



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ORTAMDAKİ BAZI METAL İYONLARININ MİSEL EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Zeynep YILDIZ

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Şubat-2011

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Zeynep YILDIZ

Şubat 2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

SULU ORTAMDAKİ BAZI METAL İYONLARININ MİSEL EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Zeynep YILDIZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

2011, 50 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Orhan ATAKOL
Prof.Dr. Emine ÖZCAN
Yard.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının miseller sistem ekstraksiyonu yöntemiyle önderişikleştirmeyle ayırma ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Non-iyonik yüzey aktif madde olan Triton X-100 misel ortamı oluşturmak için kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için, çözelti pH'sı, reaksiyonun sıcaklığı, yüzey aktif madde miktarı gibi parametrelerin yönteme etkisi araştırılmıştır. pH 2 ile 6 değerleri arasında Triton X-100'ün bulutlanma noktası değerleri incelenmiştir. pH değeri azaldıkça Triton X-100 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değerinde büyük bir değişim olmamakla birlikte bir miktar azaldığı görülmüştür. Triton X-100 ortamına çeşitli konsantrasyonlarda; sodyum dietilditiyokarbamat ilaveleri yapılmış ve bu ilavelerin bulutlanma noktasını ne derece etkiledikleri tespit edilmiştir. Yüzey aktif maddece zengin kısmın viskositesini azaltmak amacıyla bu faz 1 mL 1 mol L^{-1} metanollü HNO_3 ile çözülmüş ve 5 mL'ye 1 mol L^{-1} HNO_3 ile tamamlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ortam şartlarına bağlı olarak özütleme veriminin Cr(III) için % 10 - % 98 arasında, Cr(VI) için % 0 - % 5 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Geliştirilen yöntem örnek su numuneleri ile krom düzeylerinin tayinleri için kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bulutlanma noktası, Triton X-100, Krom, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ABSTRACT

MS THESIS

PRECONCENTRATION OF SOME METAL IONS IN AQUA PHASE BY MICELLE EXTRACTION

Zeynep YILDIZ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Asst.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

2011, 50 Pages

Jury
Prof.Dr. Orhan ATAKOL
Prof.Dr. Emine ÖZCAN
Asst.Prof.Dr. Gülşin ARSLAN

In this study, a miceller system extraction for preconcentrative separation of Cr(III) from Cr(VI) ions has been investigated prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. Triton X-100 that is nonionic surfactant, is used as miceller media. For optimization of the method, the effects of some analytical parameters like pH, reaction temperature, concentration of surfactant have been investigated. The cloud point values of Triton X 100 between pH 2 and 6 values have been examined. It has been observed that no significant alteration turns out to be in question in the cloud point value of Triton X 100 surface active material in parallelism with the decrease in the pH value except for a little amount of decrease after all. Sodium diethyldithiocarbamate has been added to the Triton X 100 milieu through various concentrations and degree of effectiveness of these additions in terms of the cloud point has been determined. To decrease of viscosity surfactant-rich phase, added 1 mL 1 mol L^{-1} HNO_3 with methanole and to completed 5 mL with 1 mol L^{-1} HNO_3. As a result of the fulfilled studies, it has been observed that the extraction yield ranged between 10 % - 98 % for Cr(III) and between 0 % - 5 % for Cr(VI) as depending upon the conditions of the milieu. The optimized method was applied to determination of the content of chromium in sample waters.

Keywords: Cloud point, Triton X-100, Chromium, Atomic Absorption Spectrometry

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca, danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yard.Doç.Dr. Gülşin ARSLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bana manevi yardımlarını esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Ali TOR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP); 10201097 nolu proje ile desteklediğinden dolayı teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem ve babama teşekkür ederim.

Zeynep YILDIZ
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **3**

2.1. Misel Yapısının Özütleme Amaçlı Kullanımı 3
2.2. Miseller ve Yüzey Aktif Maddeler 4
2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması 4
2.4. Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme 5
2.5. Bulutlanma Noktası Özütleme Metodu (Cloud Point Extraction (CPE)) 8
2.6. CPE Metodunun Uygulama Alanları 8
2.7. CPE Metodunun Avantajları 9
2.8. CPE Metodunun Dezavantajları 10

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **12**

4. MATERYAL VE METOT **19**

4.1. Kullanılan Cihazlar 19
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 19
4.2.1. Kompleksleştirici 20
4.2.2. Yüzey Aktif Madde 21
4.3. Çözeltilerin Hazırlanması 21
4.3.1. Britton ve Robinson (BR) tamponu 21
4.3.2. Metal çözeltisi 22
4.3.3. Kompleksleştirici 23
4.3.4. Yüzey aktif madde 23
4.3.5. Misel çözücüsü 23
4.4. CPE metodu ile iyon ayrımı 23
4.4.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nın Etkisi 24
4.4.2. Sıcaklığın Etkisi 24
4.4.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi 25
4.4.4. Metal Konsantrasyonunun Etkisi 25
4.4.5. Sertifikalı Standart Maddenin Analizi 25
4.4.6. Miseller Sistem Ekstraksiyonunun Gerçek Su Örneklerine Uygulanması 25

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 26

5.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nın Etkisi 26
5.2. Sıcaklığın Etkisi 27
5.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi 28
5.4. Şelatlaştırıcı ve Metal Konsantrasyonunun Etkisi 29
5.5. Bazı Katyonların Girişim Etkisi 30
5.6. Sertifikalı Standart Maddenin Analizi 31
5.7. Miseller Sistem Ekstraksiyonunun Gerçek Su Örneklerine Uygulanması 31
5.8. Metodun karakteristiği 33

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 35

KAYNAKLAR 36

ÖZGEÇMİŞ 41

KISALTMALAR

CPE: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyon Metodu
CMC: Kritik Misel Konsantrasyonu
BR tamponu: Britton ve Robinson tamponu
CRM-TMDV: Sertifikalı standart su referans maddesi
AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
LOD: Dedeksiyon limit
$NaDDTC.3H_2O$: Sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat

1. GİRİŞ

Misel ekstraksiyonu ile organik materyallerin ayrılmaları, çevresel çalışmalar, biyolojik çalışmalar, vitamin, hormon, enzim, protein, metal ayrımında, çeşitli zenginleştirme işlemlerinde ve birçok inorganik türün ayrılması işleminde başarı ile uygulanmaktadır. Endüstrileşme ve teknolojik gelişmeye paralel olarak metal analizlerinin önemi artmıştır. Metal analizi, mg/L ya da µg/mL aynı düzeyindeki metal derişimi olarak tanımlanır. Metal tayini terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki metallerin tayini için kullanılmaktadır. Metaller, bulundukları ortamlarda çok küçük derişimde oldukları için, ancak enstrümental analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Bu yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente, değişen birçok problem vardır. Ortam tayin için uygun olsa bile, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin sinyali-gürültüsü içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğunca numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır. Metal analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma ve önderiştirmedir. Metal iyonları için kullanılan ayırma önderiştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu gibi tekniklerin yanı sıra özellikle son yıllarda misel ekstraksiyonu olarak bilinen ve metallerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma-önderiştirme yöntemi de kullanılmaktadır. Misel ekstraksiyonu diğer tekniklere göre daha basit, ucuz maliyetli, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücülere nazaran daha az toksik, kısa süreli, pratik ve oldukça etkili bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir. Yüzey aktif kökenli tekniklerle yapılan faz ayrımının önderiştirme basamağı olarak kullanılması, diğer ekstraksiyon tekniklerine alternatif bir ekstraksiyon modeli oluşturmuştur. Çözeltideki misellere bağlanan analitler misel ile analit arasındaki etkileşime bağlı olarak çeşitli yollarla ekstrakte edilirler. Metal iyonları, yüzey aktif molekülün polar uçlarına elektrostatik olarak bağlanabilir veya yüzey aktif maddece zengin faz içerisinde, hidrofobik metal şelatları misellerin hidrofobik bölgelerini tercih edebilirler ve böylece ekstrakte edilip önderiştirilebilirler.

Bu çalışmada Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının alevli AAS ile tayinleri öncesi miseller sistem ekstraksiyonu ile zenginleştirilerek ayırma için bir yöntem geliştirmek amaçlanmıştır. Non-iyonik yüzey aktif madde olan Triton X-100 misel ortamı

oluşturmak için kullanılmıştır. Triton X–100 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değeri üzerine etki eden çözelti pH'sı, reaksiyonun sıcaklığı, yüzey aktif madde miktarı gibi parametrelerin yönteme etkisi araştırılmıştır. Triton X-100 ortamına çeşitli konsantrasyonlarda; sodyum dietilditiyokarbamat ilaveleri yapılmış ve bu ilavelerin bulutlanma noktasını ne derece etkiledikleri tespit edilmiştir. Yüzey aktif maddece zengin kısmın viskositesini azaltmak amacıyla bu faz metanollü HNO_3 ile çözülmüş ve alevli AAS ile metal analizleri yapılabilir hale getirilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu göstermek için sertifikalı referans su örneği ve musluk, kuyu ve baraj su numuneleri ile krom düzeylerinin tayinleri için kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

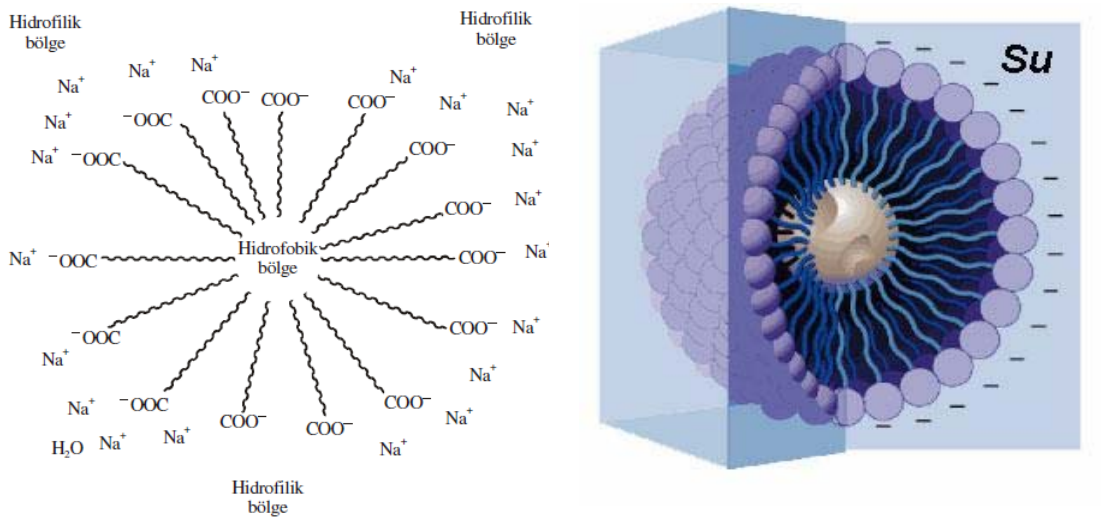
2.1. Misel Yapısının Özütleme Amaçlı Kullanımı

Hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişmeye paralel olarak eser element analizlerinin önemi artmıştır. Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik emisyon spektroskopisi (AES), ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) ve indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) gibi enstrümental yöntemler kullanılmaktadır. Eser element analizinde karşılaşılan sorunların giderilmesinde en çok kullanılan yöntemler ayırma ve önderiştirmedir. Eser metal iyonları için kullanılan ayırma önderiştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, elektrokimyasal biriktirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu gibi tekniklerin yanı sıra özellikle son yıllarda misel sistem ekstraksiyonu olarak bilinen ve eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan bir ayırma-önderiştirme yöntemi de kullanılmaktadır.

Analitik kimya alanında misel yapısının özütleme amaçlı kullanılmaya başlanmasıyla birlikte ayırma ve zenginleştirme işlemlerine yeni bir alternatif bulmuştur. Misel sistem ekstraksiyonları diğer tekniklere göre daha basit, ucuz maliyetli, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücülere nazaran daha az toksik, kısa süreli, pratik ve oldukça etkili bir ayırma ve önderiştirme yöntemidir. Misel ekstraksiyonu; bulutlanma noktası da denilen ve yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinin bulanık hale geçtiği başlangıç safhası ile başlar. Çözeltinin küçük hacimli ve tamamen yüzey aktif maddeden oluşan zengin faz ile seyreltik sulu faz olarak iki kısmın oluşmasıyla devam eder. Bu iki kısmın birbirinden ayrılmasıyla bir ayırma ve önderiştirme yöntemi gerçekleştirilmiş olur. Misellerle etkileşebilen türler, doğrudan veya bir ligand bağlandıktan sonra, sıcaklığın artması sonucu oluşan yüzey aktif maddece zengin faz içerisine kolayca konsantre edilebilir. Başlangıçta metal iyonlarının kompleksleştirilmesinden sonra önderiştirilmesi amacı ile kullanılan yüzey aktif maddeler aynı zamanda çevre açısından önemli organik kirleticilerin ayrılmalarında da kullanılmaktadır.

2.2. Miseller ve Yüzey Aktif Maddeler

Sabunlar misel yapılarının en çok temizlik sektöründe kullanıldığı yerlerdir (Wade, 2002). Sabunlar; yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzlarıdır. Negatif yüklü karboksilat grubu hidrofilik, uzun hidrokarbon zincirli grubu ise hidrofobik bir yapıya sahiptir. Bu iki yönlü özelliklerinden dolayı yüzey aktif maddeler temizleyici ve deterjan formülasyonlarında, yüzey gerilimi modifikasyonu, emülsiyon, köpük ve bulut noktası oluşumu amacıyla kullanılırlar (Şekil 2.1.). Yüzey aktif maddeler: spektroskopi, elektroanalitik kimya ve ayırma teknikleri alanında kullanılmışlardır (Willie ve Pramauro, 1993). Su içerisinde sabun bulutsu bir haldedir, nedeni misellerin oluşmasıdır (Peter ve Neil, 2004).



Şekil 2.1. Çözelti ortamında misel yapısı

2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler molekülün yüzey aktif kısmıyla taşınan yüke göre Tablo 2.1.'e göre sınıflandırılırlar. Teknolojik uygulamaları ile ilişkili olarak deterjan, ıslatıcı ajan (wetting agent), emülsiye edici ve dağıtıcı (dispersant) gibi isimler alırlar. Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin (sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar) hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik gruptur.

Tablo 2.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

Yüzey Aktif Madde	İsmi	Kimyasal yapısı
Anyonik	Sodyum stereat	$CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$
	Sodyum oleat	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{16}COO^-Na^+$
	Sodyum dodesil sülfat	$CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$
	Sodyum dodesil benzen sülfonat	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3^-Na^+$
Katyonik	Dodesilamin hidroklorür	$CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+Cl^-$
Non-iyonik	Polioksietilen sorbitan esterleri	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH$
Amfoterik	Dodesil betain	$C_{13}H_{27}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$

2.4. Miseller Sistem Ekstraksiyonu ile Zenginleştirme

Dağılma katsayısı ve oranına bağlı olarak uygulanan ekstraksiyon yöntemi, elektrolitik biriktirme yöntemi, iyon değiştirme yöntemi, uçuculaştırma yöntemi, birlikte çöktürme yöntemi, batch tekniği ve kolon tekniğini olarak ayrılan kromatografi yöntemleri oldukça sık kullanılan ayırma zenginleştirme yöntemleridir. Bu yöntemlere ek olarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu olarak da adlandırılan miseller sistem ekstraksiyonu ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak günümüzde kullanılmaya başlanmıştır. Yüzey aktif maddelerin analitik kimyadaki en önemli uygulama alanı olan miseller sistem ekstraksiyonu, bu maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin önderiştirilmesinde kullanılmaktadır (Sürme, 2005). Miselleşme sürfaktant çözeltisinde ara yüzey enerjisinin azalabilmesi nedeniyle adsorpsiyon için alternatif bir mekanizmadır (Çandır, 2007).

Eser madde analizi için misel ortam özütleme işlemi hem madde tayinini gerçekleştirmekte hem de zenginleştirme işlemlerini sağlamaktadır (Evangelos ve ark., 2005). Yapılan birçok çalışma çeşitli kirlilikleri ayırma ve zenginleştirme konusunda yüzey aktif madde içeren sistemlerin çeşitli şartlara bağlı olmak koşuluyla başarılı olduğunu göstermiştir (Zorida ve ark., 2004).

Miselleşme sürfaktant çözeltisinde ara yüzey enerjisinin azalabilmesi nedeniyle adsorpsiyon için alternatif bir mekanizmadır. Sürfaktant moleküllerinin miselleşme gücünün hidrokarbon zincirlerine göre arttığı düşünüldüğünde, misel içindeki hidrokarbon zincirleri arasındaki moleküller arası etkileşmeler, enerji olarak uygun bir durumu gösterir. Fakat bu çözünmüş sürfaktant molekülleri durumunda alternatif olarak su-hidrokarbon etkileşmesiyle oluşandan daha uygun değildir. Veya miselleşme kuvvetli su-su etkileşimine (hidrojen bağı) izin verir, eğer sürfaktant çözeltide çözücü su molekülleri arasında kalmış tek moleküller olarak bulunursa, bu durum engellenir. Bu misel oluşumunda ve sulu ara yüzeydeki herhangi bir adsorpsiyon prosesinde çok önemli faktördür, çoğunlukla hidrofobik etki olarak açıklanır (Çandır, 2007).

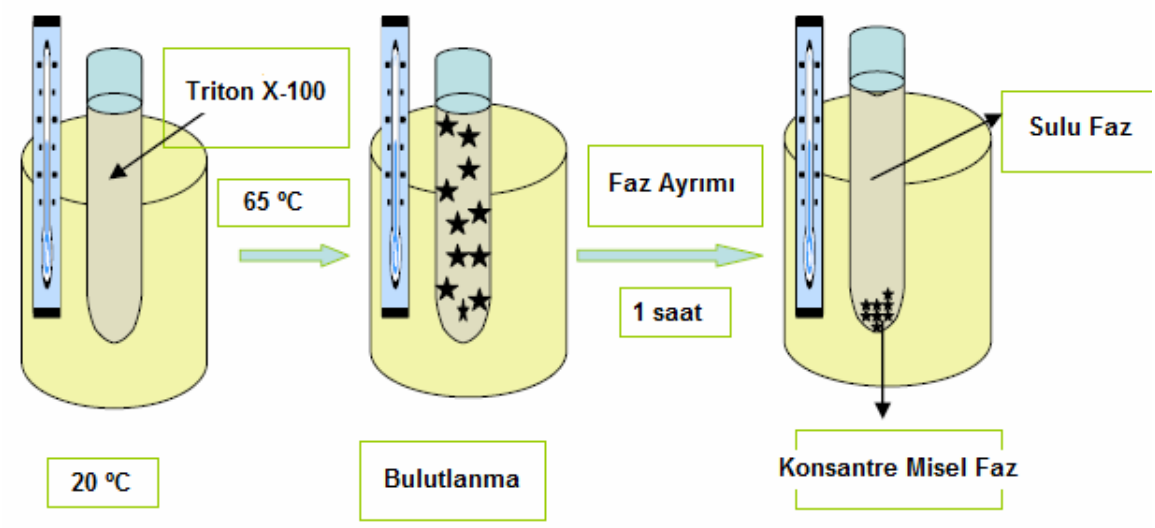
Pek çok yüzey aktif maddenin çözeltileri alışılmadık fiziksel özellikler gösterir. Seyreltik çözeltilerinde sürfaktant, normal çözünen gibi davranmaktadır. Fakat belirli konsantrasyonların üzerinde osmotik basınç, iletkenlik, türbidite ve yüzey gerilimi gibi birkaç fiziksel özelliği beklenmedik bir şekilde değiştiği görülmektedir. Konsantrasyonla osmotik basınç artışındaki hız, anormal olarak düşer ve çözeltinin bulanıklığı çok fazla artar. Bu sonuç, bir topluluğun oluştuğunu gösterir. İyonik çözeltilerin iletkenliği kısmen yüksek kalır, bu iyonik ayrışmanın hala etkisinin olduğunu göstermektedir. Bu anormal davranışın; hidrofilik grupları sulu fazda temas halinde bırakan lipofilik hidrokarbon zincirlerinin, miselin içine doğru yönelmesiyle sürfaktant iyonlarının misel ya da agregatları oluşturmasının fark edildiği konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu olarak adlandırılmaktadır.

Misel ortam özütleme işleminin sahip olduğu avantajlar (Beler, 2007):

- Verimi yüksek ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir.
- Zenginleştirme faktörü yüksek olan ayırma işlemleri yapılmaktadır ve çeşitli uygulamalar için çok çeşitli alternatif şartlar hazırlanarak istenilen başarıya ulaşmak mümkün kılınmaktadır.
- Yüzey aktif madde kullanımı çevreye karşı sorun oluşturmamaktadır, ticari bulunabilirliği geniş ve maliyeti ucuzdur.
- Biyolojik ve çevresel numunelere rahatlıkla uygulanabilir oluşu kullanım alanını genişletmektedir.

Misel ortam özütleme tekniği, bulutlanma noktası özütleme metodunu da içerir. Bu teknik analitik kimyada ayırma ve zenginleştirme kavramları içinde geniş kullanım alanları dolayısıyla her geçen gün daha fazla ilgi odağı olmaktadır. Özütleme işleminde sistem başarısı miseller ile ayrımı yapılacak yapıların bağ etkileşimlerine, çözünürlüklerine, pH değerlerine, tuz konsantrasyonuna bağlı olarak değişir (Evangelos ve ark., 2005).

Ayrılması istenilen maddeyi içeren çözelti ortamına kompleksleştirici kimyasal ilave edilerek iyon ya da molekül tutulur. Ardından ortama konulan yüzey aktif madde aracılığı ile su içerisinde hidrofobik bir hücre oluşturulur. Ayrımı yapılacak olan maddeye bağlı olarak oluşturulan özel şartların ardından (pH, sıcaklık, tuz konsantrasyonu, ilave kimyasal maddeler vs.) hedef yapı miseller içerisinde hapsedilerek çözeltide bulunan yüzey aktif maddenin yapısına göre bulutlanma noktası değerine kadar çözelti ortamı ısıtılır. Çözelti ortamı bulutlanma değerine ulaşıldığında iki ayrı faz oluşur. Bu faz oluşumunun ardından santrifüj işlemi yapılarak fazlar net biçimde birbirinden ayrılır. Bu sayede hedef yapı ortamdan ayrılmış, ilk etapta bulunduğu çözelti hacmine göre çok daha küçük bir hacim içerisine hapsedilmiş olur. Misel ortam özütleme metodu tersinir bir olaydır. Yani çözelti ortamında faz ayırımını yapmadan soğutmak suretiyle ortam tekrar tek fazlı hale döndürülebilir. Metal analizlerinde, çevresel çalışmalarda, biyolojik alanda ve tıp dünyasında misel ortam özütleme metodu uygulamaları sıkça rapor edilmiştir (Evangelos ve ark., 2005). Şematik olarak Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Misel ortam özütleme metodu

2.5. Bulutlanma Noktası Özütleme Metodu (Cloud Point Extraction (CPE))

Watanabe ve Tanaka 1978 yılında yaptığı çalışma ile yeni bir metal özütleme işlemi ileri sürmüştür. Bulutlanma noktası özütleme işleminde ayrılması istenen tür ile etkileşen yüzey aktif madde ısıtma ile birlikte küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşır. Bu uygulamada bir çözelti ortamına ilave yüzey aktif madde, ortamdan ayrılması düşünülen madde ile hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak misel yapı oluşturur. Oluşan misel ilk etapta çözelti ortamında tek fazlı görünüm sergiler. Isıtma işlemiyle birlikte bulutlanma noktasında çözelti iki ayrı faz oluşumu sergiler. Bu noktayı Şekil 2.2. net olarak temsil etmektedir. Faz ayrımı işleminin gerçekleştiği sıcaklık yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisindedir.

Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerindeki değerlerde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; yüzey aktif maddece zengin faz olarak isimlendirilen ortamda bulunan yüzey aktif maddenin miktarca fazla olduğu yoğun faz ve sulu faz olarak isimlendirilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun çok daha düşük olduğu fazdır. Bu sistem geri dönüşümlü olarak elde edilebilir yani bulutlanma noktasına kadar ısıtılan çözelti bulutlanma noktasında iki ayrı faz oluşturmasına rağmen aynı sistem faz ayrımı gerçekleştikten sonra soğutularak tekrar tek fazlı homojen görünümlü sistem elde edilebilir (Zorida ve ark., 2004).

Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığı vakit çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale miseller ayrılır. Bu noktadaki yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu olarak (CMC) isimlendirilir (Willie ve Pramauro, 1993). CMC; çözelti ortamında yüzey aktif maddenin misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum konsantrasyon değerini temsil eder. Bu değer ortamın pH, sıcaklık, tuz-iyon türü, kompleksleştiricinin türü, bekleme zamanı gibi birçok parametreye bağlı olarak değişim gösterir. Çözelti ortamında kompleks oluşumu ve oluşan kompleksin misel ortam içine hapsedilmesi verim üzerinde en önemli rolü oynar.

2.6. CPE Metodunun Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası özütleme metodu organik materyallerin ayrılmaları (Willie ve Pramauro, 1993), çevresel çalışmalar, biyolojik çalışmalar, vitamin, hormon, enzim, protein, metal ayırımında, çeşitli zenginleştirme işlemlerinde ve birçok inorganik türün ayrılması işleminde başarı ile uygulanmaktadır (Evangelos ve ark., 2005; Zorida ve ark.,

2004; Tiren ve Galera, 1999). Bulutlanma noktası özütleme metodu birçok metal iyonunu su içerisinde çözünmeyen ya da çok az miktarda çözünen şelatlara çevirerek küçük hacimlerde zenginleştirip ayırma amaçlı olarak çok geniş alanda kullanılmıştır. Bu konuda birçok deneysel çalışma yapılmıştır (Willie ve Pramauro, 1993).

Bulutlanma noktası özütleme metodunun metal analizleri için uygulanışı basit bir işlemdir. Birkaç mL yüzey aktif madde yüzlerce mL sulu çözelti içerisine ilave edilir. Ardından kompleksleştirici tuz ve özel bir amaç güdülüyorsa gerekli olan diğer kimyasal maddelerin ilavesi yapılır ve son karışım ısıtılır. Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığı vakit çözelti bulanıklaşır ve içerisinde faz ayırımı gerçekleşmeye başlar. Santrifüj işleminin ardından net olarak fazlar ayrılmış olur. Santrifüj işlemi ardından bazı çalışmalarda tüp içerisindeki çözelti ortamı buz banyosu içerisine konulmuş ve bu durumun verimi arttırdığı gözlenmiştir (Zorida ve ark., 2004).

Sürekli yüksek verim elde etmek amacıyla deneysel optimizasyon çalışmaları yapmak gerekir. Bulutlanma noktası özütleme metodu verimi büyük oranda ayırımı yapılacak tür ile kullanılan yüzey aktif maddenin etkileşim kuvvetine bağlıdır. Bu etkileşim ise yüzey aktif madde çeşidine, kullanılan kompleksleştiriciye, ortam pH değerine, ilave edilen kimyasal maddelere ve tuz konsantrasyonu ile ortam sıcaklığına kadar birçok parametreye bağlıdır. Bu nedenlerden dolayı ayırma işlemi için geniş çaplı optimizasyon çalışması yapılması gereklidir. Metal ayırımı amaçlı yapılan birçok çalışma mevcuttur (Evangelos ve ark., 2005).

2.7. CPE Metodunun Avantajları

CPE metodunun avantajları şöyle sıralanabilir:

1) Bulutlanma noktası özütleme metodu uygulandığı çalışmalarda yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır.

2) Klasik sıvı–sıvı özütleme metodunda yüksek miktarda hacimlerde çalışılırken bulutlanma noktası özütleme metodunda birkaç mL yüzey aktif madde ilavesi ile çalışılmaktadır.

3) Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve özütleme işleminin maliyetinin düşüklüğü bu yöntemi cazip kılan bir başka faktördür.

4) Atık etanol veya aseton varlığında kolaylıkla parçalanabilen noniyonik yüzey aktif madde kullanımı özütleme sonucu zenginleştirilmesi yapılacak yapıyı tek başına elde etmedeki kolaylığı göstermektedir.

5) İşlemin uygulanışı basittir.

6) Bulutlanma noktası özütleme metodu ile elde edilen fazlarda tespit yapabilmek için birçok spektroskopik metodun kullanılabilmesi.

7) Organik yapıların ayrılması ve tayini için klasik sıvı-sıvı özütleme metoduna bir alternatif olması.

8) Küçük örneklerle düşük konsantrasyonlarda doğrudan analize izin vermesi.

9) Yöntem uygulanırken harcanan zamanın az oluşu.

10) İşlemin uygulanışı esnasında sistem için yapılan büyük harcamanın ısıtma anında gerçekleşen enerji sarfiyatı oluşu.

11) Bulutlanma noktası özütleme metodu aynı zamanda katı örneklerde bulunan organik yapıların özütlenmesini de sağlar. Bu uygulamada ilk olarak katı örnek sulu noniyonik yüzey aktif madde içeren çözelti ile muamele edilir. Isıtma ile birlikte organik yapının, katı yüzeyinden desorbsiyonu ve misel ortamı içinde çözünmesi sağlanır. Daha sonra çözelti, katının ayrılması için süzülür. Bunun ardından klasik bulutlanma noktası özütleme metodu basamakları uygulanır (Beler, 2007).

2.8. CPE Metodunun Dezavantajları

1) Yapılacak olan çalışmada en uygun şartlar geniş kapsamlı olarak araştırılmadan bir işlem uygulamasına gidilecek olursa verim olarak istenilen başarı sağlanamayabilir. Çünkü bu metod birçok parametreye bağlı olarak gerçekleşen çok hassas bir metoddur.

2) İşlem bünyesinde yapılacak muhtemel santrifüj işlemi esnasında en iyi şartlar çerçevesinde ulaşılan sıcaklık değerinde düşme olmakta ve bu durum özütleme verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle ayrılacak yapı için uygun yüzey aktif madde seçimi esnasında bulutlanma noktası değeri göz önünde bulundurulmalı ve muhtemel verim kayıplarını engelleme adına düşük bulutlanma noktası değerine sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır (Shahab ve Yadollah, 2006). Polioksi etilen zincir uzunluğundan dolayı daha kısa zincirli yapılar seçilmelidir veya uygun karışımlar kullanılarak bulutlanma noktası değeri oda sıcaklığı seviyesine çekilerek santrifüj sonrası olası verim kayıplarının önüne geçilebilir (Willie ve Pramauro, 1993; Beler, 2007).

3) Yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılması en iyi şartlar için gerekli olursa bu gibi durumlarda kompleksleştirici maddeler için dayanıklılık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu

durumda değişik kompleksleştiriciler için geniş tabanlı araştırma yapmak gerekebilir (Willie ve Pramauro, 1993; Beler, 2007).

4) Bulutlanma noktası özütleme metodunda faz ayırımının ardından viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile ya da mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır (Willie ve Pramauro, 1993).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ghaedi ve ark., (2007) FAAS ile çevresel örneklerdeki kobalt, nikel ve bakırın tanınması için bulut nokta ekstraksiyonu üzerine çalışmışlar. Ni^{+2}, Co^{+2} ve Cu^{+2} içeren çözeltinin 15 mL'si, %0,20'lik Triton X-114 ve 7,0 mmol MPKO karıştırılarak pH 10,0'a KOH ile ayarlanmış. Karışım 1 dk karıştırıldıktan sonra 45^{o}C de 25 dk kadar ısıtılmış 4000 rpm de 20 dk santrifüj yapılmış ve 15 dk buz banyosunda soğutulmuş. Yüzey aktifçe zengin faz alınarak 1,0 M HNO_3'ün 0,5 mL'si ile tamamlanmış ve FAAS de metallerin ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Ghaedi ve ark., (2008) yaptığı; Ag(I), Pl(II), Pb(II) ve Cd(II) un misel ekstraksiyonu ve FAAS ile tanınması çalışmasında; metal iyonları içeren çözeltiye Triton X-114 yüzey aktif maddesi ve pH 8,0 de ligand ilave edilip karıştırılarak 45^{o}C de 1 saat bekletilmiş. Ardından 3500 rpm'de 15 dk santrifüj yapılarak faz ayrımı gözlenmiştir. Soğutulan çözeltinin yüzey aktif zengin kısmı alınarak metanoldeki 1 mol L^{-1}'lik HNO_3'ün 0,5 mL'si ile tamamlanıp FAAS'de analizi gerçekleşmiştir.

Zhu ve ark., (2005), su örneklerinde kromun ayrılması için Cr(VI) veya Cr(III) ihtiva eden 10 mL'lik çözelti, 1.0 g/L Triton X-100 ve % 0,06'lık Br-PF pH 4,5 olacak şekilde HAc-NaAc tamponu ile ayarlanmıştır. Karışım 1 dk karıştırıldıktan sonra 85^{o}C de 15 dk bekletilmiş. Fazların ayrımı 3500 rpm de 5 dk santrifüj yoluyla sağlanmıştır. Yüzey aktif zengin faz alınıp 1 mol L^{-1}'lik HNO_3 (metanolde) ile seyreltilmiş ve grafitli atomik absorpsiyon spektrometrisiyle analizi gerçekleştirilmiştir.

Candır ve ark., (2008) bulutlanma noktasında ekstraksiyon metodu ile yaptıkları bir başka çalışma da; FAAS tanınması ve Tween 80 ile çevresel örneklerdeki Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III) ve Cd(II)'nin bulutlanma noktasında ekstraksiyonudur. Bu çalışmada metalleri ihtiva eden çözelti fosfat tamponunun 5 mL'si ile pH 8,5'a ayarlanmış ve Tween 80'in 3 mL'si bu karışıma ilave edilmiştir. 60^{o}C'de 60 dk ısıtılıp ardından 20 dk 4^{o}C'de soğutulmuştur. Soğutulan çözelti 3500 rpm de 10 dk santrifüj edilerek yüzey aktifce zengin faz alınmış, üzerine 1,0 mol L^{-1}'lik HNO_3(metanolde)'ün 1,0 mL'si ile seyreltilmiştir. Son çözeltinin metal konsantrasyonu FAAS'de ölçülerek çalışma tamamlanmıştır.

Lemos ve ark., (2007) yaptığı çalışmada; FAAS ile su örneklerindeki kobalt ve nikel için bulutlanma noktası araştırmıştır. Bu çalışmada kobalt ve nikel içeren numune ile standartın 10 mL'lik karışımına 2 mL tampon çözeltisi ilave edilerek pH ayarlanması yapılmış ve ardından Triton X-114 eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 40^{o}C'de 30 dk kadar

bekletildikten sonra 3500 rpm de 15 dk santrifüjü sağlanmıştır. Soğutulduktan sonra küçük konsantrasyona sıkıştırılmış olan nikel ve kobalt içeren faz alınarak 1,0 mol L^{-1} HNO_3 (metanolde) ile seyreltilerek FAAS'de konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır.

Tang ve ark., (2004) birlikte sulu çözeltilerdeki Cr(III) ve Cr(VI) nın yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile ayrılmasında bulutlanma noktasında ekstraksiyon kullanmışlardır. Analitleri içeren pH 7'lik çözeltinin 10 mL'sine % 0,005'lik DDTC ve % 0,20'lik Triton X-114 eklenerek 40^oC sıcaklıkta 10 dk ısıtılmış. Karışım 3500 rpm'de 5 dk fazların ayrılması için santrifüjlenmiş ve buz banyosunda 10 dk kadar soğuması beklenmiştir. Dikkatlice alınan yüzey aktifce zengin faza HPLC' de analizi yapılmadan önce 50 µL metanol eklenmiştir.

Tang ve ark., (2005) EAAS ile su örneklerindeki As(III)'ün tanınması için bulut nokta ekstraksiyonu çalışmasını yapmışlar. Bu çalışmada analitleri içeren numune (pH 4,2), %0,005(w/v) APDC ve %0,125(v/v) Triton X-114 35^oC de 9 dk ısıtılmış. Karışım 4000 rpm de 5 dk santrifüj yapılmış ve 10 dk buz banyosunda soğutulmuş. Yüzey aktifce zengin faz alınarak metanolde 0,1 mol L^{-1} HNO_3 eklenmiş ve EAAS de analizi gerçekleştirilmiştir.

Niazi ve ark., (2009) Triton X-114 noniyonik yüzey aktifini kullanarak bulutlanma noktasında ekstraksiyon sulu çözeltilerindeki civanın tanımlanmasını spektroskopik olarak incelemişlerdir. Triton X-114'ün 1,2 mL'si, 1 mL TMK $1{,}1\times10^{-3}$ mol L^{-1} ve asetat tamponunun 5 mL'si (pH 3) bir balon jojede karıştırılmış. Civa içeren çözelti de eklendikten sonra saf su ile 50 mL'ye tamamlanarak 50^oC'de 15 dk ısıtılmış. Daha sonra 4000 rpm'de 10 dk santrifüj edilen çözeltide ayrılan yüzey aktifce zengin faz alınıp etanolle 1,5 mL'ye tamamlanmıştır. Absorbansı kompleksin maksimum absorbans dalgaboyunda (570 nm) ölçülmüştür.

Shokrollahi ve ark., (2008) biyolojik ve çevresel örneklerdeki Cu(II) iyonu için bulutlanma noktasında ekstraksiyon kullanılarak FAAS ile analizini yapmışlardır. 0,13 µg mL^{-1} Cu(II) içeren 15 mL çözeltiye %0,05'lik Triton X-114 ve 0,15 mmol mL^{-1}'lik PDBDM eklenerek KOH ile pH 10'a ayarlanmıştır. Karışım 15 dk 45^oC'lik su banyosunda ısıtılıp 3500 rpm de 15 dk santrifüj yapılmıştır. Buz banyosunda 15 dk soğutulan karışımdan yüzey aktifce zengin faz ayrılıp 1,0 mol L^{-1}'lik HNO_3 (metanolde) 0,5 mL'si ile seyreltilmiştir. FAAS ile Cu(II) konsantrasyonu ölçülmüştür.

Liang ve Yang (2008)'de amino asit kullanarak su ve yiyecek örneklerindeki bakırın tanımlanmasında bulutlanma noktasında ekstraksiyon ile FAAS de tayin edebilmişlerdir. Bakır içeren 25 mL'lik çözelti, Triton X-100 tamponla pH'sı

ayarlanarak 65ºC'lik termostatlı banyoda 10 dk ısıtılmış. Karışım 2 faza ayrılmıştır. Ardından 4000 rpm'de 5 dk santrifüjlenerek, soğuduktan sonra yüzey aktifce zengin faz ayrılıp metanolle 1 mL'ye tamamlanmıştır. 230 nm de kompleksin maksimum absorbansı ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

Pourreza ve ark., (2008) Triton X-100 kullanarak Rodamin B'nin spektrofotometrik tanımlanması ve bulutlanma noktasında ekstraksiyon üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada balon jojeye alınan Rodamin B 0,5 mo L^{-1}, Triton X-100 ün 3,5 mL'si, 1,0 mol/L NaCl'nin 5 mL'si ve 0,1 mol L^{-1} HCl'nin 5 mL'si su ile 50 mL ye tamamlanmış. 30 dk 78^{o}C termostatlı banyoda ısıtılmış. Faz ayrımından sonra buz banyosunda soğutulmuş. Sonra yüzey aktifce zengin faz alınarak su ile 5 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin absorbansı 563 nm de ölçülerek çalışma tamamlanmıştır.

Afkhami ve ark., (2006) şelatlaştırıcı kullanmadan Triton X-100'de bulut nokta ekstraksiyonundan sonra sudaki kadmiyumun eser miktarının FAAS ile tanınması üzerine çalışmışlar. 30-3000 µg Cd^{+2} içeren bir solüsyon 10 mL'lik bir tüpe alınmış; iyot, sülfrik asit ve Triton X-100 ekledikten sonra su ile 10 mL'ye tamamlanmış. Santrifüjden önce 60^{o}C'de 20 dk ısıtılmış. Fazların ayrılması 3800 rpm'de 5 dk santrifüjle gerçekleştirilmiş. Karışım bir buz banyosunda soğutularak sulu faz atılmış. Kalan faz 0,5 mL etanol ile seyreltilmiş. Kadmiyumun miktarı 228,8 nm de FAAS ile tanımlanmıştır.

Manzoori ve ark., (2003) FAAS tanınması yapmadan önce bir (Dithizeno) kompleksi gibi gümüşün eser miktarının ön konsantrasyonu ve hassas bulut nokta ekstraksiyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışma için analiti içeren çözeltinin 10,0 mL'si, Triton X-114 (%0,04 V/V), Dithizone (1×10-5 mol L^{-1}) ve 0,1 M sülfirik asit (pH<1) 40^{o}C de 10 dk ısıtılır. 3500 rpm de 10 dk santrifüj edilmiş. Buz-aseton karışımında 5dk soğutulduktan sonra yüzey aktif faz viskoz olmaya başlamıştır. Yüzey aktifce zengin faz alınarak üzerine 200 µL THF eklenerek FAAS'de ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Manzoori ve Karim-Nezhad (2003), Cd'u soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçmeden önce miseller sistem ekstraksiyonunu kullanarak önderiştirme yapmışlardır. Kadmiyum analizi için non-iyonik yüzey aktif madde olan polietilenglikolmono-pnonilfenileter(PONPE-7,5) kullanılarak şelatlaştırıcı eklemeden ve eklenerek CPE metodunu uygulamışlardır. 2 mL Cd soğuk buharı, yüzey aktif maddece zengin faz tarafından ekstrakte edilen kısım %3'lük (w/v) sodyumteraetilboratla indirgemiş ve taşıyıcı olarak HCl (0,2mol L^{-1}) kullanılmıştır.

Zenginleştirme faktörünü 62 olarak bulunmuştur. 4-100 μg L^{-1} lineer kalibrasyon aralığının korelasyon katsayısını 0,9992 olarak tespit etmişler. Yöntemin tayin sınırını ise (3S) 0,56 μg L^{-1} olarak tespit edilmiştir.

Manzoori ve Ghasem (2004), sulu çözeltideki Cd ve Ni'i dithizone ile kompleksleştirerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile miselleşmeyi sağlamışlardır. Zenginleştirilen analitleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile ölçmüşlerdir. Cd ve Ni için zenginleştirme faktörlerini 52 ve 39 olarak, tayin sınırlarını ise 0,31 ve 1,2 μg L^{-1} olarak tespit etmişlerdir. Geliştirilen yöntem su örneklerindeki Cd ve Ni tayini için uygulanmıştır.

Shemirani ve ark., (2005) analit içeren sulu çözeltiye dithizone ekleyerek Triton X-114 yüzey aktif maddesinin yanında pH'yı sülfürik asitle 3,0-3,5 arasında ayarlamışlardır. 50ºC'de bulutlaşmadan sonra yüzey aktif maddece zengin faz terahidrofuran (THF) kullanılarak çözmüşler ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle analit tayin etmişlerdir. Ekstraksiyon şartlarını ve enstrümental parametreleri optimize ettikten sonra 10 mL'lik bir örnek için önderişikleştirilme faktörünü 196 olarak bulmuşlardır. Tayin sınırını 0,02 μg mL^{-1} ve analitiksel olarak 0,04-0,6 μg mL^{-1} konsantrasyon aralığında lineer olduğunu tespit etmişlerdir. Relatif standart sapma % 5'den daha büyük olarak bulmuşlar. Geliştirilen metod, biyolojik örnekler (üre ve saç) ile içme sularındaki bizmutun tayininde kullanmışlardır.

Shemirani ve ark., (2005), CPE-elektrotermal AAS'yi geliştirmek amacıyla yeni bir yaklaşım tanımlamışlar ve arsenik tayini için kullanmışlardır. As(V)'in molibdatla heteropoli, sarı renkli asidik kompleks Triton X-114 ile H_2SO_4'li ortamda 55ºC'de reaksiyonundan sonra oluşturmuşlardır. Santrifüjden sonra non-iyonik yüzey aktif maddece zengin faz viskoziteyi azaltmak ve elektrotermal olarak numune girişini kolaylaştırmak maksadı ile 100 μL metanolde çözülmüştür. Bundan 20 μL alıp 10 μL % 0,1 (m/v)'lik $Pd(NO_2)$'a ekleyip grafit tüpün içerisine enjekte ederek tayin etmişlerdir.

Kiran ve ark., (2008) FAAS ile önkonsantrasyon bulut nokta ekstraksiyon kullanarak Cr(III) ve Cr(VI)'nın seçici tanınması üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada analitleri içeren çözelti, Triton X-100 ve bis-(2-hidroksi-1-naftaldehit)'in 10 mL'lik bir karışımı 20 dk 45^{o}C termostatlı banyoda uygun pH'ta ısıtılmış. Yüzey aktifin yoğunluğu 1,07 g mL^{-1} olduktan sonra yüzey aktifce zengin faz sulu fazdan ayrılmış. Bir buz banyosunda soğutulduktan sonra yüzey aktifce zengin faz alınarak 0,1 M HNO_3 (metanolde) eklenmesiyle FAAS'de ölçümü yapılmıştır.

Filik ve ark., (2009) deniz suyundaki Mo(VI) grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrik tanınması ve seçici bulut nokta ekstraksiyonu konusunda çalışmışlardır.

Tabrizi (2007), bulutlanma noktası metodunu Al, Zn gibi eser elementlerin spektroflorimetri ile tayininde ilk basamakta ekstrakte etmek amacı ile uygulamışlardır. Al ve Zn elementlerini 8-hidroksiquinoline ile kompleksleştirmiş ve yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanmışlardır. Deneysel koşullar kullanılarak 25 mL'lik örnek % 0,12 (v/v) Triton X-114 ilavesiyle önderişikleştirilme yapmıştır. Al için 0,79 µg, Zn için ise 1,2 µg tayin sınırı olarak bulmuştur. Al ve Zn için yaptığı 5 paralellik çalışmada bağıl standart sapma 40 ve 100 µg konsantrasyon değerleri için % 2,72 ve 2,1 olarak tespit edilmiştir.

Wu ve ark., (2006), CPE metodunu geliştirmek maksadıyla termospray alevli quartz fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile su ve üre örneklerinde bulunan eser düzeydeki Cd miktarını tayin etmişlerdir. Analit, amonyumpirolidinditiyokarbamat (APDCC) ile kompleksleştirip Triton X-114 yüzey aktif maddesini kullanarak misel oluşumunu sağlamışlar. Optimize edilmiş kimyasal ve enstrümental şartlar altında, 10 mL örnek içeren numunedeki tayin sınırını 0,04 µg L^{-1} olarak bulmuşlardır.

Aflchami ve ark., (2006), iyonların olduğu ortamdan Cd'un Triton X-114 ile ligand kullanmadan CPE ile ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin optizasyonundan sonra sağlamışlar. Cd için lineer aralığı 3-300 µg mL^{-1} ve tayin sınırını ise 1 µg mL^{-1} olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri yöntemi, içme suyu, atık su ve deniz suyuna uygulayarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçmüşlerdir.

Donati ve ark., (2006), biyolojik materyallerdeki Co tayninde Termospray Alev Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresini (TS-FF-AAS) kullanmışlardır. Amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ve Triton X-114 ile zenginleştirme işleminden sonra geliştirilen yöntemin tayin sınırını 2,1 µg L^{-1}, standart sapmasını ise 100 µg için % 5,8 (n=10) olarak bulmuşlardır.

Sürme ve ark., (2006), Pb iyonlarını Brillant Creasly Blue ligandı ile kompleksleştirerek Triton X-114 yüzey aktif maddesi ile miseller sistem ekstraksiyonunu oluşturmuşlardır. Optimize ettikleri yöntemi maden ve içme suları ile sediment örneklerine uygulamışlardır. Gözlenebilme sınırını 50 mL'lik örnek için 7,5 µg olarak bulmuşlardır.

Dimosthenis ve ark., yaptıkları çalışmada Mg(II) iyonları ile reaksiyona giren fakat diğer metal katyonlarına fazla ilgi göstermeyen trizma-kloroanilat şelatlaştırıcısını sentezlemişler ve sentezledikleri bu ligand ile Mg (II) iyonlarını kompleks haline

getirdikten sonra yüzey aktif madde olarak Triton X-114 kullanarak yeni bir miseller sistem ekstraksiyonu geliştirmişlerdir. Metal şelatlarını içeren yüzey aktif maddece zengin fazı asitlendirmişler, metanolik çözelti ile çözülmüş Mg'un derişimini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişler. Yöntemin tayin limitinin 0,75 μg L^{-1} olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yöntemi doğal sular ve maden sularındaki Mg(II) iyonlarının tayin edilmesinde kullanmışlardır.

Chen ve Teo (2001), sulu ortamdaki Cd, Cu, Pb ve Zn'nun eşzamanlı önderiştirilmesi amacıyla, metal iyonlarını 1-(2-tiyoazolilazo)-2-naftol (TAN) ile kompleksleştirip oktilfenoksi polietoksi-etanol (Triton X-114) miselleri ile yüzey aktif maddece zengin faz içerisine ekstrakte etmişlerdir. Faz ayrılmasını etkileyen faktörler incelenmiş ve 50 mL örnek için pH 8,6'da % 0,05 Triton X-114 ve 2 x 10^{-5} mol L^{-1} TAN varlığında kadmiyum, bakır, kursun ve çinko için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,099, 0,27, 1,1 ve 0,095 μg mL^{-1} olarak bulunmuştur. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Jamshid ve Ghasem (2003), serum, insan saçı ve içme suyu örneklerindeki Cu(II) miktarlarını tespit etmek için metal iyonlarını o,o-dietilditiyofosfat ile kompleks haline getirip Triton X-100 ile ekstrakte etmişlerdir. Kompleksleşme ve ekstraksiyon basamakları optimize edilip bulunan şartlarda 10 mL örnek için % 0,1 Triton X-100 kullanıldığında tayin limitinin 0,94 μg L^{-1} olduğu saptanmıştır. 5-200 μg mL^{-1} arası bakır konsantrasyonlarında tayin yapıldığında bağıl standart sapmanın % 3'ün altında olduğunu belirlenmiştir.

Safavi ve ark., (2004), nikel ve kobaltın eşzamanlı önderiştirilmesi ve spektrofotometrik tayini için bu iyonları 2-amino-siklopenten-1-ditiyokarboksilik asit (ACDA) ile kompleksleştirip yüzey aktif madde olan Triton X-114 ile ekstrakte etmişlerdir. Optimum deney şartları pH 5, ACDA miktarı 0,07 mmol L^{-1}, Triton X-114 derişimi % 0,25 olarak belirlenmiştir. Yöntemin tayin sınırı Ni(II) ve Co(II) için sırası ile 10,0 ve 7,5 μg L^{-1} olarak belirlenmiştir. Geliştirilen metot musluk suları ve atık sularda bulunan eser miktardaki Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır.

Wang ve ark., (2010), bulutlanma noktasında özütlenme ile önderişikleştirildikten sonra göl sedimentleri içindeki eser krom türlerinin yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile tespiti için hassas ve basit bir metot geliştirilmiştir. Sediment örlkenerindeki Cr(III) ve Cr(VI)'nın önderişikleştirilme işlemlerinde şellatlaştırıcı olarak 1-(2-tiyoazolilazo)-2-naftol (TAN) ile kompleksleştirip ve extraktant olarak non-iyonik sürfaktan oktilfenoksi polietoksi-

etanol (Triton X-114) kullanılmıştır. Cr(III) ve Cr(VI)'nın TAN şellatlarının ayırımı su metanol (69:31, v/v) karışımı kullanılarak RP-C_{18} kolonu üzerinde ayrılmıştır. Mobil faz olarak 0,03 mol L^{-1} NaAc-HAc tamponu ile (pH 5,5) de akış hızı 0,8 mL dk^{-1} 4,5 mmol L^{-1} CTMAB ayrılmıştır. 100 µg L^{-1} Cr(III) ve Cr(VI) karışımının alıkonma zamanı sırasıyla %1,2 ve 0,9, pik alanı %4,7 ve 2,7'dir. Bu metodun üç tekrarlı LOD 7,5 µg L^{-1} Cr(III) ve 3,5 µg L^{-1} Cr(VI)'dir. Bu prosedür sediment örneklerindeki krom türlerini tatmin edici sonuçlar gösterimştir.

Amais ve Tarley (2008), Dietilditiyokarbamet (DDTC9 ile kompleks oluşturan nikelin tespiti için deneysel dizaynla bir analitik metodoloji tanımlanmıştır. LOD değeri 0,3 µg L^{-1} dir. Nehir, mineral, birikinti ve sentetik deniz suyu örnekleri analiz edilebilmiştir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması süresince kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Adı / Modeli	Kullanım Amacı
Contra AA 300 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi / Analytic Jena	Metallerin tayin edilmesi amacıyla kullanılmıştır.
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı / WiseStir	Çözelti hazırlama ve pH ayarlama sırasında karıştırma amaçlı kullanılmıştır.
Deiyonize ultra-saf su cihazı / Millipore	Saf su elde etmek için kullanılmıştır.
Sabit sıcaklık su banyosu / Nüve	Misel oluşumu için gerekli sıcaklık sağlanmıştır.
pH metre / Thermo Orion 420A+ marka cam elektrot	Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH ölçümleri için kullanılmıştır.
Santrifüj cihazı / 2-16PK model Sigma	Santrifüj işlemleri için kullanılmıştır.
Analitik terazi / ANT marka	Tartımlar 0,0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.
Mikropipet / Brand marka	100-1000 μL ve 10-100 μL ayarlanabilen mikropipetler, çözelti hazırlama ve aktarma işlemlerinde kullanılmıştır.
Buzdolabı / Arçelik	Misel oluşumunda faz ayrımı kolay görebilmek için soğutma amacıyla kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

CPE yapımında çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.2'de temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek verilmiştir.

Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri

Kullanılan kimyasal maddeler	**Temin edildiği firma**	**Saflık derecesi**
H_3BO_3, Borik asit	Merck	Pure
CH_3COOH, Asetik asit	Merck	% 96
H_3PO_4, Fosforik asit	Teknik (Birpa)	% 85
$K_2Cr_2O_7$, Potasyum dikromat	Merck	Extra pure
$Cr(NO_3)_3.9H_2O$, Krom (III) nitrat hekza hidrat	Merck	Pure
NaOH, Sodyum hidroksit	Merck	Pellets pure
HNO_3, Nitrik asit	Merck	% 65
HCl, Hidroklorik asit	Merck	% 37
CH_3OH, Metanol	Merck	Pure
Sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat	Merck	Pure
Triton X-100	Merck	Pure

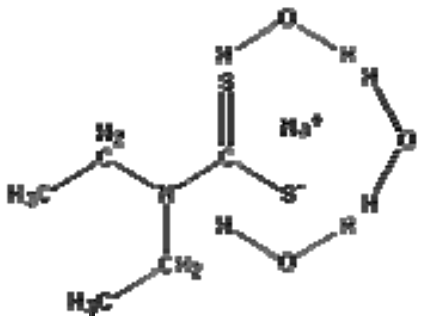
4.2.1. Kompleksleştirici

Çalışmada kullanılan kompleksleştirici maddenin kimyasal yapısı Şekil 4.1'de verilmiştir. Zehirlenmenin tedavisinde dietilditiyokarbamatın (ditizon) etkili olduğu hayvanlarda gösterilmiştir. Ditiyokarbamat yapısındaki fungusitler tarımda yaygın bir şekilde kullanılırlar. Ditiyokarbamatlar, dimetilditiyokarbamatlar ve alkilen-ditiyokarbamatlar olmak üzere iki gruptur.

Sodyum dietilditiyorkarbamat trihidrat (ditiyokarb) metal bağlayıcı madde olarak, nikel karbonille akut zehirlenmede etkin olduğu gösterilmiştir (Şekil 4.1). İnsanlarda zehirlilik gösterdiği toksik doz tam bilinmemektedir. Uygulayıcılar ditiyokarbamatları ciddi semptomlara neden olmayan zararsız bileşikler olarak kabul ederler. Ancak irritan etkileri vardır. Yüksek dozda maruz kalmayla hafif konjuktivit, rinit, farenjit, bronşit ve dermatit oluşabilir. Ayrıca formülasyonlarındaki aktif bileşenlerinin ve kullanılan taşıyıcıların bazı önemli etkileri gözlenmiştir (Vural, 1984).

Dietilditiyokarbamat şellatlaştırıcı olarak Fe^{+3}, Mn^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2} ve Hg^{+2} gibi bazı metaller ile kompleks yapabilir (Cesur, 2003). Cd, Cu ve Ni ile

kompleksleri CPE da kullanılmıştır (Kompany-Zareh ve ark., 1999; Yuan ve ark., 2004).



Şekil 4.1. Sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat'ın kimyasal yapısı

4.2.2. Yüzey Aktif Madde

Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddenin özellikleri Tablo 4.3.'de verilmiştir. Triton X-100 membran-protein komplekslerinin izolasyonu sırasında membran proteinlerin çözünmesi için en çok kullanılan noniyonik deterjandır. Membran proteinler çoğunlukla peroksit ve karbonil bileşiklerine karşı hassastırlar. Proteinler peroksitler ile okside edilirken, karbonil bileşikleri ile reaksiyon sırasında oluşan Schiff bazları proteinlerin fonksiyonunda etkin bir örnek olabilir. Buna ilaveten tuzlar membran izalasyonunda bağlanan proteinleri dağıtır. Polioksietilen tipi deterjanlar üretim ve depolanmasına bağlı olarak peroksitler, karbonil bileşikleri ve tuzların kirliliklerini içerebilir. Peroksit formasyonu ışığa karşı oldukça dirençlidir (Ashani ve Catravas, 1980; Lever 1977). Triton X-100 istenmeyen peroksitler, karbonil bileşikleri ve tuzların seviyelerini azaltmak için saflaştırmada kullanılmıştır.

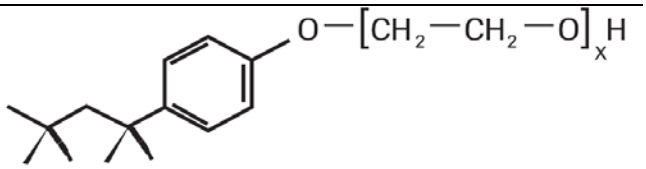
4.3. Çözeltilerin Hazırlanması

4.3.1. Britton ve Robinson (BR) tamponu

Deneylerde kullanılan çözeltilerin pH'larını ayarlamakta kullanılmak üzere BR tamponu hazırlanmıştır. Bu tampon çözelti borik asit, asetik asit ve fosforik asit kullanılarak hazırlanmıştır: 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL %85'lik fosforik asit ve

2,472 g borik asit karıştırılıp su ile hacmi litreye tamamlanmıştır. BR tamponu, üzerine belirli hacimlerde 0,2 M NaOH ilave ederek pH 2,0 ile 6,0 arasında bir seri çeşitli pH'larda çözelti hazırlamak amacıyla kullanıldı.

Tablo 4.3. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin özellikleri

Triton X-100 Oktilfenolpoli(etilenglikoleter)$_x$	
Yüzey aktif madde tipi	Noniyonik
CMC (Kritik Misel Konsantrasyonu)	Yaklaşık 0,2.10^{-3} M (25 ºC)
Bulutlanma noktası	65 ºC
pH	6 (%5'lik sulu çözeltisi için)

4.3.2. Metal çözeltisi

Miseller sistem ekstraksiyon metodu kullanmak sureti ile hedef çözelti ortamından iyon ayırımı yaparak özütleme verimini hesaplama işlemi yapılmıştır. Bu amaçla Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Cr(VI) çözeltisi $K_2Cr_2O_7$'den Cr(III) çözeltisi de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$'dan hazırlandı. Kullanılan metal stok çözeltileri metal derişimleri 1000 μg L^{-1} olacak şekilde hazırlanmıştır. Katılardan gerekli miktarlarda alınıp az miktar suda çözüldükten sonra 1 mL derişik HNO_3 (%65'lik) ilave edilmiştir. Daha sonra son hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kullanılıncaya kadar +4ºC'de buzdolabında saklanmıştır. Ara stok çözeltileri, bu stok çözeltilerden hazırlanarak elde edilmiştir.

4.3.3. Kompleksleştirici

Kompleksleştirici olarak kütlece % 0,06'lık sodyum dietilditiyokarbamat trihidrat çözeltisi kullanılmıştır.

4.3.4. Yüzey aktif madde

Bulutlanma noktası özütleme metodunu uygulamak için Triton X-100 yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. Triton X-100 yüzey aktif maddesi belirli sıcaklıkta misel oluşturularak metallerin bu miseller içerisine almak için kullanılmıştır. 10 g L^{-1}'lık çözeltisi konsantre Triton X-100 yüzey aktif maddesinden hazırlanmıştır.

4.3.5. Misel çözücüsü

Yüzey aktifçe zengin faz alınarak AAS'de ölçülebilir miktara getirebilmek ve Triton X-100'ü parçalamak için metanollü HNO_3 içerisinde çözülmüştür. 1,0 mol L^{-1}'lik HNO_3'in metanoldeki çözeltisi hazırlanmıştır. Metanolde 1,0 mol L^{-1} HNO_3 çözeltisini hazırlamak için % 65'lik HNO_3'den (d= 1,4 g/mL) 17,4 mL alınmış, içerisinde bir miktar metanol olan 250 mL'lik balon jojeye aktarılmış ve hacim çizgisine kadar metanol eklenmiştir.

4.4. CPE metodu ile iyon ayrımı

Bulutlanma noktası özütleme metodu üzerinde birçok faktörün etkili olduğu daha önceki kısımlarda bahsedilmiştir. Metal iyonlarının bilinen miktarda bulundukları çözelti ortamından Triton X-100 ticari isimli yüzey aktif maddesi ile ayırımı incelenecektir. Triton X-100 ortamına çeşitli konsantrasyonlarda; sodyum dietilditiyokarbamat ilaveleri yapılmış ve bu ilavelerin bulutlanma noktasını ne derecede etkiledikleri tespit edilmiştir. Ayrıca Triton X-100 yüzey aktif maddesinin misel oluşturmasına bağlı olduğu çeşitli parametreler üzerinde çalışılacaktır. Bu nedenle yapılan özütleme işleminin verimindeki değişimleri gözlemleyebilmek için beş farklı pH değeri (2,49; 3,54; 4,38; 5,95 ve 6,82), tek çeşit kompleksleştirici ve dört farklı metal konsantrasyon oranı (25; 50; 100; 200 µg L^{-1}) üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Ayrıca yüzey aktif madde değişimi de altı farklı [yüzey aktif madde] / [iyon] oranı (2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5) üzerinde incelenmiştir.

Santrifüj tüpü içerisine BR tamponuyla pH'sı ayarlanmış 1 mL 1000 μg L^{-1} Cr(III) ve Cr(VI) ilave edildi. Üzerine 3 mL 10 g L^{-1}'lik Triton X-100 ve 2 mL % 0,06 (w/w) sodyum dietilditiyokarbamat ve 4 mL pH 6,82 BR tamponu ilaveleri yapılmıştır. Tüplerin ağzı kapatılıp çalkalandıktan sonra sıcaklığı 65ºC'ye ayarlanmış su banyosunda misel oluşumunun gerçekleşmesi için 60 dakika bekletilmiştir. Sıcaklığın deney süresince sabit kalması sağlandı. Misel oluşumundan sonra çözelti +4ºC'deki buzdolabında soğutuldu ve 3600 rpm'de 10 dakika santrifüjlenerek misel fazı sulu fazdan ayrılmıştır. Ayırma işlemi dekantasyon tekniği ile yapıldı. Ayrılan misellerin 1 mL 1 mol L^{-1} derişimindeki metanollü HNO_3 ile çözüldü. Son hacmin 5 mL'ye 1 mol L^{-1} HNO_3 eklenerek tamamlandı. Elde edilen çözeltilerdeki metal derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Yöntem şematik olarak Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.

Toplam krom tespiti için farklı su örnekleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. 8 mL su örneği için 0,1 mL %10'luk askorbik asit ilave edilerek örnekteki Cr(VI)'nın tamamı Cr(III)'e dönüşmüştür. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilen surfaktan fazındaki Cr(III)'tür ve Cr(VI) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile direkt tayin edilen toplam krom miktarından çıkarılarak bulunur.

4.4.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nın Etkisi

Yüzey aktif maddece zengin faz içerisine kantitatif olarak ekstrakte edildiği pH'nın belirlenmesi için hazırlanan model çözelti ile pH taraması (2,49; 3,54; 4,38; 5,95 ve 6,82) yapılacaktır.

4.4.2. Sıcaklığın Etkisi

Misel oluşumuna sıcaklığın etkisini incelemek için model çözeltiler hazırlanarak farklı sıcaklıklara karşı misel oluşumu gözlenecektir. Çalışılacak olan yüzey aktif maddenin misel oluşum sıcaklığının üst sıcaklıklarında çalışma gerçekleştirilecektir. Triton X 100 için 55, 65, 75, 85ºC denenecektir.

4.4.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

Misel oluşumuna yüzey aktif madde miktarının etkisini incelemek için; farklı yüzey aktif madde miktarında 2 mL'den başlanmış ve 4,5 mL'ye kadar devam edilmiştir.

4.4.4. Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Misel oluşumuna metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için; farklı konsantrasyonlarda hazırlanan metal çözeltileri 25, 50, 100 ve 200 µg L^{-1} için denenecektir.

4.4.5. Sertifikalı Standart Maddenin Analizi

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra CRM-TMDV (Trace Metals in Drinking Water standards; High-Purity Standards, NIST) sertifikalı standart su referans maddesi alınarak yöntem uygulandı.

4.4.6. Miseller Sistem Ekstraksiyonunun Gerçek Su Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklere uygulanarak örneklerin metal derişimleri tayin edildi. Su örneği olarak Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuarından alınan musluk suyu, Kampüs içindeki tatlı su çeşmesinden alınan içme suyu ve Apa Barajından alınan su numunesine yöntem uygulandı. Sonra aynı miktarda alınan numunelere 10 ve 15 µg Cr(III) ve Cr(VI) eklenerek deney uygulandı. Aradaki farktan yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

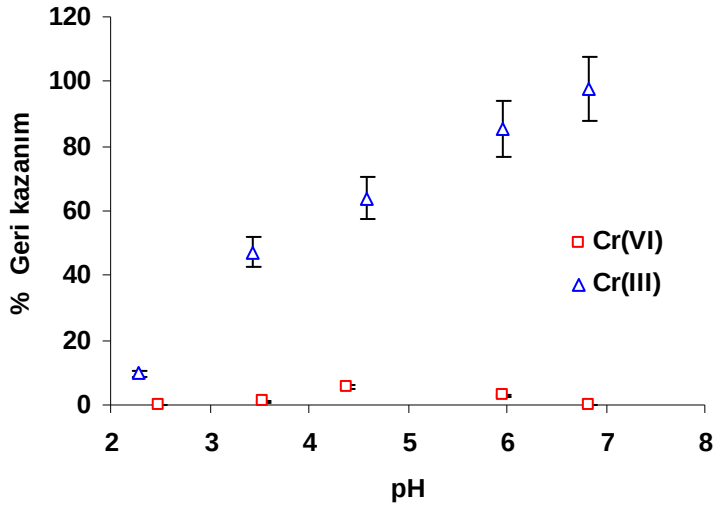
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Santrifüj tüpü içerisine konsantrasyonu bilenen miktarda metal çözeltileri (Cr (III) ve Cr(VI)) farklı pH'lardaki tampon çözeltiler ile hacmini tamamlayacak şekilde ilave edilmiştir. Yüzey aktif madde (Triton X-100) ve kompleksleştirici (Sodyum dietilditiyokarbamat) ilave edilerek tüplerin ağzı kapatılıp çalkalandıktan sonra su banyosunda misel oluşumunun gerçekleşmesi için bekletilecektir. Misel oluşumundan sonra çözelti buzdolabında soğutularak ve santrifüjlenerek misel fazı sulu fazdan ayrılacaktır. Ayırma işlemi dekantasyon tekniği ile yapılacaktır. Ayrılan miseller metanollü HNO_3 ile çözülerek, belli hacme tamamlanacaktır. Elde edilen çözeltilerdeki metal derişimleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilecektir.

Yüzey aktif maddesiyle gerçekleştirilen ayırma, önderişikleştirme yönteminin optimizasyonuna; model çözeltinin pH'sı, sıcaklık etkisi, kompleksleştirici miktarının etkisi ve yüzey aktif madde miktarının etkisi gibi çeşitli değişkenlerin etkisi incelenerek yöntem optimize edilmeye çalışılacaktır.

5.1. Analitin Yüzey Aktif Maddece Zengin Faz İçerisinde Tutunmasına pH'nın Etkisi

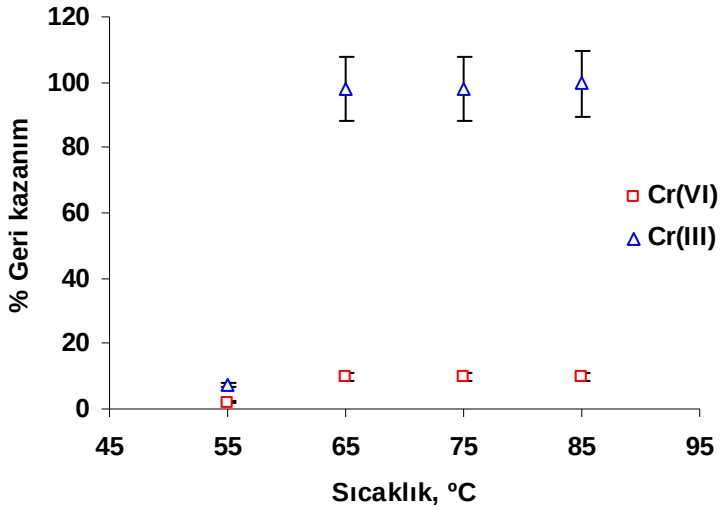
Hidrofobik metal kompleksin oluşumu ve onun kimyasal kararlılığı CPE verimliliğinde önemli iki faktördür. Metal kompleks oluşum ve metalin ekstraksiyonunda tek etken pH'dır (Liang ve Sang, 2008). Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının sulu ortamdan miseller faz içerisine geçmesinde çözeltilerin pH'larının etkisi, Şekil 5.1'de verilmiştir. Yapılan denemelerde pH 2,0'ye kadar misel oluşumu gözlenmedi. Şekilden de görüldüğü gibi en uygun çözelti pH'sının Cr(III) için pH 6,82 olduğu (Geri kazanımı %98) ve çalışılan pH 2,49-6,82 aralığında Cr(VI) için ihmal edilebilir olduğu görülmüştür. Çözeltinin pH'sı kontrol edilerek Cr(III)'ü Cr(VI)'dan ayırmak mümkün olmuştur. Cr(VI) dan Cr(III) ayırmak için bundan sonraki çalışmalarda pH 6,82'de seçilmiştir.



Şekil 5.1. Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımında pH'nın etkisi (N=3). 100 µg L^{-1} Cr(III) ve Cr(VI); % 0,06 NaDDTC.3H_2O; 10 g L^{-1} Triton X-100; Sıcaklık 65 ºC.

5.2. Sıcaklığın Etkisi

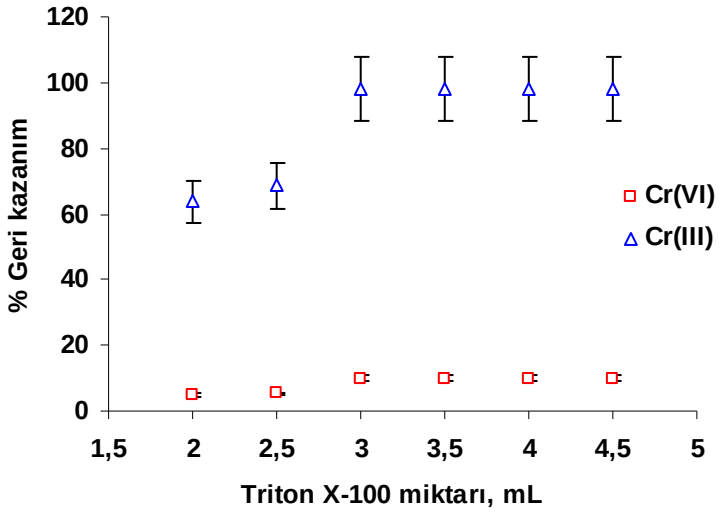
CPE sistemlerinde, ekstraksiyon sıcaklığı misel oluşumu için çok önemli bir parametredir. Komplesleşme süresini ve fazların etkin ayırımında ortamın sıcaklığı önemli bir oynar (De Almeida Bezerraa ve ark., 2005). Ortam sıcaklığının ekstraksiyon etkinliğine bağımlılığını araştırmak için 55–85 ºC sıcaklığı aralığında denemeler yapılmıştır. Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının bulunduğu çözeltide misel oluşumunun sıcaklığa karşı % geri kazanım grafiği Şekil 5.2'de verilmiştir. Yapılan denemelerde 55ºC'nin altında misel oluşumunun gerçekleşmediği gözlendi. 65ºC'den sonraki sıcaklıklarda Cr(VI) ve Cr(III) için absorbans değerlerinde artma gözlenmemiştir. Bundan sonraki çalışmalarda sıcaklık 65ºC olarak seçilmiştir.



Şekil 5.2. Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımına sıcaklığın etkisi (N=3). 100 µg L^{-1} Cr(III) and Cr(VI); %0,06% NaDDTC.$3H_2O$; 10 g L^{-1} Triton X-100; pH 6.82 BR tamponu.

5.3. Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

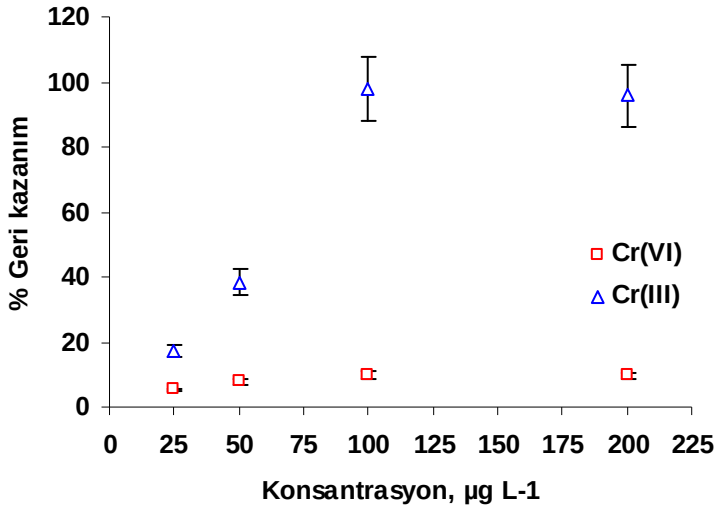
Misel yapısı ile metal türlerinin etkileşimi CPE etkinliğinde bağımlıdır. Metal komplekslerinin oluşumu, kompleks reaksiyon kinetiği ve misel ortamında metal türlerinin veya şellatların faz transferi etkileyen faktörlerdir (De Almeida Bezerraa ve ark., 2005). Başarılı bir CPE faz hacim oranının minumum olduğunda geri kazanım faktörü maksimumdur. olduğunda Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının bulunduğu çözeltide yüzey aktif madde olan Triton X-100 miktarına karşı % geri kazanım grafiği Şekil 5.3'de verilmiştir. Absorbans değerleri incelendiğinde en uygun miktarın 3 mL (10 g L^{-1}) Triton X-100 olduğu görüldü.



Şekil 5.3. Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımına yüzey aktif madde miktarının etkisi (N=3) 100 µg L^{-1} Cr(III) ve Cr(VI); %0,06 NaDDTC.$3H_2O$; pH 6.82 BR tamponu; sıcaklık 65 ºC.

5.4. Şelatlaştırıcı ve Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Şellatlaştırıcı muhtemel bir spesifik etkileşim sebebiyle örneğin hidrojen bağı, şellatlaştırıcı ajan üzerindeki fonksiyonel gruplar ve ether oksijeni arasında veya non-iyonik surfaktanın OH grubu ve şellatlaştırıcının agrete olmuş misellerinin hidrofobik kısmı içindeki ekstraksiyondur (Tani ve ark., 1997; Akita ve Takeuchi, 1999; De Almeida Bezerraa ve ark., 2005). Cr(III) metal atomları ve sodyum dietilditiyokarbamat arasındaki kimyasal reaksiyon sayesinde su örneklerindeki Cr(III)'ün ekstarkte edilmesi ve tespiti için kompleksleştirici ajan olarak dietilditiyokarbamet kullanılmıştır. Benzer çalışma önceden insan kan örneklerinde çalışılmıştır (Setiyanto ve ark., 2006). %0,06 dietilditiyokarbamat ile Cr(III)'ün %98'i ekstrakte edilebilmiştir. Ekstraksiyon sistemine metal konsantrasyonunun etkinini araştırmak için 25, 50, 100, 200 µg L^{-1} farklı Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının bulunduğu çözeltide % geri kazanım grafiği Şekil 5.4'de verilmiştir. Absorbans değerleri incelendiğinde en uygun Cr(III)'ü Cr(VI)'dan ayırmak için konsantrasyonun 100 µg L^{-1} olduğu görülmüştür. Bu çalışmada Cr(III)'ün %98 kantitatif olarak ekstrakte edilebildiği görülmüştür.



Şekil 5.4. Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının geri kazanımına metal konsantrasyonunun etkisi (N=3). 25-200 µg L^{-1} Cr(III) ve Cr(VI); %0,06 NaDDTC.3H_2O; 10 g L^{-1} Triton X-100; pH 6.82 BR tamponu; sıcaklık 65 ºC.

5.5. Bazı Katyonların Girişim Etkisi

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin sırasında önderiştirme işlemi ile ilgili çalışmalarda girişim yapabilecek yüksek seçimliliğe sahip olan metaller çalışılmıştır. Bazı katyonların girişim etkisi optimum şartlar altında incelenmiştir. Katyonlar sodyum dietilditiyokarbamat ile reaksiyona girebilir ve misel fazına ekstrakte edilebilir düşüncesiyle çalışılmıştır. Yabancı iyonların limit tolerans değerleri Tablo 5. 1.'de verilmiştir. Su örneklerindeki çok bulunan katyonların seçilen şartlar altında Cr(III)'ün ekstraksiyonunu hiç etkilemediği tesipt edilmiştir. Bu metod %95'den daha az Cr(III)'ün geri kazanımında kullanılabilir.

Tablo 5.1. Yabancı iyonların limit değerleri

Yabancı iyonlar	Yabancı iyon / analit oranı
K^{+}, Na^{+}	5000
Ca^{+2}, Mg^{+2}	1000
Cu^{+2}, Mn^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}	100
Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr(VI)	50

5.6. Sertifikalı Standart Maddenin Analizi

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra CRM-TMDV (Trace Metals in Drinking Water standards) sertifikalı standart su referans maddesi alınarak yöntem uygulandı. Bulunması gereken Cr(III) değeri 20 μg L^{-1} olup, bulunan Cr(III) değeri 19,8±0,4 μg L^{-1} dir (Tablo 5.2.).

Tablo 5.2. Standart referans madde analiz sonuçları

CRM-TMDV	Sertifikalı değer, μg L^{-1}	Bulunan değer, μg L^{-1}	% Bağıl hata
Cr	20	19,8±0,4	- 1,0
Cd	10	11,2±0,3	12,0
Co	25	25,8±0,1	3,2
Cu	20	19,9±0,2	- 0,5
Pb	40	38,6±0,4	- 3,5

5.7. Miseller Sistem Ekstraksiyonunun Gerçek Su Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklere uygulanarak örneklerin metal derişimleri tayin edildi. Örnek olarak Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuarından alınan musluk suyu, Kampüs içindeki tatlı su çeşmesinden alınan içme suyu ve Apa Barajından alınan su numunesine yöntem uygulandı. Gerçek su örneklerinin metal analiz sonucu Tablo 5.3.'de verilmiştir. Miseller sistem ekstraksiyonu gerçek su örneklerine uygulandıktan sonra aynı miktarda alınan numunelere 10 ve 15 μg Cr(III) ve Cr(VI) eklenerek deney uygulandı, aradaki farktan yüzde geri kazanım değerleri hesaplanarak yöntemin doğruluğu kontrol edilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Tablo 5.4.'de verilmiştir. Geri kazanım sonuçları %97 ile %102 arasında değişmektedir. Su örneklerindeki Cr(VI)'nın seçilmiş şartlar altında Cr(III) ekstraksiyonunu etkilemediği görülmektedir. Sodyum dietilditiyokarbamat ile Cr(III)'ün kompleksi surfaktanca zengin faz içinde oluşurken Cr(VI) sulu faz içinde kalmaktadır. Böylece, Cr(VI)'dan Cr(III)'ü ayırabiliriz. Surfaknatca zengin faz içinde Cr(III) analiz edilmiştir ve Cr(VI) ise direkt ölçümden

elde edilen toplam kromdan Cr(III) miktarı çıkarılarak hesaplanmaktadır. Analiz sonuçları surfaktanca zengin fazın içinde Cr(VI)'ınn olmadığını göstermektedir.

Tablo 5.3. Gerçek örneklerin analiz sonucu

Metal analizi mg L^{-1}	**Musluk suyu**	**Tatlı su**	**Baraj suyu**
Cd	<LOD	0,0018	0,0054
Co	0,0049	0,0005	0,0013
Cr	0,0039	0,0042	0,0484
Cu	<LOD	<LOD	<LOD
Fe	<LOD	<LOD	<LOD
Mn	0,0030	0,0029	0,0152
Ni	0,0037	0,0023	0,0081
Pb	<LOD	<LOD	<LOD
Zn	0,4474	<LOD	<LOD

LOD: Dedeksiyon limit.

Tablo 5.4. Standart referans madde ve su örneklerinde metallerin geri kazanma değerleri

Numune (μg L^{-1})	Sertifika değeri	Eklenen	Bulunan[1]	% Geri kazanım
CRM-TMDV	20.00	-	19.82±0.40	99.00
Musluk suyu		0.0	<LOD	-
		10.0	9.98±0.32	99.84
		15.0	14.93±0.36	99.56
Tatlı su		0.0	<LOD	-
		10.0	10.00±0.42	100.04
		15.0	15.03±0.46	102.03
Baraj suyu		0.0	<LOD	-
		10.0	9.75±0.54	97.48
		15.0	14.35±0.49	95.66

[1] Standart sapma ± üç deney sonucunda hesaplanmıştır.

LOD: Dedeksiyon limit.

5.8. Metodun karakteristiği

Optimum deneysel şartlar altında; Cr(III) için kalibrasyon eğrisi 100 μg L^{-1} yukarısında lineerdir ve korelasyon katsayısı *R* 0,998'dir. Üç tekrar için Relativ standart sapma (R.S.D.) %1,2'dir. Dedeksiyon limiti (LOD) 0,08 μg L^{-1}'dir. Tablo 5.5.'te literatürde rapor edilen CPE metodu ile karşılaştırılması verilmiştir. Sunulan metod literatürde verilen değerlerle karşılaştırılınca deteksiyon limit değeri küçüktür.

Tablo 5.5. Cr(III) için bazı CPE uygulamaları ve sunulan çalışmanın diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Komplesleştirici ajan	Surfaktan	Tayin metodu	Geri kazanımı	Deteksiyon sınırı ($\mu g\ L^{-1}$)	Referans
1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one	Triton X-114	GFAAS	42	0.02	Liang ve Sang, 2008
Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate and 8-hidroxyquinoline	Triton X-114	FAAS	75	1.4	Paleologos ve ark., 2000
Diethyldithiocarbamate	Triton X-114	FAAS	57	0.17	Tang ve ark., 2004
Dibromophenylfluorone (Br-PF)	Triton X-100	GFAAS	50	0.01	Zhu ve ark., 2005
Dithizone (Diphenylthiocarbazone)	Triton X-100	FAAS	43	0.6	Manzoori ve Karim-Nezhad, 2003
Diethyldithiocarbamate $NaDDTC.3H_2O$	Triton X-100	FAAS	98	0.08	Sunulan çalışma

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Miseller sistem ekstraksiyonu yöntemi ile sulu çözeltideki iyonlarının zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yapılan bu çalışmada yüzey aktif madde (Triton X-100) ve kompleksleştirici (dietilditiyokarbamat) kullanılarak bir miseller sistem ekstraksiyonunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için yöntem model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Belirlenen bu optimum şartlarda geliştirilen yöntem içme su örneklerindeki Cr(VI) ve Cr(III) düzeylerinin tayinlerine uygulanmıştır. Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının sulu ortamdan miseller faz içerisine geçmesinde çözeltilerin pH'larının etkisi incelendiğinde pH 2,0'ye kadar misel oluşumu gözlenmedi. pH 6,82'de Cr(III) ile Cr(VI) seçimli halde ayrılabilmiştir.

Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının bulunduğu çözeltide misel oluşumunun sıcaklığa karşı yapılan denemelerde 55ºC'nin altında misel oluşumunun gerçekleşmediği gözlendi. 65ºC'den sonraki sıcaklıklarda Cr(VI) ve Cr(III) için absorbans değerlerinde artma gözlenmedi. Ulaşılan sonuç, bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, bulutlanma noktasının üstündeki değerlerde miselin yapısının bozulacağı görüşünü desteklemektedir. Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının bulunduğu çözeltide yüzey aktif madde olan Triton X-100 miktarına karşı absorbans değerleri incelendiğinde en uygun miktarın 3 mL (10 g L^{-1}) Triton X-100 olduğu görüldü.

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra CRM-TMDV, High-Purity Standards, NIST sertifikalı standart su referans maddesi alınarak yöntem uygulandı. Standart referans maddeye uygulanan deneyin sonuçlarında sertifikalı değerlerle uyum içindedir.

Geliştirilen yöntemin analitiksel parametreleri belirlendikten sonra bazı gerçek örneklere uygulanarak örneklerin metal derişimleri tayin edildi. Örnek olarak Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuarından alınan musluk suyu, Kampüs içindeki tatlı su çeşmesinden alınan içme suyu ve Apa Barajından alınan su numunesine yöntem uygulandı. Sonra aynı miktarda alınan numunelere 10 ve 15 µg Cr(III) ve Cr(VI) eklenerek deney uygulandı, aradaki farktan yüzde geri kazanım değerleri hesaplanarak yöntemin doğruluğu kontrol edilmiştir.

Sonuç olarak geliştirilen miseller sistem ekstraksiyonu, uygulaması hızlı, maliyeti düşük ve uygulanabilirliği geniş bir yöntemdir.

KAYNAKLAR

Afkhami, A., Madrakian, T., Siampour, H., 2006, Flame atomic absorption spectrometric determination of trace quantities of cadmium in water samples after cloud point extraction in Triton X-114 without added chelating agents, *Journal of Hazardous Materials* B138, 269–272.

Akita, S., and Takeuchi, H., 1999, Cloud point extraction using polyoxyethylene nonyl phenyl ethers, *J. Chinese Inst. Chem. Engin.*, 30 (4), 273–281.

Amais, R.S., Tarley, C.R.T., 2008, Experimental design approach in the diethyldithiocarbamatenickel chelate preconcentration using Cloud Point Method and determination by GF AAS, *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* 53, No. 3.

Ashani Y.C. & Catravas G.N., 1980, Highly reactive impurities in Triton X-100 and Brij 35: partial characterization and removal., *Anal. Biochem.*, 109, 55–62.

Beler E.M., 2007, Eser Element Ayrılmasında Bulutlanma Noktası Özütleme Metodunun Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Candir, S., Narin, İ., Soylak, M., 2008, Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination, *Talanta* 77, 289–293.

Cesur, H., 2003, Solid-phase Extractions with Freshly Precipitated Metal-diethyldithiocarbamates and Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Copper, *J. Trace Microprobe T.,* 21, 627-636.

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

Çandır S., 2007, Sulu Ortamdaki Bazı Eser Metal İyonlarının AAS İle Tayinleri Öncesi Miseller Sistem Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.

De Almeida Bezerraab, M., Arrudac, M.A.Z., Ferreiraa, S.L.C., 2005, Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using SpectroanalyticalTechniques: A Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, 269–299.

Donati, G.L., Nascentes, C.C., Nogueira, A.R.A., Arruda, M.A.Z., Nóbrega, J.A., 2006, Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal* 82, 189–195.

Evangelos K.P., Dimosthenis L.G., Miltiades I.K., 2005, Micelle-mediated seperation and cloud-point extraction, *Trens in Analytical Chemistry*, 24, 426-436.

Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Ahmadi, F., Rajabi, H.R., Soylak, M., 2007, Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 150, 533–540.

Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., Soylak, M., 2008, Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.130.

Jamshid, L.M., Ghasem, K.N., 2003, Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *Analytica Chimica Acta* 484, 155–161.

Kiran, K., Suresh Kumar, K., Prasad, B., Suvardhan, K., Babu, L.R., Janardhanam, K., 2008, Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS), *Journal of Hazardous Materials* 150, 582–586.

Kompany-Zareh, M., Massoumi, A., Tavallali, H., 1999, Simultaneous Spectrophotometric Determination of Copper(II) and Nickel(II) as Complexes with Sodium Diethyldithiocarbamate in an Anionic Micellar Media Using Partial Least-Squares Regression *Microchem. J.*, 63, 257-265.

Lemos, V.A., da Franc¸a, R.S., Moreira, B.O., 2007, Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Separation and Purification Technology* 54, 349–354.

Lever, M., 1977, Peroxides in detergents as interfering factors in biochemical analysis, *Anal. Biochem.* 83, 274–284.

Liang, P., and Yang, J., 2008, Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food andwater samples using amino acid as the complexing agent, *Journal of Food Composition and Analysis*, doi:10.1016/j.jfca.2009.01.015.

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

Manzoori, J.L., Zadeh, H.A., Amjadi, M., 2007, Ultratrace determination of Cd by cold vapor AAS after preconcentration with a simplified CPE methodolgy, *Talanta* 71, 582-587.

Manzoori, J.L., Ghasem, K.M., 2004, Development of CPE and preconcentration method for Cd and Ni prior to FAAS determination, *Analytica Chimica Acta* 521, 173-177.

Manzoori, J.L., and Karim-Nezhad, G., 2003, Selective cloud point extraction and pre-concentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *Anal. Chim. Acta.*, 484 (2), 155–161.

Niazi, A., Momeni-Isfahani, T., Ahmari, Z., 2009, Spectrophotometric determination of mercury in water samples after cloud point extraction using nonionic surfactant Triton X-114, *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1200-1203.

Paleologos, E.K., Stalikas, C.D., Karayanni, S.M.T., Pilidis, G.A., Miltiades, I., 2000, Micelle-mediated methodology for speciation of chromium by flame atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 287–291.

Peter C. K., Neil E.S., 2004, Organic Chemistry, *W.K.Freeman And Company*, New York, 842-843.

Pourreza, N., Rastegarzadeh, S., Larki, A., 2008, Micelle-mediated cloud point extraction and spectrophotometric determination of rhodamine B using Triton X-100, *Talanta* 77, 733–736.

Safavi, A., Abdollahi, H., Nezhad, M.R., Hormozi, K.R., 2004, Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples, *Spectrochimica Acta Part A* 60, 2897–2901.

Setiyanto, H., Muhida, R., Kishi, T., Rempillo, O., Rahman, M., Dipojono, H.K., Diño, W.A., Matsumoto, S., and Kasai, H., 2006, First-Principles Calculations for Chemical Reaction between Sodium Diethyldithiocarbamate and Transition-Metal (Cr) atom to Produce $Cr(DDC)_3$ and $Cr(DDC)_2ODDC$, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, L1103-L1105 Letter.

Shahab, S., Yadollah, Y., 2006, Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES, *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 419-425.

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

Shemirani, F., Baghdadi, M., Majid, R., 2005, Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(IV) in tap water and total arsenic in biological samples by CPE and electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS), *Talanta* 65, 882-887.

Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Hossaini, O., Khanjari, N., Soylak, M., 2008, Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry combination for copper(II)

ion in environmental and biological samples, *Journal of Hazardous Materials* 160, 435–440.

Sürme Y., 2005, Sulu Ortamda Bulunan Kurşun(II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.

Sürme, Y., Narin, İ., Soylak, M., Yürük, D., 2006, Cloud point extraction procedure flame atomic absorption spectrometric determinatipn of lead(II) in sediment and water samples, *Microchimica Acta*.

Tabrizi, A.B., 2007, Cloud point extraction and spectrofluometric determination of aluminium and zinc in foodstuffs and water samples, *Food Chemistry* 100, 1698-1703.

Tani, H., Kamidate, T., and Watanabe, H., 1997, Micelle-mediated extraction. *J. Chrom. A.*, 780 (1–2) (1997) 229–241.

Tang, A.N., Ding, G.S., Yan, X.P., 2005, Cloud point extraction for the determination of As(III) in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 67, 942–946.

Tang, A.N., Jiang, D.Q., Jiang, Y., Wang, S.W., Yan, X.P., 2004, Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous solutions, *Journal of Chromatography A*, 1036, 183–188.

Tiren, G., Galera, P.A, 1999, The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X – 100 in Water, *Colloids and Surfaces* 147, 365-370.

Wade L.G.Jr., 2002, Organic Chemistry, *Whitman College,* New Jersey, 1168-1169.

Wang, L.L., Wang, J.Q., Zheng, Z.X., Xiao, P., 2010, Cloud point extraction combined with high-performance liquid chromatography for speciation of chromium(III) and chromium(VI) in environmental sediment samples, *Journal of Hazardous Materials* 177, 114–118.

Watanabe, H., Tanaka, H., 1978, A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol, *Talanta,* 25 (10), 585–589.

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

Wu, P., Zhang, Y., Lu, Y., Hou, X., 2006, Cloud point extraction-thermospray flame quartz furnace AAS for determination of ultratrace Cd in water and ürine, *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 1310-1314.

Vural N., 1984, Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No: 56, Ankara.

Yuan, C.G., Jiang, G.B., Cai, Y.Q., He, B., Liu, J.F., 2004, Determination of cadmium at the nanogram per liter level in seawater by graphite furnace AAS using cloud point extraction, *Atom. Spectrosc.* 25, 170-176.

Zhu, X., Hu, B., Jiang, Z., Li, M., 2005, Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples byelectrothermal atomic absorption spectrometry, *Water Research* 39, 589–595.

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

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zeynep YILDIZ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara, 07.01.1984
Telefon : 05554850936
Faks :
e-mail : yldzzeynep@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:		
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya, Konya	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Esntitüsü, Kimya	Devam ediyor
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2010	Droppoil Madeni Yağ	Sorumlu Müdür
2010	Bilim İlaç	Tıbbi Tanıtım Sorumlusu

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

Zeynep Yıldız, Gulsin Arslan, Ali Tor, **Preconcentrative separation of chromium(III) species from chromium(VI) by cloud point extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry,** incelemede.