

**PET ŞİŞELERDEN İÇME SUYUNA GEÇEN ANTIMON
MİKTARININ BELİRLENMESİ**

**DETERMINATION OF ANTIMONY CONCENTRATION
LEACHING FROM PET BOTTLES INTO DRINKING WATER**

DENİZ ATAKAN

PROF. DR. SEMA BEKTAŞ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

DENİZ ATAKAN' in hazırladığı “**PET Şişelerden İçme Suyuna Geçen Antimon Miktarının Belirlenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Başkan

.....

Prof. Dr. Sema BEKTAŞ

Danışman

.....

Prof. Dr. Serdar ABACI

Üye

.....

Doç. Dr. Uğur TAMER

Üye

.....

Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

Canum Ailem'e...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

31/01/2014

DENİZ ATAKAN

ÖZET

PET ŞİŞELERDEN İÇME SUYUNA GEÇEN ANTİMON MİKTARININ BELİRLENMESİ

DENİZ ATAKAN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SEMA BEKTAŞ

Ocak 2014, 99 sayfa

Çeşitli türlerdeki plastiklerin kullanımı hayatımızın kaçınılmaz bir parçası haline gelmiştir. Su paketleme endüstrisinde de poli(etilenterftalat), PET, plastik şişeler kolaylıkla cam şişelerin yerini almıştır. Yüksek katalitik aktivitesi ve uygun maliyeti nedeniyle PET üretimlerinin %90' ında katalizör olarak antimon (Sb_2O_3) kullanılır. Depolama süresi, güneş ışığına maruz kalması ve sıcak iklim şartları gibi çevresel faktörler PET plastiklerinden suya antimon geçişini önemli ölçüde etkileyebilir.

Su örneklerinde, biyolojik örneklerde ve gıda örneklerinde metal iyonlarının tayini analitik kimyada oldukça önemlidir. Ancak, düşük derişimlerde bulunmaları ve matriks etkisi gibi çeşitli etkenlerden dolayı su ve gıda örneklerinde eser düzeydeki metallerin tayini zordur. Bu nedenle örnek analiz edilmeden önce ilgilenilen metal türlerinin matriksten ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla bazı yöntemler geliştirilmiştir. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon Tekniğı (SFODME) organik ve inorganik analitler için etkili ve basit bir ayırma/önderiştirme yöntemi olarak ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada, PET şişelerden içme suyuna geçen eser miktardaki antimonu ayırmak ve önderiştirmek için SFODME metodu uygulanmıştır. Kompleksleştirici madde olarak potasyum iyodür (KI) tuzu, katyonik yüzeyce aktif madde olarak didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) kullanılmıştır. SFODME metodu ile maksimum ekstraksiyon verimi elde etmek için optimum koşullar belirlenmiştir. Sb için uygun çalışma pH'ının 1,5, sıcaklığın 42 °C, karıştırma hızının 500 rpm, KI derişiminin %5, DDAC derişiminin 6,6 mmol/L, ekstraksiyon çözücü hacminin 100 µL, örnek hacminin 100 mL, ekstraksiyon süresinin 45 dakika olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen bu optimum şartlarda önderişirme işlemi uygulanmış su örneklerinden antimon analizinde Alevli, Grafit Fırınlı ve Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Alevli AAS ile tayinde zenginleştirme faktörü 573 olarak hesaplanmıştır. Metodun çalıştığı doğrusal aralık 10-150 µg/L' dir. 100 mL' lik çözelti kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) 1,26 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 4,20 µg/L' dir. 100 µg/L seviyesindeki bağıl standart sapma %3,23' dür. Grafit Fırınlı AAS ile tayinde zenginleştirme faktörü 570 olarak bulunmuştur. Metodun çalıştığı doğrusal aralık 0,1-1,5 µg/L, 100 mL' lik çözelti kullanılarak elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) 0,018 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 0,060 µg/L' dir. 0,75 µg/L seviyesindeki bağıl standart sapma %4,5' dir.

Antimonun önderiştirilmesi için geliştirilen SFODME yöntemi PET şişelerde bekletilmiş su örneklerine uygulanmıştır. Türkiye' deki birçok şişelenmiş suyun antimon içeriği karşılaştırılmış ve depolama süresi, UV ışık, sıcaklık faktörleri incelenmiştir. Antimonun suya geçişinde en etkili parametrenin sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. 72 saat süresince 22 °C' da bekletilen örneklerde 0,035 µg/L, 70 °C' da bekletilen örneklerde ise 2,57 µg/L antimon tayin edilmiştir. Depolama süresi arttıkça, antimon derişiminin de arttığı görülmüştür. Oda sıcaklığında 5 ay boyunca PET şişede depolanmış sudaki antimon derişiminin 0,62 µg/L olduğu tayin edilmiştir. UV ışığa maruz kalma süresi arttıkça, antimon miktarında artış görülmüştür. 12 saat boyunca UV ışığa maruz bırakılmış PET şişelerden alınmış su örneklerindeki antimon derişiminin 0,052 µg/L, 72 saat sonunda ise 0,85 µg/L olduğu belirlenmiştir. Son olarak antimonun suya geçişi üzerinde farklı plastiklerin etkisi incelenmiştir. 60 °C' da 72 saat boyunca şeffaf PET şişede bekletilmiş su örneğinde 1,74 µg/L, mavi PET şişede bekletilmiş su örneğinde 0,57 µg/L, HDPE

(yüksek yoğunluklu polietilen) şişede bekletilmiş su örneğinde ise 0,035 µg/L antimon olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PET Şişeler, Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, Antimon.

ABSTRACT

DETERMINATION OF ANTIMONY CONCENTRATION LEACHING FROM PET BOTTLES INTO DRINKING WATER

DENİZ ATAKAN

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. SEMA BEKTAŞ

Ocak 2014, 99 pages

In recent years, use of plastics in various forms has become an inevitable part of our lives. The water industry has easily replaced glass with PET plastic bottles. Poly(ethylene terephthalate) is known to by its common name, PET, in our daily life. Antimony (Sb_2O_3) is used as a catalyst in 90% of PET manufacturing worldwide because of its high catalytic activity and cost effective properties. The environmental factors such as storage time, and exposure to sunlight and hot climate conditions may influence the release of antimony from the catalysts into the water.

Determination of metal ions in water, biological and food samples is important for analytical chemistry. However, the determination of metals in water and food samples is difficult due to various factors, especially the low concentrations and matrix effects. Therefore, some methods were developed for preconcentration and separation of analyte before determination. Solidified floating organic drop microextraction method (SFODME) has emerged as an efficient and simple separation/preconcentration method for organic and inorganic analytes.

In this study, SFODME method was applied for separation and determination of trace amount of antimony leaching from PET bottles into drinking water. KI was used as complexing agent and didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC) was used as a cationic surfactant. Optimum conditions were determined to obtain maximum extraction efficiency. It was found that optimum pH was 1.5, temperature 42 °C, stirring rate 500 rpm, amount of KI 5%, concentration of DDAC 6.6 mmol/L, added volume of 1-dodecanol 100 µL, sample volume 100 mL and extraction time 45 minutes. Under optimized experimental conditions, antimony in water samples was analyzed with Flame, Graphite Furnace and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry. Enrichment factor of proposed method for Sb(III) was obtained as 573 by analyzing with Flame AAS. Working linear range was 10-150 µL. The detection limit (3s) and the quantitation limit (10s) for antimony by using 100 mL of solution were obtained as 1.26 µg/L and 4.20 µg/L, respectively. At 100 µg/L Sb(III) level, the relative standard deviation was calculated as 3.23%. Enrichment factor for Sb(III) was obtained as 570 during graphite furnace atomic absorption analysis. Linear range was 0.1-1.5 µg/L for this method. The detection limit (3s) was 0.018 µg/L and the quantitation limit (10s) was 0.060 µg/L for antimony analysis starting with 100 mL of solution. At the 0.75 µg/L Sb(III) level, the relative standard deviation was 4.5%.

SFODME method was applied to the determination of Sb(III) in water samples stored in PET bottles. The antimony content of several bottled water in Turkey was compared. The effects of the environmental factors such as storage time, exposure to UV light and temperature were investigated. It was seen that the major factor was temperature for leaching of antimony from plastics. After 72 hours at 22 °C, antimony concentration was determined as 0.035 µg/L. After heating the sample to 70 °C, the antimony concentration in the bottled water was increased to 2.57 µg/L. It was found that increasing the storage time led to higher antimony concentration. At room temperature, antimony concentration was determined as 0.31 µg/L after 1 month and 0.62 µg/L after 5 months. According to experimental results, it was seen that antimony concentration was increased with increasing the UV exposure duration. After 12 hours of exposition to UV light, antimony concentration in water samples was increased to 0.052 µg/L and after 72

hours, 0.85 $\mu\text{g/L}$ of antimony concentration was determined. Finally, the type of plastics effect on the release of antimony from plastics into the water was investigated. After 72 hours at 60 °C antimony concentrations were found to be 1.74 $\mu\text{g/L}$ for water sample stored in clear PET bottle, 0.57 $\mu\text{g/L}$ for water sample stored in blue PET bottle and 0.035 $\mu\text{g/L}$ for water sample stored in HDPE (high density polyethylene) bottle.

Keywords: PET Bottles, Solidified Floating Organic Drop Microextraction, Atomic Absorption Spectrometry, Antimony.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren, bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve beni destekleyen, çalışmalarım boyunca bana hep anlayışla yaklaşan, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum tez danışmanım ve çok değerli hocam **Prof. Dr. Sema BEKTAŞ'** a verdiği değerli emekten dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Saygıdeğer hocam **Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN'** e tavsiyeleri ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında benimle bilfiil ilgilenen, tez başlangıcından sonlanmasına kadar bilimsel yönden her türlü desteği veren, zorluklarla karşılaştığımda beni cesaretlendirip yönlendiren, bana her zaman anlayışlı olan canım hocam ve arkadaşım **Dr. İknur DURUKAN'** a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardım ve tavsiyelerini esirgemeyen sevgili hocalarım **Arş. Gör. Melek GÜÇÖĞLU** ve **Arş. Gör. Melis EFEÇİNAR'** a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında beni sabırla destekleyen, güvenimi kaybetmeme hiçbir zaman izin vermeyen **İbrahim ÇAMLICA'** ya, laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyip yanımda olan canım arkadaşım **Betül AKSOY'**a, bu süreçte ilgisini, sevgisini ve yardımlarını esirgemeyen canım arkadaşım **Esra EROĞLU'** na çok teşekkür ederim.

Beni sonsuz emekleriyle bugünlere getiren, ilerlediğim yollarda her zaman benimle birlikte olan, bana güvenen, beni destekleyen ve sevgilerini her daim hissettiren, varlıklarından her zaman güç aldığım **canım aileme** tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER.....	xi
ÇİZELGELER.....	xiii
KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Antimon (Sb).....	4
2.1.1. Antimon Tayininin Önemi.....	4
2.1.2. Antimonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.1.3. Antimonun Çevremize Yayılması	6
2.1.3.1. Atmosfere Yayılması.....	6
2.1.3.2. Sulara Yayılması	7
2.1.3.3. Toprağa Karışması	7
2.1.4. Antimon ve Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkileri.....	8
2.1.5. Toksik Etkisi.....	9
2.1.6. Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar.....	9
2.2. Polietilen Terftalat (PET)	10
2.3. Metal İyonlarının Mikroekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi.....	12
2.3.1. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (LPME).....	14
2.3.1.1. Tek Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)	15
2.3.1.2. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME).....	17
2.3.1.3. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)	19
2.3.1.4. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)	21
2.3.1.4.1. Ekstraksiyon Verimine Etki Eden Parametreler	24
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	26
2.4.1. Işık Kaynakları	27
2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları	28

2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	30
2.4.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	31
2.4.1.4. Sürekli Işık Kaynakları	31
2.4.2. Atomlaştırıcılar	32
2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar (FAAS)	32
2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar (ETAAS).....	36
2.4.2.2.1. Modifikatörler	38
2.4.2.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri.....	39
2.4.3. Monokromatörler	40
2.4.4. Dedektörler	41
2.4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	42
2.4.5.1. Kimyasal Girişimler	42
2.4.5.2. Fiziksel Girişimler.....	42
2.4.5.3. İyonlaşma Girişimi	43
2.4.5.4. Spektral Girişimler	44
2.4.5.5. Zemin Absorpsiyonu	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
3.1. Reaktifler	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	51
3.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	51
3.2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	51
3.2.1.2. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	52
3.2.1.3. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	53
3.3. Deneyin Yapılışı	54
3.3.1. Antimon İyonlarının SFODME ile Önderiştirilmesi Yönteminde Optimum Şartların Tespiti.....	54
3.3.2. PET Şişelerdeki İçme Sularında Antimon Tayini.....	55
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR.....	57
4.1. Sb İyonlarının Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME) ile Önderiştirilmesi	57
4.1.1. Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi	57
4.1.2. pH Etkisi.....	58
4.1.3. KI Miktarının Etkisi	60
4.1.4. Katyonik Yüzeyce Aktif Maddenin Etkisi	62

4.1.5. Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi	65
4.1.6. Karıştırma Hızının Etkisi	66
4.1.7. Sıcaklık Etkisi.....	67
4.1.8. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi	68
4.1.9. Örnek Hacminin Etkisi.....	69
4.1.10. Organik Faz Son Hacminin Etkisi.....	70
4.1.11. Yabancı İyonların Etkisi	71
4.1.12. Analitik Performans.....	72
4.2. Metodun Doğruluğu.....	75
4.3. Musluk ve Körfez Suyunda Sb(III) Analizi	76
4.4. SFODME Metodunun Sb(III) için Analitik Performans Özellikleri	76
4.5. PET Şişelerde Bekletilmiş İçme Sularında Sb(III) Analizi	78
4.5.1. Farklı Markada PET Şişelerde Bekletilmiş Sulardaki Sb(III) Derişimlerinin Karşılaştırılması	78
4.5.2. Depolama Süresinin Etkisi	79
4.5.3. UV Işığın Etkisi.....	80
4.5.4. Sıcaklığın Etkisi.....	81
4.5.5. Sıcaklığın ve Depolama Süresinin Etkisi.....	82
4.5.6. Farklı Türde Plastiklerin Antimon Geçişine Etkisi.....	84
5. SONUÇLAR	86
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ	99

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Plastikler için geri dönüşüm kodları	11
Şekil 2.2. Polietilen terftalatın yapısı.....	11
Şekil 2.3. Antimon katalizörünün yapısı.....	12
Şekil 2.4. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinin sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.5. Tek damla mikroekstraksiyon sistemi	16
Şekil 2.6. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) sistemi.....	18
Şekil 2.7. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) sistemi	20
Şekil 2.8. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) sistemi	22
Şekil 2.9. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) basamakları.....	22
Şekil 2.10. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri	27
Şekil 2.11. Oyuk katot lambasının yapısı	29
Şekil 2.12. Oyuk katot lambasında atomun iyonlaşma mekanizması	29
Şekil 2.13. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı	31
Şekil 2.14. Alevli atomlaştırıcının şeması	33
Şekil 2.15. Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler	34
Şekil 2.16. Bir alevin bölgeleri	36
Şekil 2.17. Grafit tüplü bir fırının basit kesiti şeması.....	37
Şekil 2.18. AAS' de hidrür oluşturma sistemi.....	40
Şekil 2.19. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi	47
Şekil 2.20. Döteryum lambası ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi.....	48
Şekil 3.1. 1-dodekanolün yapısı	49
Şekil 3.2. Tetrametil amonyum bromürün yapısı	50
Şekil 3.3. Didesil dimetil amonyum klorürün yapısı	50
Şekil 3.4. Antimon için Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) basamakları	56
Şekil 4.1. Asit türünün Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	59
Şekil 4.2. Ortam pH' ının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	60

Şekil 4.3. KI miktarının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	61
Şekil 4.4. Farklı miktarda eklenmiş KI' ün Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	62
Şekil 4.5. Katyonik yüzeyce aktif madde türünün Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine etkisi	63
Şekil 4.6. Didesil dimetil amonyum klorür miktarının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	64
Şekil 4.7. Dodekanol hacminin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine etkisi	65
Şekil 4.8. Karıştırma hızının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	66
Şekil 4.9. Sıcaklığın Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.....	67
Şekil 4.10. Ekstraksiyon süresinin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	67
Şekil 4.11. Örnek hacminin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	69
Şekil 4.12. Organik faz son hacminin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi	70
Şekil 4.13. Sb(III) iyonlarının sulu çözeltisi ile Alevli AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu	72
Şekil 4.14. Sb(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile Alevli AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu	73
Şekil 4.15. Sb(III) iyonlarının sulu çözeltisi ile Grafit Fırınli AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu	74
Şekil 4.16. Sb(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile Grafit Fırınli AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu	74
Şekil 4.17. Oda sıcaklığında (22 °C) 5 ay boyunca bekletilmiş farklı PET şişelerde bekletilmiş sulardaki antimon miktarları.....	79
Şekil 4.18. Farklı süreler boyunca şişelenmiş sularda (7 nolu marka) antimon geçişine depolama süresinin etkisi	80
Şekil 4.19. UV ışığın PET şişede bekletilmiş su örneklerine antimon geçişi üzerinde etkisi	81
Şekil 4.20. PET şişelerde bekletilmiş su örneklerine antimon geçişi üzerinde sıcaklığın etkisi.....	82
Şekil 4.21. Sıcaklık ve depolama süresinin şişelenmiş suya antimon geçişi üzerinde etkisi	83
Şekil 4.22. Farklı türde plastiklerin antimon geçişi üzerinde etkisi.....	85

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.2. SFODME tekniğinin uygulamaları.....	24
Çizelge 2.3. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon tekniğinde kullanılan organik çözücüler	25
Çizelge 2.4. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri	35
Çizelge 3.1. Alevli AAS cihazında analiz sırasında kullanılan parametreler	52
Çizelge 3.2. Grafit Fırınli AAS cihazında analiz sırasında kullanılan parametreler	52
Çizelge 3.3. Perkin Elmer AAnalyst 800 cihazının grafit fırın sıcaklık programı	53
Çizelge 3.4. Hidrür Oluşturmalı AAS cihazında analiz sırasında kullanılan parametreler	54
Çizelge 3.5. FIAS-100 sisteminde kullanılan analiz programı	54
Çizelge 4.1. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon tekniğinde kullanılan organik çözücünün özellikleri	58
Çizelge 4.2. 100 µg/L' lik Sb(III) tayinine yabancı iyon etkisi	71
Çizelge 4.3. Sertifikalı referans madde TMDA-61.2 (Fortified water)	75
Çizelge 4.4. SFODME metodu kullanılarak önderiştirilmiş sertifikalı referans maddede Sb(III) tayin sonuçları.....	76
Çizelge 4.5. Musluk suyunda ve Körfez suyunda Sb(III) tayin sonuçları	76
Çizelge 4.6. Metodun Alevli AAS için analitik performans özellikleri.....	77
Çizelge 4.7. Metodun Grafit Fırınli AAS için analitik performans özellikleri	77
Çizelge 4.8. UV Lambanın özellikleri ve uygulanan parametreler	80
Çizelge 5.1. Sb(III) iyonları için uygulanan SFODME yönteminin optimum koşulları.....	87
Çizelge 5.2. SFODME ve diğer önderiştirme yöntemlerini kullanarak Sb tayininin uygulamaları.....	88

KISALTMALAR

AAS	Atomic absorption spectroscopy (Atomik absorpsiyon spektroskopisi)
CFME	Continuous flow-microextraction (Sürekli akış mikroekstraksiyonu)
CPE	Cloud point extraction (Bulutlanma noktası ekstraksiyonu)
DDAC	Didecyl dimethyl ammonium chloride (Didesil dimetil amonyum klorür)
DI-SDME	Direct immersion-single drop microextraction (Doğrudan daldırma-tek damla mikroekstraksiyonu)
DLLME	Dispersive liquid-liquid microextraction (Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu)
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectroscopy (Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi)
FAAS	Flame atomic absorption spectroscopy (Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi)
FI-AAS	Flow injection-atomic absorption spectroscopy (Akış enjeksiyon-atomik absorpsiyon spektroskopisi)
GC	Gas chromatography (Gaz kromatografisi)
GFAAS	Graphite furnace atomic absorption spectroscopy (Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi)
HCL	Hollow cathode lamp (Oyuk katot lambası)
HDPE	High density polyethylene (Yüksek yoğunluklu polietilen)
HF-LPME	Hollow-fiber liquid phase microextraction (Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu)
HG-AAS	Hydride generation-atomic absorption spectroscopy (Hidrür oluşturma-atomik absorpsiyon spektroskopisi)
HPLC	High performance liquid chromatography (Yüksek performanslı sıvı kromatografisi)
HS-SDME	Head space-single drop microextraction (Tepede asılı-tek damla mikroekstraksiyonu)

LL-SFODME	Ligandless-solidified floating organic drop microextraction (Ligandsız-katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu)
LOD	Limit of detection (Gözlenebilme sınırı)
LOQ	Limit of quantitation (Tayin sınırı)
LPME	Liquid phase microextraction (Sıvı faz mikroekstraksiyonu)
LPME-SFO	Liquid phase microextraction based on solidification of a floating organic drop (Katılaştırılmış yüzen bir organik damlaya dayanan sıvı faz mikroekstraksiyonu)
MKS	Maksimum Kirletici Seviyesi
PET	Polyethylen terephthalate (Polietilen tereftalat)
RSD	Relative standard deviation (Bağıl standart sapma)
SDME	Single drop microextraction (Tek damla mikroekstraksiyonu)
SPE	Solid phase extraction (Katı faz ekstraksiyonu)
TMAB	Tetramethyl ammonium bromide (Tetrametil amonyum bromür)
TP-SDME	Triple phase-single drop microextraction (Üçlü faz-tek damla mikroekstraksiyonu)
USAE-SFODME	Ultrasound assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction (Ultrason destekli emülsif katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu)
USEPA	US Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Kurumu)
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

1. GİRİŞ

1990' dan beri şişelenmiş içme suyu tüketimi %125 civarında artmıştır [1]. Şişeleme malzemeleri ülkeden ülkeye değişmektedir [2]. Ancak, şuanda piyasada bulunan çoğu şişelenmiş su PET şişeler içerisinde satılmaktadır. Bunun başlıca nedeni, şişelerin şeffaf olması ve suyun görünebilir olmasıdır. Bu yüzden birçok marka suyun "temiz" doğasını vurgulamak için PET şişeleri tercih etmektedir [3].

Poli(etilenterftalat) günlük hayatımızda "PET" yaygın adıyla bilinir. Kimyasal olarak inert olması, hafif olması ve fiziksel özellikleri bu polimeri gıda ambalaj uygulamalarında, özellikle içme suyu ve meşrubatların paketlenmesinde uygun hale getirmiştir. Ayrıca, PET paketlemede yeterli gaz bariyeri özelliği ile camlarda olduğu gibi şeffaflığı bir arada sağlamıştır [4].

PET üretmek için en yaygın proses terftalik asit ve etilen glikolun; antimon, germanyum veya titanyum esaslı bir katalizör varlığında polikondensasyon reaksiyonudur. Antimon katalizörü yüksek katalitik aktiviteye sahipken, yan reaksiyonları katalizlemede düşük eğilime sahiptir. İstenmeyen renk değişimlerine de neden olmaz. Bu nedenle, PET üretimlerinin %90' ında katalizör olarak antimon (Sb_2O_3) kullanılır [5]. Birçok ticari PET malzemesi 190-300 mg/kg Sb içerir [6].

Çevresel faktörler antimonun suya geçişini önemli ölçüde etkileyebilir. Antimon miktarı, farklı su markalarının şişelerindeki üretim sırasında kullanılan kimyasallara ve miktarlarına göre değişiklik gösterebilir [7]. Bu nedenle sıcaklık, güneş ışığı, depolama süresi gibi parametrelerin antimonun suya geçişindeki etkisinin incelenmesi büyük bir önem taşır [8, 9, 10].

Antimon(III) oksit şüpheli bir kansorejendir ve ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Avrupa Birliği (EU) tarafından öncelikli kirletici olarak listelenmiştir [11]. Bu nedenle şişelenmiş sulardaki antimon miktarının eser düzeyde tayini büyük önem taşımaktadır.

Eser analizlerde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğunun yeterli olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını en aza indirmek gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik prosesler süresince kayıplar ve doğrudan kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin minimum seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmelidir [12]. Su, toprak, bitki, yağ gibi çevresel ve biyolojik maddelerdeki eser miktarda metal içeriği insan yaşamında büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle eser metal iyonlarının tayini son derece önemlidir. Ancak numunelerdeki düşük metal içeriği ve analit dışındaki bileşiklerin girişimleri duyarlığı düşürmektedir. Son gelişmeler daha hızlı analize imkân sağlamasına rağmen, hala tayinden önce önderiştirme ve ayırma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu analitik kimyada bilinen en eski ekstraksiyon yöntemlerinden olup, ayırma ve önderiştirme amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [13]. Ancak örnek ve organik sıvının büyük miktarda kullanılması, zaman alıcı olması, emülsiyon oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Zararlı kimyasalların ve organik çözücülerin büyük miktarlarda kullanılması çevre kirliliğine, laboratuvar personeline sağlık risklerine, atık arıtma ve ilave işletme maliyetlerine sebep olur. İdeal örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü tüketimini en aza indirmek, örnek hazırlama basamağını basitleştirme ve küçültme şeklindedir [14, 15]. Buna en iyi örnek son yıllarda kullanılmaya başlanan Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (Solidified Floating Organic Drop Microextraction-SFODME) tekniğidir [16, 17, 18].

Bu çalışmada üretim prosesi esnasında PET şişelerin yapısında bulunabilecek antimonun, PET şişelerde muhafaza edilen içme suyuna geçen miktarı üzerine etki edilebilecek faktörlerin etkisi incelenmiştir. Geçen antimon seviyesinin küçük µg/L seviyelerinde olması beklendiğinden, laboratuvarımızda bulunan Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazının antimon tayin limitlerine yükselmesi için uygun bir önderiştirme tekniği geliştirilmesinin gerekli olduğuna karar verilmiştir. Literatürde yapılan incelemelerde oldukça pratik, çevre dostu ve güncel bir mikroekstraksiyon tekniği olan SFODME yöntemini su örnekleri için uygun olduğu

düşünölmüş, bu teknik antimonun içme sularından önderiştirilmesi için denenmiş ve uygun parametreler tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda; antimonun KI kullanılarak negatif yüklü kompleksi (SbI_4^-) oluşması sağlanmış, kompleksin hidrofilik özelliğini azaltmak için, ortama katyonik özelliğe sahip didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) eklenmiştir. Antimonun bu büyük katyon ile iyon çifti oluşturması nötral bir kompleks oluşumuna ve ardından ekstraksiyon çözücüsü olan 1-dodekanol içerisine ekstraksiyonuna olanak sağlamıştır. SFODME tekniği başarıyla içme sularından antimonun önderiştirilmesine uygulandıktan ve istenilen yüksek zenginleştirme faktörlerinin eldesi sağlandıktan sonra, PET şişelerden içme sularına geçen antimon derişimleri Alevli, Grafit Fırınlı ve Hidrür Oluşturma teknikli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Antimon (Sb)

Antimon, çok eski çağlardan beri bilinen, doğal bir elementtir. Antimon ismi, tek başına bulunmayan anlamına gelen yunanca “anti-monos” kelimesinden gelmektedir [19]. Antimon, periyodik tablonun 5A grubunda 4.sıradadır, arsenik ile bizmut arasında yer almaktadır. (-III), (0), (+III) ve (+V) olmak üzere dört yükseltgenme basamağına sahiptir. Genellikle çevresel, biyolojik ve jeokimyasal örneklerde (+III) ve (+V) değerlikli olarak bulunmaktadır. Sb(III) en yaygın ve en kararlı olanıdır. Doğada en çok bulunan antimon bileşikleri, antimon(III) sülfür (Sb_2S_3) ve antimon(III) oksit (Sb_2O_3)’ dir. Antimonun bu bileşikleri bakır, gümüş ve kurşun cevherleri içerisinde yaygın olarak bulunmaktadır [20].

2.1.1. Antimon Tayininin Önemi

Konutlar, endüstri kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal mücadele ilaçları, tarımsal sanayi atık suları, nükleer santrallerden çıkan sıcak sular ve toprak erozyonu gibi süreçler ve maddeler su kirliliğini meydana getiren başlıca kaynaklardır. Bunların hepsi doğrudan doğruya veya dolaylı olarak canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir. İnsanlar, kirlenmiş su kaynaklarının tüketilmesi konusunda hassas davranmamaktadır. Bu kirliliklerden biri olan antimon kirlenmesi insan sağlığını tehdit eden önemli bir çevre sorunu yaratmaktadır.

Antimonlu sulara uzun süreli maruz kalınması akciğer hastalıkları, kalp sorunları, ishal, ciddi kusma ve mide ülseri gibi birçok ciddi hastalığa neden olmaktadır [21].

2.1.2. Antimonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Antimonun çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’ de verilmiştir. Antimon hem metalik hem de metalik olmayan özellik gösterdiğinden yarımetal olarak ifade edilmektedir.

Çizelge 2.1. Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri [22]

Atom Numarası	51
Atomik Kütlesi	121.75 g/mol
Yoğunluğu	6.684 g/cm ³
Erime Noktası	631 °C
Kaynama Noktası	1380 °C
Van der Waals Çapı	0,159 nm
Elektron Dağılımı	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Birinci İyonlaşma Enerjisi	834 kJ/mol
İkinci İyonlaşma Enerjisi	1595 kJ/mol
Üçüncü İyonlaşma Enerjisi	2443 kJ/mol

Antimon çok kırılğan bir metaldir. Olağan koşullar altında kararlıdır. Havadan ve sudan etkilenmez, elektriği ve ısıyı az iletir. Elektrokimyasal serilerde hidrojenden sonra yer aldığından, seyreltik asit çözeltilerinde, hidrojen iyonları ile yer değiştirmez. Soğuk ve seyreltik asitlerden etkilenmez. Basit antimon katyonları çözelti içerisinde hidrolizlenmiş şekilde bulunurlar. Olağan pH aralığında en baskın trivalent antimon türü $Sb(OH)_3$ ve en baskın pentavalent antimon türü $Sb(OH)_5$ ' dir [23].

Antimonun kararlı olan tek allotropik formu vardır. Fakat doğada sarı ve siyah amorf formlarında kararsız allotroplarına da rastlanmıştır. Kütle numaraları 121 ve 123 olan iki kararlı izotopu vardır. Doğada bulunma oranları sırayla yaklaşık %57,25 ve %42,75' dir. Antimonun radyoaktif izotopu olan Sb 125, nükleer patlamalar veya nükleer yakıt işleyen santrallerde ortaya çıkan bir parçalanma ürünüdür ve yarılanma süresi 2,7 yıldır.

Stibin (SbH_3) antimonun (-3) değerlikte bulunduğu gaz halindeki bir bileşiktir. Katotta antimonun bulunduğu asit ve baz çözeltilerinin elektrolizinde, antimon bileşiklerinin indirgenmesi sırasında ve antimon alaşımları veya metal antimonidler üzerine asit ilavesiyle oluşur. Stibin toksik özelliğe sahiptir. Serbest kalan stibin

yavaş yavaş metalik antimon ve hidrojene parçalanır. Daha sonra hava tarafından yükseltgenir ve antimon(III) oksite dönüşür [20].

2.1.3. Antimonun Çevremize Yayılması

Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak var olan maddelerdir. Rüzgarın taşınması, volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal olaylarla ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılmaktadır. Antimon yer kabuğunda 0,2-0,5 mg/kg konsantrasyonların da bulunmaktadır [23] ve atmosfere partikül madde veya adsorplanmış partikül madde şeklinde salınmaktadır. Tahminlere göre havada bulunan antimonun %41' i doğal kaynaklardan, %32,5' i toprak partiküllerinin rüzgarla taşınmasından, %29,6' sı volkanlardan, %23,3' ü deniz suyu spreyinden, %9,2' si ise orman yangınlarından ve son olarak %12,1' i biyogenik kaynaklardan gelmektedir [25].

2.1.3.1. Atmosfere Yayılması

Antimonun çoğu, atmosfere antropojenik kaynaklardan yayılır. Bu antropojenik kaynaklar; metal eritme ve rafine işlemleri yapan tesisler, kömür yakılan güç santralleri ve çöp küllendirme merkezleridir. Antimon oldukça uçucu bir element olduğundan, bu işlemler sırasında uçar ve 1 µm' den daha küçük partiküller üzerinde yoğunlaşır. Atmosferde bu küçük partiküller yavaş bir şekilde çökme eğilimindedirler. Atmosferden çökmeyle veya yağmur vasıtasıyla uzaklaştırılırlar. Uçuculuk ve partikül boyutları göz önüne alındığında, antimon ve antimon trioksit için ortalama atmosferde kalma süreleri sıra ile 1,9 ve 3,2 gün olarak tahmin edilmektedir. Daha küçük partiküller ise atmosferde 30 gün kadar kalabilmektedir. Kirlenici kaynaklardan uzak bölgelerdeki çeşitli örneklerden elde edilmiş antimon değerleri, antimonun kaynağından uzaklara rüzgar vasıtasıyla taşınabileceğini göstermektedir.

2.1.3.2. Sulara Yayılması

Antimon ve bileşikleri, toprağın rüzgar vasıtasıyla taşınması, toprak kayması ve atık suların su kanallarına veya akarsulara verilmesi gibi doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda sulara karışmaktadır. Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu tarafından yapılan, su kaynaklarındaki çözünmüş antimon miktarlarının belirlenmesi çalışmalarında, 1077 bölgeden alınan su örneklerindeki ölçümlerin sadece %6' sı gözlenebilme sınırı olan 5 µg/L' nin üzerinde çıkmıştır.

Yeraltı sularındaki antimon konsantrasyonu yüzey sularına benzer özelliklerdedir. Su içerisindeki antimon bileşiklerinin gerçekleştirdiği kimyasal ve biyokimyasal mekanizmalar tam anlamıyla anlaşılamamıştır. Fakat oksijensiz sedimentler içerisindeki mikroorganizmaların antimonu metilleyebildiği ve indirgeyebildiği bilinmektedir. Metil stibonik asit ve dimetil stibonik asitin doğal sularda bulunması bu işlemi doğrulamaktadır.

2.1.3.3. Toprağa Karışması

Antimon ve bileşikleri toprağın ana bileşenleridir. Doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılan antimonun çoğu, sonunda toprakta veya sedimentlerde kaldığından, topraktaki antimon konsantrasyonu kirlenme ile artmaktadır. Antimon ve antimon trioksit üreten endüstriler çok büyük miktarlarda antimonu toprağa vermektedirler. Eritme işlemi sonucunda geri kalan cürufurlar direkt olarak toprağa verilmektedir. Antimonun toprağa karışmasında etkili olan diğer kaynaklar ise; kent çöplükleri ve arıtma tesisi çamurlarıdır. Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu toprakta ve kayalarda yaptığı incelemeler sonucunda, belirlenen 50 element içerisinde, antimonun en düşük üçüncü konsantrasyona sahip olduğu belirlemiştir [23].

2.1.4. Antimon ve Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkileri

Antimonun insan sağlığı üzerine etkileri ile ilgili yapılan araştırmalar, antimon cevherlerini işleyen veya antimon bileşikleri üreten işletmelerde çalışan işçilerin antimona maruz kalma vakaları ve antimon içerikli ilaçların aşırı dozda kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Antimonun sağlık etkilerini görmek için kobaylar üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu sonuçlara göre 2 mg/m^3 antimonun, uzun süre solunması durumunda akciğerle ilgili problemlere, kalp problemlerine, karın ağrılarına, ishale, kusmaya ve karın ülserine yol açabileceği tespit edilmiştir.

Antimon, parazit hastalıkları ve tropik hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bu ilaçlardan aşırı dozda kullanan kişilerde ve bu ilaçlar kanlarına veya kaslarına enjekte edildiğinde bu ilaçlara karşı hassaslık gösteren kişilerde, ishal, eklem ve kas ağrıları, kusma, kan ile ilgili problemler ve kalp ile ilgili problemler gözlenmiştir.

Kısa zamanda çok düşük seviyelerde antimon soluyan farelerde göz tahrişi ve akciğer hasarları görülmüştür. Bir kaç gün içerisinde yüksek seviyelerde antimon soluyan farelerde akciğer, kalp, karaciğer ve böbrek hasarları görülmüştür. İki aylık bir sürede çok yüksek seviyelerde antimon soluyan farelerde üreme problemleri ve akciğer kanseri gözlenmiştir.

Yaşamlarının büyük bir bölümünde çok düşük seviyelerde antimon içirilen fareler içirilmeyen farelere göre daha kısa zamanda ölmüştür. Bir kaç hafta içerisinde çok yüksek seviyelerde antimon içirilen köpeklerde kilo kaybı ve ishal gözlenmiştir. Uzun bir sürede yüksek seviyelerde antimon içirilen farelerde karaciğer problemleri ve kırmızı kan hücrelerinde azalma gözlenmiştir. Bir günden daha az bir süre için derileri üzerine çok küçük miktarlarda antimon yerleştirilen tavşanlarda deri tahrişleri oluşmuştur. Tavşanın derisi üzerine büyük miktarlarda antimon yerleştirildiğinde ölüme neden olmuştur [26].

2.1.5. Toksik Etkisi

Antimon, arseniğe benzer özelliklerdedir ve toksiktir. Üç değerlikli türlerinin, beş değerlikli türlerinden daha toksik olduğu bilinmektedir.

Antimon genellikle insan dokularında 1,0 µg/g' dan daha az seviyelerdedir. Akciğer, karaciğer, bağırsak, dalak, lenf düğümleri ve saç antimonun yüksek miktarlarını içermektedir. Fakat antimonun biyolojik fonksiyonu bilinmemektedir [20].

Antimon ve bileşikleri, Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Kurumu (USEPA) ve Avrupa Birliği tarafından öncelikli kirleticiler olarak göz önüne alınmaktadır [27]. USEPA ve Kanada Sağlık antimon için içme suyundaki maksimum kirletici seviyesini (MKS) 6 µg/L olarak düzenlemiştir. Alman Federal Çevre Bakanlığı 5 µg/L, Avrupa Birliği 5 µg/L, Japonya 2 µg/L [9] ve Dünya Sağlık Örgütü 20 µg/L [28] olarak antimon için içme suyu standartlarını belirlemiştir. Türkiye' de Sağlık Bakanlığı' nın hazırladığı TS 266 "Sular – İnsani Tüketim Amaçlı Sular" standardında maksimum müsaade edilen değer antimon için 5 µg/L olarak verilmiştir [29]. Sınırlardan tehlikeli atıkların geçirilmesindeki sınırlamalarla ilgili yapılan Basel Toplantısı' nda, belirtilen tehlikeli maddeler listesinde antimona da yer verilmiştir [20].

2.1.6. Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar

Antimon çevremizde çok eser miktarlarda bulunmaktadır. Antimona su içerek, çeşitli besin maddelerini tüketerek ve havayı soluyarak maruz kalabileceğimiz gibi toprağa, suya ve antimon içerikli maddelere dokunarak da antimona maruz kalabiliriz. Çevremizdeki antimon varlığını belirlemek için kullanılan analitik metotlar antimonun belirli bileşiklerini belirleyemezler. Bu nedenle genellikle kişilerin antimonun hangi bileşiğine maruz kaldığı veya kalabileceği bilinmemektedir. Sedimentlerde, topraklarda ve kayalarda bulunan antimonun çoğu, toz ve partiküllere çok kuvvetli şekilde bağlanmış veya sağlığını kolaylıkla etkileyemeyecek şekilde minerallerin içerisine gömülmüştür.

Havadaki antimon konsantrasyonu yaklaşık olarak 170 ng/m^3 tür. Fakat antimon cevherini metale çeviren ya da antimon oksit üreten fabrika yakınlarında antimon konsantrasyonunun 1000 ng/m^3 gibi yüksek değerlere ulaşabildiği görülmüştür. Eğer antimon madenleri ve işleme tesisleri yakınlarında çalışıyorsak veya yaşıyorsak yüksek seviyelerde antimona maruz kalabiliriz.

Nehirlerde ve göllerde çözünmüş antimon konsantrasyonu $5 \text{ } \mu\text{g/L}$ den daha küçüktür. Antimon balıklarda ve diğer su canlılarında birikim yapmamaktadır.

Topraklarda ve sedimentlerde antimon konsantrasyonu birkaç $\mu\text{g/g}$ seviyesindedir. Birleşmiş Milletler Ulusal Öncelik Listesi' nde (US-NPL) bulunan, tehlikeli atık bölgelerinden ve antimon işleme tesislerinin var olduğu bölgelerden alınan toprak örneklerinde antimon konsantrasyonlarının 109 ile $2550 \text{ } \mu\text{g/g}$ aralığında olduğu belirlenmiştir.

Yiyecekler genellikle küçük miktarlarda antimon içermektedirler. Her gün ortalama $5 \text{ } \mu\text{g}$ antimonu yiyerek veya içerek vücudumuza alırız. Etilerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde ortalama antimon konsantrasyonu $0,2-1,1 \text{ } \mu\text{g/kg}$ aralığındadır [23].

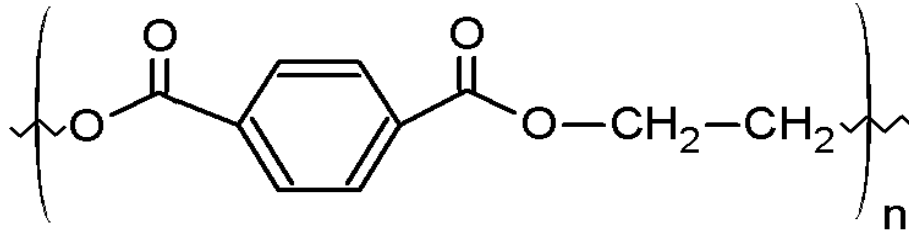
2.2. Polietilen Terftalat (PET)

Dünyadaki plastik üretiminin %18' ini oluşturan polietilen terftalat, polietilen ve polipropilenden sonra üçüncü sırada yer alır. Sentezlenen PET plastiklerinin %45' i elyaf uygulamalarında kullanılır. PET' in başarılı gaz bariyeri özelliği sayesinde, üretilen PET polimerinin %10' u şişeleme başta olmak üzere yiyecek-içecek paketlenme endüstrisinde kullanılır. Şekil 2.1' de gösterildiği gibi, PET hammadde geri dönüşüm kodu olarak 1 ile ifade edilir [30].



Şekil 2.1. Plastikler için geri dönüşüm kodları

Polietilen terftalat poliester yapısına sahiptir. Terftalik asit ve etilen glikolün bir asit katalizörü ile ısıtılmasıyla gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilir. Benzer bir reaksiyon tereftoil klorür ve etilen glikol ile de gerçekleşir ancak tereftoil klorür daha pahalı ve tehlikeli bir kimyasal olduğu için tercih sebebi değildir [31]. Şekil 2.2' de PET yapısı görülmektedir.



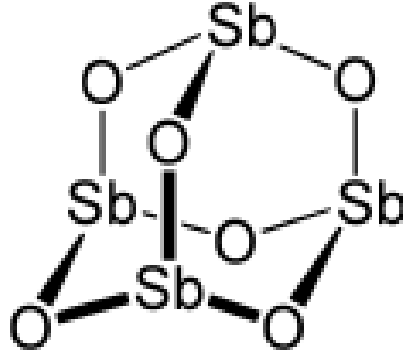
Şekil 2.2. Polietilen terftalatın yapısı

PET'in polimerizasyon reaksiyonu sırasında Mn, Zn, Ti, Sn, Pb, Ge ve Sb katalizör olarak kullanılır. Bunların arasından en çok kullanılan katalizör Sb katalizörüdür. Bunun sebebi;

- Yüksek katalitik aktivitesi,
- Yan reaksiyonları katalizlemede düşük eğilimi,
- Reaksiyon sırasında istenmeyen renk değişimlerine neden olmaması,
- Diğer katalizörler gibi karboksil uç gruplarına zarar vermemesidir [6].

Titanyum ve germanyum da aynı özellikleri taşıyan katalizörlerdir. İkisi için de suda bulunması durumunda limit bir değer yoktur. Ancak titanyum çok yüksek sıcaklıklarda PET reçinesi oluşumuna neden olabilir. Germanyum ise nadir elementlerdendir ve antimondan çok daha pahalıdır. Bu nedenler yüzünden PET

üretimlerinin %90' ında katalizör olarak Sb kullanılır. Antimonun reaksiyonunda kullanılan formu antimon trioksittir [9]. Şekil 2.3' de antimon katalizörünün yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Antimon katalizörünün yapısı

2.3. Metal İyonlarının Mikroekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi

Ağır metallerin canlılara verdiği zararlar göz önüne alındığında çevresel numunelerde ağır metallerin tayin edilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Ancak çevresel numunelerde (su, toprak, hava, vb.) eser miktarda bulunan ağır metallerin çevresel matriksten ayrılması ve tayin edilebilecek derişimlere getirilmesi yani önderiştirme işleminin yapılması gerekmektedir [32]. Bunun için çeşitli önderiştirme yöntemleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Önderiştirme metotları olarak; *çözücü ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, adsorpsiyon ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu* gibi yöntemler kullanılmaktadır [33, 34].

Buharlaştırma işlemi önderiştirme için kullanılan en basit yöntemdir. Bazı çözeltilerdeki metaller çözeltilerin kaynatılarak çözücüsünün uzaklaştırılması yoluyla zenginleştirilir. Bu teknik, uçuculuğu yüksek olmayan metallere uygulanır. Yöntemin kötü tarafı metallerle birlikte ortamda bulunan diğer maddelerin de zenginleştirilmiş olması ve uçucu metallere uygulanamamasıdır [35].

Adsorpsiyon yöntemi, bir yüzey veya arakesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması temeline dayanır [36]. Ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya

başka bir sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Bu teknikte analit, uygun bir reaktifle uygun bir bileşik haline dönüştürülür ve katı madde üzerine tutunması sağlanır. Bunlar naftalin, aktif karbon veya başka adsorbanlar olabilir [37].

Çöktürme, ayırma ve önderiştirme amacıyla çok fazla tercih edilmesine rağmen, çökelek çözünürlüğünün az olması veya çok az miktarda çökelek oluşması gibi dezavantajları vardır. Birlikte çöktürme, özellikle su analizlerinde yaygın olarak kullanılır ve Al, Fe, La, Mg gibi metallerin hidroksitleri genel çöktürücülerdir [38].

Metal iyonlarının buldukları ortamdan uzaklaştırılmasında ve tayininde uygulanan yaklaşımlardan biri de *katı faz ekstraksiyonu*dur. Bu ekstraksiyon yönteminde kullanılan sorbentler bir taşıyıcı matriks ve buna bağlı fonksiyonel gruplardan oluşur. Matriks materyal olarak ilk uygulamalarda silika, alümina ve cam gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır [39].

Sıvı sıvı ekstraksiyonu ayırma ve önderiştirme amacıyla en çok kullanılan metottur [14]. Bu metotta sulu faza eklenen şelatlaştırıcı reaktif, analiz edilecek metal ile kompleks oluşturur ve oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğü az olduğundan ortama eklenen organik çözücü içine ekstakte edilir. Organik çözücü olarak genellikle polaritesi düşük olan hekzan, toluen, benzen gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Kompleksleştirici seçimindeki en önemli faktörlerden biri, seçilen kompleksleştiricinin söz konusu elementlerin tümüyle kompleks oluşturmasıdır. Hedef analitin, ekstraksiyon ile bulunduğu matriks ortamından, çözücü ortamlarına geçirilmesi en çok kullanılan yöntemlerden birisidir [40].

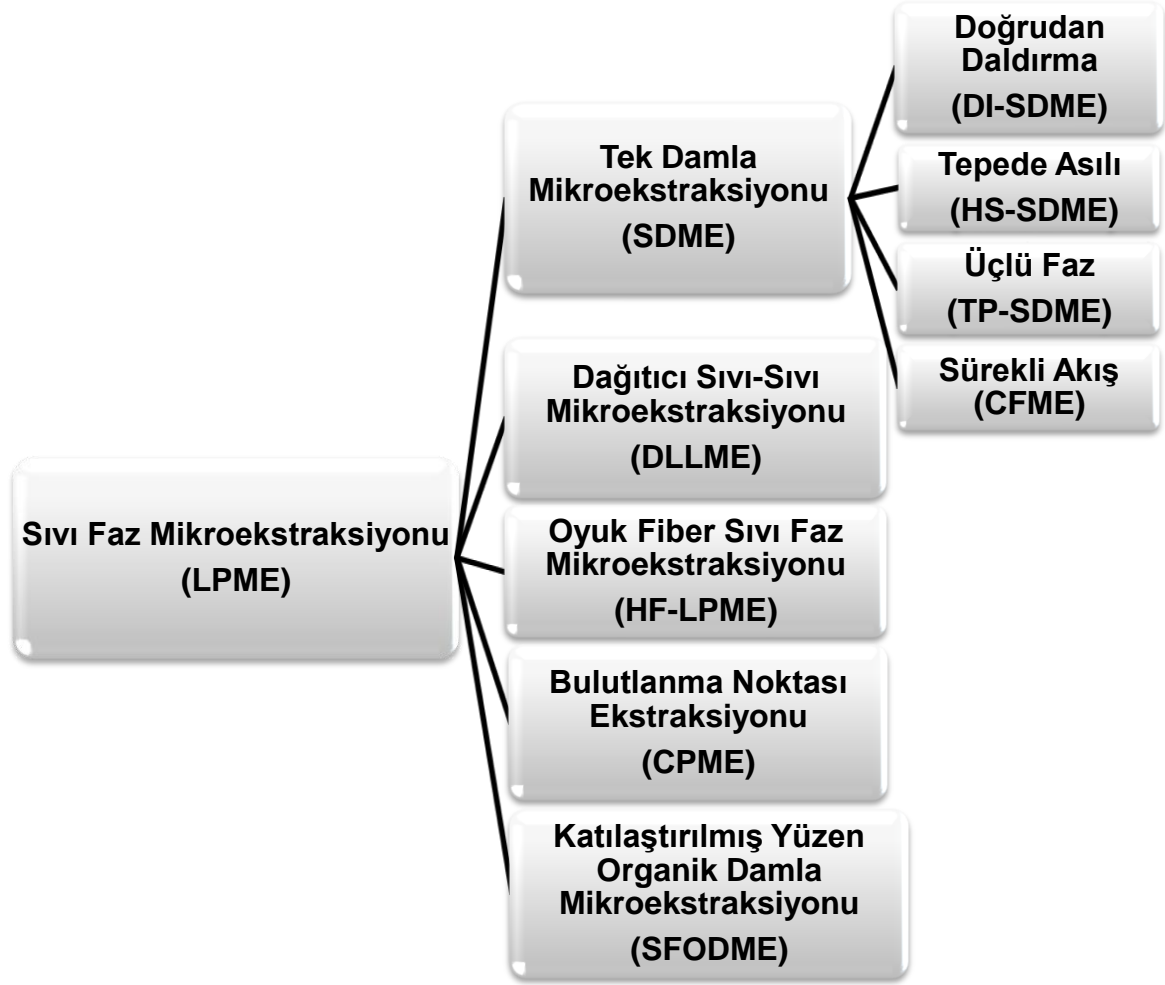
Yukarıda bahsedilen yöntemlerin, önemli miktarda kimyasal madde kullanımını gerektirmesi, çözücü kayıplarının olması, fazla miktarda ikincil atıkların ortama verilmesi, önderiştirme faktörlerinin düşük olması ve zaman alıcı işlemler gerektirmesi nedeniyle çok az miktarda örnek ve kimyasal madde kullanılan mikroekstraksiyon yöntemleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Mikroekstraksiyon metotları, biyolojik ve su örneklerinden metal iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi amacına oldukça uygundur. Son yıllarda üzerinde

yoğun olarak çalışılan mikroekstraksiyon yöntemleri; katı faz mikroekstraksiyonu, bulutlanma noktası mikroekstraksiyonu ve sıvı faz mikroekstraksiyonudur [41, 42].

2.3.1. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (LPME)

Sıvı faz mikroekstraksiyonun (LPME) klasik sıvı-sıvı ekstraksiyondan en önemli farkı ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylere indirilmesidir. Böylece zenginleştirme yapılırken, hem çözücü kaybı önlenir hem de buharlaştırma işlemine gerek kalmaz. LPME ile ekstraksiyonda maddeler genellikle sulu bir örnek (verici faz) içerisinde. Su ile karışmayan organik çözücü alıcı faz olarak kullanılır. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi aşağıdaki şekillerde uygulanır;

- Tek Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)
- Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)
- Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)
- Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)



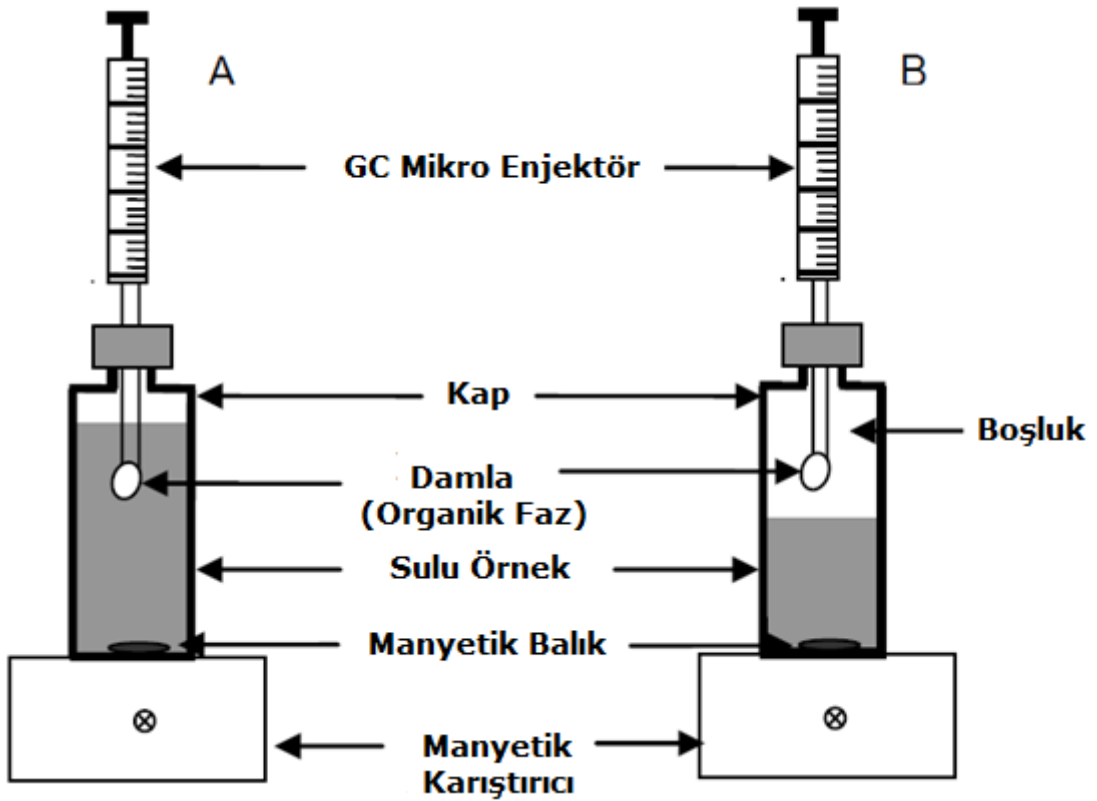
Şekil 2.4. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinin sınıflandırılması

2.3.1.1. Tek Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)

Tek damla mikroekstraksiyonu (SDME) yönteminde, gaz veya sıvı örnek içerisinde karışmayan ekstraksiyon çözücü damlası (1–10 μL), enjektör ucunda asılı durur. Belirli bir zaman süresince yapılan ekstraksiyon işlemi sonrasında maddeler sulu örnekten pasif difüzyon ile asılı damla içersine alınır [43]. Bu metot tayinden önce önderiştirme ve matriks ayırma üzerine uygun bir strateji sağlamaktadır. Özellikle atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin yaptığımızda, farklı türlerin engelleme yapması en çok karşılaştığımız sorundur. Tek damla mikroekstraksiyonu ile sadece hedeflenen analiti ekstrakte etme olanağına sahip olduğumuzdan bize avantajlar sağlamaktadır [15].

Doğrudan daldırma-asılı tek damla mikroekstraksiyon (DI–SDME) yönteminde karıştırılan sulu örnek içerisinde, ekstraksiyon çözücü damlası mikro enjektör iğnesi ucunda askıda bırakılır. Örnekten maddeler damlaya geçer. Çözücü damlası enjektöre geri çekilerek analiz için GC veya HPLC' ye enjekte edilir [14, 15, 44].

Tepede-asılı tek damla mikroekstraksiyon (HS–SDME) yönteminde, mikro enjektörün ucunda asılı damla, örnek çözeltisinden bağımsız tepe boşluğuna yerleştirilir. Örnek ısıtılarak analiz edilecek maddelerin buharlaşıp damlaya geçmesi sağlanır. Ekstraksiyon sonrasında damla enjektöre geri çekilerek, GC veya HPLC' ye enjekte edilir. Yöntemde maddeler sulu faz, tepe boşluğu ve organik damla olmak üzere üç faza dağılır [15, 45].



Şekil 2.5. Tek damla mikroekstraksiyon sistemi

(A: Doğrudan daldırma, DI–SDME; B: Tepe boşluklu, HS–SDME)

DI–SDME ile çevresel biyolojik ve gıda örneklerindeki apolar ve yarı polar bileşiklerin analizi yapılırken HS–SDME ile uçucu ve yarı uçucu bileşiklerin ve türevlemeye uygun uçucu bileşiklerin tayini yapılabilir [46, 47].

Yöntemin Avantajları

- Herhangi bir karmaşık donanıma ihtiyaç duyulmaması,
- Ucuz ve uygulamasının kolay olması,
- Neredeyse çözücü kullanılmaması ve
- Türev oluşturmanın mümkün olması sayılabilir.

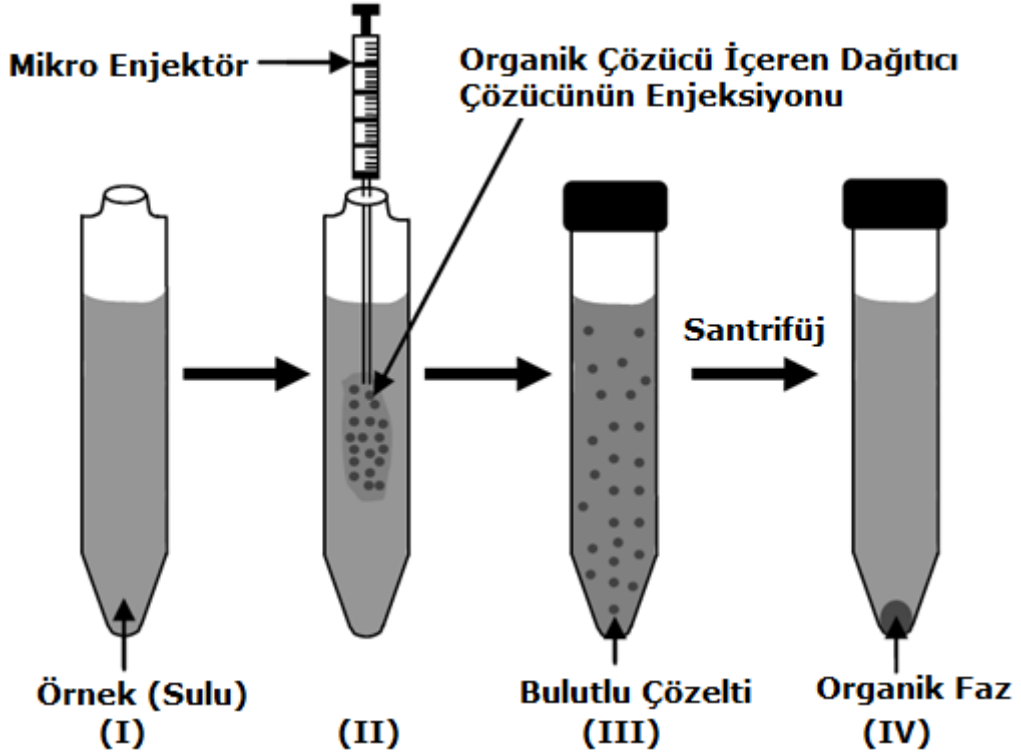
Yöntemin Dezavantajları

- Damla yüzeyinin sınırlı olması,
- Damlanın enjektör ucunda kararsız olması,
- Kesinliğinin düşük olması ve
- Ekstraksiyon kinetiğinin yavaş olması sayılabilir.

2.3.1.2. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)

DLLME yöntemi başlangıçta polisiklik aromatik hidrokarbonlar [45], organofosforlu pestisitler [49] ve klorobenzenler [50] gibi organik bileşiklerin tayininde kullanılmıştır. Ancak son zamanlarda yöntemin uygulaması inorganik bileşiklerin tayinine doğru genişlemiştir [51, 52].

Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HLLME) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemlerine benzer bir üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır [47]. Ekstraksiyon çözücüsü olarak yoğunluğu sudan ağır ve su ile karışmayan klorobenzen, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi çözücüler kullanılırken dağıtıcı çözücü olarak aseton, etanol, metanol ve asetonitril gibi su ile karışan polar çözücüler kullanılır.



Şekil 2.6. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) sistemi

Yöntem hedef maddeleri içeren sulu örnek (Şekil 2.6 (I)) içersine dağıtıcı ve ekstraksiyon çözelti karışımının hızlı bir şekilde enjeksiyonuna (Şekil 2.6 (II)) dayanır. Ekstraksiyon çözücüsü toplam çözelti hacminin %1–3' ünü oluşturur. Örnek çözeltisine bu şekilde enjeksiyon örnek içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla formlarının oluşmasına neden olur (Şekil 2.6 (III)). Bu adımda çözeltide bulut oluşur. DLLME' de ekstraksiyon karışımının %97–99' unu oluşturan sulu çözelti içinde ekstraksiyon çözücüsünün iyi damlacıklar oluşturmasında dağıtıcı çözücü anahtar rol oynar. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu örnek arasında büyük yüzey alanı olduğundan dengeye çok hızlı ulaşır. Böylece ekstraksiyon zamandan bağımsız olur. Hidrofobik maddeler toplam sulu çözelti içerisinde dağılan ekstraksiyon çözeltisinde zenginleştirilir. Karışım santrifüjlendiğinde küçük damlacıklar konik tüpün dibinde toplanır (Şekil 2.6 (IV)). Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun enstrümental yöntemler ile tayin edilir [14, 15].

Yöntemin Avantajları:

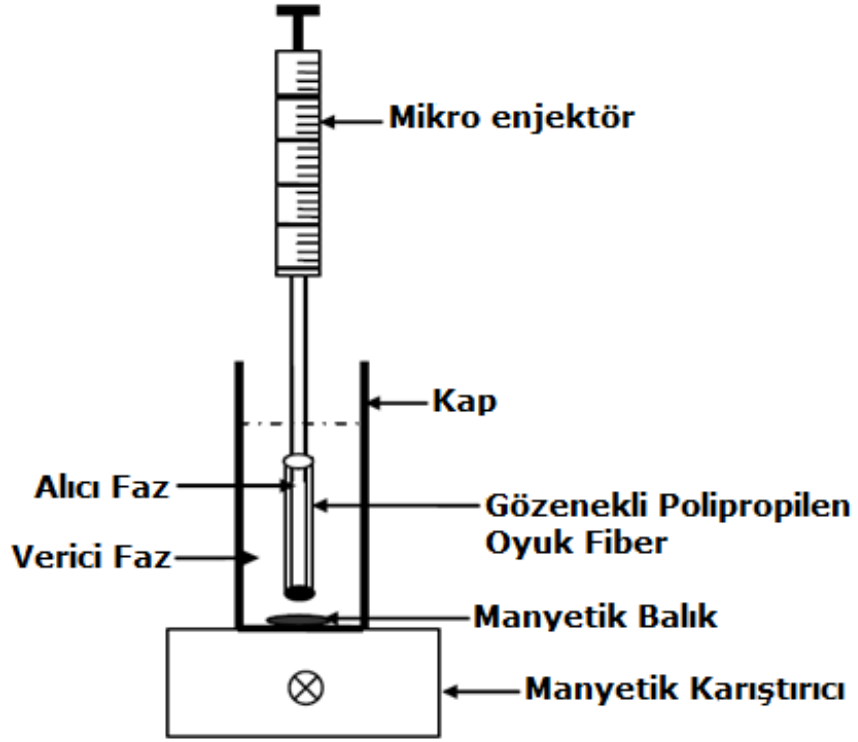
- Basitliği,
- Düşük maliyeti,
- Hızlılığı,
- Düşük örnek hacmi,
- Yüksek geri alınabilirlik ve zenginleştirme faktörleri elde edilebilmesidir.

Yöntemin Dezavantajları:

- Üç farklı çözücünün gerekli olması,
- Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan bileşiklerin yoğunluğunun sudan ağır olması gerektiğinden çözücü seçiminin sınırlı olması,
- Kullanılan ekstraksiyon çözücülerinin toksik olması,
- Santrifüj gerektirmesidir.

2.3.1.3. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)

Sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniklerine bir alternatif olarak düşük maliyetli, tek kullanımlık, gözenekli polipropilen oyuk fiber kullanımına dayalı bir yöntem geliştirmiştir. Oyuk fiber su ile karışmayan organik çözücü içine daldırılarak, organik çözücünün fiberin gözeneklerine tutunması ve lumen denilen oyuk fiberin iç bölgesini doldurması sağlanır. Daha sonra oyuk fiber analiz edilecek örneğin içine daldırılır. Ekstraksiyonu hızlandırmak için örnek çalkalanır ya da karıştırılır. Sulu fazdaki analit, oyuk fiberin duvarlarında ve lumende bulunan organik çözücü içine ekstrakte edilir. Ekstraksiyon çözeltisi oyuk fiber ile uygun etkileşime sahip olmalı, oyuk fiberin gözeneklerine tamamen dolabilmelidir [15].



Şekil 2.7. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) sistemi

Yöntemin Avantajları:

- Basitliği,
- Yüksek oranda seçici ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması,
- Fiber, alıcı fazın örnek çözelti ile direkt irtibatını kesmesi sebebiyle şiddetli karıştırma hızlarında ekstraksiyon çözücüsü kaybını en az düzeye indirmesi,
- Polipropilen fiberin çok ucuz bir maliyete sahip olması,
- Fiberin her analizde bir kez kullanılması sayesinde önceki analizlerden kirlilik gelmesini engellemesidir [14, 43, 54].

Yöntemin Dezavantajları:

- Alıcı faz ile verici faz arasındaki membran bariyerin ekstraksiyon etkinliğini azaltması ve ekstraksiyon süresini uzatması,
- Fiberin yüzeyinde hava kabarcıklarının oluşması ile ekstraksiyon etkinliği ve tekrarlanabilirliğin azaltılması,

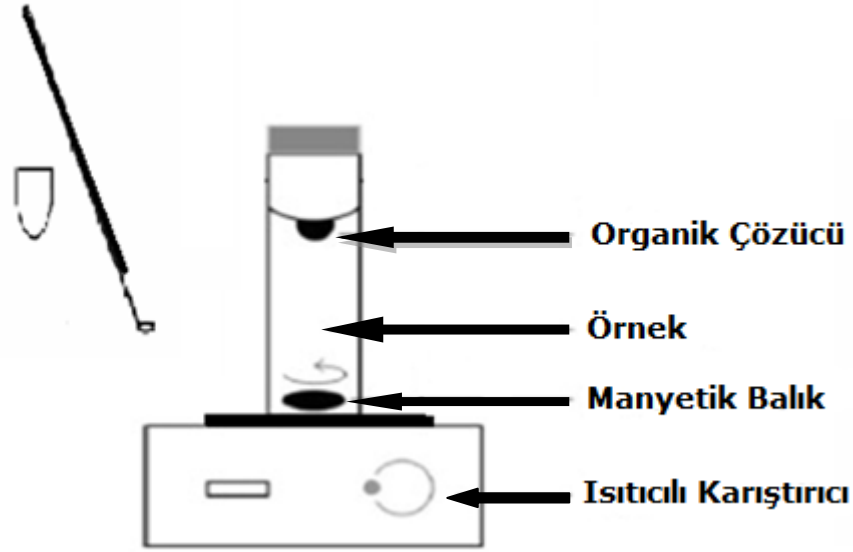
- Gerçek örnek analizlerinde matriksin (kan, plazma, atık su) fiber üzerindeki gözenekleri tıkeyabilmesidir [14, 55].

2.3.1.4. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

Çevre dostu mikroekstraksiyon yöntemlerinin gelişmesiyle organik çözücü hacminin belirli ölçüde azaltılması sağlanmıştır. Böylece tek bir damla ekstraksiyon için yeterli olmuştur. Ancak yer çekimi, kayma kuvveti ve girdap yüzünden mikro damla kopabilir. Ayrıca karıştırma hızı sınırlı olduğu için ekstraksiyon verimi ve zenginleştirme faktörleri azalır. Mikro damla hacmi sınırlı olduğu için büyük enjeksiyon hacmi gerektiren enstrümental cihazlar ile kullanılamazlar [14]. Bu dezavantajlar mikroekstraksiyon yönteminin gelişmesine neden olmuştur.

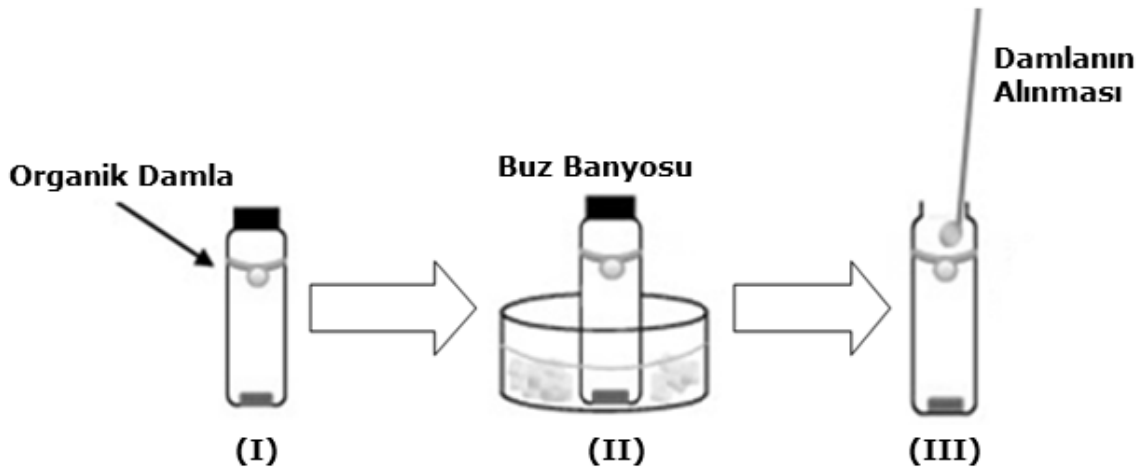
İlk olarak Lu ve arkadaşları [56] doğrudan askıda damla mikroekstraksiyonu (DSDME) olarak isimlendirdikleri yeni bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde, bir manyetik karıştırıcı sulu örnek içeren kabın dibine yerleştirilerek düşük girdaplı bir karıştırma sağlanır. Eğer suyla karışmayan organik damla, sulu örneğin yüzeyine yerleştirilse damla girdaba yakın veya merkezine yerleştirilmiş olur. Kütle transferi olurken damla da sulu fazın yüzeyinde kendi etrafında döner. Bu yöntem diğer LPME sistemleri ile karşılaştırıldığında, işlemsel parametrelerin seçiminde, özellikle organik çözücü miktarında ve karıştırma hızı parametrelerinde daha fazla esneklik sağlar. Yöntem, çok basittir ve hızlı bir şekilde dengeye ulaşılır. Ayrıca destek materyali gerektirmez. Ancak metodun en büyük dezavantajı örnek içerisinde askıda duran mikro damlanın çıkarılmasıdır. Mikro enjektör kullanarak organik damlayı örnek içerisinde tam olarak almak imkansızdır. Organik damla alınırken enjektör içersine bir miktar su alınması da kaçınılmazdır ve bu da enstrümental sistemlerde problem oluşturmaktadır [14].

Bu problemin üstesinden gelmek için 2007 yılında Yamini ve arkadaşları [55] Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME) isimli yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Şekil 2.8' de bu tekniğin sistem bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) sistemi

Bu yöntemde oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta erime noktasına sahip organik çözücünün (10–30 °C) küçük miktarı sulu örnek çözeltisi yüzeyinde yüzdürülmüştür. Uygun karıştırma koşullarında mikrodamla sulu çözeltinin yüzeyinde ve merkezinde asılı kalır (Şekil 2.9 (I)). Ekstraksiyon tamamlandıktan sonra örnek kabı damlayı katılaştırmak için buz banyosuna yerleştirilir (Şekil 2.9 (II)). Donan organik çözücü, uygun bir tüpün içine alınır (Şekil 2.9 (III)). Organik çözücü eridikten sonra GC ile tayin edilmiştir.



Şekil 2.9. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) basamakları

SFODME'nin organik bileşenlerin ekstraksiyonu için tanıtılmasından 1 yıl sonra, bu yöntemin ETAAS ile birlikte kullanılarak da uygulamasının mümkün olabileceği düşünülmüştür ve bu metot kurşunun ultraeser tayini için geliştirilmiştir. Kompleksleştirici içeren 1-undekanole organik çözücüsü ile organik damla hazırlanarak Pb metali için ekstraksiyon yapılmıştır. Damla katılaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında eritilerek GFAAS ile tayin edilmiş ve zenginleştirme faktörü 500 olarak elde edilmiştir [14, 15].

Yöntemin Avantajları

- Basit malzemelere ihtiyaç duyulması,
- Düşük maliyet,
- Destek materyaline gerek olmaması,
- Çok düşük miktarda (mikrolitre düzeyinde) organik çözücü kullanılması,
- Yüksek doğruluk ve hassasiyet,
- Tekrarlanabilirliğin iyi olması,
- Diğer yöntemlere göre düşük ekstraksiyon süresine ihtiyaç duyulmasıdır.

SFODME tekniği sıvı faz mikroekstraksiyonunun minyatürleştirilmiş halidir. Bu teknik mikrolitre düzeyindeki ekstraksiyon çözücüsü ile sulu fazdaki örnek arasındaki dağılıma dayanır. Dağılım katsayısı (K) analit derişiminin, ekstraksiyon çözücüsü ile örnek çözültisi arasındaki orandır. Pratik çalışmada hedeflenen analit için uygun ekstraksiyon koşullarının seçilmesi zenginleştirme faktörünü ve ekstraksiyon geri kazanımını arttırarak yöntemin duyarlılığını ve doğruluğunu arttırır. Zenginleştirme faktörü (EF) ve geri kazanım (R) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\bullet \quad EF = C_{org}/C_{aq} \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

Eşitlik 2.1' de EF zenginleştirme faktörü, C_{org} organik çözücüdeki analit derişimi, C_{aq} sulu örnekteki analitin başlangıç derişimidir. Yüzde geri kazanım (%R) ise;

$$\bullet \quad \%R = (C_{org}V_{org})/(C_{aq}V_{aq}) \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

olarak hesaplanır. Eşitlik 2.2' de R ekstraksiyon geri kazanımı, V_{org} organik fazın hacmi ve V_{aq} sulu fazın hacmini ifade eder [57].

Aşağıda verilen Çizelge 2.2 sulu örneklerdeki farklı organik ve inorganik türlerin SFODME metodu ile önderiştirilmesine ait çeşitli analitik verileri sunmaktadır.

Çizelge 2.2. SFODME tekniğinin uygulamaları

Analit	Metod	Ekstraksiyon Çözücüsü	Önderiştirme faktörü	Gözlenebilme sınırı (µg/L)	Referans
Polisiklik aromatik Hidrokarbonlar	GC-FID	1-Undekanol	594-1940	70–1600	[55]
Streoid Hormonlar	HPLC	1-Undekanol	121-329	0,8-301	[58]
Kurşun	GFAAS	1-Undekanol	500	0,0009	[59]
Kobalt ve Nikel	GFAAS	1-Undekanol	502, 497	0,0004 ve 0,0003	[60]
Arsenik	ETAAS	1-Undekanol	1000	0.0092	[61]
Kurşun ve Kadmiyum	ETAAS	Undekanoik asit	380, 420	0,01 ve 0,0005	[62]
Çinko	FAAS	1-Dodekanol	76	0,79	[63]
Aluminyum	ICP-OES	1-Undekanol	128	0,8	[64]

2.3.1.4.1. Ekstraksiyon Verimine Etki Eden Parametreler

Organik faz ile sulu faz arasındaki analitin dağılımı organik çözücünün seçimine, çözücü hacmine, sulu örneğin hacmine, karıştırma hızına, ekstraksiyon süresine ve tuz eklenmesi gibi çeşitli parametrelere bağlıdır.

Ekstraksiyon Çözücüsü Seçimi

SFODME tekniğinin optimizasyonunda uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimi büyük önem taşır. SFODME’da kullanılan ekstraksiyon çözücüsünün uçuculuğu az, suda çözünürlüğü az olmalı, sudan daha düşük yoğunlukta ve oda sıcaklığına

yakın bir erime noktasına sahip olmalıdır. Bu özellikleri taşıyan ekstraksiyon çözücülerini Çizelge 2.3’ de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon tekniğinde kullanılan organik çözücüler

Organik Çözücü	Erime Noktası (°C)
1-Undekanol	13-15
1-Dodekanol	22-24
2-Dodekanol	17-18
1-Bromoheksadekan	18
n-Hekzadekan	18
1,10-Diklorodekan	14-16

Karıştırma Hızının Etkisi

Örneğin karıştırılması ekstraksiyon verimini etkileyen önemli bir parametredir. Çözeltinin karıştırılması, ekstraksiyon çözücüsü ile örneğin bulunduğu sulu faz arasındaki kütle transferini artırır. Ancak çok yüksek karıştırma hızlarında mikrodamla bozulur ve dağılır.

Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Ekstraksiyon süresi ekstraksiyon verimini, duyarlılığını ve tekrarlanabilirliğini etkileyen diğer bir önemli parametredir. Sulu faz ve organik faz arasındaki dengeyi sağlamak ve maksimum analit ekstraksiyonu elde etmek için uygun bir ekstraksiyon süresi seçilmelidir.

İyonik Kuvvetin Etkisi

Örnek çözeltisine tuzun eklenmesi salting out etkisi nedeniyle bazen ekstraksiyon verimini arttırabilir. Buna rağmen, yüksek derişimlerdeki tuz, ekstraksiyon filminin

fiziksel özelliklerini değiştirebilir. Bu durum da analitin organik faza difüzyon hızının azalmasına sebep olur. Bu nedenle optimum tuz miktarı belirlenmelidir [65].

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötr hale sonra da buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler. Burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

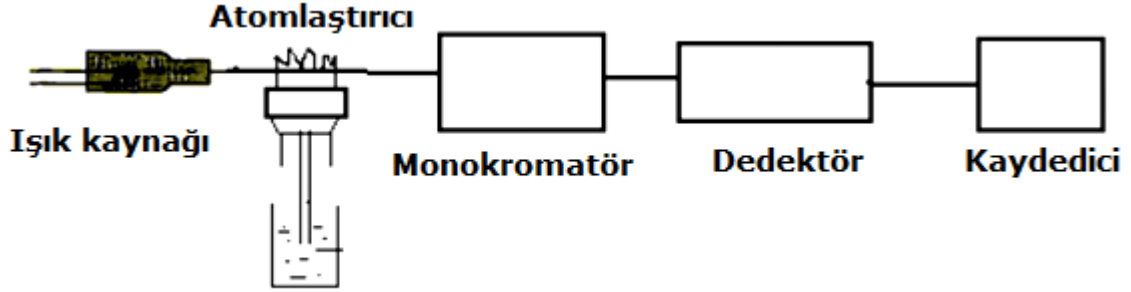
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizin temeli, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışığın şiddeti, I_0 , ortamdaki ışığın şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon (A) ilgililenen elementin derişimi ile doğru orantılıdır [66].

- $A = \log I_0/I = k.c.d$ (Eşitlik 2.3)

- A= Absorbans
- I_0 = Gelen ışığın şiddeti
- I = Ortamı terkeden ışığın şiddeti
- k = Absorpsiyon katsayısı
- c = Absorplanan maddenin derişimi
- d = Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışımaya yapan bir *ışık kaynağı*, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir *atomlaştırıcı*, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir *monokromatör*, ışın

şiddetini ölçen bir *dedektör*, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir *göstergedir* [67, 68, 69].



Şekil 2.10. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri

2.4.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyona dayanan analitik yöntemler, absorpsiyon hatlarının çok dar ve elektronik geçiş enerjilerinin her element için farklı olması nedeniyle seçiciliği çok yüksek yöntemlerdir. AAS' de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyunda ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri elde edilir ve genellikle eğimler küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta dalga boyunda ışın yayarlar.

Bu sorun, daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Örneğin, 589,6 nm' deki sodyum pikinin absorbansı, sodyum tayini için kullanılacaksa, aynı dalga boyunda sodyum emisyon piki izole edilip bu amaçla kullanılır. Bu durumda, çizgi, elektriksel boşalım ile sodyum atomlarının uyarıldığı bir sodyum buharı lambası vasıtasıyla oluşturulur. Kaynaktan yayılan diğer sodyum çizgileri filtreler ile veya nispeten ucuz monokromatörler ile süzülür.

Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha az olacak şekilde seçilir [70].

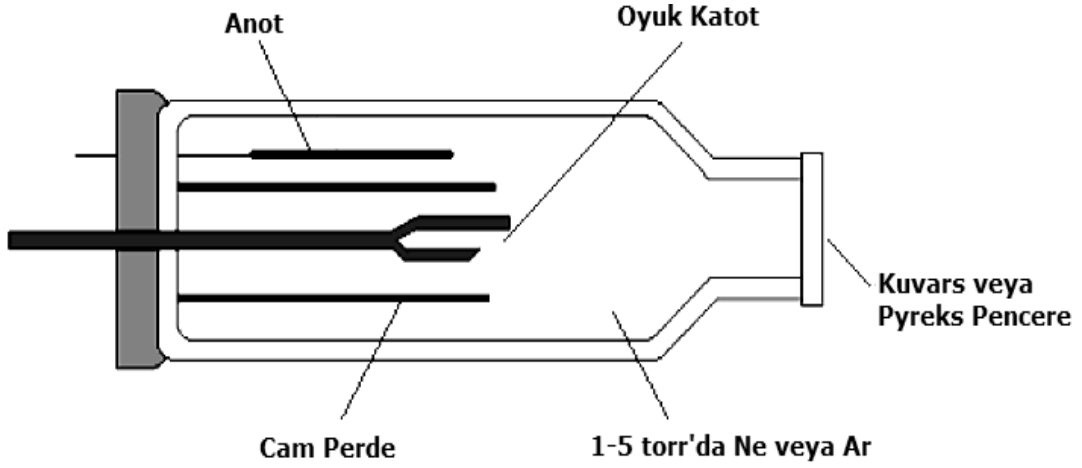
AAS'de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Oyuk katot lambaları
- Elektrotsuz boşalım lambaları
- Yüksek ışımalı lambalar
- Sürekli ışın kaynakları

2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları

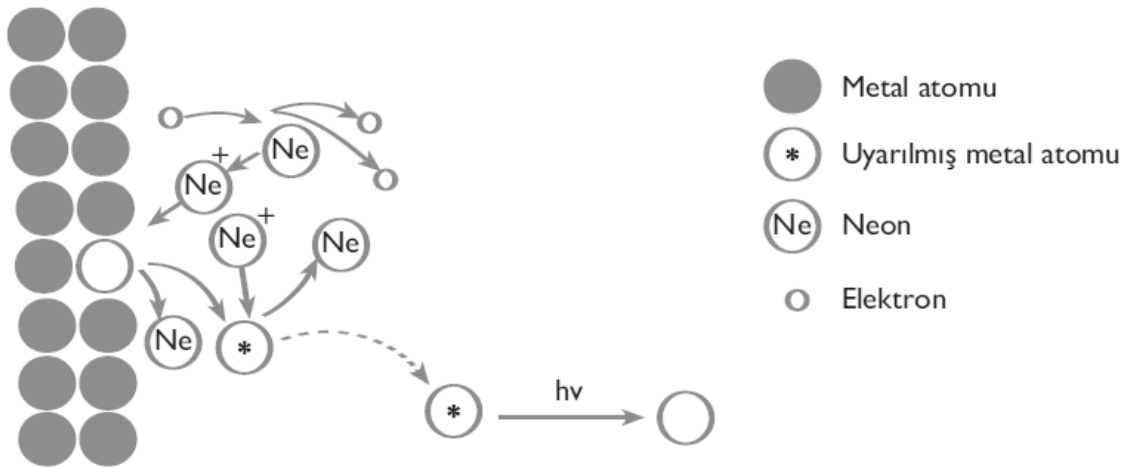
Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambalarıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir.

Oyuk katot lambaları birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 2.11). Katot genellikle oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Katodun çapı 3-5 mm' dir. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 2.11. Oyuk katot lambasının yapısı

Eğer lambadaki anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar (Şekil 2.12). Oyuk katot lambalarında gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluşturur ki bu metallerin de pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı adsorbe ederler (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.



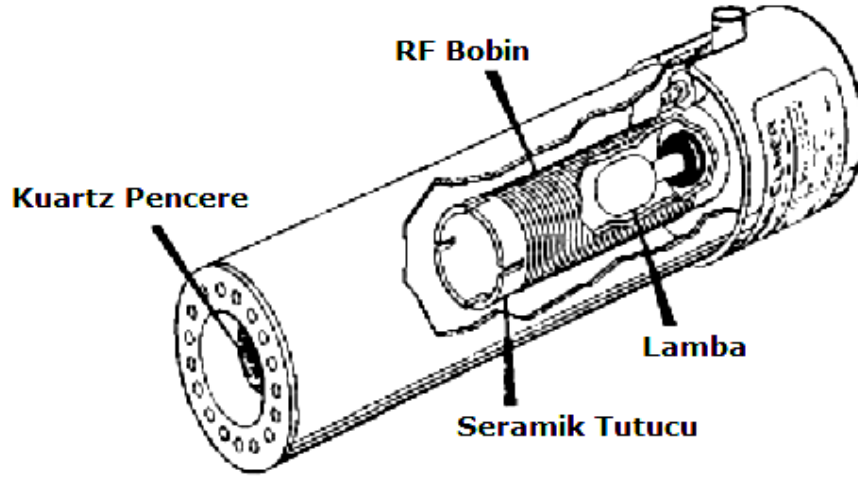
Şekil 2.12. Oyuk katot lambasında atomun iyonlaşma mekanizması

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler [71].

2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mal edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0,5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watt' a kadar bir güçle uyarılır (Şekil 2.13).

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklelerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışın şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır.



Şekil 2.13. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır [69].

2.4.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışımaya yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyarmak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışmalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz.

2.4.1.4. Sürekli Işık Kaynakları

Yeterli parlaklıkta ışımaya yapan ışın kaynakları (hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar) ilk bakışta bazı nedenlerden dolayı daha çekici

görünebilir. Bunların emisyonu kararlıdır ve özellikle birden fazla element analizinde kullanışlı ve ucuzdurlar. Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan sapma gözlemlendiğinden ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS' deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır [66, 72].

2.4.2. Atomlaştırıcılar

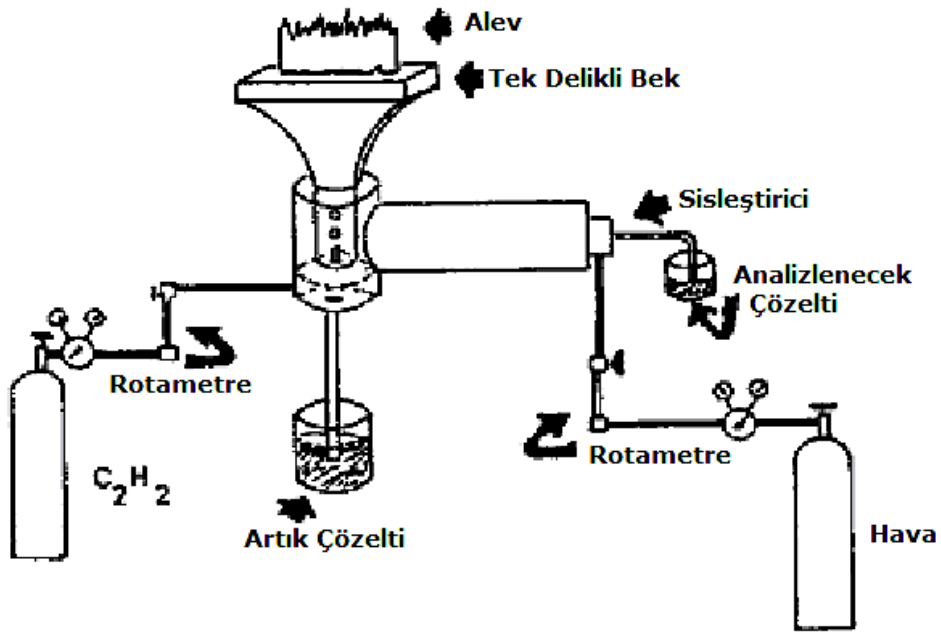
Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırıcıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle AAS' de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır.

1970 yılına kadar örnek atomları ayrışması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti alevle püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultraeser element analizinde büyük önem kazanmıştır. Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır [67, 68].

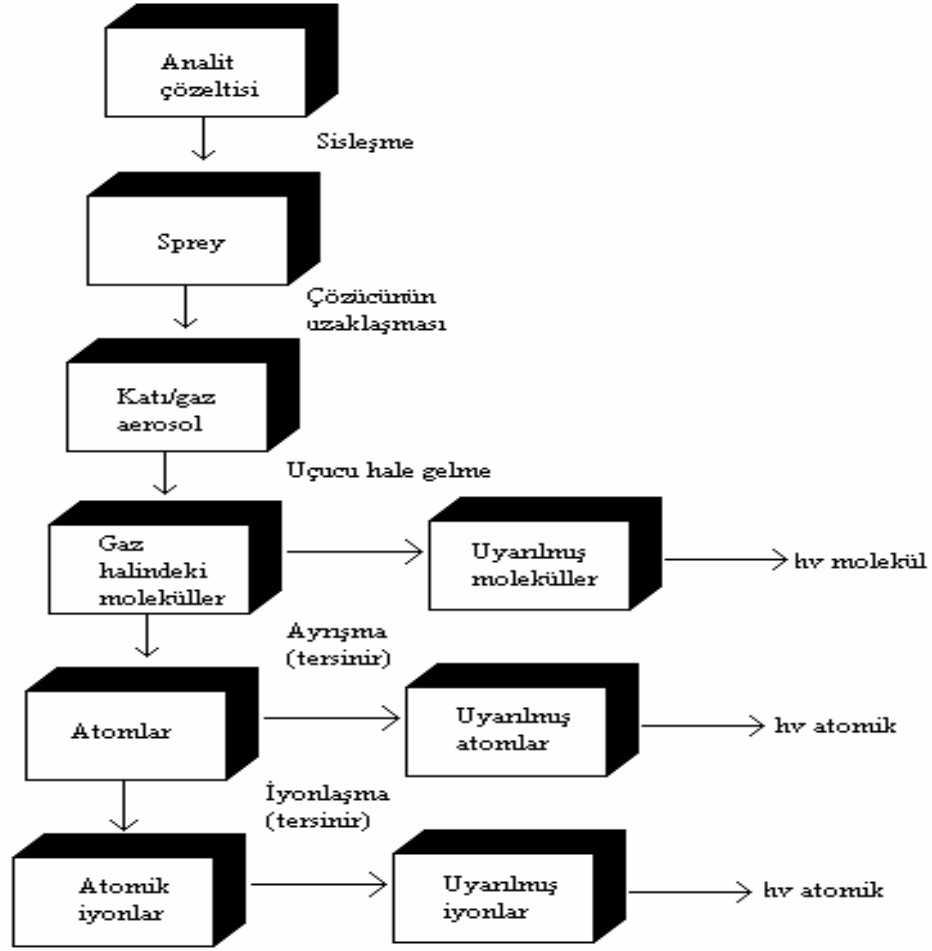
2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar (FAAS)

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi alevle bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil 2.14). Örnek çözeltisi alevle püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve

oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve örnekteki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO₂, C, H₂O, O₂, H₂, H, OH, NO, NO₂ gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analat atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 2.15' de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Alevli atomlaştırıcının şeması



Şekil 2.15. Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

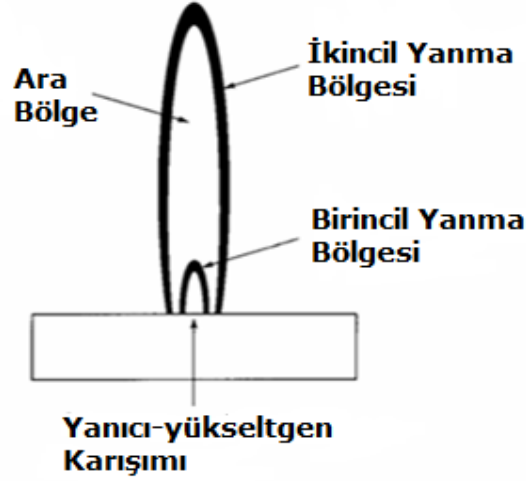
Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorpsiyon ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da örnekteki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS' de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır.

Çizelge 2.4' de AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 2.4. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Maksimum Sıcaklık (°C)
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Nitroz oksit	2650
Propan	Nitroz oksit	2650
Asetilen	Nitroz oksit	2800
Asetilen	Nitroz oksit	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Nitroz oksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir. Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri de önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her örnek için optimize edilmelidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir [73, 74].



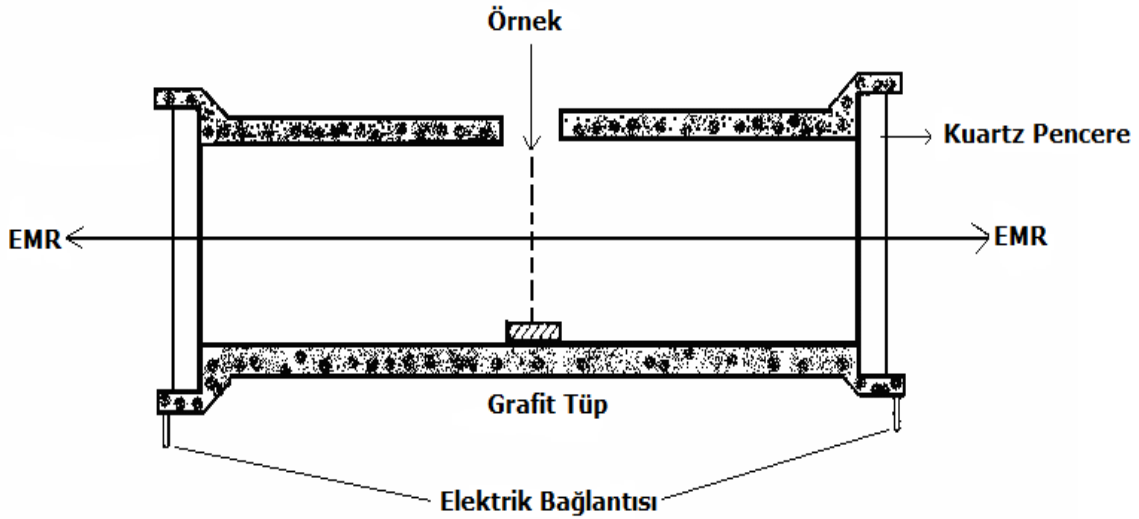
Şekil 2.16. Bir alevin bölgeleri

Tipik bir alevde (Şekil 2.16) *birincil* ve *ikincil yanma* ve *ara yanma* bölgeleri vardır. Bu bölgelerin görünümü ve bağıl büyüklüğü yanıcı/yakıcı oranına olduğu kadar, yanıcı ve yakıcının tipine de bağlıdır. Alevde element derişiminin en yüksek olduğu alev yüksekliği bulunup, bu bölgenin ışık yolu üzerine çakıştırılması gerekir. Maksimum sıcaklık birincil yanma bölgesinin biraz üzerinde gözlenir. Örneğin; doğal gaz/hava alevinde maksimum sıcaklık 1830 °C' de gözlenir. Bir hidrokarbon alevinde birincil yanma bölgesi; C₂, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi renklidir. Bu bölgede ısıl olarak dengeye ulaşılmadığı için alev spektrofotometresinde nadiren kullanılır. İkincil bölgede ise, iç merkezin ürünleri, kararlı moleküller olan oksitlere dönüşür [75].

2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar (ETAAS)

Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2 cm uzunluğunda ve 0,5-0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür.

Fırın uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımda (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve alevde göre daha az örnek gerekir [66].



Şekil 2.17. Grafit tüplü bir fırının basit kesiti şeması

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde, elektrotermal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır. Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın, 30 saniye süreyle çözücünün kaynama noktasının biraz üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 °C olarak seçilir.

Külleleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltilerde bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir. Çünkü sıcaklığın fazla artırılması, ilgilenilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar. Örnek çözeltisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350-1200 °C arasında seçilir ve fırın 45 s süreyle bu sıcaklıkta tutulur.

Üçüncü basamakta, yani atomlaşma basamağında fırın, ilgilenilen elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklığa ısıtılır. Analizi yapılacak elemente göre fırın bu basamakta, 2000-3000 °C arasında bir sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son

basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm atıkların uzaklaşması sağlanır.

2.4.2.2.1. Modifikatörler

Özellikle uçucu elementlerin tayini için grafit fırına modifikatör adı verilen bir bileşiğin eklenmesi, matriks etkilerinden kurtulabilmek için yaygın olarak başvurulan bir yöntemdir. Örnek ve standartlara girişimleri azaltmak veya elimine etmek amacıyla spektrokimyasal tamponların eklenmesi alev ve ark kaynaklı emisyon spektroskopisi gibi analitik tekniklerde çok eski yıllardan beri kullanılan bir uygulamadır. GFAAS' de kimyasal modifikatörlerin yani matriks modifikatörlerin kullanılması spektrokimyasal tamponların özel bir uygulaması olarak da düşünülebilir. Analiz maddesinin veya matriksin modifikasyonu, analiz elementini termal olarak daha kararlı bir hale dönüştürmek ve/veya matriksin uçuculuğunu arttırmak için analiz edilecek çözeltiye modifikatör adı verilen bir reaktifin aşırısının eklenmesidir. GFAAS' de matriks modifikasyonundaki amaç, ikinci basamak sıcaklık programının uygulanması sırasında, atomlaşma basamağı öncesi analiz elementinden hiçbir kayıp olmaksızın matriksin tamamen ortamdaki uzaklaştırılabileceği bir sıcaklığın uygulanmasını sağlamaktır.

Ortalama analiz maddesinden 10^{-10} kez daha fazla modifikatörün eklenmesi ile hedeflenen etkilerin yanı sıra, bazı yan etkilerin ve farklı problemlerin ortaya çıkması da kaçınılmazdır. GFAAS ile analizde, uygun kimyasal modifikatörün seçiminde göz önünde tutulması gereken noktalar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Modifikatör, analiz edilen elementte kayıp olmaksızın, matriksin atomlaşma basamağından önce buharlaşarak ortamdaki uzaklaşması için, analiz edilen elementi mümkün olduğunca yüksek bir sıcaklığa kadar kararlı bir hale getirmelidir.
- Seçilen modifikatör birçok element için kullanılabilir.
- Modifikatör yüksek saflıkta sağlanabilmeli ve analiz edilen elementi içermemelidir.
- Modifikatör, grafit fırının ömrünü önemli ölçüde azaltmamalıdır.

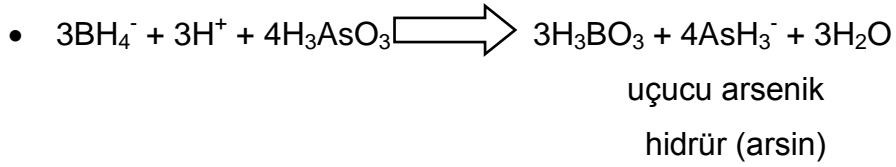
- Analiz edilen elementin dalga boyu civarında yüksek zemin absorpsiyonu oluşturmamalıdır [76].

2.4.2.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri

Atomik absorpsiyon tekniklerinde en yaygın numune verilme teknikleri alev ve elektrotermal atomlaştırıcılar olmasına rağmen başka atomlaştırma yöntemleri de geliştirilmiştir.

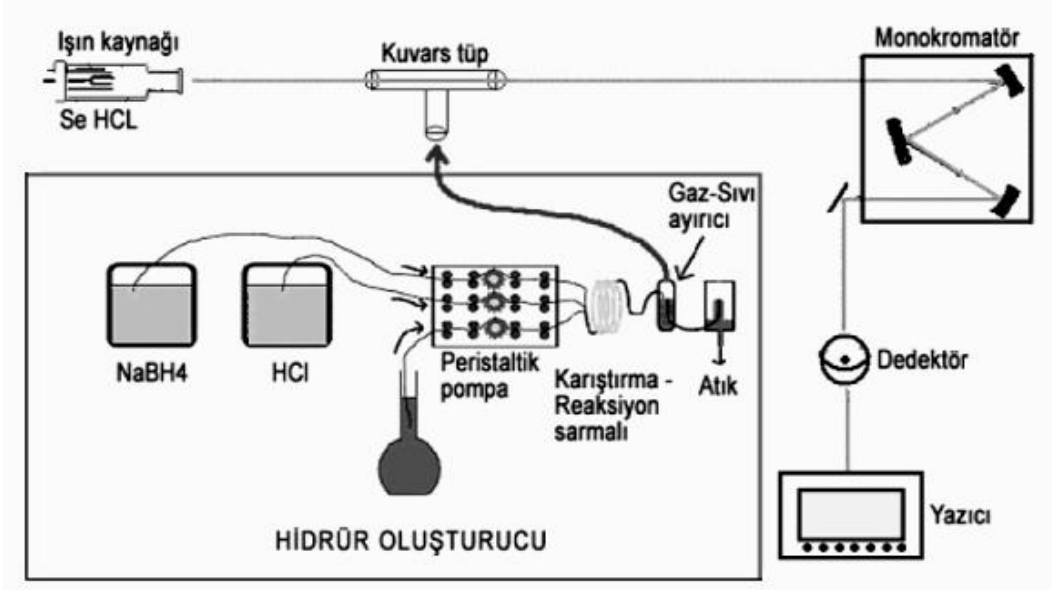
Hidrür Yöntemi

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan Se, Sb, Bi, Ge, Te, Sn ve Pb gibi elementlerin asidik ortamda sodyumborhidrür (NaBH₄) ile oluşturdukları uçucu hidrürlerden yararlanılarak, bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir. NaBH₄ eklenmesiyle gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibidir:



Hidrür oluşturma tekniğinin iki temel avantajı vardır:

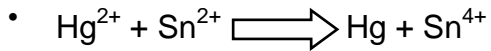
- Analit örnek matriksinden uzaklaştırılır. Bu da birçok girişimi önler.
- Gözlenebilme sınırı grafit fırında elde edilenden daha düşüktür.



Şekil 2.18. AAS' de hidrür oluşturma sistemi

Soğuk Buhar Yöntemi

Civanın buhar basıncı düşük ve difüzyon hızı yüksektir. Gözlenebilme sınırını düşürmek ve moleküler absorpsiyon, saçılma gibi önemli engellemelerin önüne geçmek için soğuk buhar yöntemi uygulanmaktadır. Burada çözeltilerde bulunan Hg^{2+} iyonları asitli ortamda $SnCl_2$ veya $NaBH_4$ çözeltisi ile elementel cıva dönüşür.



Oluşan cıva atomları hava, argon gibi taşıyıcı gazla absorpsiyon hücresine gönderilir. Atomların absorpsiyon ortamında daha uzun süre kalmasını sağlamak için grafit fırın veya alev yerine 10-15 cm uzunluğunda özel kuvarz hücreler kullanılmaktadır. Bu yöntemle 1 $\mu g/L$ miktarında civayı kolayca tayin edebilmek mümkündür. Ayrıca matris engellemelerinin de önüne geçilmiş olur [66].

2.4.3. Monokromatörler

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

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS' nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabilirdiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabilirdiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir [68].

2.4.4. Dedektörler

AAS' de ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirmek için dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar üzerine düşen ışın, şiddetiyle orantılı akım oluşturur. Monokromatörden gelen ışın, foton emisyonu yapan maddeyle kaplı olan kaba çarpar. Bu elektronların katotdan kopup anoda doğru hareket etmesine neden olur. Fotoçoğaltıcılar foton emisyonu yapan katot, kopan elektronları toplayan anot ve bu ikisinin arasında dinod olarak adlandırılan foton emisyonu yapan tabakaları ihtiva eder. Her dinod katotdan veya bir önceki dinodtan gelen elektronları toplar. Katotdan kopan elektronlar sırayla dinodlara çarpar ve daha fazla elektron kopararak anoda ulaşır. Bu şekilde oldukça fazla

elektron anoda göç eder. Bu işlemin verimliliği uygulanan voltaj ile kontrol edilir [77, 78].

2.4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

AAS' de nicel tayinlerde örneğin derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğundan bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle örneğin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olmak üzere 5 kısma ayrılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

2.4.5.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişiminin azalmasına, dolayısıyla absorpsiyon değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki alevlerde kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Örneğin hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden biri ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasını engeller.

2.4.5.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül kütlesi gibi fiziksel özelliklerinin, örnek ve standart çözeltide farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Bu

özellikler damlacık boyutunu belirler. Eğer bir çözeltinin viskozitesi ve özgül kütlesi fazla miktarda tuz eklenmesiyle artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, dolayısıyla bunun doğal bir sonucu olarak da aleve ulaşılan örnek miktarı azalır. Örneğin; analiz edilen örnekte, tayini istenen elementin yanında %1 kadar tuz içeriği bulunuyorsa, bu durum aynı derişimdeki tuz içermeyen çözeltisinin gösterdiği sinyalden farklı bir değerin elde edilmesine sebep olacaktır (matriks etkisi). Bunu önlemek için örnek ve standartlar aynı çözeltide hazırlanmalı ve tuz içeriği %0,5' in altında olmalıdır. Organik çözücüler kullanıldığında ise sinyalde bir artış gözlenir. Çoğu organik çözücünün viskozitesi ve özgül kütlesi sudan daha küçüktür ve dolayısıyla bunlar aleve kolaylıkla püskürtülürler. Daha düşük olan yüzey gerilimi sisleşmenin daha iyi olmasına yol açar ve sonuçta birim zamanda aleve daha fazla örnek ulaşır.

Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bunun için ya örnek seyreltilir ya da standart çözelti de aynı matriks içinde hazırlanır. Eğer bu şekilde fiziksel girişimler giderilemiyorsa, bu durumda standart ekleme yöntemi uygulanır. Fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmazlar.

2.4.5.3. İyonlaşma Girişimi

İyonlaşma girişimi, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boyunda olmadığından, iyonlaşma sonucu, beklenen absorbanstan daha küçük değerler elde edilir. İyonlaşma çoğunlukla atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. İyonlaşma sonucunda temeldüzeydeki toplam atom sayısı azalacağı için duyarlılık da azalır. Özellikle periyodik çizelgedeki alkali ve toprak alkali elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjisine sahiptirler ve bunlar atomlaşma sıcaklığında iyonlaşırlar. Bu tür elementler için alevli atomlaştırıcılarda hava/asetilen alevi yerine, daha soğuk olan hidrojen/hava veya propan/hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi bir ölçüde de olsa çözüm olabilir, fakat atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak

atomlaşmasını da engelleyebileceği ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabileceği için kesin bir çözüm yolu değildir.

İyonlaşma girişimini azaltmanın bir başka yolu ise, standart ve örnek çözeltilerine; lityum, sodyum veya potasyum gibi iyonlaşma enerjisi düşük bir başka elementin aşırısının eklenmesidir. Bu ekleme sonucu metalin iyonlaşması ile ilgili olan;



denge (M = nötral atom, M⁺ ise onun iyonik halidir.) eklenen alkali metallerin iyonlaşması sonucu açığa çıkan elektronlar nedeniyle sola kayar ve böylece analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde önlenmiş olur.

2.4.5.4. Spektral Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde *spektral girişimler*, atomlaştırıcıdaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalga boyunda ışık absorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar, çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri büyür. Spektral girişimler; ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de kaynaklanabilir.

Elementlerin oldukça dar olan absorpsiyon hatları nadiren de olsa birbirleriyle çakışabilir. Spektral girişimlere neden olabilecek bu tür çakışmalara örnek olarak; Sb ve Pb için 217,0 nm, Sb ve Cu için 217,9 nm, Sb ve Ni için 231,1 nm, Fe ve Mn için 279,5 nm, Fe ve Mg için 285,2 nm, Fe ve Ni için 352,4 nm, Pb ve Co için 241,2 nm, Hg ve Mg için 285,2 nm, Zn ve Fe için 213,9 nm, Cr ve Os için 290,0 nm, Ge ve Ca için 422,7 nm, Al ve V için ise 308,2 nm' deki hatlar verilebilir. Bu tür çakışmanın önüne geçmenin en kolay yolu, analiz edilen elementin diğer element ile çakışmayan başka bir hattını kullanmaktır. Diğer taraftan, atomlaştırıcıdaki türlerin yaydığı ışığa, analiz için seçilen element ile aynı dalga boyunda ise böyle bir durumda negatif hata meydana gelir, çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri küçülür. Bunu önlemek için dedektörün bu

frekans dışındaki ışımaları algılamaması sağlanmalıdır. Bu amaçla dedektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışımının önüne yerleştirilen ışık bölücüsünün frekansına ayarlanır.

2.4.5.5. Zemin Absorpsiyonu

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynağı, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda varolabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu tür istenmeyen etkiler *zemin absorpsiyonu* olarak bilinir ve bunlar absorpsiyon değerlerinde gerçek olmayan artışlara neden olarak analiz sonuçlarının hatalı bulunmasına yol açarlar.

Işık saçılması; alevde yanmanın tam olarak gerçekleşmemesinden veya buharlaşmadan kaynaklanır. Elektrotermal atomlaştırıcıda ise örneğin sisteme verildiği atomlaştırıcının orta kısmında sıcaklığın hızla artması sonucu oluşan tanecikler veya duman nedeniyle olur. Çok yüksek atomlaşma sıcaklıklarında da tanecikler grafit fırın yüzeyinden atılabilirler. Oyuk katot lambasından gelen ışığın tanecikler tarafından saçılması Rayleigh yasasına uyar ve saçılma şiddeti kullanılan dalga boyunun dördüncü kuvveti ile ters orantılıdır, dolayısıyla saçılma etkisi, tanecik boyutlarının büyümesi ve dalga boyunun azalması ile daha da şiddetlenir.

Atomlaştırıcıda bulunan molekül veya radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle de grafit fırın atomlaştırıcılarda, önlenmesi gereken önemli bir girişim türüdür. Kolaylıkla atomlaşan bir element, zorlukla atomlarına ayrılan bir matriks varlığında düşük sıcaklıklarda tayin edildiğinde, alevde çok sayıda molekül oluşabilir. Ayrıca matrikste yüksek derişimde bulunan bir element alev gazları ile oksitmolekülleri veya hidroksit radikalleri oluşturabilir. Bunlar elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışımayı absorplarlar. Bu durumda incelenen element ile molekül aynı spektral aralıkta absorpsiyon yapıyorlarsa, doğal olarak bir girişim söz konusu olacaktır. Örneğin; hava/asetilen alevinde baryumun rezonans hattı CaOH radikalinin bandı ile 553,6 nm' de çakışır,

yani baryum analizinde kalsiyum girişime neden olur. Bu sorun, CaOH radikalının bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yakıcı gaz olarak hava yerine nitroz oksit seçilmesiyle kolayca yok edilir.

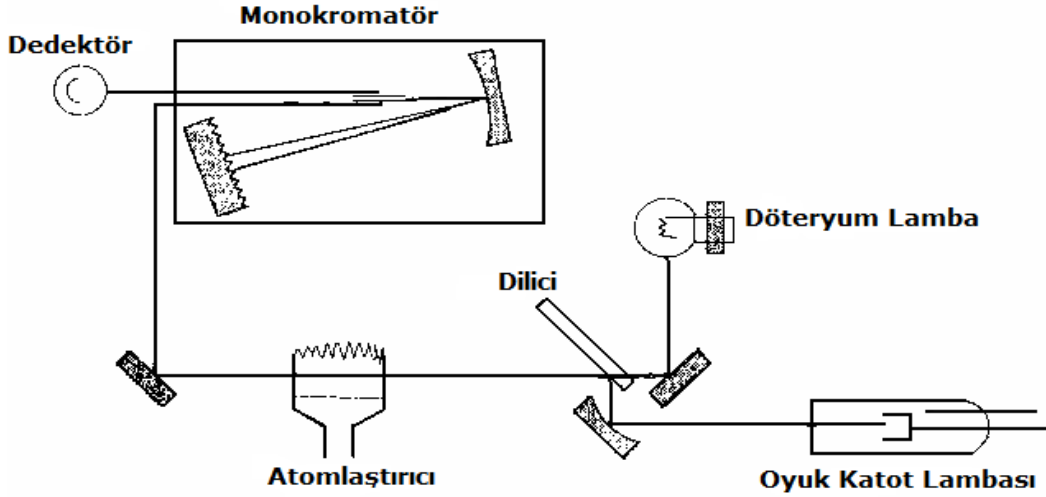
Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, grafit fırın atomlaştırıcılarla yapılan analizlerde birim hacimde bulunan tanecik sayısı dahafazla olduğu için daha fazla girişime yol açarlar. Moleküler absorpsiyonun atomik absorpsiyona etkisi, düşük atomlaşma sıcaklıklarında bileşik ve radikallerin tamolarak ayrışmaması nedeniyle artar. Bunun yerine AAS' de nitroz oksit/asetilen alevi kullanmak bu sorunu çözer. Ayrıca analiz elementinde kayıp olmaksızın uygulanabilecek yüksek bozunma sıcaklığı veya uygun bir kimyasal önışlem ile atomlaşma basamağından önce moleküler matriks giderilmelidir.

Bütün zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp, girişimden doğan absorbans bundan çıkarılmaktadır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler; *çift hat yöntemi*, *sürekli ışık kaynağı kullanımı*, *Zeeman etkisi yöntemleridir*.

Çift hat yönteminde, önce analiz elementinin atomik absorpsiyonda tayininde kullanılan dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm, analiz elementinin absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamıdır. İkinci ölçümise, analiz elementinin absorplama yapmadığı yakın bir dalga boyunda gerçekleştirilir. İkinci ölçüm, sadece zemin absorbansına ait olup, birinciden çıkarıldığında düzeltilmiş sinyal olarak örneğin gerçek absorbans değeri elde edilir [66, 70, 79, 80].

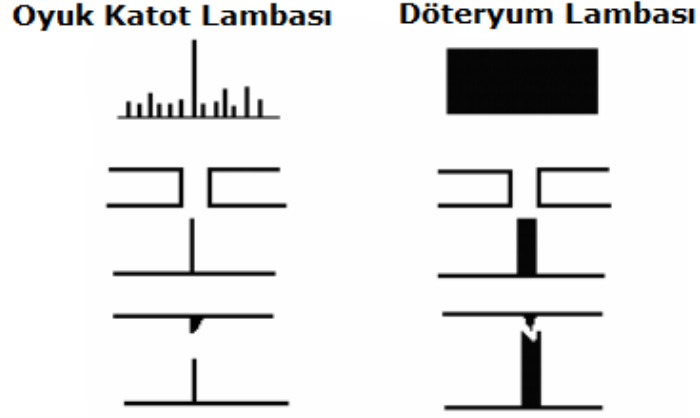
Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışımaya yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2-0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorbans değeri ölçülür.

Şekil 2.19' da sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.



Şekil 2.19. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi

Şekil 2.20' de döteryum lambası kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıktaki sürekli ışın kaynağından gelen ışının örnek atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışının absorpsiyonu (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambasının absorpsiyonundan (zemin+atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorpsiyon değerleri elde edilmiş olur.



Şekil 2.20. Döteryum lambası ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi

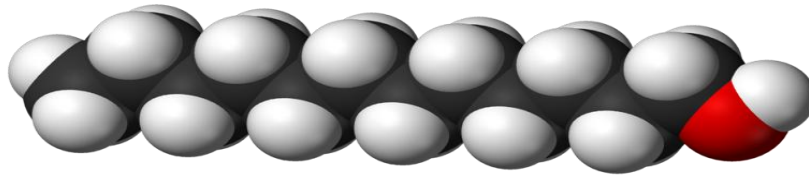
Bir atomik spektral hattın kuvvetli manyetik alan etkisinde birbirinden az farklı dalga boylarında bileşenlere ayrılmasına *Zeeman etkisi* denir. Bu bileşenler π ve σ' dir. Oyuk katot lambası manyetik alan içinde olmadığından, yaydığı ışığa tek dalgaboyundadır. Analiz elementinin absorpsiyon hattının π bileşeni oyuk katot lambasının yaydığı ışığa ile aynı dalgaboyunda fakat manyetik alana paralel yönde polarize ışığı absorplayabilir. Oyuk katot lambasına gelen ışığa π bileşeni ile aynı yönde polarize ışık ise, bu ışık analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Fakat oyuk katot lambasının ışığı manyetik alana dik yönde polarize bir ışık ise, aynı dalga boyunda olduğu halde, analiz elementinin atomları tarafından absorplanamaz, sadece zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Monokromatöre ardarda ulaşan iki absorpsiyon arasındaki fark ölçülerek doğru absorbans değeri elde edilir [66].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Reaktifler

Sb(III) stok çözeltisi olarak (1000 mg/L) antimon potasyum tartarat standart çözeltisi (BDH Laboratory Reagents) kullanılmıştır. Standart çözeltiler stok çözeltinin uygun miktarda deiyonize su kullanılarak seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

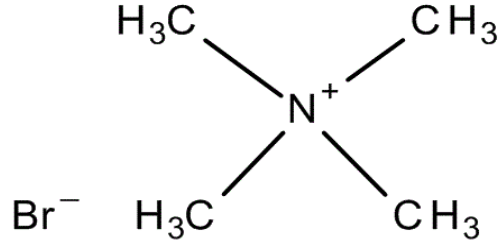
Ekstraksiyon çözücüsü, 1-dodekanol, yoğunluğu 0,83 g/mL, erime noktası 24 °C olan şeffaf görünümlü sıvı bir maddedir. Kimyasal formülü $C_{12}H_{26}O$ ' dur. Kimyasal yapısı Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 1-dodekanolün yapısı

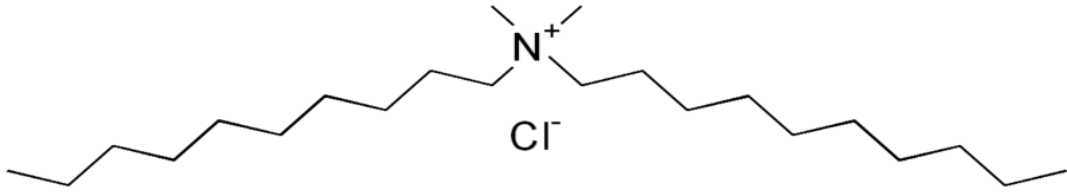
Kompleksleştirici madde olarak KI kullanılmıştır. Kullanılan tuzun molekül kütlesi 166 g/mol' dür ve suda çözünen bir maddedir. Taramalar sırasında 100 mL Sb(III) çözeltisine %5 miktarında içerecek şekilde KI katısı eklenmiştir.

Katyonik yüzeyce aktif madde (surfactant) etkisini incelemek için tetrametil amonyum bromür (TMAB) ve didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) olmak üzere 2 farklı kimyasal madde kullanılmıştır. Tetrametil amonyum bromürün molekül kütlesi 154,05 g/mol' dür. Kimyasal formülü $(CH_3)_4NBr$ ' dir. Kimyasal yapısı Şekil 3.2' de gösterildiği gibidir. Taramalar sırasında 100 mL Sb(III) çözeltisine 6,6 mmol/L derişiminde 1 mL TMAB çözeltisi eklenmiştir.



Şekil 3.2. Tetrametil amonyum bromürün yapısı

Didesil dimetil amonyum klorürün molekül kütlesi 362,08 g/mol ve sıvı fazda bir maddedir. Kimyasal formülü $C_{22}H_{48}NCl$ ' dir. Kimyasal yapısı Şekil 3.2' de gösterildiği gibidir. Taramalar sırasında 100 mL Sb(III) çözeltisine 6,6 mmol/L derişiminde 1 mL DDAC çözeltisi eklenmiştir.



Şekil 3.3. Didesil dimetil amonyum klorürün yapısı

Çözeltilerin pH' ının ayarlanabilmesi için 1:1 oranında deiyonize su ile hazırlanmış H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Viskoz organik fazın seyreltilmesi için metanol kullanılmıştır. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla TMDA-61.2 (ortified water) sertifikalı referans maddesi kullanılmıştır. Yabancı iyon etkisini araştırmak amacıyla $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ca(NO_3)_2$, $Na_2(CO_3)$, $Na_3(PO_4)$, Hg_2Cl_2 , As_2O_3 , $NaCl$ katılarının deiyonize su ile hazırlanmış çözeltileri kullanılmıştır.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde hidrür oluşturmak için 0,01 M NaOH (Merck) çözeltisi içerisinde günlük hazırlanmış %0,2 (m/v) $NaBH_4$ çözeltisi kullanılmıştır. Derişik HCl (Merck) çözeltisi kullanılarak hazırlanmış %10' luk HCl çözeltisi ile ortam asidik hale getirilmiştir.

Grafit fırınlı AAS' de modifikatör olarak 0,005 mg/10 µL Pd ve 0,003 mg/10 µL Mg(NO₃)₂ çözeltileri kullanılmıştır. Pd çözeltisi, 1000 mg/L Pd standart çözeltisi (Sigma-Aldrich) deiyonize su ile seyreltilerek, Mg(NO₃)₂ çözeltisi ise Mg(NO₃)₂ (Merck) katısı deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su Barnstead Nanopure Diamond model deiyonize su cihazından sağlanmıştır. Çözeltilerin pH' larının ayarlanmasında Fisher Scientific Accument 15 model pH metre, karıştırılmasında ise Thermo Elektron Corporation, Variomag Telesystem, Komet marka manyetik ısıtıcılı karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Önderiştirme işleminden sonra organik fazda toplanan Sb(III) analizlerinde, Perkin-Elmer AAnalyst 800 model alevli, grafit fırınlı (elektrotermal) ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Hidrür oluşturmak için tam otomatik olarak çalışan sürekli akış sistemi FIAS-100 kullanılmıştır.

Işık kaynağı olarak Perkin Elmer marka oyuk katot lambası (HCL) kullanılmıştır.

3.2.1.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Örneklere bulunan yüksek derişimlerdeki antimonun analizi için (mg/L seviyesinde) Alevli AAS kullanılmıştır. Alevli AAS tekniğinde hava-asetilen alevi kullanılmıştır. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için döteryum lambası kullanılmıştır. Tüm ölçümler integrali alınmış absorbansın pik alanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1' de antimonun Alevli AAS cihazında analizi sırasında uygulanan parametreler verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alevli AAS cihazında analiz sırasında kullanılan parametreler

Element	Işık Kaynağı	Dalgaboyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Slit Aralığı (nm)	Hava/asetilen Akış Hızı (L/min)
Sb	HCL*	217,6	20	0,7	17/2,2

*HCL: Oyuk Katot Lambası

3.2.1.2. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Daha düşük seviyelerdeki antimon analizi için grafit fırın atomlaştırıcılı Perkin Elmer AAnalyst 800 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılmıştır. Zemin engellemelerinin düzeltilmesi için Zeeman etkisi yöntemi kullanılmıştır. Matriks modifikatörü olarak 0,005 mg/10 µL Pd ve 0,003 mg/10 µL Mg(NO₃)₂ kullanılmıştır. AS-800 otomatik örnekleyici kullanılarak 20 µL hacimde standart veya örnek ve 10 µL hacimde matriks modifikatörlerinin grafit tüpe enjekte edilmesi sağlanmıştır. Tüm ölçümler pik alanı kullanılarak elde edilmiştir. Antimonun analizi sırasında cihazda uygulanan parametreler ve grafit fırın sıcaklık programı Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Grafit Fırınli AAS cihazında analiz sırasında kullanılan parametreler

Element	Işık Kaynağı	Dalgaboyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Slit Aralığı (nm)
Sb	HCL	217,6	20	0,7

Çizelge 3.3. Perkin Elmer AAnalyst 800 cihazının grafit fırın sıcaklık programı

İşlem	Son Sıcaklık (°C)	Artış Süresi (s)	Sabit Kalma Süresi (s)	Argon Akış Hızı (mL/dak)	Gaz Türü
Kurutma I	110	1	30	250	Normal
Kurutma II	130	15	30	250	Normal
Külleme	1300	10	20	250	Normal
Atomlaşma	1900	0	5	0	Normal
Temizleme	2450	1	3	250	Normal

Grafit fırında (GF) analiz süresi alevdekinden daha uzundur. Ancak, GF-AAS yüksek duyarlılığa sahiptir ve 5-50 µL gibi oldukça küçük örnek hacimleri ile çalışabilme imkanı sunar. Birçok metal için grafit fırında tayin sınırı alevden 100 ile 1000 kat daha düşüktür. Bu durum çalışmalarımızda µg/L seviyelerinde antimon derişiminin tayinine olanak sağlamıştır.

3.2.1.3. Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Hidrür Oluşturmalı AAS sistemi çok düşük antimon seviyeleri (2,5-25 µg/L) için kullanılarak yüksek performansta analize olanak sağlanmıştır. Hidrür sistemi olarak Perkin Elmer model FIAS-100, ısıtılmış kuartz absorpsiyon hücresine örneğin taşınması için kullanılmıştır. FIAS-100 sistemi bir peristaltik pompa, beş yollu vana, bir reaksiyon hücresi ve gaz kontrolden oluşmaktadır. Gaz akış hızı 40 ve 70 mL/dak aralığında ayarlanmıştır. Reaksiyon hücresinde FIAS-100 sistemi ile numunenin %10' luk HCl çözeltisi kullanılarak asitlendirilmiş çözeltisi ve %0,2 (m/v)'lik sodyum borhidrür çözeltisi (0,01 M NaOH içerisinde hazırlanmış) eklenmesi ile antimonun uçucu hidrürü oluşturulmuştur. Uçucu hidrür bileşeni ısıtılmış kuartz hücreye argon gazı ile sürüklenmiştir. Analitik programın ayrıntıları Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5' de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Hidrür Oluşturmalı AAS cihazında analiz sırasında kullanılan parametreler

Element	Işık Kaynağı	Dalgaboyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Slit Aralığı (nm)	Hücre Sıcaklığı (°C)	Örnek Hacmi (µL)
Sb	HCL	217.6	20	0.7	900	500

Çizelge 3.5. FIAS-100 sisteminde kullanılan analiz programı

Basamak Numarası	Zaman (s)	Pompalama Hızı (rpm)	Vana	Okuma
Sb				
Öndoldurma	3	55	Doldurma	
1	6	55	Doldurma	
2	3	80	Enjeksiyon	
3	5	80	Enjeksiyon	Açık

3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. Antimon İyonlarının SFODME ile Önderiştirilmesi Yönteminde Optimum Şartların Tespiti

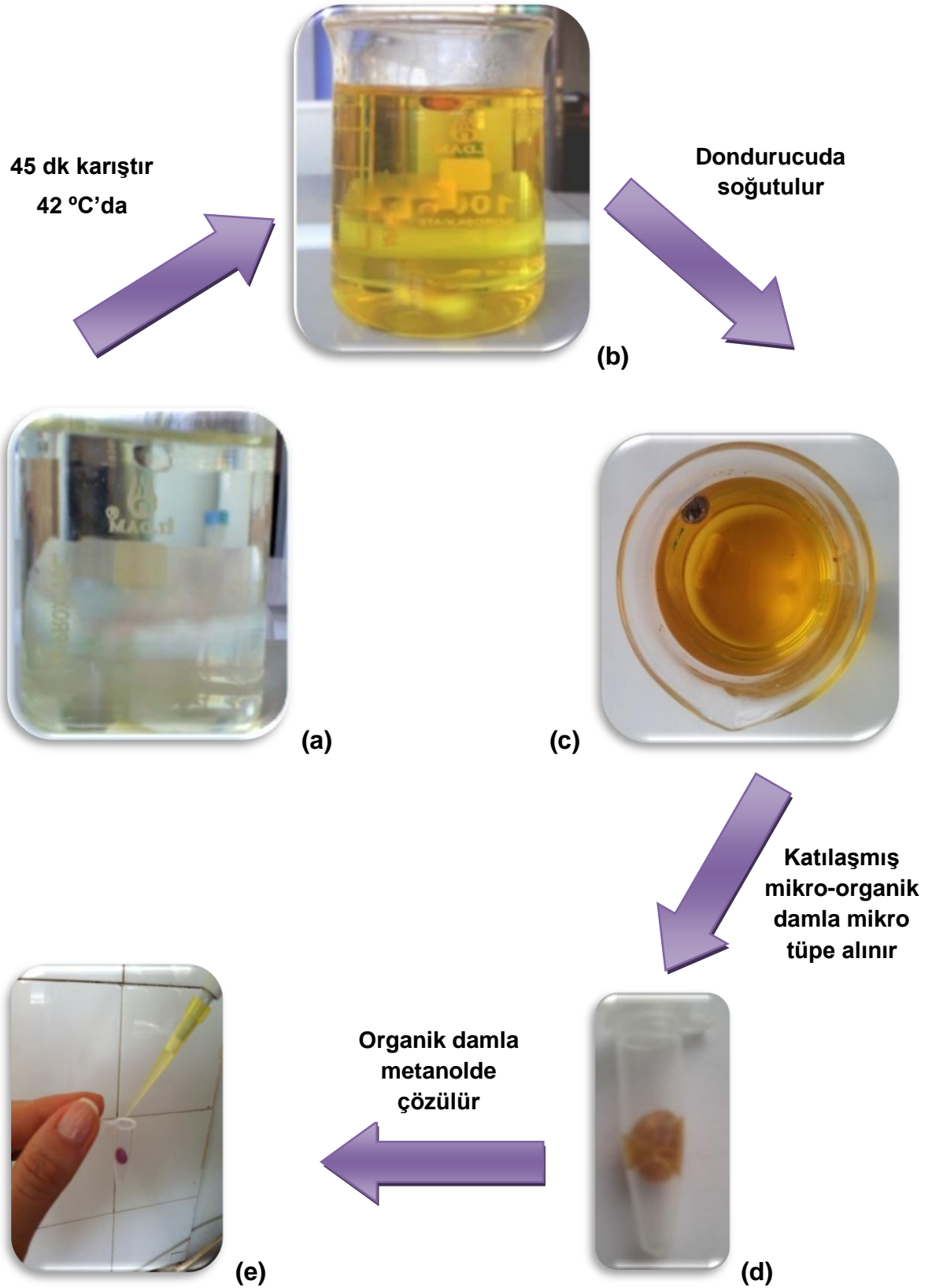
SFODME yöntemi kullanılarak yapılan antimon tayini deneylerinde, pH, antimon iyon derişimleri, kompleksleştirici miktarı, sıcaklık, ekstraksiyon süresi, karıştırma hızı, yüzey aktif madde miktarı, organik fazın son hacmi ve örnek hacminin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneylerde standart ya da örnek çözelti, manyetik karıştırıcıda bulunan 100 mL' lik behere aktarılmıştır. Yapılan taramalarda ekstraksiyonun katyonik yüzeyce aktif maddenin bulunduğu ortamda gerçekleştiği belirlendiği için sulu çözeltiye %8' lik didesil dimetil amonyum klorür çözeltisinden 1 mL eklenmiştir. Çözeltinin pH' ının ayarlanması için Sb içeren çözeltilere 15 mL 1:1 oranda deiyonize su ile hazırlanmış H₂SO₄ çözeltisinden eklenmiştir. Antimonun önderiştirilmesi için karıştırıcı hızı 500 rpm'e, sıcaklık 42 °C' ye ayarlanarak 5 g KI örnek çözeltiye eklenmiş ve çözelti son hacmi deiyonize su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır. Son olarak 100 µL 1-dodekanol çözeltisi örnek

çözeltilerinin üzerine damlatılmıştır (Şekil 3.4 (a)). Damla halindeki organik çözücünün yoğunluğu sudan düşük olduğu için sulu çözeltilerin yüzeyinde yüzmektedir. Uygun karıştırma hızında ve süresinde Sb(III) iyonları 1-dodekanol içine ekstrakte edilmektedir (Şekil 3.4 (b)). Uygun ekstraksiyon süresi sonunda (45 dak) organik fazı katılaştırmak için beher dondurucuya konulmuştur (Şekil 3.4 (c)). Daha sonra katılaşmış damla bir spatül yardımıyla konik bir tüpe aktarılarak (Şekil 3.4 (d)) metanol ile 300 µL' ye seyreltilmiştir (Şekil 3.4 (e)). Seyreltilmiş çözeltideki analit miktarı alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılarak tayin edilmiştir. FAAS' de kalibrasyon doğrularının oluşturulmasında Sb(III) çözeltilerinin uygun miktarda ana stok çözeltiden seyreltilmiş standart çözeltileri kullanılmıştır. SFODME yönteminin uygulanabilirliğini ve doğruluğunu belirlemek amacıyla referans standart madde ve gerçek su örnekleri ile çalışılmıştır.

Uygulanan önderiştirme işlemi Şekil 3.4' de şematik olarak gösterilmiştir.

3.3.2. PET Şişelerdeki İçme Sularında Antimon Tayini

Farklı PET şişelerde beklenen suya geçen antimon miktarının belirlenebilmesi için 330 mL' lik farklı PET şişeler kullanılmıştır. Antimonun suya geçişinde çevresel faktörlerin etkisini belirleyebilmek için depolama süresi, UV ışığa maruz kalma süresi, sıcaklık ve farklı türlerde plastiklerin etkisi incelenmiştir. PET şişelerde bekletilmiş sularda antimon miktarını analiz edebilmek için optimum koşulları belirlenmiş olan SFODME yöntemi ile önderiştirme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.4. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) tekniğinin içme sularından antimonun önderiştirilmesi için uygulanma basamakları

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

4.1. Sb İyonlarının Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME) ile Önderiştirilmesi

4.1.1. Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi

Uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimi sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinin optimum şartların belirlenmesinde çok önemli yer tutar. Seçilen organik çözücünün bazı özelliklere sahip olması gerekir:

- Su ile karışmamalı,
- Uçuculuğu az olmalı,
- Düşük yoğunlukta olmalı,
- Oda sıcaklığına yakın bir erime noktasına sahip olmalıdır (10-30 °C).

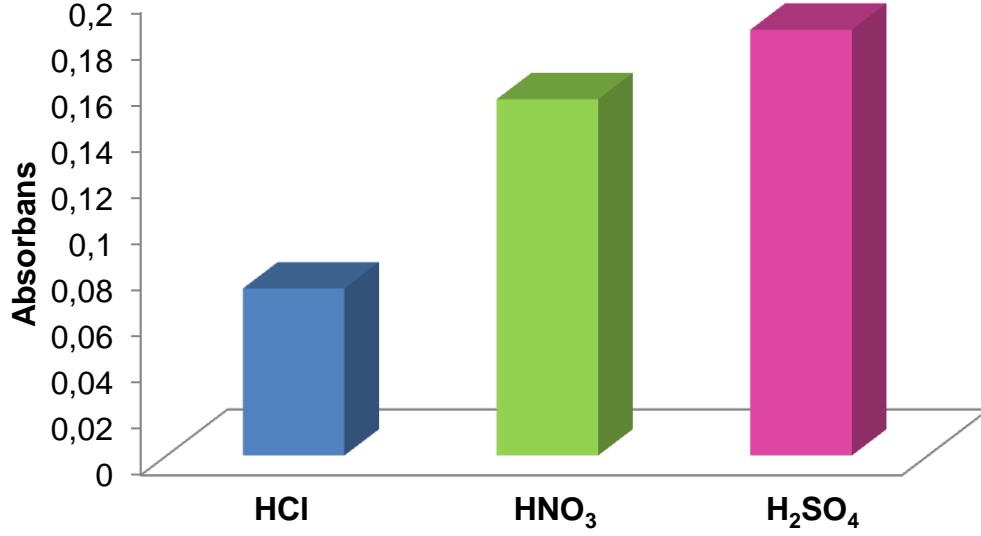
Tüm bu özelliklere göre 1-undekanol, 1-dodekanol, 2-dodekanol, 1-bromoheksadekan, n-heksadekan, 1,10-diklorodekan ve 1-klorooktodekan ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılabilir. Yapılan çalışmalarda 1-dodekanol kullanılarak elde edilen ekstraksiyon veriminin %99 dolayında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç ve uygun fiyat avantajı nedeniyle ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-dodekanol seçilmiştir. 1-dodekanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon tekniğinde kullanılan organik çözücü 1-dodekanolün özellikleri

Molekül formülü	C ₁₂ H ₂₆ O
Mol kütlesi	186.34
Görünüm	Renksiz
Yoğunluk	0.8309
Erime noktası	24°C
Kaynama noktası	259°C
Suda çözünürlüğü	Çözünmez
Etanol ve dietilelerde çözünürlüğü	Çözünür

4.1.2. pH Etkisi

Ortamın pH' ı metal-şelat oluşumunda ve sonrasındaki ekstraksiyonda çok önemli rol oynar. SFODME yöntemi ile metal iyonlarının ayrılması küçük hacimdeki ekstraksiyon çözücüsüne ekstrakte olmuş uygun hidrofobisitede kompleksin oluşumuna dayanır. Ekstraksiyon geri kazanımı da kompleksin oluştuğu pH' a bağlıdır. Bu çalışmada pH ayarlamaları için üç farklı asit ile çalışılmıştır. Şekil 4.1' de görüldüğü gibi bütün deneysel koşullar aynı tutularak çözeltinin pH' ının ayarlanması için 1:1 oranda deiyonize su ile seyreltilmiş HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılarak deneyler yapılmıştır.

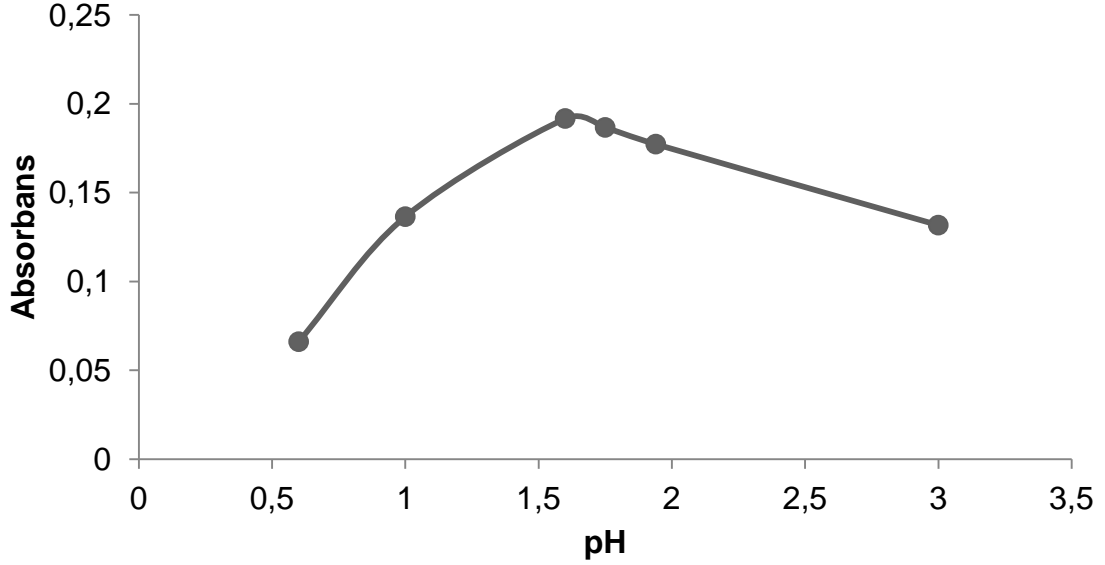


Şekil 4.1. Asit türünün Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

C₀: 100 µg/L Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 µL, KI miktarı: %5 (m/v), DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırma hızı: 500 rpm, sıcaklık: 42 °C, ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekilde görüldüğü gibi, en iyi sonuçlar HNO₃ ve H₂SO₄ ile elde edilmiştir. HCl ile yapılan deneylerin sonucunda absorbans değeri düşük çıkmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlar literatür ile de uyum içerisindedir. Marczenko' nun da belirttiği antimon tayin yönteminde H₂SO₄ ortam pH' ını ayarlamak için uygun reaktif olarak yer almıştır [81]. Bu çalışmadan sonraki Sb(III) deneyleri için 1:1 oranda deiyonize su ile hazırlanmış H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır.

KI varlığında hacimce 1:1 oranda hazırlanmış H₂SO₄ çözeltisinin farklı hacimleri antimon çözeltisine eklenerek pH' ın ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, antimon iyonları için en uygun pH tarama aralığının 0,5-3 aralığı olduğunu göstermiştir. pH değeri 3' ün üzerindeki değerlerde herhangi bir absorbans değeri gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



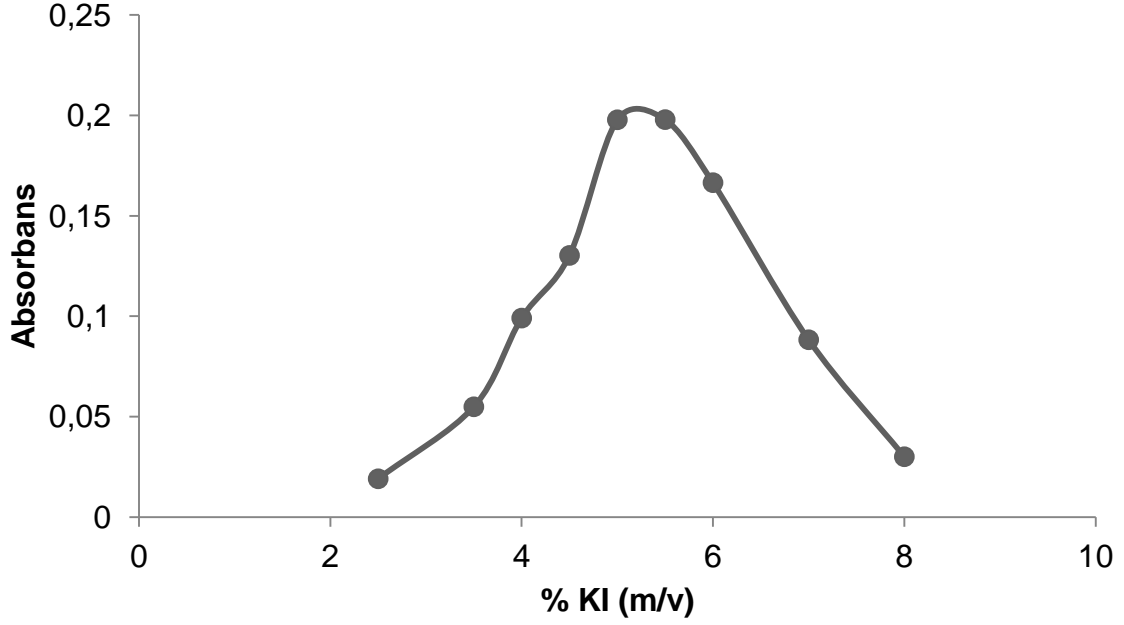
Şekil 4.2. Ortam pH' ının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

C_0 : 100 µg/L Sb(III), örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 µL, KI miktarı: %5 (m/v), DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırmaya hızı: 500 rpm, sıcaklık: 42 °C, ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekilden görüldüğü gibi, 100 µg/L Sb(III) çözeltisi kullanılarak yapılan deneyler sonucunda, maksimum absorbans değeri pH 1,5 civarında gözlenmiştir. Daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde ise elde edilen absorbans değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle ileriki deneyler için pH~1,5 seçilmiştir.

4.1.3. KI Miktarının Etkisi

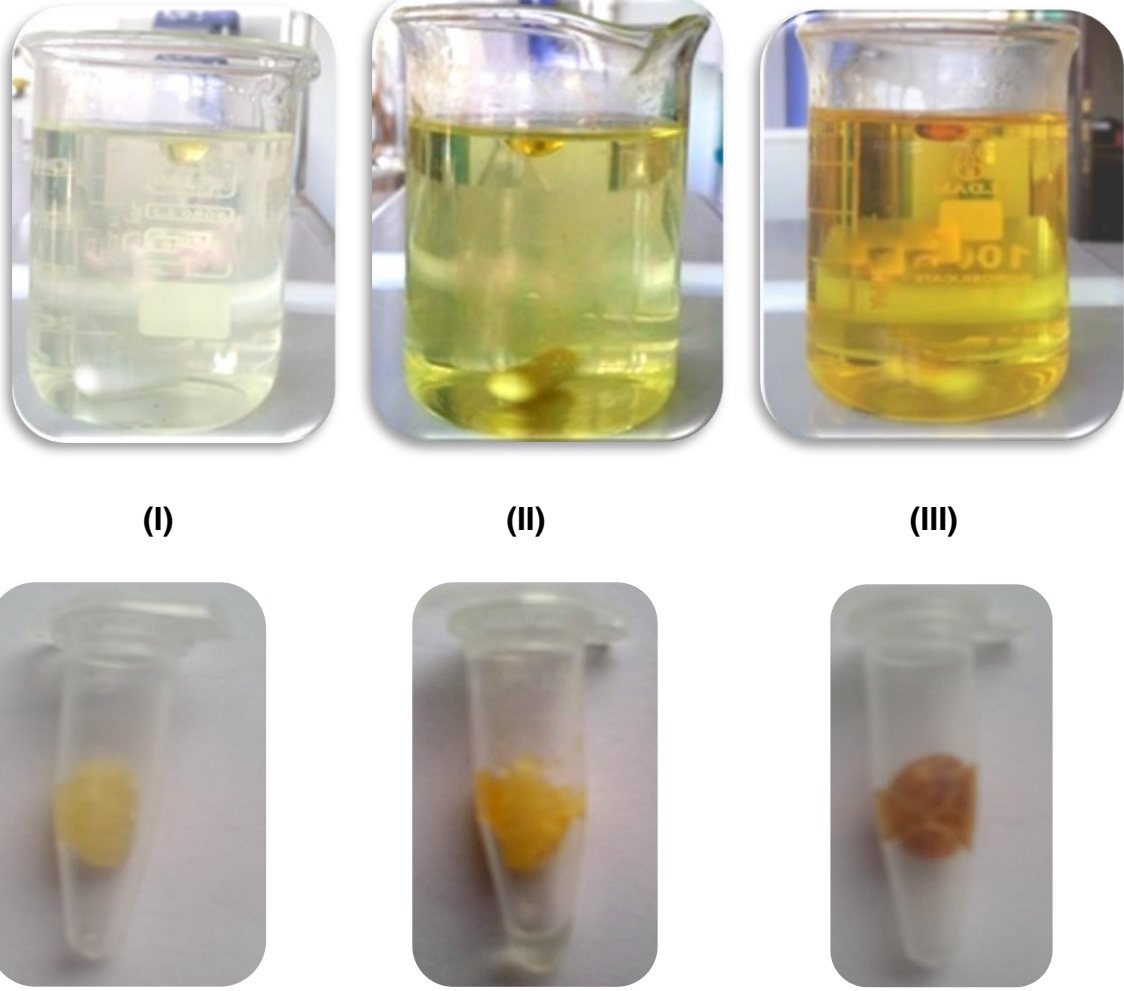
Metal iyonlarının sulu örnekten ayrılması ve önderiştirilmesi işleminde, kompleksleştirici maddenin metal iyonları ile hızlı ve kararlı kompleks yapı oluşturması istenir. Bu nedenle kompleksleştirici madde seçimi önemlidir. Kompleks oluşumunda, pH' ın yanı sıra ortamdaki metal iyonlarının tamamının kompleks oluşturması için kompleksleştirici madde miktarının da yeterli olması gerekir. Bu çalışmada kompleksleştirici madde olarak KI kullanılmıştır. pH' ı yaklaşık 1,5' a ayarlanmış 100 mL Sb(III) çözeltisine %2,5 ile %8 (m/v) arasında değişen miktarlardaki KI katısı eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.3. KI miktarının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

C_0 : 100 $\mu\text{g/L}$ Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 μL ,
DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırma hızı: 500 rpm, sıcaklık: 42 $^\circ\text{C}$,
ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekilde görüldüğü gibi 100 $\mu\text{g/L}$ Sb(III) çözeltisi kullanılarak yapılan bu çalışmada, KI derişimi arttıkça Sb(III)' e ait absorbans değeri artmakta, %5 (m/v) civarında maksimum absorbans değerine ulaşmakta ve sonrasında azalmaktadır. %5,5' in üstündeki miktarlarda KI eklendiğinde çökme gözlenmiştir. Bunun sebebi, ortamda bulunan fazla miktardaki iyodürün didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) olarak kullanılan katyonik yüzeyce aktif madde ile iyon çifti oluşturarak yüzeyce aktif maddenin etkinliğini azaltması olabilir. Bu sonuçlara göre sonraki deneylerde %5' lik (m/v) KI miktarı optimum değer olarak belirlenmiştir.



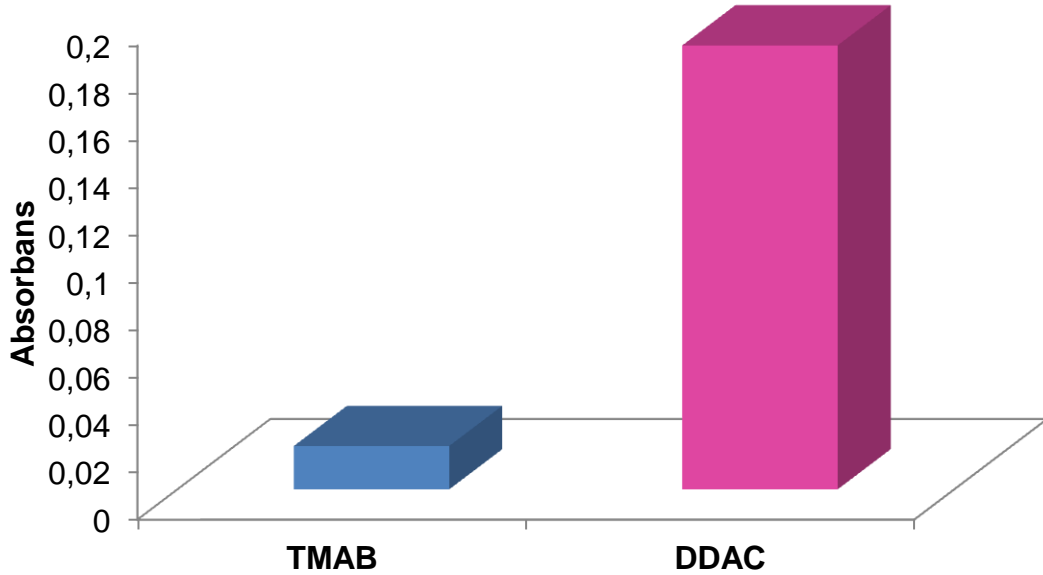
Şekil 4.4. Farklı miktarda eklenmiş KI' ün Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. (I) 1 g KI içeren Sb çözeltisindeki organik damlanın görüntüsü, (II) 2,5 g KI içeren Sb çözeltisindeki organik damlanın görüntüsü, (III) 5 g KI içeren Sb çözeltisindeki organik damlanın görüntüsü

Şekil 4.4' de görüldüğü gibi ortamdaki KI miktarı arttıkça, damlanın rengi koyulaşmıştır. Bu durumda organik damla içerisine ekstrakte edilmiş $[SbI_4]^+[DDA]^-$ iyon çifti organik faza ekstrakte oldukça damlanın renginin koyulaştığı gözlenmiştir.

4.1.4. Katyonik Yüzeysel Aktif Maddenin Etkisi

Çözeltide oluşmuş $[SbI_4]^-$ negatif yüklü kompleksin apolar olan organik damlaya geçmesini sağlamak ve bu negatif yüklü kompleks ile yüksüz bir iyon çifti oluşturması için ortama katyonik yüzeysel aktif madde eklenmiştir. Bütün deneysel

koşullar aynı tutularak elimizde bulunan iki farklı katyonik yüzeyce aktif madde tetrametil amonyum bromür (TMAB) ve didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) 6,6 mmol/L derişiminde ortama eklenmiş ve ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

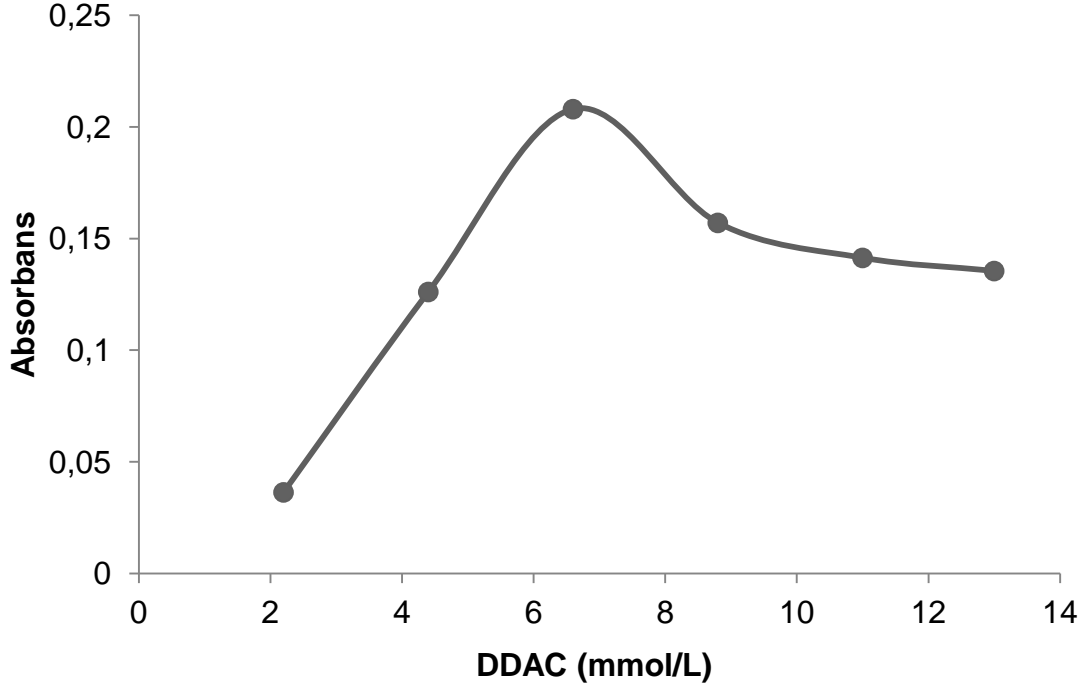


Şekil 4.5. Katyonik yüzeyce aktif madde türünün Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine etkisi. C_0 : 100 $\mu\text{g/L}$ Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 μL , KI miktarı: %5 (m/v), TMAB derişimi: 6,6 mmol/L, DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırmaya hızı: 500 rpm, sıcaklık: 42 °C, ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekil 4.5' de görüldüğü gibi, en iyi absorbans değeri didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Bu nedenle sonraki deneyler için katyonik yüzeyce aktif madde olarak didesil dimetil amonyum klorür seçilmiştir.

Örnek çözeltilerine KI eklenerek $[\text{SbI}_4^-]$ kompleksi uygun pH' da oluşturulmuştur. Ne yazık ki bu negatif yüklü kompleksin apolar organik damlaya transferi azdır. Komplekse hidrofobik özellik kazandırmak amacıyla ortama eklenmiş olan DDAC nötral bir iyon çifti oluşumuna ve bu yapının kolaylıkla apolar 1-dodekanol damlasına ekstraksiyonuna olanak sağlamıştır.

Kompleksin damlaya ekstrakte edilebilmesi için ortama katyonik yüzeyce aktif maddenin eklenmesi önemli bir faktördür. DDAC konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

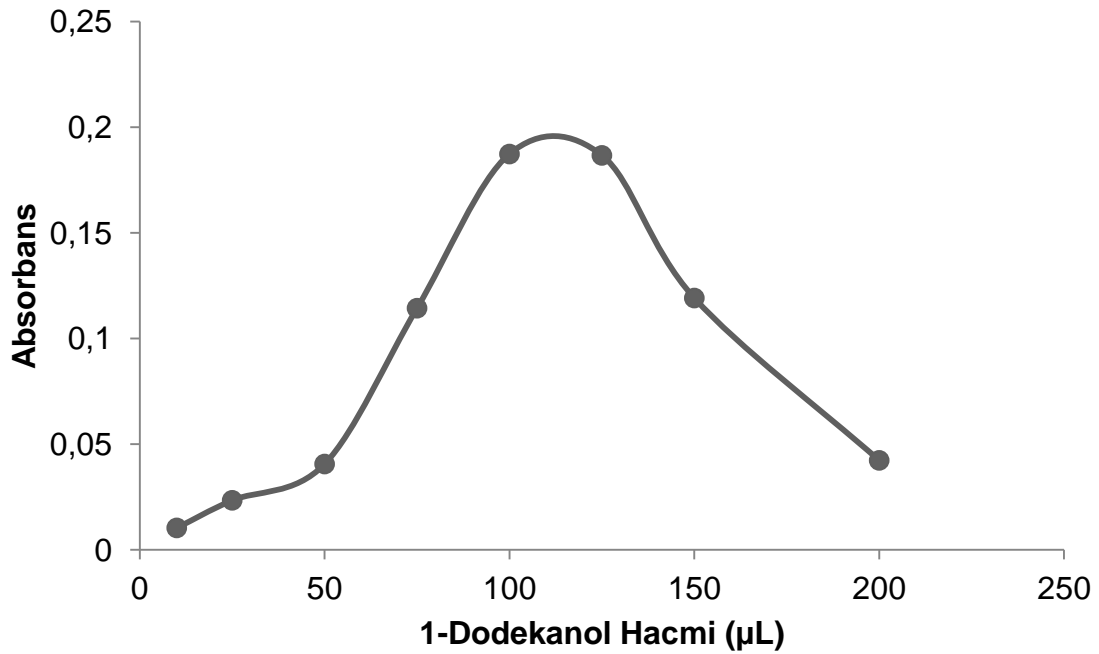


Şekil 4.6. Didesil dimetil amonyum klorür miktarının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. C_0 : 100 $\mu\text{g/L}$ Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanolün hacmi: 100 μL , KI miktarı: %5 (m/v), karıştırma hızı: 500 rpm, sıcaklık: 42 °C, ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekilden görüldüğü gibi, antimon ekstraksiyonunun verimine didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) derişiminin etkisi oldukça yüksektir. 6,6 mmol/L DDAC derişiminde maksimum absorbans görülmüş, daha yüksek konsantrasyonlarda sabit kalmıştır. Bu nedenle optimum DDAC değeri 6,6 mmol/L olarak seçilmiştir.

4.1.5. Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi

Bütün ekstraksiyon tekniklerinde ekstraksiyon çözücü hacmi, ekstraksiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Mikrodamlaya analitin taşınma oranı, sulu faz ve ekstraksiyon fazı arasındaki ara yüzey alanı ile doğru orantılı, ekstraksiyon fazının hacmi ile ters orantılıdır. Bu nedenle damla hacmi arttıkça, ara yüzey alanı ve ekstraksiyon verimi artar. Damla hacminin daha fazla artmasıyla, çözücü hacminin etkisi baskın gelir ve ekstraksiyon verimi düşer [14]. Ekstraksiyon çözücü hacmini inceleyebilmek için, 10-200 μL arasında değişen farklı hacimlerde 1-dodekanol kullanılarak antimon ekstraksiyonu tekrarlanmıştır.



Şekil 4.7. Dodekanol hacminin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

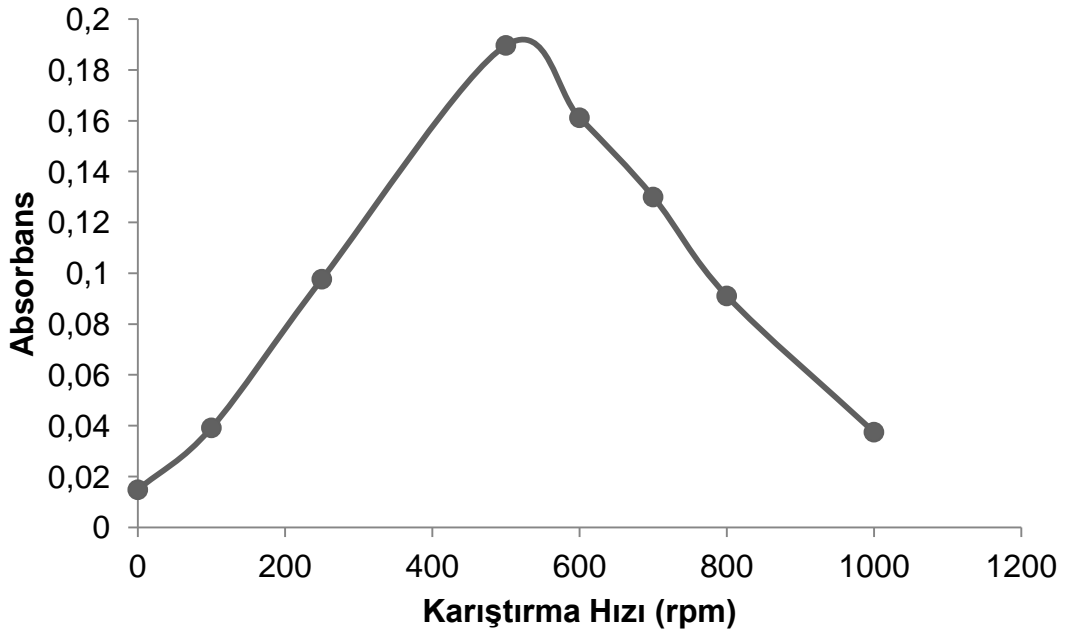
C_0 : 100 $\mu\text{g/L}$ Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, KI miktarı: %5, DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırma hızı: 500 rpm, sıcaklık: 42 $^{\circ}\text{C}$, ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekilden görüldüğü gibi, Sb(III) iyonlarına ait absorbans değerleri 10-100 μL 1-dodekanol hacmi aralığında artmakta, 125 μL ' den daha büyük hacimlerde düşmektedir. Bunun sebebi, büyük hacimlerdeki damlanın metanolde tamamen çözünememesi nedeniyle ekstraksiyon veriminin düşmesi olabilir. Bu çalışmada

yapılan ekstraksiyon deneyleri için 100 µL optimum 1-dodekanol hacmi olarak seçilmiştir.

4.1.6. Karıştırma Hızının Etkisi

Örneğin karıştırılması, ekstraksiyon verimini etkileyen önemli bir parametredir. Karıştırma, sulu faz ile ekstraksiyon çözücüsü arasındaki kütle transferini artırarak örnek çözeltisi ile damla arasındaki denge için gerekli zamanın azalmasını sağlar. Ancak çok yüksek karıştırma hızı organik damlanın dağılmasına neden olacağı için ekstraksiyon veriminin azalmasına neden olabilir. Bu nedenle yapılacak çalışmalar için optimum karıştırma hızı test edilmiştir. Bu çalışmada, deneyler karıştırma hızı 0-1000 rpm arasında değiştirilerek tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.8’de verilmiştir.



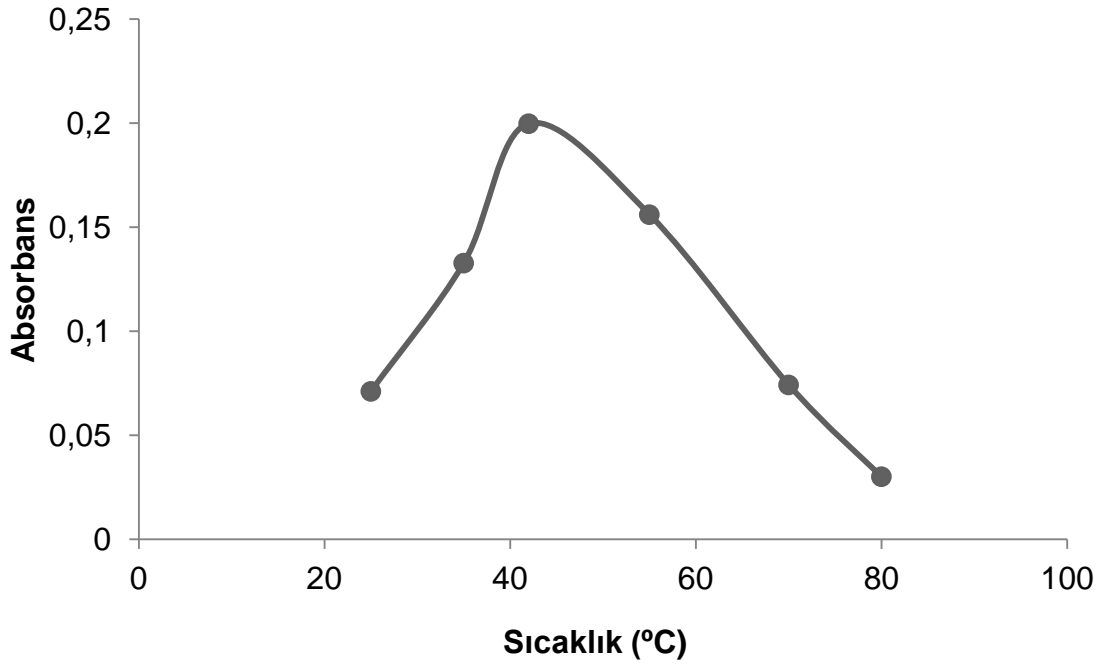
Şekil 4.8. Karıştırma hızının Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

C_0 : 100 µg/L Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 µL,
KI miktarı: %5 (m/v), DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, sıcaklık 42 °C,
ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekilden görüldüğü gibi, analitik sinyal 0-500 rpm arasında belirgin şekilde artmakta, 500 rpm' den yüksek karıştırma hızlarında ise mikrodamların dağılması ve parçalanması nedeniyle absorbans değerinde düşüş gözlenmektedir. Bu nedenle 500 rpm optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.

4.1.7. Sıcaklık Etkisi

Genellikle, sıvı faz mikroekstraksiyon deneylerinin çoğunda örnek çözeltisinin sıcaklığı arttıkça önderiştirme faktörleri iyileşir. Ekstraksiyon kinetiğine göre, sıcaklığın artması örnek çözeltisinden organik çözücüye difüzyon ve kütle transferini kolaylaştırır ve dengeye ulaşma süresini kısaltır. Bu çalışmada, Sb(III) iyonlarının SFODME tekniği ile ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla, deneyler farklı sıcaklıklarda (25-100 °C) gerçekleştirilmiştir.



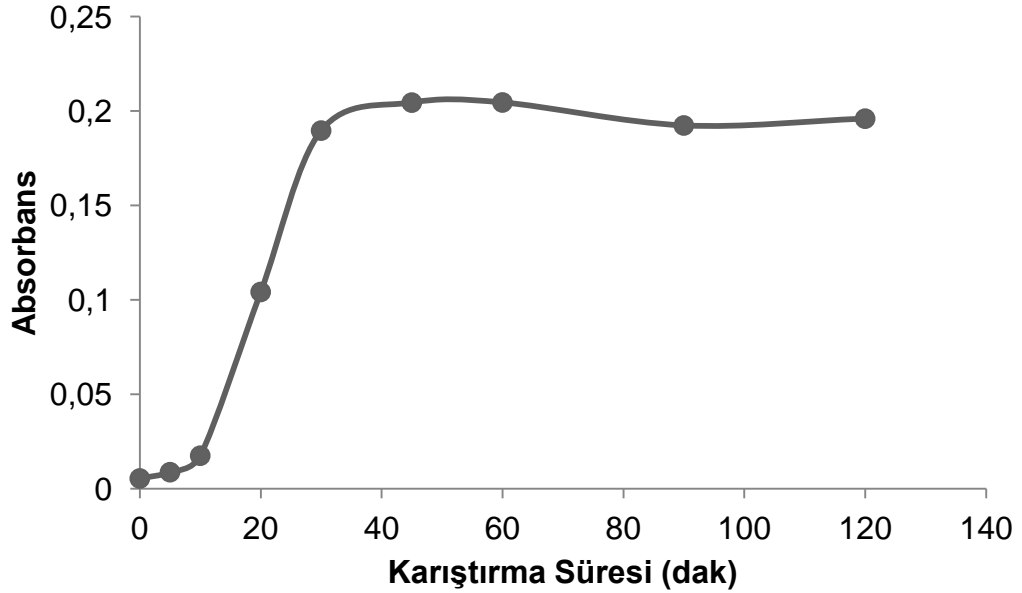
Şekil 4.9. Sıcaklığın Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

C₀: 100 µg/L Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 µL,
KI miktarı: %5 (m/v), DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırma hızı: 500 rpm,
ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekil 4.9' dan görüldüğü gibi 42 °C civarında absorban maksimum değere ulaşmıştır. Daha yüksek sıcaklıklar kullanıldığında organik fazın çözünürlüğünün artması ve belki de ayırma işleminde kullanılan kimyasal maddelerin veya oluşan kompleksin bozunması nedeniyle analitik sinyalde düşüş gözlenmektedir. Bu nedenle deneysel çalışmalar ~42 °C' de yapılmıştır.

4.1.8. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Ayırma ve önderiştirme yöntemlerinin verimi açısından ortamdaki metal iyonlarının kompleks oluşturması ve organik faza ekstraksiyonu için ekstraksiyon süresi önemli bir parametredir. Bekleme süresi arttıkça ortamdaki türlerin etkileşimi artmaktadır. Sulu faz ve organik fazın arasında denge kurulması için gereken süre, mikrodamlaya ekstrakte olan analit miktarını belirlemektedir. Ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimine etkisi 5 ile 120 dakika arasında diğer deneysel koşullar sabit tutularak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.10. Ekstraksiyon süresinin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

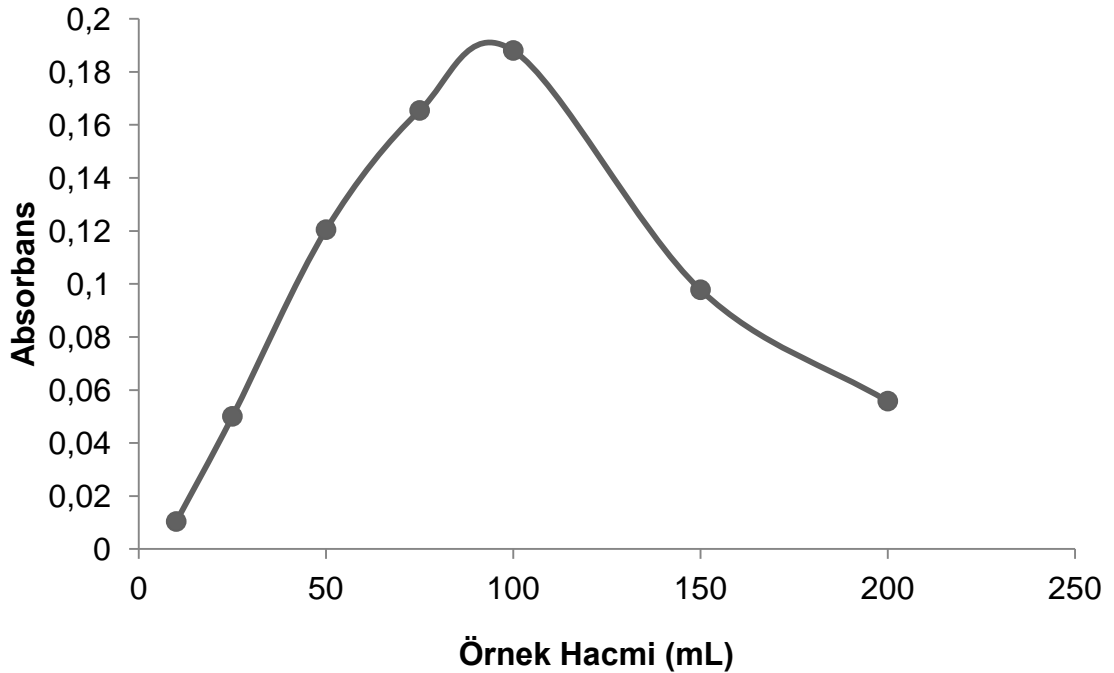
C_0 : 100 µg/L Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 µL,
KI miktarı: %5 (m/v), DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırma hızı: 500 rpm,
sıcaklık: 42 °C

Şekilden görüldüğü gibi, yapılan çalışmalar sonucunda 30 dakikaya kadar absorban değeri artmış, daha sonra sabit kalmıştır. 45 dakikanın ekstraksiyonun tamamlanması için yeterli bir süre olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki deneylerde 45 dakika optimum ekstraksiyon süresi olarak kullanılmıştır.

4.1.9. Örnek Hacminin Etkisi

İçme suları gibi gerçek örneklerdeki antimon derişimi genellikle çok düşüktür. Büyük hacimlerdeki su örneklerinden düşük derişimdeki analitin önderiştirilmesi için ekstraksiyonda örnek hacminin etkisi önemli bir parametredir.

Örnek hacminin ekstraksiyon verimine etkisini belirlemek için, 10 ve 200 mL arasında farklı hacimlerde 100 µg/L Sb(III) içeren optimum şartlarda çözeltiler hazırlanmış ve önderiştirme yöntemi uygulanmıştır.



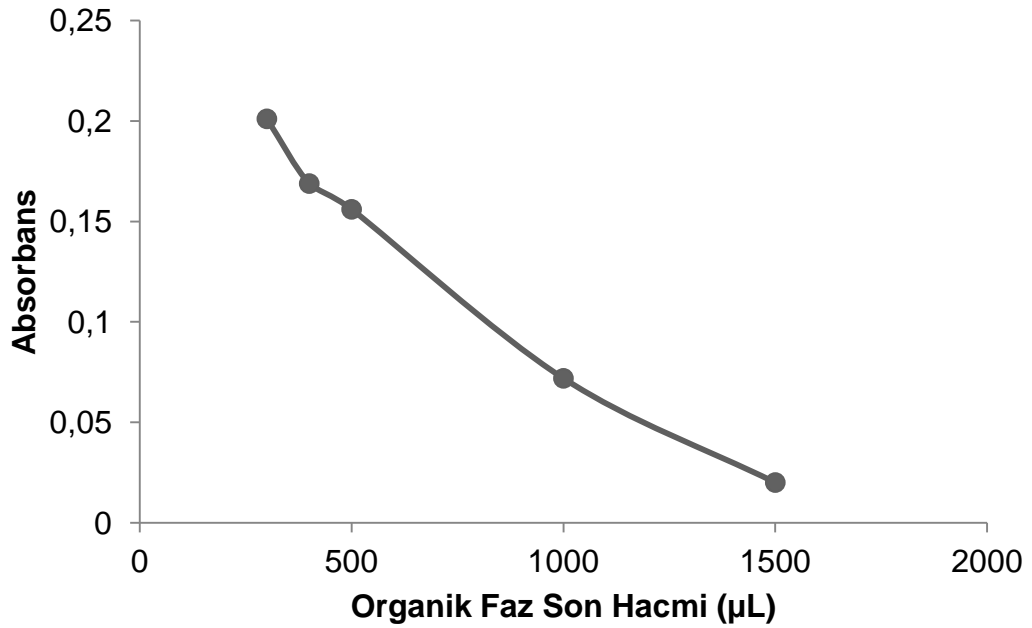
Şekil 4.11. Örnek hacminin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.

C_0 : 100 µg/L Sb(III), pH: 1,5, 1-dodekanol hacmi: 100 µL, KI miktarı: %5 (m/v),
DDAC derişimi: 6.6 mmol/L, karıştırma hızı: 500 rpm, sıcaklık: 42 °C,
ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekil 4.11' de görüldüğü gibi, en yüksek analitik sinyal 100 mL örnek hacminde tespit edilmiştir. Daha yüksek örnek hacimlerinde absorbansta düşme gözlenmiştir. Yüksek örnek hacimlerinde mikro-organik damla ile sulu fazın etkileşimi güçleştiğinden bir düşüş olduğu tahmin edilmektedir.

4.1.10. Organik Faz Son Hacminin Etkisi

Katılaştırılmış organik damla sulu fazdan ayrıldıktan sonra damlanın viskozitesinin azaltılması ve analitin kolayca cihaza transferi için metanolde çözülmesi gerekir. Seyreltme işleminden sonra en uygun son hacmin belirlenebilmesi için 300 – 1500 µL arasında farklı hacimlerde seyreltme işlemi yapılmıştır.



Şekil 4.12. Organik faz son hacminin Sb(III) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi.
C₀: 100 µg/L Sb(III), pH: 1,5, örnek hacmi: 100 mL, 1-dodekanol hacmi: 100 µL,
KI miktarı: %5 (m/v), DDAC derişimi: 6,6 mmol/L, karıştırma hızı: 500 rpm,
sıcaklık: 42 °C, ekstraksiyon süresi: 45 dakika

Şekil 4.12' de görüldüğü gibi en yüksek absorban değeri 300 µL' de görülmüştür. Daha yüksek hacimlere seyreltilmiş örneklerin absorbanlarında hacmin artması ve analit derişiminin seyrelmesi sebebiyle düşme gözlenmiştir. 300 µL' den daha

az bir hacme örneklerin seyreltilmesi örnek viskozitesinin oldukça yüksek kalması, yeterince seyrelememesi ve analiz esnasında cihaza transferi güçleştiğinden mümkün olamamıştır.

4.1.11. Yabancı İyonların Etkisi

Metodun seçiciliğini test etmek amacıyla, çözelti ortamındaki analiz edilecek metal iyonuna diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Analiz edilecek 100 µg/L antimon iyonu içeren 100 mL' lik çözeltilere farklı derişimlerde metal iyonları eklendikten sonra SFODME metodu uygulanmıştır. Kabul edilebilen sınır %5' den daha düşük bağıl hataya sebep olan eklenmiş iyon derişimi olarak tanımlanmıştır. Çizelge 4.2' de elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. 100 µg/L'lik Sb(III) tayinine yabancı iyon etkisi.
(Tolerans limiti (bağıl hata<%5))

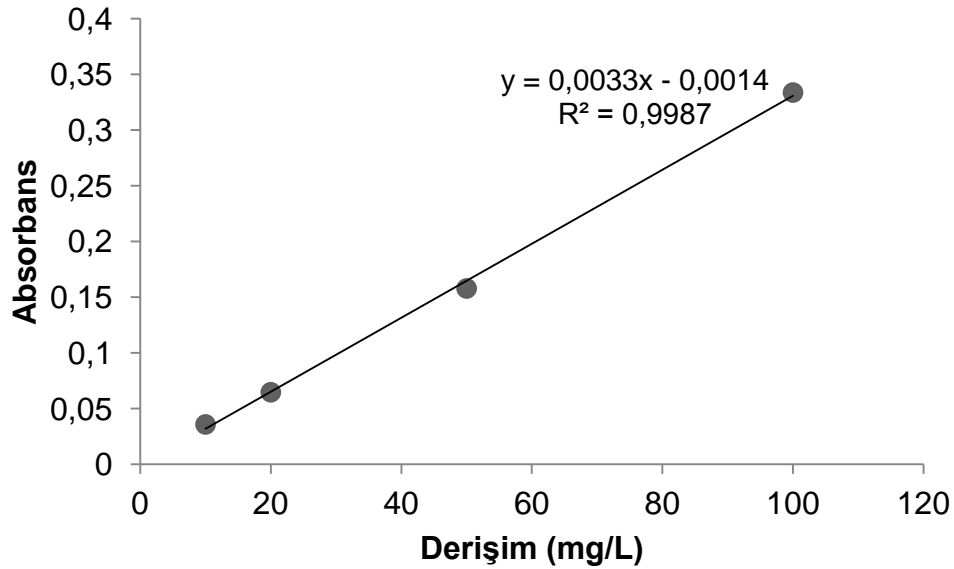
İyon	[Sb(III)]/[engelleiyici iyon]	İyon	[Sb(III)]/[engelleiyici iyon]
Na ⁺	>1/1000	Mn ²⁺	1/1000
Ca ²⁺	>1/1000	As ³⁺	1/250
Ba ²⁺	>1/1000	Fe ³⁺	1/250
Mg ²⁺	1/1000	As ⁵⁺	1/1000
Zn ²⁺	1/750	Br ⁻	1/1000
Co ²⁺	1/1000	SCN ⁻	1/1000
Pb ²⁺	1/50	Cl ⁻	1/750
Cu ²⁺	1/50	F ⁻	1/1000
Hg ²⁺	1/50	H ₂ PO ₄ ⁻	>1/2000
Ni ²⁺	1/1000	CO ₃ ²⁻	1/750
Cd ²⁺	1/25	PO ₄ ³⁻	>1/2000

Çizelgeye göre en yüksek oranda girişim yapan iyonun Cd(II) olduğu görülmektedir. Cd(II) iyonlarının da iyot ile negatif yüklü kompleks oluşturduğu literatürde mevcuttur [82]. Ancak içme sularında bu kadar yüksek düzeyde Cd(II) iyonuna rastlanmamıştır. Çizelge 4.2' de görüldüğü gibi Cd (II)' den sonra en

yüksek oranda girişim yapan iyonların iyot ile negatif kompleks oluşturan Pb(II), Cu(II) ve Hg (II) olduğu görülmektedir.

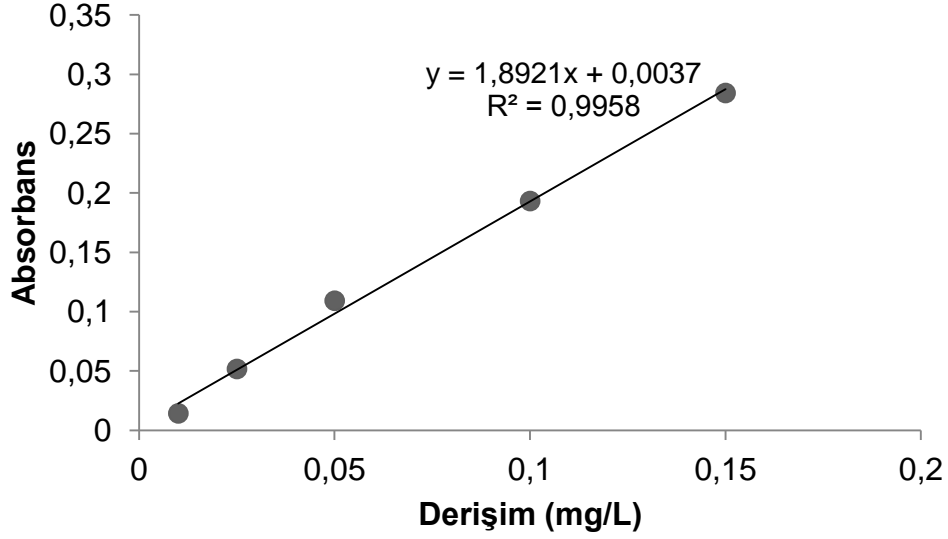
4.1.12. Analitik Performans

Sb(III) iyonlarının sulu çözeltileri ile Alevli AAS' de kalibrasyon doğrusunun denklemi $A = 0,0033 C - 0,0014$ ($R^2 = 0,9987$) olarak elde edilmiştir. Bu denklemde; A, absorbans; C ise antimon çözeltisinin mg/L cinsinden derişimini ifade eder. Doğrusal bir grafik elde etmek için 10-100 mg/L derişim aralığında Sb(III) çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.13' de sulu çözeltiden elde edilen kalibrasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 4.13. Sb(III) iyonlarının sulu çözeltileri ile Alevli AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu

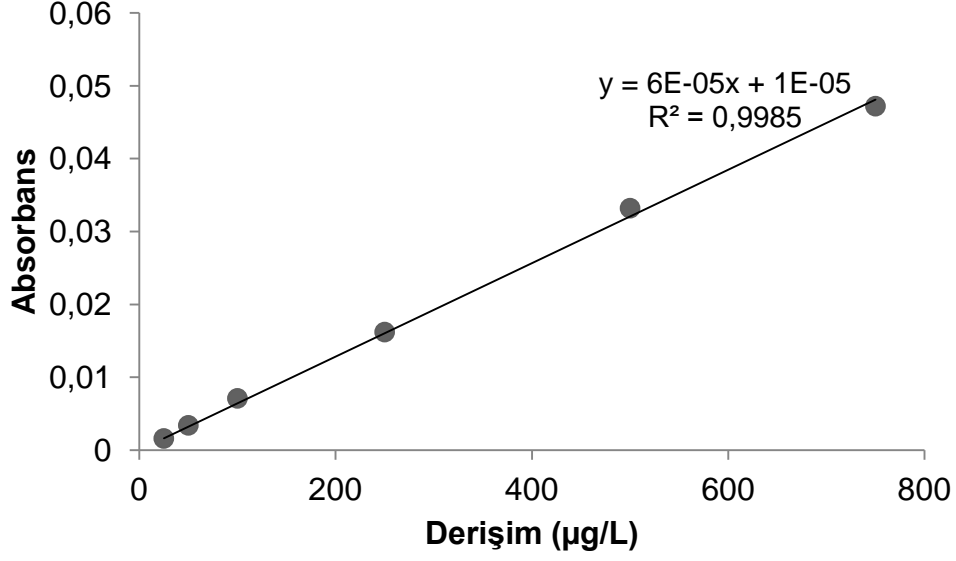
SFODME için optimum deney koşulları belirlendikten sonra, mg/L seviyesindeki Sb(III) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla 0,01-0,15 mg/L derişim aralığında Sb(III) çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.14' de önderiştirilmiş çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon doğrusu gösterilmiştir. Bu doğrunun denklemi $A = 1,8921 C + 0,0037$ ($R^2 = 0,9958$) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.14. Sb(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile Alevli AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu

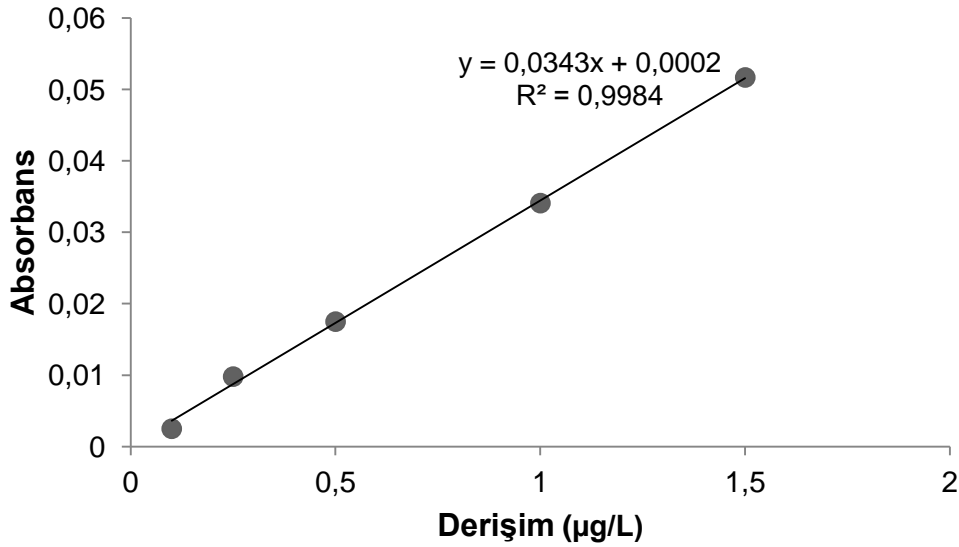
Zenginleştirme faktörü, Sb(III) iyonlarının önderiştirilme işleminden sonra elde edilen doğrunun eğiminin, sulu kalibrasyon doğrusunun eğimine oranından hesaplanmıştır. Bu çalışmada Sb(III) iyonlarının önderiştirme faktörü Alevli AAS' de çalışıldığında 573 olarak elde edilmiştir.

Sb(III) iyonlarının sulu çözeltileri ile Grafit Fırınli AAS'de kalibrasyon doğrusunun denklemi $A = 6,02 \times 10^{-5} C + 1 \times 10^{-5}$ ($R^2 = 0,9985$) olarak elde edilmiştir. Bu denklemde; A, absorbans; C ise antimon çözeltilisinin $\mu\text{g/L}$ cinsinden derişimini ifade eder. Doğrusal bir grafik elde etmek için 25-750 $\mu\text{g/L}$ derişim aralığında Sb(III) çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.15' de sulu çözeltiden elde edilen kalibrasyon grafiğı verilmiştir.



Şekil 4.15. Sb(III) iyonlarının sulu çözeltisi ile Grafit Fırınılı AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu

SFODME için optimum deney koşulları belirlendikten sonra, µg/L seviyesindeki Sb(III) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla 0,1-1,5 µg/L derişim aralığında Sb(III) çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.16' da önderiştirilmiş çözeltilerden elde edilen kalibrasyon doğrusu gösterilmiştir. Bu doğrunun denklemini $A = 0,0343 C + 0,0002$ ($R^2 = 0,9984$) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.16. Sb(III) iyonlarının önderiştirilmesi ile Grafit Fırınılı AAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusu

Zenginleştirme faktörü, Sb(III) iyonlarının önderiştirilme işleminden sonra elde edilen doğrunun eğiminin, sulu kalibrasyon doğrusunun eğimine oranından hesaplanmıştır. Bu çalışmada Sb(III) iyonlarının önderiştirme faktörü Grafit Fırınlı AAS' de çalışıldığında 570 olarak elde edilmiştir.

4.2. Metodun Doğruluğu

Metodun doğruluğunu ve uygulanabilirliğini tespit etmek amacıyla Sb(III) içeren sertifikalı referans madde TMDA-61.2 (Fortified water) kullanılmıştır. Bu örnekteki metal derişimleri Çizelge 4.3' de verilmiştir. Katılaştırılmış yüzen organik damla ekstraksiyonu için optimize edilen koşullar sertifikalı örneğe uygulanmıştır. Bu örnek içerisindeki metal iyonlarının kompleksini oluşturulduktan sonra SFODME metodu kullanılarak organik fazda önderiştirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4' de görülebileceği gibi iyi bir geri kazanım değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Sertifikalı referans madde TMDA-61.2 (Fortified water)

Element	Sertifika değeri (µg/L)	Element	Sertifika değeri (µg/L)
Al	57.9	Mn	75.7
As	34.4	Mo	72.2
Ba	62.7	Pb	61.4
Be	36.3	Sb	33.6
Bi	22.7	Se	39.3
B	79	Sn	55.9
Cd	58	Sr	113
Cr	67.2	Ti	37.2
Co	63	Tl	36.8
Cu	63.5	U	36.8
Fe	79.7	V	71.1
Li	33.4	Zn	71.3

Çizelge 4.4. SFODME metodu kullanılarak önderiştirilmiş sertifikalı referans maddede Sb(III) tayin sonuçları

Örnek	Sertifika değeri (µg/L)	Bulunan değer (µg/L)	% Geri Kazanım
TMDA-61.2	33.6	33.05 ± 0.50	98.4

4.3. Musluk ve Körfez Suyunda Sb(III) Analizi

100 mL musluk suyu ve 100 mL körfez suyu alınarak analit iyonlarından belli derişimlerde ekleme yapılmış ve SFODME yöntemi uygulanmıştır. Musluk suyu ve körfez suyunda Sb(III) için yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.5' de listelenmiştir.

Çizelge 4.5. Musluk suyunda ve Körfez suyunda Sb(III) tayin sonuçları

Örnek	Eklene (µg/L)	Beklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	% Geri kazanım
Muskuk suyu	0	-	T.E.	-
	10	10	9.8 ± 0.7	98.0
	25	25	25.3 ± 0.3	101.2
	50	50	49.4 ± 0.5	98.8
Körfez suyu	0	-	T.E.	-
	10	10	9.1 ± 0.4	91.0
	25	25	23.4 ± 0.9	93.6
	50	50	46.2 ± 0.3	92.4

T.E. Tayin edilemedi.

4.4. SFODME Metodunun Sb(III) için Analitik Performans Özellikleri

Önderiştirme işleminden sonra alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilebilecek en düşük derişimler (LOQ-Limit of Quantitation) tanık çözeltilerinin analiz sonuçlarının standart sapmasının 10 katı, gözlenebilme sınırı ise (LOD-Limit of Detection) tanık çözeltilerinin analiz sonuçlarının standart sapmasının 3 katı olarak verilmiştir. Yapılan deneysel

çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre önerilen yöntemle ait zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, kesinlik ve doğrusal çalışma aralığı gibi analitik performans özellikleri Alevli AAS için Çizelge 4.6' da, Grafit Fırını AAS için Çizelge 4.7' de listelenmiştir.

Çizelge 4.6. Metodun Alevli AAS için analitik performans özellikleri

PARAMETRE	ANALİTİK ÖZELLİK
	Sb(III)
Zenginleştirme Faktörü	573
Örnek Hacmi (mL)	100
Gözlenebilme Sınırı (LOD, 3s) ($\mu\text{g/L}$)	1,26
Tayin Sınırı (LOQ, 10s) ($\mu\text{g/L}$)	4,20
Kesinlik (RSD, 100 $\mu\text{g/L}$, N=10) (%)	3,23
Doğrusal Derişim Aralığı ($\mu\text{g/L}$)	10-150

Çizelge 4.7. Metodun Grafit Fırını AAS için analitik performans özellikleri

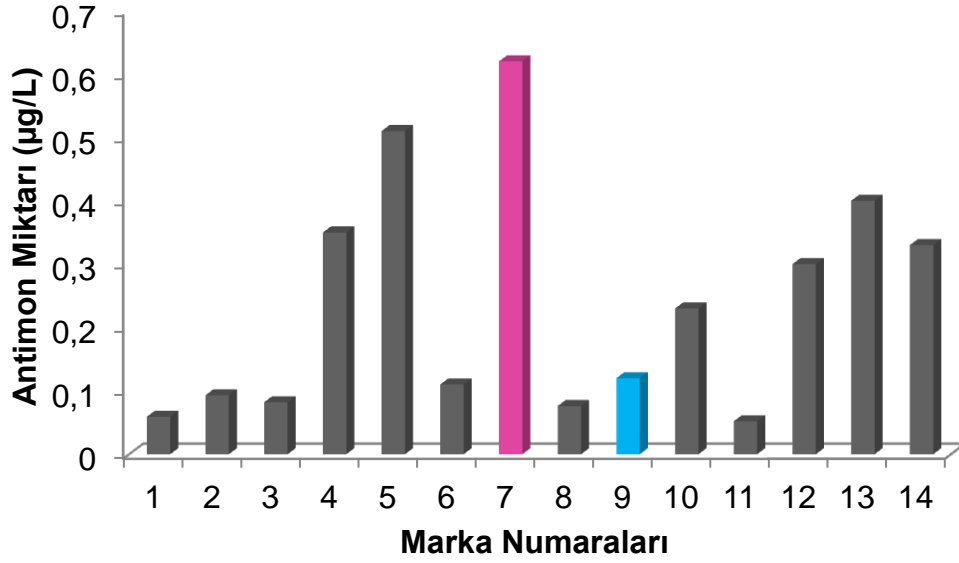
PARAMETRE	ANALİTİK ÖZELLİK
	Sb(III)
Zenginleştirme Faktörü	570
Örnek Hacmi (mL)	100
Gözlenebilme Sınırı (LOD, 3s) ($\mu\text{g/L}$)	0,018
Tayin Sınırı (LOQ, 10s) ($\mu\text{g/L}$)	0,060
Kesinlik (RSD, 0,75 $\mu\text{g/L}$, N=10) (%)	4,5
Doğrusal Derişim Aralığı ($\mu\text{g/L}$)	0,1-1,5

4.5. PET Şişelerde Bekletilmiş İçme Sularında Sb(III) Analizi

PET şişelerin üretimi sırasında antimonun yüksek miktarlarda katalizör olarak kullanılması içme sularında antimon analizinin önemini artırmıştır. Çevresel faktörler antimonun suya geçişini önemli ölçüde etkileyebilir. Depolama süresi ve güneş ışığına maruz kalması PET plastiklerinden suya antimon geçişinde farklı etkilere neden olabilir. Dahası, sıcak iklim şartları şişelenmiş suyun sıcaklığını etkileyerek plastikten suya antimon geçişini arttırabilir. Bu nedenle farklı şartlarda bekletilmiş PET şişelerden alınmış 100 mL' lik su örneklerine SFODME metodu uygulanmıştır. Önderiştirme yapılmış örnekler Grafit Fırınlı ve Hidrür Oluşturmalı AAS kullanılarak analiz edilmiştir.

4.5.1. Farklı Markada PET Şişelerde Bekletilmiş Sulardaki Sb(III) Derişimlerinin Karşılaştırılması

Farklı çevresel şartların suya antimon geçişine etkisinin belirlenebilmesi için öncelikle uygun PET şişenin seçilmesi gerekir. Bunun için de Türkiye' de kullanılan 1, 2, 3, 6, 8, 9,11 numaralı olanlar mavi ve 4, 5, 7, 10, 12, 13, 14 numaralı olanlar şeffaf olmak üzere 14 farklı marka 330 mL' lik PET şişenin içerisinde 5 ay boyunca 250 mL deiyonize su bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17' de verilmiştir.

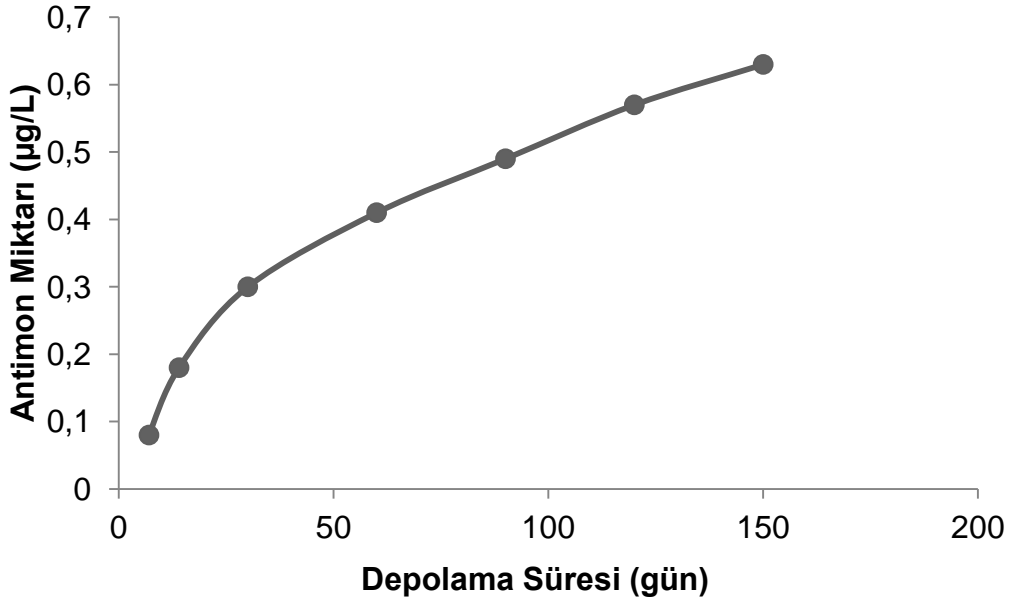


Şekil 4.17. Oda sıcaklığında (22 °C) 5 ay boyunca bekletilmiş farklı PET şişelerde bekletilmiş sulardaki antimon miktarları

Şekilden görüldüğü gibi farklı PET şişelerde bekletilmiş sularda farklı miktarlarda antimon geçişi olduğu, en yüksek geçişin 7 numaralı şeffaf PET şişede meydana geldiği gözlenmiştir. Bundan sonraki faktörlerin incelendiği deneylerde en yüksek antimon geçişinin olduğu 7 numaralı PET şişe kullanılmıştır. Tüm su örneklerindeki antimon miktarları maksimum kirletici seviyesi (MKS) olan 5 µg/L' nin altında kalmıştır.

4.5.2. Depolama Süresinin Etkisi

Depolama süresinin incelenebilmesi için seçilen 7 numaralı PET şişenin içerisinde farklı sürelerde, deiyonize su örnekleri oda sıcaklığında 22 °C' de bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18' de verilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı süreler boyunca şişelenmiş sularda (7 nolu marka) antimon geçişine depolama süresinin etkisi (sıcaklık: 22 °C)

Şekilden görüldüğü gibi 7 gün ile 150 gün arasındaki farklı sürelerde bekletilen sular analiz edilmiştir. Analiz sonucunda depolama süresi arttıkça suya antimon geçişinin de arttığı görülmüştür.

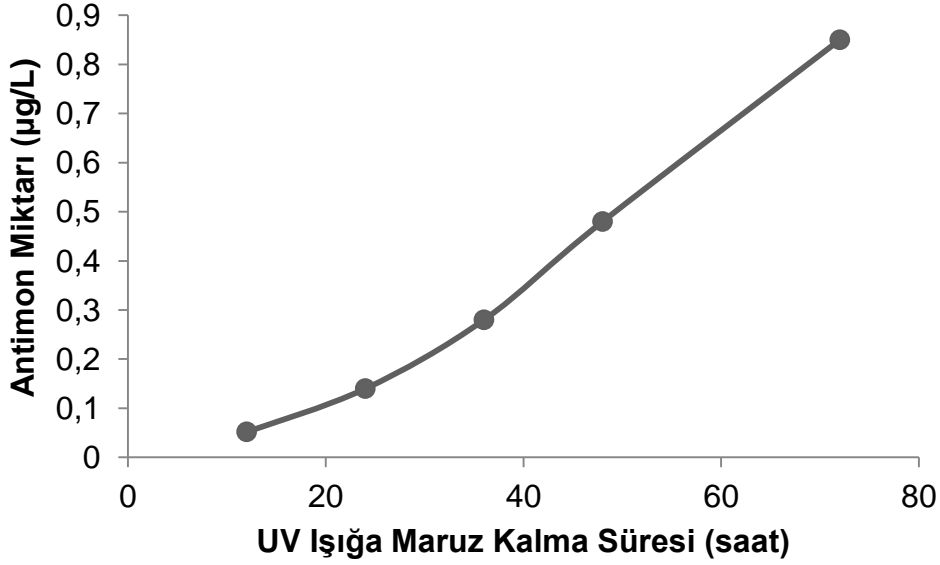
4.5.3. UV Işığın Etkisi

Antimonun suya geçişinde UV ışığının etkisini belirleyebilmek için PET şişelerde bekletilmiş sular farklı süreler boyunca UV ışığa maruz bırakılmıştır. Çizelge 4.7’de kullanılan UV lambanın özellikleri ve uygulama sırasında kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.7. UV Lambanın özellikleri ve uygulanan parametreler

Marka	Model	Elektriksel Özellikler	UV Lambanın PET Şişeye Uzaklığı (cm)	UV Lambanın PET Şişedeki Suya Uzaklığı (cm)	Suyun Sıcaklığı (°C)
Philips	G8T5	8W - 56V	15	17	35

UV ışığa maruz kalma süresi arttırılmasına rağmen örneklerin sıcaklığı 35 °C' de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19' de gösterilmiştir.



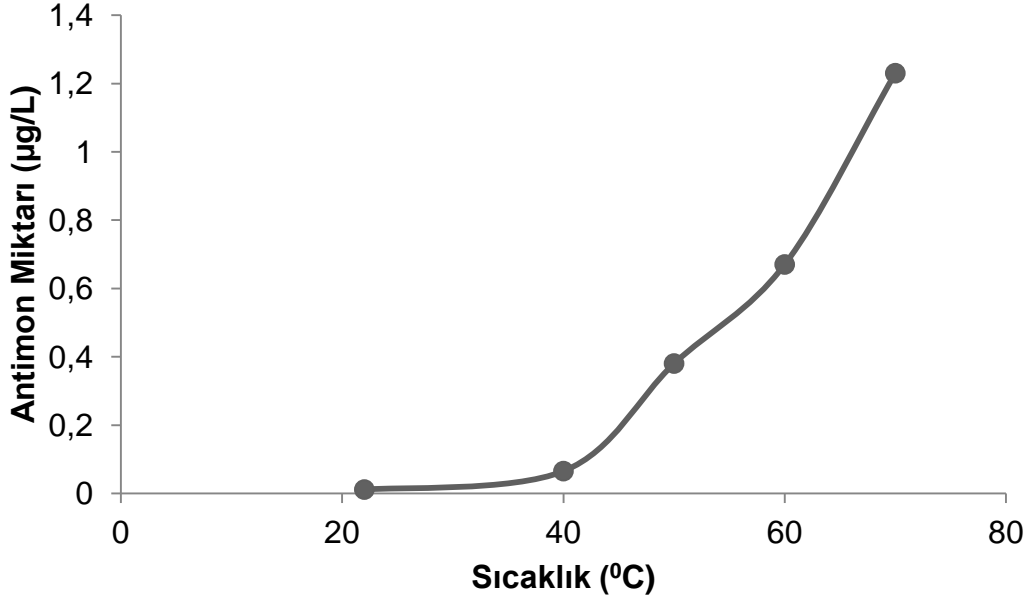
Şekil 4.19. UV Işığın PET şişede bekletilmiş su örneklerine antimon geçişi üzerinde etkisi (sıcaklık 35 °C)

Şekilden görüldüğü gibi 12 saat ile 72 saat arasındaki farklı süreler boyunca UV ışığa maruz bırakılan sular analiz edilmiştir. Analiz sonucunda UV ışığa maruz kalma süresi arttıkça suya antimon geçişinin arttığı görülmüştür.

4.5.4. Sıcaklığın Etkisi

Yaz aylarında Türkiye'de sıcaklık ortalamasının yüksek olması nedeniyle antimon iyonlarının suya geçişinde sıcaklığın etkisinin incelenmesi çok önemlidir. PET şişeler, hava sıcaklığının 40 - 45 °C' nin üzerinde olabildiği yaz aylarında arabalar, garajlar, depolar, taşınma sırasında soğutucu sistemlerinin bulunmadığı konteynırlar gibi kapalı alanlarda çok yüksek sıcaklıklara maruz kalabilir. Bu nedenle sıcaklığın etkisinin incelenmesi için şişelenmiş sular 22 °C oda sıcaklığından başlayarak 70 °C' ye kadar farklı sıcaklıklarda 24 saat boyunca bekletilmiştir. PET şişelerin formunun bozulması ve fiziksel değişime uğraması nedeniyle sıcaklık taramasında 70 °C' nin üzerine çıkılamamıştır. 22 °C' nin

üzerindeki sıcaklıklarda tarama yapabilmek için PET şişeler su banyosunda bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20' de gösterilmiştir.



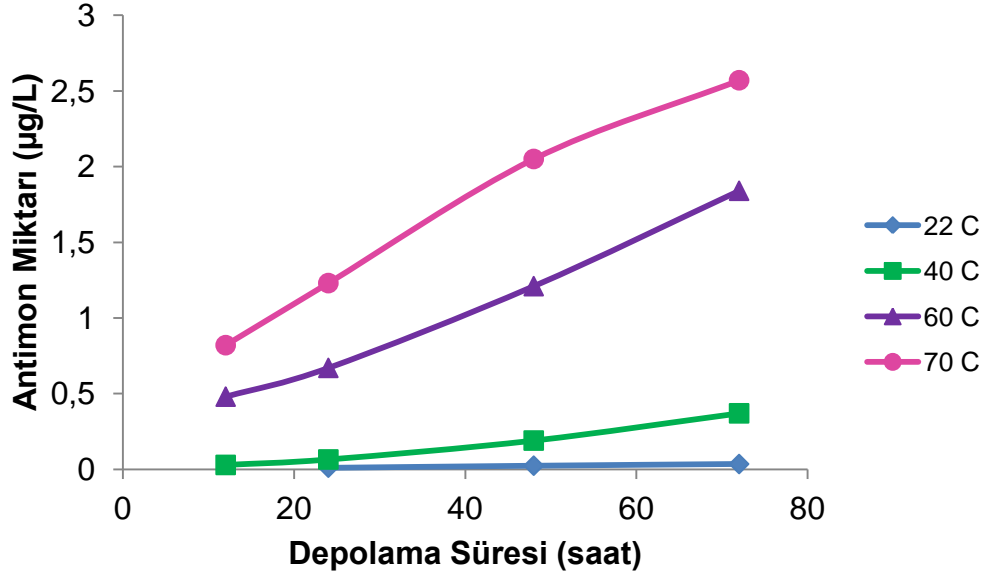
Şekil 4.20. PET şişede bekletilmiş su örneklerine antimon geçişi üzerinde sıcaklığın etkisi (depolama süresi: 24 saat)

Şekilden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça şişelenmiş sulara geçen antimon miktarı da artmıştır. 22 °C ve 40 °C' de bekletilmiş sulardaki antimon miktarları birbirine yakın çıkmıştır. Sıcaklığın 50 °C' ye ve üzerine çıkartılmasıyla antimon miktarında hızlı bir artış görüşmüştür. 22 °C' de bekletilen sulardaki antimon miktarı 0,011 µg/L iken, sıcaklık 70 °C' ye arttırıldığında antimon miktarı 1,23 µg/L' ye yükselmiştir. Sıcaklığın PET şişeden içindeki suya antimon geçişinde önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.

4.5.5. Sıcaklığın ve Depolama Süresinin Etkisi

PET şişelerden suya antimon geçişinde sıcaklığın ve depolama süresinin beraber etkisinin incelenebilmesi için sıcaklık arttırılırken depolama süresi de arttırılmıştır. 12 saat ile 72 saat arasındaki süreler boyunca 22 °C' den 70 °C' ye kadar farklı

sıcaklıklarda PET şişeler içerisinde sular bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21' de verilmiştir.



Şekil 4.21. Sıcaklık ve depolama süresinin şişelenmiş suya antimon geçişi üzerinde etkisi

Şekilden görüldüğü gibi PET şişelerdeki sular 72 saate kadar farklı sıcaklıklara maruz bırakılmıştır. Maruz kalma süresi arttıkça antimon miktarının da arttığı görülmüştür. 22 °C' de yapılan deneylerde 12 saat boyunca PET şişede bekletilen su örneğinde antimon tayin sınırının altında kalmıştır. Depolama süresi arttırılmasına rağmen 22 °C' de tarama sırasında önemli miktarda bir artış gözlemlenmemiştir. Antimon miktarı 24 saat sonunda 0,011 µg/L iken 72 saat sonunda 0,035 µg/L' ye yükselmiştir.

40 °C' de yapılan taramalarda 12 ve 24 saat sonunda yapılan analizlerdeki antimon miktarları 22 °C için yapılan deneylerden elde edilen analiz sonuçlarına yakın değerler elde edilse de depolama süresi arttıkça antimon miktarındaki değişikliğin de arttığı görülmüştür. Antimon miktarı 12 saat sonunda 0,029 µg/L iken 72 saat sonunda 0,37 µg/L' ye yükselmiştir.

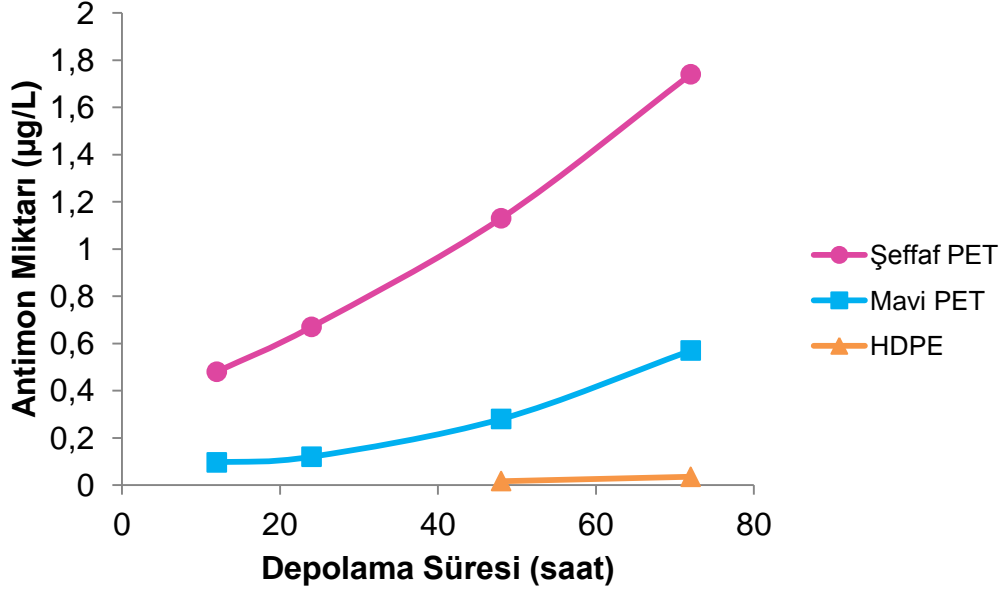
Sıcaklık arttıkça depolama süresinin antimon geçişi üzerindeki etkisi daha net görülmeye başlanmıştır. 60 °C' de bekletilen sulardaki antimon miktarı 12 saat sonunda 0,48 µg/L iken 72 saat sonunda 1,84 µg/L' ye yükselmiştir.

70 °C' de yapılan taramaların sonucunda 60 °C' de olduğu gibi depolama süresi arttıkça antimon miktarında hızlı bir artış olduğu görülmüştür. 70 °C' de bekletilen sulardaki antimon miktarı 12 saat sonunda 0,82 µg/L iken, 72 saat sonunda 2,57 µg/L' ye yükselmiştir.

Yapılan taramalarda 70 °C gibi yüksek sıcaklıklarda 72 saate kadar PET şişeler bekletilmesine rağmen Şekil 4.21' de görüldüğü gibi tüm su örneklerindeki antimon miktarları maksimum kirletici seviyesi (MKS) olan 5 µg/L' nin altında kalmıştır.

4.5.6. Farklı Türde Plastiklerin Antimon Geçişine Etkisi

Farklı plastiklerin antimonun suya geçişi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için mavi PET, şeffaf PET ve HDPE olmak üzere 3 farklı plastik şişe içerisinde su örnekleri bekletilmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişeler şu an su paketlemede kullanılsa da ayran, süt gibi içeceklerin depolanmasında kullanılmaktadır ve ham madde geri dönüşüm kodu 2' dir. Şeffaf PET olarak bu çalışma boyunca kullanılan marka 7, mavi PET olarak marka taraması sırasında mavi PET' ler içerisinde 5 ay sonunda en yüksek antimon derişimine sahip olan marka 9 kullanılmıştır. Yapılan deneyler antimon geçişinin daha net gözlenebilmesi için 60 °C' de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22' de verilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı türde plastiklerin antimon geçişi üzerinde etkisi (sıcaklık: 60 °C)

Şekilden görüldüğü gibi 12 saat ile 72 saat arasındaki süreler boyunca farklı türde plastik şişeler içerisinde sular bekletilmiştir. Maruz kalma süresi arttıkça antimon miktarının da arttığı görülmüştür. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelerde 12 ve 24 saat boyunca bekletilmiş sularındaki antimon miktarı tayin edilememiştir. 48 ve 72 saat boyunca bekletilen sulara ise çok düşük miktarda antimon geçmiş olduğu belirlenmiştir.

Mavi ve şeffaf olmak üzere iki farklı türde PET şişe ile çalışılmış, antimonun suya geçişinde iki türün de etkisini inceleyebilmek için aynı koşullarda ve aynı sürelerde PET şişeler içerisinde su örnekleri bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar üretimleri sırasında kullanılan kimyasallar ve antimon miktarları nedeniyle değişiklik göstermiştir. Sıcaklıkla birlikte her iki PET şişedeki antimon miktarında da artış görülmüştür. Ancak şeffaf PET şişede bekletilen sularındaki antimon miktarında depolama süresinin arttırılmasıyla hızlı bir artış görülmüştür. 72 saat sonunda şeffaf PET şişede bekletilmiş suda 1,74 µg/L antimon tayin edilirken, mavi PET şişede bekletilmiş suda 0,57 µg/L antimon olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Çeşitli türlerdeki plastiklerin kullanımı hayatımızın kaçınılmaz bir parçası haline gelmiştir. En yaygın kullanım alanları, su ve gıda depolamadır. Su paketleme endüstrisinde de PET plastik şişeler kolaylıkla cam şişelerin yerini almıştır. Antimon trioksit PET'in üretimi sırasında uygun katalitik aktivitesi ve uygun maliyeti nedeniyle en çok tercih edilen polikondensasyon katalizörüdür. Birçok ticari PET malzemesi 190-300 mg/kg antimon içerir [6]. Şişelenmiş sulara geçen antimon miktarının eser düzeyde olması nedeniyle, analiz öncesinde önderiştirme işlemi yapılması kaçınılmaz hale gelmiştir.

Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME), basit malzemelere ihtiyaç duyulması, düşük maliyeti, yüksek doğruluk ve hassasiyeti ve çok düşük miktarda organik çözücü kullanılması gibi avantajlar sağlamasıyla son yıllarda çok kullanılan önemli bir mikroekstraksiyon tekniği olmuştur. Ayrıca bu yöntemle yüksek zenginleştirme faktörüne ulaşılabilir. Bu çalışmada antimon miktarı belirlenmeden önce PET şişelerde bekletilmiş su örneklerine SFODME yöntemi kullanılarak önderiştirme işlemi uygulanmıştır. Su örneklerindeki antimon miktarlarına bağlı olarak alevli, grafit fırınlı ve hidrür oluşturmali AAS ile antimon tayini yapılmıştır.

Metal iyonlarının matrisinden ayrılması ve önderiştirilmesi işlemlerinde, kompleksleştirici maddenin metal iyonları ile hızlı ve kararlı kompleks yapı oluşturması istenilir. Bu nedenle kompleksleştirici madde seçimi önemlidir. Bu çalışmada bulunması kolay ve ucuz olan KI tuzu kullanılarak asidik ortamda $[SbI_4]^-$ negatif yüklü kompleksi oluşturulmuştur.

Mikroekstraksiyon yönteminin başarılı olabilmesi için sulu çözeltide oluşturulmuş negatif yüklü $[SbI_4]^-$ kompleksinin organik fazda toplanabilmesi sağlanmalıdır. Bu nedenle ortama katyonik yüzeyce aktif madde eklenmiştir. Çalışmalar sırasında didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) ve tetrametil amonyum bromür (TMAB) olmak üzere iki farklı katyonik yüzeyce aktif madde kullanılmıştır. En iyi verimde önderiştirme didesil dimetil amonyum klorür ile elde edilmiştir. Oluşan antimon

kompleksinin tamamının organik faza geçebilmesi için ortamdaki didesil dimetil amonyum klorür miktarının da yeterli olması gerekir. Yapılan deneyler sonucunda didesil dimetil amonyum klorür (DDAC) derişiminin 6,6 mmol/L olduğu belirlenmiştir.

Metal iyonlarının uygun bir kompleksleştirici madde ile komplekslerini oluşturması ortamın pH' ına bağlıdır. Bu nedenle kompleks oluşumunu, dolayısıyla ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen pH değerinin saptanması gerekmektedir. Sb(III) iyonlarını içeren çözeltilerin pH' ı 0,5 – 3 arasında değiştirilerek, Sb için uygun çalışma pH' ının 1,5 civarında olduğu belirlenmiştir. Uygulanan metodun derişim aralığını belirlemek amacıyla farklı derişimlerde metal iyonu çözeltileri için SFODME gerçekleştirilmiştir.

Kompleks oluşumunda, pH' ın yanı sıra ortamdaki metal iyonlarının tamamının kompleks oluşturması için KI miktarının da yeterli olması gerekir. Bu amaçla yapılan deneylerde KI derişiminin Sb(III) için %5 (m/v) olduğu belirlenmiştir. Sb(III) için yapılan diğer çalışmalarda uygun sıcaklık 42 °C civarında, ekstraksiyon çözücü hacmi 100 µL, ekstraksiyon süresi 45 dakika ve karıştırma hızı 500 rpm olarak optimize edilmiştir. Sb(III) ekstraksiyonu için optimize edilmiş koşulların tamamı Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sb(III) iyonları için uygulanan SFODME yönteminin optimum koşulları

PARAMETRELER	OPTİMUM KOŞULLAR
Ekstraksiyon Çözücüsü	1-dodekanol
Diluent	Metanol
pH	~1.5
KI Derişimi (% w/v)	5
DDAC Derişimi (mmol/L)	6.6
Ekstraksiyon Süresi (dak)	45
Karıştırma Hızı (rpm)	500
Örnek Hacmi (mL)	100
Ekstraksiyon Faz Hacmi (mL)	0.300
Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	42

Sb(III) iyonlarının grafit fırınlı AAS ile tayininde gözlenebilme sınırı 0,018 µg/L ve tayin sınırı 0,060 µg/L olarak hesaplanmıştır. SFODME yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla TMDA-61.2 (Fortified water) referans standart madde ile çalışılmıştır ve geri kazanım değerinin %98,4 olduğu saptanmıştır. Yöntemin uygulanabilirliğini belirlemek için SFODME yöntemi musluk suyu ve körfez suyu örneklerine de uygulanmıştır. Geri kazanım değerlerinin %91,0 ile %101,2 arasında değiştiği görülmüştür.

Çizelge 5.2. SFODME ve diğer önderiştirme yöntemlerini kullanarak Sb tayininin uygulamaları

Analitik Teknik	Tayin Tekniği	Sulu Örnek Hacmi (mL)	LOD (ng/mL)	Doğrusal Aralık (ng/mL)	RSD (%)	E.F.	Referans
SPE	ETAAS	10	0,18	-	4,6	25	[83]
DLLME	ETAAS	5	0,05	0,05-5	2,9-4,5	115	[84]
USAE-SFODME	FAAS	20	0,63	4,0-900	3,6	66,6	[85]
SPE	FAFS	40	2,1	0,01-2	4,8	24,6	[86]
CPE	ETAAS	6	0,02	0,1-3	7,8	-	[87]
SFODME	ETAAS	100	0,018	0,1-1,5	4,5	570	Bu çalışma

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, SFODME ve diğer mikroekstraksiyon teknikleri kullanılarak elde edilen sonuçlarla Çizelge 5.2' de karşılaştırılmıştır. Sunulan bu çalışmada kullanılan örnek hacminin diğer metodlara göre fazla olduğu görülmektedir. Buna rağmen zenginleştirme faktörünün diğer çalışmalardan çok daha yüksek olmasının büyük bir avantaj sağladığı açıkça görülmektedir.

Son olarak Sb için geliştirilmiş ve optimize edilmiş olan SFODME yöntemi PET şişelerde bekletilmiş su örneklerinde bulunan eser düzeydeki antimon miktarının tayin edilmesi için kullanılmıştır. Birçok şişelenmiş suyun antimon içeriği karşılaştırılmış ve çevresel faktörlerin antimonun suya geçişi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Rastgele alınmış 14 farklı PET şişe içerisinde 5 ay boyunca oda sıcaklığında bekletilmiş sularda antimon analizi yapılmıştır. Sonuçlar farklı PET şişelerdeki üretim sırasında kullanılan kimyasallara ve miktarlarına göre değişiklik

göstermiştir. En yüksek antimon derişimi şeffaf PET olan marka 7' de görülmüş ve çevresel faktörlerin etkisi incelenirken taramaların tamamında bu PET şişe kullanılmıştır. Oda sıcaklığında farklı sürelerde bekletilmiş PET şişelerdeki su örneklerine yapılan analizler sonucunda, depolama süresinin antimonun suya geçişinde önemli bir etken olduğu ortaya çıkmıştır. Depolama süresi arttıkça, antimon derişiminin de arttığı görülmüştür. 5 ay boyunca depolanmış sudaki antimon derişiminin 0,62 µg/L olduğu tayin edilmiştir. UV ışığın antimonun suya geçişi üzerindeki etkisini incelemek için ise, şişelenmiş sular farklı süreler boyunca UV ışığa maruz bırakılmıştır. UV ışığa maruz kalma süresi arttıkça, antimon miktarında artış görülmüştür. 72 saat sonunda antimon derişiminin 0,85 µg/L olduğu belirlenmiştir.

Ülkemizde yaz aylarında yüksek sıcaklıklar görülmesi nedeniyle sıcaklığın etkisinin incelenmesi bu çalışma için önem kazanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda yüksek sıcaklıklara çıkıldığında antimon derişiminde çok hızlı bir artış olduğu görülmüştür. 70 °C' da sadece 12 saat bekletilen örneklerde 0,82 µg/L antimon tayin edilmiştir. Hem sıcaklık hem de depolama süresinin artırılmasıyla 70 °C' da 72 saat içerisinde 2,57 µg/L antimonun suya geçtiği tespit edilmiştir. Çevresel faktörlerin incelenmesi için yapılan deneyler sonucunda, antimonun suya geçişinde sıcaklığın en etkili parametre olduğu görülmüş ve PET şişelerden antimonun suya geçişinin sıcaklığa bağlı bir süreç olduğu belirlenmiştir.

Son olarak antimonun suya geçişinde farklı plastiklerin etkisi incelenmiş, çalışmalar sırasında mavi PET, şeffaf PET ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelerde su örnekleri bekletilmiştir. Antimonun suya geçişi incelendiğinde HDPE şişelerin diğer plastiklerle karşılaştıracak olursak daha güvenilir olduğu görülmüştür.

Yapılan taramalarda tüm su örneklerindeki antimon derişiminin Sağlık Bakanlığı'nın hazırladığı TS 266 "Sular – İnsani Tüketim Amaçlı Sular" standardındaki maksimum kirletici seviyesi (MKS) olan 5 µg/L' nin altında olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Gerald, B.L., Marine, J.A., Pope, J.F., Murini, M.W., Bottled water practices of Louisiana health care facilities, *Journal of the American Dietetic Association*, 107:A68, **2007**.
- [2] Pang, K., Kotek, R., Tonelli, A., Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters, *Progress in Polymer Science*, 31:1009–37, **2006**.
- [3] Stemmer, K.L., Pharmacology and toxicology of heavy metals: antimony, *Pharmacol Therapeut A*, 1:157–60, **1976**.
- [4] Schnorr, T.M., Steenland, K., Thun, M.J., Rinsky, R.A., Mortality in a cohort of antimony smelterworkers, *American Journal of Industrial Medicine*, 27:759–70, **1995**.
- [5] Thiele, U.K., Quo vadis polyester catalyst?, *Chemical Fibers International*, 54, 162, **2004**.
- [6] Duh, B., Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 43(11), 3147-3154, **2002**.
- [7] Misund, A., Frengstad, B., Siewers, U., Reimann, C., Variations of 66 elements in European bottled mineral waters, *Science of the Total Environment*, 243–244:21–4, **1999**.
- [8] Shotyk, W., Krachler, M., Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage, *Environmental Science & Technology*, 41:1560–3, **2007**.
- [9] Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., Hillaireau, A., Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Water Research*, 42:551–6, **2008**.
- [10] Syam, S., Andra, Konstantinos, C., Makris, James, P., Shine, Frequency of use controls chemical leaching from drinking-water containers subject to disinfection, *Water Research*, 45:6677–87, **2011**.
- [11] Hansen, H.R., Pergantis, S.A., Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21:731–3, **2006**.

- [12] Yaman, M., Nickel speciation in soil and the relationship with its concentration in fruits, *Bulletion of Environmental Contamination and Toxicology*, 65(4), 545-552, **2000**.
- [13] Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Farastelis, G.C., Statis, J.A., Online Liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultratrace cadmium in natural waters, *Talanta*, 62, 437-443, **2004**.
- [14] Sarafraz-Yazdi, A., Amiri, A., Liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1, 1–14, **2010**.
- [15] Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals— A review, *Analytica Chimica Acta*, 658, 107–119, **2010**.
- [16] Şahin, A.Ç., Durukan, İ., Ligandless-solidified floating organic drop for the preconcentration of trace amount of cadmium in water samples, *Talanta*, 85, 657-661, **2011**.
- [17] Şahin, A.Ç., Durukan, İ., Bektaş, S., Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method, *Microchemical Journal*, 98, 215-219, **2011**.
- [18] Şahin A.Ç., Tokgöz, İ., A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection-flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 667, 84-87, **2010**.
- [19] John, E., *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, 30, **2003**.
- [20] Montserrat, F., Nelson, B., Yu-Wei, C., Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence, *Earth-Science Reviews*, 57, 125–176, **2002**.
- [21] Çevik S.İ., *Sulardaki Antimonun Özenleştirilmesi ve Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (HGAAS) ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, **2012**.
- [22] Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri, <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Sb-en.htm> (Kasım, **2013**)

- [23] Yılmaz, S.B., *Adsorptif Katodik Sıyırma Voltametrisi ile Antimon Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, **2006**.
- [24] Schnoor, J.L., Licht, L.A., McCutcheon, S.C., Wolfe, N.L., Carreira, L.H., Phytoremediation of Organic and Nutrient Contaminants, *Environmental Science & Technology*, 29, 318A-323A, **1995**.
- [25] Nriagu, J.O., A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, *Nature*, 338, 47-49, **1989**.
- [26] Toxicological Profile for Antimony, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=332&tid=58> (Kasım, **2013**).
- [27] Hansen, H., R., Pergantis, S., A., Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 731-733, **2006**.
- [28] WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Antimony in Drinking-water, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf (Kasım, **2013**)
- [29] Sağlık Bakanlığı, Sağlık Mevzuatı, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, <http://www.saglik.gov.tr/TR/belge/1-569/insani-tuketim-amac-li-sular-hakkinda-yonetmelik.html> (Kasım, **2013**)
- [30] Karababa, A.O., Durusoy, R., Plastik gıda ambalajları ve sağlık, *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 10(1), 87-96, **2011**.
- [31] Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.C., Etienne, S., Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy, *Water Research*, 46(3), 571-583, **2012**.
- [32] Şatiroğlu, N., Tokgöz, İ., Cloud point extraction of aluminum (III) in water samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90(7), 560-572, **2010**.
- [33] Narin, İ., Sürme, Y., Bercin, E., Soylak, M., SP70- α -benzoin oxime chelating resin for preconcentration- separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in environmental samples, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 113-119, **2007**.

- [34] Aksu, Ç., *Yeni Çöktürülmüş Ditiyokarbamat Bileşiklerinin Eser Metallerin FAAS ile Tayininde Önderiştirme İşlemlerinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, **2005**.
- [35] Durukan, İ., Şahin, A.Ç., Şatiroğlu, N., Bektaş, S., Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, 99, 159-163, **2011**.
- [36] Türk-Alman Çevre mühendisliği sempozyumu, 88, 373-387, **1998**.
- [37] Morris, J.C., Weber, W.J., Removal of biological resistant pollutants from wastewaters by adsorption, first international conference on water pollution, *International Conference on Water Pollution Symposium*, 2, 231-266, **1962**.
- [38] Bakırcıoğlu, Y., Seren, G., Akman, S., Concentration of cadmium, copper and zinc using water soluble polyacrylic acid polymer, *Spectrochimica Acta*, Part B 55, 1129-1133, **2000**.
- [39] Kantipuly, C.J., Westland, A.D., Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta*, 35, 1, **1988**.
- [40] Evangelos, K.P., Dimosyhenis, L.G., Miltiades, I.K., Micelle-mediated separation and cloud point extraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 426-436, **2005**.
- [41] Efeçinar M., *Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal İyonlarının Tayini için Bulutlanma Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, **2009**.
- [42] Şahin, Ç.A., Tokgöz, İ., Bektaş, S., Preconcentration and determination of iron and copper in spice samples by cloud point extraction and flow injection flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 359-365, **2010**.
- [43] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction, *Journal of Chromatography A*, 1184, 132-142, **2008**.
- [44] Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle, *Analytical Chemistry*, 69, 235-239, **1997**.

- [45] Theis, A.L., Waldack, A.J., Hansen, S.M., Jeannot, M.A., Headspace solvent microextraction, *Analytical Chemistry*, 73, 5651–5654, **2001**.
- [46] Xiao, Q., Yu, C., Xing, J., Hu, B., Comparison of headspace and direct single-drop microextraction and headspace solid-phase microextraction for the measurement of volatile sulfur compounds in beer and beverage by gas chromatography with flame photometric detection, *Journal of Chromatography A*, 1125, 133-137, **2006**.
- [47] Xiao, Q., Hu, B., He, M., Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1211, 135-141, **2008**.
- [48] Pena, M.T., Casais, M.C., Mejuto, M.C., Cela, R., Development of an ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Journal of Chromatography A*, 1216, 6356-6364, **2009**.
- [49] Zhao, E., Zhao, W., Han, L., Jiang, S., Zhou, Z., Application of dispersive liquid–liquid microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in watermelon and cucumber, *Journal of Chromatography A*, 1175, 137-140, **2007**.
- [50] Kozani, R.R., Assadi, Y., Shemirani, F., Hosseini, M.R.M., Jamali, M.R., Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid-liquid microextraction combined gas chromatography-electron capture detection, *Talanta*, 72, 387–393, **2007**.
- [51] Khani, R., Shemirani, F., Majidi, B., Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples, *Desalination*, 266, 238-243, **2011**.
- [52] Najafi, N.M., Tavakoli, H., Alizadeh, R., Seidi, S., Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 670, 18-23, **2010**.
- [53] Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, *Spectrochimica Acta, Part B*, 64, 1–15, **2009**.

- [54] Shen, G., Lee, H.K., Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of triazine herbicides, *Analytical Chemistry*, 74, 648–654, **2002**.
- [55] Khalili Zanjani, M.R., Yamini, Y., Shariati, S., Jonsson, J.A., A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop, *Analytica Chimica Acta*, 585, 286–293, **2007**.
- [56] Lu, Y., Lin, Q., Luo, G., Dai, Y., Directly suspended droplet microextraction, *Analytica Chimica Acta*, 566, 259–264, **2006**.
- [57] Uslu G., *Eser Düzeydeki Ağır Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini için Yeni Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu Tekniği*, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, **2012**.
- [58] Chang, C.C., Huang, S.D., Determination of the steroid hormone levels in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of a floating organic drop followed by high performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 662, 39-43, **2010**.
- [59] Dadfarnia, S., Salmanzadeh, A.M., Haji Shabani, A.M., A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 623, 163, **2008**.
- [60] Bidabadi, M.S., Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), *Journal of Hazardous Materials*, 166, 291-296, **2009**.
- [61] Gambarian, M., Khalili Zanjani, M.R., Yamini, Y., Esrafilı, A., Yazdanfar, N., Preconcentration and speciation of arsenic in water specimens by the combination of solidification of floating drop microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 81, 197-201, **2010**.
- [62] Rivas, R.E., Garcia, I.L., Cordoba, M.H., Microextraction based on solidification of a floating organic drop followed by electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of ultratraces of lead and cadmium in waters, *Analytical Methods*, 2, 225-230, **2010**.

- [63] Zhang, J., Ma, J., Du, X., Lei, X., Li, J., Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 168, 153-159, **2010**.
- [64] Rezaee, M., Yamini, Y., Khanchi, A., Faraji, M., Saleh, A., A simple and rapid new dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 766-770, **2010**.
- [65] Wang Y.Y., Zhao G.Y., Chang Q.Y., Zang X.H., Wang C., Wang Z., Developments in Liquid-phase Microextraction Method Based on Solidification of Floating Organic Drop, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 38(10), 1517–1522, **2010**.
- [66] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, 2. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 85-111, Ankara, **1993**.
- [67] Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [68] Welz, B., *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd Edition, Federal Republic of Germany, Weinheim, **1985**.
- [69] Lajunen, J.L.H.J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**.
- [70] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, 206-227, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1998**.
- [71] Gündüz, T., *İnstrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, **1990**.
- [72] Schuetz, M., *Investigations into The Effect of The Correction for Background Absorption in Continuum Source Atomic Absorption*, Ph. D. Thesis, Technical University of Berlin, Germany, **1997**.
- [73] Ege, A., *Deniz Suyu ve Mineral Sulardaki Bazı Eser Elementlerin Al(OH)₃ ile Birlikte Çöktürülerek Ayrılması ve FAAS ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2005**.

- [74] Baysal, A., *Slurry Tekniği ile Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2005**.
- [75] Risby, T.H., Modern Instrumental Analysis, (eds: Ahuja, S., Jespersen N.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, (seriesed: Barcelo, D.), Vol. 47, Chapter 8: Atomic Spectroscopy, 227-246, Amsterdam and Oxford: Elsevier, **2006**.
- [76] Alparslan M., *Bileşime Bağlı Faz Ayırma Metodu Kullanılarak Arseniğin Önderiştirilmesi ve GFAAS ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, **2011**.
- [77] Cantle, J. E., *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier science publishing Company., Amsterdam, **1982**.
- [78] Durukan, İ., *Analysis of Atmospheric Aerosol Samples by Spectrometric Methods*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, **2013**.
- [79] Rouessac, F., Rouessac, A., *Chemical Analysis-Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2nd Edition, West Sussex: John Wiley&Sons,Ltd., **2007**.
- [80] Ingle, J.D., Jr., Crouch, S.R., *Spectrochemical Analysis*, New Jersey: Prentice-Hall, **1988**.
- [81] Marczenko, Z., *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, (translation ed: Masson, M.), John Wiley & Sons Inc,**1986**.
- [82] Dadfarnia, S., Haji Shabani A.M., Kamranzadeh, E., Separation/preconcentration and determination of cadmium ions by solidification of floating organic drop microextraction and FI-AAS, *Talanta*, 79, 1061-1065, **2009**.
- [83] Perenyi, K.Z., Jankovics, P., Sugar, E., Lasztity, A., Solid phase chelating extraction and separation of inorganic antimony species in pharmaceutical and water samples for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Part B, 63, 449, **2008**.
- [84] Rivas, R.E., Lopez-Garcia, I., Hernandez-Cordoba, M., Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Part B, 64,329, **2009**.

- [85] Iraj, A., Afzali, D., Mostafavi, A., Fayazi, M., Ultrasound-assisted emulsification microextraction for separation of trace amounts of antimony prior to FAAS determination, *Microchimica Acta*, 176, 185-192, **2012**.
- [86] Wu, H., Wang, X., Liu, Y., Liu, B., Li, S., Lu, J., Tian, J., Zhao, W., Yang, Z., Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column, *Spectrochimica Acta, Part B*, 66, 80, **2011**.
- [87] Jiang, X., Wen, S., Xiang, G., Cloud point extraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of antimony(III) and antimony(V) in food packaging materials, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 150, **2010**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Deniz Atakan
Doğum Yeri: Ankara
Medeni Hali: Bekar
E-posta: dnzatakan87@gmail.com
Adresi: 422.sokak 43/6 Yenimahalle/ANKARA

Eğitim

Lise: 2001-2005 Halide Edip Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans: 2006-2011 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans: 2012-2014 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (İyi Seviyede)

İş Deneyimi

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

012D09601001 numaralı "Hidrür Oluşturmalı AAS ve Elektrokimyasal Yöntemler ile PET şişelerden içme suyuna geçen antimon miktarının belirlenmesi" isimli Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi

Proje Bütçesi: 9090.02 YTL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar