T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EMÜLSİYON KIRINIMI YÖNTEMİ UYGULAYARAK BİTKİSEL YAĞLARDA ÇİNKO ve KADMİYUMUN ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

Nükte TOPRAKSEVER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ

EDİRNE-2013

EMÜLSİYON KIRINIMI YÖNTEMİ UYGULAYARAK BİTKİSEL YAĞLARDA ÇİNKO ve KADMİYUMUN ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

NÜKTE TOPRAKSEVER

YÜKSEK LİSANS

KİMYA ANABİLİM DALI

2013

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

İmza:

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ

Doç. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU

Prof. Dr. Selçuk YURTSEVER

Tarih:
05/09/2013

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

05/ 09 /2013
Nükte
TOPRAKSEVER

Yüksek Lisans Tezi

Emülsiyon Kırınımı Yöntemi Uygulayarak Bitkisel Yağlarda Çinko ve Kadmiyumun Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli bitkisel yağlarda (kanola, mısır, fındık, zeytin ve ayçiçeği yağı) bulunan çinko ve kadmiyum elementlerinin akış enjeksiyonlu (FI) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin öncesi zenginleştirilmesi/ayrılması için emülsiyon kırınım yöntemi (EIEB) geliştirilmiştir. Emülsiyon oluşumu için, bitkisel yağ numunelerine asidik sürfaktant çözeltisi (Triton X-114) ilave edilmiş ve emülsiyon kırınımı için çözeltiler 80 ^{0}C' ye kadar ısıtılmıştır. Emülsiyon kırınımından sonra sulu faz çözeltisi toplanmış çinko ve kadmiyum konsantrasyonu FI-FAAS ile tayin edilmiştir. Ekstraksiyon verimini etkileyen çeşitli parametreler (sürfaktant tipi ve konsantrasyonu, nitrik asit konsantrasyonu, emülsiyon kırınım zamanı ve sıcaklığı gibi) yöntemin optimizasyonunda göz önünde bulundurulmuştur. Bunlara ilaveten, yöntemin performansını etkileyen akış enjeksiyon şartları da incelenmiştir. Sulu inorganik ve yağ-bazlı organik standart çözeltiler kalibrasyon için kullanılmıştır.

Yıl : 2013

Sayfa Sayısı : 46

Anahtar kelimeler : Bitkisel yağlar, Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi, FAAS, Akış enjeksiyon, Çinko, Kadmiyum.

Master Thesis

Determination of Zinc and Cadmium in Edible Oils by Flow Injection FAAS After Extraction Induced by Emulsion Breaking Procedure

Trakya University Institute of Natural Sciences

Chemistry

ABSTRACT

In this work, a new procedure using extraction induced by emulsion breaking (EIEB) procedure has been developed for extraction/preconcentration of zinc and cadmium in various edible oils (canola oil, corn oil, hazelnut oil, olive oil, and sunflower oil) prior to its determination by the single line flow injection (FI) flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Emulsions were prepared by mixing edible oil samples with an acid surfactant solution (Triton X-114) in order to form stable water-in-oil emulsion followed by breaking of the emulsion by heating. After the emulsion breaking, the aqueous phase was collected and used for zinc and cadmium determination by FI-FAAS. The optimization of the procedure was performed by investigating the influence of different parameters that could affect the extraction efficiency such as the type and concentrations of surfactant, the concentration of nitric acid, and the other operational conditions (emulsion breaking time and temperature) for extraction. In addition, the flow injection conditions affecting the analytical performance of the procedure were studied. Aqueous standard and oil-based standards were added to the emulsions for calibration.

Year : 2013

Number of Pages : 46

Keywords : Edible oils, Extraction induced by emulsion breaking, FAAS, Flow injection, Zinc, Cadmium.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde kıymetli görüşlerinden yararlandığım, çalışmalarımın her aşamasında yoğun ilgi ve desteğini gördüğüm, tecrübelerinden yararlandığım Hocam Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Çalışmanın her aşamasında yardımlarını ve katkılarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU' na, her zaman bana destek olup yanımda olan aileme, arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım…

SİMGELER DİZİNİ

PFA	: Perfloro alkoksi
FEP	: Florlanmış etilen propilen
PTFE	: Poli tetra floro etilen
EDTA	: Etilen di amin tetra asetik asit
HLB	: Hidrofil-Lipofil dengesi
CPP	: Kritik İstiflenme Parametresi
US	: Ultrasonik Titrasyon
MW	: Mikro Dalga
CMC	: Kritik Misel Konsantrasyonu
CPT	: Bulutlanma Noktası Sıcaklığı
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT ii

TEŞEKKÜR iii

SİMGELER DİZİNİ iv

ŞEKİLLER DİZİNİ vii

TABLOLAR viii

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ 1

BÖLÜM 2 2

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 2

2.1. Numune Hazırlama 2

2.1.1. Örnek Alma ve Saklama 2

2.1.2. Sistematik Hatalar: Kontaminasyon ve Adsorpsiyon 3

2.1.3. Numune Hazırlama Metodları 4

2.1.3.1. Sıvı Örnekler 5

2.1.3.2. Katı Örnekler 7

2.2. Ayırma ve Önzenginleştirme Metodları 10

2.2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon 10

2.2.2. İyon Değişim 11

2.2.3. Katı-Faz Ekstraksiyonu 11

2.2.4. Birlikte Çökme 12

2.3. Emülsiyonlar 12

2.3.1. Makro Emülsiyonlar, Nano Emülsiyonlar ve Mikro Emülsiyonlar 13

2.3.1.1. Makro Emülsiyonlar 13
2.3.1.2. Nano Emülsiyonlar 15
2.3.1.3. Mikro Emülsiyonlar 17
2.3.1.4. Uygulamalar 18
2.4. Emülsiyonlar Kullanılarak Elementlerin Spektrometrik Tayini 18
2.5. Yağ Örneklerinin Önişlemi 19
2.5.1. Analitin Sulu Çözeltiye Transferi 20
2.5.2. Yağ Örnekleri Emülsifikasyonu 20
BÖLÜM 3 22
MATERYAL ve METOD 22
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler 22
3.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numunelerin Hazırlanışı 24
3.3. Metod 25
BÖLÜM 4 26
SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR 26
4.1. FAAS Cihazı ile Çinko ve Kadmiyum Ölçümlerinde Akış Enjeksiyon Sisteminin Optimizasyonu 26
4.2. Emülsiyon Oluşumunu Etkileyen Parametrelerin Optimizasyonu 28
4.2.1. Sürfaktant Tipi ve Konsantrasyonu Etkisi 28
4.2.2. Nitrik Asit Konsantrasyonu Etkisi 36
4.3. Akış enjeksiyonlu FAAS' nin analitiksel performansı 38
KAYNAKLAR 41
ÖZGEÇMİŞ 46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Akış Enjeksiyon Sistemi ile Birleştirilmiş Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Şematik Gösterimi 23
Şekil 4.1. Çinko için FI Optimizasyonu 27
Şekil 4.2. Kadmiyum için FI Optimizasyonu..... 27
Şekil 4.3. Çinko için Triton X-100 Konsantrasyonunun Emülsiyon Oluşumuna Etkisi 29
Şekil 4.4. Çinko için Triton X-114 Konsantrasyonunun Emülsiyon Oluşumuna etkisi..... 29
Şekil 4.5. Kadmiyum için Triton X-100 Konsantrasyonunun Emülsiyon Oluşumuna Etkisi 30
Şekil 4.6. Kadmiyum için Triton X-114 Konsantrasyonunun Emülsiyon Oluşumuna Etkisi 30
Şekil 4.7. Çinko için 70 ^{0}C de Triton X-100 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı 32
Şekil 4.8. Çinko için 80 ^{0}C de Triton X-100 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı 32
Şekil 4.9. Çinko için 70 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı 33
Şekil 4.10. Çinko için 80 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı..... 33
Şekil 4.11. Kadmiyum için 70 ^{0}C de Triton X-100 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı..... 34
Şekil 4.12. Kadmiyum için 80 ^{0}C de Triton X-100 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı..... 34
Şekil 4.13. Kadmiyum için 70 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı..... 35
Şekil 4.14. Kadmiyum için 80 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı..... 35
Şekil 4.15. Çinko için Nitrik Asit Etkisi 37
Şekil 4.16. Kadmiyum için Nitrik Asit Etkisi 37

TABLOLAR

Tablo 2.3. Sürfaktant çözünürlüğü, kümeleşme ile HLB ve CPP arasındaki ilişki…..……14
Tablo 2.4. Nano emülsiyon ve mikro emülsiyonların karşılaştırılması……16
Tablo 3.1. Çinko ve kadmiyum çalışma şartları……...……22
Tablo 3.2. Kullanılan Kimyasallar……...…….24
Tablo 4.3. FI-FAAS ile tayin öncesi emülsiyon kırınımı yöntemi uygulayarak tayin edilen çinko ve kadmiyum elementlerinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması……...39

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Eser düzeydeki elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), İndüktif eşleşmiş plazmalı-atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), İndüktif eşleşmiş plazmalı-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve UV-görünür bölge spektrometre gibi spektrometrik aletler kullanılmaktadır. Her aletin gözlenebilme sınırları farklı olup, tayin edilecek analit konsantrasyonu düştükçe her aletin elementten elemente, örnekten örneğe değişen sınırlamaları vardır. Özellikle çevre örneklerinde eser elementlerin doğrudan tayininde en büyük sorun tayin edilecek eser elementlerin gözlenebilme sınırının altında olması ve/veya matriks ortamından kaynaklanan girişimlerdir. Bu nedenle matriks ortam içeren örneklere ayırma ve zenginleştirme yöntemleri uygulanmaktadır. Zenginleştirme yöntemleri ile hem analit konsantrasyonunun arttırılması ve hem de matriksten uzaklaştırılması ve aynı zamanda uygun seçimlilik koşulları hazırlanarak analitin türlenmeside sağlanmaktadır. Son zamanlarda AAS ile eser elementlerin tayininde oldukça etkin olan yöntemler arasında birlikte çöktürme, katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, iyon değiştirme ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri sık sık kullanılmaktadır. Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi eser düzeydeki metal iyonlarının zenginleştirilmesine yönelik çalışmalar da bu konudaki çalışmalar arasında yeni bir yer tutmaktadır ve tekrarlanabilir tayinler yapılabilmektedir.

Bu çalışmada, bitkisel yağlarda eser düzeyde bulunan bazı eser elementlerin on-line alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi kullanılarak zenginleştirilmelerini esas alan bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem sürfaktant tipi ve konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, örnek hacmi ve emülsiyon kırınım sıcaklığı gibi analitik değişkenler bakımından optimize edilmiştir. Uygulanan bu zenginleştirme yöntemi çeşitli bitkisel yağ örneklerindeki bazı eser elementlerin tayinine uygulanmıştır.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Numune Hazırlama [1]

Atomik absorpsiyon, plazma atomik emisyon ve atomik floresans spektrometrik analizde kullanılan örnek normalde sıvı formdadır. Kullanılan analiz tekniğinin yanı sıra; örnek önişlemi örnek tipine, element tayinine ve konsantrasyonuna bağlıdır.

Kimyasal analiz şu adımları içerir;

i) Örnek alma ve depolama,

ii) Örnek hazırlama ve önişlemler,

iii) Ölçüm,

iv) Veri işlemi ve validasyon.

2.1.1. Örnek Alma ve Saklama [1]

Örnek alma metodu örnek tipine ve miktarına dayanır. Uygulamada, örnek alma herhangi bir analizci tarafından yapılır. Örneğin; kan numuneleri genellikle hastane hemşireleri ve çevresel örnekler belediye yetkilileri tarafından alınır.

Biyolojik örnekler kısa zaman dilimlerinde buzdolabında, daha uzun zaman dilimlerinde derin dondurucuda saklanmalıdır. Sulu örnekler her zaman plastik veya teflon şişe içinde saklanmalıdır. Örnek alındıktan hemen sonra; sulu çözeltiler kemisorpsiyon ve metal iyonları hidrolizini en aza indirmek için asitlendirilir. Ayrıca, metal iyonlarının çökmesini önlemek için kompleksleştirici reaktiflerde eklenebilir

Katı örneklerin su içermesi (nem) önemli bir sorundur. Çoğu numune tipi önemli miktarda su içerir. Örnekler analizden önce kurutulmalı ya da en azından içerdiği su miktarı kesin olarak bilinmelidir. 105 ^{0}C de normal basınçtaki fırında kurutulan örneklerin analizi kolay bir iştir. Pratikte, numune tipine bağlı olarak birçok zorluk

olabilir. Bazı elementler ve onların bileşikleri kolaylıkla buharlaşır ve 100 ^{0}C civarında kısmen evapore olabilir. Bu yüzden kurutma sırasında, sadece su buharlaştırılmalıdır.

Günümüzde pek çok cihaz otomatik kurutmada kullanılmaktadır. Bu cihazlarda ısıtma Irradyasyonu ya da mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirilmektedir. Freze-drying (liyofilizasyon) biyolojik örneklerin düşük basınç altında kurutulması için kullanılan güvenli bir yoldur

2.1.2. Sistematik Hatalar: Kontaminasyon ve Adsorpsiyon [1]

Düşük analit konsantrasyonlar tayin edilirken kontaminasyon riski artar. Örneğin; analit konsantrasyonu 1 ng altında ki elementin analitik prosedürü sırasında grafit fırın atomik absorpsiyon ve ICP kütle spektrometresi cihazları kullanılır. Herhangi bir prosedür basamağında kontaminasyon meydana gelebilir. Hazırlama sırasında reaktif ve kullanılan kaplardan kontaminasyon meydana gelebileceğinden dolayı örnek hazırlama mümkün olduğunca basit olmalıdır. Ayrıca, prosedürün herhangi bir basamağında örnek atomlaştırıcı hücresine yerleştirilse dahi, laboratuar atmosferi kontaminasyona sebep olabilir.

Kirliliği önlemek amacıyla alınması gereken en önemli önlemler sırasıyla şunlardır:

(i) Her örnek hazırlama basamağında, minimum özdirenci 10 MΩ/cm olan ultra saf su kullanılmalıdır (saf suyun özdirenci 25 ^{0}C de 18.18 MΩ/cm dir). Çok fazla saf su depolanmamalı ve kullanımdan hemen önce hazırlanmalıdır.

(ii) Asitler; analizler normal sulu asidik çözeltiye uygulandığında kontaminasyona sebep olabilir. Gerektiğinde kullanılan asitler destilasyon ile saflaştırılabilir.

(iii) Kullanılacak tüm cam kaplar yıkanmalı, durulanmalı ve sonrasında % 10-20 (h/h) nitrik asit ile dolu olan kapta yaklaşık 24 saat tutulmalıdır. Plastik kaplar %1-5 (h/h) nitrik asit ile dolu olan kaplarda tutulmalıdır. Son olarak, bütün kaplar kullanılmadan önce ultra saf su ile durulanmalıdır.

(iv) Temiz bir banko alanı toz ve is kaynaklı kontaminasyondan korunmak için önemlidir. Eser element analizinde çözelti hazırlamak için kullanılan aparatlar sıradan laboratuar çalışmalarından ayrı tutulmalıdır.

(v) Düşük konsantrasyonlu çözeltiler (20 mg/l ve altında) kullanılmadan hemen önce hazırlanmalı ve bunların uzun zamanlı çalışmalarda depolanması tavsiye edilmemektedir.

Katı reaktifler eğer gerekirse elektroliz, süblimleştirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ya da kromotografi gibi uygun metodlar kullanılarak bulunulan ortamda saflaştırılabilir. Negatif sistematik hatalar adsorpsiyondan kaynaklanabilir. Özellikle element konsantrasyonu 1 mg/l ve altında olduğunda adsorpsiyon prosesi negatif hatalara sebep olabilir.

Adsorpsiyon prosesleri şunlardan etkilenir;

(i) Depolamada kullanılan materyaller, boyutları ve diğer donanımlar,
(ii) Deneysel prosedürde kullanılan kapların temizleme yöntemleri,
(iii) Elementin kendisi (konsantrasyon ve oksidasyon durumu),
(iv) Sunulan diğer elementler ve oksidasyon durumları, kompleksleştirici maddeler, örnek çözeltisindeki pH değeri,
(v) Saklama zamanı ve sıcaklık.

Adsorpsiyon olayı etkisini minimize etmek için çok seyreltik çözeltiler hemen analiz edilmeli ya da çok kısa sürede buzdolabında saklanmalıdır. Ölçülecek örnek konsantrasyonları mümkün olduğunca yüksek, kullanılacak ekipmanların hacimleri ve boyutları mümkün olduğunca küçük olmalıdır.

Numune saklamada kuvars ve teflon polimerlerden yapılmış kaplar en uygun materyallerdir. Eğer çok düşük element konsantrasyonu ölçülecek ise kontaminasyon ve adsorpsiyon problemlerinden dolayı cam kaplar kullanılmamalıdır.

2.1.3. Numune Hazırlama Metodları [1]

Katı numuneler yüksek oranda organik madde ya da inorganik maddeler içerebilir. Organik materyallerin (bitki ve hayvan dokusu, kan, organik materyaller) örnek hazırlamasında en genel ayrıştırma metotları kuru külleme ya da yaş parçalamadır. Örnek hazırlama metodunu saptamak analizin en önemli adımıdır.

Genellikle, çeşitli örnek tiplerindeki farklı elementlerin toplam konsantrasyonu çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak tayin edilir. Analiz yöntemleri için numune genelde sıvı halde olmalıdır bu nedenle örnek hazırlama metodu, elementleri analiz için çözelti haline getiren bütün elementleri ayrıştırabilmeli ve eritebilmelidir. Toplam konsantrasyonun tayini genelde istenmektedir. Fakat daha ayrıntılı bilgi için daha karışık örnek hazırlama metodları kullanılır ve bu metodların uygulanmasında daha fazla tecrübeye ve zamana ihtiyaç vardır.

2.1.3.1. Sıvı Örnekler [1]

Sulu Çözeltiler: Çeşitli su örnekleri (doğal, deniz ve içme suları), şaraplar, biralar ve idrar gibi örnekler genelde ön işlem gerektirmeksizin analizlenebilir. Bununla birlikte bazen sulu çözeltilerin analizinde türleme problemleri olabilir örneğin, numunede analit elementi birkaç kimyasal formda olabilir. Bu türler analiz süresince farklı kimyasal özellik ve davranış gösterebilirler. Örneğin, matriks modifikasyonu kullanılmasına rağmen organometalik bileşikler genelde çok uçucudur ve GF-AAS de termal önişlem sırasında kısmen uçabilirler. Bu yüzden kalibrasyonda kullanılan sulu inorganik standart çözeltiler sonuçlarda sistematik hataya neden olabilir. Diğer bir yandan plazma tekniklerinde (örneğin, ICP-MS) analit farklı kimyasal formlarda olmasına rağmen ölçüm sistemi çok hassas değildir.

Analit konsantrasyonu yüksek olduğunda AAS de problemlere neden olabilir. FAAS' de yüksek konsantrasyon, GF-AAS' de ise düşük örnek hacmi hassasiyeti azaltabilmektedir. Bununla birlikte, bu teknikler kullanılıyorsa çözelti en iyi ölçüm aralığına getirmek için seyreltilmelidir. Diğer bir yandan, konsantrasyon çok düşükse bazı kimyasal önişlemler ya da çok etkili örnek tanıtma teknikleri gereklidir.

Bazen girişim etkilerini azaltmak amacıyla sulu örneklere spektroskopik tampon eklenebilir. Örnekleri seyreltmeden kaçınmak amacıyla bu tamponlar normalde derişik halde kullanılır.

Susuz Çözeltiler: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde susuz çözeltilerle bazen doğrudan doğruya çalışılabilir fakat bu büyük ölçüde çözeltinin vizkozitesine bağlıdır. Etanol, metil izobütil keton gibi bazı organik sıvılar AAS de kullanılır. Mineral yağ, petrol özü, boyalar, sebze yağları ve organik sıvılar FAAS ile

analizde çok az önişlem gerektirir ve analizde kullanılacak standartlar saf çözücüde hazırlanabilir. Organik çözücüler ayırma ve ön zenginleştirme metodlarında kullanılır.

FAAS de organik çözücü şu özelliklere sahip olmalıdır;

(i) Düşük vizkozite,
(ii) İyi yanma özelliği,
(iii) Düşük uçuculuk,
(iv) Su ile karışmazlık,
(v) Zehirsiz olmalıdır,
(vi) İyi ekstraksiyon etkinliği,
(vii) İyi nebülizasyon etkisi,
(viii) Kolay elde edilebilir,
(ix) Yüksek saflık derecesinde olmalıdır.

Pratikte, organik çözücüler alevdeki yanma bileşiklerinin miktarını artırır bu yüzden organik çözücüler direk olarak aleve püskürtüldüğünde yakıt ve yanıcı gaz arasındaki oran her zaman optimize edilmiş olmalıdır. Yakıt gazının akış oranı ve örnek alımı azaltılabilir ya da oksidant akışı arttırılabilir.

Emülsiyonlar: Yüksek organik içerik alevde gürültü artışına neden olabilir ya da yüksek çözücü yüklemesi ICP kaynağının analitik performansını düşürür. Ayrıca organometalik standartlar ekstra maliyete sebep olacaktır. Diğer taraftan örneklerdeki organik materyal içerik azaltılabilirse bu da zaman kaybı, kontaminasyon riski ve örnek hazırlama sırasında element kaybına neden olur. Bütün bu dezavantajlara diğer bir yaklaşım emülsiye edilmiş örnekler hazırlamaktır.

Yağ örneği etoksinonfenol ya da triton X-100 gibi bir emülsifiyer ile karıştırılır. Bazen yağa önceden tetralin ilave edilir. Emülsifiyer eklendikten sonra çözelti homojen olana kadar karıştırılır. Son olarak, final ölçümünde adım adım su eklenir ve çözelti homojen emülsiyon örnek olana kadar aralıksız karıştırılmıştır. Kalibrasyon standartları benzer şekilde hazırlanır ya organometalik ya da sulu standart çözeltiler kullanılır. Emülsifiyer örnekler temel basit bir prosedür ile hazırlanır. Ayrıca analizde kullanılan reaktifler ve miktarları örnek tipine bağlıdır. Çözelti sıcaklığını arttırmak homojen emülsiyon oluşumuna yardım edebilir.

2.1.3.2. Katı Örnekler [1]

Birçok analitik teknikte örneğin sıvı olması istenir. Bu nedenle analizden önce katı örnekteki analitler ilk önce örnek matriksinden ayrılır. Bu bölümde ön hazırlık prosedürünün kullanılan analizdeki önemi ortaya çıkar. Örnek matriksinden analit elementlerini ortaya çıkarmak için, kuvvetli reaktif ve gerekli şartlar sağlandığında örnek hazırlamada 'parçalama' terimi çok sıklıkla kullanılır.

Örnek parçalama sıradan reaksiyon ve dengeden etkilenir: redoks reaksiyonları, asit-baz reaksiyonları, kompleks oluşumu, iyon değişimi, adsorpsiyon vb. Bu yüzden, güvenilir analitik sonuçlar bulmak için hem örnek hem de analit kimyasını iyi bilmek uygun reaktif ve şartları bulmada yardımcı olacaktır. Parçalama etkisini ve hızını iyileştirebilmek için parçalama sıcaklığı arttırılabilir. Isıtma ısıtıcı ile ya da son günlerde kullanımı artan mikrodalga ile yapılır. Ayrıca parçalama/süzme bazen çalkalama, karıştırma ya da ultrasonik banyolar kullanılarak desteklenmiştir (ultrasonik destekli ekstraksiyon) . Bu yöntemde örnekteki parçacık boyutları da çok önemli rol oynar: Çok iyi biçimde öğütülmüş örnek, geniş yüzey alanına sahiptir, etkili ve hızlı reaksiyon verir.

Birçok katı organik örnek tipine (bitki materyali, hayvan dokusu, toprak, yiyecek, eczacılıkla ilgili vb.) sulu çözelti ilave edilmesiyle organik materyaller kuru ya da yaş oksidasyona uğrar. Bazı organik kimyasallar ya da eczacılıkla ilgili ürünler su ya da organik çözücüde çözünebilir. Asit ekstraksiyonu organik örneklerin eser analizi için kullanılabilir, örneğin; yağ ve bitki materyalinde eser miktardaki nikel analizi gibi.

Yaş parçalama, fizyon ve basınçla parçalama; metaller, cüruflar, cevherler, mineraller, kayalar, çimentolar, diğer organik materyaller ve ürünler için alışılmış çözme metodlarıdır.

Kuru Külleme: Kuru oksidasyon ya da külleme örneklerden organik materyalleri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Örnek, seramik ya da metal kroze gibi kaplarda, 400-700 ^{0}C'de ısıtılarak ve çökelti uygun asit ile çözünürleştirilir ve standartlar orta düzeyde benzer asitlerde hazırlanır. İşlem basittir ve aynı zamanda paralel örnekler çalışılabilir.

Bununla birlikte, kuru külleme metodunda Hg, As, Pb, Sb, Se, Cd ve Mo gibi uçucu elementler buharlaşabildiği için bu elementlerin tayininde bu proses uygulanamaz. Analitin buharlaşma derecesi iki faktöre bağlıdır:

(i) Örnek içinde analiti hangi formda sunuyor,

(ii) Analit hangi kimyasal çevrede bulunuyor.

Bi, Cr, Fe, Ni, V ve Zn metallerin, klorürleri ve organometalik bileşikleri buharlaşabilirler. Oksidantlar külleme hızını arttırmak ve analit buharlaşmasını engellemek amacıyla kullanılırlar. Genellikle küllemeye yardımda magnezyum nitrat, sülfirik asit ve nitrik asit kullanılır.

Yaş Külleme: Yaş külleme, mineral asitlerin ya da mineral asit karışımlarının kullanımı içeren katı örnekleri çözünürleştirmede kullanılan en yaygın metottur. Asit parçalaması genellikle ya cam ya da teflon kaplarda uygulanır. Teflon kontaminasyona daha az meyillidir. Kontaminasyondan kaçınmak için kullanılan asitler en az analitik saflıkta ya da ultra saf olmalıdır.

Hidroklorik asit birçok inorganik tuzu (karbonatlar, fosfatlar) ve bazı oksitleri çözünürleştirir. Altın suyu ($HCl:HNO_3$ (h/h) = 3:1) örneğin Ag, Pt, Pd gibi metalleri içeren birçok örneği çözünürleştirir. Hidroflorik asit jeolojik silikat ve doku örneklerinde kullanılır. Perklorik asit çok güçlü okside edicidir genellikle organik numunelerin parçalanması için kullanılır. Diğer parçalamaya yardımcılar hidrojen peroksit ve potasyum permanganattır. H_2O_2 ise yağların çözünmesinde kullanılır.

Kapalı Kaplarda Parçalama (Basınçla Parçalama): Basınçla parçalama aslında yaş parçalamanın kapalı kaplarda uygulanmış olanıdır. Basınçla parçalamanın avantajları:

(i) Geleneksel yaş parçalamaya göre çok hızlıdır,

(ii) Prosedür kaybedilen uçucu bileşikleri giderir,

(iii) Birçok zor örneğin parçalanması mümkündür.

Bu teknikte örnek uygun asit karışımlarıyla birlikte basınçla parçalama kaplarına yerleştirilir. Nitrik asit, nitrik asit karışımları ya da sülfirik asit gibi tipik asitler kullanılır. Parçalama etkisinde tanımlanan anahtar parametre reaksiyon karışımın yüksek sıcaklıklara ulaşabilir olmasıdır.

Son günlerde birçok örnek çözünürleştirmesinde mikrodalga ısıtması uygulanmıştır. Örnekler uygun asit ve diğer reaktiflerle birlikte özel dizayn edilmiş mikrodalga parçalama kaplarına yerleştirilir. Mikrodalga parçalama tekniği yüksek mikrodalga frekansı (2450 MHz) temellidir. Su ve mineral asitler gibi polar moleküller mikrodalga enerjisini absorplar. Sonuçta, hızla ısınma ve 100-250 ^{0}C' ye birkaç dakikada erişilir. Dolayısıyla, kapalı kapların içindeki basınç arttırılmış olur. Mikrodalga temelli parçalamanın avantajları düşük kontaminasyon ve kısa parçalama zamanıdır. Örneğin, 0,2 g biyolojik numune 10-15 dk gibi kısa bir zamanda parçalanabilir.

Birçok deneysel değişken mikrodalga temelli parçalamayı etkiler: mikro dalga fırını ve parçalama kapları tipi, kapların numaralandırılması, örnek tipi ve kütlesi, parçalama reaktifleri ve onların miktarları vb.

Füzyon: Zor jeolojik ve metalurjik örnekler bu teknikle çözünürleştirilebilir. Tartılan örnek uygun eritici ya da eritici karışımı ile birlikte metal ya da grafit krozede karıştırılır. Örnek ve eritici karışımın daha sonra alev ya da fırın içinde sıcaklığı arttırılır ve sonuçta füzyon eriyiği ya su, uygun asit ya da alkali ile parçalanır. Spesifik örneklerde farklı eriticiler kullanılabilir. Genelde kullanılan eriticiler sodyum peroksit ve sodyum karbonattır.

Füzyon, çözünmüş karmaşık örneklere sıklıkla uygulanan kolay ve oldukça başarılı bir tekniktir ama çok küçük analit konsantrasyonlarının analizinde ilk seçilecek yöntem olamaz. Başlıca problem son çözeltideki yüksek tuz içeriği ve eritici maddeden meydana gelen kontaminasyondur. Kolay uçucu elementler füzyon sırasında kaybolabilir.

2.2. Ayırma ve Önzenginleştirme Metodları [1]

Eser element analizlerinde, analitin matriks karışımdan genellikle ayrılması gerekir. Bununla birlikte her fazladan örnek, ön hazırlık basamağı olası hata kaynağıdır. Zenginleştirme ve ayırma basmakları bir de zaman alan prosedürlerdir.

Kullanılan ayırma ve zenginleştirme metodlarından birkaç tanesi sıvı-sıvı ekstraksiyon, iyon değişimi, birlikte çökme ve katı faz ekstraksiyonu teknikleridir.

2.2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ya da çözücü ekstraksiyonu prosedüründe birbirine karışmayan iki sıvı birbiri ile çalkalanır böylece bir ya da daha çok element bir sıvı fazdan diğerine geçer. Sıvı fazdan biri genellikle sulu örnek çözeltisi, diğeri ise organik çözücüdür. Çözücü ekstraksiyonu kullanımında, analit kontaminantlardan ayrılmış olacaktır ve girişim etkisinin azalmasının yanında konsantrasyon artmış olacaktır.

Ekstraksiyon Sistemleri: Atomik spektrometrik metodlarda normalde iki ekstraksiyon tipi kullanılmıştır: (i) Şelat ekstraksiyonu (ii) İyon çifti ekstraksiyonu.

Ayrıca bu reaksiyonlarda metal iyonları ve ligandlar kompleks oluşum, protoliz ve hidroliz gibi birçok denge reaksiyonlarına katılabilirler. Metal iyonlarının nicel olarak organik faza transferi için ekstraksiyon şartları (pH, reaktif konsantrasyonu, sıvı fazın hacim oranı) optimize edilmiş olmalıdır.

Atomik absorpsiyonda en evrensel sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemi ligand olarak APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) organik çözücü olarak MIBK (metil izobütil keton) birleşimidir. Metal iyonlarının APDC ile kompleks oluşumu geniş bir pH aralığındadır. Ayrıca, MIBK alev atomik absorpsiyonda ideal yanma özelliği gösterir. Onun sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Bu çözünürlük, önemli biçimde sulu fazdaki sıcaklık ve iyonik güce bağlıdır. MIBK çözünürlüğü ve ekstraksiyon etkisi amil asetat (1:10 h/h) ya da siklohekzan (1:4 h/h) ilavesiyle azalmış olabilir.

İyon-çifti ekstraksiyonunda anyonlar halidler, tiyosiyanat ve tribütil fosfattır. İyon çiftleri asidik sulu çözeltiden alkoller, eterler, esterler, ketonlar gibi organik çözücülere ekstrakte olurlar.

İyon-çifti ekstraksiyonu sıklıkla analit elementini ön zenginleştirmede şelat ekstraksiyonundan daha etkilidir. İyon-çifti ekstraksiyonu, analite girişim yapan matriks bileşikleri ayırmada kullanılabilir. Bu durumda analit sulu fazda kalacaktır.

2.2.2. İyon Değişim

Elementler diğer elementlerden zor ayrıldığında iyon değişimi kullanılarak tayin edilir. İyon değişimi bir hayli seçici ayırım metodlarından biridir. İyon değişimi, kontaminant girişimlerini ve aşırı matriks iyonlarını gidermede AAS ve AES spektrometresinde kullanılan tekniklerden biridir.

2.2.3. Katı-Faz Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu basit ve güvenilir olmasına rağmen, çok fazla miktarda toksik organik çözücülere ihtiyaç duyar. Son yirmi yıl süresince katı faz ekstraksiyonu inorganik analitik kimya alanında geniş kabul edilebilirliği olan ayırma ve ön zenginleştirme tekniğidir. İnorganik analizlerde sıvı faz sıklıkla sulu çözeltidir. Etkili olması için, katı ve sıvı faz arasındaki dağılım oranı yeterli yükseklikte olmalıdır. Analizde spektroskopik yöntemin başarılı olması; sorbente ve metalin kimyasal formuna bağlıdır. Bunlar katı faz ekstraksiyonu, adsorpsiyon, kompleksleşme ve iyon değişimi mekanizmasıdır.

Kısaca katı faz ekstraksiyonu şu şekilde uygulanır;

(i) Katı faz uygun çözücü ile birlikte aktive edilir.

(ii) Örnek çözeltisi doğruca katı faz içine konulur.

(iii) Girişim yapan matriks bileşenleri zayıf bir eluent ile elue edilmelidir böylece analit elementleri sorbent üzerinde tutulmuş olur.

(iv) Analit elementleri uygun çözücü ile elue edilir.

Örneğin seyrelmesinden kaçınmak için eluasyon minimum miktarda eluent ile ölçülebilir olmalıdır.

Katı faz olarak çeşitli destek materyalleri kullanılmıştır. Bunlar inorganik ve organik materyaller olarak ayrılabilir. En yaygın inorganik materyaller silikajel, SiO_2 dir. Diğer kullanılan oksitler, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 ve MgO dir.

Adsorplayıcı materyaller uygun reaktif ile modifiye edildiğinde seçicilik arttırılabilir. Birçok katı faz ekstraksiyonunda organik destekleyici materyaller kullanılmıştır. Bunlar doğal (selüloz, kitin) ya da sentetik materyalleri (polistiren-divinil benzen polimerleri, poliakrilat polimerleri, poliüretan köpükleri, aktif karbon) içerir. Bu materyaller metal iyonlarını ya da kompleks metal iyonlarını adsorpsiyon için kullanılabilir. İnorganik analitik kimyada katı faz ekstraksiyonu uygulamaları çok geniş kullanım alanına sahiptir.

2.2.4. Birlikte Çökme

Eser element analizlerinde, analit elementi birlikte çöktürme ile matriksten ayrılabilir. Direk çökme örnek çözeltisindeki analit konsantrasyonu düşük olduğunda mümkün değildir. Bununla birlikte, matriks elementlerin uzaklaştırılmasıyla direk çökme kullanılabilir.

Örnek çok miktarda inorganik katyon içerirse, çözeltideki eser bileşenler ana bileşenden çöktürme ile ayrılması uygun reaktif ya da çözelti pH'ının yükseltilmesiyle sağlanabilir.

2.3. Emülsiyonlar

Şimdiye kadar yayınlanmış analitik literatüre göre, belirli emülsiyonlar ve mikro emülsiyonlar yeni geliştirilmiş sistemlerde açıklanan bazı terimler ile ilgili birçok çelişkili fikir ve yanlış anlaşılma ortaya çıkmaktadır. Muhtemelen çoğu sistematik olayda temel anlayış emülsiyon ve mikro emülsiyonları riske atmaktır bundan dolayı emülsiyonlar yaygın uygulamalar arasındadır [2].

2.3.1. Makro Emülsiyonlar, Nano Emülsiyonlar ve Mikro Emülsiyonlar

2.3.1.1. Makro Emülsiyonlar

Makro emülsiyonlar dispersiyonu içeren kinetik durağan sistemlerdir, bir sıvı (dispersant) diğeri içinde, her ikisi de diğerinde karışmaz ya da zayıf karışır, buna örnek olarak yağ ve su karışımı verilebilir [3,4,5]. Eğer yağ damlacıkları su içerisinde dağılıyor ise emülsiyonlar su içinde yağ içerebilir eğer, su damlacıkları yağ içinde dağılmış ise yağ içinde su olarak adlandırılır. Bu tür emülsiyonların damlacık büyüklükleri genellikle 0,5- 50 μm aralığındadır ve Bunlar Tyndal etkisinden dolayı bulutlu görünmektedir.

Termodinamik kararsız sistemlerde, emülsiyonlar kendiliğinden oluşmaz, elle ya da mekanik karıştırma ile bileşenlerin karıştırılmasına ihtiyaç vardır. Emülsiyonların yüzey alanları ve ara yüzey gerilimi düşüktür. Emülsiyonların serbest enerjileri sıfırdan büyüktür ($\Delta G>0$). Emülsiyonların fiziksel bozunması, dağılmış faz ve dağılma ortamı arasındaki minimum ara yüzey bölgesine doğru kendiliğinden eğilim gösterir [6].

Sistemin kinetik kararlılığını arttırmak için, yağ-su karışımına genellikle emülsifiye edici madde ilave edilir. Ana emülsiyon ile birlikte ikincil emülsifiye edici karışımı ilave edilirse kompleks ya da multi faz emülsiyonları elde edilebilir. Örneğin; Y/S emülsiyonu ile lipofilik sürfaktant karışımıyla Y/S/Y kompleks emülsiyonu elde edilirken, S/Y emülsiyonu ile hidrofilik sürfaktant karışımı ile S/Y/S kompleks emülsiyonu elde edilebilir. Bancroft kurallarına göre, emülsiyon tipleri emülgatör türlerine bağlıdır ve metod hazırlanması yağ/su boyutlarıyla ilgilidir [7]. Geniş çaplı kullanılan emülsifiye ediciler sürfaktantların kararlı emülsiyonlarıdır (yüzey aktif maddeler). Her bir sürfaktant hidrofilik, hidrofobik ya da lipofilik grup içermelidir.

Sürfaktantlar belirli karakteristik özellik taşıyan madde gruplarına bağlıdır. Yapılarına göre sürfaktantlar anyonik, katyonik, non iyonik, amfoterik/zwitter iyonik ya da polimerik ve silikon sürfaktantlar olarak sınıflandırılabilir [8, 9, 10]. Tiplerine göre, emülsifiye edici moleküller yüzeydeki yağ ya da su damlacıklarını adsorplar. Sürfaktantlar ile görüş ve gelişmeler Sakai tarafından incelenmiştir [11]. Bu çalışmalar emülsiyon hazırlama yöntemi, hazırlanmış bir emülsiyonda her fazdaki karakterine etki eden emülsifikasyonu kapsamaktadır. Sonuçlar incelendiğinde en az reaktif

kullanımıyla ekonomik ve çevresel ihtiyaçlara yardımcı olmuş sonuçlar ortaya çıkmıştır. Emülsiyonda, yağlarla birlikte spesifik polar/non polar karakterdeki sürfaktant yapılarına ihtiyaç duyulur. Sürfaktantlar hidrofilik/lipofilik denge (HLB) ve kritik istiflenme parametresi (CPP) ile tanımlanır. En iyi yol HLB değerlerinin nasıl kullanıldığına bakmak olmasına rağmen, sürfaktant bazı uygulamalarda çoğunlukla deneme yanılma yoluyla seçilir. Diğer bir yandan, HLB iki fazdaki sürfaktant çözünürlüğünü gösterir ve 0 ile 20 arasında gelişi güzel ayrılmış değerlerde 10 orta noktadır. Bu fikri Beerbower ve Hill tarafından geliştirilmiştir ve molekül ağırlığı ve formülüne dayanır [12].

HLB=100/5 x polietilen oksit zinciri ağırlığı / sürfaktantın toplam molekül ağırlığıdır

Her yağ materyalinde kararlı emülsiyondan emin olmak için farklı güçlerde emülsiye edici gerekir. Bu yağ için gereken HLB' yi gösterir. Silikon yağların emülsiyon haline getirilmesi kararlılıklarından dolayı çok zorken, mineral yağlar kısmen zor, bitkisel yağlar için ise oldukça kolaydır. İdeal durumda uygun HLB, yağın kimyasal yapısı için ideal bir durumdur. Bu tür bilgi sadece sınırlı sayıda bileşik için uygundur. Düşük HLB değeri yağda çözünür (lipofilik) ve yüksek HLB değeri suda çözünür (hidrofilik) sürfaktantları verir.

CPP sürfaktant molekülün baş grup bölgesi (a) , hidrokarbon zincir uzunluğu (l) ve hidrofobik hacim büyüklüğü (v) ile ilişkili formüllendirilir [13]:

CPP= v/al

Tablo 2.3'te sürfaktant çözünürlüğü, kümeleşme (agregat) tipi ile HLB ve CPP arasındaki ilişki görülmektedir.

Tablo 2.3. Sürfaktant çözünürlüğü, HLB ve CPP arasındaki ilişki [29]

Mikroyapı Tipi	**Sürfaktant**	**HLB**	**CPP**
S/Y	Yağda çözünen (lipofilik)	4-6	>1
Y/S	Suda çözünen (hidrofilik)	8-16	<1
Mikro emülsiyon	Yağ ve suda benzer çözünme	13-18	1

Bancroft kurallarına göre, emülsiyonları Y/S halinden S/Y halinde değiştirmek ya da ters çevirmek mümkündür, bu değişim emülsiyonların HLB ve CPP değerlerinin de değişimini tetikler. Yapımda emülsifier (emülgatör) yağda çok çözünür olduğunda S/Y emülsiyonu üretimine eğilim olur [14,15].

2.3.1.2. Nano Emülsiyonlar

Mini ya da nano emülsiyonlar birbiri ile karışmayan iki sıvı ile birlikte sürfaktant ve ko sürfaktant içeren kinetik kararlı sistemlerdir. Damlacıklar arasındaki kırılma indisi ve damlacıkların yarıçapına bağlı olarak saydam, yarı saydam ve bulanık olabilirler. Bu emülsiyonların hazırlanmasında kararlılık iyi değilse damlacık boyutları artabilir ve başta saydam olan sistem saklamada bulanıklaşabilir. Nano emülsiyonlar kararlı olmalıdır. Birçok durumda, nano emülsiyonlar etoksillenmiş tipte non-iyonik emülsifierler ve bazen de polimerik sürfaktantlar kullanılarak hazırlanmıştır.

Nano emülsiyonların hazırlanmasında ultrasonik cihazlarla ya da yüksek basınçlı homojenizer kullanılarak başarılı olunmuştur [5,17]. Tablo 2.4' de nano emülsiyonların ve mikro emülsiyonların bazı karakteristik parametrelerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.4. Nano emülsiyon ve mikro emülsiyonların bazı parametrelerinin karşılaştırılması [29]

Parametre	**Mikro emülsiyon**	**Nano emülsiyon**	**Emülsiyon**
Kararlılık	Termodinamik	Kinetik	Kinetik
Oluşum	Kendiliğinden	Ultrasonik ve yüksek basınçla homojenizasyon	Mekanik ya da elle karıştırma
Görünüm	Saydam	Saydam ya da opak	Opak (bulutlu)
Damlacık Boyutu (μm)	0.01-0.10	0.05-0.50	0.5-50
Sürfaktant Konsantrasyonu	Yüksek	Ilımlı	Düşük
Ko-Sürfaktant Tipi	Kısa zincirli alkol	Uzun zincirli alkol	Yok
Sistem Tipi	S/Y, Y/S	S/Y ya da Y/S	S/Y, Y/S ya da S/Y/S ve Y/S/Y
Yüzey Alanı (m^2/g)	Yüksek (200)	Ilımlı (50-100)	Düşük (15)
Arayüz Gerilimi	Çok düşük	Düşük	Düşük

Mikro emülsiyonların uzun süreli fiziksel ve termodinamik kararlılıkları benzerdir Damlacık yarıçapında sürfaktant tabaka kalınlığı oranı nano emülsiyon kararlılığını etkiler. Spektrometrik metodlarla nano emülsiyonların damlacık boyutu kontrol edilir [18]. Son bilimsel çalışmalarda, aktif bileşenlerin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla nano emülsiyon formülasyonunda minimum sürfaktant konsantrasyonu kullanılır [19].

Farklı çalışma alanlarında nano emülsiyon kullanımı avantajlarına rağmen, birkaç nedenden dolayı sınırlamalarda vardır [9, 16, 17, 18]. 1) Hazırlanması için araç gereçlerin tamirinin pahalılığı, 2) Mikron altı damlacıkların üretiminde mekanizmalarının anlaşılmasındaki yetersizlik, 3) Nano emülsiyon kararlılığında mekanizma ile ilgili bilgi eksikliği.

2.3.1.3. Mikro Emülsiyonlar

Mikro emülsiyonlar optik saydam ve termodinamik olarak kararlı dağılım sistemleridir. A polar, non polar sıvı faz ve uygun sürfaktant olmak üzere üç bileşenden oluşur. Çoğunlukla alifatik alkol gibi bir ko sürfaktant ile kombinasyon halindedir [20,21]. 'mikro emülsiyon' adı yağ damlacıklarından oluşan Y/S sistemler ve su damlacıklarından oluşan S/Y sistemlerden de elde edilir. Mikro emülsiyonlar farklı reaksiyonlar için özgün ve işe yararlar. Sürfaktantlar dağılan tanecikler arasındaki çift tabaka gücü ve çözünme gücünü ortaya çıkararak, ara yüzey gerilimini ve kararlılığını azaltarak emülsifikasyona yardımcı olurlar. Emülsiyonlarla ilgili birçok yayında mikro emülsiyonlar emülsiyonların küçük ölçekli hali olarak adlandırılırlar [23]. Tablo 2.4'de görüldüğü gibi, mikro emülsiyonlar formasyon, damlacık boyutu, fizikokimyasal özellikleri ve görünüşleri olmak üzere çok yönden emülsiyonlardan farklıdır. Ayrıca, iki ana emülsiyon tipi (Y/S ve S/Y) dengede iki faz yapısı davranışını gösterir. Bunun yerine, mikro emülsiyon yapıları üç belirgin tipte ayrılmıştır: (i) S/Y mikro emülsiyon, sulu faz devam eden yağ fazında dağılmıştır, (ii) Sürekli mikro emülsiyon, küçük alanda olan yağ ve sulu faz rast gele eşit hacimde bağlanmıştır, (iii) Y/S mikro emülsiyon, yağ fazı devam eden sulu faz içerisinde dağılmıştır [3,20,21]. Ayrıca emülsiyonlar kinetik, mikro emülsiyonlar termodinamik kararlıdır. Bu nedenle mikro emülsiyonların ara yüzey gerilimi düşüktür ve damlacık formların serbest enerjileri sıfırdan küçüktür ($\Delta G<0$) [6]. Mikro emülsiyonlar ve emülsiyonlar arasındaki diğer büyük fark, sistemi dengede tutmada bir miktar sürfaktant ihtiyacı ve ko sürfaktant kullanımıdır.

Kendiliğinden oluşan sistemlerde optimum formülasyon için önemli olan yağ ve su yapısındaki sürfaktant davranışıdır [8,12,24]. Ayrıca, su, yağ ve birinci sürfaktant karışımı içine diğer bir sürfaktant, ko sürfaktant ya da elektrolit birleştirilmesi faz davranışının ayarlanmasına da neden olabilir.

Numune karışımında, mikro emülsiyon hazırlanmasında optimum formülasyon dengede sürfaktant, ko sürfaktant ve diğer ilaveleri takiben ya damlacık büyüklüğüne bakılır ya da üç faz haline bakılır [21,25,26]. Uzun zincirli alkoller gibi ko sürfaktantlar faz diyagramında mikro emülsiyon alanında oldukça kapsamlı yoğun ara yüzey film formunda kullanılmıştır. Ko sürfaktanlar ile birlikte düşük sürfaktant iyi dağılmış damlacıklarda ara yüzü genişleterek negatif ara yüzey gerilimi yaratacaktır [28].

Y/S mikro emülsiyonlar, su ile seyreltilebilirken S/Y mikro emülsiyonlar seyreltilmez ve sistemdeki su miktarı arttırıldığında faz inversiyonuna uğrar. Bu basit test genellikle mikro emülsiyon tipini belirlemede kullanılır.

Sodyum iyonları gibi elektrolit ilavesinde, sürfaktantın polar başının su tutması azalır. Böylelikle, optimum HLB değerini arttırmak için, sıcaklık arttırılır, etoksillenmiş sürfaktant ya da lipofilik maddeler karıştırılır [21].

2.3.1.4. Uygulamalar

Emülsifikasyon son on yıldır geniş araştırma konusu bulmuştur. Sayısız örnek uygulaması vardır: Analitik kimyada eser element analizinde örnek işlemlerini geliştirme (yağlar, yakıtlar) , kozmetik endüstrisinde ürün kalitesini arttırmak (saç ve yüz ürünleri) , eczacılıkta birçok tatlı lezzetle birlikte ilaç yapımında, kimyasal tarım maddeleri ve yiyecek endüstrisinde birçok yeni uygulamayı kapsar vb. Bu ürünler yağ ve su oranına göre sıvı, katı ya da macun kıvamında olabilir [29].

2.4. Emülsiyonlar Kullanılarak Elementlerin Spektrometrik Tayini

Yarı metal veya metalik türlerin yemeklik yağ, motor yağı ya da diğer petrol türevli ham madde örneklerindeki yapıları birbirine benzeyebilir. Her hangi bir örneğin kantitatif analizi ile ürünlerin ya kalite değerlendirmesi ve fizikokimyasal özellikleri ya da çevresel koşullar kontrol edilir. Bu analizler çoğunlukla alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ya da elektrotermal atomlaştırma (ET AAS) , indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP MS) ile başarılmıştır [29].

Basit yağlardaki bazı elementler istenmez çünkü bu elementler yağa katalizörlerin kullanımı, taşıma, depolama ve arıtım prosesinden geçerler ve bu elementler zehirlenmeye neden olabilir. Ayrıca bu elementlerin düşük miktarı ürünün kalitesini ve performansını düşürebilir. Yağlara; alüminyum, kalsiyum, krom, kobalt, bakır, demir, magnezyum, manganez, molibden, nikel, vanadyum, çinko gibi elementler yüksek kalite özelliklerini desteklemek amacıyla ilave edilmiştir. Ayrıca eser

elementlerin yenilebilir yağlarda tat ve oksidatif kararlılıklarından dolayı sağlığa zararlı etkileri vardır [30,31].

Ham petrol ve ikincil türevi yüksek vizkozitelerinden dolayı analitik ölçümlerden önce birkaç hazırlama aşamasından geçer. Kalibrasyon için ihtiyaç duyulan organik standartlar kararsız ve yüksek maliyetlidir. Spektrometrik metodların çoğunda yağ örneklerinin atomizere verilmesi seyreltme ya da mineralizasyon ile sağlanır. Bu gibi metodların optimizasyonu zaman alıcı ve zahmetlidir [2]. Emülsiyon ve mikro emülsiyon metodları yukarıda bahsedilen tüm gereksinimleri karşılar. Emülsifikasyon yaklaşımı, yüksek hassasiyet için asit ayrıştırmasına gerek olmaması ve kalibrasyon için kararlı inorganik standartlar kullanılmasına izin vermesinden dolayı önemlidir. Örnek işleme sırasında buharlaşma ya da çökmeden dolayı hiç analit kaybı olmaz. Numune alma ve reaktif ilavesi minimum olduğundan kontaminasyon ihtimalini dahi azaltır [32].

Triton X-100 basit yağlar, yakıtlar, yenilebilir yağlar, kerosen, gazolin ve biyodizel örneklerinin emülsiyonunu hazırlamada geniş kullanımı olan bir sürfaktanttır [29].

Emülsiyon hazırlamada nitrik asit birçok nedenle tercih edilmesine rağmen HF/HNO_3, HF/HCl ya da H_2SO_4 gibi farklı inorganik asitler emülsiyon hazırlamada kullanılmıştır. Asidik ortam hem metalik iyonların hidrolizini engeller. Nitrik asit konsantrasyonu ETAAS ve ICP ölçümlerinde hassasiyeti büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur. Birçok prosedürde konsantre asitler mikrolitre hacimlerde ilave edilmesine rağmen, optimum konsantrasyon aralığı geniş şekilde rapor edilmiştir (% 0,2-10). Ekstraksiyonda kullanılan asitler organik matriksi tamamen ortadan kaldırmayabilir [33,34].

2.5. Yağ Örneklerinin Önişlemi

Analiz amacına göre yağ örneklerinin önişlemi oldukça çeşitlendirilebilir. Ayrıca bu örnek türlerinin çeşitliliği farklı önişlem prosedürleri ile düzenlenebilir. Vizkoz yağ örneklerinin spektrometrik teknik ile tayininde bazı problemler ortaya çıkabilir. Problemler arasında matriks karmaşıklığı ve uygun referans madde olmamasıdır. Bu yüzden bağımsız tekniklerin sonuçları birbiriyle karşılaştırılarak geliştirilmiş metodda kesinlik sağlanabilir.

Numune hazırlama metodları:

1) Organik çözücü ile seyreltme,
2) Analitin sulu çözeltiye transferi: Ekstraksiyon, yıkama, ya da yanmayı takiben kalan çökelti mineral asitlerle seyreltilir, termal sıcaklık ya da mikro dalga ile mineralizasyon tamamlanır,
3) Emülsifikasyon olarak verilebilir [2].

2.5.1. Analitin Sulu Çözeltiye Transferi

Yağ numunesinde analit matrikse çok kuvvetli bağlı değildir ve yağ matriksi sulu çözeltiden asitli örneklerle birlikte mikro dalga enerjisi ile ekstrakte edilebilir [2]. Yağ örneklerinin mineralizasyonunda matriksin çözünmesi için kuvvetli oksitleyici asitler kullanılır. Bu prosedürler oldukça zaman alıcıdır, örnek kontaminasyonuna ve buharlaşma kaybına neden olabilirler. Mikrodalga temelli asitle parçalama açık ve kapalı kaplarla kullanılabilir, yüksek etkili ısı transferi, örnek mineralizasyonunda etkililiğinden dolayı çok fazla uygulanmıştır [37,38].

2.5.2. Yağ Örnekleri Emülsifikasyonu

Modern analitik kimyada, sürfaktantlar özel reaktifler olarak kullanılır. Yeterli şekilde kullanıldığında, birçok kimyasal reaksiyonu ve bazı analitik metodları performansını geliştirebilirler. Analitik kimyada sürfaktantların en popüler uygulaması sürfaktantların alev ya da plazmadaki nebulizasyon etkisini geliştirmesi bunun yanı sıra ET AAS de grafit katı yüzeyin ıslanabilirliğini sağlamak amacı ile örnek çözeltisindeki yüzey gerilimini değiştirmesidir [39]. Optimizasyon parametreleri deneysel şartlara, enstrümental şartlara, analit ve kullanılan sürfaktant tipine bağlıdır [2].

Optimize edilmiş mikro heterojen sistemler de organik ya da inorganik türler ortam etrafında bulunarak kendiliğinden agregatlaşma oluşturulabilir. Emülsiyonlar ya da makro emülsiyonlar sulu fazda dağıldığında hidrofobik ya da amfifilik türler yağ örneklerinin farklı birleşmelerine neden olarak, normal ya da ters miseller, ayrıca mono, bi- ve multi tabakalı yağlar birleşir. Makro emülsiyonlar dışında bütün bu sistemler,

spektroskopik ölçümler kullanılarak analit ya da reaktantı çözmek ya da yoğunlaştırmak, çözeltinin fiziksel, kimyasal ve spektroskopik özelliklerini değiştirmek gibi eşsiz özelliklere sahiptirler [3,40]. Genellikle, bu yöntemle işlenmiş örnekler sulu çözeltide inorganik standatlarla benzer fiziksel ve kimyasal özellik gösterirler. Birkaç tipteki birleşimler katyonik, anyonik, zwitter iyonik/amfoterik ve non iyonik sürfaktantlar kullanılarak analiz edilir [2].

Diğer bir yandan, sulu çözeltide dağılmış sürfaktant moleküllerin iyonik ya da polar baş grupları (hidrofilik başlar) ve hidrofobik zincirler ayrı tutulur. Bu tip misel, minimum sürfaktant konsantrasyonuna erişildiğinde (CMC kritik misel konsantrasyonu) normal faz ya da Y/S formda misel olarak bilinir. Ters ya da S/Y miseller de benzer formdadır ama polar baş gruplar merkeze dönüktür. Misellerin şekil ve büyüklükleri sürfaktant moleküllerinin molekül geometrisi işlevine ve sürfaktant konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve iyonik güç gibi çözelti şartlarına bağlıdır. Bu özellikle polioksietilen zincirleri içeren non-iyonik sürfaktantlarda gözlenmiştir, miseldeki etiloksit parçalar düşük sıcaklıkta birbirlerini iterken yüksek sıcaklıkta çekerler. Misel çözelti ısıtıldığında dar bir sıcaklık aralığında bulanıklık oluşur bu da bulutlanma noktası sıcaklığı olarak bilinir (CPT) . Bulutlanma noktası sıcaklığı üzerinde, sürfaktant konsantrasyonu, kritik misel konsantrasyonuna (CMC) yakın olduğunda küçük hacimdeki sürfaktantça zengin faz ve seyreltik sulu faz olmak üzere iki izotropik faza ayrılır. Bu durum tersinirdir soğutulduğunda tekrar tek faz meydana gelir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) sulu çözeltideki hidrofobik türlerin ön zenginleştirilmesi ve ekstraksiyonu için oldukça basit bir metoddur [2].

Sonuç olarak FI yöntemiyle misel merkezli reaksiyonların birleştirilmesiyle, farklı örneklerden metallerin ön zenginleştirilmesi ve on-line ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirilmiştir ve spektrometrik yolla kantitatif tayinleri yapılmıştır.

Mikro emülsiyon bileşenleri bir araya geldiğinde termodinamik olarak kararlı koloidal dağılan formdadır ve bileşenleri bozulmadıkça kararlıdırlar. Mikro emülsiyonlar aslında bileşimleri değişmedikçe sonsuz ömür süresindedir [2].

BÖLÜM 3

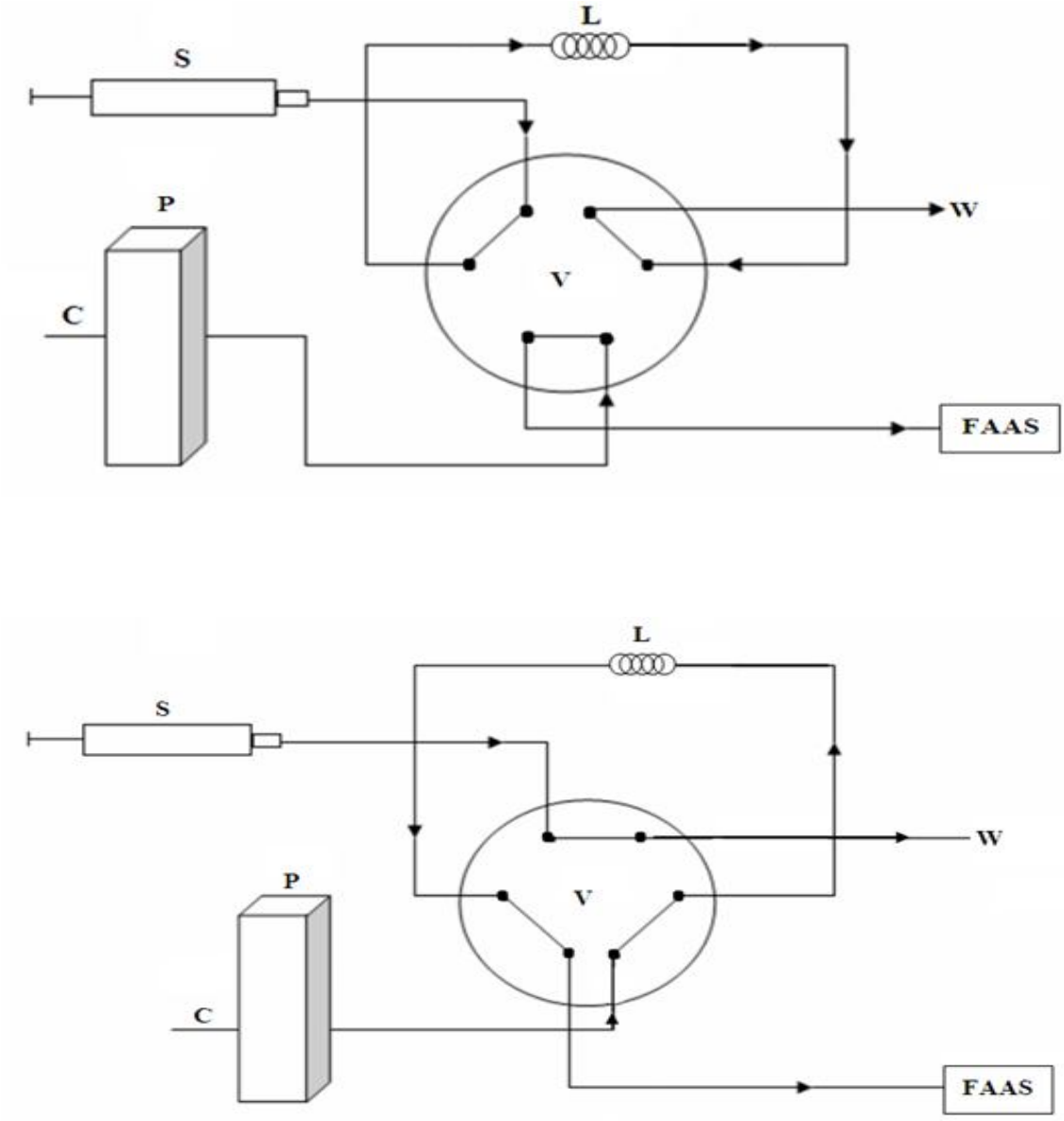
MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Absorbans ölçümleri için Perkin Elmer AAnalyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Cihaz sürekli modda çalıştırılmış ve pik yüksekliği sinyalleri ölçüldü. Çinko ve kadmiyum için cihaz parametreleri aşağıdaki tabloda verildi. Emülsiyon kırınımı ve karıştırmada DAIHAN marka sıcak su banyosu ve vorteksten yararlanıldı.

Tablo 3.1. Çinko ve kadmiyum çalışma şartları

	Zn	Cd
Dalga Boyu (nm)	213.9	228.8
Bant Genişliği	0.7	0.7
Lamba Akımı (mA)	15	4
Yakıt Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Hava/Yakıt Oranı (L/dk)	17.0/2.0	17.0/2.0
Işık Kaynağı	Oyuk Katot	Oyuk Katot



Şekil 3.1. Akış enjeksiyon sistemi ile birleştirilmiş Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin şematik gösterimi, V: altı-yollu iki pozisyonlu enjeksiyon musluğu, C: taşıyıcı, L: numune lupu (288 µL), S: numune şırıngası (2 mL), P: Peristaltik pompa, W (atık).

Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi; C: taşıyıcı, L: numune lupu, P: peristaltik pompa, S: şırınga, V: iki pozisyonlu enjeksiyon musluğu, W: atık olarak gösterilmiştir ve bütün bunlar birbirine polytetrafluomethylene (PTFE) tüpleri ile bağlanmaktadır. PTFE tüplerinin çapı 0.8 mm dir. Çözeltinin peristaltik pompa ile sisteme geçmesi için 1.52 mm çapında mavi-sarı tygon tüpler kullanılmıştır.

Ekstraksiyondan sonra numune fazlarından aldığımız ortadaki sulu faz şırınga yardımıyla numune lupuna dolduruldu ve valf çevrilerek sulu fazın spektrometrenin nebulizerine gitmesi sağlandı. Bu şekilde hem standartlar hem numune için pik yükseklikleri sinyalleri alevli AAS ile ölçüldü.

3.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numunelerin Hazırlanışı

Aşağıdaki tabloda kullanılan kimyasallar ve markaları verilmiştir. Kullanılan bütün kimyasallar analitiksel safsızlıktadır. Deneylerde 1000 mg/kg lık Zn(II) ve Cd (II) stok çözeltileri kullanıldı. Ayrıca tüm çözeltiler 18.2 MΩ/cm iletkenlikte ultra saf su ile günlük olarak hazırlandı ve seyreltildi.

Tablo 3.2. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	**Markası**
Cd Stok	Sigma-Aldrich
Zn Stok	Sigma-Aldrich
HNO_3	Merck
Yağ Bazlı Multi element Stok Çözeltisi	Alfa Aesar
Triton X-100	Sigma-Aldrich
Triton X-114	Sigma-Aldrich

Bitkisel Yağ örnekleri (Ayçiçek, Fındık, Kanola, Mısır, Zeytin yağ) Edirne şehrinde bulunan değişik yerel marketlerden alınarak polietilen kaplarda analize kadar buzdolabında bekletildi.

3.3. Metod

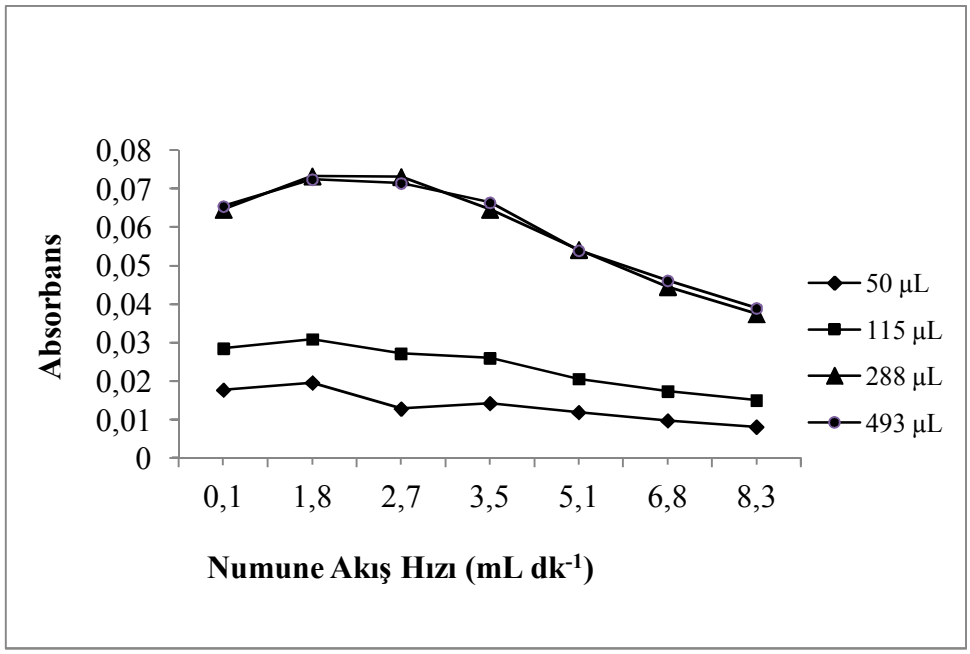
Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta; 15 ml hacimli plastik tüplere 4 ml yağ örneği ve 2 ml asidik triton X-100 ya da X-114 ilave edilip birkaç dakika vortekste karıştırılarak emülsifikasyon meydana geldi. Ardından emülsiyon oluşan tüpler 80 ^{0}C ısıtılmış su banyosunda bekletilerek üç faz ayrımı gözlendi. En üstte yağ içeren organik faz, ortada ekstrakte olan metallerin biriktiği sulu faz ve en altta sürfaktantça zengin faz bulunur. Ortadaki sulu fazdan mikropipet yardımı ile 1 ml çekilerek alevli AAS nin nebülizerine gönderilerek absorbans ölçümü yapıldı. Absorbans ölçümlerinde emülsiyon kırınımının meydana gelme süresi, bu süreyi ve pik yüksekliğini etkileyen parametreler (asit konsantrasyonu, triton konsantrasyonu) araştırıldı.

BÖLÜM 4

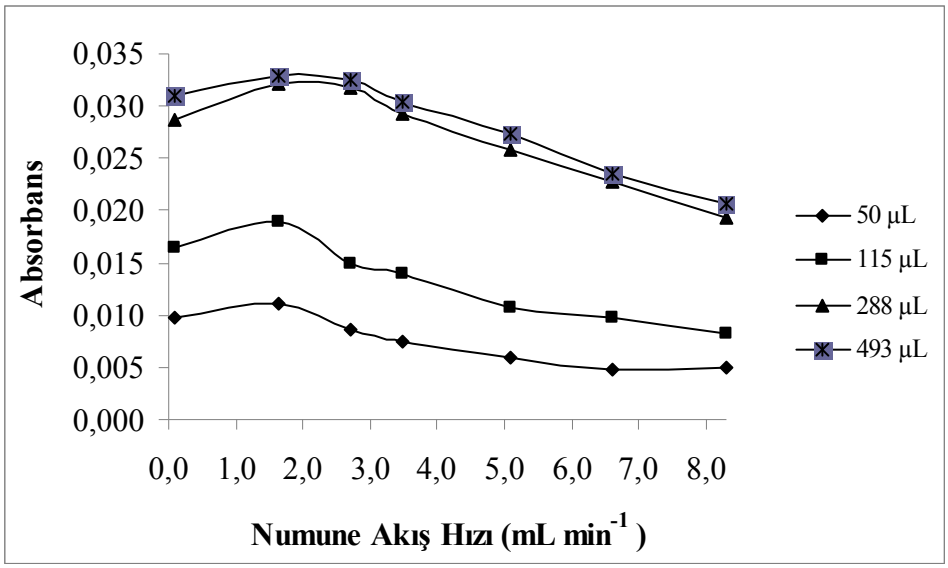
SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

4.1. FAAS Cihazı ile Çinko ve Kadmiyum Ölçümlerinde Akış Enjeksiyon Sisteminin Optimizasyonu

Yağ numunelerinde bulunan çinko ve kadmiyum elementlerini iyi kesinlik ve duyarlık ile analiz edebilmek için akış enjeksiyon sistemi optimize edilmelidir. Bu nedenle yukarıdaki metoda göre numuneler ve standartlar için akış hızı 0.1-8.3 ml/dk arasında ve numune hacmi de 50-493 μL arasında değiştirilerek akış-enjeksiyonlu FAAS' de absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2 den de görüldüğü gibi çalışılan her iki element için de en yüksek sinyaller numune hacmi 288 ve 493 μL de ve akış hızının da 1.8 ml/dk olduğunda gözlendi. Bu yüzden kadmiyum ve çinko elementi için bundan sonraki deneylerde numune hacmi 288 μL, akış hızı 1.8 ml/dk olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.1. Çinko için FI optimizasyonu (Zn: 1000 µg/L)

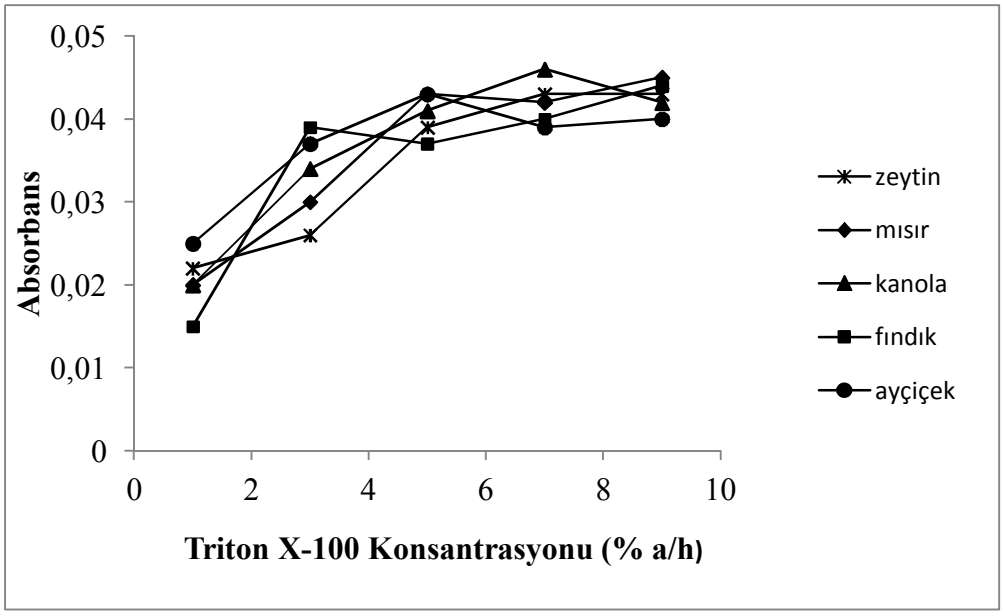


Şekil 4.2. Kadmiyum için FI optimizasyonu (Cd: 1000 µg/L)

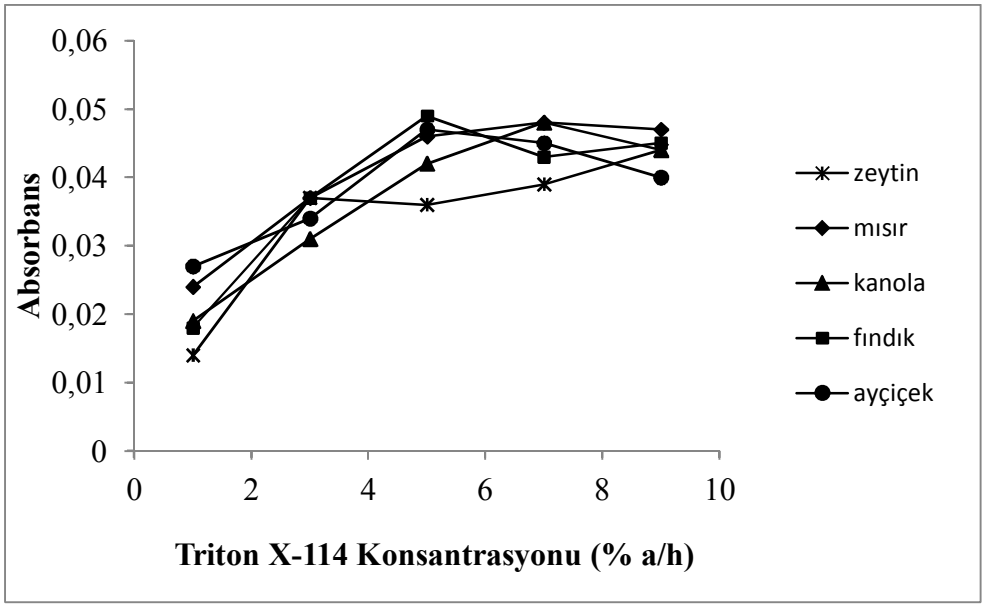
4.2. Emülsiyon Oluşumunu Etkileyen Parametrelerin Optimizasyonu

4.2.1. Sürfaktant Tipi ve Konsantrasyonu Etkisi

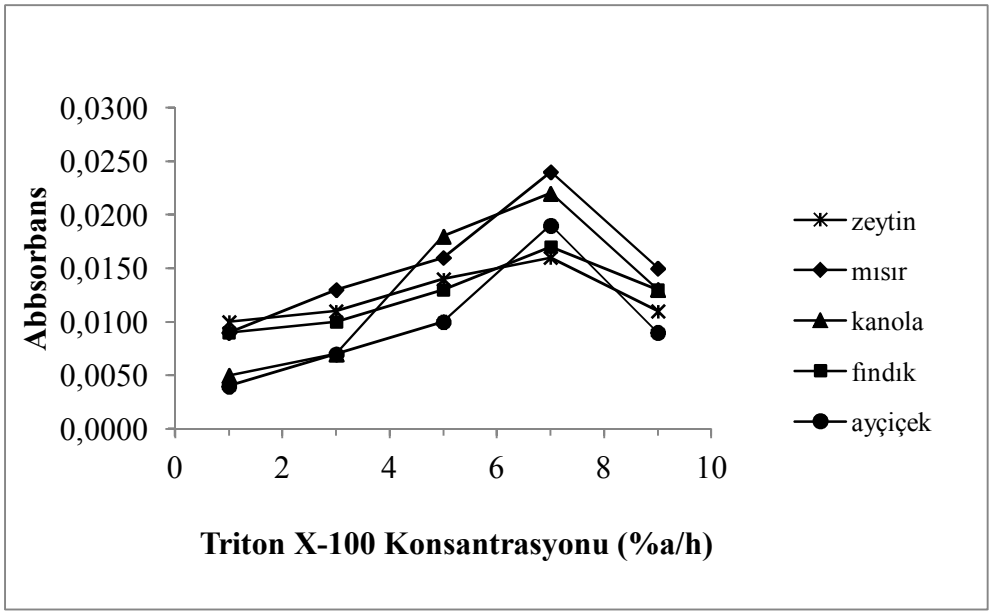
EIEB yönteminde Triton X-100 ve de Triton X-114 sürfaktant olarak kullanılmıştır. Sürfaktant (Triton X-100 ve Triton X-114) konsantrasyonu 1.0 ila 9.0 (a/h) arasında tutularak absorbans sinyal değişimleri ölçüldü. 4 mL yağ numune çözeltisi 2 mL %10 h/h nitrik asit içeren sürfaktant (Triton X-100 ve Triton X-114) ile karıştırıldı. Daha sonra, bu emülsiyon çözeltileri emülsiyonlar kırılana kadar 80 ^{0}C ye kadar ısıtıldı. Emülsiyon kırınımından sonra elde edilen 1.5 mL civarındaki sulu faz mikropipet yardımıyla toplandı ve bu sulu fazda bulunan çinko ve kadmiyum konsantrasyonları akış enjeksiyonlu FAAS ile tayin edildi. Sonuçlar çinko elementi için şekil 4.3 ve 4.4 de, kadmiyum elementi için şekil 4.5 ve 4.6 da gösterilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Triton X-100 ve Triton X-114 konsantrasyonları çinko için % 5 ila 9 arasında absorbans sinyallerinde değişiklik görülmemektedir, kadmiyum için ise %7 Triton X-100 ve X-114 konsantrasyonunda en yüksek sinyaller gözlenmiştir.



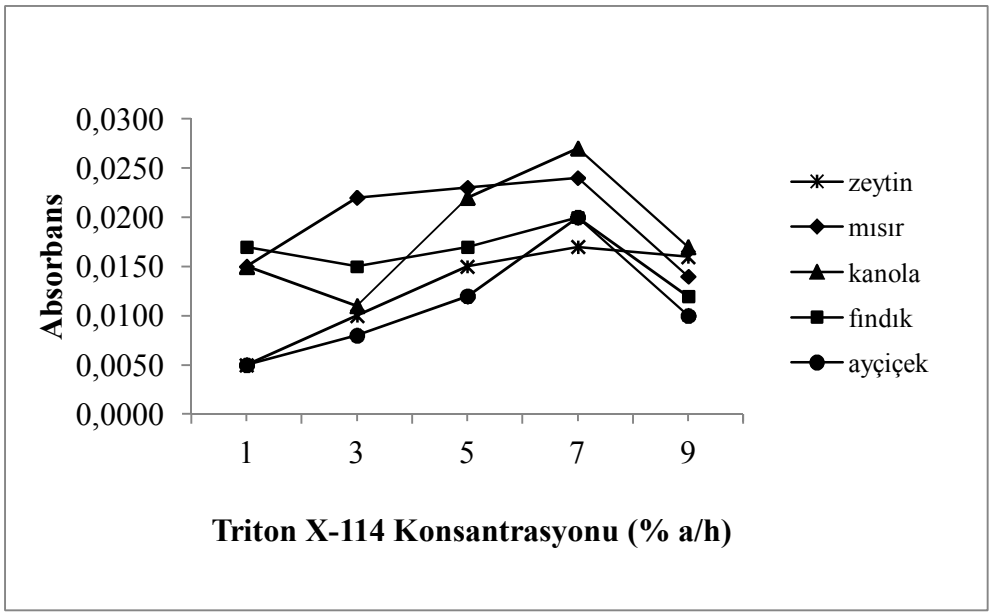
Şekil 4.3. Çinko için Triton X-100 Konsantrasyonunun Emülsiyon oluşumuna Etkisi (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C, denge zamanı 30 ila 120 dk) (Zn: 1000 µg/L)



Şekil 4.4. Çinko için Triton X-114 Konsantrasyonunun Emülsiyon oluşumuna etkisi (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C, denge zamanı 30 ila 120 dk) (Zn: 1000 µg/L)

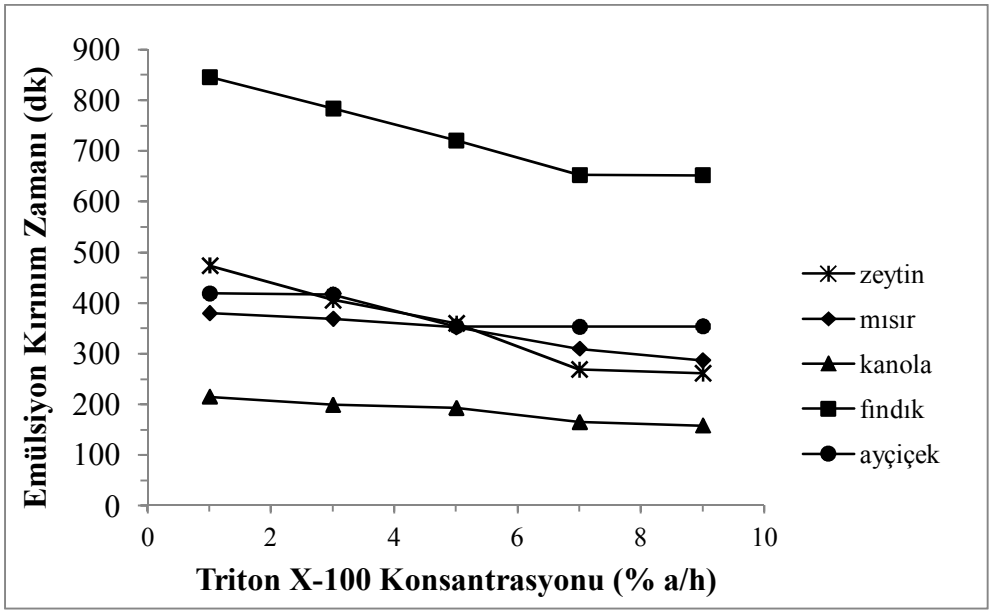


Şekil 4.5. Kadmiyum için Triton X-100 Konsantrasyonunun Emülsiyon oluşumuna Etkisi (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C, denge zamanı 30 ila 120 dk) (Cd: 3000 µg/L)

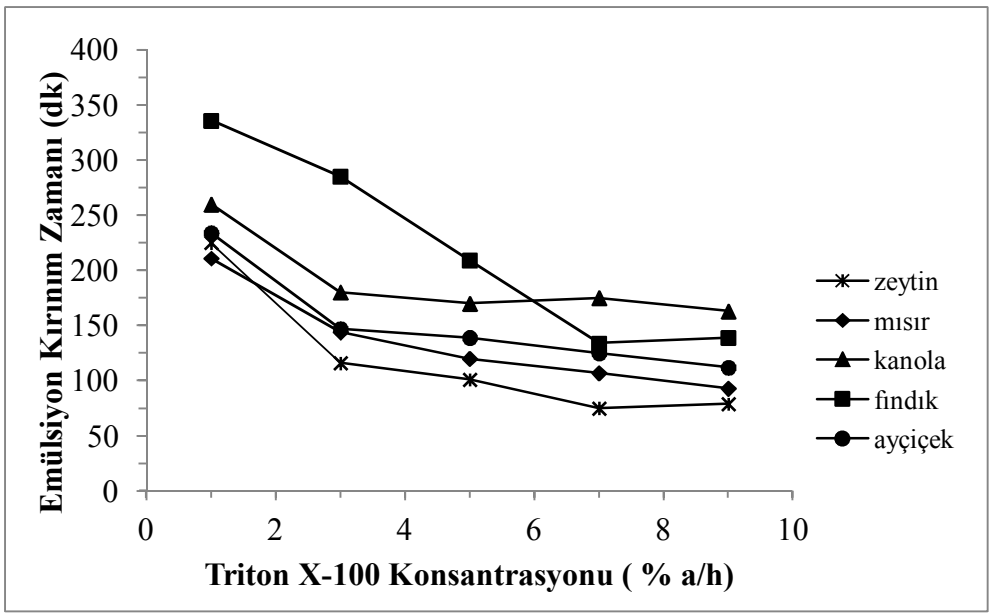


Şekil 4.6. Kadmiyum için Triton X-114 Konsantrasyonunun Emülsiyon oluşumuna Etkisi (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C, denge zamanı, 30 ila 120 dk) (Cd: 3000 µg/L)

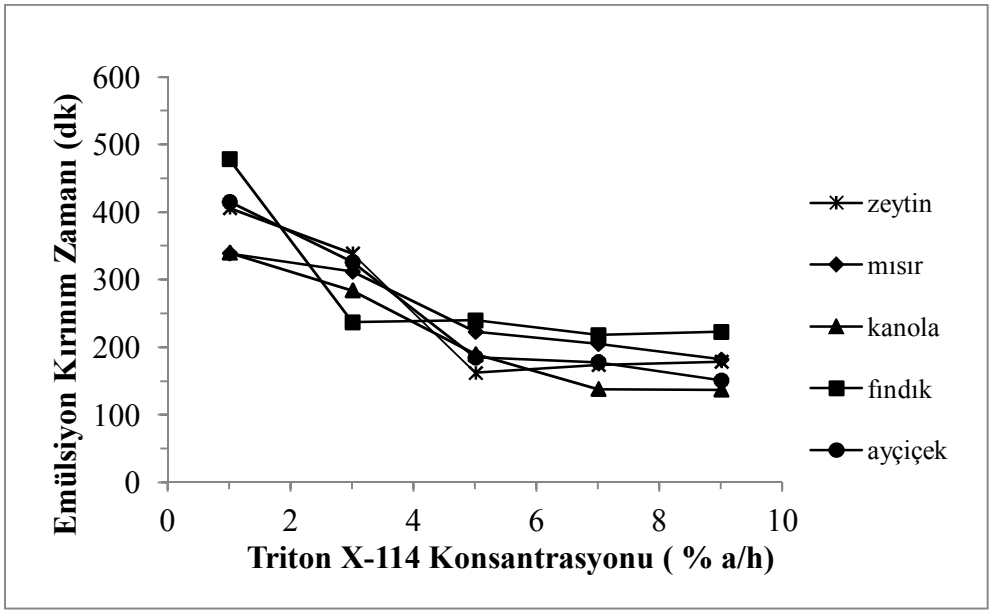
Sürfaktant konsantrasyonu etkisi aynı zamanda emülsiyon kırınım zamanına karşı da incelendi. Bu etkiyi araştırmak amacıyla deneyler 70 ^{0}C ve 80 ^{0}C de yapıldı. Polietilen zincir içeren, iyonik olmayan sürfaktantlar misellerde düşük sıcaklıkta etil oksit bölümü iterken yüksek sıcaklıklarda çekmektedirler. Emülsiyonlar kimyasal ya da sıcaklık değişimleri gibi çok çeşitli mekanizmalarla kırılabilmektedirler. Yüksek konsantrasyonda sürfaktant kullanılması emülsiyon kırınım zamanını arttırmaktadır. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklar iyonik olmayan sürfaktantların faz seperasyonunu hızlandırmaktadır. Aynı zamanda, Triton X-114 ile hazırlanan emülsiyonlar Triton X-100 ile hazırlananlara göre daha az zamanda kırılmaktadır. Bu sonuç da bize Triton X-114 ile hazırlanan emülsiyonların daha az kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca sürfaktant konsantrasyonun artması yağda su emülsiyon hazırlanmasını hızlandırmaktadır. Bu nedenle de şekil 4.4 ve 4.6 dan da görüldüğü gibi Triton X-114 konsantrasyonu çalışılan her iki element içinde bundan sonraki deneyler için %7 (a/h) olarak belirlenmiştir. Emülsiyon oluşumu için kullanılan sürfaktant konsantrasyonunun ekstraksiyon verimliliği üzerine herhangi bir etkisi olmamasına rağmen emülsiyon kırınım zamanını etkilemektedir. En hızlı faz seperasyonu (emülsiyon kırınımı) %7 (a/h)'lik Triton X-114 ve de sıcaklığı 80 ^{0}C de tutarak gözlenmiştir (şekil 4.4 ve 4.6). Emülsiyonlar %7 (a/h)'lik Triton X-114 ile hazırlandığında ve emülsiyon kırınımı için sıcaklık 80 ^{0}C' de tutulduğunda yağ numuneleri, sulu fazdan 29 ila 84 dk ısıtmayla yağ örneklerinin tipine bağlı olarak ayrılmaktadır (şekil 4.10 ve 4.14) .



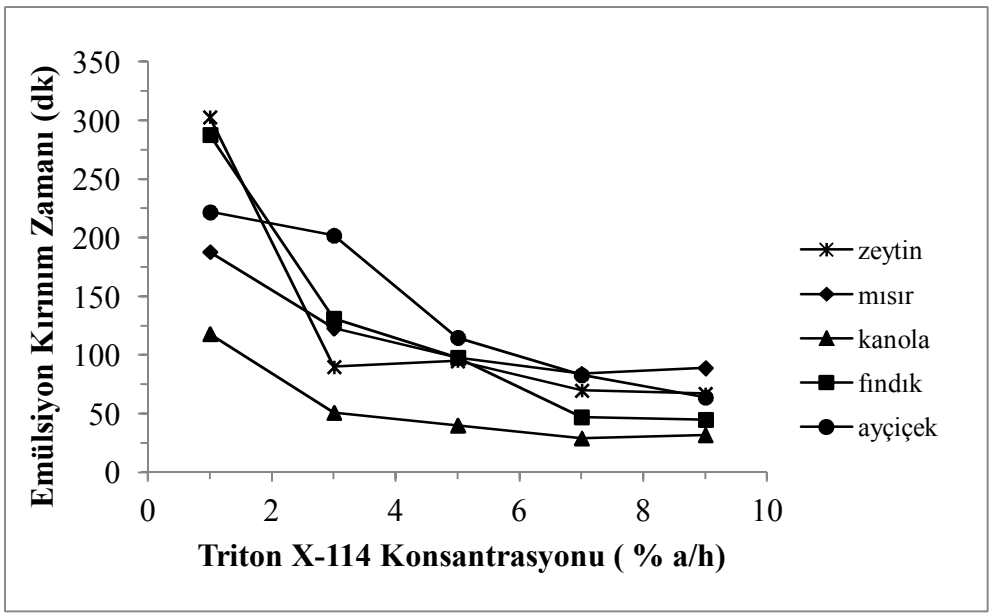
Şekil 4.7. Çinko için 70 ^{0}C de Triton X-100 ile emülsiyon kırınım zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 70 ^{0}C)



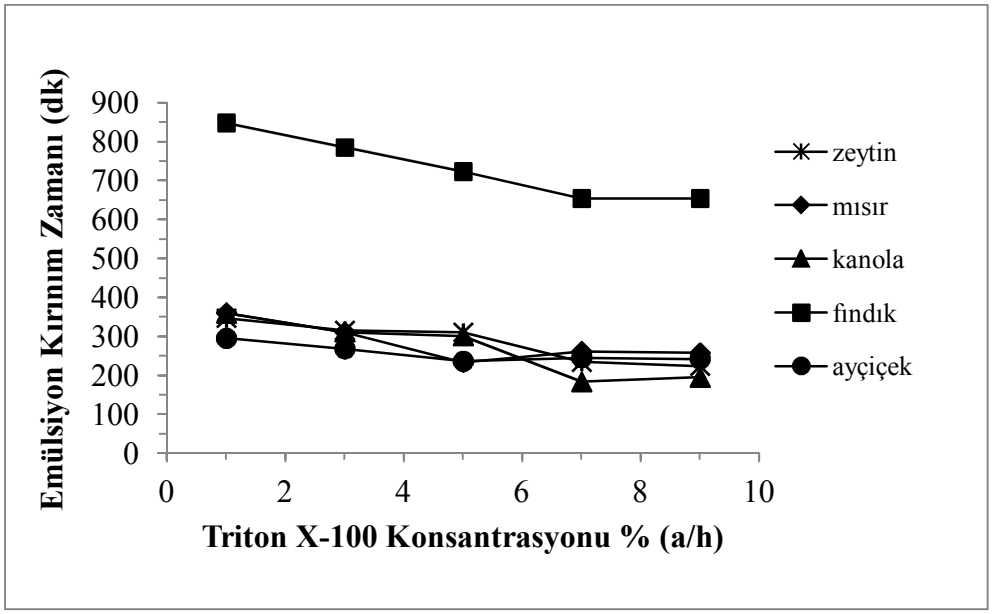
Şekil 4.8. Çinko için 80 ^{0}C de Triton X-100 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C)



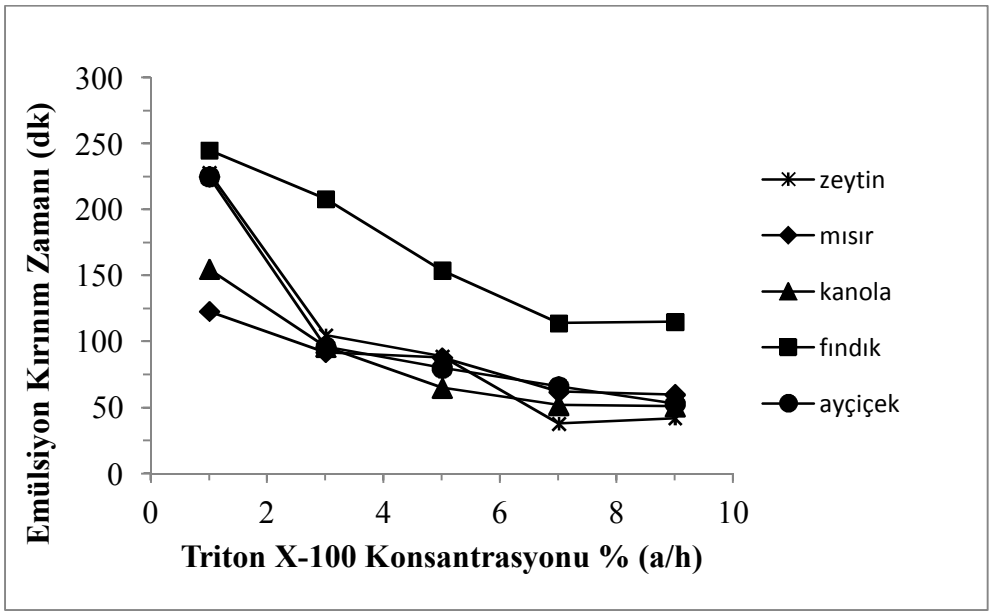
Şekil 4.9. Çinko için 70 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 70 ^{0}C)



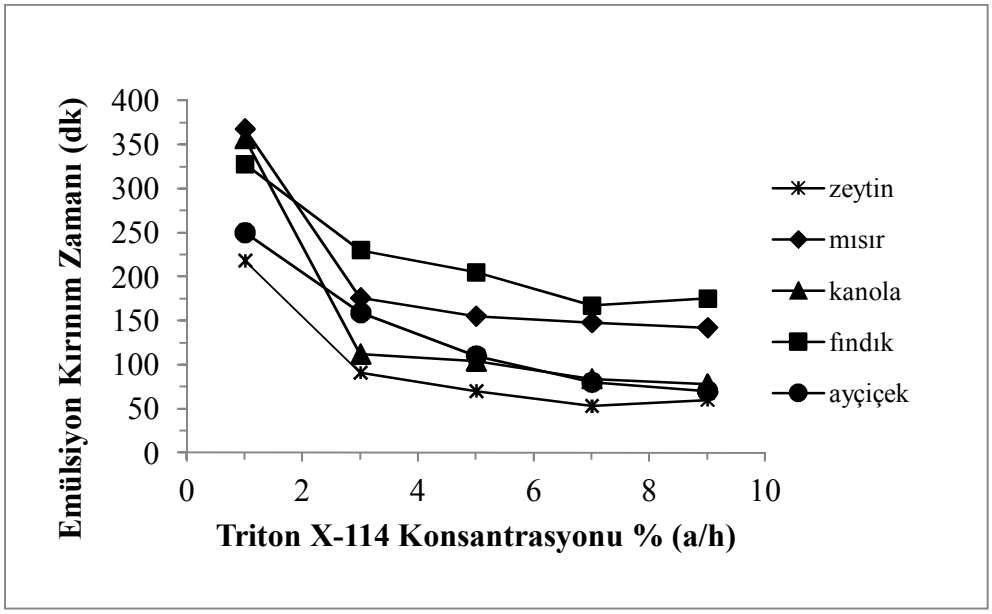
Şekil 4.10. Çinko için 80 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C)



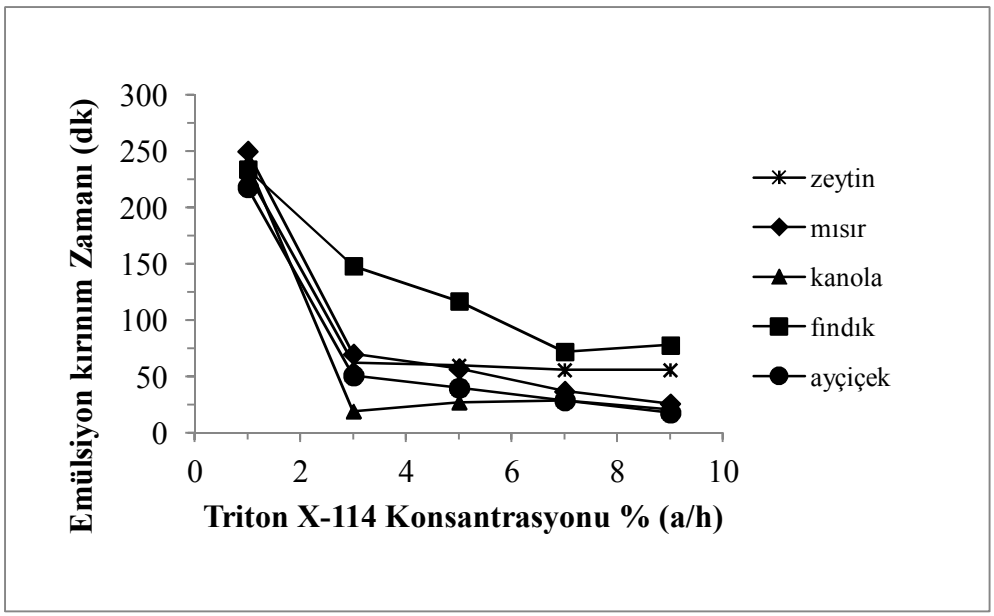
Şekil 4.11. Kadmiyum için 70 ^{0}C de Triton X-100 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 70 ^{0}C)



Şekil 4.12. Kadmiyum için 80 ^{0}C de Triton X-100 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C)



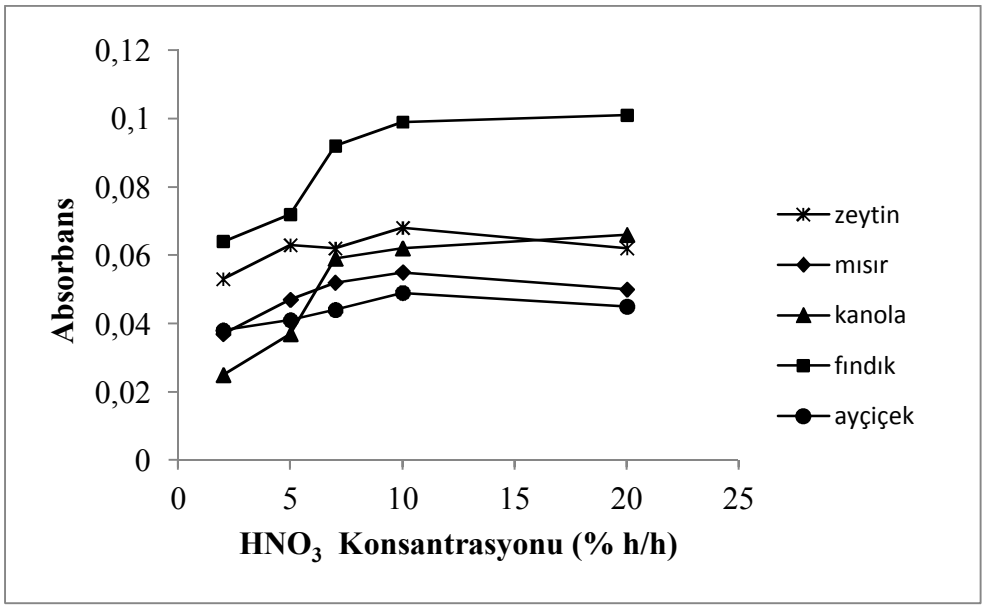
Şekil 4.13. Kadmiyum için 70 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 70 ^{0}C)



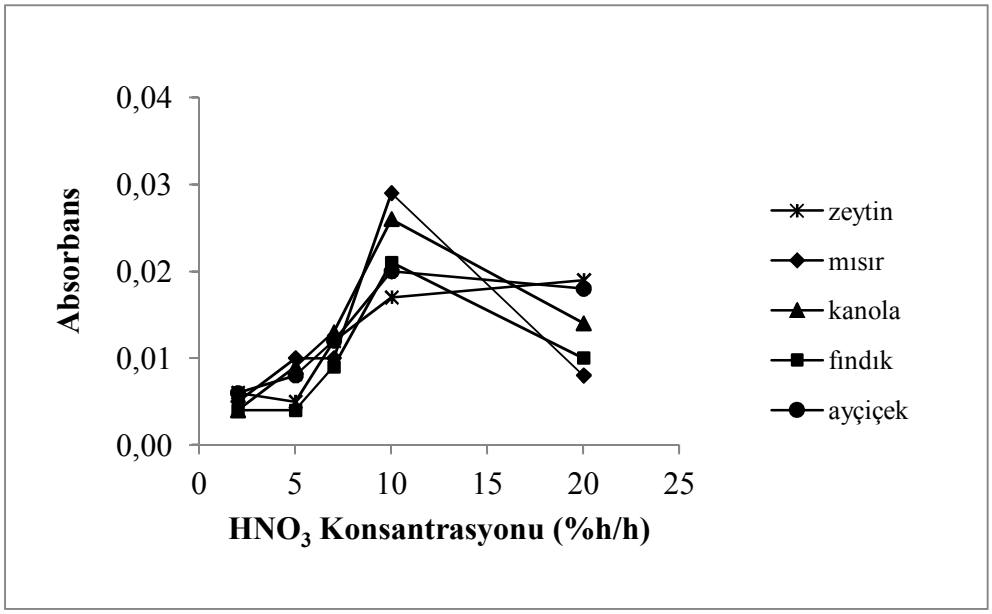
Şekil 4.14. Kadmiyum için 80 ^{0}C de Triton X-114 ile Emülsiyon Kırınım Zamanı (Şartlar: Numune hacmi 4mL, nitrik asit konsantrasyonu %10 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C)

4.2.2. Nitrik Asit Konsantrasyonu Etkisi

EIEB yönteminde önemli rol oynayan diğer bir parametre ise ekstraksiyonda kullanılan nitrik asit konsantrasyonudur. Genelde, asitler metalik iyonların hidrolizine engel olurken, aynı zamanda organik türleri, metalik katı parçacıkları ve analitin oksit türlerini inorganik şekle dönüştürürler. İlaveten, emülsiyon prosesindeki asitli numuneki analit sinyalleri ile sulu inorganik standarlardaki analit sinyalleri arasında direkt korelasyonu sağlamaktadır. Asidik ortam kullanıldığında organik matriks yok olurken elementlerde ekstrakte olmaktadır. Emülsiyon hazırlamada çok çeşitli inorganik asitler kullanılmakla birlikte en çok kullanılan nitrik asittir. Ekstraksiyon verimini etkileyen bu parametrenin etkileri araştırmak için Triton X-114 konsantrasyonu % 7 (a/h) ve emülsiyon kırınım sıcaklığı 80 ^{0}C de tutularak her iki element içinde nitrik asit konsantrasyonu % 2 ila 20 (h/h) arasında araştırıldı. Şekil 4.15 ve 4.16 dan görüldüğü gibi nitrik asit konsantrasyonu % 10 (h/h) dan sonra absorbans sinyalleri çinko elementi için sabit kalmaktadır, kadmiyum için ise %10 (h/h) nitrik asit konsantrasyonunda yüksek sinyaller gözlenmiştir. Nitrik asit bitkisel yağ örneklerinde organometalik moleküllü veya organik kompleks şeklindeki çinko ve kadmiyum elementlerinin ekstraksiyonundan sorumludur. Bitkisel yağ numunelerinden çinko ve kadmiyum elementlerinin maksimum ekstraksiyonu için nitrik asit konsantrasyonu % 10 (h/h) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. Çinko için Nitrik Asit Etkisi (Şartlar: Numune hacmi 4mL, sürfaktant Triton X-114, 7 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C)



Şekil 4.16. Kadmiyum için Nitrik Asit Etkisi (Şartlar: Numune hacmi 4mL, sürfaktant Triton X-114 7 (a/h), denge sıcaklığı 80 ^{0}C)

4.3. Akış enjeksiyonlu FAAS' nin analitiksel performansı

Analitiksel kalibrasyon eğrileri sulu inorganik ve metal-organik bazlı standart çözeltiler kullanılarak hazırlandı. EIEB yöntemi uygulanarak sulu inorganik çinko ve kadmiyum çözeltileri kullanılarak birinci kalibrasyon çözeltisi elde edildi. Çinko ve kadmiyum elementleri için elde edilen kalibrasyon denklemleri:

Abs= 0.0021 [Zn (µg/L)] -0.0011

Abs= 0.0019 [Cd (µg/L)]-0.0018 olarak bulundu.

Bu denklemin korelasyon kat sayıları da çinko için (n=5) 0.9995, kadmiyum için 0.9999'dur. Bu da bize absorbans ve konsantrasyon arasında iyi bir korelasyonun olduğunu ifade etmektedir. İkinci kalibrasyon eğrisi ise yağ-bazlı standart çözeltiler kullanılarak bulundu. Bu deneye ait her iki element için kalibrasyon denklemleri:

Abs= 0.0025 [Zn (µg/L)] -0.0016 (R^2=0.9998)

Abs= 0.0021 [Cd (µg/L)] -0,0016 (R^2=0.9993) olarak bulunmuştur.

Hem sulu inorganik standart çözeltiler ve hem de yağ-bazlı standart çözeltiler kullanılarak bulunan kalibrasyon eğrileri birbirine çok benzemektedir. Bu da bize bitkisel yağ örneklerinde bulunan çinko ve kadmiyum elementlerinin hem sulu inorganik ve hem de yağ-bazlı standart çözeltiler kullanılarak akış enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilebileceğini göstermektedir.

Tablo 4.3. FI-FAAS ile tayin öncesi emülsiyon kırınımı yöntemi uygulayarak tayin edilen çinko ve kadmiyum elementlerinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Prosedür	Analit	Örnek	Kullanılan Cihaz	Tayin Sınırı	
H_2SO_4 ile kuru külleme	Fe, Cu, Co, Ni, Pb, Al, Zn, Cd, Cr, Mn, Mg	Fıstık yağı, Susam yağı, Kolza yağı	ICP-OES	100-3600 ($\mu g\ L^{-1}$)	[41]
HNO_3 ve H_2O_2 ile mikrodalga parçalaması	Ca, Fe, K, Mg, Na, Zn	Zeytin yağı, Soya yağı, Kabak çekirdeği yağı	ICP-OES	60-410 ($\mu g\ g^{-1}$)	[42]
HNO_3 ve H_2O_2 ile mikrodalga parçalaması	Cd, Cr, Cu, Mn, Pb	Zeytin yağı, Ayçiçek yağı, Mısır yağı, Prina yağı	GF-AAS	60-2150 ($\mu g\ g^{-1}$)	[43]
HNO_3 ve H_2O_2 ile mikrodalga parçalaması	Cd, Pb, Zn	Ayçiçek yağı	GF-AAS	Cd: 0,327 Pb: 3,38 ($\mu g\ mL^{-1}$) Zn: 10,0	[44]
Emülsiyon: %10 (h/h) örnek + %2 (h/h) triton X-100 + %2 (h/h) H_2O_2 + %0,4 (h/h) HNO_3	Zn, Cd, Pb	Bitkisel yağ	ETV-ICP-MS	Zn: 20 Cd: 1 Pb: 2 ($\mu g\ L^{-1}$)	[45]
Mikroemülsiyon: 0,25 mL triton X-100 + 0,25 mL %20 (h/h) HNO_3 + 0,5 mL biyodizel + 4 mL n-propanol	Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Biyodizel	ICP-MS	$9{,}63 \times 10^{-3}$ - 19,5 $\mu g\ L^{-1}$	[46]
Mikroemülsiyon: triton X-100 ve %1 (h/h) HNO_3	Cu, Pb, Ni, Cd	Biyodizel	GF-AAS	_	[47]
Emülsiyon kırınımı yöntemi	Cd, Zn	Bitkisel yağ (Ayçiçek yağı, Kanola, Mısır, Fındık, Zeytin)	FI-FAAS	Zn: 1,1 Cd: 1,9 ($\mu g\ L^{-1}$)	Bu tez Çalışması

Tablo 4.3' den görüldüğü gibi bitkisel yağlara emülsiyon kırınım yöntemi uygulayarak çinko ve kadmiyum elementleri akış enjeksiyonlu FAAS ile başarıyla tayin edilmiştir.

Tablo 4.3' de görüldüğü üzere literatürlerde verilen çinko ve kadmiyum tayinleri için mevcut numune hazırlama yöntemlerinin karakteristik verileri karşılaştırılmıştır. Genel olarak yağlara emülsiyon kırınımı uygulayarak gerçekleştirilen numune hazırlama prosedürü diğer yöntemlere göre;

(i) Asitte parçalanma kullanmadan elde edilen yüksek hassasiyet,

(ii) Kalibrasyon için inorganik standart kullanılması,

(iii) Numune hazırlama prosedürü sırasında buharlaştırma ve çöktürmeden dolayı analit kaybına engel olma,

(iv) Numune hazırlamada düşük kontaminasyon,

(v) Az reaktif ilavesi,

(vi) Analitin kullanılan enstrümental yönteme uygun hale getirilmesi,

(vii) Yağ numunelerindeki metalik türlerin belirlenmesi için basit, hassas, tekrarlanabilir ve ekonomik bir numune hazırlama yöntemidir.

.

KAYNAKLAR

[1] L.H.J Lajune, P. Reramoki ***Spectrochemical Analysis by Atomic Absorpsion and Emission*****,** (ISBN: 0854046240/0-85404-624-0) Royal Society of Chemistry, Book, 2005.

[2] J.L. Burguera, M. Burguera, ***Pretreatment of oily samples for analysis by flow injection-spectrometric methods***, Talanta, 83, 691-699, (2011)

[3] E. Pramauro, E. Pelizzetti, S.G. Weber (Ed.), ***Analytical Chemistry: Applications of Organized Amphiphilic Media, Comprehensive Analytical Chemistry***, Amsterdam, Elsevier, vol.31, (1996)

[4] P. Becher, ***Emulsions Theory and Practice***, Reinhold, Newyork (1965)

[5] T.F. Tadros, B. Vincenti, P.Becher (Ed.), ***Encyclopedia of Emulsion Technology***, Dekker, Newyork (1983)

[6] I. Capek, ***Degradation of Kinetically-stable O/W Emulsions*** Advances in Colloid and Interface Science, 107, 125-155, (2004)

[7] W.D. Bancroft, ***Theory of emulsification***, Journal of Physical Chemistry, 17, 501-512, (1913)

[8] T.F. Tadros, ***Applied Surfactants: Principles and Applications***, Wiley-VCH, Weinheim, (2005)

[9] T.F. Tadros, ***Polymeric surfactants in disperse systems, Advances in Colloid and Interface Science***, 148, 281-299 (2009)

[10] P. Somasundaran, S.C. Mehta, P. Purohit, ***Silicone Emulsions***, Advances in Colloid and Interface Science, 128, 103-109, (2006)

[11] T. Sakai, ***Surfactant-free emulsions***, Colloid Interface Science, 13, 228-235, (2008)

[12] A.B. Bower, M.W. Hill, Mc Cutcheon's (Ed**.)**, ***Detergents and Emulsifiers Annual Allured Ridgewood***, Newjersey, (1971)

[13] R. Nagarajan, ***Molecular Packing Parameter and Surfactant self-assembly: The neglected role of the Surfactant Tail***, Langmuir, 18, 31-18, (2002)

[14] J.L. Salager, ***Quantifying the Concept of Physico-chemical Formulation in Surfactant-Oil-Water Systems-State of the Art***, Trends in Colloid and Interface Science Book Series, 100, 137-142, (1996)

[15] W.Kunz, F.Testard, T. Zemb, ***Correspondence Between Curvature, Packing Parameter and Hydrophilic-Lipophilic Deviation Scales Around the Phase-Inversion Temperature***, Langmuir, 25, 112-115, (2009)

[16] P. Izquierdo, J. Esquena, T.F. Tadros, C. Dederen, M.J. Garcia, N. Azemar, C. Solans, ***Formation and Stability of Nano-emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method***, Langmuir, 18, 26-30, (2002)

[17] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans, ***Formation and Stability of Nano-emulsions***, Advances in Colloid and Interface Science, 108, 303-318, (2004)

[18] M.T. Celis, A.M. Forgiarini, L. Marquez, L.H. Garcia-Rubio, ***Invited Lecture-Particles*** *2010*, Orlando FL, USA, 13-19, (2010)

[19] V. Bali, M. Ali, J. Ali, ***Study of Surfactant Combinations and Development of a Novel Nanoemulsion for Minimising Variations in Bioavailability of Ezetimibe***, Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 76, 410-420, (2010)

[20] J.L. Salager, R.E. Anton, P. Kumar, K.L. Mittal (Eds), ***Handbook of microemulsion science and technology***, Dekker, Newyork, (Chapter8), (1999)

[21] J.L. Salager, R.E. Anton, A. Forgiarini, L. Marquez, ***Formulation of microemulsions, Stubenrauch (Ed), microemulsions Background, New Concepts, Applications, Percpective***, Wiley-Blackwell, Oxford, (Chapter 3), (2008)

[22] D.J. Mitchell, B.W. Ninham, ***Micelles, Vesicles and Mikroemulsions***, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, (77), 601-629, (1981)

[23] J.L. Salager, A. Forgiarini, L. Marquez, A. Pena, A. Pizzino, M.P. Rodriguez, M. Rondon-Gonzales, ***Using Emulsion Inversion in Industrial Processes***, Advances in Colloid and Interface Science, 108, 259-272, (2004)

[24] R.J. Farm (ed), ***Chemistry and Technology of Surfactants***, Wiley, Newyork, (2006)

[25] M.Fanun, ***Conductivity, viscosity, NMR and diclofenac solubilization capacity studies of mixed nonionic surfactants microemulsions,*** Journal of Molecular Liquids, 135, 5-13, (2007)

[26] J.L. Salager, J. Morgan, R.S. Schechter, W.H. Wade, E. Vasquez, ***Classification of Surface Active Agents by HLB***, Journal of Petroleum Science and Engineering-Elsevier, 19, 107-115, (1979)

[27] J.L. Burguera, M. Burguera, ***Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future***, Talanta, 64, 1099-1108 (2004)

[28] A. Kogan, A. Aserin, N. Gorti, ***Improved Solubilization of Carbamazepine and Structural Transitions in Noniyonic Microemulsions Upon Aqueous Phase Dilution***, Journal of Colloid and Interface Science, 315, 637-647, (2007)

[29] J.L. Burguera, M. Burguera, ***Analytical applications of emulsions and microemulsion***,. Talanta, 96, 11-20, (2012)

[30] C. Duyck, N. Miekeley, C.L. Porto de Silveira, R.Q. Aucelio, R.C. Campos, P. Grinberg, G.P. Brando, ***The Determination of Trace Elements in Crude Oil and its Heavy Fractions by Atomic Spectrometry***, Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 62, 939-951, (2007)

[31] R.Q. Aucelio, R. Martins de Souza, R.C de Campos, N. Miekeley, C.L. Portoda Silveria, ***The Determination of Trace Metals in Lubricating Oils by Atomic Spectroscopy***, Spectrochimica Acta Part B, 62, 952-961, (2007)

[32] J. Hernandez-Mendez, L. Polo-Diez, A. Bernal-Melchor, ***Analytical applications of emulsions. determination of lead in lubricating oils by atomic absorption spectrometry***, Analytica Chimica Acta, 108, 39-44, (1979)

[33] A. Salvador, M.de la Guardia, V. Berenguer, ***Determination of the total iron content of used lubricating oils by atomic absorption with use of emulsions***, Talanta 30, 986-988, (1983)

[34] T.B. Wong, X.J. Jia, J. Pharm, ***Direct Determination of Metals in Organic by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Aqueous Matrices***, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 33, 639-646, (2003)

[35] R.J. Casella, D.M. Brum, E.R. de Paula, C.F. Lima, ***Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry***, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 25, 1704-1711, (2010)

[36] N.S. Thomaidis, C.A. Georgiou, ***Edible Oil Analysis by Flow Injection***, Laboratory Automation and Information Management, 34, 101, (1999)

[37] J.L. Burguera , M. Burguera, A sanz-Medel (Ed), ***Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detectors***, Elsevier, Amsterdam, (Chapter 5), (1999)

[38] J.L. Burguera, M. Burguera, ***Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods***, Spectrochimica Acta Part B, 64, 451, (2009)

[39] B. Welz, M. Sperling, ***Atomic Absorption Spectrometry***, Third Edititon, Wiley, Newyork (1999)

[40] A.S. Medel, M.R. Fernandez de La Campa, E.B. Gonzalez, M.L. Fernandez-Sanchez, ***Organised surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry***, Spectrochimica Acta Part B, 54, 251, (1999)

[41] L.G. Ming-Yong, X.A. Pin and Jian-Yun, ***Simultaneous analysis of multielements in vegatation oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry***, Spectroscopy and Spectral Analysis, 27, 2345-2348, (2007)

[42] I.J. Cindric, and I. Steffan, ***Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES and GF-AAS***, Microchemical Journal, 85, 136-139, (2007)

[43] K. Bakkoli, E. Ballesteros, B. Souhail, and N.R. Martos, ***Determination of metal traces in vegatable oils from Spain and Morocco by graphite chamber atomic absorption spectroscopy following microvawe digestion***, 60, 490-497, (2009)

[44] E.J. Lorent-Martinez, P. Ortega-Barrales, M.L. Fernandez-decordova and A. Ruiz-Medina, ***Analysis of the legislated metals in different categories of olive and olive-pomace oil***, Food control. In Press. Doi: 10.1016/ Journal of Food Control, 2010.07.002 (2010)

[45] S.J. Huang and S.J. Jiang, ***Determination of Zn, Cd and Pb in vegatable oil by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry***, JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry 16, 664-668, (2001)

[46] R.S. Amais, E.E. Garcia, M.R. Monteiro, A.R.A Nogueira and J.A Nobrega ***Direct Analysis of biodiesel microemulsions using on ınductively coupled plasma mass spectrometry***, Journal of Micrechemical, 96, 146-150, (2010)

[47] F.A. Lobo, Goveia De Oliveira, A.P. Preirafilho, E.R. Fracetto, L.F. Filho and A.H. Rosa, ***Comparison of the univariate and multivariate methods in optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS***, Fuel, 88, 1907-1914, (2009)

ÖZGEÇMİŞ

9 Ağustos 1989 tarihinde Çorlu'da doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Çorlu'da tamamladım. 2006 senesinde Çorlu Ticaret Borsası Süper Lisesinden mezun olduktan sonra 2007 yılında Lisans eğitimime Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde başladım. 2011 senesinde Lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı sene Eylül döneminde Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimi almaya başladım. 2013 Eylül yılında yüksek lisans eğitimimi bitirdim.