsilon_{\max} bc \quad [1]$$

A: absorbans

ϵ_{\max} : absorplama katsayısı

b: ışık yolu

c: derişimdir.

Absorplama yapan aynı tür için ϵ_{\max} sabittir ve ışık yolu da sabit alınınca absorplama ile derişim doğru orantılı olur. Burada ayar eğrisi çizilerek ayar eğrisinin doğrusal olan aralığında absorbans ölçümü yapılarak derişim hesaplanmaktadır (Skoog ve ark., 2004).

Yapılan literatür taramalarında RS-CPE yöntemi ile Mn tayini yapılan bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak RS-CPE ile ilgili Wen ve arkadaşları tarafından Co, Se, Cu, Pb ve Bi analizleri yapılmıştır (Wen ve ark., 2011; Wen ve ark., 2012a; Wen ve ark., 2012b; Wen ve ark., 2013; Wen ve ark., 2014).

Bu araştırmanın amacı RS-CPE ile Sivas sıcak ve soğuk kaplıca suyunda Mn'nin FAAS kullanarak tayinini yapmak ve optimum koşulları saptamaktır. Sıcak kaplıca suyu için 20-50°C sıcaklık aralığında her 5°C için KMnO_4 'ün çözünürlüğünü bulmak ve soğuk kaplıca suyunun 22 ve 28°C sıcaklığında KMnO_4 çözünürlüğünü UV-VIS spektrofotometresi kullanarak saptamaktır.

1.4 Analitik Ayırma

Ayırma sentezleme, endüstriyel kimya, tıp bilimi ve kimyasal analiz için oldukça önemlidir. Analitik ayırma laboratuvarında küçük ölçekli iken endüstride büyük ölçekli olmaktadır. Ayırma yöntemleri çöktürme, birlikte çöktürme, damıtma, ekstraksiyon, iyon değiştirme, farklı kromatografik teknikler vb.'dir.

Kimyasal analiz için birkaç ölçme tekniği kullanılır. Tek kimyasal tür için bunlar özgündür. Sonuç olarak analizin en önemli kısmı yabancı türlerle ilgilidir. Bu yabancı tür ya analitten gelen sinyali söndürür ya da analitin sinyaline benzer sinyal üretir. Analit sinyalini etkileyen maddeye girişimci denir. Analitik girişimi önlemek amacıyla çeşitli metotlar kullanılabilir. Ayırmada analit, potansiyel girişim yapan bileşenden izole edilir. Ek olarak örneğin matris değiştirme, seyreltme ve deriştirme teknikleri sıklıkla kullanılarak girişimcinin etkisi giderilir ya da en aza indirgenebilir. İç standart ve standart ekleme yöntemi girişim etkisini telafi etmek veya düşürmek için bazen uygulanabilir. Bu çalışmada girişimi önleyen, geniş kullanım alanı olan en iyi ayırma yöntemleri kullanılmıştır.

Ayırmanın temel prensibi ayırmanın tam ya da kısmi olmasıdır. Ayırma işlemi malzemenin aktarımı ve bileşenlerin uzamsal dağılımını içerir. Ayırma enerji gerektirir. Ayırma işlemi örnek hazırlanmasında ve analitik amaçlı kullanılır. Analitik ayırmanın amacı genellikle girişimi yok etmek veya azaltmaktır. Buna bağlı olarak, karışım hakkında nicel analitik bilgi elde edilebilir. Ayrıca yapıya duyarlı ölçüm teknikleri

kullanılırsa (örneğin; kütle spektrometri gibi) ayırma sonrası bileşenlerin tanımlanmasına izin verir. Kromatografi ile nicel analiz işlemi ayırma ile birlikte elde edilir. Diğer analitik işlemlerde ise ayırma basamağı ön işlem olarak uygulanır (Skoog ve ark., 2004).

1.4.1 Ekstraksiyonla Ayırma

Çözünen boyutunda hem organik hem de inorganik olarak karışmayan iki sıvı arasındaki dağılım oldukça farklıdır. Bu farklılıklar, yıllardır kimyasal türlerin ayrılmasında başarıyla kullanılmaktadır. Analitik ayırmada dağılıma olayları uygulamada dikkate alınır. Denge olaylarında karışmayan iki faz arasında çözünen kısım dağılıma yasasına uyar. Çözünen A türü, su ve organik faz arasındaki dağılımı şöyle yazılabilir.

$A(aq) \leftrightarrow A(org)$ “aq” ve “org” sırasıyla sulu ve organik fazı ifade eder. İdeal olarak A için iki fazdaki aktiviteleri oranı sabit olacaktır ve A'nın toplam miktarına bağlı değildir. Yani her sıcaklıkta,

$$K = \frac{(a_A)_{org}}{(a_A)_{aq}} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad [2]$$

$(a_A)_{org}$ ve $(a_A)_{aq}$ organik ve sulu fazdaki A'nın aktiviteleridir. $[A]_{org}$ ve $[A]_{aq}$ A'nın organik ve sulu fazdaki derişimi demektir. Denge sabiti K dağılıma sabiti olarak isimlendirilir. Pek çok dengede derişim aktivite yerine ciddi hata olmadan kullanılabilir. Genel olarak K'nın sayısal değeri A'nın her bir fazdaki çözünürlüklerinin oranıdır. Dağılıma sabiti belirli sayıda ekstraksiyon sonunda çözeltide kalan analitin derişimini hesaplamakta kullanılır. Ekstraksiyon ile ayırma performansı için en etkili yol gösterici dağılıma sabiti büyüklüğüdür. Basit bir sistemde “i” kez organik çözücüyle ($[A]_i$) ekstraksiyon sonunda sulu çözeltide kalan A'nın derişimi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$[A]_i = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org} K + V_{aq}} \right)^i [A]_0 \quad [3]$$

$[A]_i$: sulu çözeltide kalan A'nın derişimi

V_{aq} : sulu fazın hacmi

$[A]_0$: A'nın başlangıç derişimi

V_{org} : organik fazın hacmi

i: yapılan ekstraksiyon sayısı

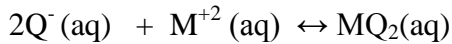
1.4.2 İnorganik Türlerin Ekstraksiyonu

İnorganik türleri ayırmak için ekstraksiyon yöntemi çöktürme yöntemine göre daha caziptir. Ayırma hunisiyle fazların ayrılması ve dengelenmesi işlemi geleneksel çöktürme, filtreleme ve yıkamaya göre az zaman alıcıdır.

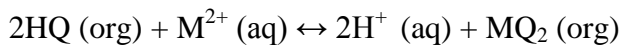
1.4.3 Metal İyonlarının Kompleksleştirmeye Ayrılması

Birçok kompleksirici zayıf asittir metal iyonlarıyla tepkimeye girerek değişmeyen kompleksler oluşturur. Bu kompleksler organik çözücülerde oldukça çözünürdür. Örneğin eterler, karbonhidratlar, ketonlar ve klorlanmış türler gibi. Fakat değişmeyen metal kompleksiricilerin çoğu yaklaşık olarak suda çözünmezler. Benzer olarak kompleksiriciler, organik çözücülerde oldukça çözünür olduğu halde suda çözünürlükleri sınırlıdır.

İki değerlikli katyon, örneğin Zn^{2+} içeren sulu çözeltinin fazla miktarda 8-hidroksikinon (HQ) içeren organik çözelti ile ekstraksiyon işleminde denge oluşması aşağıdaki gibidir.



Net eşitlik, aşağıdaki şekildedir.



Bu tepkime için denge sabiti aşağıdadır.

$$K' = \frac{[MQ_2]_{org} [H^+]_{aq}^2}{[HQ]_{org}^2 [M^{2+}]_{aq}} \quad [4]$$

Organik fazdaki HQ, sulu fazdaki M^{2+} derişiminden oldukça fazladır. Bu yüzden ekstraksiyon boyunca $[HQ]_{org}$ sabit kalacağını kabul ederek denge sabiti aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K'[\text{HQ}]_{\text{org}}^2 = \frac{[\text{MQ}_2]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{M}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad [5]$$

Veya

$$\frac{[\text{MQ}_2]_{\text{org}}}{[\text{M}^{2+}]_{\text{aq}}} = \frac{K}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^2} \quad [6]$$

Sonuçta iki fazdaki metal türlerinin derişimlerinin oranı sulu fazdaki hidrojen iyonunun derişiminin karesiyle ters orantılıdır. K değeri, büyük oranda metal iyonundan metal iyonuna değışir. Bu farklardan dolayı bir katyonun diğer katyondan seçimli olarak ayrılması mümkündür. Katyonun biri ekstraksiyonla ayrılırken diğer sulu fazda kalarak ayrılmaları mümkün olur. Yapılan çalışmalarda HQ kullanılarak yapılan ekstraksiyonla verimli ayırma gerçekleştirilmiştir (Kuşçu, 2008; Sarzanini ve ark., 2001). Buna ek olarak literatürde aynı şekilde davranan sayısız kompleksleştirici tanımlanmıştır. Sonuç olarak pH kontrol edilerek ekstraksiyon ile metal iyonlarını ayırmada güçlü yöntemler geliştirilmiştir.

1.4.4 Metal Klorür ve Nitratların Ekstraksiyonu

Uygun çözücü ile birçok inorganik tür ekstraksiyonla ayrılabilir. Bu iyonlar arasında Fe^{3+} , Sb^{5+} , Ti^{3+} , Au^{3+} , Mo^{6+} , Sn^{6+} vardır. Diğer iyonlar örneğin Al^{3+} ve Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} gibi iki değerlikli katyonlar ekstrakte edilmemektedir.

Uranyumu (U^{6+}), Kurşun (Pb) ve Toryumdan (Th) ayırabilmek için $1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ve NH_4NO_3 ile doyurulmuş olan eter çözeltisi kullanılmaktadır. Bu ortamda Bi ve Fe^{3+} bir dereceye kadar ekstrakte edilebilir.

1.4.5 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Destilasyon veya damıtma ile sıvının temizlenmesinin güç olduğu hallerde sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılır. Kaynama noktaları yakın olan ve sıcaklığa karşı hassas olan karışımlar ancak ekstraksiyonla ayrılır. Burada bileşenlerin farklı uçuculuklarından ziyade farklı çözünürlükleri önemlidir. Çözünürlük kimyasal özelliklere bağlı olduğundan ekstraksiyonda kimyasal farklılıklardan faydalanılır. Ekstraksiyon ve destilasyonun kullanıldığı hallerde genellikle destilasyon tercih edilir. Ekstrakteyi tekrar elde edilmelidir. Bu genellikle destilasyonla olur.

Ekstraksiyonda çoğunlukla iki faz arasında zıt akım prensibi uygulandığından (biri hafif diğeri ağır sıvı faz) gaz absorpsiyon esaslarının çoğu burada da kullanılır. Dolayısıyla ideal raf sayısı, raf verimi, iki akım arasındaki en küçük oran, aletlerin kapasiteleri gibi hususlar burada da kendini gösterir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda denge ilişkileri daha karışıktır.

1.4.6 Katı Faz Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonun çeşitli sınırlamaları vardır. Sıvı çözelti ekstraksiyonunda çözücü su ile karışmamalı ve asıltı oluşturmamalıdır. Bir diğerk zorluk sıvı-sıvı ekstraksiyonunda büyük miktarda çözücü kullanılır. Buda atık problemine sebep olabilir. Ekstraksiyon çoğunlukla manuel olduğu için yavaş ve sıkıcıdır.

Katı faz ekstraksiyonu veya sıvı-katı ekstraksiyonu yukarıdaki birkaç problemin üstesinden gelebilir. Katı faz ekstraksiyonu tekniğinde membran veya küçük atılabilir geçirgen engelli kolonlar kullanılır. Kolondaki dolgu maddesi hidrofobik organik bileşikler tarafından ya kaplanır ya da katı ekstraksiyon oluşturmak için kolondaki toz silikaya kimyasal olarak bağlanır. Bileşikler non-polar, orta derece polar veya polar olabilir. Örneğin; oktadesil (C18) silikaya bağlanması (ODS) yaygın kullanılan dolgudur. Dolguya bağlı fonksiyonel gruplar, numunedeki hidrofobik bileşikleri Van der Waals etkileşimi ile sulu çözüldiden çeker.

Numune geçirgen engelli kolona konur, basınç uygulanır. Alternatif olarak vakum uygulanarak ekstraktlama ile numune çekilebilir. Organik molekül sonra numunede ekstraktlanarak katı fazda deriştirilir. Daha sonra katı fazdan çözücü (mesela metanol) ile ekstrakte edilir. Ekstraksiyonla arzulanan bileşen büyük hacimdeki sudan küçük hacimdeki organik çözücüye alınarak deriştirilir. Ön deriştirme metodu eser analit için gereklidir. Örneğin; Çevre Koruma Ajansı tarafından onaylanan metot katı faz ekstraksiyonu kullanarak içme suyundaki organik bileşenler tespit edilir. Bazı katı faz ekstraksiyonu işleminde safsızlıklar katı faza ekstraktlanır. Bu esnada ilgilenilen bileşen serbest olarak geçer.

Dolgu geçirgen engelli kolonlar ile ayrıca küçük membranlar ve ekstraksiyon diskleri kullanılarak katı faz ekstraksiyonu da yapılabilmektedir. Bunların en önemli avantajı, kullanılan çözücü ve ekstraksiyon zamanını düşürmesidir. Katı faz sürekli akış sistemi ile ekstrakte edilebilmektedir. Buda ön deriştirme işlemini otomatikleştirmektedir.

Katı faz mikro ekstraksiyonunda, erimiş silika-fiberin uçucu olmayan polimerle kaplanmasıyla numunenin üst katmanında veya sulu numuneden organik analit direk ekstraktlanabilmektedir. Analit, fiber ve sıvı faz arasında dağılır. Analit daha sonra termal olarak desorbe edilir. Bu teknikte örnek hazırlama ve ön deriştirme tek basamakta birleştirilmektedir (Skoog ve ark., 2004).

1.4.7 Liçing

Liçing sıvı çözücü yardımıyla katı veya sıvı içerisinde hedeflenen maddenin uzaklaştırılması yöntemidir. Kullanılan teknik iki çeşittir. Birinci yöntem olan sıvı ekstraksiyonunda karışım halinde bulunan iki sıvıyı birbirinden çözücü yardımıyla ayırmaya yarar (Smith, 1981). İkincisi katı ekstraksiyonu veya liçingdir. Katı ile yaptığı karışımdan eğer katı kullanılan çözücüde çözünmüyorsa istenen madde çözülerek uzaklaştırılması esasına dayanır. Liçing de ayırt edilebilen çözünür madde miktarı, normal filtrasyon yıkamalarınınkinden daha fazladır. İşlem sırasında katı partiküllerin özellikleri değişebilir. Kaba, sert ve granül haldeki katı partiküller, içlerindeki çözünür madde uzaklaştırıldığında, yumuşak ve hamur gibi bir hal alır. Liçing esnasında geçirgen olmayan yataklar teşkil eden katı maddeler, bir tank veya karıştırıcı içinde mekanik bir şekilde çözücü içine karıştırılarak işleme tabi tutulurlar. Filtrasyon veya süzme ile artık ve kuvvetli çözelti birbirinden ayrılır. Tek bir tekne içinde ufak madde miktarları bu şekilde işleme tabi tutulabilir. Katı partiküller, gravite ile çökmeyecek kadar küçük olduğundan devamlı santrifüj ile bu iş sağlanır. Çözünen madde genellikle kristalizasyon ve evaporasyon ile tekrar elde edilir

Çoğu biyolojik, inorganik ve organik maddeler, bir katı içinde farklı bileşenlerin karışımı olarak bulunurlar. Katı fazdan istenilen çözünen maddeyi ayırmak veya istenmeyen bir çözünen bileşeni uzaklaştırmak için katı, sıvı bir fazla temas ettirilir. Çözünen madde katı fazdan sıvı faza geçer. Sonuç olarak katı içinde başlangıçta bulunan bileşenler ayrılırlar. Bu ayırma süreci sıvı-katı ekstraksiyonu veya basitçe liç veya liçing diye adlandırılır. Liçingde yıkama işlemi ile istenilmeyen bileşen, ortamdaki uzaklaştırılabilir (Geankoplis, 2011).

Biyolojik ve gıda işleme endüstrilerinde, çoğu ürünler sıvı-katı ekstraksiyonu ile orijinal doğal yapıdan ayrılırlar. Şeker pancarından şekerin sıcak su ile elde edilmesi örnek olarak verilebilir. Bitkisel yağ üretiminde heksan, aseton ve eter gibi organik çözücüler,

yer fıstığı, soya fasulyesi, keten tohumu, ay çekirdeği tohumu ve pamuk tohumu yağ ekstraksiyonda kullanılırlar.

İlaç endüstrisinde ilaç ürünleri, bitki kökleri, yaprakları ve dallarından liçing ile elde edilirler. Çözünabilir “instant” kahvenin üretimde öğütülen kavrulmuş kahve su ile ekstraktlanır. Çay, çay yapraklarının su ile liçing edilmesiyle elde edilir. Tanen, ağaç kabuklarından su ile liçing edilerek uzaklaştırılır.

Liçing süreçleri, metal endüstrisinde yaygın şekilde kullanılır. Yararlı metaller genellikle istenmeyen çok büyük miktarlardaki bileşenlerle birlikte karışımlar halinde bulunurlar, metalleri çözünabilir tuzlar olarak uzaklaştırmak için liçing kullanılır. Bakır tuzları, diğer mineralleri içeren öğütülmüş cevherlerden sülfürik asit veya amonyak çözeltileri ile çözündürülür veya liçing edilir. Kobalt ve nikel tuzları, cevherlerinden sülfürik asit-amonyak-oksijen karışımları ile liç edilir. Altın, cevherlerinden sulu bir sodyum siyanür çözeltisi kullanılarak liçing edilir. Sodyum hidroksit, sodyum karbonat'ın kalsiyum hidroksitle tepkimeye sokulmasıyla hazırlanan bir kalsiyum karbonat ve sodyum hidroksit karışımından liçing edilir (Geankoplis, 2011).

1.4. 8 Kromatografik Ayırma

Kromatografik ayırmada maddeler karışmayan iki faz arasında dağılırlar, fazlardan biri hareketli diğeri sabit fazdır. Karışımdaki her maddenin hareket hızı dağılma katsayısıyla belirlenir (Dağılma katsayısı). Hareketli fazda dağılma katsayısı yüksek olan daha hızlı hareket eder. Sabit fazda dağılma katsayısı yüksek olan madde daha yavaş hareket eder. Gaz kromatografisi (GC)'nde hareketli faz gaz, sabit faz sıvıdır. Sıvı kromatografisi (LC)'nde ise hareketli faz sıvıdır. Sıvı kromatografisi de kendi içinde kullanılan sabit faza göre iyon değıştirme, ters faz ve gel geçirgen kromatografi olarak alt türlere ayrılır. Süper akışkan kromatografisi (SFC) kritik sıcaklık üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtılıp basınç altında sıvılaştırılan gazlar ile gerçekleştirilen kromatografidir (www.dolunay.com).

1.4.9 Miselleşme ve Misel Ortamında Ayırma

Yüzey aktif maddelerin bir ucu hidrofobik diğeri ucu hidrofilik olan anfibik moleküllerdir. Sulu çözeltilerde düşük derişimdeki yüzey aktif maddeler homojen halde çözünürler. Derişimleri artırılarak belirli bir derişim üzerine çıkınca bu molekül ya da iyonlar kümeleşerek kolloidal yapı oluştururlar. Buna miselleşme adı verilir. Miselleşmeyi başlatan minimum derişime kritik misel derişimi (CMC) denir.

Miselleşme dinamik bir dengedir. Miselleşme CMC altına kadar seyreltilirse yok olur (Evanglos ve ark., 2005; Uyan, 2012).

Misel ortamda ayırmada yüzey aktif maddenin seçimi önemlidir. Misel aktif maddenin seçimini ayırılacak tür belirler. Ayrılacak tür katyon ise anyonik yüzey aktif madde, anyon ise katyonik yüzey aktif madde, nötr ise iyonik olmayan yüzey aktif madde seçilir. Metal iyonları ayrıştırılacağı zaman kompleksleştirilerek yükü değiştirilir. Genellikle hidrofobik kompleks oluşturularak ayrılır. Misel ortamında ayırmalarda yüzey aktif miseller bir araya toplanarak yoğun faza dönüşür. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, elektrolit eklenmesi, ultrasantifürüj ve ultrafiltrasyonla yüzey aktif miseller bir araya toplanarak yoğun faza dönüşür.

1.4.10 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu işleminde ayrılması istenen tür ile etkileşen yüzey aktif madde küçük bir hacim içinde yoğunlaşarak misel oluşturur. Oluşan misel başta çözelti ortamında tek fazlı bir görünüm sergiler. Isıtma işlemiyle bulutlanma noktasında çözelti iki ayrı faza dönüşür. Bu faz ayrımının başladığı ilk bulutumsu görünüme bulutlanma noktası, sıcaklığa da bulutlanma noktası sıcaklığı (CPT) adı verilir. Bu sıcaklık kullanılan yüzey aktif maddenin türüne göre değişir. İki faz satifürülenerek ayrılır. Sulu faz atılır. Bu yolla ayırmaya bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) denir (Uyan, 2012; Yıldız, 2011b).

Elektrolit Ekleme

Bulutlanmayı oluşturan bir etkende ortamın iyonik şiddetini arttırmaktır. Tuz eklenerek bu şiddet artırılır. Bu işlemin bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile yapılması halinde faz ayrımı hız kazanır.

Ultrasantrifüjleme

Kolloidal tanecikleri oluşturan miseller normal santrifüjleme ile ayrılmazlar. Bunlar ultrasantrifüjleme (15000 rpm) ile ayrı fazlara ayrılırlar.

Ultrafiltrasyon

Gözenek çapı çok küçük olan membranlar kullanılarak süzme işlemiyle miseller ayrılır. Süzmeyi hızlandırmak için inert gazla basınç uygulanabilir (Uyan, 2012).

1.5 Sinerji

Sistem, büyük resim içindeki detay ve bileşenlere odaklanmak yerine, bileşenlerin birbirileri ile ilişkilerini göz önünde tutarak resmin bütününe bakmaktır. Sistem bir bütündür. Sistemi parçalar halinde incelemek yerine parçalar bütün halinde açıklanmalıdır.

Sinerjide, sistemin ortaya çıkardığı değer, içindeki elemanların ayrı ayrı ortaya koyduğu toplam değerden daha fazladır. Sistem elemanları sistem içinde toplu hareket ettiğinde tek tek ortaya koyacaklardan çok daha fazlasını ortaya çıkarmaktadır (Ürper ve Besler, 2013).

1.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon tekniği Sir Alan Walsh tarafından 1950'li yılların ortasında keşfedilmiş ve element analizi için tercih edilen yöntem olmuştur. Walsh, serbest atomların önemli kısmının alevde temel halde olduğunu keşfetmiştir. Alev yeterli enerjiye sahip olmadığı için bunları uyarılmış hale getirmemektedir (1 A grubu hariç). Karakteristik enerjiye sahip dar spektral çizgi emisyonu yapan ışık kaynağı alevde oluşan serbest atomları uyarmak için kullanılmıştır. Enerjideki düşüşe göre absorbans ölçülür. Lambert-Beer yasası olarak bilinen yasada absorplama alevdeki serbest atomların derişimi ile orantılıdır.

Atomik absorpsiyon, Ultra-Viyole (UV) görünür bölge spektroskopisi ile aynı dalga boyu aralığında ve aynı prensibi kullanması bakımından benzerdir. Fakat atomik absorpsiyonda çizgi ışık kaynağının kullanılması ve numune monokromatorun önünde yer alması bakımından farklılık gösterir.

Atomik absorplamada aynı dalga boyunda numuneden, alevden ve numunedeki diğer türlerden emisyon olmaktadır. Analit dışındaki diğer emisyonu izole etmek için ışık kaynağından gelen ışık kodlanarak modüle edilir. Elektronik kısmı senkronize edilerek sadece kaynaktan gelen sinyali görür (Antanasopolous, 2017; Skoog, 2013).

1.7 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Temel Kısımları

1.7.1 Hollow Katot Lambaları (HCL)

HCL, alevdeki serbest atomları uyarmak için ışık kaynağı olarak kullanılır. Hallow katot lambası dolum gazı neon veya argondur. Katot malzemelerinin karakteristik dar spektral çizgili sinyal üretir. HCL katodu analiz edilen elementin kendisi veya bileşiği

ile kaplanır ve halka anot düşük basınçta argon veya neon gazı ile doldurulur, etrafı cam örtüyle kaplanır. Doldurulan gaz spektral girişimi önlemek amacıyla soy gaz seçilir. UV'de rezonans dalga boylu elementler için kuartz cam ve diğerleri için payreks cam kullanılır. Dolum gazını iyonlaştırmak için elektrotlara 150-400 voltluk potansiyel uygulanır, gaz iyonları uygulanan potansiyel ile hızlandırılarak katotta açığa çıkan atom bulutları ile çarpışmaktadır. Gaz iyonlarıyla çarpışma atomları daha yüksek enerji seviyesine uyarır. Bu uyarılan atomlar temel hale dönerken karakteristik dalga boyunda ışımaya yaparlar. HCL akımı ile lambadan çıkan ışın orantılıdır. Küçük akım değişmesi çıkan ışının değişmesine sebep olur. Güç kaynağının kullanılması tavsiye edilir (Antanasopolous, 2017, Kılıç,2006).

1.7.2 Atomlaştırma

Atomik absorpsiyonun oluşması için serbest atom olarak atomlar uyarılma demetine dönüştürülmelidir. Analiz genellikle çözelti ortamında yapılır. Serbest atomları oluşturmak için kimyasal bağlar kırılmalı ve çözücü uzaklaştırılmalıdır. Bu ise genel olarak üç yoldan biri ile yapılır. Alevli atomlaştırma (FAAS), elektro termal analiz (ETA) veya hidrür oluşturma (HG) ile serbest atomlara dönüştürülür (Antanasopolous, 2017; Gündüz,1999).

Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik taneciklerin sayıları arasındaki oran sıcaklıkla büyük oranda etkilenir. Bunu hesaplamak için Boltzman denklemi kullanılır.

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{P_i}{P_0} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad [7]$$

N_i : uyarılmış haldeki atom sayısı

N_0 : temel haldeki atom sayısı

K : Boltzmann sabiti ($1,38 \cdot 10^{-16}$ erg. K^{-1})

T : sıcaklık (K)

E_i : uyarılmış hal ile temel hal arasındaki enerji farkı (erg)

P_i : uyarılmış haldeki kuantum sayısı

P_0 : temel haldeki kuantum sayısı (Gündüz,1999; Kılıç, 2006;Skoog ve ark., 2013).

Alevli atomlaştırma

Alevli atomlaştırıcı üç önemli kısımdan oluşur. Sisleştirici, püskürtme haznesi ve alev başlığı. Tüm sistem sıvıyı aerosole dönüştürür. Doğru büyüklükteki damlaları seçer ve atom oluşumunun olduğu alev başlığına transfer eder. Prensipte olarak atomik absorpsiyon sistemin kalbidir. Eğer çok büyük damlalar aleve verirse atomlar absorplama yapmak için serbest hale geçmeden kayba uğrayabilir (Antanasopolous, 2017).

Sisleştirici

Atomik absorpsiyonda pnömatik tipi sislendirici kullanılır. Vakum değiştirilerek numune alım oranı ayarlanır. Çözelti dar boğazdan geçerken sisleşme oluşur. Sislendiricinin son kısmında yer alan darbe yatağıdır. Sıvının büyük kısmını küçük taneciklere dönüştürmek için kullanılır. Değişken ve korozyona dayanıklı olan sislendiriciler kullanılır.

Püskürtme haznesi

Püskürtme haznesi büyük taneciklerin uzaklaştırılması ve uygun büyüklükteki taneciklerin alev başlığına ulaşmasıdır. Eğer büyük tanecikler alev başlığına ulaşırsa yüksek ses ve alev sıcaklığında düşme görülebilecektir. Çünkü bu büyük tanecikler hızlı buharlaşmayabilir ve ışık saçılması oluşturabilir. Optimum duyarlılık için uygun büyüklükte (10µm'den küçük) tanecikler alev başlığına ulaşmalıdır (Antanasopolous, 2017).

Alev Başlığı

Atomik absorpsiyonda uzun ışık yollu ön karışimli lamineer akışlı alevlendirici kullanılır. Yapımında kirlenmeyi en aza indireyecek malzemeler kullanılır. Alev başlıkları sağlamlık, dayanıklılık ve inert olması için titanyumdan yapılmıştır (Antanasopolous, 2017).

Alev Türleri

Alev türleri ve sıcaklıkları tablo 1'de gösterilmiştir (Çetin, 2006; Karabulut, 2011; Yıldız, 2011a).

Tablo 1 Alev türleri

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

Hava/asetilen ve diazot oksit/asetilen alevleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Alevlerin özellikleri şöyledir:

Hava/asetilen Alevi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en geniş kullanılan alevdir. Alev stokiyometrisinde birçok element en iyi duyarlılığı gösterir. Alev sıcaklığı yaklaşık olarak 2300°C'dir. Dayanıklı oksitler oluşturan elementler için yeterince sıcak değildir.

Diazot Aksit/asetilen Alevi

Yaklaşık olarak 2900°C'ye kadar hızlı yanan alev sadece diazot oksit/asetilen alev başlığı ile kullanılmalıdır. Güçlü indirgenme doğası ve yüksek sıcaklıktan dolayı bu alev dirençli elementlerin analizinde kullanılabilir. Yayılan UV radyasyonunu azaltmak için alev kalkanı alevle uygun olmalı ve koruyucu gözlükler takılmalıdır. Diazot oksit kullanımı soğukta ve nemli günlerde gazın regülatördeki akışında buzlanma oluşturabilir (Antanasopolous, 2017).

Alevsiz Elektrotermal Atomizasyon (ETA)

Alevsiz atomlaştırıcılara elektro termal atomlaştırıcılar da denir. Elektro termal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır (Gündüz, 1999; Özdemir, 1999; Yıldız ve Genç, 1993). Fırın elektriksel dirençle istenirse 3000°C'ye kadar kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir (Karabulut, 2011). Grafit fırının küçük boyutta olmasından dolayı serbest atomların büyük kısmı optik ışık yolunda olmayı garantiye alır (Antanasopolous, 2017). Grafit yüksek saflıktadır. 5–10 µl örnek mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı dört basamaklıdır (Gündüz, 1999; Kılıç, 2006; Özdemir, 1999; Yıldız ve Genç, 1993).

- Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110°C)
- Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir (200 – 700°C)
- Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyle olur (1800–2500°C)
- Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100 – 200°C daha fazladır.

Elektro termal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Buna karşılık alev göre birçok üstünlük sunarlar. Bu üstünlükleri aşağıda verilmiştir:

- Elektro termal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır. Oldukça küçük numune yeterlidir. Tipik olarak 2-50 µL.
- Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
- Elektro termal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilebilir.
- Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
- Elektro termal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri alev göre genellikle daha üstündür. Alev başlığının sistemdeki verimliliği %10 iken grafit fırınında %90 civarındadır.
- Duyarlık daha fazladır. Ölçüm çok küçük alanda (grafit tüpünde) yapıldığı için duyarlılık 10-200 kez daha büyüktür (elemente bağlı olarak).
- Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür (Antanasopolous, 2017; Çetin, 2006; Yıldız, 2011a).

Hidrür Oluşturma Sistemi (HG)

Antimon (Sb), arsenik (As), bizmut (Bi), kurşun (Pb), selenyum (Se), tellür (Te), ve kalay (Sn) asitli ortamda sodyum borhidratla tepkimeye sokularak uçucu hidrürler oluşturur (Antanasopolous, 2017).

As, Sb, Sn, Se, Hg, Bi, Te ve Pb gibi uçucu elementlerin analizi için cihaza hidrür sistemi denilen özel bir sistem yerleştirilir. Bu sistemde elementler gaz halindeki hidrürlerine dönüştürülür. Hidrür oluşturabilmek için çinko metali ile hidroklorik asit tepkimesi sonucunda elde edilen hidrojen, analizi yapılacak element ile tepkimeye sokularak hidrojenli bileşikleri oluşturulur. Civa ise, oda sıcaklığında buharlaşan bir

element olduğu için civa analizinde ise soğuk buhar yöntemi adı verilen bir sistemde atomlaştırılır. Çözeltiye indirgeyici bir reaktif (Sn^{2+}) eklenerek civa iyonu civa metaline indirgenir. Çözelti içerisinde sabit hızla hava geçirilerek civa buharı kuartz camdan yapılmış absorpsiyon hüccesine gönderilir (Akbulut, 2012).

1.7.3 Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopide yüksek çözünürlüğe sahip monokromator gerekli değildir. 0.2 nm çözünürlük yapabilen orta çözünürlüğe sahip monokromator yeterlidir (Antanasopolous, 2017; Çetin, 2006; Yıldız, 2011a).

Monokromatorlerin çözünürlüğü birçok faktöre bağlıdır. Örneğin odak uzunluğu, grating (dalga boyu ayırıcı) üzerindeki milimetredeki çizgi sayısı, giriş ve çıkış silitlerin genişliğine bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en yaygın kullanılan silit boyutu 0.2, 0.5 ve 1.0 nm'dir. Dar silit, birbirine çok yakın iki çizgiyi izole etmek için kullanılır (Antanasopolous, 2017).

1.7.4 Detektör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca foto çoğaltıcı tüpler (FMT) kullanılır. Foto çoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardarda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri diot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir (Çetin, 2006; Yıldız, 2011a).

Foto çoğaltıcı tüp (FMT) 185-850 nm aralığında kullanılır. Detektör hem alevli emisyonu sebep olan bileşeni hem de hollow katot ışığı görür. HCL'den çıkan ışık farklı şekilde kodlanır. Bu kodlanma oranına göre elektronik olarak senkronize edilir, bu yüzden sadece bu frekans tespit edilir. HCL açık iken %100 geçirgenlik seviyesi kurulur ve lamba kapalı iken %0 geçirgenlik ayarlanır Bu rağmen detektörde bazı sinyaller ölçülür. Alevdeki emisyon, başı boş ışıklar ve karanlık akımdan bu sinyallere neden olur. Lambanın kapalı oluşu esnasında bu faktörler için otomatik düzeltme yapılır. Spektrometrede absorbans veya direk derişim dijital göstergede görülür (Antanasopolous, 2017).

1.8 Girişimler

Elde edilen sonuçlarda hataya sebep olan her şey girişim olarak sınıflandırılır. Spektral ve kimyasal olarak girişim iki kategoriye ayrılır:

1.8.1 Spektral Girişim

Spektral girişim, tayini yapılacak elementin sinyalinin başka bir elementin sinyali ile çakışmasıdır. Zemin girişimleri, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir bant şeklinde ortaya çıkar ve tayini yapılan maddenin derişiminin yüksek çıkmasına neden olur. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi; çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun slit genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır (Çetin, 2006; Yıldız, 2011a). Tablo 2’de bunlardan bazıları verilmiştir.

Tablo 2 Elementlerin rezonans çizgilerinin çakışması

Element	Dalga boyu (nm)	Girişimci element	Dalga boyu (nm)
Al	308.33	V	308.21
Cu	324.75	Eu	324.76
Fe	271.90	Pt	271.90
Ga	403.30	Mn	403.31
Hg	253.65	Co	253.65
Mn	403.31	Ga	403.30
Si	250.69	V	250.69

Atomik absorpsiyon spektroskopide yukarıdaki girişimciler oldukça azdır. Fakat mümkün olabilen girişimler tanımlanmalı, metot oluşturma dikkatlice oluşturulmalıdır. Bu tür girişimlerde farklı dalga boyu kullanılmalı veya girişim yapan element kimyasal olarak giderilmelidir.

1.8.2 Kimyasal Girişim

Matris Etkisi

Kimyasal girişimler ışık yoluna ulaşarak absorplama yapacak tanecik sayısını etkiler. Çözeltinin fiziksel özellikleri örneğin viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk, pH ve çözücü buhar basıncı gibi parametreler sisleştirmeyi etkiler. Doğru sonuçlar için yukarıdaki

parametreler numune ve standartlarda birbirine mümkün olduğu kadar yakın olmalıdır (%10 daha iyi).

Kararlı Bileşiklerin Oluşması

Hem atomik hem de alev emisyon spektrometride kararlı bileşik oluşumu bir çok etkiden sorumludur. Bu durum matristeki veya alevdeki türlerden kaynaklanır. Örneğin vanadyum, bor gibi elementlerin dayanıklı oksitler oluşturarak asetilen hava alevinde parçalanmamasından ileri gelir. Ya yüksek sıcaklığa ulaşabilen diazot oksit/asetilen alevi kullanılarak dayanıklı bileşikler bozulur. Ya da lantanyum veya stronsiyum bol miktarda eklenerek, matris oluşturan bileşiklerle kararlı kompleks oluşturması sağlanarak analizi yapılacak elementin matrisle dayanıklı bileşik oluşturması önlenir (Antanasopolous, 2017).

İyonlaşma Girişimi

Hava/asetilen veya asetilen/diazot oksit alev sıcaklığı analitin yüksek oranda iyonlaşmasına sebep olabilir. Bu etkinin üstesinden gelebilmek için kolay iyonlaşabilen elementler örneğin K, Na ve Cs 1000-4000ppm eklenerek alevde ekstra elektronun bulunması sağlanır, bundan dolayı analitin iyonlaşmasını düşürür (Antanasopolous, 2017).

1.8.3 Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur. Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith–Hieftje yöntemidir (Çetin, 2006; Yıldız, 2011a).

1.9 Analitik Performansı ile İlgili terimler

1.9.1 Duyarlık

Nicel bir analiz için duyarlılık, okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi ($\Delta A/\Delta C$) olarak tanımlanır. Bundan dolayı birim derişim başına sinyaldeki değişim olarak tanımlanır (Özdemir, 1999).

1.9.2 Doğruluk

Ölçülen bir değerın gerçek bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değerin gerçek değere yakınlığı olarak tanımlanır (Çetin, 2006).

1.9.3 Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı, kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü bağıl standart sapmadır (Çetin,2006).

1.9.4 Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Bir maddenin gözlenebilme sınırı, bir cihazın “tanık” örnek için verdiği sinyalden anlamlı bir şekilde farklı olan sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanabilir. Gözlenebilme sınırı (LOD): $3s/m$ formülü ile hesaplanmaktadır. Burada; m, lineer kalibrasyon grafiğinin eğimi iken, s ise lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde hazırlanan bir seri çözeltinin absorbanslarının standart sapmasıdır (Özcan Gurbetoğlu, 2010).

1.9.5 Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinler için tayin sınırı kullanılmaktadır. Tayin sınırı (LOQ): $10s/m$ formülü ile hesaplanmaktadır. Burada; m, lineer kalibrasyon grafiğinin eğimi iken, s ise lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde hazırlanan bir seri çözeltinin absorbanslarının standart sapmasıdır. Sağlıklı tayinler için en az LOQ kadar bir derişim gereklidir (Özcan Gurbetoğlu, 2010).

1.9.6 Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Çalışma Aralığı

Derişim-sinyal ilişkisi düşük derişimlerde doğrusallık gösterirken yüksek derişim değerlerinde duyarlılık azalırken çalışma doğrusunda bükülme başlar. Sonuçta kalibrasyon eğrisinin küçük bir bölümü doğrusaldır. Ayrıca bu bölge en duyarlı bölgeyi kapsadığı için de önemlidir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal bölgesinin bulunmasında, artan derişime karşılık absorbansın grafiğe alınmasıyla elde edilen eğrinin incelenmesiyle tespit edilir (Özcan Gurbetoğlu, 2010; Yıldız, 2011a).

1.9.7 S/N oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu, sinyal/gürültü oranının (S/N) yüksek olmasına bağlıdır. S/N azalır ise bağıl standart sapma artar, tekrarlanabilirlik azalır (Özdemir, 1999).

1.10 Sıcak ve Soğuk Kaplıca Suyunda KMnO₄ Çözünürlüğü

Bir maddenin küçük tanecikler çoğunlukla da iyonlar veya moleküller halinde, başka bir maddenin içinde homojen olarak dağılmasına çözünme denmektedir. Örneğin KMnO₄ katısı suda iyonlaşarak çözünür, fakat şeker suda moleküler halde dağılır.

Çözünürlük, belirli bir sıcaklıkta 100 g veya 100 cm³ suda (veya başka bir çözücüde), çözünebilen maksimum madde miktarıdır. İyonik katılar çözünür, az çözünür ve çözünmez olarak sınıflandırılabilir. Doymuş çözelti, içinde daha fazla madde çözünmeyen çözeltilerdir. Çözücü veya çözünen değiştiğinde tanecikler arası çekim kuvvetleri de değiştiğinden çözünürlük değişir. Ortak iyon derişimi arttıkça da maddenin çözünürlüğü azalır.

Katı, sıvı ve gazların çözünürlüğünü etkileyen en önemli faktörlerden biri de sıcaklıktır. Bir maddenin çözünürlük ve sıcaklık arasındaki değişimini yorumlamak için çözünme olayının endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğu bilinmelidir.

Katı madde endotermik olarak sıvı içinde çözünürse ortamdan ısı enerjisi alır.



Endotermik çözünmede sıcaklık artışı çözünürlüğü artırır. Kısaca sıcaklık ile çözünürlük doğru orantılıdır.

Potasyum permanganat suda oldukça iyi çözünen bir maddedir. Çözünürlüğü 100 mL suda 20°C'de 6.38 g L⁻¹ ve 65°C'de ise 25.0 g L⁻¹ dir (Arık ve ark., 1997).

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Cihazlar ve Gereçler

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS): GBC Avanta Σ (GBC A4382) modeli (Avustralya)FAAS ile Mn tayininde 279,8 nm dalga boyunda optimum silit genişliği 0,2 nm, çalışma aralığı 1-4 $\mu\text{g mL}^{-1}$, HCL akımı 5 mA, asetilen akış hızı 2 L dak^{-1} , hava akış hızı 10 L dak^{-1} 'dir.

Sanrifüj: Nüve NF 800 modeli santrifüj.

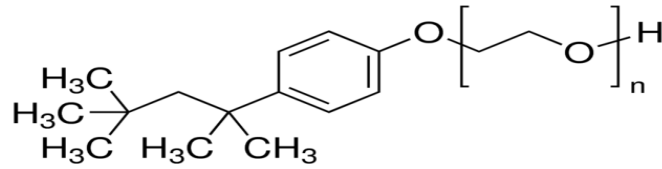
pH-metre: HANNA instruments HI 8314 pH metersi (Portekiz) (± 0.01) duyarlıkta.

UV-VIS Spektrofotometresi: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-VIS): Shimadzu UV-1601 modeli (Kyoto/Japonya) λ : 526nm

2.2 Reatifler veya Kimyasallar

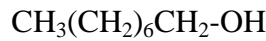
Mangan standart çözeltisi 1000 mg L^{-1} satın alınmış ve ultra saf su ile çalışma aralığı için standartlar hazırlanmıştır.

İyonik olmayan yüzey aktif madde: TX-114ABD'de üretilmiştir. d: 1.058 g mL^{-1}

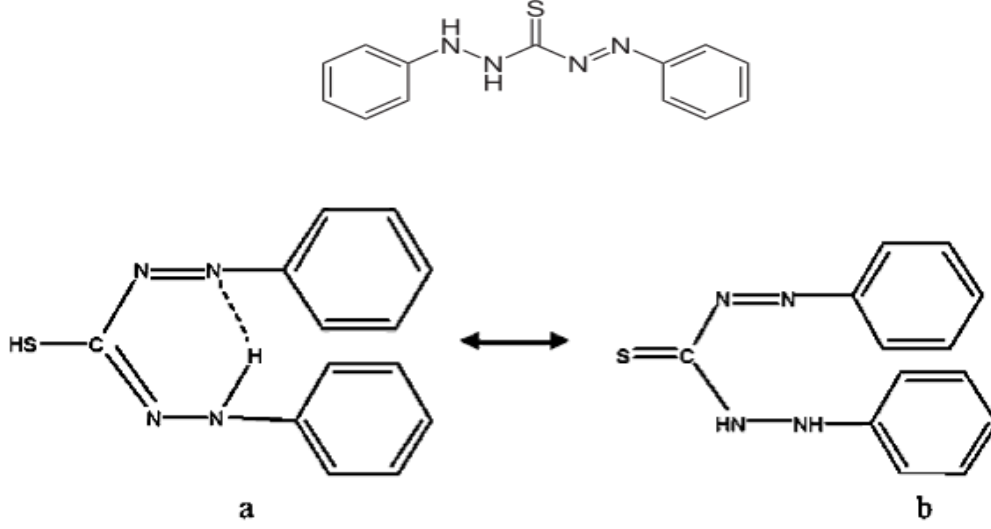


Şekil 2 TX-114 açık moleküler yapısı

Bulutlanma noktası ayarlayıcı ve sinerjik reaktif: Oktanol Riedel-De Haen (Almanya) ekstra saflıkta, mol kütlesi: 130.23 g mol^{-1} , d: 0.82 g mL^{-1}



Kompleksleştirici: Ditizon Sigma-Aldrich (Avusturya), mol kütlesi: 256.33 g mol⁻¹, saflık > %85



Şekil 3 Ditizonun açık moleküler ve tautomer yapısı

Metanol: ekstra saf, mol kütlesi: 32.04 g mol⁻¹, d: 0.79 g mL⁻¹Merck (Almanya)

Etanol, 2-propanolekstra saf Merck (Almanya)

HNO₃: %65 (w/w), d: 1.39 g mL⁻¹Merck (Almanya)

HCl: %37 (w/w), d: 1.19 g mL⁻¹, Merck (Almanya)

KMnO₄, NaOH araştırmacı tarafından temin edilmiştir.

Tüm çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

2.3 Sıcak ve Soğuk Kaplıca Suyu

Bu araştırmada sıcak ve soğuk kaplıcadan alınan sular kullanılmıştır. Sıcak kaplıca Sivas-Ankara asfaltı üzerinde, il merkezine 31 km uzaklıktadır. Türkiye'de 30 adet birinci, üç öncelikli kaplıca arasında altıncı sırada yer almakta ve kaplıca şehri olarak gelişme imkânına sahip bulunmaktadır. 46 – 50°C arasında sıcaklığa sahip kaplıca suyu genel olarak sodyumlu, sülfatlı, hidrokarbonatlı, magnezyumlu ve karbonatlı bir bileşime sahiptir.

Soğuk kaplıca Sivas-Erzincan karayolu üzerinde ve kaplıca Sivas il merkezine 18 km uzaklıktadır. Hem kaplıca, hem de içmece olarak hizmet vermektedir. Kokusuz, normal, organoleptik (cisimlerin duyu organlarını uyarıcı özelliği), renk (Pt/Co Skalası)

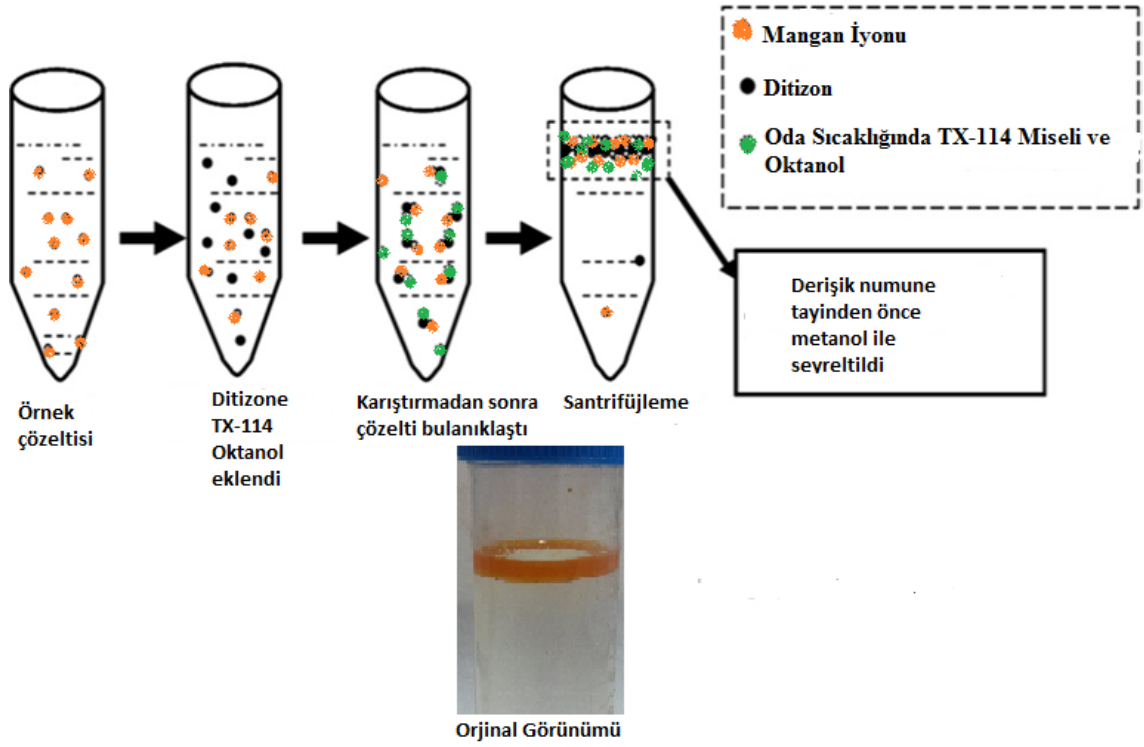
fotometrik 19.0 mg L^{-1} , bulanıklık (SiO_2) 4.0 mg L^{-1} 'dir. Sular bikarbonatlı, kalsiyumlu, magnezyumlu, klorürlü, florürlüdür. pH: 6.33, sıcaklık 28°C 'dir (www.sivas.gov.tr/).

2.4 Numune Toplama

Çalışmada kullanılan su örnekleri, 1 Ekim 2015-30 Mart 2016 tarihleri arasında Sivas sıcak kaplıcadan haftalık olarak Maden Tetkik Arama tesislerinden (MTA 4 numaralı su kuyusu), soğuk kaplıcadan ise haftalık olarak Sivas Belediyesi tesislerinden alınmıştır.

2.5 Hızlı Sinerjik Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (RS-CPE) Yöntemi

1:25 oranında seyreltilmiş soğuk ve sıcak kaplıca suyunun 40 mL 'sine $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ düzeyinde Mn(II) standartı eklenerek 50 mL 'lik santrifüj tüpüne kondu. pH'sı ayarlandı. Uygun miktarda kompleksleştirme reaktifi olan ditizon (Diphenylthiocarbazine- $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) eklendi. Uygun miktarda iyonik olmayan yüzey aktif madde olan TX-114 ve sinerjik reaktif olan oktanol eklendi. Tüpün çalkalanmasından sonra çözelti bulanıklaştı ve oktanolün etkisiyle misel oluştu. Bir dakika civarında çalkalama işlemi sırasında ekstraksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşti. Sonra 4000 rpm hızla çözelti 5 dakika süreyle santrifüjlendi, organik fazı ayırarak ve üzerine $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 'lü metanol çözeltisi eklenerek 1 ml tamamlandı. Önceden hazırlanan Mn standart çözeltileri kullanarak FAAS ile analizi yapıldı (Wen ve ark., 2011). Aynı işlem TX-114 % (v/v) derişimi, oktanol hacmi, ditizon derişimi, pH etkisi, seyreltme çözeltisi türü için uygulandı. Doğrudan alınan sıcak ve soğuk kaplıca suyunda optimum koşullarda serbest Mn tayini yapıldı (Şekil 4).



Şekil 4 RS-CPE yöntemi

2.6 Kaplıca Suyunda $KMnO_4$ Çözünürlüğünün Tespiti

Alınan kaplıca suyuna belli miktar $KMnO_4$ eklenir ve UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak 200-800 nm aralığında tarama yapılarak çalışılacak dalga boyu belirlendi. Daha sonra $70^\circ C$ 'de aşırı miktarda $KMnO_4$ eklenerek çözelti hazırlandı. 5000 rpm de santrifüjlendi. Su banyosunda $20^\circ C$ 'den başlanarak her 5 derecede bir çökmeyen kısımdan numune alındı ve hazırlanan $KMnO_4$ standart çözeltileri ile birlikte absorbans UV-VIS spektrofotometre aracılığıyla okundu. Sıcak kaplıca suyunda $20-50^\circ C$ arasında her $5^\circ C$ için çözünürlük saptandı.

Soğuk kaplıca suyu için $40^\circ C$ 'de aşırı miktarda $KMnO_4$ eklenerek çözelti hazırlandı. 5000 rpm de santrifüjlendi. Su banyosunda çökmeyen kısımdan numune alındı. 22 ve $28^\circ C$ sıcaklığında aynı yöntemle $KMnO_4$ çözünürlüğü saptandı.

Çalışmaların olumlu sonuç vermesi neticesinde sağlık alanında, atık sularda ve metal banyolarında kısaca çevre alanında ağır metallerin giderimi ve eser metal analizlerinde kullanılabilir.

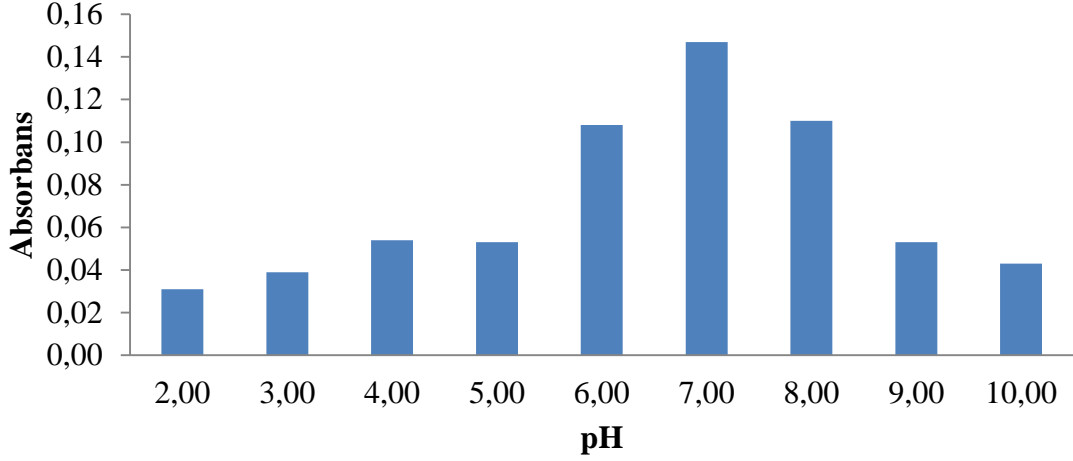
3. BULGULAR

Hızlı sinerjik bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile Sivas sıcak kaplıca ve soğuk kaplıca suyunda FAAS ile Mn tayini yapılmış ve her bir sulu matris için optimum koşullar saptanarak yapılan bu araştırmadan elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir:

3.1 Sıcak Kaplıca Suyu İçin Optimum Koşullar

3.1.1 pH'ın Sinyal Üzerine Etkisi

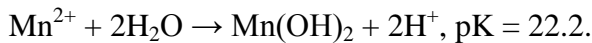
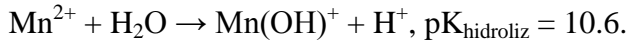
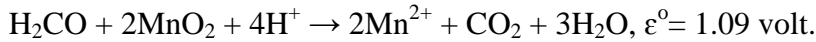
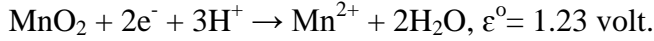
Metal iyonlarının şelatlandırıcı reaktif varlığında ekstraksiyonu için ekstraksiyon verimi çözelti sisteminin pH'sı ile yakından ilişkilidir. Bu çalışmada Mn^{2+} iyonlarını seçimli kompleksleştirmek için şelatlandırıcı reaktif olarak dithizone kullanılmıştır. Bu ligant sulu çözeltide 4.49'luk pKa değeriyle sulu çözeltide monobazik asit olarak davranır. Çözelti ortamının polaritesi, pH, elektrolit derişimi, metalin oksidasyon basamağı ve ekstraksiyonda kullanılan ekstrakte edicilere bağlı olarak çözeltide keto-enol tautomerleşme dengesi halinde bulunur. Bunun sonucu olarak metal iyonları iki tür kompleksler verir. İlki Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} gibi sert metal iyonlarıyla $M(HDz)_2$ yapısında primer kompleksler oluşturur. İkincisi ise Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} ve Pd^{2+} gibi yumuşak metal iyonlarıyla özellikle alkalın pH larda daha kararsız ancak daha seçimli $M(DZ)_2$ yapısında sekonder kompleksler oluşturur. Bu özelliği nedeniyle analik kimyada eser metal analizinde sıkça kullanılan bir reaktiftir (Burger, 1973). Arzulanan zenginleştirme verimi için pH 2.0-10.0 aralığında çalışılmıştır. HCl ve NaOH eklenerek pH ayarlama ve ölçüm yapılmıştır. Asidik bölgede pH 2.0, 3.0, 4.0,5.0 ve bazik bölgede pH 9.0 ve 10.0'da yaklaşık olarak absorban değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. pH 6, ve 8.0'da absorbansta artışlar gözlenmiştir. Maksimum absorban pH 7.0'de ölçüldüğü için daha ileri çalışmalar için optimal değer olarak belirlenmiştir (Şekil 5) (Morgan, 2005).



Şekil 5 HSW’da RS-CPE ile Mn tayininde oktanol hacminin sinyal üzerine etkisi:

Mn: 50.0 µg L⁻¹, ditizon: 5.07×10⁻⁵ mol L⁻¹, TX-114: %0.20 (v/v), oktanol hacmi 0.9 mL, örnek hacmi: 40.0 mL, seyreltme çözeltisi: 1.0 mol L⁻¹ HNO₃’lü metanol

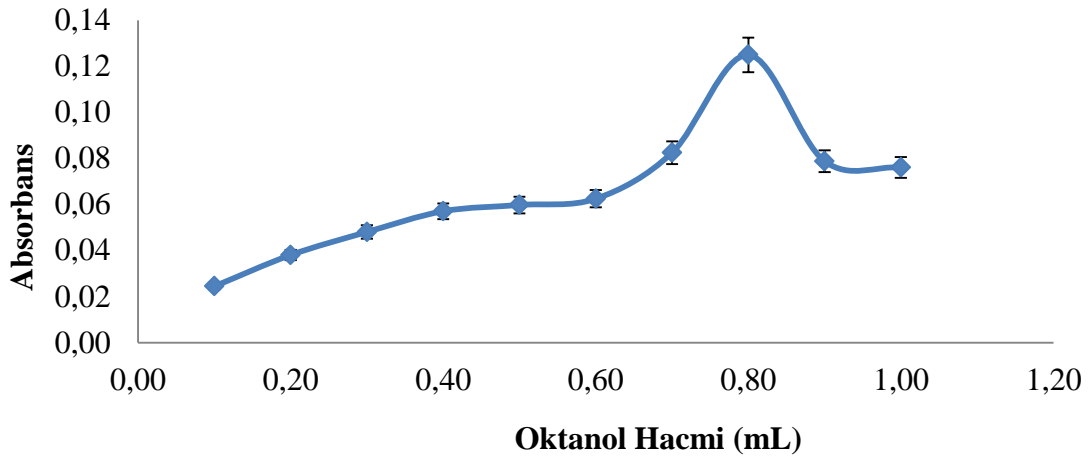
7.0 den daha düşük ve daha yüksek pH’larda sinyalin düşük olma nedenleri kullanılan ligandın iyonlaşması ve olası oksidasyonu ve Mn²⁺ iyonlarının hidrolizi ve hidroksil derişimine bağılı olarak çökmesi, kararlı tetradedral anyonik hidroksi kompleksleri vermesinden ileri gelir. Aynı zamanda redoks duyarlı Mn²⁺ iyonlarının artan pH ile (pH ≥ 8.5) olası oksidasyonu olabilir. Bu durum aşağıdaki bir dizi tepkimeyle de açıklanabilir.



Tüm bunlar dikkate alındığında sistemin pH 6.0-8.0 aralığında yani 7.0 de maksimum tekrarlanır ve kararlı sinyal vermesi ekstrakte edici çözücü sistemin oda sıcaklığında bulutlanmanın sonucu olarak Triton X-114-Octanol karışımının sağladığı sinerjik ve metal şelat kompleksini dış girişimcilere karşı koruması olarak dikkate alınabilir.

3.1.2 Oktanol Hacminin Sinyal Üzerine Etkisi

RS-CPE yönteminde oktanol bulutlanma noktası düzenleyici ve sinerjik ajan olarak kullanılmıştır. TX-114'ün bulutlanma noktası sıcaklığını (CPT) ısıtma olmadan ve tuz eklenmeden oda sıcaklığına düşürülmüştür. Burada diğer değişkenler sabit tutularak sadece oktanol hacmi 0.1-1.2 mL aralığında değiştirilmiştir. Oktanol eklenmezse oda koşullarında ekstraksiyon gerçekleşmez. Oktanol hacminin 0.1-0.7 mL arasında artışa karşılık absorbands 0.02-0.08 arasında artış göstermiştir. Oktanol, TX-114'ün CPT oda koşullarına tam olarak düşürmek için yeterli olmamasından dolayı ekstraksiyon tam olmamış olabilir. 0.8 mL oktanol hacmi optimum şart olarak belirlenmiştir. 0.8 mL üzerindeki oktanol hacmi, organik zengin fazın hacmini artırır. Viskozite artışına neden olabilir. Buda numunenin FAAS ile Mn dedeksiyonunda sisleşme verimini düşürür ve doğru sonuca götürmez. Bu yüzden viskoziteyi düşürmek için organik faza asidik metanol ile 1 mL'ye seyreltilmiştir. Kısaca oktanol için optimum şart 0.8 mL'dir. Çünkü en yüksek absorplama değerine bu hacimde ulaşılmıştır (Şekil 6).



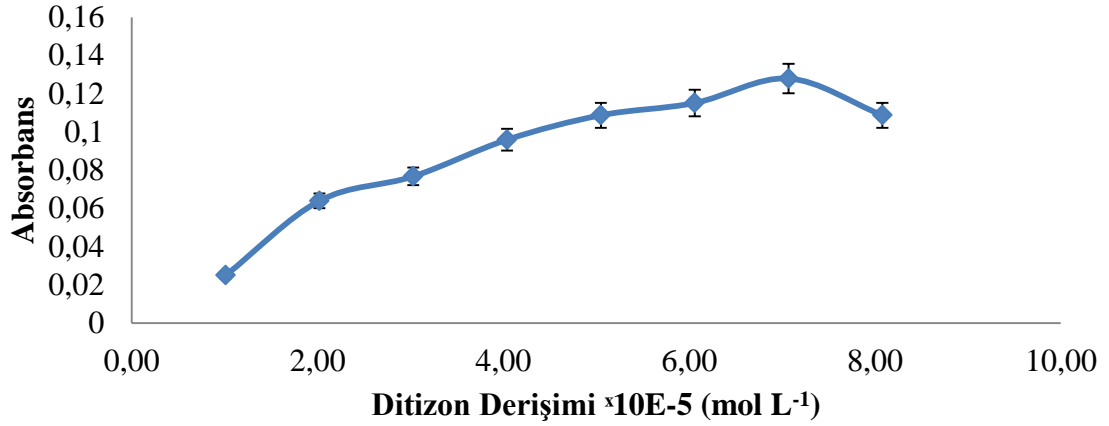
Şekil 6 HSW'da RS-CPE ile Mn tayininde oktanól hacminin sinyal üzerine etkisi:

Mn: $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$, ditizon: $5.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, TX-114: %0.20 (v/v), pH:7.0, örnek hacmi: 40.0 mL, seyreltme çözeltisi: $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 'lü metanol

3.1.3 Ditizon Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi

Çalışmada kompleksleştirici olarak ditizon kullanılmıştır. Kompleksleştirici ekstraksiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden biri olduğu için $(1.0 - 9.0) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ derişim aralığında absorbands ölçülmüştür. $7.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ derişimde en yüksek absorplama gerçekleşmiştir. $7.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ derişim üzerinde ise fazla ditizon yüzey

aktif maddece zengin olan faza analitle birlikte ekstraktlanmış olabilir. Hedeflenen analitin ekstraksiyon verimini düşürmüş olabilir (Şekil 7).



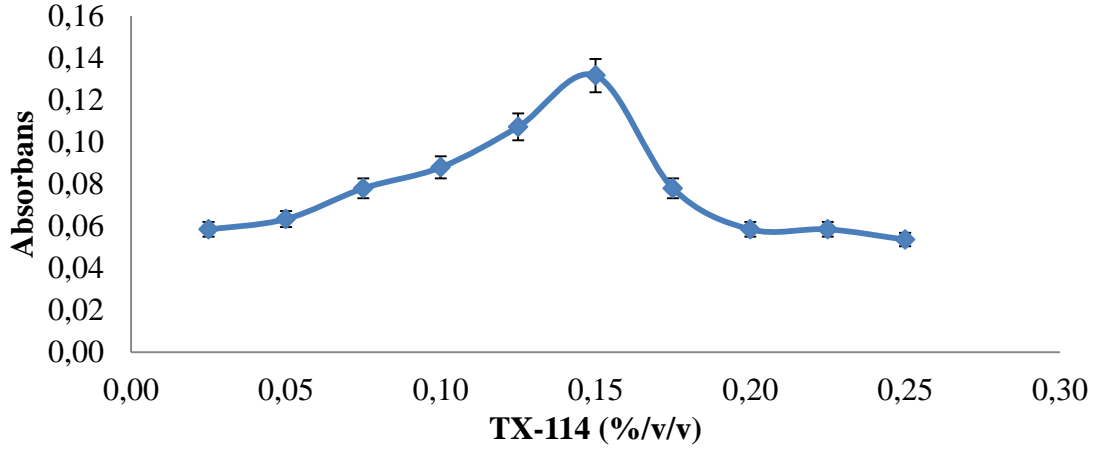
Şekil 7 HSW’da RS-CPE ile Mn tayininde ditizon derişiminin sinyal üzerine etkisi:
Mn: 50.0 µg L⁻¹, TX-114 % 0.20(v/v), oktanol hacmi: 0.8 mL, pH:7.0, örnek hacmi:40.0 mL, seyreltme çözeltisi: 1.0 mol L⁻¹ HNO₃’lü metanol

3.1.4 Triton X-114 Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi

RS-CPE de kullanılan yüzey aktif madde derişimi anahtar rol oynamaktadır. TX-114 ticari olarak yüksek saflıkta elverişli, fiyatı ve toksikliği düşüktür. Bununla beraber surfaktanca zengin faz santrifüj ile ayırmayı desteklemesi ve CPT’nin göreceli olarak düşük olmasından dolayı TX-114 sıkça CPE’de iyonik olmayan yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır.

Farklı derişimlerde TX-114’ün ekstraksiyona etkisi araştırılmıştır. TX-114 olmadığında ekstraksiyon veriminin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. %0-0.15 (v/v) aralığında TX-114’ün hacminin artması ile absorbansın arttığı gözlenmiştir. %0.15 (v/v) değerinde en büyük absorbansa ulaştığı tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra TX-114 derişiminin artmasına karşı absorplama düşmüştür. Buda TX-114’ün hacim artışı ve missel faz vizkozitesinin artışı ile açıklanabilir.

Ayrıca yüksek derişimde TX-114 bulunması CPT’yi ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen ekstraksiyon verimini etkilemiş olabilir. TX-114 optimum hacmi %0.15 (v/v) olarak tespit edilmiştir (Şekil 8).

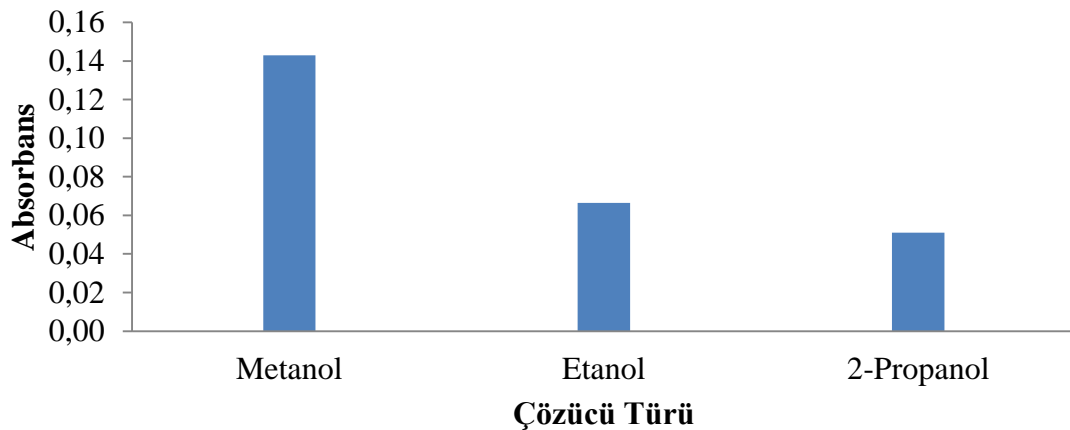


Şekil 8 HSW’da RS-CPE ile Mn tayininde TX-114 derişiminin % (v/v) sinyal üzerine etkisi: Mn: $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$, ditizon derişimi: $7.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, oktanol hacmi: 0.8 mL, pH:7.0, örnek hacmi: 40.0 mL, seyreltme çözeltisi: $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ’lü metanol

3.1.5 Çözücü Türünün Sinyal Üzerine Etkisi

RS-CPE sonucunda elde edilen numune oldukça yoğundur. Yoğunluğun fazla olması viskozitesini artırdığı için numunenin FAAS’de sisleşme ve atomlaşma verimini etkiler. Bu nedenden dolayı analizden önce uygun seyreltme gereklidir. Fakat aşırı seyreltme zenginleştirme faktörünü ciddi şekilde etkiler.

Seyreltme çözeltileri olarak $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ’lü metanol, etanol ve 2-propanol kullanılmıştır. Absorbans sonuçlarına göre $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ’lü metanol FAAS ile Mn analizinde seyreltme çözeltisi olarak belirlenmiştir (Şekil 9).

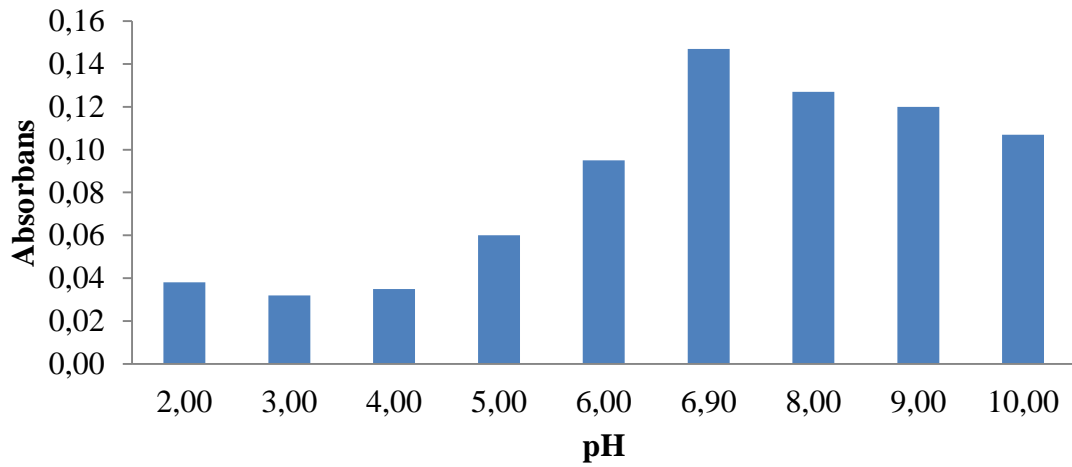


Şekil 9 HSW’da RS-CPE ile Mn tayininde çözücü türünün sinyal üzerine etkisi: Mn: $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$, pH:7.0, ditizon derişimi: $7.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, TX-114: %0.15 (v/v), oktanol hacmi: 0.8 mL, örnek hacmi: 40.0 mL, seyreltme çözeltisi: $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ’lü metanol, etanol, 2-propanol

3.2 Soğuk Kaplıca Suyu İçin Optimum Koşullar

3.2.1 pH'ın Sinyal Üzerine Etkisi

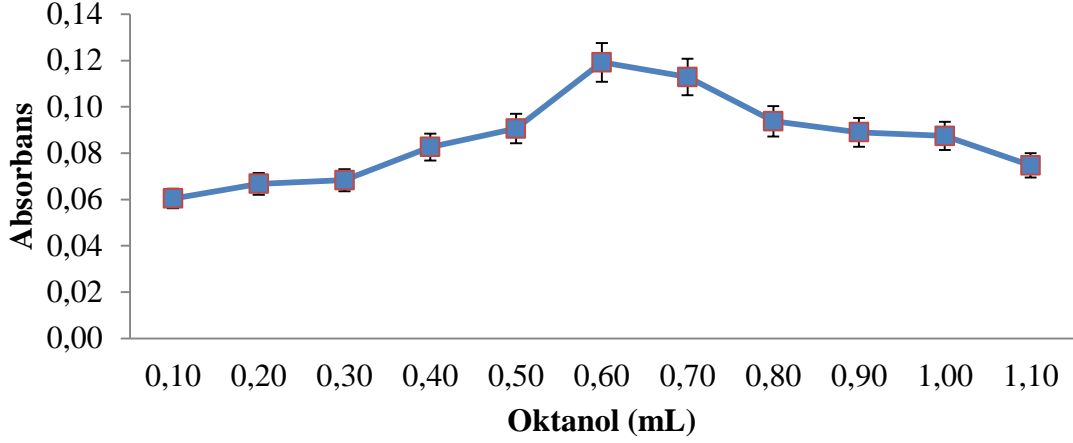
Soğuk kaplıca suyu için optimum PH değerini saptamak amacıyla pH 2-10 aralığında çalışılmıştır. Çözeltinin pH'sı, HCl ve NaOH eklenerek ayarlanmıştır. Asidik bölgede pH 2.0,3.0,4.0 da absorbands birbirine yakın olarak gözlenmiştir. pH:5.0, 6.0, 6.90 artış gözlenmiştir. pH 8,0 9,0 ve 10.0 da küçük azalışlara rağmen absorbands değerleri yakın olduğu gözlenmiştir. Maksimum absorbandsın gözlemlendiği pH 6.90 değeri optimum koşul olarak belirlenmiştir. "HSW için pH'ın Sinyal Üzerine Etkisi" başlığı altındaki açıklamalar soğuk kaplıca suyu için de geçerlidir (Şekil 10).



Şekil 10 CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde pH'nın sinyal üzerine etkisi: Mn: 50.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, ditizon derişimi: $5.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, TX-114: %0.15 (v/v), oktanol hacmi: 0.8 mL, örnek hacmi: 40.0 mL, seyreltme çözeltisi: $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 'lü metanol

3.2.2 Oktanöl Hacminin Sinyal Üzerine Etkisi

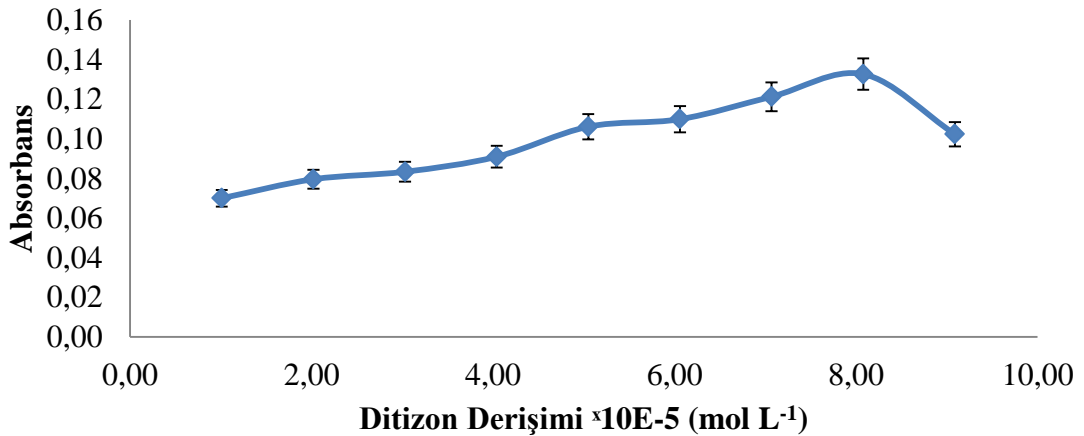
Oktanöl eklenmesi TX-114'ün CPT ısıtma olmadan ve tuz eklenmeden oda sıcaklığının altına düşürür. Burada diğer değişkenler sabit tutularak sadece oktanöl hacmi 0.1 den 1.1 mL aralığında eklendi. Eğer hiç oktanöl eklenmezse oda koşullarında ekstraksiyon gerçekleşmeyebilir. 0.1-0.6 mL arasında oktanöl hacmi absorplamayıda arttırmıştır. Fakat TX-114 ün CPT oda koşullarına tam olarak düşürmek için yeterli olmamış olmasından dolayı ekstraksiyon tam gerçekleşmemiş olabilir. 0.6 mL oktanöl eklenmesi ile en yüksek absorplama gözlenmiştir ve oktanöl hacmi için optimum değer olarak belirlenmiştir. 0.6 mL üzerindeki oktanöl hacmi organik zengin fazın hacmini artırır buda organik fazın viskozitesini artırır. Viskozite artışı numunenin FAAS ile sisleşme verimini düşürür doğru sonuca götürmez (Şekil 11).



Şekil 11 CSW’da RS-CPE ile Mn tayininde oktanöl hacminin sinyal üzerine etkisi: Mn: $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$, ditizon derişimi: $5.07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, TX-114: %0.15 (v/v), pH: 6.90, örnek hacmi: 40.0 mL, seyreltme çözeltisi: $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ ’lü metanol

3.2.3 Ditizon Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi

Kompleksleştirici ekstraksiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Kompleksleştirme ajanı olarak $(1.01-9.01) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ derişim aralığında ditizon kullanılmıştır. $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ditizon derişiminde en yüksek absorpsiyon elde edilmiştir. $(8.08-9.09) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ aralığında ise fazla ditizon yüzey aktif maddece zengin olan faza analitle birlikte ekstraktlanmış olabilir. Hedeflenen analitin ekstraksiyon verimini düşürmüş olabilir (Şekil 12).



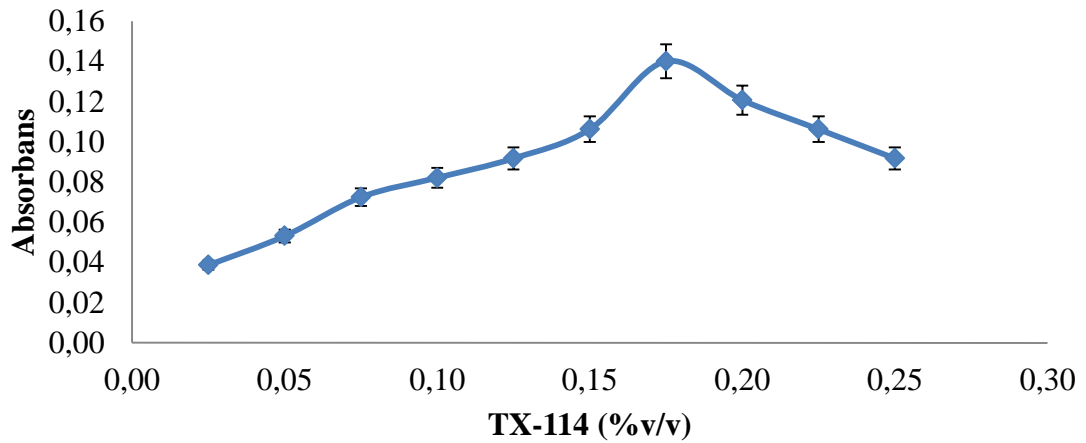
Şekil 12 CSW’da RS-CPE ile Mn tayininde ditizon derişiminin sinyal üzerine etkisi: Mn: $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$, TX-114: %0.15 (v/v), oktanöl hacmi: 0.6 ml, pH: 6.90, örnek hacmi: 40.0mL, seyreltme çözeltisi: $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ ’lü metanol

3.2.4 Triton X-114 Derişiminin Sinyal Üzerine Etkisi

CPE de kullanılan yüzey aktif madde derişimi anahtar rol oynamaktadır. TX-114'ün ticari olarak yüksek saflıkta olması, toksikliğinin ve fiyatının düşük olması yanında yüksek yoğunluğu nedeniyle surfaktanca zengin fazın santrifüjlemeyle ayrılması kolaylaşır. CPT'sinin göreceli olarak düşük olmasından dolayı TX-114 CPE de yaygın şekilde iyonik olmayan yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır.

Farklı derişimlerde TX-114 araştırılmıştır. TX-114 olmadığında ekstraksiyon verimi oldukça düşük olduğu şekilde 12' den anlaşılmaktadır. % 0-0.18(v/v) aralığında TX-114 artması ile absorbansın arttığı gözlenmiştir. % 0.18(v/v) değerinde en büyük absorbansa ulaştığı tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra TX-114 derişiminin artmasına karşı absorplama düşmüştür. RS-CPE de sinerjik reaktif ile yüzey aktif madde birlikte dengeli olduğunda verimi artırabilir. Dengenin bozulması Misselleşmeyi etkilemiş olabilir. Ölçüm yapılan fazın vizkozitesinin artışına sebep olabilir. FAAS de vizkozite artışı sisleşme verimi düşürmesi ile açıklanabilir.

Ayrıca yüksek derişimde TX-114 bulunması CPT'yi etkilemiş ve oda sıcaklında gerçeleştirilen ekstraksiyon verimini düşürmüş olabilir. TX-114'ün en yüksek absorpsiyon verimini % 0.18 (v/v) değerinde yaptığı tespit edilmiştir (Şekil 13).

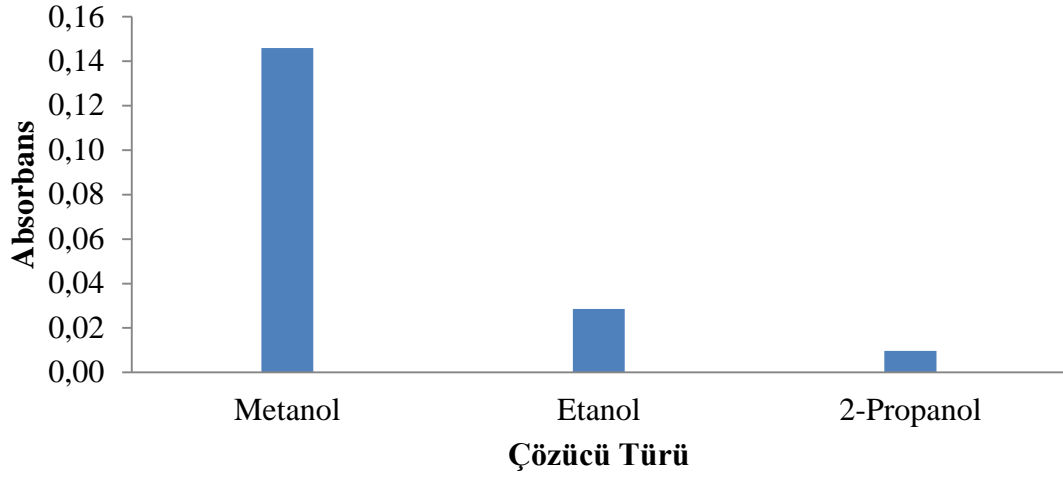


Şekil 13 CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde TX-114 derişiminin % (v/v) sinyal üzerine etkisi: Mn: $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$, ditizon derişimi: $8.08 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, oktanol hacmi: 0.6mL, pH:6.90, örnek hacmi:40.0 mL, seyreltme çözeltisi: $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 'lü metanol

3.2.5 Çözücü Türünün Sinyal Üzerine Etkisi

RS-CPE sonucunda elde edilen numune oldukça yoğundur. Yoğunluğun fazla olması viskoziteyi arttırdığı için numunenin FAAS de sisleşme ve atomlaşma verimini etkiler. Bu nedenden dolayı analizden önce uygun yoğun fazın seyreltilmesi gereklidir. Fakat aşırı seyreltme zenginleştirme faktörünü ciddi şekilde etkiler.

Üç seyreltme çözeltisi kullanılmıştır. Bunlar 1.0 mol L⁻¹ HNO₃'lü metanol, etanol ve 2-propanol dür. Absorbans sonuçlarına göre 1.0 mol L⁻¹ HNO₃lü metanol'ün FAAS ile Mn analizi için maksimum absorbans vermesi nedeniyle seyreltme çözücüsü olarak belirlenmiştir (Şekil 14).



Şekil 14 CSW'da RS-CPE ile Mn tayininde çözücü türünün sinyal üzerine etkisi: Mn: 50.0 µg L⁻¹, ditizon: 8.08×10⁻⁵ mol L⁻¹, TX-114: %0.18 (v/v), oktanol hacmi: 0.6 mL pH:6.90, örnek hacmi:40.0 mL, seyreltme çözeltisi: 1.0 mol L⁻¹HNO₃'lü metanol, etanol ve 2-propanol

3.3 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

Tablo 3 Optimizasyon sonrası sıcak ve soğuk kaplıca suyundan hazırlanan matriks uyumlu kalibrasyon verileri

Parametreler	Sıcak Kaplıca Suyu Matriks Uyumlu Kalibrasyon Verileri	Soğuk Kaplıca Suyu Matriks Uyumlu Kalibrasyon Verileri
Doğrusal Çalışma aralığı	2-120 $\mu\text{g L}^{-1}$	3-120 $\mu\text{g L}^{-1}$
Regresyon eşitliği RS-CPE ile (C: mg L^{-1}) RS-CPE siz	A = 2,4002×C+0.013 A=0.0220×C+0.0072	A = 2.320×C+0.021 A=0.0220×C+0.0064
Regresyon katsayısı (R^2)	0.996	0.995
Seçme sınırı (LOD: 3s/m, n:12)	0.56 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.87 $\mu\text{g L}^{-1}$
Nicelleştirme sınırı (LOQ:10s/m, n:12)	1.86 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.90 $\mu\text{g L}^{-1}$
Keskinlik, BSS %(n: 5, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$)	%3.15	%3.80
Gerikazanım % (n:5, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$)	%97.2	%96.5
Zenginleştirme faktörü (EF: $V_{\text{ilk}}/V_{\text{son}}$)	40	40
Duyarlık iyileştirme faktörü (SEF: m_1/m_2)	109.1	105.5

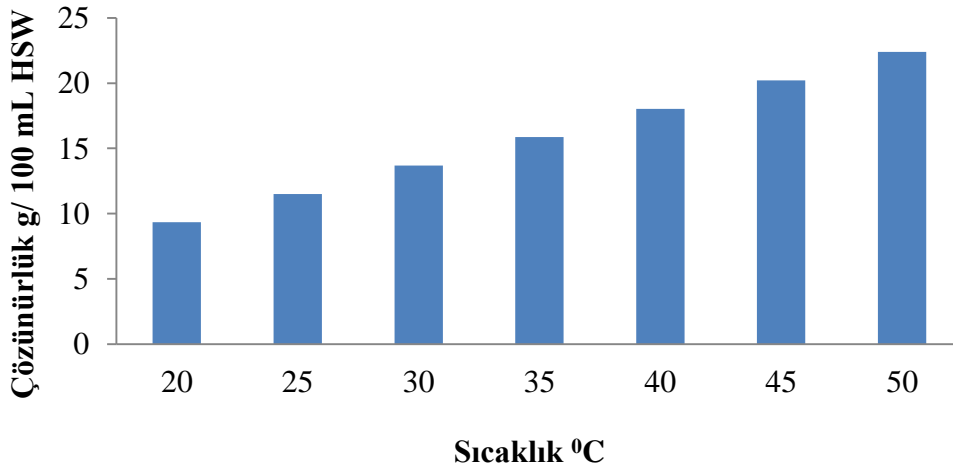
Doğrudan kalibrasyon verileri kullanılarak, sıcak ve soğuk kaplıca suyunun çözünür Mn içerikleri sırasıyla 85.2 ve 32.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. İçilebilir nitelikte olan soğuk kaplıca suyu mangan içeriğinin WHO tarafından öngörülen 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ sınır değerden bir miktar daha düşük olduğu görülebilir.

3.4 Potasyum Permanganatın Sıcak Kaplıca Suyundaki Çözünürlüğü

3.10×10^{-5} - 3.07×10^{-4} $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığındaki kalibrasyon eşitliği kullanılarak, KMnO_4 'ün her iki kaplıca suyundaki çözünürlüğü üç tekrarlı olarak test edilmiş ve 526 nm'de ölçüm değerleri alınmıştır. Bu derişim aralığında eğimi ve kesimi bilinen regresyon eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$A = 2479.8 \times C + 0.032 \quad R^2: 0.999$$

Potasyum permanganatın sıcak kaplıca suyundaki çözünürlüğü 20°C için 100 mL HSW da 9.33 g olarak bulunmuştur. Bu değer $KMnO_4$ damıtık sudaki çözünürlüğü olan 6.38 g/100 mL su ile karşılaştırıldığında yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni UV-VIS spektrometre ile 526 nm dalga boyundaki tayinde kaplıca suyunda bulunan kimyasal maddelerden kaynaklanmış olabilir. Bu dalga boyunda $KMnO_4$ ile suda bulunan türler arasında çeşitli etkileşimler olmuş olabilir. Ayrıca, ortamda bulunan manganlı türlerin absorplama, çökme, birlikte çökme ve redoks tepkimeleri gibi etkileşimlerle birbirlerine dönüşmesinden kaynaklanmış olabilir. Bu yeni türler $KMnO_4$ 'ten daha fazla absorplama yapmış olabilir. Örneğin suyun kükürt oranı fazla olduğundan dolayı MnS oluşmuş olabilir. Bir başka neden ise süspansiyon halinde olan katı partiküller ışığı fazladan absorplamış olabileceğinden dolayı olmuş olabilir. Çünkü sıcak kaplıca suyunda katı partiküller mevcuttur. $KMnO_4$ çözünürlüğü 20 ile 50°C arasındaki sıcaklık artışı ile doğru orantı olduğu saptanmıştır (Şekil 15).



Şekil 15 Potasyum permanganatın sıcak kaplıca suyundaki çözünürlüğü

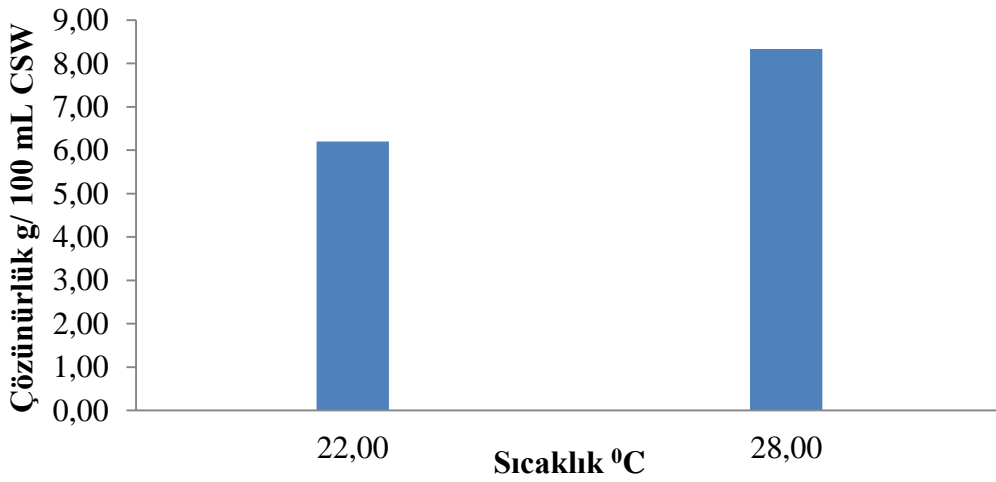
3.5 Potasyum Permanganatın Soğuk Kaplıca Suyundaki Çözünürlüğü

$KMnO_4$ 'ün 526 nm'de 3.10×10^{-5} - 3.07×10^{-4} mg L⁻¹ aralığında oluşturulan kalibrasyon eşitliği kullanılarak üç tekrarlı çözünürlük testleri yürütülmüştür. Bu derişim aralığında eğimi ve kesimi bilinen regresyon eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$A=2479.8 \times C + 0.032 \quad R^2:0.999$$

Potasyum permanganatın soğuk kaplıca suyundaki çözünürlüğü 22°C için 100 mL CSW da 6.20 g olarak bulunmuştur. Bu değer $KMnO_4$ damıtık sudaki çözünürlüğü 20°C olan

6.38 g/100 mL su ile karşılaştırıldığında düşük olarak bulunmuştur. Bunun sebebi olarak UV-VIS spektrometre ile 526 nm dalga boyundaki çözünürlük tayininde kaplıca suyunda bulunan kimyasal maddelerin girişimi düşünülmektedir. Bu kimyasal türler, KMnO_4 ile çeşitli tepkimeler vermiş olabilir. Bu tepkimeler sonucunda da KMnO_4 farklı türlere dönüşebileceğinden absorpsiyon veriminin düşmüş olabileceği düşünülmektedir. Örneğin soğuk kaplıca suyunda bulunan maddeler KMnO_4 'ü indirgemiş olabilir. KMnO_4 'ün 22 ve 28°C arasındaki çözünürlüğünün, sıcaklık artışı ile doğrusal olarak arttığı saptanmıştır. KMnO_4 çözünürlüğünün endotermik olması bulunan sonucu desteklemektedir (Şekil 16).



Şekil 16 Potasyum permanganatın soğuk kaplıca suyundaki çözünürlüğü

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu son yıllarda çok kullanılan önemli bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Misel sistem ekstraksiyon yöntemiyle kaplıca sularındaki çözünür Mn(II)iyonlarının zenginleştirme sonrası FAAS ile tayini yapılan bu çalışmada yüzey aktif olmayan TX-114 surfaktanı ve kompleksleştirici olarak ditizon kullanılarak RS-CPE yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla matris uyumlu model yöntem kullanılarak ekstraksiyon verimini etkileyen parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Belirlenen bu optimum koşullarda uygulanan yöntem kaplıca sularındaki çözünür Mn(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır.

Geleneksel CPE yönteminde ısıtma ve tuz eklenmesi gerekirken RS-CPE yönteminde bunlara gerek kalmadan yöntem hız kazandıran oktanol eklenmesi ile CPE'ye göre daha kısa sürede ve oda sıcaklığında ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrası yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesini daha da düşürmek amacıyla bu faza 1.0 mol L⁻¹ HNO₃'lü metanol, etanol ve 2-propanol gibi çözücüler kullanılmıştır. Bu çözücüler içinde en yüksek sinyali veren asidik metanol olduğuna karar verilmiştir

RS-CPE yöntemi ile Co, Cu, Se, Pb, Ag, Bi ve Mn gibi tekli element çalışmaları ve Cd, Pb, Cu gibi çoklu element çalışmaları geleneksel CPE yöntemiyle kıyaslandığında RS-CPE yönteminde ekstraksiyonun daha hızlı olduğu ve CPT'nin de daha düşük olduğu görülmektedir. Yapılan RS-CPE yöntemiyle Mn tayininde tüm işlemler 10 dakikadan daha kısa bir sürede gerçekleştirilirken, Mn'nın geleneksel CPE yöntemiyle tayininde literatür verileri 40 dakikadan daha fazla sürede gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, RS-CPE yöntemi oda koşullarında gerçekleşirken geleneksel CPE yönteminde 40 °C üzerinde ısıtmanın gerekli olduğu Tablo 4'teki literatür verilerinden de görülmektedir.

RS-CPE yönteminin FAAS ile birleştirilmesi ile optimum koşullarda sıcak kaplıca suyu için 2-120 µg L⁻¹ aralığında matris uyumlu kalibrasyon eşitliği ile 0.56 µg L⁻¹ lık seçme sınırı saptanmıştır. Zenginleştirme sonrası 109.1'lik bir duyarlık iyileştirmesi ile 40 mL örnek için 40'lük zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. 50 µg L⁻¹ lik manganın matrikse eklenmesi sonrası beş tekrarlı ölçümün kesinliği ve geri kazanımı sırasıyla %3.15% ve %97.2 bulunmuştur. Soğuk kaplıca suyu için optimum koşullarda zenginleştirme sonrası 105.5'lik bir duyarlık iyileştirmesi ile 40 mL örneğin zenginleştirilmesinden 40'lük zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. 50.0 µg L⁻¹ lik

manganın matrikse eklenmesi sonrası beş tekrarlı ölçümün kesinliği ve geri kazanımı sırasıyla %3.8 ve %96.5 bulunmuştur.

Tablo 4 RS-CPE ile geleneksel CPE yönteminin karşılaştırılması

Element	Referans	CPE	RS-CPE
Co	Wen ve ark., 2013	---	CPE: 1 dak Santrifüj: 8 dak
Cu	Wen ve ark., 2011	TX-100 CPT:65°C TX-114 CPT:30°C CPE:40 dak	TX-100 CPT:65°C TX-114 CPT:30°C CPE:1 dak Santrifüj: 5dak Tüm proses: 8 dak.
Se	Wen ve ark., 2014	---	CPE: 1 dak Ultra ses: 50°C'de 20 dak Santrifüj: 5 dak.
Pb	Wen ve ark., 2012a	TX-100 CPT:65°C TX-114 CPT:30°C CPE:40 dak.	TX-114 CPT:20°C veya altı CPE: 1 dak Tüm proses: 8 dak
Cd Pb Cu	Bilal ve ark., 2016	Su banyosu: 30-50°C de 5-20 dak Santrüifüj :5 dak Buz banyosu:5-10 dak.	Su banyosu: 30-55°C'de 5-20 dak. Santrüifüj: 5 dak
Ag	Yang ve ark., 2017	Su banyosu: 40°C de 20 dak. Santrifüj: 10 dak Buz banyosu: 10 dak	---
Bi	Wen ve ark., 2012b	CPE: 40 dak. TX-100 CPT:65°C	CPE: 1dak Santrifüj: 5 dak CPT: Oda sıcaklığı (0-30°C arasında hiçbir yan etkisi yok)
Mn	Bozkurt, 2017	Su banyosu: 50°C de 15 dak Santrüifüj: 15 dak Buz banyosu:15 dak	---
Mn	Bu Çalışma (RS-CPE)	---	TX-114 CPT: Oda şartları CPE:1 dak Santrifüj: 5dak 4000 rpm Tüm işlem: 8 dak

Sivas'ta yer alan ve önemli kaplıcalardan biri olan sıcak ve soğuk kaplıcanın (içmece olarak ta kullanılan), sağlık turizminde dünyada önemli bir yer aldığı düşünülerek bu çalışmanın yapılması amaçlanmıştır. Bulunan sonuçlara göre optimum koşullarda yapılan deney sonucunda soğuk kaplıca suyundaki Mn değeri $32.7 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Soğuk kaplıca suyu hem kaplıca hem de içmece olarak kullanıldığı için Türk Standartları Enstitüsü (TSE) 266'a göre $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verisi olan $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$ den düşük olduğundan mangan yönünden içilmeye uygun olduğu saptanmıştır. Sıcak kaplıca suyundaki mangan değeri ise $85.2 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Sıcak kaplıca suyunda Cumhuriyet Üniversitesi Tıp Fakültesi Farmakoloji Ana Bilim Dalı Sıcak Kaplıca Su Analiz Raporu ve İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Ekoloji ve Hidroklimatoloji Ana Bilim Dalı Fiziko-Kimyasal Su Analiz Raporu'na göre yapılmış olan çalışmalarda bulunan sonuçlar sırasıyla $131.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $97.0 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Mevcut çalışma ve yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlar arasındaki küçük farklılıkların mevsimsel şartlardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Bilal ve ark., 2016; Özer ve ark., 2011). Sıcak kaplıca suyu için bulunan sonucun yukarıda belirtilen kaynak sonuçlardan çok az farkla düşük çıkması, analizin kış aylarında yapılmış olmasından kaynaklanmış olabilir. Çünkü yaz ve yağış alan aylarda sızıntı ile yeraltı suyuna karışan mangan miktarı değişim göstermektedir. İkinci neden olarak analiz yapılan su direkt kuyudan değil borularla taşınan sudan alınmıştır. Suda bulunan tortuda önemli ölçüde mangan tutunduğu yapılan analiz sonucundan da anlaşılmıştır.

KMnO_4 'ün 100 mL 20°C damıtık sudaki çözünürlüğü olan 6.38 g değerinde iken sıcak kaplıca suyundaki çözünürlüğü 100 mL HSW da 20°C de 9.33 g olarak bulunmuştur. KMnO_4 'ün 20 ile 50°C arasındaki endotermik çözünürlüğünün her 5°C sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak arttığı saptanmıştır. Potasyum permanganatın soğuk kaplıca suyundaki çözünürlüğü 22°C için 100 mL CSW da 6.20 g olarak bulunmuştur. Bu değer KMnO_4 damıtık sudaki çözünürlüğü 20°C olan 6.38 g/100 mL su ile karşılaştırıldığında düşük olarak bulunmuştur. KMnO_4 , 22 ve 28°C sıcaklık artışı ile çözünürlük artışı arasında doğrusal bir ilişki olduğu saptanmıştır.

RS-CPE yönteminin hızlılığı, basitliği, ucuzluğu, yüksek duyarlık iyileştirme faktörü ve düşük seçme sınırı olasılığı bakımından avantajlıdır.

Bu araştırmada RS-CPE yöntemi FAAS ile birleştirilerek Mn'nın sulu matrislerde nicel analizi yapmak kolay, ucuz, hızlı (ekstraksiyon, santrifüj ve ölçümü on dakikadan

azdır), basit olması bakımından uygulanabilir olduğu sonucuna varıldı. Fakat farklı su numunelerinde matriks etkisinin kontrolü için optimum koşullarının saptanması gereklidir.

Soğuk ve sıcak kaplıca sularına uygulanan bu yöntemin, atık çevresel sular için de uygulanabilir olabileceği öngörülebilir. Uygulanan bu yöntem, sularda çözünmüş Mn^{2+} iyonu tayininde kullanıldığı gibi, örnek matriste mevcut olan tüm mangan türlerinin uygun ve seçimli bir indirgen reaktifle ön indirgenmesi gerçekleştirildikten sonra toplam mangan tayininde de kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Antanasopolous, N.** (2017). Flame Atomic Absorption Spectrometry Analytical Methods. Fourteenth edition, Australia.
- Akbulut, S.** (2012). Endüstriyel atık sulardan izole edilen çinko ve mangan dirençli bakterilerin tanımlanması ve moleküler karakterizasyonu. *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), Kırıkkale.
- Arık, A., Polat, R., Ülker, N.** (1997). Kimya II. İkinci Baskı, İzmir.
- Bilal, M., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Arain, M.B., Baig, J.A., Khan, M., Khan, N.** (2016). Application of conventional and modified cloud point extraction for simultaneous enrichment of cadmium, lead and copper in lake water and fish muscles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40,137-144.
- Bozkurt, C.**(2017). Noniyonik surfaktanların bulutlanma noktasından faydalanarak çevresel örneklerdeki bazı metal içeriklerinin belirlenmesi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), Edirne.
- Burger, K.**(1973). Organic Reagents in Metal Analysis. International Series of Monographs in Analytical Chemistry. First Edition, Pergamon press, Oxford, 119-124p.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Gaus, P.L.** (1987). Basic Inorganic Chemistry. Second Edition, Canada, 490-493p.
- Çaylak, O.** (2008). İndikatör tepkime sistemi kullanarak eser düzeylerde manganezin katalitik kinetik–spektrofotometrik yöntemle belirlenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), Sivas.
- Çetin, V.** (2006). Amberlite XAD-1180/tiyosalisilik asit şelat yapıcı reçine ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), Kayseri.
- Doğutan, M., Filik, H., Apak, R.** (2003). Preconcentration of manganese(II) from natural and sea water on a palmitoyl quinolin-8-ol functionalized XAD copolymer resin and spectrophotometric determination with the formaldoxime reagent. *Analytica Chimica Acta*, 485 (2), 205-212.
- Doula, M.K.** (2006). Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*, 40, 3167-3176.

- Evanglos, K.P., Giokas, D.L., Karayannis, M.I.** (2005). Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, (5), 426-436.
- Geankoplis, C.J.** (2011). Taşınma Süreçleri ve Ayırma Süreci İlkeleri. *İzmir Güven Kitabevi, (Çeviri: Yapıcı, S.)*, 802-805s, İzmir.
- Gerber, G.B., Le'onard, A., Hantson, P.H.** (2002). Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 25–34.
- Gündüz, T.** (1999). İnrümentel Analiz. *Başar Ofset, Ankara*, 110-112s, 317-333s.
- Jensen, L.T., Alemanji, M.A., Culotta, V.C.** (2003). The *Saccharomyces cerevisiae* high affinity phosphate transporter encoded by PHO84 also functions in manganese homeostasis. *The Journal of Biological Chemistry*, 278 (43), 42036-42040.
- Karabulut, T.C.** (2011). Çok dişli ligantlar yardımı ile eser miktardaki Fe ve Co iyonlarının atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi ile tayini. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, Ankara.
- Kılıç, Ü.** (2006). 8-Hidroksikinolin immobilize edilmiş silikon kolonun alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresine örnek sunumunda yeni bir yöntem olarak kullanımı. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi)*, İstanbul.
- Kuşçu, M.** (2008). Akış-enjeksiyon analizi ile su numunelerinden kurşunun giderilmesi ve ön zenginleştirilmesi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (Yüksel Lisans Tezi)*, Edirne.
- Mahmoud, M.E., Kenawy, I.M.M., Hafez, M.M.A.H., Lashein, R.R.** (2010). Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidenepropylamine ion exchanger. *Desalination*, 250, 62–70.
- Morgan, J.J.** (2005). Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(1), 35-48.
- Oğuz, T.C.** (2015). İçme suyu arıtımında yaygın olarak karşılaşılan su kalite problemleri ve arıtımı için çözüm önerileri. *T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı (Uzmanlık Tezi)*, Ankara.
- Oymak, T.** (2003). Silikajel-Dimetilglioksim katı faz ekstraksiyonu ile çeşitli örneklerdeki palladyumun atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, Kayseri.

- Özcan Gurbetoğlu, G.P.** (2010). Determination of cadmium using slotted quartz tube atom trap atomic absorption spectrometry and metal coatings. *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara.
- Özdemir, N.** (1999). Amberlit XAD-8 ile dolgulu bir kolonda inorganik Sb (III) ve Sb (V) iyonlarının türlemesi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), Kayseri.
- Özgün, H.** (2007). Oksidasyon ve filtrasyon aşamalarında sularda mangan giderimini etkileyen bazı faktörlerin araştırılması. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul.
- Plumlee, G.S., Ziegler, T.L.** (2003). The medical geochemistry of dusts, soils and other earth materials. *Treatise on Geochemistry*, 9, 263-310.
- Sarzanini, C., Abollino, O., Mentasti, E.** (2001). Flow-injection preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry determination of manganese in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 435 (2), 343-350.
- Sertakan, K.** (2015). Çeşitli karbon tabanlı nano malzemeler kullanılarak atık sulardaki Cu (II) iyonunun giderimi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), Sivas.
- Skoog DA., West DM., Holler FJ., Crouch SR.** (2004). Fundamentals of Analytical Chemistry. Eighth Edition, 906-916s.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R.** (2013). Enstrümantal Analiz İlkeleri. *Sarıyıldız Ofset Matbaacılık (Çeviri: Kılıç, E., Yılmaz, H.)*, 230-248s, 374-378s, Ankara.
- Smith, M.** (1981). Ünit Operasyonları. *İ.T.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları (Çeviri: Gülbaran, E.)*, 259-306s, İstanbul.
- T.C. Cumhuriyet Üniversitesi.** Sıcak su kaplıcası raporu. C.Ü. Tıp Fak., Farmakoloji A.B.D., Sivas
- Türkiye Cumhuriyeti Sivas Valiliği.** www.sivas.gov.tr/.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı.** Kimya Teknolojisi Metaller 2. Ankara, 2008.
- T.C. İstanbul Üniversitesi.** İstanbul Tıp Fakültesi Tıbbi Ekoloji ve Hidroklimatoloji Ana Bilim Dalı Fiziko-Kimyasal Su Analiz Raporu. 2014.
- Uyan, C.** (2012). Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri (Yayınlanmamış ders notları). Cumhuriyet Üniversitesi, 1-15, 17-29, 59-64, Sivas.
- Ürper, Y., Besler, S.** (Ed.) (2013). İşletme Fonksiyonları. *T.C. Anadolu Üniversitesi Yayını*, 66-68s, Ankara.

- Wen, X., Ye, L., Deng, Q., Peng, L.** (2011). Investigation of analytical performance for rapidly synergistic cloud point extraction of trace amounts of copper combined with spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83 (1), 259–264.
- Wen, X., Deng, Q., Ji, S., Yang, S., Peng, L.** (2012a). Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchemical Journal*, 100, 31-35.
- Wen, X., Zhao, Y., Deng, Q., Ji, S., Zhao, X., Guo, J.** (2012b). Investigation of novel rapidly synergistic cloud point extraction pattern for bismuth in water and geological samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89, 1– 6.
- Wen, X., He, L., Shi, C., Deng, Q., Wang, J., Zhao, X.** (2013). Application of rapid cloud point extraction method for trace cobalt analysis coupled with spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 452–456.
- Wen, X., Zhang, Y., Li, C., Fang, X., Zhang, X.** (2014). Comparison of rapidly synergistic cloud point extraction and ultrasound-assisted cloud point extraction for trace selenium coupled with spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 200–205.
- Yang, X., Jia, Z., Yang, X., Li, G., Liao, X.** (2017). Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24 (3), 589–594.
- Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (hplc) seminer notları.** www.dolunay.com
- Yıldız, A., Genç, Ö.** (1993). Enstrümental Analiz. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, 181-203s, Ankara.
- Yıldız, D.** (2011a). Bazı metal iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilerek AAS ile tayini ve analiz koşullarının deneysel tasarım ile optimizasyonu. *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Doktora Tezi), Aydın.
- Yıldız, Z.** (2011b). Sulu ortamdaki bazı metal iyonlarının misel ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), Konya.

Zatta, P., Lucchini, R., van Rensburg, S.J., Taylor, A. (2003). The role of metals in neurodegenerative processes: Aluminum, manganese, and zinc. *Brain Research Bulletin*, 62, 15–28.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Hasan PINAR
Doğum Tarihi	1962
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adres	Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas
E-posta Adresi	hasanpinar24@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Mersin Dumlupınar Lisesi, 1981
Lisans	Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 1990
Lisans	Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, Kamu Yönetimi Bölümü, 2012
Lisans	Anadolu Üniversitesi, Açık Öğretim Fakültesi, Felsefe Bölümü, 2016

İş Tecrübesi

Michigan Ferris State University	Öğretim Görevlisi, 1990-1991
Delaware County Community College	Öğretim Görevlisi, 1990-1991
Dicle Üniversitesi Batman Meslek Yüksek Okulu, Petrokimya ve Rafineri Bölümü	Öğretim Görevlisi, 1991-2001
Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	Uzman, 2001-