



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DOĞAL SULARDA, MADEN SULARINDA VE ATIK SULARDA BULUNAN
KURŞUN (II) İYONLARININ MİSEL ORTAM EKSTRAKSİYONUYLA
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

NİLGÜN BAŞATA

AĞUSTOS 2023

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DOĞAL SULARDA, MADEN SULARINDA VE ATIK SULARDA BULUNAN
KURŞUN (II) İYONLARININ MİSEL ORTAM EKSTRAKSİYONUYLA
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

NİLGÜN BAŞATA

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SÜRME

AĞUSTOS 2023

Nilgün BAŞATA tarafından **Doç. Dr. Yavuz SÜRME** danışmanlığında hazırlanan **“Doğal Sularda, Maden Sularında ve Atık Sularda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Misel Ortam Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi ve Tayini”** isimli bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa UÇAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN, Aksaray Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Yavuz SÜRME, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararı ile kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Mustafa KARATEPE
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nilgün BAŞATA

ÖZET

DOĞAL SULARDA, MADEN SULARINDA VE ATIK SULARDA BULUNAN KURŞUN (II) İYONLARININ MİSEL ORTAM EKSTRAKSİYONU ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

BAŞATA, Nilgün

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yavuz SÜRME

Ağustos 2023, 57 sayfa

Bu çalışmada esas olarak kurşun iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi ile zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini için en uygun şartlar belirlenmiştir. Geliştirilen bu yöntemde, Pb (II) metal iyonlarının potansiyel bir kompleksleştirici olan B6 vitamini ile kompleksleştirilerek, yüzey aktif madde kökenli bir yöntem olan bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile önderiştirilmesi ve tayini sağlanmıştır. Yöntemde, çözelti pH'sı, yüzey aktif madde ve B6 vitamini konsantrasyonları, yabancı iyonlar, denge zamanı ve sıcaklığı, numune hacmi parametreleri optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı (LOQ) ve tayin sınırı (LOD) değerleri sırasıyla 7,9 ve 26,0 olarak bulunmuştur. Optimize edilen yöntemin validasyonu standart referans madde analizi ile gerçekleştirilmiş ve yöntem doğal kaynak suları ile maden suları ve atık su gibi bazı gerçek su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar sözcükler: Kurşun, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, vitamin B6, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, önderiştirme, doğal sular

SUMMARY

ENRICHMENT AND DETERMINATION OF LEAD (II) IONS IN NATURAL WATERS, MINERAL WATERS AND WASTE WATERS BY MICELLAR MEDIATED EXTRACTION

BAŞATA, Nilgün

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor

: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SÜRME

August 2023, 57 pages

In this study, the optimum conditions were determined mainly for the preconcentration of lead ions by cloud point extraction (CPE) method and their determination by flame atomic absorption spectrophotometer. In this developed method, Pb (II) metal ions were preconcentrated and determined by the cloud point extraction, which is a surfactant-based method, by complexing them with vitamin B6, which is a potential complexing agent. In the method, solution pH, surfactant and vitamin B6 concentrations, foreign ions, equilibrium time and temperature, sample volume parameters were optimized. Limit of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD) values of the developed method were found to be 7.9 and 26.0, respectively. The validation of the optimized method was carried out by standard reference material analysis and the method was successfully applied to some real water samples such as natural spring waters wastewater and mineral waters.

Keywords: Lead, cloud point extraction, vitamin B6, flame atomic absorption spectrophotometry, preconcentration, natural waters

ÖN SÖZ

Yapılan bu tez çalışmasında sularda bulunabilen bir ağır metal olan eser düzeydeki kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için hızlı ve basit bir önderiştirme yöntemi olan bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu araştırmada, yenilikçi ekstraksiyon yöntemi olan BNE'nin hem teorik hem de deneysel yönlerini içeren, kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu tezin içeriği, BNE yönteminin sistematik olarak uygulanmasını kolaylaştırmak için çeşitli aşamalar halinde oluşturulmuştur. İlk aşama, yüzey aktif madde sistemlerinin faz davranışları, misel oluşum mekanizması, analit-misel etkileşimi ve misel-sıcaklık gibi BNE yönteminin dayandığı temelleri içermektedir. İkinci aşama ise yöntemin deneysel uygulamasını içermektedir.

Tezimin, planlanma, literatür tarama ve deneysel aşamalarının gerçekleştirmesi sırasında, bilimsel temeller ışığında yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle her zaman ilgi göstererek, teşvik ve destek vererek, kıymetli zamanından esirgemeyen çok değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Yüksek Lisans çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Demet ÖZKIR'a ve Prof. Dr. Ersen TURAÇ'a teşekkür ederim. Deneylerimin yürütülmesi sırasında Analitik Kimya araştırma laboratuvarını ve laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa UÇAN'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Biyoloji Bölümü Bölüm Başkanı Prof. Dr. Osman SEYYAR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca; bilgilerini, tecrübelerini, kaynaklarını esirgmeden bana rehberlik eden Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen, beni bu günlere getiren başta annem ve babam olmak üzere yanımda hissettiğim sevgili ailemin bütün fertlerine ayrıca yol arkadaşım, canım kızım Nil YILDIRIM'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri	1
1.1.1 Kurşun	4
1.2 Ağır Metallerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırma ve Ekstraksiyon Yöntemleri	6
1.2.1 Uçurma ile zenginleştirme	7
1.2.2 Elektroanalitik zenginleştirme	8
1.2.3 Birlikte çöktürme ile zenginleştirme	8
1.2.4 İyon değiştirme ile zenginleştirme	9
1.2.5 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme	9
1.2.6 Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme	10
1.3 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	10
1.3.1 Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun kullanıldığı alanlar	13
1.3.2 Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda verimlilik	14
1.4 Eser Element Tayininde Analitik Parametreler	14
1.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	16
1.5.1 Lambert-Beer Kanunu	17
1.5.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin metodu	20
1.5.3 Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı	21
BÖLÜM II	23
LİTERATÜR ÖZETİ	23
BÖLÜM III	27
MATERYAL VE METOT	27

3.1 Materyal	27
3.1.1 Kullanılan cihazlar	27
3.1.2 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi.....	28
3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler.....	28
3.1.4 Tampon çözeltilerin hazırlanması	30
3.1.5 Stok iyon çözeltilerinin hazırlanması.....	30
3.1.6 Organik çözücüde mineral asit çözeltilerinin hazırlanması	33
3.1.7 Ligand çözeltisinin hazırlanması.....	33
3.1.8 Yüzey aktif madde çözeltisinin hazırlanması	33
3.2 Metot.....	34
3.2.1 Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	34
3.2.2 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına çözelti pH'sının etkisi.....	35
3.2.3 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına kompleksleştirici (B6 vitamin miktarının etkisi	36
3.2.4 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına yüzey aktif madde (Tergitol NP-7) miktarının etkisi	36
3.2.5 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına sıcaklığın etkisi.....	37
3.2.6 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına yabancı iyonların etkisi	38
3.2.7 Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle gerçek örneklerde bulunan Pb (II) iyonlarının tayini	39
BÖLÜM IV	40
BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1 Çözelti pH'sının Etkisi.....	41
4.2 Sıcaklığın Etkisi.....	41
4.3 Kompleksleştirici (B6 vitamini) Miktarının Etkisi	42
4.4 Yüzey Aktif Madde (TNP-7) Miktarının Etkisi	44
4.5 Yabancı İyonların Etkisi	45
4.6 Geliştirilen BNE Yönteminin Gerçek Örneklerle Uygulanması	45
4.7 Yöntemin Analitik Parametreleri	46
BÖLÜM V	48
SONUÇLAR.....	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	56
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Çeşitli endüstri faaliyetleri ve çevreye yaydığı ağır metaller	3
Çizelge 1.2. En tehlikeli metaller için MCL standart değerleri	4
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları	29
Çizelge 3.2. Pb (II) iyonlarının ölçümünde kullanılan FAAS çalışma şartları.....	35
Çizelge 4.1. Pb (II) iyonlarının geri kazanımına yabancı iyonların etkisi (pH=6.0, N=4).....	45
Çizelge 4.2. Optimize edilen BNE yönteminin gerçek örneklerle uygulanması	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kalibrasyon eğrisi örneği.....	20
Şekil 1.2. Oyuk katot lambası.....	21
Şekil 1.3. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri	22
Şekil 3.1. B6 vitamininin iki boyutlu yapısı	33
Şekil 3.2. Tergitol NP-7 yüzey aktif maddesinin açık formülü	34
Şekil 4.1. B6 vitamininin kimyasal yapısı ve UV-Görünür bölge spektrumu ($\lambda_{maks}=290$ nm)	40
Şekil 4.2. Pb (II) iyonlarının BNE yöntemi ile önderiştirilmesine çözelti pH'sının etkisi	41
Şekil 4.3. Pb (II) iyonlarının BNE yöntemi ile önderiştirilmesine ortam sıcaklığının etkisi	42
Şekil 4.4. Pb (II) iyonlarının BNE yöntemi ile önderiştirilmesine B6 vitamini hacminin etkisi	43
Şekil 4.5. Mol oranı yöntemi ile kompleks stokiometrisinin yaklaşık olarak belirlenmesi	43
Şekil 4.6. Pb (II) iyonlarının geri kazanımına TNP-7 miktarının etkisi (pH=6.0, N=4)	44
Şekil 4.7. Pb (II) iyonlarının kalibrasyon eğrisi.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
%	Yüzde
λ_{maks}	Maksimum dalga boyu

Açıklama

Kısaltmalar

μg	Mikrogram
μL	Mikrolitre
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BNE	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
cm^3	Santimetreküp
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
CPT	Bulutlanma Noktası Sıcaklığı
dk	Dakika
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lambası
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
g	Gram
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
HCL	Oyuk Katot Lambası
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
ICP-AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KFE	Katı Faz Ekstraksiyonu
kg	Kilogram
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
M	Molar
mA	Miliamper

MCL	Maximum Contaminant Level
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
pH	Potansiyel Hidrojen
ppm	Milyonda Bir Kısım
rpm	Dakikada Dönme Sayısı
SSE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
U.S. EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	World Health Organization

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Ağır Metaller ve Bazı Özellikleri

Ağır metaller, yüksek atom ağırlıkları ve yoğunlukları ile karakterize edilen bir element sınıfıdır. Ağır metaller fiziksel özellik açısından incelendiğinde yoğunlukları 5 g/cm^3 'den büyük olan metallerdir. Bu grupta; kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) başta olmak üzere birçok metal yer almaktadır. Bu metaller yeryüzünde çoğunlukla karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunurlar. Hem yerkabuğunda doğal olarak bulunurlar hem de insanlar tarafından çeşitli endüstriyel, tarımsal ve teknolojik amaçlar için kullanılmaktadırlar. Bazı ağır metaller biyolojik süreçlerde eser düzeyde önemli roller oynamaktadır. Ancak çevrede birikmeleri ve ardından canlı organizmaların bu elementlere maruz kalmaları, insan sağlığı, çevre ve canlı ekosistemi üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle endişelere sebep olmaktadır (Kahvecioğlu vd., 2004).

Ağır metallerin olumsuz etkileri, kalıcılıkları, biyobirikimleri ve toksisiteleri nedeniyle son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmektedir. Ağır metal kirliliği, hem antropojenik faaliyetlerden hem de doğal süreçlerden kaynaklanan yaygın bir küresel sorundur. Madencilik, metalurji, elektronik ve tarım gibi endüstrilerin yanı sıra kentleşme ve uygun olmayan atık yönetimi, ağır metallerin havaya, suya ve toprağa salınmasına neden olmaktadır. Bu zehirli metaller bir kez salındıktan sonra çevrede uzun süre kalır ve besin zincirine girerek insan popülasyonlarını ve benzer şekilde ekosistemleri etkiler. Ağır metallerin toksisitesi, organizmalardaki temel biyolojik süreçleri bozma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Bu metaller organizma içerisindeki enzimatik aktivitelere müdahale edebilir, hücresel fonksiyonları değiştirebilir ve oksidatif stresi tetikleyerek çeşitli organ sistemleri üzerinde bir dizi zararlı etkiye yol açabilmektedirler. Bilişsel işlev ve davranış anormallikleri dâhil olmak üzere bazı nörolojik bozukluklar, ağır metal maruziyetiyle ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, ağır metaller böbrek fonksiyon bozukluğu, kardiyovasküler hastalıklar, solunum rahatsızlıkları ve çeşitli kanser türlerinin gelişiminde olumsuz rol oynamaktadır.

Ağır metallerin toksik etkilerini gösterme mekanizmalarını anlamak, çevresel maruziyetin ortaya çıkardığı riskleri değerlendirmek ve etkili azaltma stratejileri geliştirmek için hayati önem taşır. Ayrıca, ağır metal kirliliğine neden olan kaynakların ve yayılma yollarının belirlenmesi, uygun izleme ve iyileştirme önlemlerinin araştırılması, bu tehlikeli maddelere insan ve çevre maruziyetini en aza indirmeye yönelik çok önemli adımlardır.

Doğaya salınan ağır metallerin yayılması doğal sulara, topraklara, sedimentlere ve buradan da canlı organizmalara kadar ulaşabilmektedir. Ağır metallerin yayılma dereceleri değerlik elektronlarına, elektronik yapılarına, çaplarına, hidratlaşmalarına, ortam pH'sına, ortamdaki derişimlerine, adsorplayıcı yapısına, yükseltgenme basamaklarına ve ortamda bulunan diğer metallerin derişimlerine bağlı olarak değişmektedir (Gündüz, 2012).

Doğal süreçler ile bertaraf edilemeyen bu ağır metaller en önemli 'inorganik kirletici'ler olarak kabul edilmektedir. (Mohammadi vd., 2010).

Ağır metal kirliliğinin temel nedenleri arasında, tarım alanlarında kontrolsüz olarak yapılan kimyasal ilaçlama ve gübreleme faaliyetleri, endüstriyel kuruluşların atık sularını doğrudan akarsulara boşaltması, yine endüstriyel fabrikaların baca gazlarını filtrelemeden atmosfere salması bulunmaktadır. Bu durum ekosistemin ve ona bağlı olan tüm bileşenlerin hızla ve tersinmez olarak kirlenmesine sebep olmaktadır. Kentleşme ve endüstrileşmedeki hızlı artış içme suyu kaynaklarının kirlenmesine neden olan bir başka etkidir. Tüm bu olumsuz gelişmeler sonucunda birçok ağır metal iyonu kirletici olarak sulara karışıp su kirliliğini meydana getirmektedir. Bunun sonucunda su kaynaklarının içme suyu, sulama ve su ürünleri gibi farklı amaçlar için kullanılabilirliği azalmaktadır. Ağır metal içeren tarım ilaçları, insektisitler, herbisitler, bazı kimyasal gübreler ve evsel atıklar da doğal suların kirlenmesine sebep olmaktadır (Artan, 2007). Çizelge 1.1'de endüstrinin neden olduğu ağır metal yayılımı gösterilmektedir (Rether, 2002).

Çizelge 1.1. Çeşitli endüstri faaliyetleri ve çevreye yaydığı ağır metaller

Endüstri Tipi	Co	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Sn	Zn	Fe	As	Al	Mn	Mo	V
Kâğıt	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Petrokimya	-	+	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-	+	+
Klor-alkali	-	+	+	-	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-
Gübre Sanayi	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+
Demir-Çelik	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Enerji Üretimi	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+

Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi hemen her endüstri kolundan doğaya ağır metal salınımı olmaktadır. Yayılan bu ağır metaller parçalanamaması ve canlı organizmaların yapısında birikme potansiyellerinin olması nedeniyle oldukça zararlı ve aynı zamanda toksiktirler. Ağır metallerin çok düşük derişimleri bile canlı organizmalar üzerinde zararlı etkilere sahiptir. Çizelgede görüldüğü gibi ağır metallerin, endüstriyel uygulamalarda yoğun bir şekilde kullanılmaları nedeniyle, bu endüstriyel faaliyetlerden sulu ortamlara sorun yaratabilecek ölçüde ağır metal yayılabilmektedir (Chen vd., 2005; Singh vd., 2004).

Endüstriyel faaliyetlerden salınan atık sular, endüstri türüne bağlı olarak; arsenik (As), kobalt (Co), civa (Hg), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), bakır (Cu), krom (Cr), çinko (Zn), nikel (Ni) ve mangan (Mn) gibi çeşitli ağır metalleri içerebilmektedir. Bu metallerin bir kısmı besin zincirine aktararak, gıda kalitesini etkileyebilecek ve canlı organizmalar için önemli sağlık sorunlarına neden olabilecek niteliktedir (Galal, 2015).

Dünyada birçok ülkede atık sularda bulunabilecek ağır metallerin türleri ve derişimleri üzerinde sınırlamaları içermekte olan yönetmelikler bulunmaktadır. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı tarafından oluşturulan ve sularda bulunabilecek ağır metallerin maksimum kirleticilik seviyesi değerleri ve insan üzerindeki olumsuz etkileri Çizelge 1.2 de verilmiştir (Babel and Kurniawan, 2003).

Çizelge 1.2. En tehlikeli metaller için MCL standart değerleri

Ağır metal	Zararları	MCL (mg/L)
Arsenik	Deride kızarıklık, iç organlarda kanser, damar hastalıkları	0.050
Kadmiyum	Böbreklerde hasar ve rahatsızlık, insanlarda kanserojen etki	0.01
Krom	Baş ağrısı, ishal, bulantı, kusma, kanserojen etki	0.05
Bakır	Karaciğerde hasar, Wilson hastalığı, uykusuzluk	0.25
Nikel	Deride yanma, bulantı, kronik astım, öksürük, insanlarda kanserojen etki	0.20
Çinko	Depresyon, uyuşukluk, nörolojik bulgular ve artan susuzluk	0.80
Kurşun	Fetal beyinde hasar, böbreklerde, dolaşım sisteminde ve sinir sisteminde hastalıklar	0.006
Cıva	Romatizmal eklem iltihabı, böbreklerde, dolaşım sisteminde ve sinir sisteminde hastalıklar	0.00003

Ağır metaller, büyüme ve gelişme oranında azalma, kanser, organ tahribatı, sinir sistemi hasarı ve aşırısına maruz kalındığı durumlarda ölüm dâhil olmak üzere ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Cıva ve kurşun gibi bazı yaygın ağır metallere maruz kalmak, bağışıklık sisteminin kendi hücrelerine saldırdığı durumlara neden olabilmektedir. Sonuç olarak bu maruziyet, romatoid artrit gibi eklem hastalıklarına, böbrek, dolaşım sistemi, sinir sistemi hastalıklarına ve fetal beyinde hasara yol açabilmektedir. Daha yüksek dozlarda maruz kalınan ağır metaller, geri dönüşü olmayan beyin hasarına neden olabilmektedir (Barakat, 2011).

Eser derişimlerde bile olsa da çevreye yayılan ağır metaller, hava, su ve toprak da dâhil olmak üzere birçok kaynaktan kirliliğe neden olmaktadır (Silva and Santos Roldan, 2009). Hava, su, toprakta bulunabilecek eser miktardaki ağır metal iyonlarının doğru tespiti, analitik kimya için önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Mohammadi vd., 2010).

1.1.1 Kurşun

Kurşun, simgesi Pb, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol olan, periyodik çizelgede 6. Periyot IV A grubunda bulunan, metalik hali mavi-gümüş renk karışımına sahip bir elementtir. Yoğunluğu 25°C’de 11,34 g/cm³ olan bu metalin erime noktası 327,4°C ve kaynama noktası 1740°C’dir (Çetin, 2021). Atom numarası 60’tan fazla

olan metaller arasında, doğada en sık rastlanılan metaldir. 4 tane dayanıklı ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb izotopları ve 4 tane de kısa ömürlü olmak üzere ^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb ve ^{214}Pb izotopları bulunmaktadır (Girgin, 2003).

Kurşun, biyokimyasal tepkimelerde yer almayan ve nörotoksin olarak sınıflandırılan bir ağır metaldir. İnorganik ve organik olmak üzere iki farklı kimyasal formda bulunur. İnorganik kurşun, atmosferde organik kurşun ise gıdalarda ve sularında bulunabilmektedir. Kurşunun zehirli etkilerinin görüldüğü ilk yer sinir sistemidir. Bunun dışında, böbreklerde, kadın ve erkek üreme sistemlerinde negatif etkileri vardır (Özbolat ve Tuli, 2016).

Kurşun metalinin insan vücudunda zehirli etki gösterebilmesi için belirli bir seviyeye kadar organizmada birikmesi gereklidir. Yine kurşunun göstereceği etki yaşa ve bünyeye göre değişiklik gösterebilmektedir. Kurşun metalinden kaynaklanan zehirlenme sonucunda, bebeklerde zekâ geriliği, öğrenme zorlukları oluşabilirken, normal bireylerde beyin hasarı ve hatta ölümle sonuçlanabilecek etkiler gözlemlenebilmektedir. (Çağlarırnak ve Hepçimen, 2010).

Kurşun metalinin insan vücuduna alınması büyük oranda içme suyundan kaynaklanmaktadır. İçme suyuna bulaşma ise, su transfer borularından ve ev içi tesisat sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Dünya sağlık örgütü verilerine göre kurşun metali iskelette birikimi olan zehirli bir elementtir. Ayrıca, kurşunun D vitamini ve kalsiyum metabolizmasını olumsuz etkilediği ve insanlar üzerinde kanserojen etkiler bırakacağı belirtilmiştir (WHO, 2008).

Su kaynaklarından bulaşan kurşun miktarı, suyun çıktığı kaynağın asidik veya bazik olmasına göre farklılık gösterebilir. Eğer kaynaktan transfer edilen su asidik ve yumuşak kimyasal özelliklere sahip ise taşınma sırasında boru ve tanklardaki kurşun metalini çözerek sudaki kurşun iyonlarının derişiminin artmasına neden olur.

Kurşun zehirlenmesi hem ülkemiz hem de dünya çocukları için ciddi sağlık riski oluşturmaktadır. Kurşunun sinir sistemi, kalp-damar sistemi, üreme sistemi karaciğer ve böbrek üzerinde ciddi zararları vardır (Çaylak, 2010).

Kurşun üretimi ve tüketimi dünya çapında her geçen yıl artmaktadır. Çevreye salınan başlıca endüstriyel kurşun kaynakları; pil üretimi, metal kaplama, boya endüstrisi, cephane, tetraetil kurşun üretimi, seramik ve cam sanayisinde yapılan baskı işlemleri, tablo ve diğer boyama işlemleri şeklinde sıralanabilir. Su borularının üretim işlemlerinde kurşun metalinin kullanımı yasak olmasına rağmen, kurşun içeren borulardan su geçtiğinde de kurşun kirliliği meydana gelebilmektedir (Gupta vd., 2011). Böylece, yaygın bir sorun olarak kabul edilen kurşun metali, içme suyu ve tarımsal sulama yoluyla besin zincirine girebilir (Gupta vd 2011).

Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer - IARC), yapılan bazı çalışmalardan elde edilen hayvan verilerine dayanarak kurşunu insanlar için “muhtemel kanserojen metal” olarak değerlendirmektedir. Kurşun kanserojen etkisinin yanısıra birçok olumsuz etkilere de yol açtığı bilinmektedir (Steenland and Boffetta, 2000). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyundaki kurşun için, izin verilen maksimum değeri 10 µg/L olarak belirlemiştir (WHO, 1996).

Sulu ortamda bulunan eser miktardaki Pb (II) iyonlarının enstrümental yöntemlerle doğrudan belirlenmesi oldukça zordur. Bunun nedeni, sularda bulunan Pb (II) iyonu derişiminin oldukça düşük olması ve daha da önemlisi Pb (II) iyonların bulunduğu ortamdaki yabancı maddelerin (örnek matrisi) analiz sonuçlarını etkilemesi nedeniyle, analitik doğruluk ve kesinlik düşük olur. Sonuç olarak, enstrümental yöntemlerle kurşun derişimi belirleme işlemi yapılmadan önce, etkili bir ekstraksiyon ve/veya zenginleştirme yönteminin geliştirilmesi ve uygulanması büyük önem arz etmektedir (Wang vd., 2016).

1.2 Ağır Metallerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırma ve Ekstraksiyon Yöntemleri

Analitik kimyada numune hazırlama, hız sınırlayıcı bir adımdır ve analitin ayrılması/önderiştirilmesi basamağını oluşturur. Numunelerin önderiştirilmesi, öncelikle analitlerin ayrılması ve belirlenmesi basamağının geliştirilmesi ve böylece analitik yöntemlerin hassasiyetini ve seçiciliğini arttırmaya yardımcı olur. Ekstraksiyon işlemi kromatografik tekniklerin başarılı bir şekilde kullanılabilmesi/uygulanabilmesi için, analit ile girişim yapan matris bileşenlerinden analitleri uzaklaştırmak ve numuneyi ölçüme hazır hale getirmek için gerekli bir adımdır. Bu nedenle hedef kimyasalların

kantitatif analizlerinde doğru numune hazırlama yönteminin seçilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu adım, potansiyel bileşik etkileşiminin ortadan kaldırılması, numunede bulunabilecek herhangi bir hedef analitin zenginleştirilmesi ve numunenin son analiz için optimum koşullara getirilmesi dahil olmak üzere çeşitli nedenlerle de gereklidir (Hammad vd., 2022).

Ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında, yüksek hacimdeki bir örneğin içerisindeki ağır metallerin analizinin yapılabilmesini kolaylaştırmada çeşitli zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır (Soylak ve ark., 2001).

1.2.1 Uçurma ile zenginleştirme

Sulu ortamda bulunan metallerin uçurma (buharlaştırma) yöntemi ile önderiştirilmeleri çok yaygın bir yöntem olmamasına rağmen, uçucu bazı elementler için oldukça etkilidir. Yöntemin temeli, matriksi oluşturan bileşik ve iyonlar ile zengileştirilmek istenen eser element arasındaki uçuculuk farkına dayanmaktadır (Alemdağ, 1999).

Uçurma işlemi hem analit hem de matriks uçurularak gerçekleştirilebilir. Kimyasal olarak bu bileşenlerden hangisi daha uçucu ise o uçurularak işlem gerçekleştirilir. Çözücü ile birlikte matriksin uçurularak uzaklaştırılması durumunda, büyük miktarda kimyasala ihtiyaç duyulmadan metal iyonları zenginleştirilebilir. Bu durumda, ana bileşen su, organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisi olmaktadır. Analitin buharlaştırıldığı durumlarda ise bu bileşenler uygun bir çözeltide absorplanarak ya da soğuk bir yüzeyde yoğunlaştırılarak zenginleştirme gerçekleştirilir (Soylak ve ark., 2001).

AAS, AES ve AFS (Atomik Floresans Spektroskopisi)'de kullanılan Hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindendir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaşmalı atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAAS) ile de matriks ayrılması yaygındır (Alfassi ve ark., 1992).

Eser elementler, karmaşık matriks bileşenleri ve örnekler içerisinde oldukça küçük derişimlerde bulunmaları nedeniyle, analiz edilmeden önce ayırma ve önderiştirme işlemleri uygulanmaktadır. Bu amaçla; birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme,

iyon değiştirme, membran filtrasyonu, kolon tekniği, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve son yıllarda oldukça popüler hale gelen bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi yöntemler eser elementleri ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2006).

1.2.2 Elektroanalitik zenginleştirme

Elektrokimyasal yöntemlerde yaygın olarak akım ve/veya potansiyelin kontrol edildiği elektroliz teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemle, çok düşük konsantrasyon değerine sahip metal iyonları bulundukları ortamlardan nicel olarak ayrılabilir. Yöntemin çalışması, önderiştirilmesi istenen metal iyonunu içeren bir çözeltiye anot, katot ve ölçüm elektrotları daldırılıp ve uygun bir akım veya potansiyelin sabit bir süre uygulanması sonucu ilgili metal iyonlarının katot elektrot yüzeyine toplanması şeklinde olmaktadır. Katot yüzeyinde toplanan metaller çeşitli spektroskopik yöntemlerle analiz edilir. Elektroanalitik biriktirme yönteminde optimizasyon bileşenleri ise potansiyel, akım, elektrolit, numunenin bileşimini, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, gibi değişkenlerle gerçeleştirilmektedir.

Elektrik akımı ile metal iyonlarının önderiştirilmesi ve tayininde kullanılan bazı yöntemler sementasyon, civa kullanarak biriktirme, elektrolitik çözünme, elektrodializ, elektroosmoz, elektroforez ve elektrodifüzyon olarak sayılabilir (Zolotov ve ark., 1990).

1.2.3 Birlikte çöktürme ile zenginleştirme

Birlikte çöktürme yöntemi, sulu ortamda çözünmüş metal iyonlarının, aynı ortamda oluşturulan bir çökelek üzerinde safsızlık olarak biriktirilmeleri şeklinde tanımlanabilir. Yöntemin mekanizması; hapsetme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyon olaylarının sırasıyla meydana gelmesi ile açıklanır. Her ne kadar sentez yöntemlerinde, birlikte çökme olayı safsızlığa neden olan bir olgu olarak tanımlansa da eser elementlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde tercih edilen bir kimyasal yöntemdir (Ünsal, 2009).

1.2.4 İyon değiştirme ile zenginleştirme

İyon değiştirme yönteminde, katı bir adsorbanın yapısında bulunan bazı iyonlar, analit içeren bir çözelti içerisindeki aynı yüklü analit/analitler ile yer değiştirirler. İyon değiştirme tekniğinde, analit içeren büyük hacimli çözeltiler reçine üzerinden geçirilip daha küçük hacimlere aktarılırlar ve böylece ilgili analitin seçimli olarak zenginleştirilmesi sağlanır. Zenginleştirilen elementler FAAS gibi yöntemlerle kolaylıkla tayin edilirler (Topalak, 2012).

Bu yöntemin istenen seviyede çalışabilmesi için, matriksin dağılma katsayısının küçük, eser metalin dağılma katsayısının ise büyük olması istenir. Bu durumda analit kolonda tutulur. İyon değiştirici materyalin seçiminde, iyondeğiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçimliliği gibi parametrelerin dikkate alınması gerekmektedir (Ercan, 2008).

1.2.5 Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi, analit iyonlarının veya moleküllerinin birbirleri ile karışmayan iki farklı çözücü arasında farklı oranlarda dağılması temeline dayanmaktadır. Bu yöntem basit ve hızlı uygulanabilirliği ile zenginleştirme yöntemleri arasındaneme bir yer tutmaktadır. Yöntemin uygulaması, bir fazın su, diğer fazın ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücü olduğu ve analitin su fazından organik faza geçmesi bir dengeye bağlı olarak geçmesi şeklindeyir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminin iki farklı uygulama şeklinden birincisinde matriks bileşenler ortamdanda uzaklaşırken, analit sulu fazda bırakılırken; ikincisinde ise sulu fazdaki metal iyonları çoğunlukla şelatları ve/veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler.

Bir metal iyonu bu yöntemle ekstrakte edildiğinde ilgili elementin daha büyük ve matriksin ise daha küçük dağılma oranına sahip olması ekstraksiyonu kolaylaştırmaktadır. Böylece zenginleştirme faktörü de arttırılmış olur. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, metal iyonunun türü, çözelti pH'sı, yan tepkimeler, ligandın türü, zcnn türü ve sıcaklık gibi parametrelere bağlıdır (Murat, 2011).

1.2.6 Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme

Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme yöntemi, sıvı bir faz içerisinde bulunan analit iyonlarının, katı bir faz üzerinde tutunması ve tutunan analit iyonlarının çok daha küçük bir hacimdeki çözelti ortamına aktarılması prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemle sıvı örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması sonucu analitin saflaştırılması ve önderiştirilmesi sağlanmış olur. Yöntemin uygulanması iki farklı yolla gerçekleştirilebilmektedir. Birincisi, sulu ortamdaki analitin adsorban içeren bir adsorpsiyon kolonundan geçirilmesi; ikincisi ise analit içeren çözeltiye adsorbanın eklenip karıştırılması şeklindedir. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü yardımıyla katı fazdan çekilir (Yılmaz, 2012).

1.3 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Sıvı sıvı ekstraksiyonu (SSE), ağır metal iyonları ve suda çözünmüş bazı organik bileşiklerin ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılan geleneksel bir ayırma tekniğidir. Bu yöntemde ekstraksiyon, analitin bir sıvı fazdan başka bir sıvı faza geçirilmesi olarak tanımlanır. Bu yöntem günümüze değin on yıllar boyunca, referans ayırma tekniği olarak kullanılmıştır. Ancak günümüz bilim insanları, SSE yönteminin bileşenlerinden birisinin uçucu ve kanserojen olan organik bir çözücüyü içermesi sebebiyle, daha az tehlikeli kimyasallar içeren çevre dostu yöntemleri araştırmaktadırlar. Analitik kimyada geleneksel organik çözücülerin kullanıldığı yöntemlerin yerine daha az toksik ve daha az tehlikeli alternatif yöntemlerin araştırılması hem verimlilik hem de maliyet açısından daha tercih edilebilir olmuştur. Bu yöntemlerin başında bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) gelmektedir.

Eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin deriştirilmesinde yüzey aktif maddelerin kullanıldığı ekstraksiyon yöntemidir. Son yıllarda analitik kimyanın önemli uygulamalarından biri haline gelmiştir.

Yüzey aktif maddeler organik bileşiklerdir, ancak kimyasal yapılarındaki hidrofobik karbon zinciri (kuyruk) ve hidrofilik çözünebilir fonksiyonel gruplar (baş) kısımlar sayesinde bu maddeler hem organik hem de sulu çözücülerde kolayca çözünürler (Bezerra vd., 2005). Amfifilik moleküller olarak da adlandırılan bu maddeler, içinde

çözündüğü ortamın yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmada sulu fazda kalabileceği en düşük konsantrasyona kritik miseller konsantrasyonu (CMC) denilir. Bu noktada çözeltideki monomerlerin kimyasal potansiyelleri maksimuma ulaşır. Sulu çözeltide bulunan yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller konsantrasyonuna yaklaştıkça da en düşük seviyeye ulaşır. Düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çöker. Sıcaklık arttıkça kristaller monomerler halinde çözeltiye geçer ve misel oluşumu başlar. Yüzey aktif madde monomerlerinin kritik miseller konsantrasyonuna ulaştığı sıcaklığa ‘Kritik Miseller Sıcaklığı’ (CMT) adı verilir. Kristal katı faz, monomer faz ve misel fazının denge halinde bulunduğu sıcaklığa ise ‘Kraft Noktası’ denir.

Yüzey aktif kökenli bileşiklerden miseller ve vesiküller analitik kimyada en çok araştırılan konulardan biridir. Miseller, çok seyreltik çözeltilerde monomerler halinde bulunurlar ancak konsantrasyonları kesin bir alt sınır değerinin üzerine çıkarıldığında (kritik miseller konsantrasyonu) monomerler birleşip “misel” adı verilen kolloidal yapıları oluştururlar. Hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplara sahip amfifilik moleküllerdir. Dip kısımlar molekülün hidrofobik kısmı, üst kısımlar hidrofilik kısımdır (Sürme, 2005).

BNE'nin analitik uygulamaları ilk olarak 1978'de Watanabe ve Tanaka tarafından literatüre sunulmuştur. Bu yöntem, bir non-iyonik yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonunun (CMC) üzerindeki bir derişimde ve sıcaklıkta meydana gelen bulutlanma noktası olgusuna dayandırılmıştır. 1999 yılında, kimyasal yöntemlerdeki organik çözücülerini ve toksik reaktiflerini en aza indirmek, atık miktarını azaltmak ve çözücülerini yeniden kullanılmasını öngören yeşil kimya konsepti tanıtıldı. Bu tanımlamanın ardından, BNE yöntemi yeşil kimya kavramına uygun bir analitik uygulama olarak kabul edilmiştir (Mandal and Lahiri, 2022).

Biyolojik ve çevresel numunelerde bulunabilen ultra düşük derişimlerdeki analitlerin yüksek doğruluk, yüksek kesinlik ve yeterli hızda ekstrakte edilmesi ve zenginleştirilmesi için düşük maliyetli yeni bir yöntemle ihtiyaç duyulmuştur. Son otuz yılda, tüm dünyada yüzey aktif madde kökenli analitik ayırma yöntemlerinin geliştirilmesine yönelik tüm alanlarda artan bir ilgi gözlemlenmiştir.

Bulutlanma noktası, iyonik olmayan ve zwitteriyonik yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinin uygun sıcaklık ve derişim şartları sağlandığında bulanık hale geldiğı noktadır. Bulutlanma noktasında çözelti iki faza ayrılır. Bunlardan ilki suda çözünmeyen ve yüzey aktif maddece zengin küçük hacimli faz, diğeri de sulu fazdır. Fazlar ayrıldıktan sonra, sulu fazdaki yüzey aktif madde derişimi kritik misel konsantrasyonunun hemen altındadır. Bu olay, misel oluşumuna, oluşan misellerin boyutundaki artışa ve sıcaklığa bağlıdır.

Misel sistemleriyle, doğrudan veya türevlendirildikten sonra etkileşebilen analit türleri, ısıtma sonrasında, yüzey aktif madde bakımından zengin fazın küçük bir hacminde kolayca daha derişik hale getirilebilir. Bu temeller kullanılarak tasarlanan ekstraksiyon yöntemlerine bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) adı verilir. Bu yöntem klasik ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak oldukça dikkat çekmektedir.

Metal analizlerindeki BNE yöntemi oldukça basit basamaklardan oluşur: Öncelikle birkaç yüz mililitrelik sulu bir numuneye, birkaç ml konsantre yüzey aktif madde eklenir. Şelatlaştırıcı madde çözünürlüğüne bağlı olarak, bir organik çözücü içinde veya doğrudan su içinde çözülmüş olan yüzey aktif madde ile birlikte çözeltiliye ilave edilir. Çözelti bulutlanma noktasının üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve fazların ayrılması genellikle santrifüjleme işleminden sonra gerçekleşir. Güvenilir, kantitatif bir ayırma ve sonrasında hedef analitin tayini için yüksek verimli bir zenginleştirme sağlanması; deneysel parametrelerin kapsamlı bir optimizasyonuna bağlıdır.

BNE verimliliğı, temel olarak metal türleri ile yüzey aktif madde arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Şelatlaştırıcı kullanılırsa etkinlik, metal ile şelatlaştırıcı arasındaki kompleks oluşum sabitine, kompleks oluşum kinetiğine ve misel ortamın faz transferine bağlıdır. Metal şelatlarının misel ortamındaki dağılım sabitleri, metal iyonlarının spesifik doğasına bağlıdır. Bu durum yöntemin metal seçiciliğini sağlaması açısından oldukça önemlidir. Ayrıca BNE verimini yükseltmek için düşük yüzey aktif madde konsantrasyonları gerekir. Şelatlaştırıcı kimyasalın konsantrasyonu, reaktifin diğeri metaller tarafından herhangi bir şekilde tüketilmesi olasılığı da göz önüne alınarak yeterli miktarda olmak zorundadır. Çözelti pH'sı, metal şelat oluşumu ve bunu takip eden ekstraksiyon üzerinde benzersiz bir rol oynar. Bu nedenle yöntem geliştirirken en önemli basamakların başında ekstraksiyonun gerçekleştiğı optimum pH değerinin

belirlenmesi gelmektedir. Optimum denge süresi ve denge sıcaklığı, reaksiyonları tamamlamak ve mümkün olduğunca verimli bir şekilde kolay faz ayrıştırma ve zenginleştirmeyi elde etmek için oldukça önemli ve gereklidir. Yüksek bulutlanma noktasına sahip yüzey aktif maddelerle çalışırken, aşılması gereken temel deneysel zorluk, santrifüjleme / faz-ayırma basamağı sırasında olası sıcaklık düşüşüyle ekstraksiyon veriminin kaybı olarak ortaya çıkmaktadır. Misel çözeltilerinin bulutlanma noktası, çözeltiye, tuzların, bazı alkollerin, non-iyonik yüzey aktif maddelerin ve bazı organik bileşiklerin eklenmesiyle kontrol edilebilir ve/veya değiştirilebilir. Yüzey aktif madde bakımından zengin fazın ayrılması, deney tüpünün santrifüjlenmesinden sonra, fazın viskozitesini arttırmak için bir buz banyosuna yerleştirilmesiyle büyük ölçüde kolaylaşır. Sonrasında ortamda kalan herhangi bir sulu faz, Pasteur pipeti yardımıyla atılır. BNE uygulanırken dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli husus, analitik ölçümler yapmadan önce yüzey aktif madde bakımından zengin fazın doğal viskozitesinin azaltılması ihtiyacıdır. Bu amaçla kullanılan en yaygın seyreltme çözeltisi organik çözücüde hazırlanan mineral asit çözeltisidir. Ölçüm cihazlarından alınan analitik sinyallere göre ilave edilen bu çözelti için optimum bir hacim değeri vardır ve bu değer deneylerle belirlenmelidir. Bahsedilen optimum değer, çözeltinin viskoziteyi düşürebilme kabiliyeti ile cihazların dedektörleri tarafından tolere edilebilecek organik çözücü miktarı arasındaki değerdir.

Bir yüzey aktif maddenin BNE deneyleri için uygun olabilmesi için sahip olması gereken temel gereklilikler bazı fizikokimyasal ve ticari özellikleri ile ilgilidir. Bu özellikler temel olarak; faz ayrılmasını kolaylaştıran yüksek yoğunluk, düşük bulutlanma noktası sıcaklığı, dengeli hidrofobik özellik, ticari olarak bulunabilme ve düşük fiyat şeklinde sıralanabilir. BNE ekstraksiyonu üzerine yapılan araştırmalarda en sık kullanılan yüzey aktif maddeler; poli(-oksietilen)-7,5-(p-ter-oktilfenil) eter (Triton X-114) ve PONPE-7.5 ve son yıllarda oldukça dikkat çeken TNP-7 non-iyonik yüzey aktif maddeleridir (Stalikaş., 2002).

1.3.1 Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun kullanıldığı alanlar

Son yıllarda, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE), klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif olarak ilgi çeken bir teknik olmuştur. Yöntem, yukarıda ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi, sulu çözeltilerdeki iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin uygun

derişimde ve bulutlanma noktası sıcaklığı üzerine ısıtıldığında, miseller oluşturarak bulanık hale gelme özelliğine dayanmaktadır.

BNE yöntemi kullanılarak çeşitli analit gruplarının önderiştirilmesi ve tayini gerçekleştirilebilmektedir. Bu gruplar inorganik ağır metal iyonları olabileceği gibi organik boyar maddeler ya da çeşitli zararlı bileşikleri içerebilmektedir.

1.3.2 Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda verimlilik

Normal sıvı-sıvı ekstraksiyonunda analit ve organik faz arasındaki etkileşimler, denge sabiti K_D kullanılarak belirlenmektedir. Ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonun çok yeni ve farklı bir yaklaşımı olan bulutlanma noktası ekstraksiyonundaki yüzey aktif maddece zengin fazın polimerik yapısından dolayı yöntemi sıvı-sıvı ekstraksiyon olarak tanımlamak tam doğru değildir. Bununla birlikte geleneksel ekstraksiyon yöntemlerindeki analit dağılımlarındaki verimlilik yaklaşımı BNE yönteminde de uygulanır. Yani verimlilik hesabı; yüzey aktif maddece zengin faza geçen analitin sulu fazda kalan analite oranı belirlenerek yapılabilir. Denklem (1.3)'te tez çalışmamızda kullandığımız geri kazanım hesabı verilmiştir.

$$\% \text{ Geri kazanım} = \frac{\text{yüzey aktif maddece zengin fazdaki analit derişimi}}{\text{sulu fazda kalan analit derişimi}} \times 100 \quad (1.3)$$

Maksimum hassasiyette analiz yapabilmek için ekstraksiyon parametrelerini optimize etmek ve ekstraksiyon verimliliğinin mümkün olduğunca yüksek olmasını sağlamak gerekmektedir (Mudrik, 2015).

1.4 Eser Element Tayininde Analitik Parametreler

Tekrarlanabilirlik (Repeatibility)

Aynı analizcinin, aynı laboratuvar ortamında, aynı çözeltide, belirli zaman dilimi içerisinde, paralel numunelerle yaptığı ölçümlerden alınan sonuçların birbirine yakın olması tekrarlanabilirlik olarak ifade edilmektedir (Çakır, 2015). Standart sapma, bağıl standart sapma, yüzde bağıl standart sapma olarak verilmektedir (Uluözlü, 2005).

Doğruluk (Accuracy)

Elde edilen sonuçların “gerçek değer”e veya “gerçek kabul edilen değer”e ne kadar yakın olduğunu belirtmektedir. Doğruluk, hata ile belirlenmektedir. Analitik işlemlerde çeşitli hatalar bulunmaktadır. Bu hatalar nedeniyle gerçek değer tam olarak bilinemediği için doğruluk da tam olarak tayin edilemez (Ulaş, 2013). Yapılan analiz sonuçlarının doğruluğu, birçok laboratuvarında birbirinden farklı analitik metodlar kullanılarak analiz edilmiş uluslararası sertifikalı standartlarla belirlenmektedir (Uluözlü, 2005).

Kesinlik (Precision)

Ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığını (tekrarlanabilirliği) gösterir. Standart sapma, Bağlı standart sapma, Varyans veya varyasyon katsayısı ile verilir. Kesinlik 3 gruba ayrılarak incelenmektedir: a- Tekrarlanabilirlik (Gün içi tekrarlanabilirlik), b- Orta-Kesinlik (Günler arası tekrarlanabilirlik) c- Tekrar Üretilirlik (Reproducibility). Analitik işlemler sonucunda ulaşılan değerlerin birbirine yakınlığı, kesinliği bilirmektedir. Kesinlik, sistemin tekrarlanabilirliğinin yanı sıra belirsiz veya rastgele hataların bir ölçüsüdür (Öztürk, 2019). Standart sapma, kesinliğin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir ölçüttür (Çetin, 2006).

Duyarlılık (Sensitivity)

Cihazdan okunan absorbans değerlerinin, standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan kalibrasyon eğrisinin eğimi, duyarlılık olarak ifade edilmektedir. Atomik absorpsiyonda duyarlılık, analiz elementinin net %1’lik absorpsiyonuna ya da 0,0044’lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır (Çetin, 2006).

Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD)

Bir analitik yöntemin performansı belirlenirken genellikle gözlenebilme sınırından yararlanılmaktadır. Analitin tayin edilebilen en küçük derişimi gözlenebilme sınırı olarak ifade edilmektedir. Gözlenebilme sınırını belirleyebilmek için bir seri kör çözelti

hazırlanır (Turan, 2013). Gözlenebilme sınırı, $LOD = 3,3 \times \frac{s_{k\ddot{o}r}}{m}$ formülü ile bulunan derişim değeridir. Bu formülde; m, lineer kalibrasyon grafiğinin eğim değeri, $s_{k\ddot{o}r}$ ise lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde veya analit içirmeden (21 tane) hazırlanan bir seri kör çözeltilinin absorbands ölçümlerinin standart sapmasıdır (Yıldız, 2011).

Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirliğin çok düşük olması nedeni ile gerçek tayin yapılacağı zamanlarda gözlenebilme sınırı değerinin biraz üzerinde çalışmak sonuçların doğruluğunu arttırmaktadır. Elde edilen bu değer tayin sınırı olarak adlandırılmaktadır (Çetin, 2006). Tayin sınırı, $LOQ = 10 \times \frac{s_{k\ddot{o}r}}{m}$ ifadesi ile belirlenmektedir. Bu ifadede; m değeri, doğrusal kalibrasyon grafiğinin eğimi iken $s_{k\ddot{o}r}$ ise lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde veya analit içirmeden hazırlanan bir seri (21 tane) kör çözeltilinin absorbands değerlerinin standart sapmasıdır. Sonuçların doğruluğu için çalışma derişimleri en az LOQ değeri kadar olmalıdır (Yıldız, 2011).

Geri Kazanım (Recovery)

Bileşimi bilinen bir maddenin geliştirilen yöntemle zenginleştirilmesi (geri kazanılması) sonucunda elde edilen derişimdeki absorbands değerinin, ilgili değerin yöntem uygulanmadan fakat aynı matriks ortamında bulunan absorbands değerine oranı olarak tanımlanmaktadır. Geri kazanma yüzdesi, geliştirilen yöntemin optimizasyonu için incelenen parametrelerin değerlendirilmesinde bir ölçü olarak kullanılmaktadır.

1.5 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin 1814 yılında Fraunhofer tarafından atılan temelleri Kirchoff ve Bunsen tarafından ele alınmış ve prensip geliştirilmiştir. Bu prensibe göre bir madde bir sıcaklıkta dalga boyunda ışın yayarsa, aynı sıcaklıkta yaydığı bu ışını absorplayabilir, absorpsiyon ve emisyon olayları bir arada gerçekleşebilir. Bir metal atomu bir fotonu absorpladığında, atomun temel enerji seviyesinde yer alan elektronlar bir üst enerji seviyesine geçmektedir. Atomik

absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışınların serbest metal atomları tarafından absorplanması prensibine dayanmaktadır (Gündüz, 2007-2012).

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi; kolay kullanıma sahip oluşu, yaygın olarak erişilebilirliği, düşük maliyetli oluşu ve aynı zamanda sağlam bir teknik olması sebebiyle mümkün olan her alanda diğer tekniklere göre daha çok tercih edilmektedir (Arı vd., 2020). Atomik absorpsiyon spektroskopisi araştırma laboratuvarlarının yanı sıra gıda, petrol, ilaç sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ferreira vd., 2018).

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde, numune enjekte sisteminin nispeten düşük verimliliği sonucunda numunenin çoğunun atomizere taşınamamasından ve ölçüm bölgesinde analit atomlarının kalış süresindeki kısalıktan kaynaklanan çeşitli sınırlılıklardan bahsedilebilmektedir. Tekniğin hassasiyetini sınırlayan bu faktörlerin giderilmesi için tekniğe ek olarak farklı geliştirmeler yapılmaktadır (Ataman, 2008).”

1.5.1 Lambert-Beer Kanunu

Bir maddenin çözeltisinden polikromatik bir ışın demeti geçirilirse, bu demette bulunan bazı ışınlar çözeltideki maddeler tarafından absorplanır ve ışın demeti şiddetinden bir miktar kaybederek çözeltiden çıkar (Gündüz, 2007).

Çözeltiye I_0 şiddetinde giren ışın demeti, çözeltiyi I şiddetinde terk eder. Işın demetinin çözeltiden geçme oranı I_0/I olur. Bu orana geçirgenlik (T) ismi verilmektedir, Denklem (1.6)’da gösterilmektedir.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.6)$$

Absorbans (A) ile geçirgenlik arasında Denklem (1.7)’de gösterilen bağlantı kurulmaktadır. Bu bağlantıya göre çözeltiden geçen ışın demeti şiddetinin azalmasıyla absorbans artmaktadır.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (1.7)$$

Toplam absorpsiyon, mevcut serbest atomların sayılarına ve bu atomların ışını absorplama derecelerine bağlıdır. Temel seviyedeki atomlar ile uyarılmış seviyedeki atomlar arasındaki denge, atomları uyarmak için gerekli enerjiye ve sistemin sıcaklığına bağlıdır. Gerekli enerji büyük ise uyarılmış atom sayısı azdır. Sistemin sıcaklığı yüksek olursa uyarılmış seviyedeki atomların sayısı fazla olur (Gündüz, 2007).

Lambert, ışının çözelti içinde aldığı yol ve ışın şiddeti arasında bağlantı kurmuştur, bu bağlantıya Denklem (1.8)'de yer verilmektedir. Bu bağlantıya göre ışının çözelti içinde aldığı yol arttıkça ortamdan geçen ışının şiddeti logaritmik veya geometrik olarak azalmaktadır.

$$I = I_0 \times e^{-kb} \quad (1.8)$$

I : geçen ışının şiddeti

I_0 : gelen ışının şiddeti

k : absorpsiyon katsayısı

b : hücrenin uzunluğu (ışının aldığı yol)

Beer, absorbansın (A), verilen bir dalga boyundaki ışının yolu üzerinde bulunan absorplayan taneciklerin konsantrasyonuyla orantılı olduğunu ifade eder, bu ifade Denklem (1.9)'da gösterilmektedir.

$$I = I_0 \times e^{-kc} \quad (1.9)$$

I : geçen ışının şiddeti

I_0 : gelen ışının şiddeti

k : absorpsiyon katsayısı

c : konsantrasyon

Absorbans, ışının çözelti içinde aldığı yol (b) ve çözeltide absorpsiyon yapan taneciklerin konsantrasyonuyla (c) doğru orantılıdır. Buna göre absorbans, $A = kbc$ şeklinde verilebilir, k absorpsiyon katsayısıdır.

Lambert-Beer denklemleri birleştirildiğinde; ışın şiddetleri, homojen çözeltideki absorplayan maddenin konsantrasyonu ve ışının aldığı yol arasında Denklem (1.10)'da gösterilen bir ilişki kurulmuştur.

$$I = I_0 \times e^{-kbc} \quad (1.10)$$

Absorbansın (A) birimi, ışının çözeltide aldığı yol (b) cm, ışını absorplayan maddenin konsantrasyonu (c) gram/mol olacak şekilde düzenlenirse, molar absorplanma kat sayısı ya da molar absorptivite ismini alır. Molar absorptivite ϵ ile gösterilir. Maddenin konsantrasyonu ve ışının aldığı yol arasındaki logaritmik bağlantı Denklem (1.11)'de gösterilmektedir. Bu bağlantı Denklem (1.12)'deki gibi sadeleştirildiğinde, molar absorptivite ve absorpsiyon kat sayısı arasında bir bağlantı kurulabilmektedir.

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{kbc}{2,303} \quad (1.11)$$

$$\epsilon = \frac{k}{2,303} \quad (1.12)$$

Absorbans ve molar absorptivite ilişkisi Denklem (1.13)'de gösterildiği şekilde bir araya getirilerek molar absorbans olarak düzenlenir (Skoog vd., 2013).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (1.13)$$

I_0 : gelen ışının şiddeti

I : geçen ışının şiddeti

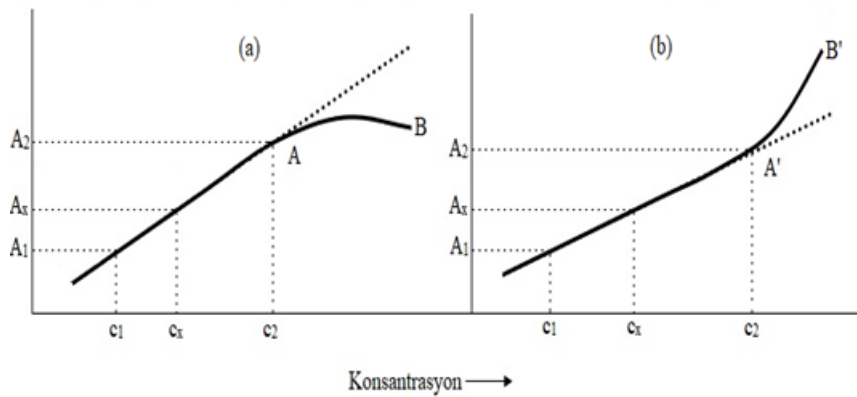
c : konsantrasyon

b : hücrenin uzunluğu

ϵ : molar absorptivite

1.5.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin metodu

Tayini yapılacak maddenin konsantrasyonunu bulmak için, bu maddenin saf bir tuzundan, konsantrasyonları çok düşük bir seri çözelti hazırlanır ve AAS cihazıyla absorbans (A) değerleri bulunur. Absorbans ve konsantrasyon grafiği çizilerek bir doğru elde edilir. Bilinmeyen numunenin aynı cihazla absorbansı ölçülür, ölçülen değer grafikte absorbans yerine konularak konsantrasyon bulunur. Bir çalışma grafiğinin oldukça geniş bir konsantrasyon aralığını içine alan bir doğru olması istenmektedir. Bu aralığa çalışma konsantrasyon aralığı ya da kalibrasyon eğrisi denir (Şekil 1.3). Bu aralığın üst sınırında, absorpsiyon yapan tanecikler çok fazla olduğu için bunların hepsine yetecek kadar ışın taneciği bulunmadığından, konsantrasyona karşılık olacak kadar absorbans olmaz ve kalibrasyon eğrisi konsantrasyon eksenine doğru kıvrılır (Şekil 1.3 (a)). Buna karşılık tayini yapılan madde çalışma sıcaklığında iyonlaşıyorsa, iyonlaşma çalışma aralığı boyunca aynı oranda devam eder fakat çalışma aralığının üstüne çıkıldıkça bu oran bozulur. Çünkü tanecikler çok olduğu için aynı alev sıcaklığında uyarılmış taneciklerin oranı daha çok artmaya başlar. Bunun sonucu olarak çalışma grafiği absorbans eksenine doğru kıvrılır (Şekil 1.1 (b)) (Gündüz, 2012).



Şekil 1.1. Kalibrasyon eğrisi örneği

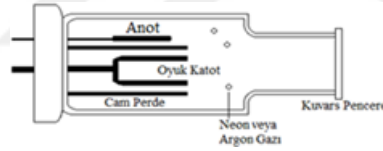
Bilinmeyen numunenin cihaz ile bulunan konsantrasyonundan daha çok emin olmak için bir yöntem izlenebilmektedir. Numunedeki madde X ile, absorbansı da A_X gösterilirse, konsantrasyon c_X olur. c_X konsantrasyonunun altında ve üstünde iki değerde standart çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerin A_1 ve A_2 absorbanslarından c_1 ve c_2 konsantrasyonları bulunur. Bulunan c_1 ve c_2 konsantrasyonları hazırlanan standart

çözeltilerin konsantrasyonlarından ne oranda farklıysa, bilinmeyen c_x konsantrasyonu da olması gereken konsantrasyonundan o oranda farklı olur (Gündüz, 2012).

1.5.3 Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde Sulliwana ve Walsh tarafından icat edilen oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Katottan fırlayan yüksek enerjili elektronlar lambada bulunan neon veya argon gazı atomlarına çarparak elektron fırlatmaktadır. Meydana gelen pozitif yüklü iyonlar, elektronca zengin olan oyuk katoda doğru hızlanıp çarparak katottan atomlar koparmaktadır. Koparılan atomlar uyarılmış olduklarından, temel hallerine dönerken katot lambasındaki atomun rezonans ışınlarını yaymaktadırlar (Sturman ve Willis, 2002).

Analiz için, cihazda tayin edilecek metale ait katot lambası yerleştirilmektedir (Şekil 1.4). Oyuk katot lambasına ait görsel Şekil 1.2’de yer almaktadır (Sturman ve Willis, 2002).



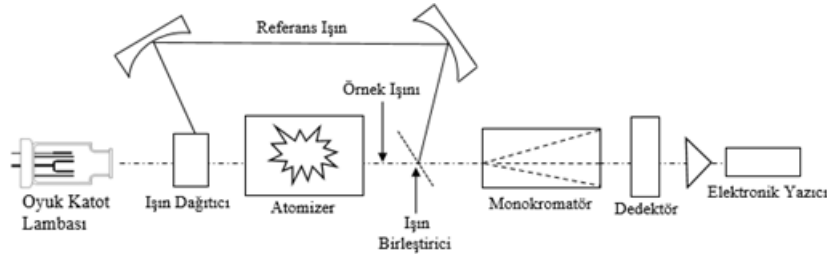
Şekil 1.2. Oyuk katot lambası

Bu lambadan çıkan rezonans ışınları, alev ortamına gönderilerek alev ortamında bulunan metal atomları tarafından absorplanmaktadır. Bu absorpsiyon değeri, cihazda absorban değeri olarak görüntülenmektedir. Absorbanstan yararlanarak söz konusu maddenin konsantrasyonu tayin edilmektedir (Sturman ve Willis, 2002).

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopilerinde numune çözeltisi, alev ortamına sis halinde dağıtılır. Dağılma sonrasında alev ortamında numunenin yanı sıra yanıcı ve yakıcı gaz karışımları bulunur (Medel vd., 2013).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ışın yoluna göre farklılık göstermektedir. Bu çalışmada okul laboratuvarımızda bulunan çift ışın yollu atomik absorpsiyon

spektroskopi cihazı kullanılmıştır ve cihaz bileşenlerine ilişkin şekil Şekil 1.3’de yer almaktadır (Medel vd., 2013).



Şekil 1.3. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri

Oyuk kattotan çıkan ışın demeti aynalı bir kesiciyle iki eşit kısma ayrılır, birisi alev ortamından diğeri ise alevin etrafından geçer. Sonrasında bu iki yarım ışın demeti, ayna disk vasıtasıyla birleştirilir ve monokromatöre gönderilir (Gündüz, 2007).

Monokromatörde numune tarafından emilen belirli dalga boyu seçilir, diğer dalga boyları dahil edilmez. Monokromatörde seçilen dalga boyu, fotoçoğaltıcı tüp olan detektöre gönderilir, burada ışın sinyali ışın yoğunluğuyla orantılı bir şekilde elektrik sinyaline dönüştürülmektedir. Sonrasında sinyal amplifikatörü vasıtasıyla elektrik sinyali işlenir, işlenen veri okuma için görüntülenebilir veya istenilen formatta çıktı alınabilir (Skoog vd., 2013).

BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

Nyaba ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları bir araştırmada As, Cd, Cr, Co, Sb, Pb ve Tl metallerinin zenginleştirilmesi için indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi kullanarak ultrason destekli bulutlanma noktası ekstraksiyonu (UA-CPE) ve dispersif μ -katı faz ekstraksiyonunu (D- μ -SPE) birleştiren basit bir yöntem geliştirmişlerdir. Optimum koşullarda, doğrusalılık, LOD ve LOQ değerlerini sırasıyla 0,20–1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ 90–150 ng L^{-1} ve 200–500 ng L^{-1} olarak belirlemişlerdir. Yöntemde yüzey aktif madde olarak Triton X-114 ve metal tutucu olarak Mg/Al-LDH@CNTs nano-kompozitini kullanmışlardır. Yöntemin doğruluğu, CRM BCR679, NIST SRM 1573a ve SRM 1640a ve geri kazanım deneyleri kullanılarak araştırılmıştır. Deney sonucunda %97 ila %99,3 ve -4,0 ila %2,4 arasında değişen tatmin edici geri kazanımlar ve bağıl hatalar elde edilmiştir. Önerilen yöntem, yeraltı suyu, şişelenmiş maden suyu, nehir suyu ve sondaj suyu ve gıda örnekleri gibi çeşitli gerçek örnekler için başarıyla uygulanmıştır. (Luthando vd., 2020).

Liu ve diğerleri 2023 yılında yaptıkları bir çalışmada, sülfonat fonksiyonel grubu içeren bir C-izo-bütıl-kaliks[4]rezorsinaren bileşiğini, kaliks[4]rezorsinarenin formaldehit çözeltisi ve sodyum sülfıt ile sülfometilasyon tepkimesiyle sentezlemişlerdir. Sülfonatometillenmiş kaliks[4]rezorsinaren (C4RS) bileşiği, çözelti içinde simetrik bir kase şeklinde bir yapıda olup belirli metal iyonlarını yakalama olasılığı sağlayan esnek yapıya sahip dört metilen sülfonat grubuna sahiptir. C4RS, yüzey aktif madde çözeltisinde suda iyi çözünürlüğe sahip mükemmel bir metal şelatlama maddesi ve tanıyıcıdır. C4RS maddesi Cr^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} gibi çeşitli metal iyonları varlığında Pb^{2+} iyonuyla seçici olarak şelatlaşmıştır. Araştırmacılar, C4RS ve Triton X-114'ü sırasıyla şelatlayıcı ve misel kaynağı olarak kullanıldığında, Pb^{2+} iyonları için verimli ve seçici bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) geliştirdiklerini ve metal iyonlarını indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile tayin ettiklerini rapor etmişlerdir. (Liu vd.,2023).

Mohammadi ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan araştırmada, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmesinden önce eser miktardaki kurşun

iyonunun zenginleştirilmesi için hassas bir bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi (CPE) geliştirilmiştir. CPE yöntemi, 1- (2-piridilazo) -2-naftol (PAN) ile Pb (II) iyon kompleksi oluşumuna dayanır ve daha sonra oluşan kompleks iyonik olmayan yüzey aktif madde Triton X-114'e hapsedilir. CPE verimliliğini etkileyen, numune çözeltisinin pH'sı, PAN ve Triton X-114 derişimi, denge sıcaklığı ve zamanı gibi ana faktörler ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Pb (II) iyonunun 15.0 mL çözelti ile zenginleştirilmesi için 30'luk bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Optimum koşullar altında, kalibrasyon eğrisi, $R^2=0.9998$ ($n = 10$) ile 7.5 ng mL^{-1} - $3.5 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ kurşun aralığında doğrusal olduğu saptanmıştır. Gözlenebilme sınırı $5,27 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun karmaşık matrislerde analit tayinini gerçekleştirmek için yüksek etkinlik gösterdiğini belirlemişlerdir (Mohammadi vd., 2016).

Khan ve diğerleri 2017 yılında yaptıkları bir araştırmada, farklı safra taşı hastalarının serum örneklerinde kurşun ve kadmiyumun eşzamanlı zenginleştirilmesi için yeni ve daha yeşil ultrasonik destekli/modifiye bulutlanma noktası ekstraksiyon prosedürü geliştirilmiştir. Daha önce 8 hidrosikinolin ile oluşturulan, incelenen metallerin şelatları, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile analizden önce iyonik olmayan bir yüzey aktif maddenin miselleri içinde ekstrakte edildi. Bulutlanma noktasının gelmesinden sonra üretilen kritik misel kütlesi, ultrason enerjisi yardımıyla sulu fazda homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Geliştirilen yöntemin güvenilirliği, $< \% 5$ olarak bulunan bağıl standart sapma (% RSD) ile test edilmiştir. Önerilen yöntemin performansı, sertifikalı referans materyale ve gerçek numunelerdeki standartlara uygulanarak kontrol edilmiş ve geliştirilen BNE prosedürü, farklı safra taşı hastalarının ve referanslarının serum örneklerindeki hedef ağır metallerin analizi için başarıyla uygulanmıştır. Özellikle pigmentli safra taşı olan hastalarda her iki metalin seviyeleri de önemli ölçüde daha yüksek bulunmuştur (Khan vd., 2017).

Vatankhah ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada, gerçek numunelerde kadmiyum ve kurşun iyonlarının ayrılması ve önceden yoğunlaştırılması için basit, hassas ve uygulanabilir bir bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) yöntemi geliştirmişlerdir. Sulu çözeltideki metaller 2- (3-indolil) - 4,5 di fenil imidazol ile kompleks hale getirilmiştir. Yöntem, Triton X-114 ve HNO_3 derişimi, banyo sıcaklığı,

santrifüj oranı ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu üzerindeki zaman gibi etki eden değişkenler bakımından optimize edilmiştir (Vatankhah vd., 2017).

Talpur ve diğerlerinin 2018 yılında yaptıkları bir araştırmada, yetersiz beslenen çocukların kan ve kafa derisi saç örneklerinden kurşun (Pb) ekstraksiyonu için basit bir ultrasonik modifiye sıvı fazlı mikro-ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Pb'nin kompleksleştirilmesi amonyum pirolidinindiokarbamat (APDC) vasıtasıyla gerçekleştirilirken, ekstraksiyon, iyonik sıvı 1-butil-3-metil imidazolium hekza florofosfat yoluyla sağlanmıştır. Metal kompleksinin bir iyonik sıvı içerisinde içine dispersiyonu ve ekstraksiyonu için ultrason enerjisi kullanılmıştır. Bu enerji, metal kompleksinin 1–5 dakika boyunca 40-80 ° C sıcaklık aralığında iyonik sıvı içerisindeki ekstraksiyonunu arttırmıştır. Sonikasyondan sonra, zenginleştirilmiş analit fazı santrifüj ile ayrılmıştır ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edildi. Yöntemin zenginleştirme faktörü 70 olarak hesaplanmıştır. Pb iyonları için LOD, <% 5'lik bir bağıl standart sapma ile 0,19 µg / L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, kan ve kafa derisi kılları için sertifikalı bir referans materyale uygulanarak sağlanmıştır. Geliştirilen yöntem, Pakistan'ın Sindh bölgesinin farklı bölgelerinden alınan kan ve saç derisi saç örneklerinde Pb iyonu derişiminin analizi için başarıyla uygulanmış ve Pb derişiminin, referans örneklerden 2 kat fazla olduğu bulunmuştur (Talpur vd., 2018).

Blanchet-Chouinard ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan bir araştırmada, seçici zenginleştirme amacıyla şelatlaştırıcı madde olarak 4', 4" (5")-di-ter-butildikloheksano-18-tağ-6 ile asidik koşullarda kararlı kurşun ekstraksiyonuna dayanan yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Şelatlaştırıcı maddeyi içeren misel yapıları üretmek için iyonik olmayan yüzey aktif madde olarak Triton X-114 ve katyonik yüzey aktif madde olarak CTAB karışımı kullanılmıştır. Pb ekstraksiyon etkinliği, her bir parametrenin (yani iyonik olmayan ve iyonik yüzey aktif madde derişimleri, pH, şelatlayıcı maddesi derişimi ve bulutlanma noktası sıcaklığı) Pb'nin kimyasal geri kazanımları üzerindeki etkisi, optimizasyon işlemiyle en üst seviyeye çıkarılmış; optimum deneysel koşullar altında, yöntem, çeşitli karmaşık matrislerde Pb için %67'den daha büyük geri kazanımlara ulaşmıştır. Yöntemin sağlamlığı, çeşitli çevresel ve biyolojik numunelerde Pb derişimi belirlenerek doğrulanmıştır (Blanchet-Chouinard vd., 2018).

Lashari ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptıkları bir çalışmada Pakistan, Thar kömür sahası bölgesinde farklı derinliklerdeki kömür madenlerinde bulunan sularda toksik bir ağır metal olan kurşunun (Pb^{2+}) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmeden önce önderiştirilmesi için basit ve yeni bir ultrasonik olarak modifiye edilmiş ikili bulutlanma noktası ekstraksiyon (Um-DCPE) yöntemi geliştirmişlerdir. Su numunelerindeki Pb^{2+} iyonları, 8-hidroksikinolin ile kompleks oluşturmuş, ardından hidrofobik iyonik olmayan yüzey aktif madde (Triton X-114) içinde hapsolmuştur. Yöntemin ikinci aşaması, 0,5 – 2,0 mol L^{-1} HCl/HNO₃ (2 mL) eklenmesini içermektedir. Çalkalama ve santrifüjleme işlemleri yapılmış, üstteki sulu faz ayrılmış ve ardından analiz etmişlerdir. Önerdikleri yöntemin verimliliğini kontrol etmek için, sertifikalı bir su referans maddesi (CRM) ve gerçek bir numunede eklenmiş standartlara uygulamışlardır. Pb^{2+} için önerdikleri yöntemle elde edilen hem LOD hem de LOQ değerlerini sırasıyla 0.023 ve 1.70 $\mu g L^{-1}$ olarak belirlemişlerdir. Optimize edilen Um-DCPE yöntemi, seçilen gerçek su örneklerine etkili bir şekilde uygulamışlardır. Önerilen yöntemden elde edilen sonuçlar, farklı derinliklerdeki madenlerde bulunan su örneklerinin Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından önerilen değerlerden 2 ila 3 kat daha yüksek Pb^{2+} değerlerine sahip olduğunu göstermiştir (Lashari vd., 2021).

Rihana-Abdallah ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları çalışmada, içme suyunda bulunan ağır metallerin belirlenmesinin, içme suyunun kalitesinin saptanması için oldukça hayati bir öneme sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları araştırmanın amacı, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) ile demir, kurşun ve kadmiyum metallerinin zenginleştirilmesi için bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu geliştirmektir. Araştırmada, su numunelerindeki kurşun, kadmiyum ve demir tayin edilmeden önce, şelatlaştırıcı olarak hem 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin hem de 3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazin maddelerini ve yüzey aktif madde olarak da Triton X-114 kullanmışlardır. Geliştirdikleri önderiştirme yöntemini, sıcaklık, pH, şelatlaştırıcı madde ve yüzey aktif maddenin derişimleri de dâhil olmak üzere değişen deneysel faktörlerle optimize etmişlerdir. Optimize edilmiş koşulları kullanan bu yeni yöntem, %99'a varan geri kazanım ve gözlenebilme sınırında 20 kat azalma sonucunda ilgili eser elementlerin belirlenmesine olanak tanımaktadır. Geliştirdikleri bu yöntemi FAAS ile su numunelerinde demir, kurşun ve kadmiyum tayininde başarıyla uygulamışlardır (Rihana-Abdallah vd., 2022).

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Destile Su Cihazı: Deneylerde kullanılan destile su, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Şimşek marka destile su cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

pH Metre: Tampon çözeltilerin hassas bir şekilde hazırlanmasında ve pH analizi yapılacak çözeltilerin pH ölçümleri için Hanna marka 8521 model cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır.

Analitik Terazisi: Tez deneylerindeki bütün kütle ölçümleri 0,1 mg duyarlılığa sahip Radwag Wagi Electroniczne marka AS 220/C/2 model analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

Otomatik Pipetler: Çözelti hazırlama, seyreltme, aktarma işlemleri, BrandTech marka Transferpette S model 100 µL–1000 µL ve 1000 µL–5000 µL arasında ayarlanabilir otomatik pipetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı: Deneylerdeki ısıtma ve karıştırma işlemleri MTOPS marka MS 300 HS 1500 rpm model seramik kaplı alüminyum tablalı ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Termostatik Su Banyosu: Deneylerde faz ayrılması için gerekli sıcaklık, Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Nüve BM 402 model sabit sıcaklık su banyosu kullanılarak sağlanmıştır.

Santrifüj Cihazı: Yüzey aktif maddece zengin faz ile sıvı fazın birbirinden ayrılması Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan, Nüve NF 400 model santrifüj cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Etüv: Kurutma işlemleri 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Heraeus marka D - 6540 model etüvde gerçekleştirilmiştir.

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi: Tez çalışmasındaki kurşun iyonlarının derişimleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka AA_7000F model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

UV-Vis. Spektrofotometresi: Pb (II)-B6 vitamini kompleksinin farklı derişimlerdeki absorbansları Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Shimadzu A-160 model spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi

Deneylerde kullanılan cam ve plastik malzemeler, ilk olarak deterjanlı sıcak su ile yıkanmıştır, musluk suyu ile durulanmıştır ve süzgeç kâğıdı üzerinde kurutulmuştur. Kurutulan malzemeler destile sudan geçirildikten sonra etüvde kurutulmuştur. Etüvde kurutulan malzemeler 6 M'lık nitrik asitte bir gece bekletildikten sonra destile su bulunan üç ayrı kaptan sırayla geçirilmiştir. Cam malzemeler 80°C'de, plastik malzemeler 40°C'de etüvde kurutularak kullanılabilecek kadar ağzı kapalı kutularda muhafaza edilmiştir.

3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler analitik saflığa sahip olup bütün kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları

Analit çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar		
Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
Pb (NO ₃) ₂	Kurşun nitrat	Metal iyonu kaynağı
Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda kullanılan kimyasallar		
Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
C ₂₉ H ₅₂ O ₈	Tergitol NP-7	Misel Kaynağı – Yüzey aktif madde
C ₈ H ₁₁ NO ₃	B6 vitamini	Şelatlaştırıcı – Ligand
Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar		
Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
H ₃ PO ₄	Fosforik asit	pH 2 ve pH 3 çözeltileri ayarlama
CH ₃ COOH	Asetik asit	pH 4 ve pH 5 çözeltileri ayarlama
CH ₃ COONa	Sodyum asetat	pH 4 ve pH 5 çözeltileri ayarlama
Na ₂ HPO ₄ .H ₂ O	di-Sodyum hidrojen fosfat monohidrat	pH 6, pH 7, pH 8 çözeltileri ayarlama
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	Sodyum di-hidrojen fosfat dihidrat	pH 2, pH 3, pH 6, pH 7, pH 8 çözeltileri ayarlama
Ayırma ve saflaştırma çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar		
Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
CH ₃ OH	Metanol	Elüsyon çözeltisi hazırlanmasında kullanıldı.
C ₂ H ₅ OH	Etanol	Elüsyon çözeltisi hazırlanmasında kullanıldı.
HNO ₃	Nitrik asit	Elüsyon çözeltisi hazırlanmasında kullanıldı.
Bozucu iyonların çalışmadaki etkisini incelemek için kullanılan kimyasallar		
Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
CaCl ₂	Kalsiyum klorür	Kalsiyum iyonu kaynağı
KNO ₃	Potasyum nitrat	Potasyum iyonu kaynağı
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Magnezyum nitrat hegzahidrat	Magnezyum iyonu kaynağı
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	Trisodyum fosfat dodekahidrat	Fosfat iyonu kaynağı
NaCl	Sodyum klorür	Klor iyonu kaynağı
NaNO ₃	Sodyum nitrat	Sodyum iyonu kaynağı
NaNO ₃	Sodyum nitrat	Nitrat iyonu kaynağı
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat	Sülfat iyonu kaynağı
Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Mangan (II) nitrat tetrahidrat	Mangan iyonu kaynağı
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Bizmut (III) nitrat pentahidrat	Bizmut iyonu kaynağı
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nikel (II) nitrat hegzahidrat	Nikel iyonu kaynağı
Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	Bakır (II) nitrat pentahidrat	Bakır iyonu kaynağı
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Krom (III) nitrat nonahidrat	Krom iyonu kaynağı
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Alüminyum nitrat nonahidrat	Alüminyum iyonu kaynağı
Yıkama esnasında kullanılan kimyasallar		
Kimyasal Formülü	Kimyasal Adı	Kullanım Amacı
C ₃ H ₆ O	Aseton	Cam malzemelerin yıkanmasında kullanıldı.
HNO ₃	Nitrik asit	Cam malzemelerin yıkanmasında kullanıldı.

3.1.4 Tampon çözeltilerin hazırlanması

pH 2 tampon çözeltisini hazırlamak için 1,96 mL H_3PO_4 ve 3,27 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alınarak son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

pH 3 tampon çözeltisini hazırlamak için 0,40 mL H_3PO_4 ve 6,86 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alınarak son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

pH 4 tampon çözeltisini hazırlamak için 2,43 mL CH_3COOH ve 0,62 g CH_3COONa alınarak son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

pH 5 tampon çözeltisini hazırlamak için 1,04 mL CH_3COOH ve 2,63 g CH_3COONa alınarak son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

pH 6 tampon çözeltisini hazırlamak için 7,33 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,48 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınarak son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

pH 7 tampon çözeltisini hazırlamak için 4,77 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 3,10 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınarak son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

pH 8 tampon çözeltisini hazırlamak için 1,06 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 6,97 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınarak son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.1.5 Stok iyon çözeltilerinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan anyon ve katyonların stok çözeltileri gerekli hesaplamalar yapılarak aşağıda belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Stok çözeltiler istenilen derişime seyreltilerek kullanılmıştır.

1000 mg/L Pb²⁺ içeren stok çözelti 0,7993 g Pb(NO₃)₂ (% 99,9, 331,21 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Cd²⁺ içeren stok çözelti 1,5320 g Cd(NO₃)₂.6H₂O (% 99,9, 344,42 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Cu²⁺ içeren stok çözelti 1,8314 g Cu(NO₃)₂.5H₂O (% 99,9, 232,59 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Mn²⁺ içeren stok çözelti 2,3075 g Mn(NO₃)₂.4H₂O (% 99, 251,01 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Ni²⁺ içeren stok çözelti 2,4774 g Ni(NO₃)₂.6H₂O (% 99,9, 290,8 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Co²⁺ içeren stok çözelti 2,4693 g Co(NO₃)₂.6H₂O (% 99,9, 291,04 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Cr³⁺ içeren stok çözelti 2,8081 g Cr(NO₃)₃.3H₂O (% 99,9, 292,05 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Bi³⁺ stok çözeltisi 1,1843 g Bi(NO₃)₃.5H₂O (% 98, 485,07 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Al³⁺ içeren stok çözelti 6,9468 g Al(NO₃)₃.9H₂O (% 99,9, 375,13 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Na⁺ içeren stok çözelti 1,8476 g NaNO₃ (% 99,9, 84,99 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Ca²⁺ içeren stok çözelti 1,3873 g CaCl₂ (% 99,9, 110,98 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Mg²⁺ içeren stok çözelti 4,6750 g Mg(NO₃)₂.6H₂O (% 99,9, 224,40 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L K⁺ içeren stok çözelti 1,2928 g KNO₃ (% 99,9, 101,10 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L Cl⁻ stok çözeltisi 0,8231 g NaCl (% 99,9, 58,44 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L NO₃⁻ içeren stok çözelti 0,6854 g NaNO₃ (% 99,9, 84,99 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L SO₄²⁻ içeren stok çözelti 0,7398 g Na₂SO₄ (% 99,9, 142,04 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

1000 mg/L PO₄³⁻ içeren stok çözelti 2,0421 g Na₃PO₄.12H₂O (% 98, 380,12 g/mol) katısı tartılarak bir miktar saf suda çözülmüş ve 500 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

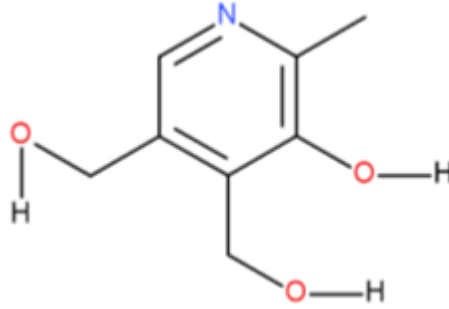
3.1.6 Organik çözücüde mineral asit çözeltilerinin hazırlanması

Metanolde 1 M HNO₃ çözeltisini hazırlamak için yoğunluğu (d) 1,40 g/mL olan % 65 saflıktaki HNO₃'ten 34,9 mL alınıp 500 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Bir miktar metanol eklendikten sonra iyice çalkalanmış ve hacim çizgisine kadar metanol ile tamamlanmıştır.

Etanolde 1 M HNO₃ çözeltisini hazırlamak için yoğunluğu (d) 1,40 g/mL olan % 65 saflıktaki HNO₃'ten 34,9 mL alınıp 500 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Bir miktar etanol eklendikten sonra iyice çalkalanmış ve hacim çizgisine kadar etanol ile tamamlanmıştır.

3.1.7 Ligand çözeltisinin hazırlanması

1x10⁻³ mol/L B6 vitamini (M_a = 169,18 g/mol) çözeltisini hazırlamak için 0,0423 g katı madde tartılarak içinde bir miktar saf su bulunan 250 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. İyice çalkalama işlemiyle katının çözülmesinin ardından balon jojenin hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlanarak çözelti hazırlanmıştır. B6 vitamini bileşiğinin iki boyutlu yapısal gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir.

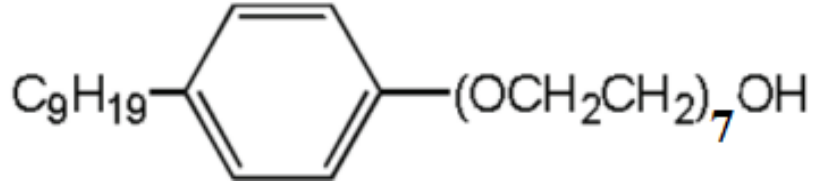


Şekil 3.1. B6 vitamininin iki boyutlu yapısı

3.1.8 Yüzey aktif madde çözeltisinin hazırlanması

%2'lik Tergitol NP-7 yüzey aktif madde çözeltisini hazırlamak için hassas terazi yardımıyla 5 g Tergitol NP-7 tartılmıştır. Tartılan yüzey aktif madde, bir miktar saf su ile çözülmesinin ardından 250 mL'lik balon jojeye aktarılmış ve balon jojenin hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlanılmıştır. Hazırlanan yüzey aktif madde çözeltisi her

kullanımdan önce dikkatlice çalkalanmıştır. Tergitol NP-7 yüzey aktif maddesinin açık formülü Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. Tergitol NP-7 yüzey aktif maddesinin açık formülü

3.2 Metot

3.2.1 Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

50 mL’lik plastik santrifüj tüpü içerisine 5 ppm’lik Pb (II) çözeltisinden 1 mL (5 µg) eklenmiştir ve pH’yı ayarlamak için 5 mL tampon çözelti ilave edilmiştir. Santrifüj tüpünde bulunan Pb (II) iyonlarını kompleksleştirmek için 1,0 mL (1x10⁻³ M’lık stoktan) B6 vitamini eklenmiştir. Kompleksleşmenin tamamlanması için 5 dakika beklendikten sonra ortama w/v olarak %2’lik Tergitol NP-7 yüzey aktif maddesinden 1,0 mL eklenmiş ve toplam hacim destile su ile 50 mL’ye tamamlanmıştır. Tüpler iyice karıştırıldıktan sonra sıcak su banyosuna koyularak hem misellerin oluşması (bulutlanma noktası) hem de bu misellerin Pb (II) – B6 vitamini kompleksinin etrafını sarması sağlanmıştır. 30 dakika sonra tüpler termostatik banyodan alınarak 4000 rpm’de 4 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Böylece hem Pb (II) iyonları hem de miseller çok küçük ve suda çözünmeyen yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde hapsolmuştur. Sulu faz bir otomatik pipet yardımıyla atılmıştır. Yüzey aktif maddece zengin faz ise 1 M metanolde HNO₃ ile çözülerek 2 mL’ye seyreltilmiş ve FAAS ile Pb (II) iyonlarının absorbens değerleri belirlenmiştir.

Laboratuvarımızda bulunan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan kurşun analizlerindeki cihaz çalışma şartları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Pb (II) iyonlarının ölçümünde kullanılan FAAS çalışma şartları

Lamba akımı	10 mA	Başlık yüksekliği	7 mm
Dalga boyu	283.3 nm	Başlık açısı	0 derece
Slit aralığı	0.5 nm	Yanıcı gaz akış hızı	Asetilen/2.0 L dk ⁻¹
Ölçüm modu	BCG-D ₂	Yakıcı	Hava

3.2.2 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına çözelti pH'sının etkisi

Ağzı kapaklı plastik santrifüj tüpüne 5 mL pH=2,0 olan tampon çözeltiden eklenmiştir. Tampon çözelti üzerine 5 ppm Pb (II) çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir. Çözelti ortamına 1×10^{-3} M B6 vitamini ligand çözeltisinden 0,25 mL eklenerek deney tüpü çalkalanmış ve 10 dakika beklenilmiştir. 10 dakika sonrasında w/v %2'lik Tergitol NP-7 yüzey aktif madde çözeltisinden 2 mL eklendikten sonra saf su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Deney tüplerinin ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra iyice karıştırılmış ve 15 dakika beklenilmiştir. 15 dakikanın ardından 45°C'ye ayarlanmış sıcak su banyosuna bırakılmıştır. Sıcak su banyosunda 30 dakika geçtikten sonra deney tüpleri 4000 rpm'de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme işlemi ile sulu faz ve yüzey aktif maddece zengin faz birbirinden ayrılmış, üstte kalan sıvı faz mikropipet ile alınıp atılmıştır. Tüpte kalan yüzey aktif maddece zengin faz üzerine 1,5 mL metanolde HNO₃ eklenmiş, üzerine de son hacim 5 mL olacak şekilde 1 M HNO₃ eklenmiştir. Tüm optimizasyon basamakları 4 defa tekrar edilmiştir.

Pb (II) iyonu için aynı işlemler pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7 ve pH 8 tampon çözeltileri ile ayrı ayrı tekrar edilerek, her bir pH değeri için 4 tekrar olacak şekilde deney yapılmıştır.

Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği Pb (II) iyon derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve sonuçlarına Bölüm 4'de yer verilmiştir.

3.2.3 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına kompleksleştirici (B6 vitamini) miktarının etkisi

10 mL’lik kapaklı plastik santrifüj tüpü içerisine 5 mL pH=6,0 tampon çözeltisinden eklenmiştir. Tampon çözelti üzerine 1 mL 5 ppm Pb (II) çözeltisinden ilave edilmiştir. Çözelti ortamına 1×10^{-3} M B6 vitamini stok ligand çözeltisinden ilk önce ekleme yapılmadan (sıfır mL ligand ilavesi) deney tüpü çalkalanmış ve 10 dakika beklenilmiştir. 10 dakika sonrasında w/v %2’lik Tergitol NP-7 yüzey aktif madde çözeltisinden 2 mL eklendikten sonra saf su ile 10 mL’ye tamamlanmıştır. Deney tüplerinin ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra iyice karıştırılmış ve 15 dakika beklenilmiştir. 15 dakikanın ardından 45°C’ye ayarlanmış sıcak su banyosuna bırakılmıştır. Sıcak su banyosunda 30 dakika geçtikten sonra deney tüpleri 4000 rpm’de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme işlemi ile sulu faz ve yüzey aktif maddece zengin faz birbirinden ayrılmış, üstte kalan sıvı faz mikropipet ile alınıp atılmıştır. Tüpte kalan yüzey aktif maddece zengin faz üzerine 1,5 mL metanolde HNO₃ eklenmiş, üzerine de son hacim 5 mL olacak şekilde 1 M HNO₃ eklenmiştir. Tüm optimizasyon basamakları 4 defa tekrar edilmiştir.

Pb (II) iyonu için aynı işlemler 0,025 mL, 0,050 mL, 0,075 mL, 0,100 mL, 0,150 mL, 0,250 mL, 0,500 mL ve 0,750 mL B6 vitamini ligand çözeltisi ile ayrı ayrı tekrar edilerek, her bir ligand çözelti miktarı için 4 tekrar olacak şekilde deney yapılmıştır.

Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği Pb (II) iyon derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve ligand miktarının Pb (II) iyonlarının geri kazanımına olan etkisinin sonuçları Bölüm 4’de incelenmiştir.

3.2.4 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına yüzey aktif madde (Tergitol NP-7) miktarının etkisi

Pb (II) iyonlarının geri kazanımında optimum pH ve ligand miktarı belirlendikten sonra, yüzey aktif madde olarak kullanılan Tergitol NP-7 miktarının yönteme olan etkisini belirlemek için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla 10 mL’lik kapaklı plastik santrifüj tüpü içerisine 5 mL pH=6,0 tampon çözeltisinden eklenmiştir. Tampon çözelti üzerine 1 mL 5 ppm Pb (II) çözeltisinden ilave edilmiştir. Çözelti ortamına 1×10^{-3} M B6 vitamini stok

ligand çözeltisinden 0,15 mL eklenerek deney tüpü çalkalanmış ve 10 dakika beklenilmiştir. 10 dakika sonrasında w/v %2'lik Tergitol NP-7 yüzey aktif madde çözeltisinden ilk önce ekleme yapılmadan (sıfır mL yüzey aktif madde ilavesi), saf su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Deney tüplerinin ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra iyice karıştırılmış ve 15 dakika beklenilmiştir. 15 dakikanın ardından 45°C'ye ayarlanmış sıcak su banyosuna bırakılmıştır. Sıcak su banyosunda 30 dakika geçtikten sonra deney tüpleri 4000 rpm'de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme işlemi ile sulu faz ve yüzey aktif maddece zengin faz birbirinden ayrılmış, üstte kalan sıvı faz mikropipet ile alınıp atılmıştır. Tüpte kalan yüzey aktif maddece zengin faz üzerine 1,5 mL metanolde HNO₃ eklenmiş, üzerine de son hacim 5 mL olacak şekilde 1 M HNO₃ eklenmiştir. Tüm optimizasyon basamakları 4 defa tekrar edilmiştir.

Pb (II) iyonu için aynı işlemler 0,050 mL, 0,100 mL, 0,250 mL, 0,500 mL, 1,00 mL, 1,50 mL, 2,00 mL ve 3,00 mL Tergitol NP-7 yüzey aktif madde çözelti ilavesi ile ayrı ayrı tekrar edilerek, her bir yüzey aktif madde çözelti miktarı için 4 tekrar olacak şekilde deney yapılmıştır.

Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği Pb (II) iyon derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve yüzey aktif madde miktarının Pb (II) iyonlarının geri kazanımına olan etkisinin sonuçlarına Bölüm 4'de yer verilmiştir.

3.2.5 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına sıcaklığın etkisi

Ağzı kapaklı 10 mL'lik plastik santrifüj tüpü içerisine 5 mL pH=6,0 tampon çözeltisinden eklenmiştir. Tampon çözelti üzerine 1 mL 5 ppm Pb (II) çözeltisinden ilave edilmiştir. Çözelti ortamına 1x10⁻³ M B6 vitamini stok ligand çözeltisinden 0,150 mL eklenerek deney tüpü çalkalanmış ve 10 dakika beklenilmiştir. 10 dakika sonrasında w/v %2'lik Tergitol NP-7 yüzey aktif madde çözeltisinden 0,500 mL eklendikten sonra saf su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Deney tüplerinin ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra iyice karıştırılmış ve 15 dakika beklenilmiştir. 15 dakikanın ardından 25°C'ye ayarlanmış sıcak su banyosuna bırakılmıştır. Sıcak su banyosunda 30 dakika geçtikten sonra deney tüpleri 4000 rpm'de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme işlemi ile sulu faz ve yüzey aktif maddece zengin faz birbirinden ayrılmış, üstte kalan sıvı faz mikropipet ile alınıp atılmıştır. Tüpte kalan yüzey aktif maddece zengin faz üzerine 1,5

mL metanolde HNO_3 eklenmiş, üzerine de son hacim 5 mL olacak şekilde 1 M HNO_3 eklenmiştir. Tüm optimizasyon basamakları 4 defa tekrar edilmiştir.

Pb (II) iyonu için aynı işlemler 30°C , 35°C , 40°C , 45°C , 50°C , 55°C ve 60°C sıcaklıklarda ayrı ayrı tekrar edilerek, her bir sıcaklık için 4 tekrar olacak şekilde deneyler yapılmıştır.

Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği Pb (II) iyon derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve sıcaklığın Pb (II) iyonlarının geri kazanımına olan etkisinin sonuçları Bölüm 4’de yer almaktadır.

3.2.6 Pb (II) iyonlarının geri kazanımına yabancı iyonların etkisi

Ağız kapaklı plastik santrifüj tüpüne 5 mL $\text{pH}=6,0$ olan tampon çözeltisinden eklenmiştir. Tampon çözelti üzerine 50 ppm Mn^{2+} yabancı iyon çözeltisinden 1 mL eklenmiş ve karıştırılmıştır. Deney tüpüne 5 ppm Pb (II) çözeltisinden 1 mL ilave edilmiştir. Çözelti ortamına 1×10^{-3} M B6 vitamini ligand çözeltisinden 0,150 mL eklenerek deney tüpü çalkalanmış ve 10 dakika beklenilmiştir. 10 dakika sonrasında w/v %2’lik Tergitol NP-7 yüzey aktif madde çözeltisinden 0,500 mL eklendikten sonra saf su ile 10 mL’ye tamamlanmıştır. Deney tüplerinin ağız sıkıca kapatıldıktan sonra iyice karıştırılmış ve 15 dakika beklenilmiştir. 15 dakikanın ardından 45°C ’ye ayarlanmış sıcak su banyosuna bırakılmıştır. Sıcak su banyosunda 30 dakika geçtikten sonra deney tüpleri 4000 rpm’de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjleme işlemi ile sulu faz ve yüzey aktif maddece zengin faz birbirinden ayrılmış, üstte kalan sıvı faz mikropipet ile alınıp atılmıştır. Tüpte kalan yüzey aktif maddece zengin faz üzerine 1,5 mL metanolde HNO_3 eklenmiş, üzerine de son hacim 5 mL olacak şekilde 1 M HNO_3 eklenmiştir. Tüm optimizasyon basamakları 4 defa tekrar edilmiştir.

Pb (II) iyonu için aynı işlemler Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} yabancı iyonları için ayrı ayrı tekrar edilerek, her bir yabancı iyon için 4 tekrar olacak şekilde deneyler yapılmıştır.

Yüzey aktif maddece zengin fazın içerdiği Pb (II) iyon derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve deney ortamına eklenen yabancı

iyonların Pb (II) iyonlarının geri kazanımına olan etkisinin sonuçlarına Bölüm 4’de yer verilmiştir.

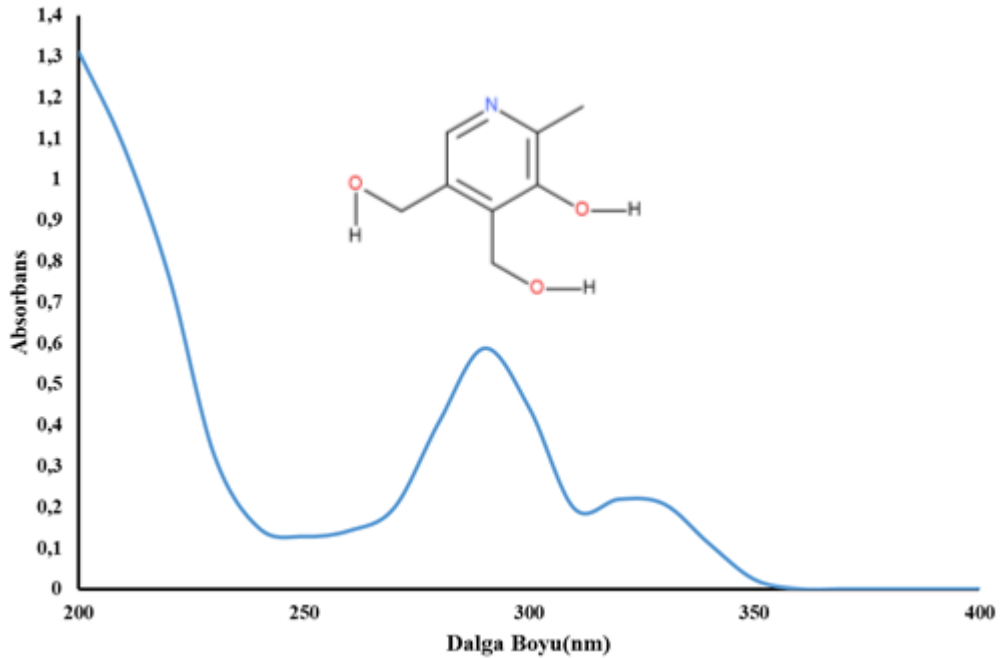
3.2.7 Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle gerçek örneklerde bulunan Pb (II) iyonlarının tayini

Geliştirilen ve optimizasyon basamakları sonucunda optimum değerleri belirlenen BNE yönteminin doğruluğunu ve kesinliğini belirlemek amacıyla üç tane doğal kaynak suyu, üç tane doğal mineralli su ve iki tane çeşme suyu örneklerine analit ilavesi yapılarak içerisinde bulunan Pb (II) iyonları analiz edilmiştir. Bu amaçla su örneklerinden 40 mL gerçek örnek alınarak 5 mikrogram Pb (II) ilave edilmiş ve optimize edilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4’de verilmiştir.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

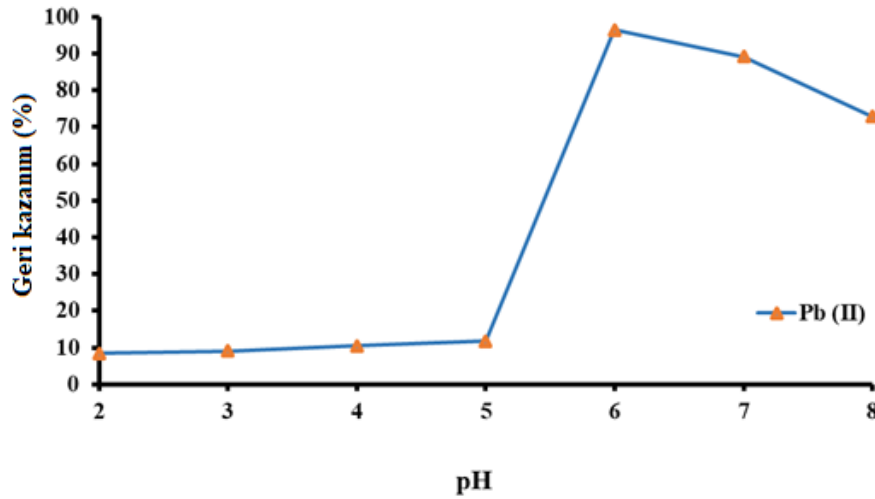
Tez çalışmalarında ligand olarak kullanılan B6 vitamininin UV-görünür bölge spektrofotometresi ile maksimum absorbans yaptığı dalga boyu (λ_{maks}) belirlenmiştir. Elde edilen spektrum ve B6 vitamininin kimyasal yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ile sulu ortamda bulunan Pb (II) iyonlarının B6 vitamini kullanılarak zenginleştirilmesi ve tayini için geliştirilen yöntemin, çözelti pH’sı, kullanılan ligand miktarı, yüzey aktif maddenin derişimi, yabancı iyonların etkisi, sıcaklık ve denge zamanı gibi parametreleri; her seferinde tek değişken değiştirilerek optimize edilmiştir. Optimize edilen BNE yöntemi kullanılarak, gerçek örneklerde bulunabilecek Pb (II) iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini amacıyla gerçek su ve doğal mineralli su örnekleri üzerinde analit ilavesi metodu kullanılarak denemeler yapılmıştır. Çözeltilerde bulunan Pb (II) iyonlarının derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Optimizasyon basamakları sonucunda elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1. B6 vitamininin kimyasal yapısı ve UV-Görünür bölge spektrumu ($\lambda_{maks}=290$ nm)

4.1 Çözelti pH'sının Etkisi

Çözelti pH'sı BNE yönteminde kompleks oluşum ve misel oluşum basamakları için en önemli parametrelerden birisidir. (Başata and Sürme, 2022). Bu amaçla, BNE yöntemiyle Pb (II) iyonlarının farklı pH'lardaki model çözeltileri (pH 2 ile pH 8 aralığında) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Pb (II) iyonlarının BNE yöntemiyle ortamdan ayrılabilmesi yeterli hidrofobik karaktere sahip bir kompleks oluşumunu gerektirir. Çözelti pH'sı, Pb (II) ile B6 vitamininin uygun bir kompleks oluşturabilmesi ve BNE tekniği kullanılarak ayrılabilmesi için anahtar parametrelerden biridir. Bu amaçla yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular Şekil 4.2'de verilmiştir.



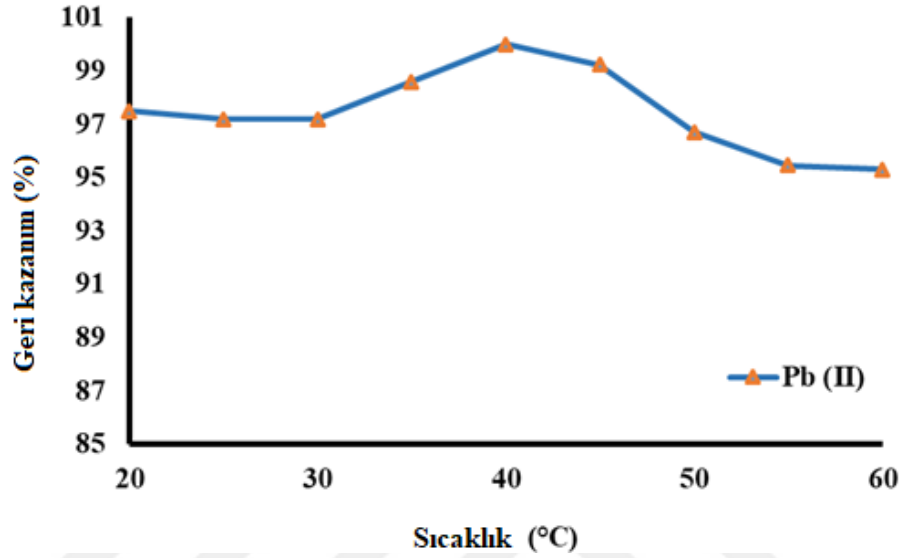
Şekil 4.2. Pb (II) iyonlarının BNE yöntemi ile önderiştirilmesine çözelti pH'sının etkisi

Şekil 4.2'ye göre Pb (II) iyonlarının geri kazanımı pH 6'da kantitatif (%96) olarak gerçekleşmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde geri kazanım değerleri pH 5'e kadar %20'den daha düşük iken pH 7 ve pH 8 için sırasıyla %90 ve %78 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler kompleksleşme ve ekstraksiyon için en uygun pH değerinin pH 6 olduğunu kanıtlamıştır. Araştırmanın bundan sonraki deneyleri pH 6'da gerçekleştirilmiştir. .

4.2 Sıcaklığın Etkisi

Ekstraksiyon ortamının sıcaklığı, BNE yöntemi için oldukça önemli bir parametredir. Çünkü sıcaklık BNE deneylerinde kullanılan yüzey aktif maddelerin misel

oluşturabilmesiyle doğrudan ilişkilidir. Herhangi bir yüzey aktif maddenin misel oluşturabilmesi için kendine özgü CMT'sinin (Kritik Misel Sıcaklığı) üzerinde bir sıcaklık gerekmektedir. Bu amaçla denge sıcaklığının ekstraksiyon etkinliği üzerindeki etkisi 20 °C ile 60 °C arasında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

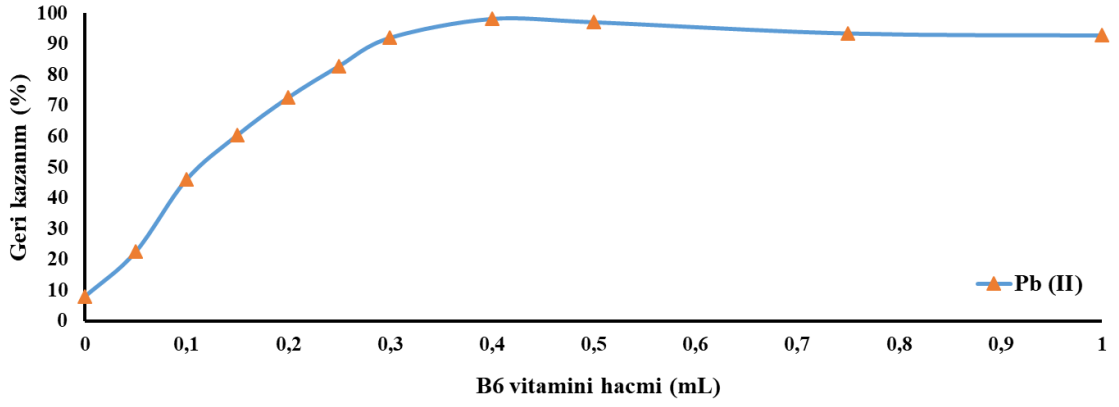


Şekil 4.3. Pb (II) iyonlarının BNE yöntemi ile önderiştirilmesine ortam sıcaklığının etkisi

Şekil 4.3'e göre çalışılan bütün sıcaklıklarda kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir ancak en yüksek geri kazanım değerine 40 °C'de ulaşılmıştır. Bu durum kullanılan yüzey aktif maddenin saf sudaki kritik misel sıcaklığının düşük olması (20 °C) ile açıklanabilir. Sonuç olarak, optimum sıcaklık değerinin 40 °C olduğu belirlenmiş ve araştırmanın kalan kısmı bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

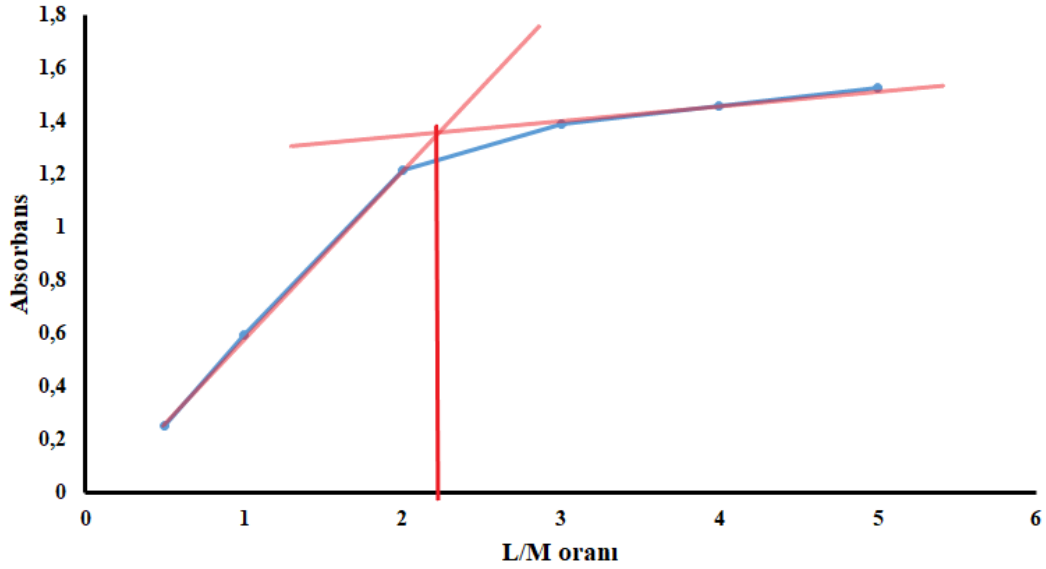
4.3 Komplekleştirici (B6 Vitamini) Miktarının Etkisi

Metal iyonlarının bir ligand yardımı ile kompleks hale getirilip daha sonra BNE yöntemi ile zenginleştirilmesi yöntemin temel basamağıdır. Bunun nedeni, oluşan kompleks bileşiğin boyutunun metal iyonlarının boyutuna göre çok daha büyük olması ve böylece ekstraksiyonunun daha kolay gerçekleştirilebilmesidir. Bu amaçla, 1×10^{-3} M'lık stok B6 vitamini çözeltisinden 0,05-1,00 mL aralığında 10 farklı hacimde alınarak yöntem uygulanmış ve elde edilen sonuçlar şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Pb (II) iyonlarının BNE yöntemi ile önderiştirilmesine B6 vitamini hacminin etkisi

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi 0,4 mL (1×10^{-3} M’lık çözeltiden) ligand çözeltisi eklenene kadar geri kazanım değerleri kantitatif değilken 0,4 mL ve sonrasındaki ligand hacimleri için geri kazanım değerleri kantitatif olmuştur. Bu nedenle 0,4 mL ligand hacmi optimum değer olarak belirlenmiş ve araştırmanın geriye kalan deneyleri bu değer kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



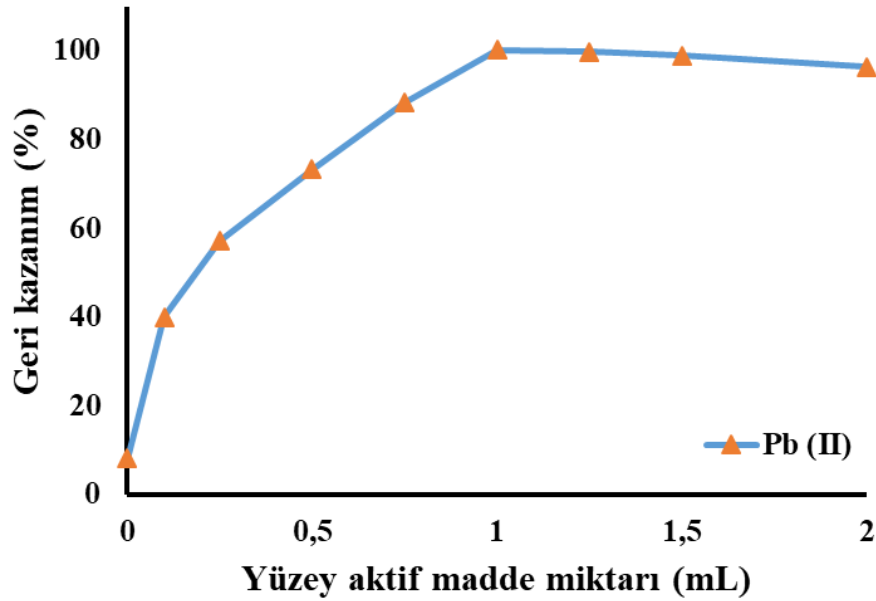
Şekil 4.5. Mol oranı yöntemi ile kompleks stokiyometrisinin yaklaşık olarak belirlenmesi

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi Pb (II)-B6 vitamini kompleksinin maksimum absorbans verdiği dalga boyunda ($\lambda_{\text{maks}} = 290$ nm) metal derişimini sabit tutup, Ligand/Metal oranları 1-6 olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin absorbansları L/M oranına karşı

grafiğe geçirildiğinde, grafiğin x eksenini kestiği nokta yaklaşık olarak kompleks stokiyometrisini vermektedir (Gündüz, 2007). Elde edilen sonuç, B6 vitamini ile Pb (II) iyonlarının 1:2 oranında bir araya geldiğini göstermektedir.

4.4 Yüzey Aktif Madde (TNP-7) Miktarının Etkisi

BNE yönteminde yüksek zenginleştirme faktörü değerleri elde edilebilmesi ve yüzey aktif madde bakımından zengin faz ile sulu faz arasındaki faz oranının en aza indirilmesi, doğrudan yüzey aktif madde miktarı ile ilgilidir. Bu amaçla, Pb (II)'nin BNE yöntemi ile zenginleştirilmesi ve tayinine TNP-7 miktarının etkisini belirlemek için TNP-7'den 0-2 mL (%2 w/v stoktan) aralığındaki hacimler kullanılarak BNE deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Pb (II) iyonlarının geri kazanımına TNP-7 miktarının etkisi (pH=6.0, N=4)

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi Pb (II)'nin absorpsiyon değerleri, yüzey aktif madde miktarının artışıyla orantılı olarak 1 mL'ye kadar artmıştır. Bu değerden sonraki hacimlerde bir miktar azalma görülsede geri kazanım kantitatif olmuştur. Bu durum 1 mL ve sonrasındaki TNP-7 hacimlerinde, Pb (II)-B6 vitamini komplekslerinin tamamen misellerle çevrili olduğu ve ekstraksiyonun kantitatif olarak tamamlandığının bir kanıtı

olarak öne sürülebilir. Sonuç olarak, optimum yüzey aktif madde hacmi 1 mL (%2 w/v stoktan) seçilmiş ve deneylerin devamında bu değer kullanılmıştır.

4.5 Yabancı İyonların Etkisi

Metal zenginleştirme çalışmalarında kullanılan yöntemin gerçek numunelerin analizine uyarlanması esas hedeftir. Analit iyonları çoğunlukla sinyal girişimine neden olabilecek temel anyon ve katyonları içeren ortamlardan önderiştirilirler. Bu nedenle geliştirilen BNE yönteminin Pb (II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve tayini üzerinde bazı temel anyon ve katyonların etkileri incelenmiştir. Bu amaçla 5 µg Pb (II) ve belirli derişimlerde yabancı iyonu içeren model çözeltiler hazırlanmış ve optimize edilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pb (II) iyonlarının geri kazanımına yabancı iyonların etkisi (pH=6.0, N=4)

İyon	Eklenen tür	Derişim (mg l ⁻¹)	Pb (II) Geri kazanım (%)
K ⁺	KNO ₃	1000	102 ± 2 [*]
Cl ⁻	NaCl	1000	98 ± 4
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	97 ± 3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	97 ± 1
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	50	98 ± 2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	50	99 ± 4
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	50	102 ± 5
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	50	108 ± 2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	50	106 ± 4
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	50	100 ± 4
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	50	95 ± 2

Çizelge 4.1’de açık bir şekilde görüldüğü gibi, sularda bulunabilecek bazı temel anyon ve katyonların, kurşun iyonlarının bulunduğu çözeltilere bilinen derişimlerde eklenmesi sonucunda, kurşun iyonlarının sulu ortamdan önderiştirilmesi ve tayini üzerinde etkileri oldukça sınırlı olmuştur. Bütün geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu görülmektedir.

4.6 Geliştirilen BNE Yönteminin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Optimize edilen ve optimum değerleri belirlenen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak üç farklı doğal maden suyu, üç farklı doğal kaynak suyu ve iki farklı musluk suyu örneklerinden, 50’şer mL alınarak analit ilavesi yapılmış ve optimize edilen BNE yöntemi uygulanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

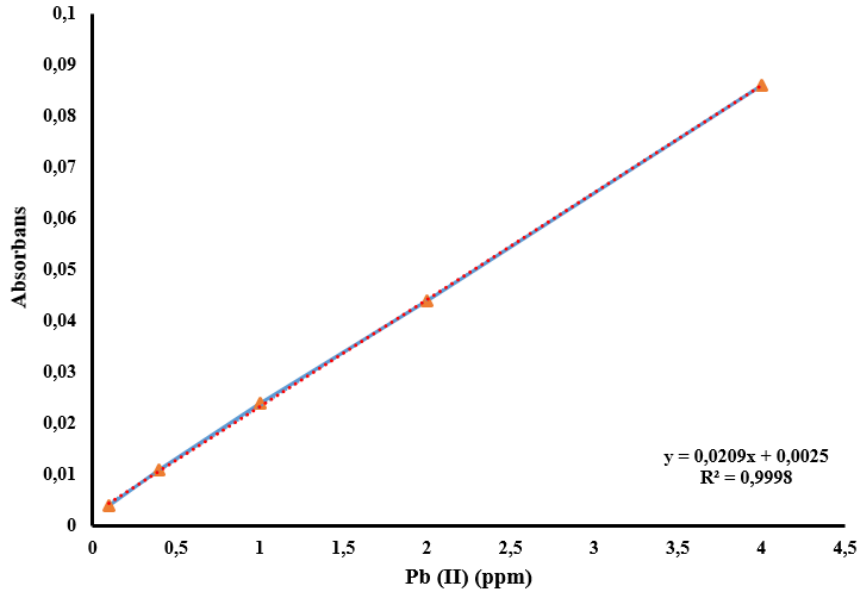
Çizelge 4.2. Optimize edilen BNE yönteminin gerçek örneklerle uygulanması

Pb (II)			
Su Örnekleri	Eklenen miktar (µg)	Bulunan miktar (µg)	Geri kazanım (%)
Doğal kaynak suyu I	5.0	4.9	98
Doğal kaynak suyu II	5.0	4.8	96
Doğal kaynak suyu III	5.0	4.9	98
Musluk suyu I(Niğde merkez)	5.0	5.1	102
Musluk suyu II(Niğde merkez)	5.0	5.0	100
Doğal mineralli su I	5.0	5.2	104
Doğal mineralli su II	5.0	4.9	98
Doğal mineralli su III	5.0	5.1	102
Fabrika Atık Suyu	5.0	7.1	142

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi geliştirilen BNE yöntemi kullanılarak gerçek örneklerde bulunabilecek Pb (II) iyonları hızlı ve etkili şekilde önderiştirilip tayin edilebilmektedir.

4.7 Yöntemin Analitik Parametreleri

Geliştirilen BNE yönteminin önemli validasyon parametrelerinden olan gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri (sırasıyla 3σ ve 10σ , $\sigma = 21$ kör denemenin standart sapması) $7,88$ ve $26,00 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Ayrıca zenginleştirme faktörü 50 mL’lik model çözeltilerin 2 mL’ye zenginleştirilmesi sonucu 25 olarak belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan kalibrasyon eğrilerinin bir örneği Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Pb (II) iyonlarının kalibrasyon eğrisi

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Bu tezde, sulu ortamda bulunan Pb (II) iyonları ile B6 vitamini molekülleri kullanılıp kompleks oluşturulmuştur. Elde edilen kompleks, iyonik olmayan Tergitol NP-7 yüzey aktif maddesinin sulu ortamda oluşturduğu miseller içerisine hapsedilerek çok daha küçük bir hacime alınmıştır. Bu sayede, Pb (II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve tayini için bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar B6 vitamininin sulu ortamdaki kurşun iyonlarının BNE yöntemi ile ekstraksiyonu için etkili bir komplekleştirici olduğunu göstermiştir. Bu bağlamda, geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin, sulu ortamda diğer birçok matriks yanında bulunan Pb (II) iyonlarının bulunduğu ortamdan önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini için oldukça hızlı ve etkili bir yöntem olduğu ispatlanmıştır.

Yöntemin uygulanabilirliği, gerçek su numunelerine analit ilavesi yapılarak test edilmiş ve yöntemin yüksek başarı ile doğru sonuçlara ulaştığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak; geliştirilen yöntemin, sulu ortamlarda bulunabilecek Pb (II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için ekonomik ve çevre dostu, uygulama açısından hızlı bir yöntem olarak kabul edilebileceği değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

Alemdağ, N., Güneydoğu Karadenizin Su Kolonunda Bazı Fiziksel Parametreler ve Eser Elementlerin Dağılımlarının Araştırılması, Doktora Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon, s. 2-13,1999.

Alfassi, Z. B., Wai C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Pres Inc., Florida, 1992.

Artan, R. O., Ağır metal içeren atık suların ileri arıtımında su mercimeği (Lemna SP.) bitkisinin kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, s. 1-12, 2007.

Ataman, O.Y., “Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level”, **Spectrochimica Acta Part B** 63, 825–834, 2008.

Babel, S. and Kurniawan, T.A., “Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater: an overview”, **Proceedings of the First International Symposium on Southeast Asian Water Environment**, Bangkok, Thailand, 24–25 October, p. 433–440, 2003.

Barakat, M.A., “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater”, **Arabian Journal of Chemistry** 4, 361-377, 2011.

Başata, N. and Sürme, Y., “Cloud point extraction of Pb (II)-vitamin B6 complex in aqueous samples”, **Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi** 40-47, 2022.

Blanchet-Chouinard, G. and Larivière, D., “Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether”, **Talanta** 179, 300–306, 2018.

Chen, Y., Wang, C., and Wang, Z., “Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants”, *Environment International* 31, 778–783, 2005.

Chen, J., Xiao, S., Wu, X., Fang, K. and Liu, W., “Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction”, *Talanta* 67, 992–996, 2005.

Çakır, B., Dikobalt nikel borat inorganik tuzu kullanılarak bazı metallerin Önderştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, s. 11-14, 2015.

Çetin, T., Kurşun maruziyeti ve şelasyon tedavisi sonrası metabolomik ve lipidomik analizler, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 6-8, 2021.

Çetin, V., Amberlite XAD-1180/Tiyosalisilik asit şelat yapıcı reçine ile katı faz ekstraksiyonu sonrası baze eser metallerin FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s.23-24, 2006.

Ercan, Ö., Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu - AAS Kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 1-18, 2008.

Ferreira, S. L.C., Bezerra, M.A., Santos, A.S., dos Santos, W.N.L., Novaes, C.G., de Oliveira, O.M.C., Oliveira, M.L. and Garcia, R.L., “Atomic absorption spectrometry - A multi element technique”, *Trends in Analytical Chemistry* 100, 1-6, 2018.

Galal, H.A.A., “Long-term effect of mixed wastewater irrigation on soil properties, fruit quality and heavy metal contamination of citrus”, *American Journal of Environmental Protection*, 3(3), 100-105, 2015.

Girgin, G., Kurşuna maruziyetin esansiyel elementler üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 3-6, 2003.

Gupta, V.K., Agarwal, S., and Saleh, T.A., “Synthesis and characterization of alümina-coated nanotubes and their application for lead removal”, *Journal of Hazardous Materials* 185, 17-23, 2011.

Gündüz, T., Çevre Kimyası, *Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.*, Ankara, 2012.

Gündüz, T., İstrümental Analiz, *Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.*, Ankara, 2007.

Hammad, S.F., Abdallah, I.A., Bedair, A. and Mansour, F.R., “Homogeneous liquid–liquid extraction as an alternative sample preparation technique for biomedical analysis”, *Journal of Separation Science* 45(1), 185-209, 2022.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., ve Timur, S., “Metallerin çevresel etkileri-I”, *Metallurji Dergisi*, 136, 47-53, 2003.

Khan, M., Kazi, T.G., Afridia, H.I., Bilal, M., Akhtar, A., Ullah, N., Khan, S. and Talpur, S., “Application of ultrasonically modified cloud point extraction method for simultaneous enrichment of cadmium and lead in sera of different types of gallstone patients”, *Ultrasonics – Sonochemistry* 39, 313–320, 2017.

Lashari, A. A., Kazi, T. G., Baig, J. A. and Afridi, H. I., “Determination of lead in groundwater samples of three aquifers of a coal mining area at various depths using advance extraction methodology”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022.

Liu, Y., Chang, X., Guo, Y. and Meng, S., “Biosorption and preconcentration of lead and cadmium on waste Chinese herb Pang Da Hai”, *Journal of Hazardous Materials* B135, 389–394, 2006.

Liu, J.Y., Zhou, X.M., Sun, M., Jia, A.Q., Shi, H.T., Zhang, Q.F., “A resorcinarene based chelating agent for selective cloud point extraction of Pb 2+ ions in water: Synthesis, structural characterization and analytical applications”, *Arabian Journal of Chemistry* 16, 104866-104877 2023.

Luthando, N., Philiswa, N., Nomngongo “Determination of trace metals in vegetables and water samples using dispersive ultrasound-assisted cloud point-dispersive μ -solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Food Chemistry* 322 126749-126757 (2020).

Mandal, S. and Lahiri, S., “A review on extraction, preconcentration and speciation of metal ions by sustainable cloud point extraction”, *Microchemical Journal* 175, 107150, 2022.

Medel, A.S., Pereiro, R. and Fernández, J.M.C., An Overview of Atomic Spectrometric Techniques, Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy, 2nd Edition, Garde J.A., *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 2013.

Mohammadi, S.Z., Afzali, D. and Pourtalebi, D., “Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes”, *Central European Journal of Chemistry* 8(3), 662–668, 2010.

Mohammadi, S.Z., Shamspur, T., Afzali, D., Taher, M.A. and Baghelani, Y.M., “Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry”, *Arabian Journal of Chemistry* 9, 610–615, 2016.

Mudrik, J. M., Solid-phase extraction and detection techniques for digital microfluidics, PhD Thesis, *University of Toronto*, Toronto, s. 9–11, 2015.

Murat, İ., Karbon Nanotüpler Kullanılarak Bazı Metal İyonlarının Önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 1-20, 2011.

Öztürk, A. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile sulu ortamdan Ni (II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon, s. 14, 2019.

Rihana-Abdallah, A., Li, Z. and Lanigan, K. C., “Using cloud point extraction for preconcentration and determination of iron, lead, and cadmium in drinking water by flame atomic absorption spectrometry”, *Analytical Letters* 55(8), 1296–1305, 2021.

Silva, E.L. and Santos Roldan, P., “Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials* 161, 142–147, 2009.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Kılıç, E. ve Yılmaz H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 2013.

Singh, K. P., Mohan, D., Sinha, S., and Dalwani, R., “Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area”, *Chemosphere* 55, 227–255, 2004.

Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., “Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis.”, *Journal of Trace and Microprobe Techniques* p. 19, 329-344, 2001.

Sürme, Y., “Sulu ortamda bulunan kurşun (II) iyonlarının miseller sistem ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve tayini”, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Niğde, s. 4–7, 2005.

Stalikas, C. D., “Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis”, *Trends In Analytical Chemistry*, 21(5), 343-354, 2002.

Steenland, K. And Boffetta, P., “Lead and cancer in humans: Where are we now?”, *American Journal of Industrial Medicine* 38, 295–299, 2000.

Sturman, B.T. and Willis, J.B., “The performance of boosted output hollow cathode lamps in flameatomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1689–1704, 2002.

Talpur, S., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Talpur, F.N., Nizamani, S., Lashari, A., Akhtar, A. and Khan, M., “Ultrasonically dispersed ionic liquid-based microextraction of lead in biological samples of malnourished children prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of AOAC International* 101 (3), 883–890, 2018.

Turan, Ş., Şelat yapıcı polimer ve katı faz ekstraksiyonu ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s.3–5, 2013.

Ulaş, A., Kadmiyum ve kurşunun katı faz özütlemesi ile zenginleştirilmesi için yöntem geliştirilmesi, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 9–10, 2013.

Uluözlü, Ö.D., Tokat Yöresi bazı sulama göletlerinin suyunda ve balıklarında eser element tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, s. 28-33, 2005.

Vatankhah, G., Ebrahimi, M. and Kahani, M., “Determination of trace amount of lead (II) and cadmium (II) ions in real water and real samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction using selective synthesis ligand 2-(3-indolyl) – 4,5 di phenyl imidazole”, *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 2(7), 987-1000, 2017.

Wang, Y., Han, J., Liu, Y., Wang, L., Ni, L. and Tang, X., “Recyclable non-ligand dual cloud point extraction method for determination of lead in food samples”, *Food Chemistry* 190, 1130-1136, 2016.

World Health Organization (WHO), Health criteria and other supporting information, 2(2), 973, 1996.

Yıldız, D., Bazı metal iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilerek AAS ile tayini ve analiz koşullarının deneysel tasarım ile optimizasyonu, *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Aydın, s. 25-26, 2011.

Yılmaz, E., Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kayseri, 2012.

Zolotov Y.A., Kuzmin N.M., Preconcentration of Trace Elements, **Elsevier Science Publishing Co.**, Amsterdam, 1990.



ÖZ GEÇMİŞ

Nilgün BAŞATA tarihinde a doğdu. yılında mezun olduktan sonra lisans öğrenimini yılında tamamladı. tamamladı. Yüksek lisans öğrenimine yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı. yılında yüksek lisans öğrenimini tamamlayarak mezun oldu.



TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasının bir bölümünden 1 (bir) adet ulusal makale üretilmiştir. Üretilen çalışma aşağıda yer almaktadır.

Başata, N. and Sürme, Y., “Cloud point extraction of Pb (II)-vitamin B6 complex in aqueous samples”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* 40-47, 2022.



