

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

**YENİ B-TRİKARBONİL BİLEŞİKLERİNDEN PİRİMİDİN
TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ: BU
BİLEŞİKLERLE ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR
METALLERİN SOLVENT EKSTRAKSİYON VE FAAS
İLE TAYİNİ**

**Hazırlayan
Şerife SAÇMACI**

Kimya Anabilim Dalı

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FBA-07-34 kodu ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2011
KAYSERİ**

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca maddi desteği ile bana yardımcı olan Erciyes Üniversitesi Araştırma projeleri birimine en içten teőekkürlerimi sunarım.

**YENİ B-TRİKARBONİL BİLEŞİKLERİNDEN PİRİMİDİN TÜREVİ
BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ: BU BİLEŞİKLERLE ÇEVRE
ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR METALLERİN SOLVENT EKSTRAKSİYON
ve FAAS ile TAYİNİ**

Şerife SAÇMACI

ÖZET

Bu çalışmada, sıvı-sıvı ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon tekniklerini esas alan organik bir çözücüyle sulu fazdan bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi için yöntem geliştirilmesi amaçlandı. Ayırma-zenginleştirmede organik çözücü olarak metil izo-bütül keton (MIBK) kullanıldı. Bu çalışma süresince kullanılan yeni ligandların metallerle kompleks oluşturma özellikleri incelendi. Geliştirilen yöntemler pH, sallama zamanı, ligand miktarı, örnek hacmi, çözücü türü ve hacmi, sıcaklık etkisi vb. yönünden optimize edilerek, analitik ölçütler açısından değerlendirildi. Çevre örneklerindeki eser metallerin tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) ile yapıldı.

Çalışmanın ilk bölümünde ağır metallerle 4-*p*-Metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion bileşiğinin sentezi (EMPC)'nin oluşturduğu şelat komplekslerinin, MIBK/sıvı-sıvı ekstraksiyonunu esas alan yöntem optimize edildi. Analitik parametreler olarak örnek çözeltisinin pH'ı, örnek hacmi, iyonik şiddet, sallama zamanı, sıcaklık etkisi ve yabancı iyonların vb. etkisi incelendi. MIBK/sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemi ile pH 8'de Zn(II) için yeterli geri kazanma değerleri elde edildi. Geliştirilen yöntem çeşitli çevre örneklerine ve sertifikalı madde analizine uygulandı.

Çalışmanın ikinci bölümünde, EMPC bileşiğinin Cr(III), Fe(III), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II)'nunsıvı sıvı ekstraksiyonu ile geri kazanılmasına olan etkisi incelendi. Geliştirilen yöntemle optimum şartlarda çevre örneklerindeki bazı ağır metaller tayin edildi.

MIBK/ Methyl-2-(4-methoxybenzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoylcarbamate (MMPC)/sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Zn(II) ve Fe(III) türlerinin alevli AAS ile tayini için incelendi. pH 9.0'da bu türler tayin edilebildi. Yöntem, çeşme suyu, atık su ve tekstil fabrikası atık su örneklerine uygulandı. Yöntemin doğruluğu analit ilavesi ile kontrol edildi.

Çalışmanın son kısmında polimer sentezi gerçekleştirildi. Poly(5-methyl-2-thiozyl methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-divinylbenzene) polimeri bazı ağır metallerin tayininde kullanıldı. pH 2.5'da Pb(II), Ni(II), Mn(II), Cr(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) için doğal su ve göl suyu örneklerinde FAAS ile kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi.

Anahtar Sözcükler: MIBK, Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu, Eser Metaller, Çevre örnekleri

**PYRIMIDINE SYNTHESIS FROM NEW B-TRICARBONILE COMPOUND: IN
DETERMINATION BY FAAS SOME HEAVY METAL ENVIRONMENTAL
SAMPLES WITH SOLVENT EXTRACTION**

Şerife SAÇMACI

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

ABSTRACT

In this study, it was aimed to develop new methods for preconcentration of some trace elements from aqueous phase to organic solvent by liquid-liquid extraction and back extraction techniques. As organic solvent, methyl iso-buthyl ketone (MIBK) was used for separation-preconcentration and chromium speciation. During the study, by examining the properties of new ligands forming complexes with metals. The developed methods were optimised for some analytical parameters such as pH, shaking time, concentration of ligand, sample volume, kind of solvent, volume, effect of temperature, etc., and evaluated in terms of analytical criteria. The determination of trace metals present in environmental samples was done by flame AAS.

In first part of the study, the method was optimised based on the MIBK/liquid-liquid extraction of the chelate complexes of heavy metals with 4-*p*-Metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion (EMPC)/MIBK/liquid-liquid extraction. As analytical parameters, the pH of sample solution, sample volume, ionic strength of the medium, shaking time, volume of MIBK, number of extraction stages, temperature effect and the

effect of matrix ions etc. were investigated. At pH 8, sufficient recovery values were obtained by using the MIBK/liquid-liquid extraction system for Zn(II). The developed method was applied to in the environmental samples.

In the second part of the study, the determination of the Cr(III), Fe(III), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) in environmental samples were performed by the liquid-liquid extraction method based on the formation of EMPC. The developed method was applied to in the environmental samples.

MIBK/ Methyl-2-(4-methoxybenzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoylcarbamate (MMPC)/SIVİ-SIVİ ekstraksiyon yöntemi ile Zn(II) ve Fe(III) türlerinin alevli AAS ile tayini için incelendi. pH 9.0'da bu türler tayin edilebildi. Yöntem, çeşme suyu, atık su ve tekstil fabrikası atık su örneklerine uygulandı. Yöntemin doğruluğu analit ilavesi ile kontrol edildi.

MIBK/Methyl-2-(4-methoxybenzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoylcarbamate (MMPC)/liquid-liquid extraction method was tested for the determination of Fe(III) and Zn(II) species by flame atomic absorption spectrometry. This analyte was determined at pH 9.0. The method was applied to tap water, waste water and textile waste water samples. The accuracy of the method was checked by recovery studies by adding analyte in known amounts.

In the last part of study, the synthesis of polymer was applied. Poly(5-methyl-2-thiozyl methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-divinylbenzene polymer was used the determination some of heavy metals. pH 2.5 was used as

quantitative recovery for Pb(II), Ni(II), Mn(II), Cr(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II) in the natural water and lake water by FAAS.

Keywords: MIBK, Liquid-liquid extraction, Trace metals, Environmental samples

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	2
ÖZET.....	3
ABSTRACT.....	5
KISALTMALAR.....	11
TABLOLAR LİSTESİ.....	12
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	15
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	17
2. BÖLÜM	
SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU.....	20
2.1. SIVI-SIVI Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirme.....	23
2.1.1. Dağılma Katsayısı.....	24
2.1.2. Dağılma Oranı.....	25
2.1.3. Dağılma Katsayısının Değerini Etkileyen Faktörler	26
2.1.4. Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Faktörler	26
2.1.4.1. pH ve Reaktif Derişiminin Etkisi.....	26
2.1.4.2. Şelat Reaktifinin Etkileri.....	28
2.1.4.3. Element Derişiminin Etkisi.....	28
2.1.4.4. Sıcaklığın Etkisi.....	28
2.1.4.5. Çözücü Etkisi.....	29

2.1.4.6.	Ekstraksiyon Kinetiği.....	32
2.1.4.7.	Elektrolitlerin Etkisi.....	32
2.2.	Ekstraksiyon İşlemlerinin Uygulamaları.....	34
2.2.1.	Metal İyonlarının Şelatları Halinde Ekstraksiyonla Ayrılması.....	34
2.2.2.	Matriks Elementlerinin Şelat Ekstraksiyonu.....	35
2.2.3.	İyon Çiftlerinin Ekstraksiyonu.....	35
2.3.	Sulu Fazda Yarışan Reaksiyonlar.....	36
2.4.	Organik Fazda Yarışan Reaksiyonlar.....	36
2.5.	Çoklu Ekstraksiyonların Tamamlanabilirliği.....	36
2.6.	Ekstraksiyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	37
2.6.1.	Basit Ekstraksiyonlar.....	37
2.6.2.	Tam Ekstraksiyonlar.....	38
2.6.3.	Ters Akım Ekstraksiyonu.....	38
2.7.	Geri Ekstraksiyon.....	38
2.8.	SIVI-SIVI Ekstraksiyon Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.....	39

3. BÖLÜM

DENEL BÖLÜM.....	45
3.1. 4- <i>p</i> -Metoksibenzoil-5- <i>p</i> -metoksifenil-2,3-furandion Bileşiğinin Sentezi:	45
3.1.1. Ölçüm Sistemi.....	46
3.1.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	46
3.1.1.2. UV-VIS Spektrofotometresi	46
3.1.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler	47

3.1.2.1. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları	47
3.1.3. Deneyleerde Kullanılan Diğer Araç ve Cihazlar	48
3.1.4. Cam ve Plastik Kapların Temizliği	49
3.1.5. Örnekler ve Örneklerin Alınması	49
3.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi	50
3.2.1. Ekstraksiyon Düzenegi	50
3.2.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon İşlemi	50
3.3. Deneysel Bulgular	50
3.3.1. pH Etkisi	50
3.3.2. Asit Etkisi	51
3.3.3. Reaktif Miktarının Etkisi	51
3.3.4. Örnek Hacminin Etkisi	52
3.3.5. İyonik Şiddet Etkisi	52
3.3.6. MIBK Hacminin ve Ekstraksiyon Basamak Sayısının Etkisi	53
3.3.7. Sallama Zamanının Etkisi	54
3.4.8. Eser Elementlerinin Tayinine Ortamın Etkisi	54
3.4.9. Organik Çözücü Ortamı	55
3.10. Kompleks yapısının aydınlatılması	55
3.11. Analitik performans	55
3.12. Gerçek örneklerin analizi	56
4.1.2-(4-metoksibenzoil)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoilkarbamat(EMPC)/Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi ile Eser Element Tayini	57
4.1.1. pH Etkisi	58
4.1.2. EMPC miktarının etkisi	58
4.1.3. Sulu organik faz oranı	59

4.1.4. Çözücü Seçimi	59
4.1.5. Örnek hacmi	59
4.1.6. Çözücü seçimi	60
4.1.7. Geri ekstraksiyon çözücüsünün etkisi	60
4.1.8. Sallama zamanının etkisi	60
4.1.9. Elektrolit etkisi	61
4.1.10. Matriks etkisi	61
4.2. Analitik performans	62
4.3. Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklerle uygulanması	62
5.1. Methyl-2-(4-methoxybenzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoylcarbamate (MMPC)/Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi ile Eser Element Tayini	65
a) <i>p,p'</i> -Dimetoksi Benzalasetofenon sentezi:	65
b) Br ₂ Katılma Reaksiyonu	65
<i>p,p'</i> -Dimetoksi Benzalasetofenon dibromür Sentezi	65
c) Dianisoilmetan Sentezi	66
4- <i>p</i> -Metoksibenzoil-5- <i>p</i> -metoksifenil-2,3-furandion (1) Bileşiğinin Sentezi	66
5.2. pH Etkisi	69
5.3. MMPC miktarının etkisi	69
5.4. Sulu organik faz hacim oranı	70
5.5. Çözücü seçimi	70
5.6. Geri ekstraksiyon çözücüsünün etkisi	71
5.7. Sallama zamanının etkisi	71
5.8. Elektrolit etkisi	71
5.9. Matriks etkisi	72
5.10. Kalibrasyon doğrusu, kesinlik, ve metodun doğruluğu	73

5.11. Gerçek örneklerin analizi	74
6.1.Poly(5-methyl-2-thiozylmethacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-divinylbenzene) reçinesinin sentezi	75
6.2. pH etkisi	72
6.3. Eluent hacmi, derişimi ve türünün etkisi	76
6.4. Örnek çözeltilerinin akış hızının etkisi	76
6.5. Reçine miktarının etkisi	77
6.6. Örnek hacminin etkisi	77
6.7. Matriks etkisi	78
6.8. Yöntemin analitik performansı	78
6.9. Yöntemin doğruluğu	79

5. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	81
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR VE SİMGELER

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
ICP-AES	İndüktif Eşlemeli Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FIA	Akışa Enjeksiyon Analizleri
GC	Gaz Kromatografisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometrisi
TXRF	Toplam Yansıtımlı X-Işınları Floresansı
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	Fourier Transformlı Infrared Spektrometrisi
MS	Kütle Spektrometrisi
CRM	Sertifikalı Referans Madde
MIBK	Metil İzo-bütül Keton

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Yaygın Kullanılan Bazı Çözücülerin Özellikleri.....	13
Tablo 3.1. Alevli AAS için Aletsel Değişkenler	46
Tablo 3.2. Çeşitli Tuzlarla İyonik Şiddet Ortam Taraması (n=5, $\mu = 0.025$ M).....	53
Tablo 3.3. Zn(II)'nin Geri Kazanma Verimlerinin MIBK Hacmi ile Değişimi.....	53
Tablo 3.4. Zn(II)'nin geri kazanılmasında ortam bileşenlerinin etkisi (n = 3).....	54
Tablo 3.5. Recoveries of Zn(II) from tap and sea water samples (n = 3).....	56
Tablo 3.6. Sertifikalı referans maddelerin analiz sonucu (n = 3).....	56
Tablo 3.7. Çeşitli doğal sulardaki çinko derişimleri (n = 3).....	57
Table 3.8. Çeşitli örneklerdeki çinko derişimleri (n = 3).....	57
Tablo 4.1. Matriks etkisi (n = 3).....	61
Table 4.2. Geri kazanım çalışmaları.....	63
Tablo 4.3. Sertifikalı referans madde analizi.....	63
Table 4.4. Yöntemin çeşitli örneklere uygulanması ($\mu\text{g L}^{-1}$, n= 3).....	64
Table 4.5. Bazı gıda örneklerindeki analit derişimleri ($\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3).....	64
Tablo 5.1. Analitlerin geri kazanılmasında matriks etkisi (N = 3).....	72
Tablo 5.2. Çeşme suyu ve deniz suyu örneklerinde analit ilavesi çalışması (n = 3).....	73
Tablo 5.3. Standart referans madde analizi (n = 3).....	74
Tablo 5.4. Çeşitli örneklerdeki çinko derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$, n = 3).....	74
Tablo 6.1. Yöntemin doğruluk çalışması.....	79
Tablo 6.2. Gerçek örneklerdeki ağır metal tayini (n = 3).....	79

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Cd'un 8-hidroksikinolin-kloroformda farklı sıcaklıklarda ekstraksiyonu.....	12
Şekil 2.2. MIBK'ın açık yapısı.....	15
Şekil 3.1. EMPC Bileşiğinin Açık Yapısı.....	45
Şekil 3.2. Ekstraksiyon düzeneği.....	50
Şekil. 3.3. Zn(II)'nin geri kazanılmasında pH etkisi.....	51
Şekil. 3.4. Zn(II)'nin geri kazanılmasında EMPC etkisi.....	52
Şekil.3.5. Zn(II)'nin geri kazanılmasında hacim etkisi.....	52
Şekil 4.1. EMPC'nin keto-enol tautomerisi.....	58
Şekil 4.2. Analitlerin geri kazanma değerlerine pH etkisi.....	58
Şekil 4.3. Analitlerin geri kazanılmasında ligand miktarının etkisi.....	59
Şekil 4.4. Analitlerin geri kazanılmasında örnek hacminin etkisi.....	60
Şekil 4.5. Analitlerin geri kazanılmasında sallama zamanı etkisi.....	61
Şekil 5.1. MMPC reaktifinin açık yapısı.....	61
Şekil 5.2. MMPC reaktifinin keto enol tautomerisi.....	67
Şekil 5.3. MMPC reaktifinin IR spektrumu.....	68
Şekil. 5.4. Eser elementlerin geri kazanılmasında pH etkisi.....	69
Şekil. 5.5. Eser elementlerin geri kazanılmasında MMPC miktarının etkisi.....	70
Şekil. 5.6. Eser elementlerin geri kazanılmasında örnek hacminin etkisi.....	70
Şekil.5.7. Eser Elementlerin geri kazanılmasında sallama zamanı etkisi.....	71
Şekil 6.1. Sentezlenen polimerin açık yapısı.....	75
Şekil. 6.2. Analitlerin geri kazanılmasında pH etkisi.....	76
Şekil 6.3. Analitlerin geri kazanılmasına örnek akış hızının etkisi.....	76
Şekil 6.4. Analit iyonlarının geri kazanılmasına reçine miktarının etkisi.....	77

Şekil 6.5. Örnek hacminin analitlerin geri kazanımına olan etkisi.....77

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Endüstrileşme ve teknolojiye yaşanan gelişmeler neticesinde eser element analizlerine duyulan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır. Toprak, atmosfer, nehir, göl, deniz suyu, mineraller, kayalar vb. ortamlardaki eser elementler ve meteorlar, ay yüzeyindeki toprak ve kayalar gibi kozmik maddelerdeki eser elementler analiz edilmektedir. İnorganik eser analizler, fizik bilimi ve endüstride çok önemlidir. Yüksek saflıktaki metallerde, yarı iletkenlerde eser safsızlıkların bulunması, bu maddelerin kimyasal dayanıklılıklarında olduğu kadar, elektriksel, manyetik, mekanik, nükleer ve optiksel özelliklerinde de büyük öneme sahiptir. Petrol, cevher gibi ham maddelerdeki eser safsızlıklar, üretim işlemi esnasında ürün verimliliğinin azalması gibi problemlere neden olmaktadır. Endüstriyel atık gazlar ve sulardaki bazı eser elementler, çevre kirliliğinin temel sebeplerinden birisidir. Özellikle son zamanlarda endüstrileşme sonucunda çevreye yayılan eser elementlerin doğal çevreye ve canlılara yaptıkları olumsuz etkiler nedeniyle kontrol edilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle su, toprak ve havaya karışan eser elementlerin analizi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir.

Eser element terimi mg L^{-1} ya da $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser element tayini terimi ise, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler buldukları ortamlarda çok küçük derişimde oldukları için, ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Bu yöntemlerde aletten alete, elementten elemente değişen bir çok problem vardır. Tayin öncesi analitin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Ortam veya matriks, metaller, bileşikler, su ve sulu çözeltiler, biyolojik (boya, kan, serum vb.) veya organik materyaller olabilir. Ortam tayin için uygun olsa dahi, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğunca örneğin kimyasal ve fiziksel özelliklerine uygun hazırlanmalıdır.

Eser elementlerin tayini yaygın olarak spektrofotometri ve AAS ile yapılmaktadır. Bu aletlerde eser element tayini için matriks önemli problem oluşturur. Bu problemi çözmek için, analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma-zenginleştirme işlemleri uygulanır. Eser elementleri uygun ortam içine almak ayırma işlemi, elementin ayrılması sırasında deriştirme işlemi de birlikte gerçekleştiriliyorsa zenginleştirme adını alır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla seçilecek yöntemde en önemli noktalardan birisi, tayin basamağında kullanılacak analiz yöntemine uygun deriştirme ortamının seçilmesidir. Bu ortam analiz basamağında bozucu etki göstermemeli ve safsızlıklar içermemelidir. Eğer safsızlık içeriyorsa, özelliklerini kaybetmeksizin yıkama işlemiyle uzaklaştırılabilmelidir. Bugüne kadar AAS ile kombine edilen pek çok zenginleştirme yöntemi geliştirilmiş veya modifiye edilmiştir. Bunlar arasında birlikte çöktürme, katı faz özütleme yöntemi, elektrobiriktirme, uçuculaştırma ve iyon değiştirme yöntemleri sık sık kullanılmıştır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu eser element zenginleştirme yöntemlerinden biri olup, sulu çözeltiden eser metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir metottur. Ayırmada birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genellikle ilk faz su, diğer faz ise su ile karışmayan organik bir

çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller çoğunlukla şelatları veya iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir.

Doğal ve atık sulardaki eser elementler değişik kimyasal formlarda bulunur. Örneğin, deniz suyundaki eser elementler, farklı oksidasyon basamağına sahip hidratize iyonlar, inorganik ve organik kompleks iyonları, non-iyonik çözülmüş türler ve kolloidler şeklinde bulunur. Eser metaller, inorganik, organik ya da biyolojik olan asılı partiküllere adsorplanmış olarak bulunur. Eser elementlerin kimyasal basamağının bilinmesi, jeo kimya, çevre problemleri gibi alanlarda, eser elementlerin biyolojik etkilerinin anlaşılmasında önemlidir.

Bu çalışmada, sıvı-sıvı ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon tekniklerini esas alan eser element zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi, bu yöntemlerin FAAS ile kombinasyonları, bu kombinasyonun çeşitli ortamlardaki eser elementlerin tayininde kullanımı amaçlandı. AAS ile sulu çözeltide bazı eser elementlerin tayini için yeni ligand sentezi, bunların metallerle şelat ve iyon çifti kompleksi oluşturabilme özelliği araştırıldı. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin etkinliği, örnek çözeltilinin pH'ı, iyonik şiddet, sallama zamanı, sıcaklık, ligand miktarı ve örnek çözeltilisinin hacmi vb. parametrelerinin taranması ile belirlendi. Ayrıca bozucu etki yapabilecek matriks iyonlarının etkisi de incelendi. Optimize edilen yöntem, doğal su örnekleri ve çeşitli çevre örneklerinde bulunan eser elementlerin miktarını tayin etmek için FAAS ve UV-VIS kombinasyonu ile eser metal tayinlerine uygulandı.

2. BÖLÜM

SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirme

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşik ve metal iyonlarının saflaştırılmasında ve deriştirilmesinde, ayırmada kullanılan en etkili metotlardan birisidir [1-3]. Ayırmada birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genellikle ilk faz su, diğer faz su ile karışmayan organik çözücüdür. Basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahip olan bu yöntem, özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır [4, 5].

Çevre örneklerindeki eser metallerin tayin edilebilmesi için, sinyalin dedektörün ölçülebilir dinamik aralığı içerisinde olması gerekir. Bu nedenle sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem matriks etkilerini elimine eden hem de analiti deriştirmek için etkili bir zenginleştirme yöntemidir. Bunun dışında birlikte çöktürme, iyon değiştirici, katı faz özütleme gibi ayırma ve zenginleştirme yöntemleri de, baştaki matriksden metalleri multi element ya da tek başına tayin yapabilmek için kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun en tipik problemi örnek ve organik çözücünün büyük miktarda gerekli olmasıdır [6, 7-9]. Ancak, atomik spektrometride organik çözücülerin kullanımı duyarlığın artmasında önemli bir etki sağlamaktadır. Farklı çözücülerle duyarlığın farklı şekilde arttığı yönündeki çalışmalar literatürde mevcuttur [10].

Analitik kimyada önemli konulardan biri metal iyonunun ekstraksiyonunun iyileştirilmesidir [11]. Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sulu bir çözeltiliye organik bir çözücünün ilavesi ile yapılır ve sulu çözeltiden eser metallerin seçici ayrılmasında etkili bir tekniktir [12]. Genelde ekstraksiyon ile eser elementlerin ayrılmasında şelat reaktifleri kullanılır [8].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda tuz etkisi (salting-out), suda kısmen çözünebilir çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyonlarda verimi iyileştirir ve sulu fazdan organik faza metali ayırtmada tuzun ilavesi olarak bilinmektedir. Genel olarak tuzlar ekstraksiyonda sulu çözeltiliye ilave edilir ve böylece yüksüz şelat kompleksi ayrılır [13]. Bu metot yaygın olarak biyokimyacılar tarafından proteinlerin saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Organik moleküller ya da elektrolit olmayanlar ve su arasındaki (hidrojen bağı gibi) zayıf molekül içi güçler elektrolitlerin hidratasyonu nedeni ile kolayca bozulabilir [14].

Organik faza doğru metal komplekslerinin ekstraksiyonu, sulu fazdaki hidrojen iyonunun derişimine bağlıdır. Bu nedenle kompleksleşme ve ekstraksiyon için pH kontrolü önemlidir. Birçok şelat kompleksi düşük pH değerlerinde dissosiyasyon olur, ligand ve metal iyonu serbest kalır [15].

Sulu çözeltide organik çözücünün çözünürlüğü önemli olup, ekstraktantın kaybına neden olur ve bu durum ekstraksiyonda verimi etkiler [16]. Kullanılan çözücünün hacmi, iş fazlalığı, emülsiyon oluşum eğilimi, otomasyon için düşük potansiyel gibi

dezavantajının yanı sıra, yüksek örnek kapasitesi, genellikle iyi tekrarlanabilirlik, geliştirilen yöntemin basitliği, standart metotlar için genel kabulü yöntemin avantajıdır [17]. Yüksek zenginleştirme faktörleri, basit hızlı kullanımı, matriks etkisini kolay elimine edip, matriks normalizasyonu sağlaması yönünden de kullanışlıdır [18].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, suda çözünmeyen organik bir çözücüde çözülen ligand, sulu çözeltiyle temas getirilir ve sulu fazdaki bir veya birkaç iyon, ligand yardımıyla organik çözücü fazına alınır. Bu işlemle iyonun organik çözücüdeki derişimi sudaki derişimine göre artırılır. Sulu fazda bulunan bir metal iyonunun, suyla karışmayan organik çözücüde çözülmüş bir ligandla temas getirilmesi ve nötralleştirilmesi gerekir. Bunun sonucu metal iyonu ligand ile meydana gelen halkaların bir üyesi olur ve su molekülleriyle ilgisi kesilir. İyonun primer atmosferi tamamen değişir. Böyle bir duruma gelen bileşikler artık organik molekül gibi davranırlar ve organik fazda çözünmeye meyilleri artar. Metal iyonuyla meydana gelen şelat komplekslerinde genellikle beşli ve altılı halkalar bulunur. Bunlar en az gergin olan organik halkalardır. Halkaların dışında, koordinasyona giren atomlar da çok önemlidir. Koordinasyona giren atomlar ne kadar bazıkse, meydana gelen halkalar da genelde o kadar dayanıklı olur. Şelatlaşma sonucu meydana gelen halkanın rezonans imkanının olup olmaması ve şelat halkasının meydana gelmesinde sterik etki de çok önemlidir

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma sıvı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz gibi birbirinde çözünmeyen çeşitli fazlar arasında yapılabilir. Ekstraksiyon heterojen bir olaydır ve faz kuralları ile incelenir. Tüm faz dağılımları için, Gibbs'in klasik faz kuralı aşağıdaki gibi formüle edilir:

$$N+F = Z+2$$

Burada N faz sayısı, F serbestlik derecesi, Z bileşiklerin sayısı için sabittir. Eğer ki iki fazda madde eşit bir şekilde dağılmışsa, daha sonra sabit bir sıcaklık ve basınçta bu sistem değişmez. Bunun anlamı, bir fazdaki maddenin derişimi seçilirse, diğer fazdaki madde derişimi sabittir. Bununla birlikte her bir fazdaki madde derişimi arasında belli bir ilişki vardır. Bu ilişki kantitatif olarak dağılma kanununda ifade edilir [5,19].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon ile ayırmada her zaman ayrılması gereken madde tek fazda olmayıp, iki faz arasında eşit oranda da dağılabilir veya maddenin alınacağı fazdaki derişimi diğer fazdakinden çok küçük olabilir. Bu gibi durumlarda bile ayırma işlemlerinden yararlanılabilir [20].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kesintili ve sürekli olmak üzere iki türlü yapılmaktadır. Katı karışımların kesintili ekstraksiyonu için cam kapaklı bir erlendeki karışım, yalnız ayrılacak maddeyi çözebilen çözücü ile bir süre çalkalandıktan sonra çözelti; aktarma, süzme veya santrifüjleme ile ayrılır. Bu işlem için örneğin ayrılacak maddenin çözünürlüğüne ve miktarına bağlı olarak, uygun hacimdeki çözücü ile iki üç defa çalkalanması yeterlidir. Bir çözeltideki maddenin sürekli ekstraksiyonu ise ayırma hunisinde yapılır. Bu amaç için analiti ihtiva eden çözeltiyi, analiti daha çok çözen ve çözelti ile karışmayan bir çözücü ile çalkalamak gerekir. Analitin mümkün olduğu kadar tam ayrılması için ne kadar çözücü ile kaç defa çalkalamak gerektiği hesaplanabilir [21].

Bütün ayırma işlemleri, bir karışımdaki bileşenlerin daha sonra mekanik olarak ayrılabilceği iki fazda dağılmasıyla ilgilidir. Bir bileşenin her bir fazdaki miktarının oranı (dağılma oranı), diğer bileşenin oranından önemli ölçüde farklı ise iki bileşenin ayrılması mümkün olabilir. Ayırmanın derecesi, dağılma oranlarındaki farka bağlıdır. Bu fark büyük ise tek basamaklı ayırma işlemleri yeterli olabilir. Ancak bir bileşenin dağılma oranı hemen hemen sıfır; diğer bileşenin dağılma oranı çok büyük değilse, böyle durumlarda çok basamaklı bir ayırma işlemi gerekir. Ayrılacak türlerin her ikisi içinde dağılma oranlarının sıfırdan büyük ve birbirine yakın olduğu durumlarda ise daha karmaşık işlemler gerekli olur. Bu durumda da kromatografi gibi çok basamaklı fraksiyonlama teknikleri kullanılır.

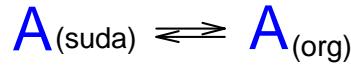
Fraksiyonlama, çözünenlerin dağılma oranlarındaki farklılara dayanır. Ancak, iki nedenden dolayı fraksiyonlama ile yapılan ayırma daha verimli olmaktadır. Bunlardan birincisi, fraksiyonlama tekniklerinde iki faz arasındaki dağılma işleminin ard arda çok fazla sayıda yapılmasıdır. İkincisi ise dağılmanın her zaman yeni iki faz arasında

meydana gelmesidir. Tam bir ekstraksiyon işlemi, bir fraksiyonlama işleminden, fazlardan sadece birinin taze kısımlarının kullanılması yönünden farklıdır.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır. Bunlar, dağılma katsayısı ve dağılma oranıdır [22].

2.1.1. Dağılma Katsayısı

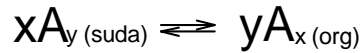
Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu çözeltisi, organik bir çözücü ile çalkalandığında aşağıdaki denge kurulur:



Burada (*suda*) ve (*org*) sulu ve organik fazları gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup, A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Herhangi bir sıcaklık içinse şu ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(suda)}]}$$

Burada denge sabiti K_d , dağılma katsayısı adını alır. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözücüdeki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık eşittir. Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa denge şu şekilde olur:



ve dağılma katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[A_{x(org)}]^y}{[A_{y(suda)}]^x}$$

Reaktifin moleküler formunun dağılma sabiti, dağılma katsayısından ayırt edilmelidir. Dağılma katsayısı pH'nın fonksiyonu iken, dağılma sabiti pH'dan bağımsızdır. Ayrıca sulu çözeltinin iyonik gücü ve sıcaklıkla değişir.

Dağılma katsayısını bulmak için dengedeki her bir fazda reaktifin derişimi tayin edilir. Reaktif organik fazda polimerize olabildiğinden dolayı, maksimum dağılma katsayısı reaktifin farklı birkaç derişiminde tayin edilmelidir [23].

2.1.2. Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı (D), analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişiminin oranı olarak tanımlanır. $A_{(suda)}$ ve $A_{(org)}$ gibi basit bir sistem için dağılma oranı dağılma katsayısı ile aynıdır. Ancak daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Örneğın bir HA yağ asitinin su ve dietiler arasındaki dağılımı için şunu yazabiliriz:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}}$$

Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar analitik derişimleridir. Sulu ortamda, asidin analitik derişimi, zayıf asidin ve onun konjuge bazının denge derişimlerinin toplamına eşittir:

$$C_{suda} = [HA]_{suda} + [A^-]_{suda}$$

Aksine asit polar olmayan çözücüde önemli ölçüde iyonlaşmaz. Bu nedenle HA'nın analitik ve denge derişimleri aynıdır ve şöyle yazılabilir:

$$C_{org} = [HA]_{org}$$

Son iki eşitlik D'de yerine konulursa;

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{suda} + [A^-]_{suda}}$$

HA türü için D ile K_a arasındaki ilişkiyi elde etmek amacıyla HA_{suda} için asit iyonlaşma sabiti ifadesini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{suda} \times [A^-]_{suda}}{[HA]_{suda}}$$

Bu ifade D'de yerine konulursa;

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{suda} + [HA]_{suda} \times K_a / [H_3O^+]_{suda}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{suda}} \times \frac{1}{1 + K_a / [H_3O^+]_{suda}}$$

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} = K_a \times \frac{[H_3O^+]_{suda}}{[H_3O^+]_{org} + K_a}$$

Bu son eşitlik, HA'nın tamponlanmış sulu çözeltilerden ekstraksiyon derecesini hesaplamak için kullanılır. Dağılma katsayısı, türün molar konsantrasyonlarının bir oranıdır. Dağılma oranları ise; analitik molar konsantrasyonlarının bir oranıdır.

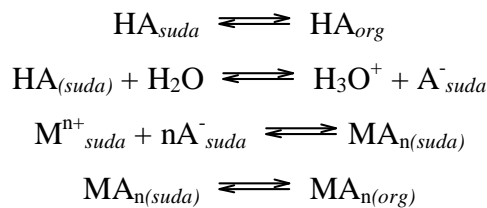
2.1.3. Dağılma Katsayısının Değerini Etkileyen Faktörler

Ekstraksiyon belli bir madde veya madde gruplarının ayrılmasında seçici, kantitatif ve hızlı olduğundan analitik kimyada çok sık kullanılır. Sulu fazda kalan maddeler için dağılma katsayısı düşük, organik faza geçebilen maddeler için yüksektir. Eğer ki reaktifin derişimi, ortamın asitliği, HA reaktifinin dağılma ve iyonlaşma sabiti, kompleksin kararlılık sabiti artırılırsa dağılma katsayısı da artar.

2.1.4. Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Faktörler

2.1.4.1. pH ve Reaktif Derişiminin Etkisi

Şelatlaştırıcı maddeler, metal iyonlarının tamponlanmış bir sulu çözeltilerden, bu şelatlaştırıcıları içeren organik bir çözücüye seçici ekstraksiyonuna dayanan ayırmalarda kullanılmaktadır [22]. Böyle bir işlemde birkaç denge ve tür söz konusudur. Türler arasındaki iyonlaşmamış ligand HA, onun konjuge bazı A⁻, metal-ligand kompleksi MA_n ve metal ile hidronyum iyonları bulunur. Önemli dengeler ise şunlardır:



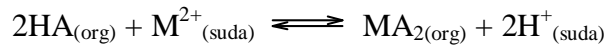
Nötral şelatlaştırıcılar kadar organik şelatlaştırıcı maddeler de organik çözücülerde çok çözünür. Bu nedenle bunların dağılma katsayıları sayısal olarak genellikle büyüktür. Polar olmayan organik fazdaki M^{n+} 'nin derişimi normal olarak çoğu durumda sifira yaklaşıır. Reaktifin seçiciliği, çeşitli katyonlarla verdiği komplekslerin oluşum sabitlerinin bağıl büyüklüklerine bağlıdır. Denklemdede aktif reaktif A^- 'nin derişimi pH'ya bağlıdır. Bu yüzden pH ayarlanarak A^- 'nin derişimi ve böylece hangi katyonların ekstrakte edilip edilemeyeceği kontrol edilebilir. Denklemdede gibi bir sistemle ilgili ekstrakte edilen bir katyonun miktarı, pH ve şelatlaştırıcının derişimi arasındaki ifadeyi türetmek için, dağılma oranını kullanırız.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} = \frac{[MA_n]_{org}}{[M^{n+}]_{suda} + [MA_n]_{suda}} \approx \frac{[MA_n]_{org}}{[M^{n+}]_{suda}}$$

Burada C_{org} ve C_{suda} , M^{n+} 'nin organik ve sulu fazlardaki molar analitik derişimleridir. Normal olarak $[MA_n]_{suda} \ll [M^{n+}]_{suda}$ olduğunu kabul etmek uygundur. Çünkü;

- 1- Şelat genellikle suda çok çözünmez
- 2- Çözeltideki şelat büyük ölçüde iyonlaşır

D, iki fazdaki metalin toplam miktarından bağımsızdır, ancak; hem organik fazdaki HQ'nun derişimi hem de sulu çözeltideki hidronyum iyonu derişimine bağlıdır. Genellikle ekstraksiyonlar aşırı miktarda şelatlaştırıcı kullanılarak yapılır. Böylece organik fazdaki HA türünün derişimi, A^- içeren diğer bütün türlerin derişimine göre çok büyük olur.



Burada HA şelatlaştırıcı maddeyi gösterir. Bu dengenin pH'ya bağlı olduğu açıktır ve sulu fazın pH'sı kontrol edilerek metallerin ayrılması mümkün olur.

$$\log E = \log K_{ex} + n\text{pH} + n\log[HA]_o$$

Denklemden görüldüğü gibi reaktifin denge derişimi sabittir ve sulu fazın pH'na bağılıdır. Eğer pH bir birim yükselirse dağılma katsayısı 10 kat artar [23].

2.1.4.2. Şelat Reaktifinin Etkileri

Ekstraksiyon sisteminde şelatlaştırıcı reaktifin yapısı, reaktifin dağılma ve ayrışma sabiti ile belirlenir. Şelat reaktifinin derişimi ekstraksiyonda önemli bir faktördür. Organik fazda reaktifin derişimindeki azalma, dağılma katsayısındaki yükselişe neden olur. Optimum ekstraksiyon şartları hidrojen iyonu derişimi arttıkça değişir. Eğer ekstrakte edilen bileşik MA_n tipindeyse, $pH_{1/2}$ 'de reaktif derişimindeki azalma ile 10 katlık bir azalma olur [24]. Verilen bir ekstraksiyon sisteminde dağılma katsayısı, organik fazda reaktifin denge derişimine bağılıdır. Ekstraksiyon yüksek reaktif derişimlerinde artar ve ekstraksiyon eğrisi daha asit pH değerlerine kayar [23].

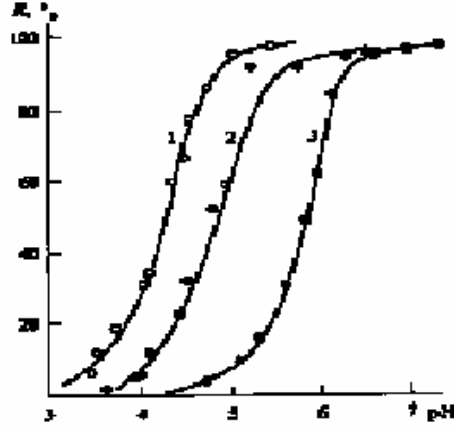
2.1.4.3. Element Derişiminin Etkisi [23]

Şelat bileşikleri genelde tek çekirdeklidir (mono nükleer). Bunun sebebi ekstraksiyonun metal derişiminden bağımsız olmasıdır. Derişim yüksek olmamak şartı ile (10^{-3} M'ın aşağısında) çok küçük element derişimlerinde dağılma katsayıları aynı kalır. Bu durum oldukça önemlidir. Çünkü taşıyıcı olmadan şelat ekstraksiyonu ile izole edilebilen radyoizotopları ve yüksek saflıktaki maddelerden izole edilen eser türler böylece saflaştırılabilir. Metal derişimlerinin dar bir aralığında dağılma katsayısının değişmezliği bir çok şelat bileşikleri için gösterilmiştir. Bununla birlikte eğer ki element derişimleri belli bir değerin ötesinde artarsa, dağılma katsayısı azalır. Bunun sebebi, reaktifin denge derişiminde azalma olmasıdır. Organik çözeltilerde şelat bileşiklerinin çözünürlüğü fazla olup, düşük asit derişimlerinde reaktif sulu fazda polimerleşebilir.

2.1.4.4. Sıcaklığın Etkisi

Ekstraksiyon üzerinde sıcaklığın etkisini önceden tahmin etmek güçtür. Sıcaklıktaki bir değişim, ekstraksiyona etki eden tüm sabitlerdeki değişime eşlik eder. Denel çalışmalarda sıcaklığın etkisi azdır, fakat genelde ekstraksiyon sıcaklığın artması ile bozulur. Sıcaklıktaki değişim aynı zamanda farklı türlerin etkisini ortaya çıkarabilir.

Örneğin sıcaklık 22°C'den 26°C'ye yükseldiğinde Zn, Mg ve Pb'nun hidroksi kinolatlarının MIBK ekstraktında floresans yoğunluğu tersinmez olarak azalır. Ekstraktların rengi açık sarıdan kırmızı-kahveye değişir [23].



Şekil 2.1. Cd'un 8-hidroksikinolin-kloroformda farklı sıcaklıklarda ekstraksiyonu

(1: 0°C, 2: 18°C, 3: 50°C)

2.1.4.5. Çözücü Etkisi [23]

Organik çözücünün doğası genelde ekstraksiyon üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözücü türü, kompleks ve reaktifin dağılma sabitine etki eder. Aynı zamanda çözücü suda çözünüyorsa, reaktifin dağılma sabiti ve kompleksin kararlılık sabitini değiştirecektir. Organik çözücüde oluşan bu etki, yüklü şelat bileşikleri ve doymamış koordinasyon bileşiklerinin ekstraksiyonu süresince oldukça dikkat çeker. Serbest hidroksil gruplu şelat bileşikleri, alkol, keton ve ester gibi oksijenli çözücülerle daha kolay bir şekilde ekstrakte edilebilir. Eğer ki metal reaktif oranı stokiometrikse, ekstraksiyon tüm çözücülerle yapılabilir.

Bir reaktifin şelat bileşiklerinin farklı çözücülerle ekstraksiyonundaki farklılık, ekstraksiyonun seçiciliğini artırmada bir avantaj olarak kullanılabilir. Çözücünün seçimi pratikte çok önemlidir ve elementin nasıl tayin edileceğine bağlıdır. Örneğin; alev doğru ekstraktın direkt buharlaşmasını içeren bir alev-fotometrik tayini kullanılacaksa, yanıcı solvent daha uygundur. Çözücü mümkün olduğu kadar suda çözünmemelidir.

Çözücünün yoğunluğu sudan farklı olmalı ve fazlar arasında bağ oluşturmamalıdır. Pratikte sudan daha ağır bir çözücünün kullanımı önemlidir. Çözücünün yüksek kaynama noktasına sahip olması iyi değildir. Çünkü istenilen hacme getirmek için çözücünün buharlaşması güç olur. Ayrıca çözücü su ile kararlı emülsiyon formu oluşturmamalıdır. Organik çözücünün bozunmasından kaçınılmalıdır. Bozunma ürünleri metal ya da maskeleyicinin valens durumunda bir değişim gibi istenmeyen etkileri üretebilir. Örneğin; eterler peroksitlerin toplanmasına, CHCl_3 alkali çözelti ortamında formik asit oluşumuna, alkoller ise kompleks yapı bozunursa hidrojen peroksit oluşturmaya eğilimlidirler. Ayrıca çözücünün saf olması da önemlidir. Düşük erime noktasına sahip çözücüler özel durum gerektirirler. Bu tür çözücüler ($25-100^\circ\text{C}$) oda sıcaklığının üzerinde erime noktasına sahiptirler. Çözücülerin genel özelliği Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Yaygın Kullanılan Bazı Çözücülerin Özellikleri [23]

Çözücü	Dielektrik Sabiti	Dipol Moment	K.N.	Yoğunluk g cm^{-3}	Çözünürlük, % w/v, 20°C	
					Suda	Çözücüde Suyun
Hekzan	1.9	0.0	69	0.66	0.01	-
CCl_4	2.2	0.0	77	1.58	0.08	0.01
Benzen	2.3	0.0	80	0.88	0.08	0.06
Toluen	2.4	0.4	111	0.87	0.05	0.06
CHCl_3	4.9	1.2	61	1.49	0.80	0.97
MIBK	13.1	-	116	0.80	1.70	1.90
Bütanol	16.1	1.7	118	0.81	2.27	9.10
Etil Asetat	6.4	1.8	77	0.90	7.94	3.01
Ksilen	2.4	0.4	139	0.86	0.01	0.04
İzobütanol	18.0	1.7	108	0.81	8.50	16.4

Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan çözücüler farklı şekillerde sınıflandırılır. Ekstraksiyon sistemi üzerindeki etkinliğine göre inert (polar olmayan) ve aktif (polar) çözücü olarak sınıflandırılırken [19], özellikleri açısından ise pratik önemdeki özellikler ve mekanizmayı etkileyen özellikler olarak iki gruba ayrılır. Yüzey gerilimi, viskozite, yoğunluk gibi çözücülerin fiziksel özelliklerini içeren ilk grup; hızlı ve iyi bir şekilde

fazların ayrılmasında etkilidir. Oda sıcaklığında buharlaşma basıncı yüksek çözücüler çok uçucu olduğundan kullanımları zahmetlidir. Bu nedenle kaynama noktası yüksek çözücüler tercih edilmelidir. Ekstrakte edilen bileşiklerin çözünlülüğü, prosesin termodinamik etkileri, molar hacim, katılma ısı, buharlaşma sıcaklığı, dielektrik sabiti, polarlık özellikleri birinci gruba aittir. Bir çözücünün önemli kimyasal özellikleri moleküllerin yapısına bağlıdır. N ve O gibi elektronegatif atomlar içeren fonksiyonel gruplu bileşiklerde elektron yoğunluğunun artması ile geri kazanma temelde artar. Çözücülerin fiziksel uygunluğu, polarlık, molar hacim, hidrojen bağı, asit-baz gücü gibi kimyasal özellikler de bir çözücünün davranışı için önemlidir. Bu durumlar organik maddenin sudaki çözünlülüğünü etkiler. Doymamış şelatların ekstraksiyonu için çözücüler sınıflandırılabilir:

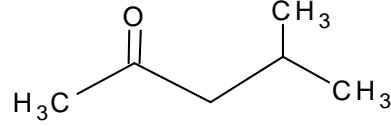
Alkol>keton>karışık eter>basit eter >hidrokarbonların halojen türevleri >hidrokarbonlar

Ekstraksiyonda çözücü etkisi, çözücü molekülleri ve kompleksleştirici reaktif molekülleri arasındaki etkileşimdir. Bu durum ekstraksiyon prosesinin mekanizmasını etkileyebilir. Eğer uygun bir çözücü seçilmişse, alev atomlaşması başarılı olduğu zaman karşılaştırılabilir iyi sinyaller elde edilebilir. Metal komplekslerinin ayrılması için kullanılacak çözücü, arzu edilebilir karakteristiklerin birçoğuna sahip olmak zorundadır. Bunlar:

- 1- Metal şelatların ayrılması iyi olmalı,
- 2- Sulu çözelti ile karışmamalı,
- 3- Emülsiyon şekli oluşturmamalı,
- 4- Yanma karakteristikleri iyi olmalı,
- 5- AAS için iyi bir duyarlılığa sahip olmalıdır [25].

Ketonlar, suda düşük çözünlülüğü ve kimyasal kararlılıklarının yanı sıra, oksijenin bazik özelliğinden dolayı iyi bir çözücüdür. Ketonlar arasında, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda metal komplekslerinin ekstraksiyonu için en çok kullanılan çözücü Metil izo bütül keton (MIBK)'tır [26]. MIBK'ın sulu fazda çözünmesi, yüksek buhar basıncı, düşük kaynama noktası, geri ekstraksiyon özellikleri olduğu bilinmektedir [27]. Metil izo bütül keton (MIBK veya Hekzanon) renksiz ve yanıcı bir sıvıdır. Doğal olarak belli yiyeceklerde ve içeceklerde bulunur. MIBK'ın en büyük kullanımı yapıştırıcı,

baskı mürekkebi ve özel makine yağı üreten sahalardır. Aynı zamanda pestisid yapımında ve bazı inorganik ve organik kimyasalların, antibiyotik ve diğer ilaçların saflaştırılmasında, tekstil ve deri yapımında MIBK kullanılmaktadır. Şekil 2.2’de açık yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2. MIBK’ın açık yapısı

MIBK havada, su ve toprakta kolayca buharlaşır. Su ve toprakta yaşayan canlılar MIBK’dan bozunabilir. Çünkü sıvı olduğu için toprakta iyi bir şekilde bağlanmaz. MIBK’ı solunum yapanların sinir sistemini kötü bir şekilde etkilenmektedir. Baş ağrısı, baş dönmesi, bulantı, parmaklarda uyuşukluk, ayaklarda hissizlik ve ölümler neticelenebilir. Buharları ise, göz, burun ve boğaza zarar verir. Direkt maruz kalınırsa deriyi tahriş eder [28,29]. Ayrıca iyon-çifti ekstraksiyonu için en önemli çözücülerden biridir [30].

2.1.4.6. Ekstraksiyon Kinetiği

Şelat bileşiklerinin ekstraksiyonunda önemli bir faktör, fazlar arasındaki temas süresidir. Fakat bu konuda yapılan çalışmalar ilginç olmakla beraber sayıca halen azdır. Ekstraksiyon çalışmalarında denge hemen elde edilemez. Ancak dengenin kurulması için gereken zaman ekstraksiyon şartları ile değiştirilebilir. Ekstraksiyon kinetiği hakkında yapılacak çalışmalar, ekstraksiyon prosesi hakkında faydalı bilgiler verebilir. Ekstraksiyon oranı sistemde yer alan kimyasal reaksiyonların oranına bağlı olacaktır. Ekstraksiyonda en yavaş basamak, şelat bileşiklerinin oluşumudur. Ancak ekstraksiyon sabiti büyük olan şelat bileşikleri daha kolay ekstrakte edilebilir. Fakat bu durum pratikte her zaman mümkün olmayabilir. Şelat bileşiklerinin ekstraksiyon oranı, pH’nın bir fonksiyonudur. Ekstraksiyon oranı genellikle pH’nın artması ile artar. Eğer element sulu fazda dikkate değer şekilde hidrolize ya da polimerize olursa, pH’daki artış ekstraksiyonun yavaşça aşağı kayması ile sonuçlanır. Diğer önemli faktör ise reaktif

derişimidir. Reaktif derişiminin artması ile ekstraksiyon oranı artmaktadır. Ekstraksiyon oranı organik çözücünün doğasına bağlıdır. Çeşitli çözücüdeki reaktiflerin dağılma sabitleri ile ekstraksiyon oranlarının kıyaslaması yapıldığında, dağılma sabiti düşük olan çözücülerle daha hızlı ekstraksiyon yapılır. Reaktif çözücüde daha az çözüldüğünde hızlı bir ekstraksiyon olmaktadır. Ekstraksiyon oranı sulu çözeltide maskeleyici maddelerin varlığında genelde azalırken, bazen de sulu fazda polimer yapıli bileşikler oluşabilir ve böylece ekstraksiyon oranında azalma dikkati çeker. Ayrıca sıcaklık arttıkça dengeye ulaşmak için gerekli zaman azalır [19, 23, 24].

2.1.4.7. Elektrolitlerin Etkisi

Elektrolit etkisi ya da salting-out, çözücü ortamına elektrolit ilavesidir. Bu özellik komplekslerin ekstrakte edilebilirliğini büyük ölçüde artırmaktadır. Salting-out reaktifinin fonksiyonu, kütle hareketi ile kompleks derişiminin artması olup, böylece ekstraksiyonu iyileştirir. Elektrolit çözeltilerindeki farklılıklar, kompleks oluşumuna katkıda bulunan iyonların aktiflik katsayısına bağlıdır [19]. Şelat bileşiklerinin ekstraksiyonu sulu fazdaki elektrolitlerden oldukça etkilenir. Bu tuzların etkisi için çeşitli sebepler vardır, fakat; bu etkileri daha önceden tahmin etmek güçtür. Kullanılan tuzların anyonu yapıya bağlanarak ekstrakte edilebilir veya tuz susuzlaştırma reaktifi olarak hareket eder ve böylece şelat bileşiklerinin oluşumuna yardım eder. Diğer önemli faktör sulu fazın ve onun iyonik gücünün dielektrik sabitindeki değişimdir ve sonuçta denge sabitinde değişim meydana gelir. Çünkü reaktifin ayrışma sabiti, oluşan kompleksin kararlılık sabiti, reaktif ve ekstrakte edilen kompleksin dağılma sabitlerinde değişim meydana gelir. Tuzların oluşturduğu etkilerin sebebi çoğu durumda deneylerle araştırılmaktadır. Tuzlar genelde örneği çözmek için veya nötralize etmek için kullanılan sülfürik asit, nitrik ya da hidroklorik asitin anyonları ve metal arasındaki reaksiyon ile oluşturulur. Bazen de örneğ, türün bir tuzunun oluşumundan meydana gelir. Gerçekte deneysel veriler tuz etkisinin reaktife, ekstrakte edilen elemente, çözücüye ve tuzun cinsine bağlı olduğunu göstermektedir. Neticede uygun tuzların birçoğu (klorür, nitratlar, sülfatlar, perkloratlar) şelat bileşiklerinin ekstraksiyonunu değiştirmektedir. Belli durumlarda tuz etkisi göz önüne alındığında tuzlu çözeltiden ekstraksiyon, ayırmayı artırmada veya ekstraksiyonun seçiciliğini artırmada kullanılabilir [23].

2.2. Ekstraksiyon İşlemlerinin Uygulamaları

Ekstraksiyon işlemi inorganik türlerin ayrılması için klasik çöktürme yöntemlerine çoğunlukla tercih edilir. Çünkü bir ayırma hunisinde fazların ayrılması ve dengeye gelmesi, çöktürme, süzme ve yıkama işlemlerine göre daha az yorucu ve daha az zaman alıcıdır. Ayrıca burada birlikte çökme ve sonradan çökme ile ilgili problemler görülmez.

2.2.1. Metal İyonlarının Şelatları Halinde Ekstraksiyonla Ayrılması

Doğal sular, atık sular ve diğer su örneklerindeki çeşitli eser ağır metaller, bir organik çözücünün küçük bir hacmine, uygun pH'da aynı anda şelatları olarak, sulu fazda alkali ve toprak alkali elementleri bırakılarak ekstrakte edilebilir. Örneklerde eser elementlerin derişimi $\mu\text{g L}^{-1}$ veya ng L^{-1} düzeyindedir. Yüksek saflıktaki maddeler ve diğer inorganik katı örneklerde $\mu\text{g g}^{-1}$ veya ng g^{-1} gibi düşük düzeydeki eser elementlerin zenginleştirilmesinde bu tekniğin birçok uygulamaları vardır. Örnekler çözüldükten sonra, arzu edilen eser elementler organik faza seçimli olarak sulu fazda matriks bileşenleri kalarak ekstrakte edilir. Kan, idrar ve doku gibi biyolojik örneklerde eser metaller, AAS ile analizinden önce direkt olarak veya örneklerin oksidasyonundan sonra, organik çözücüye sulu fazdan şelat olarak ekstrakte edilir. Şelat ekstraksiyonu taşıyıcı olmaksızın veya taşıyıcı ile hızlı radyokimyasal ayırmalarda geniş bir şekilde uygulanabilir. Birçok organik şelatlaştırıcı metal iyonları ile eterler, hidrokarbonlar, ketonlar ve klorlanmış türler (CHCl_3 ve CCl_4 dahil) gibi organik çözücülerde oldukça iyi çözünen yüksüz kompleksler vermek üzere reaksiyona giren zayıf asitlerdir. Diğer taraftan, metal şelatları genellikle suda hemen hemen hiç çözünmezler. Benzer şekilde şelatlaştırıcı maddelerin kendisi de genellikle organik çözücülerde çok çözünürken, sudaki çözünürlükleri sınırlıdır [19, 23, 24].

2.2.2. Matriks Elementlerinin Şelat Ekstraksiyonu

Matriks elementlerinin ekstraksiyonu, sulu fazdan ayrılması düşünülen eser elementlerin şelatlarının, organik çözücüdeki çözünürlüğünü azalttığından dolayı uygulaması sınırlıdır. Bu nedenle matriks ekstraksiyonu genellikle eser ekstraksiyon

için tercih edilmez. Çünkü birlikte ekstraksiyon ve kirlenme, şelat reaktifinin kullanımından dolayı, arzu edilen eser elementlerin kaybına neden olur [24].

2.2.3. İyon Çiftlerinin Ekstraksiyonu

Koordinasyon bileşiklerinde, yüksek yapıya ya da zıt yüklü iyon çiftlerinin birleşmesi ile yüksüz bileşikler oluşur. Bunlara “iyon çifti ya da iyon birleşme kompleksleri” denir [23]. Bunlarda, büyük organik kısmı olan bir iyon, zıt yüklü inorganik bir iyonla (tercihen tek yüklü) reaksiyona sokulur. Bunun sonucu büyük kütleli bir tuz meydana gelir. Bu tuza “assosiye iyon kompleksi veya iyon agregatı” gibi adlar da verilir. Böyle bileşikler su fazından ziyade, suyla karışmayan bir organik fazı tercih ederler [31].

İyon-çifti ekstraksiyon sisteminde bir metal katyonu ile koordinasyona giren elektron verici atomların sayısı, sadece metalin koordinasyon sayısına bağlıdır. Şelat ekstraksiyonu ise metal ve ligand türlerinin yüküne bağlıdır. İyon-çifti ekstraksiyonunda ekstrakte edilen metal katyonları, şelat ekstraksiyonundaki ligandların birçoğundan daha iyi koordinasyona girer [32]. Kompleksleştirici bir reaktif ve karşı bir anyon, yüksek seçici kompleksleştirici reaktifin kullanımı, karşılıklı ayrılmayı sağlamaktaki en önemli faktörlerden biridir. Zıt yüklü iyon çiftlerinin birleşmesi ile oluşan yüksüz bileşikler, sulu çözeltilerden organik çözeltilere ekstrakte edilebilir. İyon çiftlerinin yapılarına kulon kuvvetleri de katkı sağlar. İyon birleşme sistemlerinde ekstraksiyon dengesinin teorik uygulaması, iki sebepten dolayı şelat ekstraksiyon sistemlerinden daha güçtür. Birincisi mevcut kimyasal türler ve denge ekstraksiyona katkı sağlayabilir. İkincisi ise su ve organik fazın hacim, dielektrik sabiti, aktivite etkinliğindeki büyük değişme ekstraksiyona etki eder. Genellikle iyon çifti ekstraksiyon sistemlerinde yüksek elektrolit derişimi, iki fazın karşılıklı çözünürlüğünü iyileştirmek için kullanılır.

2.3. Sulu Fazda Yarışan Reaksiyonlar [23]

Sulu fazda serbest metal iyonu M^{n+} ve organik fazda yüksüz şelat bileşiğinin reaksiyona girmesi neticesinde nötr şelat kompleksi MA_n oluşur. Sulu fazda metal katyonu ve nötral kompleks MA_n 'den başka ürün oluşumu varsa bu tür kimyasal reaksiyonlara ekstraksiyon ile engel olunabilir. Reaktifin düşük kompleksleşme oluşumu içeren bu tür

reaksiyonlar: hidroliz, yabancı kompleks reaktifleri ile kompleks oluşumu ve polimerleşme olabilir.

2.4. Organik Fazda Yarışan Reaksiyonlar [19]

Ekstrakte edilebilir türlerin organik fazdaki kimyasal reaksiyonları, kompleksin derişimi ve ekstraksiyonun verimi üzerinde önemli etkiye sahiptir. Organik fazdaki reaksiyonların en önemlisi, iyon birleşme komplekslerinin polimerizasyonudur. Doğal olarak tüm iyon çifti kompleksleri yüksek küme oluşumuna eğilimlidir. Organik fazdaki polimerizasyon, ekstrakte edilebilir türlerin aktivitesini azaltır. Çok seyreltik çözeltilerde ise iyon birleşme kompleksleri bozunabilmektedir. Organik fazda mevcut tür nötür şelat ligandı ise, kimyasal etkileşimlerden nispeten bağımsızdır.

2.5. Çoklu Ekstraksiyonların Tamamlanabilirliği

Dağılma katsayılarından ve dağılma oranlarından, ekstraksiyonla yapılan ayırmaları en etkili bir şekilde yapabilmek için yararlanılır. A_0 mmol HA içeren V_{suda} mL suyun, V_{org} mL dietil eterle ekstrakte edilirse, denge durumunda, sulu fazda a_1 mmol HA kalır ve $(a_0 - a_1)$ mmol HA organik faza geçer. Her bir fazdaki HA'nın analitik derişimi şöyledir:

$$C_{suda} = \frac{a_1}{V_{suda}} \quad C_{org} = \frac{a_0 - a_1}{V_{org}}$$

Bu eşitlik yeniden düzenlenirse;

$$a_1 = \frac{V_{suda}}{V_{org}D + V_{suda}} \times a_0$$

Aynı hacimde çözücü ile bir saniye ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan HA'nın mmol sayısı a_2 'de şöyledir:

$$a_2 = \frac{V_{suda}}{V_{org}D + V_{suda}} \times a_1$$

Bu ifade yukarıdaki ifade ile çarpılırsa şu ifadeyi buluruz.

$$a_2 = \left(\frac{V_{suda}}{V_{org} D + V_{suda}} \right)^2 \times a_0 \quad \text{ve} \quad a_n = \left(\frac{V_{suda}}{V_{org} D + V_{suda}} \right)^n \times a_0$$

Büyük hacimde çözücü ile tek bir defada ekstraksiyon yerine, çözücünün küçük hacimlerini birkaç defa kullanarak daha etkin bir ekstraksiyon yapılır [22]. Çözücünün sabit bir toplam hacminin çok daha fazla sayıda küçük kısımlara bölünmesiyle, çoklu ekstraksiyonların verimi hızla düşer. Ekstraksiyon çözücüsünün beş veya altı kısımdan daha fazla kısma bölünmesiyle ekstraksiyon verimi pek az artar.

2.6. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması

Organik çözücülerle bileşiklerin ekstraksiyonu birçok farklı kimyasal yöntemleri içermektedir. Şelat kompleksleri nötral, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılabilir. Tüm bu türlerde koordinasyonu doymuş ve doymamış da olabilir. Bu nedenle ekstraksiyon yöntemlerinin klasik sınıflandırması zordur. Yapılan sınıflandırmalar ise ekstraksiyonda kullanılan reaktiflerin benzerliği üzerine temellendirilir. Kullanılan reaktif tipine göre üç gruba ayrılabilir:

- 1- Nötral reaktiflerle ekstraksiyonlar,
- 2- Asidik reaktiflerle ekstraksiyonlar,
- 3- Bazik reaktiflerle ekstraksiyonlar [23].

Birbiri ile karışmayan çözücüler arasındaki dağılma dengelerine dayanan üç tip ayırma işlemi vardır. Bunlar:

2.6.1. Basit Ekstraksiyonlar

Karışımdaki bir türün dağılma oranı makul ölçüde büyük (diğer türlerinkinin 5-10 veya daha fazla katı ise) ve diğer türlerin dağılma oranı oldukça küçük (<0.001) ise, ekstraksiyonla basit, hızlı ve kantitatif şekilde ayırma yapılabilir. Analit içeren çözelti, birçok defa yeni çözücü ile ard arda ekstrakte edilir. Sıradan bir ayırma hunisi kullanılır, analiz tamamlandığında hunide orijinal çözelti ve ekstrakt kalabilir.

2.6.2. Tam Ekstraksiyonlar

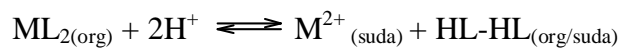
Tam ekstraksiyonla, bir karışımdaki dağılma oranı nispeten küçük olan bir bileşeni (<1) dağılma oranları sıfıra yaklaşan bileşenlerden ayırmak mümkün olur. Bu tip ekstraksiyonda organik çözücünün otomatik olarak damıtılmasını, yoğunlaşmasını ve sürekli olarak sulu tabakadan geçirilmesini sağlayan Soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılır. Böylece bu cihazla taze çözücü ile birkaç yüz ekstraksiyona eşdeğer bir ekstraksiyon bir saat veya daha az bir sürede fazla bir dikkat gerekmeden yapılabilir.

2.6.3. Ters Akım Ekstraksiyonu

Yüzlerce ard arda ekstraksiyonun yapılmasını sağlayan otomatik düzenekler geliştirilmiştir. Bu aletlerle fraksiyonlama, ters akım prensibine göre olur. Burada bir seri farklı basamaklarda iki fazın taze kısımları arasında dağılma meydana gelir. Tam bir ekstraksiyonla, ters akım tekniği arasındaki fark, tam ekstraksiyonda sadece bir fazın taze kısımlarının kullanılıyor olmasıdır. Ters akım metodu ile dağılma oranları hemen hemen aynı olan bileşenlerin ayrılması mümkün olur.

2.7. Geri Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirme yönteminde analit, asidik bir sulu çözelti ile organik fazdan sulu faza doğru yeniden ekstrakte (geri ekstraksiyon) yapılabilir. Fakat genellikle organik fazda direkt olarak metal derişimlerinin ölçümü de mümkündür [33]. Sulu çözeltinin pH'sı metal komplekslerinin kantitatif ayrışmasını sağlamak için yeteri kadar düşük olmak zorundadır. Metal kompleksinin kararlılığı pH'ya bağlıdır. Bu yolla analitin matriks komponentlerinden tam ayrılmasını sağlamak mümkündür.



Analitin saf sulu çözeltisinde analiz gerçekleştirildiğinde herhangi bir girişim olması imkansızdır. Analizlerin tekrarlanabilirliği genellikle sulu çözeltilerinde, organik çözeltilerdekenden daha iyidir [34].

Arzu edilen eser elementleri içeren organik çözücüler, AAS, AES ve radyoaktif ölçümleri içeren teknikler tayinlerin birçoğu için direkt olarak kullanılabilir. Organik çözücülerin varlığında sinyallerin iyileşmesi alevli emisyon ve absorpsiyon spektrometresinde iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, tayin basamağından önce organik fazdan sulu faza eser elementlerin ekstraksiyonunu yapmak sıklıkla gereklidir. Sıyırma olarak adlandırılan bu proses birbirini izleyen iki teknikle gerçekleştirilir. Birincisinde ekstrakte edilebilir kompleksler, uygun şartlar altında diğer reaktifler veya asitler varlığında bir sulu çözeltiye eser elementlerin geri ekstraksiyon ile alınmasıdır. Ekstrakte edilen elementlerin birbirinden ayrılması sıklıkla geri ekstraksiyonla gerçekleştirilir. Diğer teknik organik çözücünün buharlaştırılmasıdır. Genellikle su ve mineral asitlerin küçük miktarlarının varlığında, organik çözücü buharlaştırılarak yapılır. Basit olmakla birlikte, buharlaşmadan dolayı istenilen eser elementlerin kaybindan kaçınılmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca organik çözücünün tutuşabilmesinden dolayı tehlikelidir [35].

2.8. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi atık sularda, tatlı sularda, deniz suyunda ve diğer katı örneklerdeki eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Güçlü bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda geri ekstraksiyonla makul bir deriştirme faktörü elde etmek pratikte sınırlıdır [26].

Vidal ve ark. [27], MIBK'da Cu ve Fe'in APDC ile kompleksleri için optimum ekstraksiyon şartlarını tayin etmişlerdir.

Bone ve ark. [36], doğal sularda ve atıklardaki eser metallerin tayinini DIBK/APDC kombinasyonu ile gerçekleştirmişlerdir.

Matti ve ark. [37], solvent olarak MIBK ve etanolü kullanarak FAAS ile organik fazdaki rodyumun tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Takahiko ve ark. [38], alkali (Li, Na, K, Cs), toprak alkali (Mg, Ca, Sr, Ba) ve geçiş metal iyonlarını (Cu, Zn, Co ve Ni) sıvı-sıvı ekstraksiyonunda solvent olarak CHCl_3 kullanarak, metal iyonları ve cyclis ligand arasındaki kompleksleşmenin mekanizmasını araştırmışlardır.

Mayuri ve ark. [39], atık, sediment ve aerosoldeki Mn(II) 'nin analizinde organik çözücü olarak CHCl_3 ile tayin basamağında AAS kullanmışlardır.

Midgett ve ark. [40], solvent ekstraksiyonuyla tatlı sulardaki toplam kromun analizini APDC ve MIBK kullanarak FAAS ile organik fazda tayin etmişlerdir.

Barbara ve ark. [41], Cu cevherlerindeki eser düzeydeki Co, Ni ve Mn'm miktarını MIBK/AAS kombinasyonunda gerçekleştirmişlerdir.

Saran [42], solvent ekstraksiyonu/MIBK ile sulardaki eser metallerin eş zamanlı analizini tayin basamağında AAS ile gerçekleştirmiştir.

Tessier ve ark. [43], solvent ekstraksiyonuyla ırnak sularındaki eser metallerin (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) analizlerini APDC/MIBK ve AAS ile tayin etmişlerdir.

Ivan ve ark. [44], metallerle iyon birleşme kompleksleri oluşturarak MIBK ile zenginleştirdikten sonra ortamdaki HNO_3 'ün girişim etkisini belirlemişlerdir.

Jerry [45], su ve tuzlu sudaki Ni ve Fe'i APDC/MIBK/AAS kullanarak tayin etmiştir.

Kunnath ve ark. [46], As, Sb ve Se'un farklı oksidasyon basamakları için solvent ekstraksiyonunda APDC/MIBK ile tayin basamağında GFAAS kullanmışlardır.

Vidal ve ark. [47], yedi farklı solvent kullanarak, APDC ile Cu'ın sıvı-sıvı ekstraksiyonunu gerçekleştirmişler, bu solventleri birbirleri ile karşılaştırmışlardır.

Jenne [48], MIBK'da Mn ve Ni'in APDC komplekslerinin ve sulu APDC çözeltilerinin kararlılık zamanlarını belirlemeye yönelik çalışma yapmışlardır.

Iyengar ve ark. [49], solvent ekstraksiyonunda APDC/MIBK kullanarak topraklardaki Cu ve Zn'un tayinlerini AAS ile yapmışlardır.

Leif [50], Cd, Pb, Ni, Cu ve Zn'nun deniz suyundaki analizini APDC/NaDDC ve HNO₃ ile geri ekstraksiyon yaparak, Chelex-100 reçinesinde elde ettiği sonuçlarla tayin basamağında FAAS ve GFAAS kullanarak karşılaştırma yapmışlardır.

Everson ve ark. [51], 3-heptanon ve 4-metil-2-pentanonun sudaki çözünürlüğünü amonyum sitrat çözeltilerinin farklı derişimlerinde inceleyerek, AAS ile yaptığı ölçüm sonuçlarını karşılaştırmıştır.

Chakrabarti [52], maden cevherleri ve çelik örneklerinde eser düzeydeki vanadyum'un fotometrik analizini MIBK'ta gerçekleştirmiştir.

Robert [53], jeolojik örneklerde 18 eser elementin analizi için çoklu element (MAGIC) ekstraksiyon sistemini geliştirmiştir.

John ve ark. [54], APDC-DDDC kombinasyonunda doğal sulardaki metal iyonlarını MIBK ve sitrat tamponu kullanarak organik fazda FAAS ile belirlemişlerdir.

Yadvendra ve ark. [55], çeşitli şelat ligandlarını kullanarak CHCl₃ ile çevre örneklerindeki Cd'un spektrofotometrik analizini gerçekleştirmiştir.

Anthony [56], Zn(HMDC)₂ ve DIBK sisteminde FAAS ve FI-HGAAS ile solvent ekstraksiyonuyla As(III)'ün analizini gerçekleştirmiştir.

Beaupre ve ark. [57], doğal sularda kadmiyumun analizini reaktif olarak APDC/DDTC ve CHCl_3 kombinasyonunda solvent ekstraksiyonu ile AAS'de gerçekleştirmiştir.

Elyahyaoui ve Bouhlassa [58], di(2-etilhekzil)fosforikasit ligandı ile Cd(II)'nin tayinini perklorik ve fosfat çözeltilerinden ekstraksiyonunu inceleyerek, dağılma katsayısının kullanılan çözücünün doğasına ve polarlığına bağlı olmadığını belirlemişlerdir.

Shilimkar ve Anuse [59], sulu süksinat ve n-oktilanilin arasındaki Pb(II)'nin dağılma dengesini belirlemişlerdir. Organik fazdan metal iyonunu sıyırmada su kullanmışlar ve PAR ile spektrofotometrik olarak ya da EDTA ile kompleksometrik olarak tayin etmişlerdir. Ekstrakte edilen türlerin stokiyometrisi eğim analizinden 1:2:2 (metal:asit:ekstraktant) olarak tayin etmişlerdir.

Shijo ve ark. [60], yağmur suyu ve yüzey karlarındaki Ni(II)'yi tayin etmek için sıvı-sıvı ve geri ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Ni(II) derişimini ksilen ve ditiyokarbamat kullanarak, 100 μL HNO_3 ile geri ekstraksiyonla belirlemişlerdir.

Danielsson ve ark. [61], deniz suyundaki eser metalleri GFAAS/Freon TF ile metal-karbamat kompleksleri oluşturarak tayin etmişlerdir.

Gholivand ve Nozari [62], Pd(II)'yi tayin etmek için 2,2'-ditiyodianilin ile MIBK kullanmışlardır. Sulu fazdan pH 3'de NaClO_4 ile belli bir iyonik şiddet ortamında MIBK'a ekstrakte edilen DTDA-Pd(II) kompleksi 397 nm'de absorbans vermiştir. Sentetik karışımlar, alaşım ve kataliz örneklerine başarı ile uygulamışlardır.

Baudino ve Marone [63], Co'ın tayini için 4-(5-bromo-2-piridilazo)-1.3-diaminobenzen ve antrakınon ile iyon çifti kompleks oluşturarak CHCl_3 ile ekstraksiyon yapmışlardır. Geri ekstraksiyonda 2.4 M HCl kullanarak, kobaltı 573 nm'de spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir.

Batterham ve ark. [64], deniz suyundaki eser metallerin tayinini solvent ekstraksiyonu/ditiyokarbamat/DIBK ile tayin basamağında ICP-MS kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Geri ekstraksiyonda Hg-geri ekstraksiyonu kullanmışlardır.

Magnusson ve Westerlund [65], Cd, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn'nun metal ditiyokarbamat komplekslerini oluşturarak, farklı organik çözücülerde çalışmışlardır. Geri ekstraksiyon basamağında ise HNO₃ kullanmışlar.

Dapaah ve arkadaşları, Zn(HMDC)₂ kullanarak HCl ve HNO₃ ortamından Pb(II)'nin ekstraksiyonu için organik çözücü olarak DIBK/FAAS kullanarak belirlemişlerdir [66].

Carasek ve ark. [67], doğal sulardaki eser miktardaki Pb ve Cd'un analizini yapmak için, ksilende dithizon kompleksleştirici reaktifi kullanmışlardır. Geri ekstraksiyon basamağında 600 µL HNO₃ kullanarak FAAS ile tayin yapmışlardır. Yöntemin gözlenebilme sınırı Pb için 0.39 µg L⁻¹ ve bağlı standart sapması % 6.3 iken, Cd içinse 8.2 ng L⁻¹ ve % 4 olarak bulunmuştur.

Batterham ve Parry [68], deniz suyundaki Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn'nun solvent ekstraksiyonu ile tayini için ditiyokarbamat kompleksleştirici ve organik çözücü olarak da DIBK kullanmışlardır. Organik fazdaki metallerin sulu faza alınmasında ise metal exchange (Hg) kullanmışlardır. Aynı yöntemi oksim reaktifi ve Hg geri ekstraksiyonu ile Mn tayininde başarı ile uygulamışlardır. 80 mL'lik bir örnek için zenginleştirme faktörünü 72 olarak tayin etmişlerdir.

Agrawal ve ark. [69], Ce, Th ve lantanitlerin varlığında yeni bir taç eter olan hidroksamik-asit-5 ile uranyumun ayrıştırılmasında solvent ekstraksiyonunu kullanmıştır. CHCl₃ çözeltisi ile organik faza alınan uranyumu, GFAAS ve spektrofotometrik olarak ile tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırı ise 0.01 ppm olarak bulunmuştur.

Agrawal [70], kalay parçacıklarında ve deniz suyu örneğinde Ta'un sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, taç eter olarak dibenzo-18-crown-6 ile diklormetanda Nb'un

varlığında 4 M HCl'den ekstraksiyonunu tayin basamağında ICP-AES kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

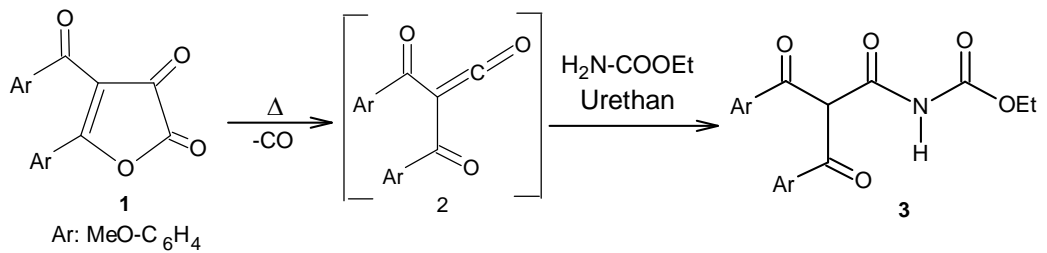
3. BÖLÜM

DENEYSEL BÖLÜM

3.1. 4-*p*-Metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion (1) Bileşiğinin Sentezi:

3.0 g. Dianisoilmetan 30-40 mL taze destile edilmiş benzende çözülür. Sonra üzerine 0.9 ml oksalil klorür eklenir. Üzerinde CaCl₂ başlığı takılı olan bir ısıtıcıda 1 saat süre ile kaynatılır. Çözücü bir rotovapor yardımıyla atılır. Ele geçen yağimsı ürüne mutlak eter dökülür ve bir süre karıştırıldıktan sonra süzülür. Kurutulmak üzere, P₂O₅ eşliğinde, vakum desikatörüne konur. Erime noktası, 155 °C'dir.

Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olacak etil 2-(4-metoksibenzoil)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoil karbamat (3, EMPC) bileşiği, 4-*p*-metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion (1) ve ürethan ile literatürde verildiği gibi sentezlendi



Şekil 3.1. EMPC Bileşiğinin Açık Yapısı

Sentezi gerçekleştirilen EMPC bileşiğinin analitik yönden incelemesi yapılarak, çeşitli çevre örneklerindeki ağır metallerin tayininde kullanılabilirliği incelendi. Bunun için farklı çözücüler kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme yapılması yoluna gidildi.

Çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan çinkonun yeni ligandlarla sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirilmeleri ve/veya matriks bileşenlerinden ayrılmaları amaçlanmıştır. Eser düzeydeki elementlerin tayinleri FAAS ile gerçekleştirildi. Çok sayıda eser metal iyonunun deriştirilmesi için kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde, değişik organik çözücülerin kullanılabilirliği incelendi. Çalışmada geliştirilen ekstraksiyon yönteminin bazı iyonların seçimli zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği de araştırıldı. MIBK/sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine ilişkin deneysel değişkenlerin belirlenmesinde, analit iyonlarının model çözeltileri kullanıldı. Geliştirilen yöntem gerçek örneklere uygulandı.

3.2. Ölçüm Sistemi

3.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Tez çalışması boyunca eser metal iyonlarının tayinleri Perkin Elmer marka 3110model FAAS ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Tayinler, kalibrasyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Tayin edilen her bir elemente ait aletsel değişkenler Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Alevli AAS için Aletsel Değişkenler

Element	Dalga Boyu, nm	Yarık Genişliği nm	Lamba Akımı mA	Alev Gazları Hava (L/dk)	Akış Hızı Asetilen (L/dk)
Ni	232.0	0.2	30.0	9.5	2.2
Fe	248.3	0.2	15.0	9.5	2.3
Cu	324.8	0.7	15.0	9.5	2.3
Pb	283.3	0.7	15.0	9.5	2.3
Co	240.7	0.2	30.0	9.5	2.5
Cd	228.8	0.7	12.0	9.5	2.2

Cr	359.3	0.7	15.0	9.5	2.6
Mn	279.5	0.7	15.0	9.5	2.3
Pd	244.8	0.2	20.0	9.5	2.0
Au	242.8	0.7	10.0	9.5	2.3

3.2.2. UV-VIS Spektrofotometresi

Tez çalışması boyunca kullanılan yeni ligandlarla MIBK fazında sentez edilen metal komplekslerinin mol oranının tayin edilmesinde Hitachi marka 150-20 model UV-VIS spektrofotometre kullanıldı.

3.2.3. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Tez çalışması süresince çift destile deiyonize su kullanıldı. Stok çözeltiler, incelenecek her bir elementin analitik saflıktaki tuzlarından, metal iyonu derişimi 1000 mg L⁻¹ olacak şekilde % 2'lik HNO₃'te hazırlandı.

3.2.3.1. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları

Ethyl 2-(4-methoxybenzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoylcarbamate (EMPC): 3.10⁻³ mol L⁻¹ çözeltisi etil alkolde deneyin yapıldığı gün hazırlanarak kullanıldı.

Methyl-2-(4-methoxy-benzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoylcarbamate (MMPC): % 0.1 (w/v) çözeltisi etil alkolde deneyin yapıldığı gün hazırlanarak deneylerde kullanıldı.

Poly(5-methyl-2-thiozyl methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-divinylbenzene) [MTMAAm/AMPS/DVB]: 0.5 gram sulu çözeltisi etil alkolde ve farklı derişimdeki asit çözeltilerinde yıkanarak deneylerde kullanıldı.

Tampon Çözeltiler ve Hazırlanış Şekilleri

pH Hazırlanışları

1.0 25 mL 0.2 M KCl ile 67 mL 0.2 M HCl karışımı 100 mL'ye tamamlandı.

2.0 31.18 g NaH₂PO₄.2H₂O suda çözüldü. Üzerine % 85'lik H₃PO₄'den 2.45 mL

ilave edilerek litreye tamamlandı.

- 3.8** 10.12 g potasyum hidrojen ftalat $C_6H_4(CO_2K)$ suda çözülerek litreye tamamlandı
- 4.0** 15.4 g amonyum asetat suda çözüldü. Üzerine 57.6 mL 14.3 M asetik asit ilave edilerek 100 mL'ye tamamlandı.
- 5.0** 50 mL 0.1 M potasyum hidrojen ftalat ile 22.6 mL 0.1 M NaOH karıştırılarak 100 mL'ye seyreltildi.
- 6.0** 117 g amonyum asetat az miktar suda çözüldü. Üzerine 5 mL 14.3 M asetik asit ilave edilerek litreye tamamlandı.
- 7.0** 0.44 g $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ az miktarda suda çözülüp, üzerine 2.5 mL 1 M HCl eklendi.
- 8.0** 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 80 μ L 14.7 M NH_3 eklendikten sonra 100 mL'ye tamamlandı.
- 8.5** 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 250 μ L 14.7 M NH_3 eklendikten sonra 100 mL'ye tamamlandı.
- 9.0** 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 800 μ L 14.7 M NH_3 eklendikten sonra 100 mL'ye tamamlandı.
- 9.5** 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 2.5 mL 14.7 M NH_3 eklendikten sonra 100 mL'ye tamamlandı.
- 10.0** 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 7.8 mL 14.7 M NH_3 eklendikten sonra 100 mL'ye tamamlandı.

3.2.4. DeneYlerde Kullanılan DiğEr Araç ve Cihazlar

Tez çalışması süresince sentezlenen kompleks bileşiklerin C, H ve N gibi elementel analizleri, Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, IR spektrumları Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, Aletlerin genel özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Carlo Erba 1108 Model Elementel Analiz Cihazı,
- Bruker DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR Spektrometre,
- Gemini Varian XL-200 (200 MHz) 1H -NMR Spektrometre,
- Gemini Varian XL-200 (50 MHz) ^{13}C -NMR Spektrometre,
- JASCO FTIR-460 PLUS Spektrometre,
- Gouy Terazisi (Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance),
- Buchi 510 Marka Erime Noktası Cihazı.

Ayrıca deneyler süresince yeni ligandların ve bunların komplekslerinin sentezlenmesi için aşağıdaki cihazlardan da yararlandı. Bunlar;

- Su Banyosu,
- Vakum Pompası,
- Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı,
- Buchi RE 111 Marka Rotary Evaporator,
- Camag Marka İnce Tabaka Kromatogram Lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kieselgel 60 F 254 Merck TLC Levhaları.

3.2.5. Cam ve Plastik Kapların Temizliği

Kullanılan laboratuvar malzemelerinden kaynaklanabilecek kimyasal kirlenmeleri ve analit kayıplarını önlemek amacıyla temizleme işlemi yapıldı. Numunelerin alındığı polietilen kaplar ve çalışmada kullanılan cam malzemeler, önce deterjanla yıkanıp sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Daha sonra damıtık su ile yıkandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar derişik HNO₃'de bir gece bekletilip, damıtık su ile yıkandı, kurutuldu.

3.2.6. Örnekler ve Örneklerin Alınması

Bu tez kapsamındaki optimizasyon çalışmaları, sentetik olarak laboratuvarda hazırlanan örneklerle yapıldı. Sonra elde edilen bulguların ışığında çeşitli gerçek örneklerdeki eser element tayinleri gerçekleştirildi.

İçme suyu örnekleri, Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvar musluğundan alındı ve herhangi bir ön işlemde geçirilmeden analiz edildi.

Çeşitli illerden deniz suları, atık sular, yağmur suyu ve kar suları deneyler kapsamında kullanıldı. Çevre kirliliği bakımından farklı olan bölgelerinden yüzey suyu olarak bir miktar örnekle çalkalanmış olan polietilen kaplara, atık su örnekleri ise Kayseri çıkışında bulunan Boğazköprü atık su arıtma tesisinden arıtıma girmeden ve Kayseri ili Sanayi Bölgesindeki çeşitli fabrikalardan alındı. Doğal örnek ortamında analiz yapılmak

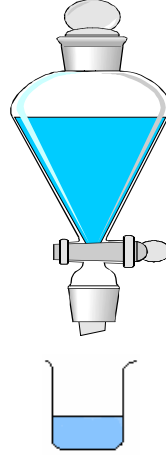
istendiği için örneklerde asitlendirme yapılmadı ve analiz birkaç gün içinde gerçekleştirildi. Örnekler 4°C'ye ayarlanmış buzdolabında muhafaza edildi.

Sediment örneği Kayseri Pınarbaşı Zamantı Çayı'ndan, toprak örneği ise Çinkur fabrikasının çevresinden alındı. Ayrıca; konvertör örneği Kayseri ili sanayi bölgesindeki eski otomobillerin egzoz sisteminden, anot çamuru örneği Hes Kablo fabrikasından ve Blistir bakır örneği de Elbak fabrikasından alındı. Örnekler laboratuara getirildikten sonra kurutulup, Bölüm 5.1.11.4'deki ayırma ve zenginleştirme yöntemi uygulandı.

3.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi

3.3.1. Ekstraksiyon Düzeneği

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde iki ayrı ayırma hunisi kullanıldı. Bunlardan birinde ekstraksiyon, diğerinde ise geri ekstraksiyon, elde sallama işlemi ile yapıldı.



Şekil 3.2. Ekstraksiyon düzeneği

3.3.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon İşlemi

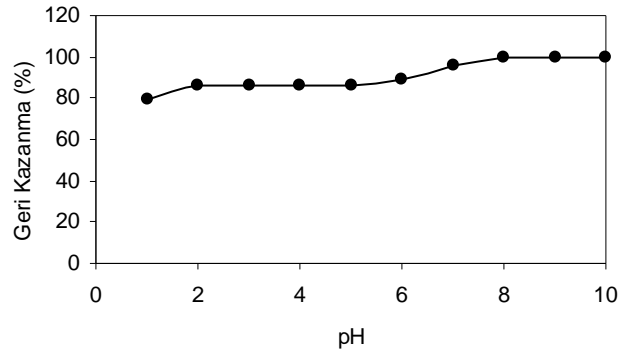
Geliştirilmesi düşünölen ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu için model çözeltiler kullanıldı. Deneylerde Zn(II) iyonlarını 5 µg içeren 200 mL model çözeltiler hazırlanarak, ortamın pH'sı ilgili tampon çözeltiler hazırlanarak ayarlandı. Model çözeltiler basamaklı olarak organik çözücü ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra, analitler kompleksleri şeklinde organik faza alındı. Başka bir ayırma hunisinde 0.5 M 2 mL HCl

ile tek basamaklı geri ekstraksiyon yapılarak, organik fazdaki metaller sulu asit fazına alındı. Elde edilen çözeltideki çinko iyonu FAAS ile tayin edildi.

3.4. Deneysel Bulgular

3.4.1. pH Etkisi

Çalışmada kullanılan eser elementlerin organik fazda oluşturdukları şelatlarına pH'ın etkisi incelendi (N=5). pH 1-10 aralığında olmak üzere tampon çözeltiler hazırlanılarak yukardaki zenginleştirme yöntemi aynen uygulandı. Sonuçlar aşağıda görülmektedir.



Şekil. 3.3. Zn(II)'nin geri kazanılmasında pH etkisi

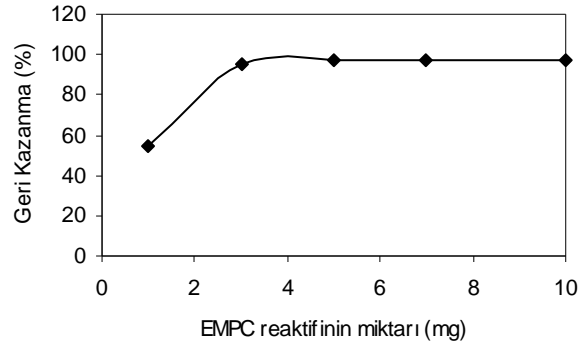
Sıvı-sıvı ekstraksiyonu/EMPC sistemiyle çalışılan elementlerden sadece Zn(II) pH 7-10 aralığında kantitatif olarak geri kazanılmaktadır. Bu nedenle optimum pH olarak 8, 1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ seçildi.

3.4.2. Asit Etkisi

Çalışılan eser elementlerin organik fazdan sulu faza geri ekstraksiyonu için geri kazanma verimleri üzerine asit etkisinin nasıl olduğu incelendi. Bu amaçla (% 1-65) HNO_3 ve (% 1-37) HCl , farklı derişimlerde kullanıldı. İlgili eser elementi içeren bu ortamda %0.1 EMPC'den 5 mL olması sağlandı. Oluşan metal kompleksi, ayırma hunisinde bir dakika süreyle sallanarak toplam 1 basamaklı ekstraksiyon yapıldı. Geri ekstraksiyon basamağında 0.5 M 2 mL HCl kullanıldığı zaman, %0.1 M NaCl iyonik şiddet ortamında Zn(II) iyonu için seçimlilik sağlanmıştır. Bu nedenle optimum olarak 0.5 M 2 mL HCl seçildi.

3.4.3. Reaktif Miktarının Etkisi

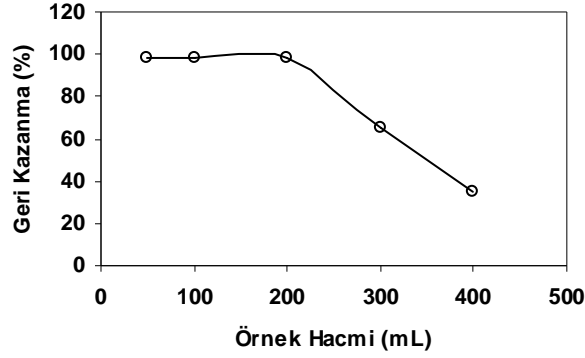
EMPC miktarının Zn(II) iyonunun geri kazanımı üzerine etkisi incelendi. pH taramasında optimum pH 8.0 1 M NH₃/NH₄Cl olarak belirlendikten sonra, incelenen eser elementi 5 µg aralığında içeren model çözeltiler hazırlandı. Sonuçlar aşağıda verilmiştir. Bu çözeltilerde ortamın iyonik şiddeti $\mu = 0.025$ M NaCl olması sağlandı. Model çözeltilerin her birine ayırma-zenginleştirme işlemi uygulandı. Grafikten de görüldüğü gibi reaktif miktarı % 0.1'den 5 mL optimum olarak belirlendi.



Şekil. 3.4. Zn(II)'nin geri kazanılmasında EMPC etkisi

3.4.4. Örnek Hacminin Etkisi

Zn(II) iyonunun geri kazanma verimine örnek hacminin etkisini incelemek için model çalışmalar yapıldı. Bunun için $V_{\text{suda}}/V_{\text{org}}$ miktarı sabit tutularak ve değiştirilerek farklı şekillerde hacim taraması yapıldı. Örnek hacmi değiştirilerek $V_{\text{org}} = 5+3$ mL şeklinde sabit tutulan hacim taraması aşağıda görülmektedir. Oluşan metal kompleksleri, ayırma hunisinde 1 dakika süreyle sallanarak toplam 2 basamaklı ekstraksiyon yapıldı. Optimum geri kazanma hacmi 200 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil.3.5. Zn(II)'nin geri kazanılmasında hacim etkisi

3.4.5. İyonik Şiddet Etkisi

MIBK/EMPC sistemi yardımıyla optimize edilen yöntemde, ilgili eser elementlerin geri kazanma verimine iyonik şiddetin etkisi incelendi. Bunun için değişik tuz örnekleri ile $\mu = 0.025$ M iyonik şiddet ortamında ayırma-zenginleştirme işlemi gerçekleştirildi.

Tablo 3.2. Çeşitli Tuzlarla İyonik Şiddet Ortam Taraması ($n=5$, $\mu = 0.025$ M)

Tuzlar	Zn(II) (Geri Kazanma, %)
NH ₄ SCN	80
KI	75
K ₂ CrO ₄	70
Na ₂ SO ₄	80
NaCH ₃ COO	85
NaNO ₃	85
NaClO ₄	95
NaCl	95

Görüleceği üzere NaCl ortamında sadece Zn(II) için seçimlilik sağlanmış olup, çalışmanın bundan sonraki kısmında 2 farklı iyonik şiddet ortamları için ayrı ayrı çalışma yapıldı.

3.4.6. MIBK Hacminin ve Ekstraksiyon Basamak Sayısının Etkisi

Zn(II)'nin geri kazanma verimleri üzerine MIBK hacminin ve ekstraksiyon basamak sayısının etkisi ilgili model çözeltiler hazırlanarak incelendi. Bunun için sırasıyla 8, 5+3, 6+4, 10, 10+10, 7+5 ve 7+5+3 mL gibi değişik MIBK kombinasyonları ile çalışmalar yapıldı. MIBK hacminin ve ekstraksiyon basamak sayısının geri kazanma

verimleri üzerine etkileri Tablo da görülmektedir. Geri kazanma değerlerinin kantitatif olması nedeniyle optimum olarak 5+3 mL seçildi.

Tablo 3.3. Zn(II)'nin Geri Kazanma Verimlerinin MIBK Hacmi ile Değişimi

MIBK Hacmi	Zn(II) Geri Kazanma (%R)
8 ml	87
5+3 ml	96
6+4 ml	95
10 ml	88
10+10 ml	92
7+5 ml	92
7+5+3 ml	92

3.4.7. Sallama Zamanının Etkisi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda eser elementlerin geri kazanma verimleri üzerine sallama zamanının etkisi incelendi. Bunun için 0.5, 1, 3, 5 ve 7 dakika gibi değişik sallama zamanları uygulandı. 5+3 mL MIBK ve 0.5 M HCl ile ekstraksiyonun her bir basamağında değişik sallama zamanları ile çalışma yapıldı. 1 dakikalık sallama zamanı optimum olarak belirlenmiştir.

3.4.8. Eser Elementlerinin Tayinine Ortamın Etkisi

Geliştirilen yöntemin su örneklerinin analizine uygulanması düşünüldüğü için, çalışılan elementlerin geri kazanma değerlerine Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ve Cl^- 'ün etkisi incelendi. Sonuçlar aşağıda verilmektedir. Matriks iyonlarının artan miktarları ile çalışılan eser elementlerin kazanılmasına olumsuz etkisi bulunmadı. Zira bu iyonların belirtilen miktarları özellikle su analizleri için önemli değildir. Çünkü suların Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} içerikleri bu değerlerin altındadır.

Tablo 3.4. Zn(II)'nin geri kazanılmasında ortam bileşenlerinin etkisi (n = 3).

İyonlar	Eklene	Derişim (mg L^{-1})	% Geri Kazanma
---------	--------	--------------------------------	----------------

			Zn(II)(%)
Na ⁺	NaCl	30,000	97 ± 1 ^a
K ⁺	KCl	5,000	95 ± 1
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	5,000	95 ± 2
Mg ²⁺	MgCl ₂	5,000	99 ± 2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2,500	97 ± 2
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂	2,500	99 ± 2
Cl ⁻	NaCl	20,000	100 ± 2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	10	95 ± 2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	10	96 ± 1
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	10	99 ± 1
Fe ²⁺	Fe(NO ₃) ₂	10	100 ± 3
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃	10	97 ± 2
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂	10	95 ± 2
Ag ⁺	AgNO ₃	10	98 ± 2
Pd ²⁺	Pd(NO ₃) ₂	10	98 ± 2
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	10	98 ± 3
Cr ⁶⁺	K ₂ CrO ₄	10	94 ± 3
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	10	94 ± 2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	96 ± 1

^a ortalama ± standart sapma.

3.4.9. Organik Çözücü Ortamı

Optimize edilen yöntemle Zn(II)'nin geri kazanılmasında farklı organik çözücülerin etkisi ekstraksiyon ortamı olarak denendi. Uygun solventin seçimi iyi bir duyarlık, kesinlik ve seçicilik elde etmek için en önemli basamaktır [19]. Benzen, CCl₄ ve CHCl₃ kullanıldığı zaman sadece %15'lik bir geri kazanım elde edilirken, MIBK en iyi sonucu vermiştir (geri kazanım ≥ %99).

3.10. Kompleks yapısının aydınlatılması

Zn(II)-EMPC kompleksinin organik fazdaki yapısını aydınlatmak için UV-Vis spektrofotometresinde optimum şartlarda ölçümler yapıldı. EMPC reaktifi 295 nm'de maksimum absorbansa sahipken, Zn(II)-EMPC kompleksi 375 nm de maksimum absorbans verdi. Bu dalga boyunda reaktif köründen herhangi bir absorbans ölçülmedi. Kimyasal reaksiyonların stokiometrisini belirlerken Job yöntemi basit ve etkili bir metoddur. pH 8'de EMPC ve Zn(II) 1:2 kompleks gösterirken yapının Zn(II)(EMPC)₂ şeklinde olduğu belirlendi.

3.11. Analitik performans

Geri ekstraksiyon sonrası sulu fazdaki Zn(II) FAAS ile tayin edildi. Kalibrasyon eğrisinin denklemi $y = 0.3028x + 0.004$ olup, burada y absorbans ve x çinko iyonlarının derişimidir. Lineer çalışma aralığı of 0.04 – 1.25 mg L⁻¹ Zn(II) iken regresyon katsayısı (R²) of 0.9989. Yöntemin gözlenebilme sınırı optimize edilen yöntemin kör çözeltilere uygulanması ile 0.2 olarak belirlenmiştir (3s, N=20, 200 mL körlerin hacmi).

Yöntemin doğruluğunu tahmin etmek için çeşme suyu ve deniz suyu örneklerien analit ilavesi yapıldı. Daha sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar tablo 2 de görülmektedir. Ölçülen analit miktarı ile ilave edilen arasında kantitafi geri kazanım elde edilmiştir.

3.12. Gerçek örneklerin analizi

Yöntemin doğruluğunu tayin etmek için 2 farklı sertifikalı örneğe yöntemin uygulaması yapıldı (LGC6019 ırmak suyu ve NIST-1547 şeftali yaprağı). Sertifikalı değerle gözlenen değer arasındaki geri kazanım sonuçları Tablo 3 de görülmektedir.

Geliştirilen yöntem bazı doğal su numunelerinde uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4 e görülmektedir. Yöntem ayrıca bazı çevre örneklerine uygulandı. Örneklerin çözünürleştirilmesinde Cem marka öikrodalga fırını kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5 de görülmektedir.

Tablo 3.5. Recoveries of Zn(II) from tap and sea water samples (n = 3).

Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Çeşme suyu		Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Deniz suyu	
	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	Geri kazanım (%) ^a		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	Geri kazanım (%) ^a

0.0	28.0 ± 1.2	-	0.0	74.0 ± 2.1	-
12.5	40.0 ± 1.4	96 ± 1	35.0	109 ± 2	100 ± 2
25.0	52.0 ± 1.9	96 ± 2	70.0	144 ± 3	100 ± 2
50.0	78.0 ± 2.1	100 ± 2	150.0	223 ± 3	100 ± 3

^a Ortalama ± standart sapma

Tablo 3.6. Sertifikalı referans maddelerin analiz sonucu (n = 3).

Referans Madde	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer ^a
SRM NIST-1547 peach leaves	17.9 ± 0.4 µg g ⁻¹	18.8 ± 1.2 (µg g ⁻¹)
LGC6019 river water	59.7 ± 2.5 µg L ⁻¹	60.5 ± 2.1 (µg L ⁻¹)

^a At 95% güven düzeyinde (ortalama ± t·s /√N).

Tablo 3.7. Çeşitli doğal sulardaki çinko derişimleri (n = 3).

Örnek	Zn(II) ^a Derişimi (µg L ⁻¹)
Çeşme suyu	28.8 ± 1.3
Irmak suyu	71.0 ± 2.1
Deniz suyu	55.6 ± 1.8
Baraj suyu	7.7 ± 0.9
Yağmur suyu	8.5 ± 0.8
Kar suyu	2.8 ± 0.5

^a At 95% güven düzeyinde (ortalama ± t·s/√N).

Table 3.8. Çeşitli örnekelrdeki çinko derişimleri (n = 3).

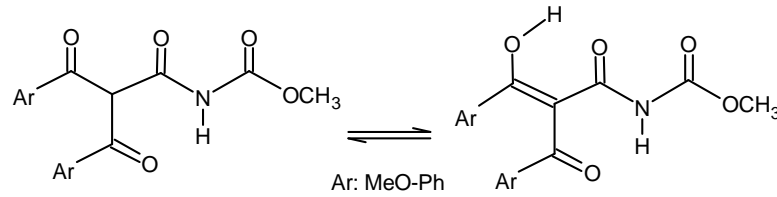
Sample	Concentration of Zn(II) ^a (µg g ⁻¹)
Pirinç	10.8 ± 0.8

Toprak	10.2 ± 0.9
Siyah çay	9.9 ± 0.6
Saç	128 ± 1

^a At 95% güven düzeyinde (ortalama ± t·s/√N).

4.1. 2-(4-metoksibenzoil)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoil karbamat (3, EMPC)/Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi ile Eser Element Tayini

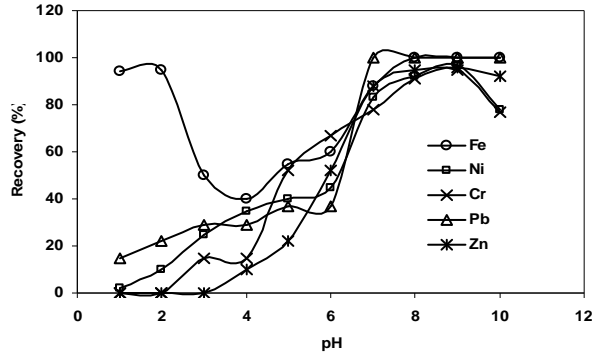
Çalışılan eser elementlerin geri kazanma verimleri ortamın pH'ı, çözücü miktarı, basamak sayısı, iyonik şiddet ve örnek hacmi vb. gibi analitik değişkenlerle değişimi incelendi. Bu amaçla mg L⁻¹ düzeyindeki eser elementleri içeren 200 mL'lik model çözeltilerle çalışıldı. Değişkenlerin optimizasyonunda analitlerin geri kazanma verimi karşılaştırma ölçütü olarak kullanıldı. Çalışmanın bu bölümünde yeni ligand olarak EMPC bileşiği kullanıldı. Çünkü bu bileşik çalışmanın 1. kısmında iyonik şiddet ve geri ekstraksiyon basamak etkisi ile seçimlilik sağlamıştı. EMPC'in açık yapısı ve keto-enol tautomerisi Şekil 5.3'deki gibidir.



Şekil 4.1. EMPC'nin keto-enol tautomerisi

4.1.1. pH Etkisi

Eser elementlerin zenginleştirilmesine pH etkisini incelemek için, pH 1-10 arasında olmak üzere tampon çözeltiler hazırlandı. Metal iyonları ve %0.1 10 mL EMPC, 200 mL'de) içeren model çözeltilere tampon çözelti ilave edilerek zenginleştirme işlemi uygulandı. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil'de verilmiştir (N=5). Çalışma pH sı olarak 9 seçildi.

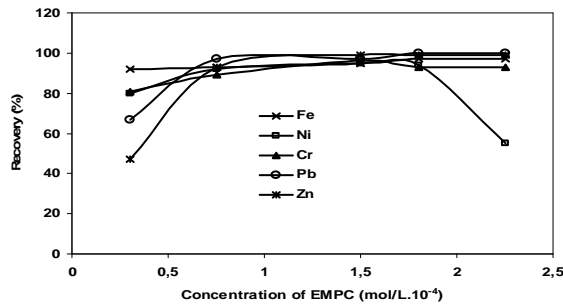


Şekil 4.2. Analitlerin geri kazanma değerlerine pH etkisi

Her iki elementin geri kazanılması için optimum pH optimum olarak 9 seçildi.

4.1.2. EMPC miktarının etkisi

Çalışılan eser elementlerin geri kazanımına reaktif miktarının etkisini incelemek için 1-15 mL %0.1 EMPC değişen hacimlerinde çalışmalar yapıldı. EMPC miktarının artması ile geri kazanma değerlerinin arttığı görüldü. Özellikle 5 mL'den sonra kantitatif geri kazanım değerleri elde edildi. Elde edilen sonuçlar aşağıda şekilde görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere çalışmanın ilerleyen kısımları için 10 mL optimum EMPC miktarı kullanıldı.



Şekil 4.3. Analitlerin geri kazanılmasında ligand miktarının etkisi

4.1.3. Sulu organik faz oranı

Ayırma zenginleştirme yönteminin su örneklerinin analizinde kullanılmasında en uygun örnek hacmini kullanmak için hacim taraması çalışması yapıldı. Bu amaç için 100-400 mL örnek hacimleri kullanıldı. Çalışmalarda kullanılan organik faz hacmi 8 mL iken, sallama zamanı 2 dakika olarak kullanıldı. Sonuçlar aşağıdaki şekildedir. 200 mL

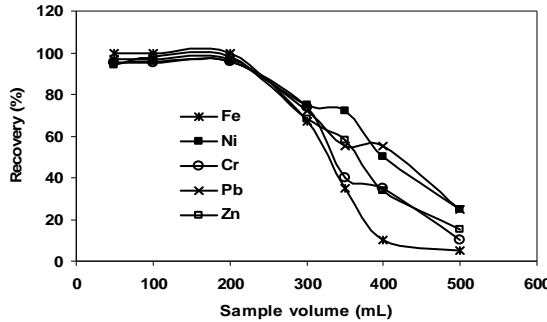
örnek hacminin ötesinde geri kazanım değerleridne düşüş meydana geldi. Bu nedenle sulu organik faz hacim oranı 25 olarak belirlendi.

4.1.4. Çözücü Seçimi

Seçicilik, kesinlik ve iyi bir duyarlılık elde etmek için kullanılacak çözücünün doğru seçilmesi ana hedeftir. Bunun için bir seri farklı organik çözücülerle çalışmalar yapıldı. Bunlardan toluen, benzen, CHCl_3 , CCl_4 , and MIBK sırası ile optimum şartlarda denemeler yapıldı. MIBK hariç diğer çözücülerde elde edilen geri kazanımlar kantitatif olmadığı için ilerleyen tüm çalışmalarda MIBK kullanıldı.

4.1.5. Örnek hacmi

Yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için örnek hacmi en önemli parametredir. Bu nedenle 50 ile 400 mL arasında değişen örnek hacimlerinde çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda şekilde görülmektedir. 200 mL örnek hacmi alındığı zaman en düşük okuma hacmide 5 olarak uygulandığı için zenginleştirme faktörü 40 olarak bulundu.



Şekil 4.4. Analitlerin geri kazanılmasında örnek hacminin etkisi

4.1.6. Çözücü seçimi

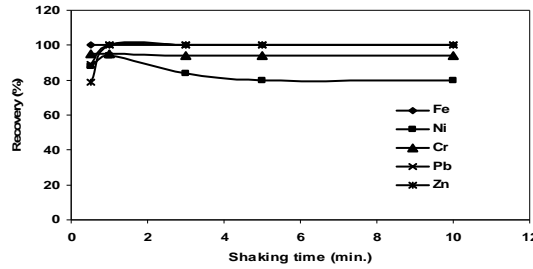
Optimize edilen yöntemle analitlerin geri kazanılmasında farklı organik çözücülerin etkisi ekstraksiyon ortamı olarak denendi. Uygun solventin seçimi iyi bir duyarlılık, kesinlik ve seçicilik elde etmek için en önemli basamaktır [19]. Benzen, CCl_4 ve CHCl_3 kullanıldığı zaman sadece %15'lik bir geri kazanım elde edilirken, MIBK en iyi sonucu vermiştir (geri kazanım \geq %99).

4.1.7. Geri ekstraksiyon çözücüsünün etkisi

Çalışılan eser elementlerin organik fazdan sulu faza geri ekstraksiyonu için geri kazanma verimleri üzerine asit etkisinin nasıl olduğu incelendi. Bu amaçla (% 1-65) HNO_3 ve (% 1-37) HCl , farklı derişimlerde kullanıldı. İlgili eser elementi içeren bu ortamda %0.1 EMPC'den 5 mL olması sağlandı. Oluşan metal kompleksi, ayırma hunisinde bir dakika süreyle sallanarak toplam 1 basamaklı ekstraksiyon yapıldı. Geri ekstraksiyon basamağında 2 mol L^{-1} HNO_3 kullanıldığı zaman, %0.1 M NaClO_4 iyonik şiddet ortamında analitlerin kantitatif geri kazanımı sağlanmıştır. Bu nedenle optimum olarak 2 mol L^{-1} HNO_3 seçildi.

4.1.8. Sallama zamanının etkisi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda eser elementlerin geri kazanma verimleri üzerine sallama zamanının etkisi incelendi. Bunun için 0.5, 1, 3, 5 ve 10 dakika gibi değişik sallama zamanları uygulandı. 5+3 mL MIBK ve 0.5 M HCl ile ekstraksiyonun her bir basamağında değişik sallama zamanları ile çalışma yapıldı. 1 dakikalık sallama zamanı optimum olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda şekilde görülmektedir.



Şekil 4.5. Analitlerin geri kazanılmasında sallama zamanı etkisi

4.1.9. Elektrolit etkisi

Kompleklerin oluşumu üzerine farklı elektrolitlerin etkisi (NaNO_3 , KNO_3 , NaCl and NaClO_4) mevcut yöntem kullanılarak yapıldı. NaClO_4 ilavesi ile yapılan çalışmada sinyallerin kantitatif olarak arttığı görüldü. Dolayısıyla 20 mL of 1 mol L^{-1} NaClO_4 optimum olarak belirlendi.

4.1.10. Matriks etkisi

Geliştirilen yöntemin su örneklerinin analizine uygulanması düşünüldüğü için, çalışılan elementlerin geri kazanma değerlerine Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ve Cl^- 'ün etkisi incelendi. Sonuçlar aşağıda verilmektedir. Matriks iyonlarının artan miktarları ile çalışılan eser elementlerin kazanılmasına olumsuz etkisi bulunmadı. Zira bu iyonların belirtilen miktarları özellikle su analizleri için önemli değildir. Çünkü suların Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} içerikleri bu değerlerin altındadır. Elde edilen sonuçlar aşağıda tabloda görülmektedir. Mevcut çalışma altında bu iyonların her hangi bir girişim etkisine rastlanılmamıştır.

Tablo 4.1. Matriks etkisi (n = 3).

İyon	Derişim (mg L^{-1})	Geri Kazanım (%) ^a				
		Cr(III)	Fe(III)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Na^+	20,000	96 ± 1	99 ± 1	98 ± 1	97 ± 1	96 ± 2
K^+	5,000	101 ± 2	102 ± 1	99 ± 2	99 ± 1	95 ± 2
Ca^{2+}	5,000	100 ± 2	96 ± 1	98 ± 1	96 ± 1	94 ± 1
Mg^{2+}	5,000	96 ± 1	95 ± 1	95 ± 1	95 ± 1	98 ± 1
SO_4^{2-}	5,000	100 ± 2	96 ± 1	100 ± 1	90 ± 1	95 ± 1
NO_3^-	5,000	96 ± 1	97 ± 1	96 ± 1	95 ± 1	98 ± 2
PO_4^{3-}	5,000	99 ± 1	98 ± 1	95 ± 1	100 ± 1	99 ± 3
Cd^{2+}	10	101 ± 1	96 ± 1	97 ± 1	99 ± 1	97 ± 1
Cu^{2+}	10	98 ± 1	99 ± 1	96 ± 1	100 ± 1	96 ± 3
Fe^{2+}	10	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	101 ± 1	97 ± 3
Mn^{2+}	10	98 ± 1	96 ± 1	99 ± 1	96 ± 1	98 ± 3
Co^{2+}	10	97 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	97 ± 3

^aOrtalama \pm s.

4.2. Analitik performans

Geliştirilen yöntemin performansı için kesinlik ve LOD değerleri için 21 tane kör çalışma yapıldı. Yöntemin LOD değerleri 0.32, 0.43, 0.51, 0.57, ve 0.68 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cr(III), Fe(III), Ni(II), Pb(II), and Zn(II), sırasıyla hesaplandı. Hesaplamada, $3s_{\text{blank}} / b$ göz önüne alındı. LOD değerlerinin hesaplanılmasında 40 katlık zenginleştirme faktörü göz önüne alındı. Çalışılan metal iyonları için, kalibrasyon eğrisi için regreasyon katsayısı (R^2) 0.9990 ve 0.9993 arasındaydı. Yöntemin kesinliği optimum şartlar altında 10 tekrar çalışması ile kontrol edildi ve %BSS 4%'den daha küçük olarak bulundu.

5.3. Yöntemin doğruluğu ve gerçek örnekler üzerine uygulanması

Yöntemin doğruluğunu tayin etmek için artan miktarlarda analit çeşme suyu ve deniz suyu örneklerine ilave edildi ve daha sonra zenginleştirme yöntemi uygulandı. Elde edilen sonuçlar tabloda görülmektedir. Geri kazanım değerleri %95'den daha büyüktü. Yöntem böylece matriksden özgür olarak örnekler üzerine uygulanılabildi. Yöntem ayrıca sertifikalı referans madde ile analiz edildi. Bunun için LGC6019 ırmak suyu ve INCT-TL-1 çay yaprağı örnekleri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar tablo da görülmektedir. Sonuçlar sertifikalı değerlerle uyum içerisindedir. Yöntem ayrıca bazı gerçek örnekler üzerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar aşağıda tabloda görülmektedir.

Table 4.2. Geri kazanım çalışmaları

Element	Eklenen		Deniz suyu		Eklenen		Dere otu	
	(μg)				(μg)			
		Found (μg)	R (%)			Found (μg)	R (%)	
Cr	-	65 ± 1	-	-	-	-	-	-
	30	94 ± 2	97	5	4.8 ± 0.8	96		
	60	124 ± 2	98	10	9.9 ± 0.9	99		
Fe	-	82 ± 1	-	-	98 ± 1	-		

	40	121 ± 2	98	50	146 ± 2	96
	80	163 ± 2	101	100	195 ± 2	97
Ni	-	-	-	-	2.5 ± 0.1	-
	5	4.9 ± 0.8	98	2.5	4.9 ± 0.3	96
	10	9.8 ± 1.1	98	5.0	7.4 ± 0.6	98
Pb	-	-	-	-	-	-
	5	4.8 ± 0.6	96	5	4.9 ± 0.2	98
	10	9.9 ± 0.9	99	10	9.9 ± 0.5	99
Zn	-	122 ± 2	-	-	3.6 ± 0.4	-
	50	169 ± 2	94	2.5	6.0 ± 0.5	96
	100	220 ± 3	98	5.0	8.5 ± 0.9	98

^a Ortalama ± s.

Tablo 4.3. Sertifikalı referans madde analizi.

Element	LGC6019			INCT-TL-1		
	Irmak suyu ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Çay yaprağı ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Sertifikalı değer	Bulunan ^a	Geri kazanım (%)	Sertifikalı değer	Bulunan	Geri kazanım (%)
Cr(III)	0.78	0.77 ± 0.31	99	1.91 ± 0.22	1.9 ± 0.3	99
Fe(III)	287	286 ± 4	100	432	430 ± 5	100
Ni(II)	4	3.9 ± 0.8	98	6.12 ± 0.52	6.08 ± 0.45	99
Pb(II)	5.2	5.0 ± 0.4	96	1.78 ± 0.24	1.75 ± 0.22	98
Zn(II)	59.7	58.8 ± 1.2	98	34.7 ± 2.72	34.3 ± 0.31	99

^a At 95% güven düzeyinde (ortalama ± t·s / \sqrt{N}).

Table 4.4. Yöntemin çeşitli örneklere uygulanması ($\mu\text{g L}^{-1}$, n= 3).

Element	Çeşme suyu	Irmak suyu	Deniz suyu	Yağmur suyu
Cr	- ^a	134 ± 2	61.2 ± 1.4	-
Fe	2.42 ± 0.08 ^b	10.4 ± 1.2	321 ± 3	10.4 ± 0.6
Ni	-	2.3 ± 0.4	32.3 ± 2.1	2.6 ± 0.9
Pb	-	2.5 ± 0.4	32.2 ± 1.2	-
Zn	7.8 ± 1.1	108 ± 2	65.4 ± 2.2	9.3 ± 2.4

^a Gözlenebilme sınırı.

^b At 95% güven düzeyinde (ortalama ± t·s/√N).

Table 4.5. Bazı gıda örneklerindeki analit derişimleri ($\mu\text{g g}^{-1}$, n = 3).

Örnek	Cr(III)	Fe(III)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Siyah çay	-	2.1 ± 0.1	1.2 ± 0.2	0.9 ± 0.1	9.9 ± 0.6
Yeşil çay	3.2 ± 0.8	3.4 ± 0.5	-	-	12.3 ± 0.6
Tarçın	-	6.7 ± 0.6	-	-	0.8 ± 0.1 ^a
Dere otu	-	94 ± 2	2.1 ± 0.1	-	3.5 ± 0.8

^a At 95% güven düzeyinde (ortalama ± t·s/√N).

5.1.Methyl-2-(4- methoxybenzoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-3-oxopropanoylcarbamate (MMPC)/Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Yöntemi ile Eser Element Tayini

a) p,p'-Dimetoksi Benzalasetofenon sentezi:

2 lt'lik üç boyunlu bir balona 40 g. NaOH konur ve üzerine 280-290 mL saf su ilave edilir. Bir motora bağlı karıştırıcı vasıtasıyla tuz-buz banyosunda karıştırılarak çözülür. Üzerine, damlatma hunisine alınan 87 g. (85.3 mL) destile edilmiş *p*-metoksi asetofenonun 650 mL etil alkol çözeltisi, karıştırılma esnasında, damla damla ilave edilir. Bu işlem tamamlanınca, taze destile edilmiş 78 g. (70.24 mL) *p*-metoksi benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık (-10) °C civarında tutulmalıdır. Reaksiyon balonunda,

başlangıçta koyu sarı bir renk varken, karıştırma işleminin ilerleyen saatlerinde açık sarı renkte çökelme başlar. Bu arada 20 mL etil alkol daha ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi ve yüksek verimli olması sağlanır. Süre sonunda çöken katı madde buzdolabında 1 gece bekletilir. Ertesi gün vakumda süzülen çökelek, 200 mL saf su + 150 mL etil alkol karışımıyla iyice yıkanır ve bir petri kabına alınıp vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, 2 gün bekletilerek kurutulur. Ürün, sarı renkli kristaller halinde olup, verim % 70'dir.

b) Br₂ Katılma Reaksiyonu

***p,p'*-Dimetoksi Benzalasetofenon dibromür Sentezi**

8.3 g. Dimetoksi benzalasetofenon, üç boyunlu bir balonda, 150 mL CCl₄ içinde tuz-buz ortamında, iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktardaki 5 g. (2 mL) brom, damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık 0 °C civarında tutulmak kaydıyla ve bir motora mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak, yavaş yavaş damlatılır. Bromlama işlemi, damlatılan brom renginin kaybolmadığı zamana kadar devam ettirilir. Karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra, aynı sıcaklıkta 1.5 saat daha sürdürülür. Vakum altında süzüldükten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için, önce soğuk alkolle, daha sonra da ılık alkolle iyice yıkanır. Ürün portakal kırmızısı renkten sarıya dönüşür. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, kurutulur. Elde edilen ürün 11.8 g.'dır (verim % 90).

c) Dianisoilmetan Sentezi

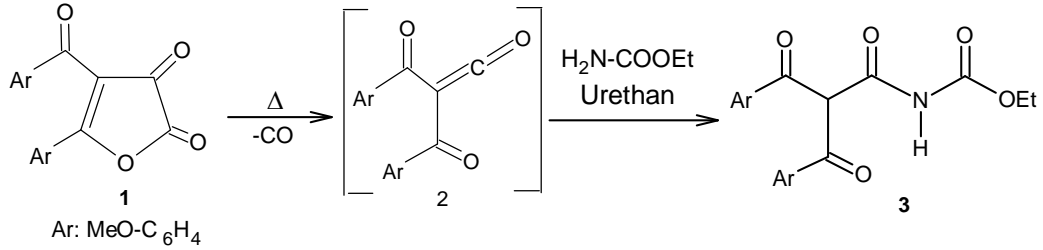
29 g. *p,p'*-Dimetoksi benzalasetofenon di-bromür üç boyunlu bir balona konarak üzerine 50 mL metanol ilave edilir. Diğer taraftan, şilifli kuru bir erlene, üzerinde CaCl₂ kurutma başlığı bulunan, bir geri soğutucu takılır. Bu erlene önce 40 mL destile metanol konur ve sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum, aralıklı olarak ilave edilir. 3.5 g. sodyum'un çözünmesi tamamlandıktan sonra, oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona takılır. Karıştırılan balona, damlatma hunisindeki NaOCH₃ yavaş yavaş ilave edilirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklığın 60 °C'de tutulmasına dikkat edilir. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra, karıştırma ve ısıtma kesilip, soğumaya bırakılır. Oda şartlarında pH=1 olacak şekilde, kontrol edilerek, yaklaşık 15-20 mL derişik HCl ilave edilir. Bundan sonra ısıtmaya

başlanan maddeye karıştırılırken 4 ml daha derişik HCl, sıcakta eklenir. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde buz dolabında bir saat bekletilir. Vakumda süzöldükten sonra % 50'lik soğuk 50 mL kadar metanol ile yıkanır. Bu işlemin ardından da soğuk destile su ile ayrıca yıkanır. Daha sonra metanolde kristallendirilir ve vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, iyice kurutulur. İnce sarı kristaller halinde olan maddenin erime noktası, 117-118 °C'dir.

4-*p*-Metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion (1) Bileşğinin Sentezi

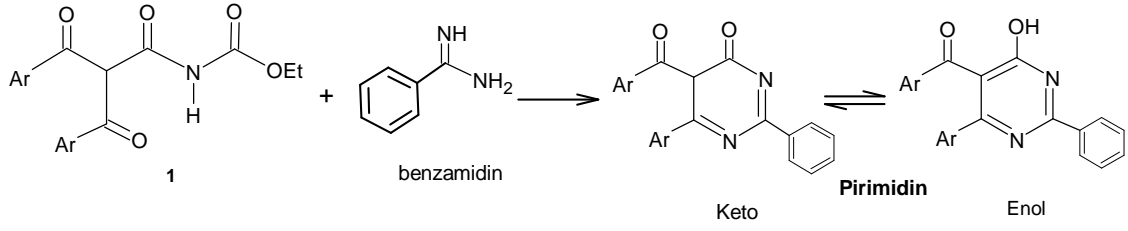
3.0 g. Dianisoilmetan 30-40 mL taze destile edilmiş benzende çözüdür. Sonra üzerine 0.9 ml okzalil klorür eklenir. Üzerinde CaCl₂ başlığı takılı olan bir ısıtıcıda 1 saat süre ile kaynatılır. Çözücü bir rotovapor yardımıyla atılır. Ele geçen yağmsı ürüne mutlak eter dökölür ve bir süre karıştırıldıktan sonra süzölür. Kurutulmak üzere, P₂O₅ eşliğinde, vakum desikatörüne konur. Erime noktası, 155 °C'dir.

Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olacak etil 2-(4-metoksibenzoil)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoil karbamat (3) bileşği, 4-*p*-metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion (1) ve ürethan ile literatürde verildiğı gibi sentezlendi.



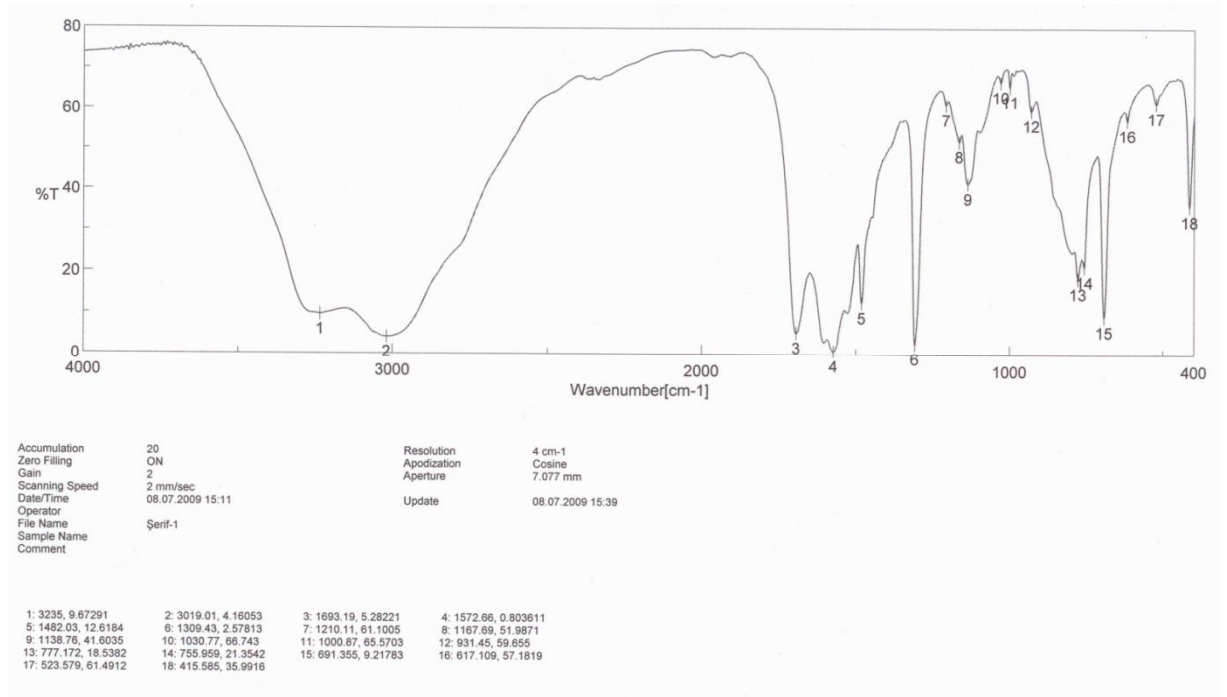
Şekil 5.1. MMPC reaktifinin açık yapısı

Ayrıca projede verilen ve sentezlenmesi için uğraşılan pirimidin türevi bileşğinin sentezinde çıkan güçlüklerden dolayı ileri reaksiyon basamaklarına gidilememişti. Ancak son haziran ayında alınan reaktiflerle ön denemeler tekrar yapıldı.



Şekil 5.2. MMPC reaktifinin keto enol tautomerisi

Daha önceki rapor döneminde 1 bileşiğinin analitik incelemesi yapılmıştı. Bu dönemde 1 bileşiği ve benzamidinin hedef bileşik pirimidin türevine ulaşabilmek için çok sayıda denemeler yapıldı. Keto-enol tautomesi gösteren bu bileşiğin kesin yapısı NMR spektrumu geldiğinde aydınlatılacak. Bileşik elde edildikten sonra başlangıç maddelerinden erime noktası ve IR spektrumunun farklı olduğu belirlendi. Metanolde çözülüp, eterde çöktürülerek saflaştırıldı. Renksiz ve erime noktası yüksek olan (335 °C) ve de pirimidin türevi olduğu düşünülen bileşiğe ait IR spektrumu aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.3. MMPC reaktifinin IR spektrumu

IR spektrumu incelendiğinde 1 ve 2 arasındaki genişlemenin enol grubu olmasından kaynaklandığı açıktır. 3235 cm⁻¹ deki pik, yapıdaki -OH (enol) e aittir. 3019 deki geniş sinyalin aromatik C-H titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1693 cm⁻¹ de gözlenen

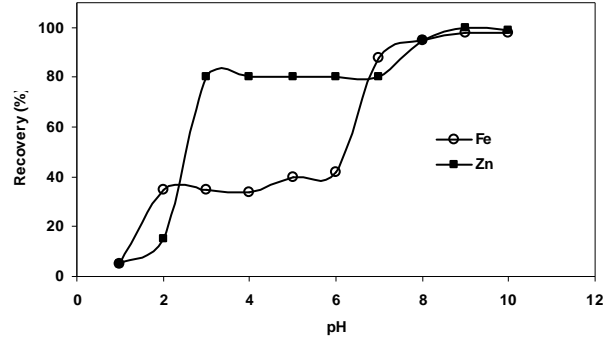
pik ise karbonil grubuna aittir. Karbonil grubunun tek gözükmesinin nedeni keto-enol dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Kesin yapı belirlendikten sonra analitik çalışmalarına başlanacak.

Yukarda sentezi gerçekleştirilen MMPC bileşiğinin analitik yönden incelemesi yapılarak, çevre örneklerindeki ağır metallerin tayininde kullanılabilirliği incelendi. Bunun için farklı çözücüler kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme yapılması yoluna gidildi.

Çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan elementlerin, [Mn(II), Ni(II), Pb(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Pd(II), Cd(II), Au(III), Cr(III) ve Zn(II)] yeni ligandlarla sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirilmeleri ve/veya matriks bileşenlerinden ayrılmaları amaçlanmıştır. Eser düzeydeki elementlerin tayinleri FAAS ile gerçekleştirildi. Çok sayıda eser metal iyonunun deriştirilmesi için kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde, değişik organik çözücülerin kullanılabilirliği incelendi. Çalışmada geliştirilen ekstraksiyon yönteminin bazı iyonların seçimli zenginleştirilmesinde ve türlemesinde kullanılabilirliği de araştırıldı. MIBK/sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine ilişkin deneysel değişkenlerin belirlenmesinde, analit iyonlarının model çözeltileri kullanıldı. Geliştirilen yöntem gerçek örneklere uygulandı.

5.2. pH Etkisi

Çalışmada kullanılan eser elementlerin organik fazda oluşturdukları şelatlarına pH'ın etkisi incelendi (N=5). pH 1-10 aralığında olmak üzere tampon çözeltiler hazırlanılarak yukardaki zenginleştirme yöntemi aynen uygulandı. Sonuçlar aşağıda görülmektedir. Fe(III) ve Zn(II) pH 8.0-10.0 arasında kantitatif olarak bulunuldu. Optimum olarak 9 seçildi.

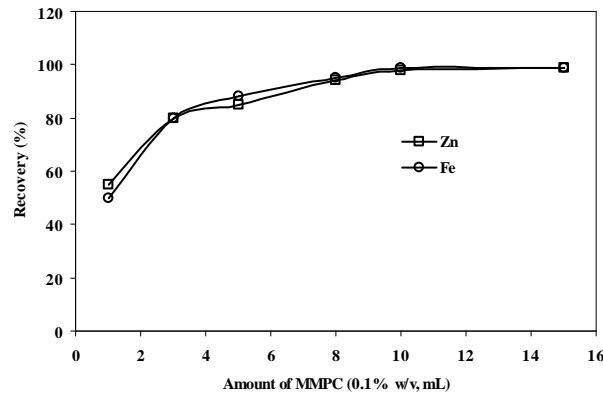


Şekil. 5.4. Eser elementlerin geri kazanılmasında pH etkisi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu/ligand MMPC sistemiyle çalışılan elementlerden sadece Fe(III) ve Zn(II) pH 8-10 aralığında kantitatif olarak geri kazanılmaktadır. Bu nedenle optimum pH olarak 9 1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ seçildi.

5.3. MMPC miktarının etkisi

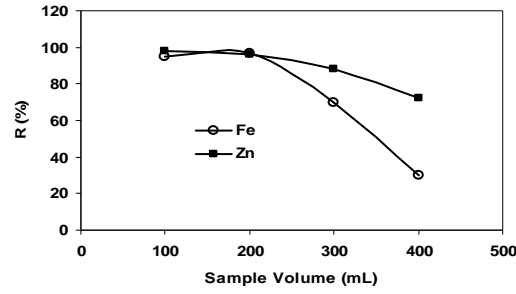
Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan MMPC'nin miktarı oldukça kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle öncelikli olarak MMPC'nin miktarının taranması gerçekleştirildi. 1-15 mL arasında değişen hacimlerde ortama ilave edildi (0.1%, w/v). Elde edilen sonuçlar şekilde görülmektedir. 10 mL reaktif ilavesinden sonra kantitafi geri kazanımlar elde edildi. Bu nedenle 10 mL optimum olarak belirlenildi.



Şekil. 5.5. Eser elementlerin geri kazanılmasında MMPC miktarının etkisi

5.4. Sulu organik faz hacim oranı

Geliştirilen ayırma zenginleştirme yöntemi ile su örneklerinin analizi düşünüldüğü için ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için değişen örnek hacimlerinde çalışmalar yapıldı. Bunun için 100-400 mL örnek hacimlerinde 8 mL MIBK hacminde 1 dakika sallama zamanı ile çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar şekilde görülmektedir. 200 mL örnek hacminden sonra geri kazanımların düştüğü görüldü. Böylece çalışılan iyonlar için zenginleştirme faktörü 25 olarak belirlendi. .



Şekil. 5.6. Eser elementlerin geri kazanılmasında örnek hacminin etkisi

5.5. Çözücü seçimi

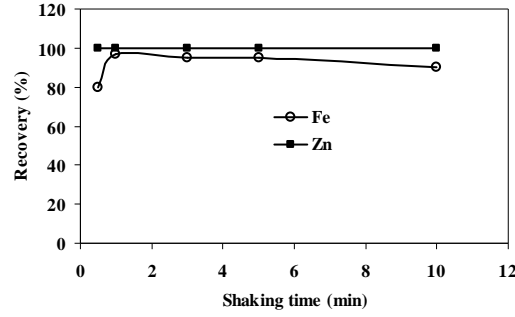
Optimize edilen yöntemle Zn(II) ve Fe(III)'ün geri kazanılmasında farklı organik çözücülerin etkisi ekstraksiyon ortamı olarak denendi. Uygun solventin seçimi iyi bir duyarlık, kesinlik ve seçicilik elde etmek için en önemli basamaktır. Benzen, CCl₄ ve CHCl₃ kullanıldığı zaman sadece %15'lik bir geri kazanım elde edilirken, MIBK en iyi sonucu vermiştir (geri kazanım \geq %99).

5.6. Geri ekstraksiyon çözücüsünün etkisi

Çeşitli seyreltik asit çözeltileri geri ekstraksiyon basamağında optimum şartlarda çalışıldı. Tek basamaklı ekstraksiyonda 2 mL of 0.5 mol L⁻¹ HCl olduğu ortamlarda kantitatif geri kazanım elde edildi.

5.7. Sallama zamanının etkisi

Hem geri ekstraksiyon hemde ekstraksiyon üzerinde sallama zamanının etkisi incelendi. Bunun için 0.5 ile 10 dakikalık sallama zamanlarında optimum şartlarda çalışma yapıldı. Tüm sallama zamanlarında çalışılan metallerle MMPC kompleksinin oluştuğu ve kantitafi olarak geri kazanıldığı görüldü. Böylece tüm deneyler için hem ekstraksiyon hemde geri ekstraksiyon basamağı için 1 dakikalık sallama zamanı optimum olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda görülmektedir.



Şekil.5.7. Eser Elementlerin geri kazanılmasında sallama zamanı etkisi

5.8. Elektrolit etkisi

Çalışılan komplekslerin ekstraksiyon etkinliği farklı elektrolitlerin varlığında incelendi. Bunun için NaNO_3 , KI , KCl , KNO_3 , NaCl ve Na_2SO_4 kullanıldı. NaCl kullanılması ile analitik sinyallerin optimum olarak arttığı, sonuçların kantitatif olduğu görüldü. Bu nedenle örneklere 5 mL of 1% (w/v) NaCl ilave edildi.

5.9. Matris etkisi

Geliştirilen yöntemin su örneklerinin analizine uygulanması düşünüldüğü için, çalışılan elementlerin geri kazanma değerlerine Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ve Cl^- 'ün etkisi incelendi. Sonuçlar aşağıda verilmektedir. Matris iyonlarının artan miktarları ile çalışılan eser elementlerin kazanılmasına olumsuz etkisi bulunmadı. Zira bu iyonların belirtilen miktarları özellikle su analizleri için önemli değildir. Çünkü suların Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} içerikleri bu değerlerin altındadır.

Tablo 5.1. Analitlerin geri kazanılmasında matris etkisi ($N = 3$).

İyon	Eklenen	Derişim (mg L ⁻¹)	Geri kazanma (%)	
			Zn(II)	Fe(III)
Na ⁺	NaNO ₃	20 000	98 ± 2 ^a	99 ± 1
K ⁺	KCl	5000	97 ± 1	101 ± 2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	5000	97 ± 2	96 ± 1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	5000	98 ± 1	95 ± 1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	5000	99 ± 2	97 ± 2
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂	2500	96 ± 1	99 ± 1
Cl ⁻	NaCl	15 000	98 ± 1	100 ± 2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	10	99 ± 2	100 ± 1
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	10	96 ± 1	98 ± 1
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	10	94 ± 1	98 ± 2
Fe ²⁺	Fe(NO ₃) ₂	10	96 ± 1	99 ± 1
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂	10	97 ± 2	95 ± 1
Ag ⁺	AgNO ₃	10	94 ± 1	99 ± 1
Au ³⁺	Au	10	97 ± 2	97 ± 2
Pd ²⁺	Pd	10	96 ± 2	98 ± 2
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	10	94 ± 1	97 ± 1
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	10	95 ± 1	96 ± 2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	97 ± 1	96 ± 1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	10	98 ± 1	100 ± 1
Cr ⁶⁺	K ₂ CrO ₄	10	97 ± 1	99 ± 1

^a ortalama ± s.

5.10. Kalibrasyon doğrusu, kesinlik, ve metodun doğruluğu

Bunun için genel yöntem uygulanıldı. Kalibrasyon eğrisi çinko için 1.0 mg L^{-1} kadar, Fe(III) içinde 6.0 mg L^{-1} kadar lineer olarak bulundu. Yöntemin gözlenebilirlik sınırı körlerin standart sapmasının 3 katının zenginleştirme faktörüne oranlanmasından Zn(II) and Fe(III) için sırasıyla $0.32 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.26 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunuldu.

Yöntemin doğruluğu için yapılan çalışmada ise çeşme suyu ve deniz suyu örneklerine analit ilavesi yapıldı. Elde edilen sonuçlar kantitatif olup aşağıda görülmektedir. Eklenen ile ilave edilen arasında oldukça iyi bir uyum elde edilmiştir.

Tablo 5.2. Çeşme suyu ve deniz suyu örneklerinde analit ilavesi çalışması (n = 3).

Element	Çeşme suyu			Deniz suyu		
	Eklenen (μg)	Bulunan(μg)	R (%)	Eklenen (μg)	Bulunan (μg)	R (%)
Zn(II)	-	4.1 ± 0.5^a	-	-	15.3 ± 2.3	-
	5.0	8.9 ± 0.8	96 ± 1	10.0	25.1 ± 2.4	98 ± 1
	10.0	14.3 ± 1.6	100 ± 2	20.0	34.4 ± 2.5	96 ± 2
Fe(III)	-	4.8 ± 0.9	-	-	68.1 ± 1.5	-
	5.0	9.7 ± 1.1	98 ± 1	30.0	98 ± 2	99 ± 2
	10.0	14.5 ± 1.3	97 ± 1	60.0	129 ± 2	101 ± 2

^a Ortalama \pm s.

5.11. Gerçek örneklerin analizi

Optimize edilen yöntem 2 farklı sertifikalı örneklere uygulanıldı (LGC6019 ırmak suyu ve NIST-1547 şeftali yaprağı). Sonuçlar aşağıda tabloda görülmektedir. Elde edilen değerlerle sertifikalı değerler oldukça iyi uyum içerisindedir.

Mevcut yöntem ayrıca çeşitli su ve yiyecek örneklerine uygulanıldı. Sonuçlar aşağıda tabloda görülmektedir.

Tablo 5.3. Standart referans madde analizi (n = 3).

Element	LGC6019		SRM NIST-1547	
	Irmak suyu ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Şeftali yaprağı ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Sertifikalı değer	Bulunan	Sertifikalı değer	Bulunan
Zn(II)	59.7 ± 2.5^a	58.8 ± 1.2	17.9 ± 0.4	18.2 ± 1.1
Fe(III)	287 ± 7	286 ± 8	218 ± 14	220 ± 5

^a %95 güven düzeyinde (ortalama \pm t·s / \sqrt{N}).

Tablo 5.4. Çeşitli örneklerdeki çinko derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$, n = 3).

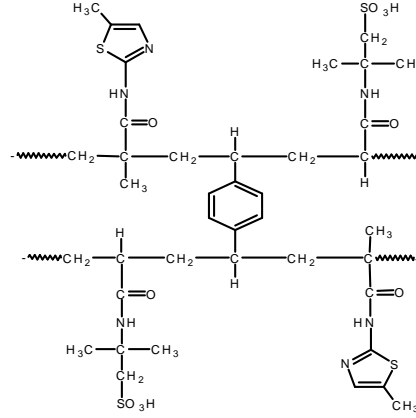
Örnek	Zn(II)	Fe(III)
Çeşme suyu	8.8 ± 1.1^a	2.25 ± 0.04
Irmak suyu	71.0 ± 2.1	4.14 ± 0.08
Deniz suyu	55.6 ± 1.8	5.1 ± 1.3
Baraj suyu	7.7 ± 0.9	3.2 ± 0.1
Yağmur suyu	8.5 ± 0.8	9.6 ± 1.3
Kar suyu	2.8 ± 0.5	1.62 ± 0.04
Pekmez	3.3 ± 1.4	11.2 ± 1.2

^a %95 güven düzeyinde (ortalama \pm t·s / \sqrt{N}).

6.1. Poly(5-methyl-2-thiozyl methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-divinylbenzene) reçinesinin sentezi

Çalışmalar boyunca sentezlenen ligandlardan özellikle birisinin polimerleşmeye uygun olduğu görüldü ve polimer reaksiyonu için denemeler yapıldı. Bu amaçla Poly(5-methyl-2-thiozyl methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-divinylbenzene) polimeri sentezlendi. IR, NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapı ispatı yapıldıktan sonra 10 cm uzunluğunda ve 1 cm çapındaki kolona konularak reçine farklı derişimlerdeki asit çözeltileri ile yıkandı. Çevre örneklerindeki ağır metallerin

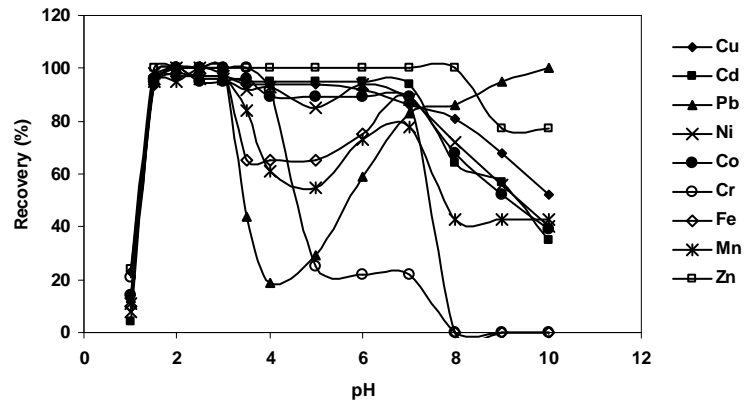
taini için optmizasyon çalışmaları yapıldı. Sentezlenen polimerin açık yapısı aşağıda görülmektedir.



Şekil 6.1. Sentezlenen polimerin açık yapısı

6.2. pH etkisi

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında pH oldukça önemli bir faktördür. Bunun için optimizasyon çalışmalarında pH 1-10 arasında 25 ml'lik model çözeltilerde çalışmalar yapıldı. Bunun için 20 µg Cr(III), Fe(III) ve Pb(II), 10 µg Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II), 5 µg Cd(II), ve 2 µg Zn(II) model çözeltilerde kullanıldı. Polimerde adsorblanan analitler 2 mol L⁻¹ 10 ml HCl ile elue edildi ve tayinler FAAS ile gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar şekilde görülmektedir. Analit iyonları pH 1.5-4 arasına kantitatif olarak geri kazanıldığı için optimum olarak 2.5 seçildi.



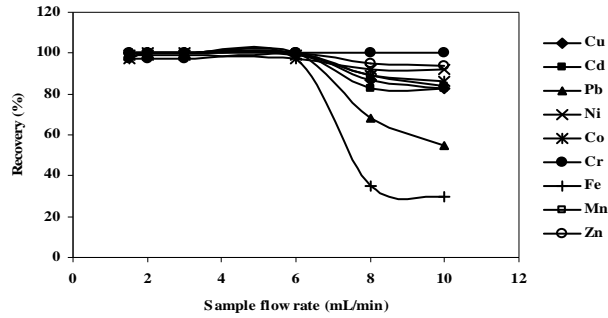
Şekil. 6.2. Analitlerin geri kazanılmasında pH etkisi

6.3. Eluent hacmi, derişimi ve türünün etkisi

Polimer üzerinde adsorplanan analiti iyonlarını elue etmek için farklı asit çözeltileri farklı derişimlerde kullanıldı. 10 mL 2 mol L⁻¹ HCl optimum olarak belirlenildi.

6.4. Örnek çözeltilerinin akış hızının etkisi

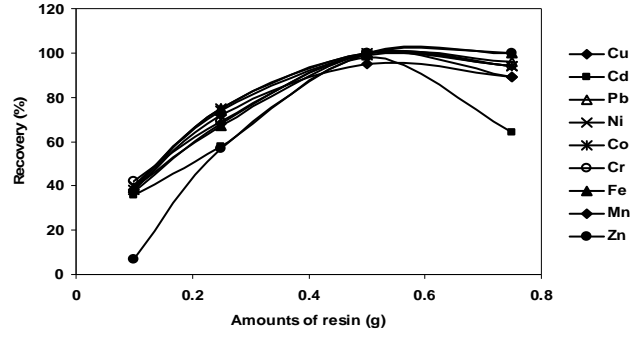
Hem örnek hem de eluent çözeltilerinin akış hızlarının geri kazanıma olan etkisi optimum şartlarda incelendi (pH 2.5, eluent: 10 mL of 2 mol L⁻¹ HCl). Örnek akış hızının etkisi 1.0-10.0 mL min⁻¹ arasında incelendi. Elde edilen sonuçlar şekilde görülmektedir. Akış hızı 6 mL min⁻¹'dan daha yüksek olduğu zaman çalışılan metal iyonları için kantitatif geri kazanım elde edilemedi. Böylece optimum olarak 6 mL min⁻¹ seçildi.



Şekil 6.3. Analitlerin geri kazanılmasına örnek akış hızının etkisi

6.5. Reçine miktarının etkisi

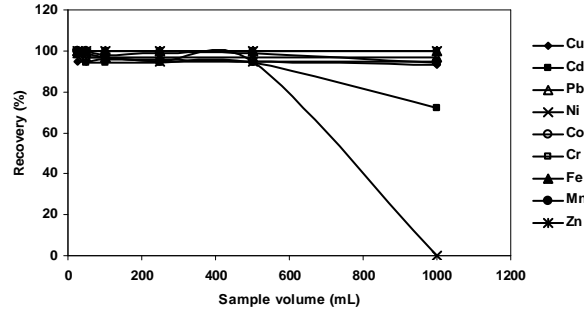
Şelat reçinesi üzerinde çalışılan analit iyonların geri kazanımına reçine miktarına etkisi optimum şartlarda incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda şekilde görülmektedir. Geri kazanım değerleri reçine miktarının artması ile artarken, 0.5 g reçinede kantitatif değere ulaşıldı. Bu nedenle optimum olarak 0.5 gram reçine kullanıldı.



Şekil 6.4. Analit iyonlarının geri kazanılmasına reçine miktarının etkisi

6.6. Örnek hacminin etkisi

Çalışılan analitlerin optimum şartlarda geri kazanımına olan etkisi farklı hacimlerde incelendi. Özellikle yüksek hacimlerde çalışabilmek yüksek zenginleştirme faktörü kazanabilmek için oldukça önemlidir. Bu amaçla 25-1000 mL'lik örnek hacimlerinde çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda şekilde görülmektedir. 1000 mL'lik örnek hacmi için son hacim 10 mL olarak alındığı zaman 100 faktörlük bir geri kazanım elde edilmiştir.



Şekil 6.5. Örnek hacminin analitlerin geri kazanımına olan etkisi

6.7. Matriks etkisi

Geliştirilen yöntemin su örneklerinin analizine uygulanması düşünüldüğü için, çalışılan elementlerin geri kazanma değerlerine Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ve Cl^- 'ün etkisi incelendi. Sonuçlar aşağıda verilmektedir. Matriks iyonlarının artan miktarları ile çalışılan eser elementlerin kazanılmasına olumsuz etkisi bulunmadı. Zira bu iyonların

belirtilen miktarları özellikle su analizleri için önemli değildir. Çünkü suların Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} içerikleri bu değerlerin altındadır.

6.8. Yöntemin analitik performansı

Yöntemin analitik performansının belirlenmesi için optimum şartlarda 20 paralel kör çalışması yapıldı. Zenginleştirme faktöründe göz önüne alınarak $3s/ZF$ 'ye hesaplanan gözlenebilirlik değerleri $0.06 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II), 0.67 Mn(II) , 0.07 r Cr(III) , 0.67 Mn(II) , 0.18 Fe(III) , 0.11 Co(II) , 0.13 Ni(II) , 0.12 Cu(II) , 0.09 Zn(II) , 0.18 Cd(II) ve 0.06 Pb(II) için sırasıyla bulundu. Yöntemin kesinliği ise yapılan 10 paralel çalışma için %2'den daha düşük olarak bulunuldu.

6.9. Yöntemin doğruluğu

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek için çeşme suyu ve dere out örneklerine analit ilavesi yapıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir. Bilinen miktarlarda analit ilaveleri yapıldı örneklere ve bu ortamlar için matrisden etkisiz olarak rahatlıkla tayin yapılabileceği görüldü. Yöntemin doğruluğunu belirlemek için ayrıca standart referans maddeye yöntem uygulanıldı .Elde edilen sonuçlarla sertifikalı sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Yöntem ayrıca bazı çevre örneklerindeki ağır metallerin tayinine uygulanıldı. Sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Tablo 6.1. Yöntemin doğruluk çalışması

Cd	-Çeşme suyu -			-Dere otu -		
	Eklenen (μg)	Bulunan	Geri kaldım	Eklenen (μg)	Bulunan	Geri kaldım
	15	14.3 ± 0.2^a	95	2.5	3.1 ± 0.1	100
	30	29.0 ± 0.6	99	5.0	5.0 ± 0.2	100

Co	-	-	-	-	-	-
	15	15.2 ± 0.5	101	5	4.9 ± 0.3	98
	30	29.8 ± 0.7	97	10	9.8 ± 0.7	98
Cr	-	3.6 ± 0.5	-	-	-	-
	15	18.4 ± 0.5	99	5	4.9 ± 0.6	98
	30	33.4 ± 0.9	99	10	9.9 ± 0.5	100
Cu	-	33.3 ± 0.3	-	-	6.1 ± 0.3	-
	15	48.1 ± 0.4	99	15	20.9 ± 0.4	99
	30	62.4 ± 1.4	97	30	35.8 ± 0.6	99
Fe	-	29.3 ± 1.4	-	-	102 ± 2	-
	15	44.1 ± 1.1	99	50	150 ± 2	96
	30	59.4 ± 1.4	100	100	200 ± 3	98
Mn	-	-	-	-	6.6 ± 0.7	-
	15	14.6 ± 0.5	97	5	11.4 ± 0.4	96
	30	28.9 ± 1.3	95	10	16.3 ± 0.9	97
Ni	-	-	-	-	2.7 ± 0.1	-
	15	14.8 ± 0.4	99	2.5	5.1 ± 0.2	96
	30	29.7 ± 0.6	99	5.0	7.6 ± 0.5	98
Pb	-	-	-	-	-	-
	15	14.9 ± 0.1	99	5	5.1 ± 0.2	102
	30	29.8 ± 1.1	99	10	9.8 ± 0.4	98
Zn	-	57.0 ± 1.6	-	-	3.1 ± 0.1	-
	25	82.6 ± 1.8	102	2.5	5.5 ± 0.4	96
	50	108 ± 2	102	5.0	7.9 ± 0.9	96

^a Ortalama ± s.

Tablo 6.2. Gerçek örneklerdeki ağır metal tayini (n = 3).

Metal iyonu	Cd(II)	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Fe(III)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Su örnekleri ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
Çeşme suyu	-	-	3.6 ± 0.5^a	33.3 ± 0.3	29.3 ± 1.4	- ^b	-	0.13 ± 0.06	57.0 ± 1.6
Göl suyu	1.6 ± 0.4	-	5.6 ± 0.9	4.8 ± 0.4	30.1 ± 1.5	-	-	6.4 ± 0.9	9.8 ± 0.9
Atık su	2.1 ± 0.8	3.4 ± 0.4	19.0 ± 1.8	32.8 ± 1.2	88.4 ± 1.9	27.3 ± 1.4	15.1 ± 1.3	6.4 ± 0.8	26.3 ± 1.1
Yağmur suyu	-	-	-	27.2 ± 0.6	195 ± 2	13.8 ± 1.1	10.2 ± 1.1	-	11.4 ± 0.9
Katı örnek ($\mu\text{g g}^{-1}$)									
Toprak	5.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1	2.0 ± 0.4	3.5 ± 0.5	595 ± 2	7.5 ± 0.9	1.9 ± 0.3	6.3 ± 0.8	0.50 ± 0.03
Siyah çay	-	0.3 ± 0.1	-	12.7 ± 0.5	9.0 ± 1.1	25.4 ± 1.0	4.6 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.7 ± 0.1
Dere otu	0.58 ± 0.1	-	-	6.1 ± 0.3	102 ± 2	6.6 ± 0.7	2.7 ± 0.1	-	3.1 ± 0.1
Tarçın	-	-	-	-	6.7 ± 0.6	14.4 ± 0.9	-	-	3.5 ± 0.8

6. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Eser elementlerin tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı, tayin tekniğine göre daha düşük analit derişimlerinin tayin edilebilirliği ve matriks bileşenlerden analitin etkin ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon değiştirme, katı faz ekstraksiyonu, elektrobiriktirme ve birlikte çöktürme gibi sıkça başvurulan teknikler kullanılmaktadır. Bir sulu çözeltide 1 mg L^{-1} 'den daha düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin geleneksel çöktürme teknikleriyle kantitatif olarak çöktürülmesi genellikle zor veya mümkün değildir. Çöktürücü reaktif ile eser elementlerin oluşturacağı bileşimin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, çözeltinin aşırı doygunluğu, kolloidal çökeleklerin oluşumu veya küçük miktarlı çökelekler, geleneksel çöktürme tekniklerinin kullanılmasını engeller. Bu nedenle genellikle eser elementlerin kompleksi halinde organik faza alınması ve matriks bileşenlerinin çözeltide bırakılmasını esas alan sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi oldukça etkin ve basit bir yöntem olarak görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile bazı eser elementlerin ön deriştirilmesi için yeni ligandların kullanılabilirliği için yöntem optimizasyonu ve krom türlemesi, metallerle ligandlar arasındaki etkileşimin hangi fonksiyonel gruplar üzerinden olabileceği ve bunun organik fazda yapılabirliği incelendi. Optimize edilen yöntemler daha sonra çeşitli çevre örneklerindeki eser metallerin derişimini belirlemede kullanıldı. Her bir bileşik için dağılma oranları tespit edildi. Ayrıca sularda organik maddelerle kompleks oluşturan ve askıda katı maddelere bağlı olan metaller ayrı ayrı tayin edildi. Yöntemlerde tayin basamağında FAAS kullanıldı. Yöntemlerin uygulaması çeşitli su örnekleri, toprak ve sediment örnekleri, anot çamuru, konvertör ve blister bakır örneği, sertifikalı deniz suyu örneğinde gerçekleştirildi. Geliştirilen yöntemler için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşığıda incelenmiştir.

MIBK/Ayrırma hunisi/sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile yapılan çalışmada yeni ligand olarak EMPC kullanıldı. Yöntemde bazı ağır metal iyonlarının çevre örneklerindeki tayini başarı ile yapıldı. Çalışmada optimizasyon için yapılan deneylerde örnek pH'sı, sallama

zamanı, ligand miktarı, organik çözücü türü ve hacmi, sıcaklık etkisi, örnek hacmi ve analizi yapılacak örnek ortamlarında bulunabilecek yabancı iyonların etkisi araştırıldı.

Çalışmalarda yeni ligand olarak kullanılan EMPC ile sadece Fe(II) ve Zn(II) iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyon ile geri kazanılmasında etkisini incelemek amacıyla, model çözeltiler 0.4-2.0 mg arasında ligand içerecek şekilde hazırlandıktan sonra zenginleştirme yöntemi uygulandı. EMPC miktarındaki artışla birlikte analit iyonlarının geri kazanımları artarken % 95'in üzerinde geri kazanma sağlandı. Bu sonuçlar doğrultusunda çalışmanın bundan sonraki kısmında 10 mL EMPC kullanıldı.

Geliştirilen MIBK/MMDP sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi belirlenen optimum şartlar kullanılarak, çeşitli içme suyu ve doğal su örneklerinde Zn(II) tayini için uygulandı. Yöntemin doğruluğunu test etmek için 200 mL deniz suyu ve sediment örneğine analit ilavesi yöntemi uygulandı. Analit ilavesi ile elde edilen sonuçların yer aldığı Tablo kantitatif sonuçlarla görülmektedir.

Çalışmanın son bölümünde yeni polimer sentezi gerçekleştirildi. Yeni polimerin kullanıldığı yöntemin optimizasyonunda öncelikle eser elementlerin geri kazanılmasına pH'nın etkisi incelendi. pH ayarlamasında tampon çözeltiler kullanılarak pH 1-10 aralığında çalışıldı. pH çalışması sonucunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde çalışılan eser elementlerin büyük bir bölümü pH 1.5-4 aralığında kantitatif olarak geri kazanılmaktadır. Çoklu element analizine uygun olan bu yöntemde hem çevre örneklerinde hemde sertifikalı referans maddelerde başarı ile uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Alizadeh, N., et al., Liquid-liquid extraction of palladium(II) from hydrobromic acid media by hexadecylpyridinium bromide, *Anal. Sci.*, 18, 307-311, 2002.
2. Yoshinaga, J., et al., Determination of copper, zinc, cadmium and lead in a fish otolith certified reference material by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using off-line solvent extraction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1589-1592, 1999.
3. Hirayama, N., et al., Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione, *Talanta*, 65, 255-260, 2005.
4. Marczenko, Z., *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, p.21-22, Ellis Harwood Limited, Chichester, 1986.
5. Zolotov, Y.A., Kuz'min, N.M., *Preconcentration of Trace Elements*, p.15-19, Elsevier, Amsterdam, 1990.
6. Giokas, D.L., et al., Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 56, 491-498, 2002.
7. Vidal, M.T., Guardia, M., Influence of the nature of organic phase emulsions on sensitivity in atomic absorption determinations, *Talanta*, 34 (10), 892-894, 1987.
8. Carasek, E., et al., A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 56, 185-191, 2002.
9. Akama, Y., et al., Selective separation of cadmium from cobalt, copper, iron(III) and zinc by water-based two-phase system of tetrabutylammonium bromide, *Talanta*, 53, 645-650, 2000.
10. Bengtsson, M., Johansson, G., Preconcentration and matrix isolation of heavy metals through a two-stage solvent extraction in a flow system, *Analytica Chimica Acta*, 158, 147-156, 1984.

11. Puttemans, F., et al., The Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry after liquid-liquid extraction, *Anal. Chim. Acta*, 149, 123-128, 1983.
12. Rao, T.P., Ramakrishna, T.V., Selective extractive separation of zinc, cadmium and lead from iodide media with mesityl oxide, *Talanta*, 29, 227-230, 1982.
13. Davies, H.O., Gillard, R.D., Salting-in of neutral complexes of natural amino-acids, *Polyhedron*, 16 (12), 2145-2146, 1997.
14. Smith, E.T., The Salting out of ethanol and water: A colorful illustration of intermolecular forces, <http://www.chemeducator.org/sbibs/samples/papers>, 2000.
15. Dellien, I., Persson, L., Effect of hydrogen-ion concentration on the extraction of cobalt, nickel, cadmium and lead with APDC/MIBK: time stability of the extracts, *Talanta*, 26, 1101-1104, 1979.
16. Lu, J.F., et al., Salting effect of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in chloride solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 51, 119-131, 1989.
17. Lord, H., Pawliszyn, J., Microextraction of drugs, *Journal of Chromatography A*, 902, 17-63, 2000.
18. Babu, D.R., Naidu, P.R., A Solvent extraction-atomic absorption technique for the simultaneous determination of low concentrations of iron, nickel, chromium and manganese in drinking water, *Talanta*, 38 (2), 175-179, 1991.
19. Morrison G.H., Freiser, H., *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, p.3-7, John Wiley&Sons, New York, 1957.
20. Gündüz, T., *Instrumental Analiz*, p.519-520, Ankara, 1988.
21. Dikman, E., *Instrumental Analiz*, p.382, İstanbul, 1985.
22. Skoog, D.A., et al., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, p.760-771, Philadelphia, 1992.
23. Zolotov, Y.A., *Extraction of Chelate Compounds*, p.19-74, Ann Arbor-Humphrey, London, 1970.
24. Minzewski, J., et al., *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, p.97-183, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1986.

25. Van Loon, J.C., *Analytical Absorption Spectroscopy Selected Methods*, p.79-81, 1980.
26. Leyden, D.E., Wegschelder, W., Preconcentration for trace element determination in aqueous samples, *Anal. Chem.*, 53, 1059-1065, 1981.
27. Guandia, M.D.L., Vidal, M.T., Observations on the use of solvent extraction with APDC in the determination of copper and iron by AAS, *Atomic Spectroscopy*, 4, 39-41, 1983.
28. Office of pollution prevention and toxics U.S. Environmental protection agency, 1994, EPA 749-F-94-016.
29. Kawai, T., et al., Methyl isobutyl ketone and methyl ethyl ketone in urine as biological markers of occupational exposure to these solvents at low levels, *Int. Arch Occup Environ Health*, 76, 17-23, 2003.
30. Kikuchi, Y., et al., Partition and complex formation of alkali metal ions with poly(oxyethylene) derivatives in 4-Methyl-2-pentanone, *Bull. Chem. Soc.* 72, 2437-2443, 1999.
31. Gündüz, T., *Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Gazi Kitabevi*, p.1124-1234, 2003.
32. Oshima, S., et al., Ion-pair extraction behavior of divalent transition metal cations as charged complexes with N,N'-bis(2-pyridylmethylidene)-1,2-diiminoethane and its analogues, *Analytica Chimica Acta*, 441, 157-164, 2001.
33. Vandecasteele, C.B., *Modern Methods for Trace Element Determination*, 37, 1997
34. Lajunen, L.H.J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 215-221-225, Finland, 1991.
35. Mizuike, A., *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, New York, 1983.
36. Bone, K.M., Hibbert, W.D., Solvent extraction with APDC and 2,6-dimethyl-4-heptanone for the determination of trace metals in effluent and natural waters, *Anal. Chim. Acta.*, 107, 219-229, 1979.
37. Kauppinen, M., and Smolander, K., Determination of rhodium in organic solutions by flame atomic absorption spectrometry, with methyl isobutyl ketone and ethanol

- as solvents, *Anal. Chim. Acta*, 285, 45-51, 1994.
38. Kakoi, T., et al., Liquid-liquid extraction of metal ions with a cyclic ligand calixarene carboxyl derivate, *Anal. Sci.*, 14, 501-506, 1998.
 39. Mayuri, M., et al., Rapid method for the extractive separation of trace level manganese(II) from an aquatic environment, *Anal. Sci.*, 8, 233-236, 1992.
 40. Midgett, M.R., Fishman, M.J., Determination of total chromium in fresh waters by atomic absorption, *Atomic Absorption Newsletter*, 6, 128-131, 1967.
 41. Rozanska, B., Lachowicz, E., Tetrabutylammonium/bromide thenoyltri fluoroacetone/MIBK extraction for AAS determination of cobalt, nickel and manganese in copper ores and concentrates, *Talanta*, 33, 1027-1029, 1986.
 42. Saran, R., et al., Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after preconcentration by solvent extraction, *Anal. Letters*, 25, 1545-1557, 1992.
 43. Tessier, A., et al., Evaluation of the APDC-MIBK extraction method for the atomic absorption analysis of trace metals in river water, *Anal. Chem.*, 7, 41-54, 1979.
 44. Rubeska, Ī., Multi-element preconcentration by solvent extraction compatible with an aqua regia digestion for geochemical exploration samples, *Analyst*, 112, 27-29, 1987.
 45. Jones, J.L., Eddy, R.D., Determination of iron and nickel in water and brine by solvent extraction and atomic absorption spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 43, 165-171, 1968.
 46. Subramanlan, K.S., Meranger, J.C., Determination of arsenic(III), arsenic(V), antimony(III), antimony(V), selenium(IV) and selenium(VI) by extraction with APDC-MIBK and electrothermal atomic absorption, spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 124, 131-142, 1981.
 47. Vidal, M.T., Guardia, D.L., Influence of the nature of organic phase emulsions on sensitivity in atomic absorption determinations, 34, 892-894, 1987.
 48. Jenne, E.A., Ball, J.W., Time stability of aqueous APDC and its manganese and nickel complexes in MIBK, *Atom. Abs. Newsletter*, 11, 90-91, 1972.

49. İyengar, S.S., et al., Determination of copper and zinc in soil extracts by atomic absorption spectrophotometry using APDC-MIBK solvent extraction, 131, 95-99, 1981.
50. Rasmussen, L., Determination of trace metals in sea water by chelex-100 or solvent extraction techniques and atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, 125, 117-130, 1981.
51. Everson, R.J., Perker, H.E., Heptanone vs. 4-methyl-2-pentanone as extracting solvents in atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chem.*, 46, 2040-2045, 1974.
52. Chakrabarti, A.K., Selective extraction and photometric determination of trace vanadium with cinnamohydroxamic acid in MIBK and its application to steel and rock ore analysis, *Talanta*, 42, 1279-1283, 1995.
53. Clark, J.R., Viets, J.G., Multielement extraction system for the determination of 18 trace elements in geochemical samples, *Anal. Chem.*, 53, 61-65, 1981.
54. Kinrade, J.D., Van Loon, J.C., Solvent extraction for use with flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 46, 1894-1898, 1974.
55. Agrawal, Y.K., Desai, T.A., Extraction-spectrophotometric determination of cadmium, *Analyst*, 111, 305-307, 1986.
56. Dapaah, A.R.K., Ayame, A., Solvent extraction of arsenic from acid medium using zinc hexamethylenedithiocarbamate as an extractant, *Anal. Chim. Acta.*, 360, 43-52, 1998.
57. Beaupre, P.W., et al., The solvent extraction preconcentration and atomic absorption determination of cadmium in natural waters, *Microchim. Acta*, II, 415-420, 1983.
58. Elyahyaoui, A., Bouhlassa, S., Extraction of cadmium and iodocadmat species by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid from perchloric and phosphoric media, *Applied Radiation and Isotopes*, 54, 921-926, 2001.
59. Shilimkar, T.N., Anuse, M.A., Rapid extraction of lead(II) from succinate media with n-octylaniline in toluene, *Separation Purification Technology*, 26, 185-193, 2002.

60. Shijo, Y., et al., Preconcentration of submicrogram amounts of nickel by liquid-liquid extraction and micro back-extraction from water for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 242, 209-213, 1991.
61. Danielsson, L.G., et al., An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, *Anal. Chim. Acta*, 98, 47-57, 1978.
62. Gholivand, M.B., Nozari, N., Extraction and spectrophotometric determination of trace amount of Pd(II) with 2,2'-dithiodianiline, *Talanta*, 52, 1055-1060, 2000.
63. Baudino, O., Marone, C.B., A highly sensitive and selective method for the extraction-spectrophotometric determination of cobalt, *Anal. Chim. Acta.*, 119, 393-399, 1980.
64. Batterham, G.J., et al., Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after off-line dithiocarbamate solvent extraction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 1277-1280, 1997.
65. Magnusson, B., Westerlund, S., Solvent extraction procedures combined with back extraction for trace metal determinations by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 131, 63-72, 1981.
66. Dapaah, A.R.K., et al., Solvent extraction of Pb(II) from acid medium with zinc hexamethylenedithiocarbamate followed by back-extraction and subsequent determination by AAS, *Anal. Chim. Acta*, 386, 281-286, 1999.
67. Carasek, E., et al., A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 56, 185-191, 2002.
68. Batterham, G.J., Parry, D.L., Improved dithiocarbamate/oxine solvent extraction method for the preconcentration of trace metals from seawater using metal exchange back-extraction, *Marine Chemistry*, 55, 381-388, 1996.
69. Agrawal, Y.K., et al., Solvent extraction, separation of uranium(VI) with crown ether, *Separation Purification Technology*, 200, 177-183, 2000.
70. Agrawal, Y.K., Liquid-liquid extraction, separation recovery and transport of tantalum by crown-ether, 58, 875-882, 2002.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Şerife SAÇMACI
Baba Adı : İhsan
Anne Adı : Venhar
Doğum Yılı : 1976
Doğum Yeri : Kayseri

İlk ve orta öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 1993 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden bölüm birincisi olarak mezun oldu. 1998-1999 eğitim-öğretim yılında Kayseri TED Koleji Vakfı İlköğretim Okulu’nda Fen Bilgisi öğretmenliği yaptı. 1999 yılında Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2000 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde yüksek lisans öğrenimini tamamlayarak aynı yıl doktora öğrenimine başladı. 2006 yılında doktora öğrenimini tamamladı.

Halen Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.

Adres : Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü, 38039, KAYSERİ
Telefon : (352) 4374901/ 33186
E-posta : sacmaci@erciyes.edu.tr