

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**SU ÖRNEKLERİNDE ORGANİK REAKTİFLER VE UV-
VIS SPEKTROFOTOMETRE KULLANARAK METAL
TAYİNİ İÇİN BİR DAĞITICI SIVI-SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON (DLLME) YÖNTEMİ
GELİŞTİRME**

Şule AÇIKGÖZ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. İsmail AKDENİZ**

Yozgat 2014

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**SU ÖRNEKLERİNDE ORGANİK REAKTİFLER VE UV-
VIS SPEKTROFOTOMETRE KULLANARAK METAL
TAYİNİ İÇİN BİR DAĞITICI SIVI-SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON (DLLME) YÖNTEMİ
GELİŞTİRME**

Şule AÇIKGÖZ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. İsmail AKDENİZ**

Yozgat 2014

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

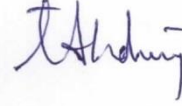
TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110112006 numaralı öğrencisi Şule AÇIKGÖZ'ün hazırladığı “**Su Örneklerinde Organik Reaktifler ve UV-VIS Spektrofotometre Kullanarak Metal Tayini İçin Bir Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) Yöntemi Geliştirme**” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 04/06/2014 günü saat 12:00'de yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Mustafa SAÇMACI



Üye : Doç.Dr. İsmail AKDENİZ



Üye : Yrd.Doç.Dr. Orhan HAZER



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

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

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
GRAFİKLER LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2.EKSTRAKSİYONUN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1. Ekstraksiyon Parametreleri.....	4
2.1.1. Sıcaklık.....	4
2.1.2. Basınç	5
2.1.3. Çözücü	5
2.1.4. Parçacık Büyüklüğü	6
2.1.5.Süre	6
2.1.6.Karıştırma Hızı ve Karıştırıcı Türü	6
2.1.7. Yüzey Aktif Madde Etkisi	6
2.1.8. Materyalin Por Özelliği.....	6
2.2. Ekstraksiyon Yöntemleri.....	7
2.2.1. Çözücülerle Ekstraksiyon.....	7
2.2.1.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu	7
2.2.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	7
2.3. Mikroekstraksiyon Yöntemleri	8
2.3.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (SPME).....	8
2.3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (LPME).....	9
2.3.2.1. Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)	9
2.3.2.2. Dağıtıcı Sıvı- Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME).....	10
2.3.2.2.1. DLLME Yönteminde Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi....	10
2.3.2.2.2. DLLME Yönteminde Dağıtıcı Çözücünün Seçimi	11
2.3.2.2.3. DLLME Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	11
2.3.2.3. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME).....	12

2.3.2.4. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME)	12
3. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRE.....	13
3.1. Işının Absorplanması (Soğurulması).....	13
3.2. Ultraviyole ve Görünür Bölgedeki Geçişler.....	14
3.2.1. π , σ ve n Orbitalleri Arasındaki Geçişler	14
3.2.1.1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişler	15
3.2.2. d ve f Orbitalleri Arasındaki Geçişler	16
3.2.3. Yük Aktarım Geçişleri	17
3.2.3.1. $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri	17
3.2.3.2. $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	18
3.3. Lambert-Beer Kanunu	20
3.3.1. Lambert-Beer Kanunu'ndan Sapmalar	21
3.3.1.1. Gerçek Sapmalar	21
3.3.1.2. Aletlerden İleri Gelen Sapmalar	21
3.3.1.3. Çözelti Etkileşmelerinden İleri Gelen Sapmalar	22
3.4. Görünür ve Ultraviyole Alanda Absorpsiyon Ölçme Cihazlarının Başlıca Kısımları	22
3.4.1. UV Işın Kaynakları	23
3.4.2. Dalga Boyu Seçicileri	24
3.4.2.1. Filtreler	24
3.4.2.2. Monokromatörler	25
3.4.2.2.1. Prizmalar	25
3.4.2.2.2. Optik Ağlar	25
3.4.3. Numune Kapları	25
3.4.3.1. Spektrofotometre de doğru bir ölçüm yapabilmek.....	26
3.4.3.2. Küvetlerin Temizliği	27
3.4.4. Dedektörler.....	27
3.4.4.1. Fotovoltaik Dedektör	27
3.4.4.2. Foto Tüp	28
3.4.4.3. Fotoçoğaltıcı Tüp	28
3.5. Tek Işın Yollu Spektrofotometreler	28
3.6. Çift Işın Yollu Spektrofotometreler	29
3.7. Spektrofotometrelerin Çalışma Prensibi	29
3.8. Spektrofotometrik Ölçümün Yapılışı.....	30
3.9. Analitik Uygulamalar	31
3.9.1. Kalitatif Analiz.....	31
3.9.2. Kantitatif Analiz.....	31

3.10. Absorplamayan Türlerle İlgili Uygulamalar	32
3.11. İşlemlerle İlgili Ayrıntılar.....	32
3.11.1. Dalga Boyu Seçimi	32
3.11.2. Absorbansı Etkileyen Değişkenler	33
3.11.3. Hücrelerin Temizlenmesi ve Kullanımı	33
3.11.4. Absorbans ile Derişim Arasındaki Bağıntının Tayini	33
4. NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER	34
4.1. Nikel Elementinin Özellikleri.....	34
4.1.1. Nikelin Tarihçesi	35
4.1.2. Nikelin Kullanım Alanları.....	35
4.1.3. Üretim ve Safsızlaştırma	35
4.2. Bakır Elementinin Özellikleri	36
4.2.2. Bakır Elementinin Elde Edilişi.....	37
4.2.3. Bakırın Kullanım Alanları.....	37
4.3. Çinko Elementinin Özellikleri	37
4.3.1. Çinko Elementinin Elde Edilişi.....	38
4.3.2. Çinkonun Kullanım Alanları.....	38
5. MATERYAL ve METOT.....	40
5.1. Kullanılan Cihazlar ve Cam Malzemeler	40
5.2. Kullanılan Standart Çözeltiler ve Reaktiflerin Hazırlanması	40
5.2.1. Standart Çözeltiler.....	40
5.3. Ligandın Sentezi ve Karakterizasyonu	42
5.4. Oluşturulan Komplekslerin Absorpsiyon Dalga Boyunun	
Belirlenmesi	46
5.5. pH'ın Etkisi.....	47
5.6. Ekstraksiyon ve Dağıtıcı Çözücü Türünün Etkisi.....	47
5.7. Ekstraksiyon ve Dağıtıcı Çözücü Hacminin Etkisi	50
5.8. Ligant Miktarının Etkisi	51
5.9. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....	52
5.10. Ekstraksiyon Üzerine Tuz Etkisi	52
5.11. İnterferanslar.....	53
5.12. Dağıtıcı Sıvı -Sıvı Mikro Ekstraksiyonun Uygulanması.....	55
5.13. Su Örneklerinin Analize Hazırlanması	56
5.14. Analitik Performans	56

SONUÇ	60
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ.....	70

**SU ÖRNEKLERİNDE ORGANİK REAKTİFLER VE UV-VIS
SPEKTROFOTOMETRE KULLANARAK METAL TAYİNİ İÇİN BİR
DAĞITICI SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON (DLLME) YÖNTEMİ
GELİŞTİRME**

Şule AÇIKGÖZ

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2014; Sayfa: 70

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İsmail AKDENİZ

ÖZET

Bu çalışmada, yeni, hassas, basit, etkili ve valide edilmiş bir metot spektrometrik analiz için Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) tekniği kullanarak, farklı su örneklerindeki Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin tayini için geliştirildi. Ekstraksiyon işlemi Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin yeni bir ligand olan 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksimat ile kompleks oluşturması, sonra DLLME tekniği kullanarak kompleksin ekstraksiyonuna dayanır. Ekstraksiyon ve dispersif çözücüsünün hacmi ve tipi, ekstraksiyon periyodu gibi bazı önemli parametreler detaylıca araştırıldı ve optimize edildi. Optimize edilen koşullarda Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için kalibrasyon grafikleri lineer aralıkları sırasıyla 0.033-0.666, 0.132-4.000, 0.033-5.000 µg mL⁻¹, gözlenebilme sınırları sırasıyla 0.012, 0.027, 0.159 µg mL⁻¹ dir. Ni, Cu ve Zn sırasıyla 0.066, 0.132, 3.330 µg mL⁻¹ seviyelerinde beş tekrar ölçümleri için bağıl standart sapmaları % 7.1, % 9.4, % 1.9 olarak hesaplandı. Geliştirilen metot su örneklerine uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, mikroekstraksiyon, UV-VIS spektrofotometre, su örnekleri, metal.

**DEVELOPMENT OF A DISPERSIVE LIQUID-LIQUID
MICROEXTRACTION (DLLME) METHOD FOR THE DETERMINATION
OF METAL IN WATER SAMPLES USING ORGANIC REAGENTS AND
UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY**

Şule AÇIKGÖZ

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2014; Page: 70

Thesis Supervisor: Assoc. Dr. İsmail AKDENİZ

ABSTRACT

In the present study, new, sensitive, simple, efficient and validated method was developed for the determination of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) in different water samples using dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) technique followed by spectrophotometric analysis. The procedure is based on the complexation of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with a new complex of 4-benzoyl-N-[(diethylamino)carbonothioyl]-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide, then the extraction of the complex using DLLME technique. Some important parameters such as the type and volume of extraction and dispersive solvents as well as the extraction period were investigated and optimized in detail. Under the optimum conditions, the calibration graphs for Ni(II), Cu(II) and Zn(II) were linear over the ranges of 0.033-0.666, 0.132-4.000, 0.033-5.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ with the limits of detection of 0.012, 0.027, 0.159 $\mu\text{g mL}^{-1}$ respectively. Relative standard deviations for five replicate measurements of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) at 0.066, 0.132, 3.330 $\mu\text{g mL}^{-1}$ was calculated as 7.1 %, 9.4 %, 1.9 % respectively. The method was applied to water samples.

Keywords: Preconcentration, microextraction, UV-VIS Spectrophotometry, water samples, metals.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarının planlanması ve yürütülmesi aşamalarında bana her türlü desteği sağlayan, çalışmalarım sırasında değerli görüş ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilimsel çalışma anlayışını ve iş disiplinini örnek aldığım değerli hocam Sayın Doç. Dr. İsmail AKDENİZ'e bana her alanda ışık tuttuğu için içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarında kullanmış olduğum organik ligandın sentezini gerçekleştiren Sayın Yrd. Doç. Dr. İrfan Koca ve Yüksek Lisans Öğrencisi Latif Gökbaş'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen değerli eşim Eşref Özcan AÇIKGÖZ'e bana gösterdiği anlayıştan dolayı içtenlikle teşekkür ederim.

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Bazı Bilinen Bileşiklerin Absorpsiyon Karakteristikleri.....	15
Tablo 5.1: 4- benzoil- N [(diethylamino)karbonotiyolil]- 1,5-difenil- 1H- pirazol-3- karboksamit bileşiğinin elementel analiz sonuçları	45
Tablo 5.2: Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerindeki Ni(II) miktarları ($\bar{x} \pm s$, n=3)	58
Tablo 5.3: Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerindeki Cu(II) miktarları ($\bar{x} \pm s$, n=3)	59
Tablo 5.4: Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerindeki Zn(II) miktarları ($\bar{x} \pm s$, n=3)	59
Tablo 6.1: Ni(II) için farklı metotların analitik verileri	61
Tablo 6.2: Cu(II) için farklı metotların analitik verileri.....	62
Tablo 6.3: Zn(II) için farklı metotların analitik verileri	63
Tablo 6.4: Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerinde bulunan Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) miktarları ($\bar{x} \pm s$, n= 3).....	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Sistemi.....	10
Şekil 2.2: DLLME yöntemiyle yıllara göre yapılan yayın sayısı	12
Şekil 3.1: Elektromanyetik Dalga Spektrumu	13
Şekil 3.2: Atom veya Moleküllerin Uyarılması.....	13
Şekil 3.3: Tipik Organik Bileşikler için Ultraviyole Spektrumları	19
Şekil 3.4: Bir Işık Hüzmesinin b Genişlikte Bir Küvet İçinden Geçerken Beer– Lambert Soğrulmasının Çizimi	20
Şekil 3.5: Spektrometrenin Kısımları	23
Şekil 3.6: Işın Kaynakları	24
Şekil 3.7: Spektrofotometrelerde kullanılan numune kaplarına bir örnek.....	26
Şekil 3.8: Tek Işın Yollu Spektrofotometre.....	28
Şekil 3.9: Çift Işın Yollu Spektrofotometre.....	29
Şekil 5.1: 4-benzoil-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3- karboksamit'in yapısı	41
Şekil 5.2: 4-benzoil-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3- karboksamit bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	42
Şekil 5.3: 4-benzoil-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3- karboksamit bileşiğinin IR spektrumu	43
Şekil 5.4: 4-benzoil-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3- karboksamit bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 5.5: 4-benzoil-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3- karboksamit bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	44
Şekil 5.6: DLLME ile Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin tayini için elde edilen absorpsiyon Spektrumu	46
Şekil 5.7: Analitik sinyal üzerine pH'ın etkisi.....	47
Şekil 5.8: Ni-Ligand kompleksinin analitik sinyali üzerine ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüsü türünün etkisi.....	48

Şekil 5.9: Cu-Ligand kompleksinin analitik sinyali üzerine ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüsü türünün etkisi.....	49
Şekil 5.10: Zn-Ligand kompleksinin analitik sinyali üzerine ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüsü türünün etkisi.....	49
Şekil 5.11: Analitik sinyal üzerine ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi	50
Şekil 5.12: Analitik sinyal üzerine dağıtıcı çözücü hacminin etkisi.....	51
Şekil 5.13: Analitik sinyal üzerine ligand miktarının etkisi	52
Şekil 5.14: Analitik sinyal üzerine tuz miktarının etkisi	53
Şekil 5.15: İnterferans türlerin 0,2 µg mL ⁻¹ Ni(II) iyonunun analitik sinyali üzerine Etkisi	54
Şekil 5.16: İnterferans türlerin 0,3 µg mL ⁻¹ Cu(II) iyonunun analitik sinyali üzerine Etkisi	54
Şekil 5.17: İnterferans türlerin 3,3 µg mL ⁻¹ Zn(II) iyonunun analitik sinyali üzerine Etkisi	55
Şekil 5.18: Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi	56

GRAFİKLER LİSTESİ

Sayfa

Grafik 5.1: Optimize edilen deney koşullarında Ni için elde edilen kalibrasyon grafiği	57
Grafik 5.2: Optimize edilen deney koşullarında Cu için elde edilen kalibrasyon grafiği	57
Grafik 5.3: Optimize edilen deney koşullarında Zn için elde edilen kalibrasyon grafiği	58

KISALTMALAR LİSTESİ

FAAS	: Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre
LLE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
LPME	: Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu
ILE	: İyonik Sıvı Ekstraksiyonu
DLLME	: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu
UV-VIS	: Mor Ötesi-Görünür Bölge
GC	: Gaz Kromatografi
HPLC	: Yüksek performanslı Sıvı Kromatografi
SDME	: Asılı Damla Mikroekstraksiyonu
SFODME	: Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu
HF-LPME	: Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu
SPME	: Katı Faz Mikroekstraksiyonu
LPME	: Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu
DI-SDME	: Doğrudan Daldırma-Asılı Damla Mikroekstraksiyonu
HS-SDME	: Tepede-Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (HS-SDME)
TP-SDME	: Üçlü Faz-Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (TP-SDME)
CFME	: Sürekli- Akış Mikroekstraksiyonu (CFME)

1. GİRİŞ

Ağır metal iyonları tabiatta bağıl olarak düşük konsantrasyonda bulunmalarına rağmen son yüz yılda çevrede kalıcı olarak su kirliliğine yol açmaktadırlar. Günümüzde yaşayan türler üzerinde, potansiyel toksik etkileri yüzünden doğal suların ağır metallerle kirlenmesi büyük kaygı oluşturmaktadır. Şehirleşme, endüstriyel ve evsel atıklar, insan faaliyetleri ile trafik yoğunluğu, suların ağır metallerle kirlenmesine yol açmaktadır [1].

Bakır, yaşayan birçok biyolojik sistem için gerekli bir elementtir. Karbonhidrat ve lipit metabolizmasında önemli rol oynar. Yaşayan organizmaların normal metabolizması için yaklaşık $40 \mu\text{g L}^{-1}$ bakır gereklidir. Yüksek konsantrasyonlarda toksik olduğu değerlendirilir. Böbrekler ve kanda oldukça etkilidir [2].

Çinko; insanlar, bitkiler ve hayvanlar için büyük öneme sahip gerekli bir elementtir. 200'den fazla enzimde bir kofaktördür. İnsan metabolizmasında çinko hücre yenilenmesinde, protein sentezinde ve hücre bölünmesi gibi birçok biyokimyasal fonksiyonlara sahiptir. İnsanlarda insülin üretimi için gereklidir. Bu elementin yüksek konsantrasyonları insan vücuduna bazı zararlar verebilir [3]. Çinko iyonları birçok enzimde bulunur ve lewis asidi gibi davranır [4]. Çinko eksikliği; büyüme geriliğine, ishale, bağışıklık sisteminin kötüleşmesine, deri ve göz doku bozukluklarına, yaraların iyileşmemesine ve diğer deri hastalıklarına yol açar. Metabolik çinko eksikliği alzheimer, parkinson ve epilepsi gibi birçok nörolojik hastalıklarla da yakından ilişkilendirilir.

Çinko, saçta yaklaşık olarak $70-210 \mu\text{g g}^{-1}$ seviyelerinde birikir. Saçta çinko tayini klinik ve adli amaçlar için faydalıdır [5]. Çinko bileşikleri dermatolojide antiseptik ve dezenfektan olarak ayrıca, göz sıvı çözeltileri, insülin çözeltisi, gargara çözeltisi hazırlanmasında kullanılır.

Beslenmede çinkonun en yaygın kaynağı kırmızı ettir. Kümes hayvanları ve balık etinde genellikle kırmızı etten daha az bulunur. Koyun sütünde çinko konsantrasyonu $310-445 \mu\text{g Zn/ 100 g}$ olarak belirtilmiştir [6].

Kirlenmemiş sularda çinko konsantrasyonu 10^{-6} - 10^{-10} M aralığında değişir ve genellikle çok düşük konsantrasyondadır. İçilebilir doğal alkali sularda çinko konsantrasyonu 5.0 mg L^{-1} den daha büyüktür [7].

Bakır, eski zamanlardan günümüze kadar iyi bilinen ve kullanılan bir elementtir. Bakır ve bileşikleri çeşitli endüstri dallarında yaygınca kullanılır. Bakır biyolojik sistemlerde önemli rol oynayan önemli bir biyo elementtir [8]. Bakır, hemoglobin sentezinde, merkezi sinir sistemi gibi bir çok vücut fonksiyonlarında kompleks role sahip gerekli bir elementtir. Bakırın aşırı alınması karaciğerde metal birikmesine, hemolitik krize, sarılığa ve nörolojik bozukluğa yol açar [5]. Dünya sağlık örgütünün içme suyu kalite belgesine göre içme suyunda bakır düzeyi 2.0 mg L^{-1} dir [8].

Nikel, bir nikel enzimi olan üreaz, Zenner tarafından keşedilinceye kadar biyolojik önemi olan bir metal olarak değerlendirilmezdi. Diğer geçiş elementleri ile kıyaslandığında nikel toksik bir elementtir. Nikel ve nikel bileşikleri bulunduğu zaman solunum sistemi kanserine, deride tahrişlere ve nikel egzeması gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir [9].

Güvenilir sonuç elde etmek için, analiz öncesi etkili bir ayırma ve zenginleştirme yöntemine ihtiyaç vardır. İçme sularında eser düzeydeki metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için basit, duyarlı ve güvenilir analitik metotlara ihtiyaç vardır. Eser düzeydeki metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan birçok analitik metot vardır.

Doğal su örneklerindeki eser element seviyeleri, Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre ile (ICP-OES) tayin limitlerinden daha düşüktür [10-12]. Düşük analit konsantrasyonu ve matriks etkilerinden dolayı zenginleştirme ve ayırma basamaklarını da içeren uygun bir örnek hazırlama metodu gereklidir. Eser elementlerin analizi için literatürde Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (LLE) [13-14], Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE), Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) [15-16], Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu (LPME) [17] ve İyonik Sıvı Ekstraksiyonu (ILE) [18] yöntemlerini içeren birçok zenginleştirme ve ayırma metotları belirtilmiştir. Bu metotlar fazla zaman alması,

önemli kimyasal eklemeleri, çözücü kayıpları, ekstraksiyon süresince oluşan atıklar, yetersiz zenginleştirme faktörleri ve kompleks ekipman gereksinimi gibi dezavantajlara sahiptirler. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu analitin ekstraksiyonunu ve zenginleştirilmesini tek basamakta yapmasının yanı sıra organik çözücü miktarını azaltarak bu problemlerin üstesinden gelir. Bu metot da ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün bir karışımı su örneklerine enjekte edilerek bulutsu bir çözelti oluşturulur. Bulutsu çözelti santrifüjlenerek organik faz ayrılır. Analitler sulu çözülden ekstrakte edilerek çöktürülen organik fazın küçük hacminde deriştirilir. Organik fazdaki analit tayini geleneksel analitik metotlarla yapılabilir [19]. Ekstraksiyonun kolaylığı, hızı, daha az örnek hacmi, düşük maliyeti, yüksek verimi nedeniyle Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME) su örneklerindeki metal iyonları [20-22] ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar, organofosfor pestisitler, klorobenzenler [23-25] gibi organik bileşiklerin ekstraksiyonu için yaygınca kullanılır.

Bu çalışmada, bir zenginleştirme tekniği olan Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME) ve eser elementlerin tayini için şelatlayıcı olarak yeni bir ligand olan 4-benzoil-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksamid kullanıldı.

Bu metot su örneklerinde nikel, bakır ve çinkonun ekstraksiyonu ve tayini için optimize edildi. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü hacimleri, pH, tuz konsantrasyonları, ligand konsantrasyonu gibi ekstraksiyon verimini etkileyen çeşitli parametrelerin etkileri detaylı olarak çalışıldı ve optimize edildi. Optimize edilen şartlarda nikel, bakır ve çinko küçük kürecikler içine ekstrakte edilip UV-VIS spektrometre ile tayin edildi.

2. EKSTRAKSİYONUN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Ekstraksiyon kelimesi Latince “Extrahere” (çekip çıkarma) kelimesinden kaynaklanan bir kelimedir. Karışımlardaki bir maddenin bir fazdan başka bir faza çekilmesi işlemi tarif eder. Ekstraksiyon işleminde öncelikle ekstre edilecek analit maddesinin kimyasal yapısına ve fiziksel özelliklerine uygun şartların sağlanması ve uygun çözücünün seçilmesi önemlidir. Ekstraksiyon işleminin gerçekleştirilmesinden sonra, ekstrenin fraksiyonlanması, kromatografik metotlarla ayrılması ve saflaştırılması gibi işlemler gerekir [26].

Kimyasal analizlerde örnek hazırlama, interferansların uzaklaştırılması ve analitin zenginleştirilmesi, analitik ayırmaların yapılabilmesi çok önemlidir. Ekstraksiyon, örnek hazırlamanın en sık kullanılanlarından biridir.

2.1. Ekstraksiyon Parametreleri

Ekstraksiyon işleminin en uygun şartlarda ve istenilen en yüksek verimle gerçekleştirilebilmesi parametrelerin doğru şekilde seçilmesine bağlıdır. İstenilen kalitedeki ürünün alınabilmesi için en uygun ekstraktör tipinin seçimi yanında ekstraksiyon işlemleri öncesinde ve işlemler sırasında dikkat edilmesi gereken birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametrelerin en önemli olanları kısaca; metalleri tutacak olan ligantların türü, sıcaklık, basınç, çözücü, parçacık büyüklüğü, süre, karıştırma hızı, karıştırıcı tipi, nem, yüzey aktif madde etkisi ve materyalin por özelliği olarak sayılabilir.

2.1.1. Sıcaklık

Ekstraksiyon işlemlerinde en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Birçok maddenin sıcakta çözünürlüğünün arttığı bilinmektedir. Ancak, bu etki ekstraksiyonun daima yüksek sıcaklıkta yapılması gerektiği anlamına gelmez. Sıcaklık artışı maddelerin bozunma ve buharlaşma kayıplarını da beraberinde getirmektedir. Bu sebeple, ekstre edilecek maddelerin buharlaşma kayıpları ve bozunma olmaksızın hangi sıcaklık derecelerine kadar çıkılabileceğinin bilinmesi gerekir. Özellikle ısıya karşı hassas olan maddelerin ekstraksiyon işlemlerinde uygulanacak olan işlem sıcaklığına çok dikkat etmek gerekir. Aksi halde istenmeyen birçok madde oluşur ve istenen kalitedeki ürün elde edilemez.

2.1.2. Basınç

Ekstraksiyon işlemleri genelde atmosferik basınç altında gerçekleştirilir. Ancak, yukarıda açıklandığı gibi ısıya hassas maddelerin işlenmesi durumunda ortam basıncının düşürülmesi yoluna gidilebilir. Basınç düştüğünde sıcaklık da düşeceğinden ortaya çıkabilecek olan bozunma olayının önüne geçilebilir. Basınç değişikliği genelde ekstraksiyon işlemlerinin tamamlanmasını takip eden ekstraksiyon sonrası basamaklarda daha fazla önem taşır ve bu basamaklarda sıklıkla uygulanır.

2.1.3. Çözücü

Çözücü seçimi ekstraksiyon işlemlerindeki en önemli parametrelerden biridir. Çözücü seçiminde öncelik ekstre edilecek olan madde veya maddeleri çözücünün tam olarak çözebilmesi aranan en önemli özellik olurken, istenmeyen maddeleri çözmemesi gerekir. Bu özelliklere sahip bir çözücüyü bulmak o kadar da kolay değildir. Çözücünün polaritesi ile çözünmesini istediğimiz madde veya madde grupları arasında çok sıkı bir ilişki vardır. Örneğin çözünmesini istediğimiz madde polar bir yapıdaysa, ekstraksiyon için kullanılacak olan çözücünün de polar olması gerekir. Zira benzer benzeri çözer. Kullanılacak olan çözücüde aranan diğer özellikler şunlardır:

- Toksik olmamalı
- İşlem sonunda kolaylıkla ve tamamen ortamdan uzaklaştırılabilmeli
- Ucuz olmalı
- Yanıcı ve patlayıcı olmamalı
- Uygun viskozitede olmalı
- Diğer maddelerle istenmeyen reaksiyon ve etkileşme yapmamalı
- Kaynama noktası çok yüksek olmamalı

2.1.4. Parçacık Büyüklüğü

Optimum verim sağlanabilmesi için ekstraksiyon öncesi katı maddelerin en uygun olan parçacık büyüklüğüne getirilerek ekstraksiyonun gerçekleştirilmesi gerekir. Yani parçacık büyüklüğü küçüldükçe ekstraksiyon verimi artar.

2.1.5. Süre

Ekstraksiyon süresi arttıkça ekstraksiyon verimi de artar. Ancak, işlem süresinin uzun olması işlem ekonomisi ve zaman açısından olumsuz etkileri de beraberinde getirir. Bu sebeple ekstraksiyon işlemi için seçilecek süre verim ve maliyet hesabı çok dikkatli yapılarak belirlenmelidir.

2.1.6. Karıştırma Hızı ve Karıştırıcı Türü

Karıştırmanın ekstraksiyon veriminde artışa sebep olması bunun sonsuz hızda aynen devam ettiği anlamına gelmez. Belli bir karıştırma hızına kadar artış olurken karıştırma hızındaki daha fazla artış ters bir etki ile ekstraksiyonda durmaya veya azalmaya sebep olabilir. Bunun sebebi aşırı karıştırma işleminin çözücü ile birlikte ekstre edilecek materyalin birlikte yığın hareketinden kaynaklanır. Karıştırma hızının ekstraksiyon verimine etkisi yanında, seçilecek karıştırıcı tipi de büyük önem taşımaktadır. Çalışılan materyalin özellikleri de dikkate alınarak bu seçimin yapılması son derece önemlidir.

2.1.7. Yüzey Aktif Madde Etkisi

Ekstraksiyon çözültisine yüzey aktif madde ilavesi maddelerin çözünürlüğünü artırabilir. Bu sebeple ekstre edilecek madde için uygun olan bir yüzey aktif madde kullanılarak seçici ve yüksek verimli ekstraksiyon gerçekleştirmek mümkün olmaktadır.

2.1.8. Materyalin Por Özelliği

Parçacıklar arasındaki boşluk ne kadar büyükse bu defa materyalin şişmesi sırasında dış su miktarı artar. Bu durum materyalin öğütülerek parçacık büyüklüğünün değiştirilmesi ile doğrudan ilişkilidir.

2.2. Ekstraksiyon Yöntemleri

2.2.1. Çözücülerle Ekstraksiyon

Organik çözücülerle yapılan ekstraksiyon yöntemi en yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon şeklidir. Ekstre edilecek malzemenin katı ya da sıvı fazda olmasına göre “katı-sıvı” veya “sıvı-sıvı” ekstraksiyonu olarak sınıflandırılır.

2.2.1.1. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

Katı maddelerden sıvı çözücülerle yapılan ekstraksiyonlar en yaygın olan ekstraksiyon şeklidir. Katı-sıvı ekstraksiyonu “Leaching” olarak adlandırılır. Materyal içinde bulunan etken maddenin seçilen çözücü içine alınarak elde edilmesini ifade eder. Katı-sıvı ekstraksiyonun da en önemli nokta seçilecek çözücünün istenen etken maddeyi çözmesi fakat istenmeyen diğer maddeleri çözmemesidir. Difüzyon olayı ile gerçekleşen bu süreç çözücünün çözünen maddelerle dengeye gelmesine kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında ekstraksiyon işlemi sona erer.

2.2.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu birbiriyle karışmayan iki sıvı ile yapılır. Örnek hazırlamak için en sık kullanılan metotlardan biri olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu hedef bileşenin birbiri ile karışmayan iki faz arasındaki dağılımı esasına dayanır.

Genellikle bir sıvıda bulunan maddelerin istenmeyen maddelerden veya safsızlıklardan arındırılması amacıyla da kullanılmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonun bazı dezavantajları vardır. Bunlar çevreye zararlı organik çözücülerin çok kullanılması, zaman ve işgücü açısından ekonomik olmamasıdır [27]. Mikroekstraksiyon yöntemleri geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre daha az organik çözücü kullanılması ve daha az örnek hacmi gerektirmesi gibi özelliklerinden dolayı çok büyük avantajlara sahiptir. Bu nedenlerle son zamanlarda çeşitli mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir [28].

2.3. Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Klasik örnek hazırlama tekniklerinin, örnek ve organik sıvının büyük miktarda kullanılması, karmaşık ve zaman alıcı olması gibi dezavantajları vardır. İdeal örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü tüketimini en aza indirmek, örnek hazırlama basamağını basitleştirmek ve küçültmek şeklindedir [29-31]. Bu nedenle mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgi önemli ölçüde artmıştır. Mikroekstraksiyon yöntemleri;

- Toksik ve pahalı ekstraksiyon sıvılarının kullanımını mikrolitre seviyelerine indirmeleri,
- Buharlaştırma ve saflaştırma gibi işlemlere gerek duyulmaması,
- Yüksek zenginleştirme oranı,
- Ekstraksiyon ve zenginleştirmenin yanısıra, ayırma işleminde yapılabilmesi,
- Ekstraksiyon sonrasında alınan örneğin doğrudan Gaz Kromatografi (GC) veya Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) ye enjekte edilebilmesine olanak sağlaması gibi avantajlarından dolayı çok sık kullanılmaya başlamıştır.

2.3.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (SPME)

Katı faz mikroekstraksiyonu tek basamakta örnekten maddeyi zenginleştirme, matristen ayırma ve tayin etme işlemidir. SPME toprak, su hava gibi çeşitli matrislerdeki çevresel kirleticilerin analizlerine başarıyla uygulanmaktadır. Klasik örnek hazırlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında SPME nin önemli avantajları vardır. Maddelerin ekstraksiyonu için hızlı, basit ve çözücü kullanmayan hassas yöntemlerdir. Analitler matris ortamdan ekstrakte edilirken aynı zamanda zenginleştirilir. Analitleri ayırma ve tayin etmede, HPLC ile kullanıma uygun bir yöntemdir [32-34].

2.3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (LPME)

Sıvı faz mikroekstraksiyonun klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonundan en önemli farkı ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylere indirilmesidir. Böylece zenginleştirme yapılırken, hem çözücü kaybı önlenir hem de buharlaştırma işlemine gerek kalmaz. LPME ile ekstraksiyonda maddeler genellikle sulu bir örnek (verici faz) içerisindedir. Su ile karışmayan organik çözücü alıcı faz olarak kullanılır. Kısaca bu yöntem ucuz ve çok az çözücü kullanan bir yöntemdir. Bu yüzden daha az organik çözücülere maruz kalınır. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi aşağıdaki şekillerde uygulanır;

- 1) Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)
- 2) Dağıtıcı Sıvı -Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)
- 3) Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)
- 4) Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)

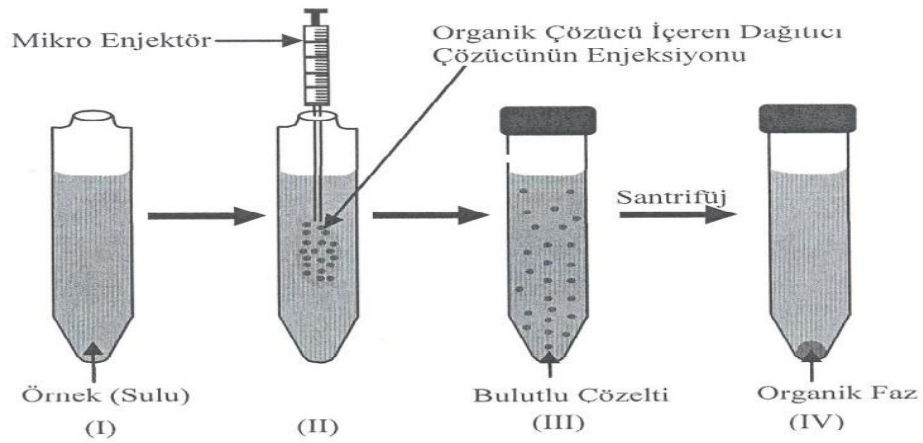
2.3.2.1. Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)

Tek damla mikroekstraksiyon yönteminde, gaz veya sıvı örnek içerisinde karışmayan ekstraksiyon çözücü damlası (1-10 µl), enjektör ucunda asılı durur. Belirli bir zaman yapılan ekstraksiyon işlemi sonrasında maddeler sulu örnekten pasif difüzyon ile asılı olan damla içerisine alınır ve GC, HPLC ile analiz edilir [35]. Bu yöntemin avantajları, herhangi bir karmaşık donanım ihtiyacı duyulmaması, ucuz ve uygulanmasının kolay olması ve çok az miktarda çözücü kullanılmasıdır. Yöntemin dezavantajları arasında damla yüzeyinin sınırlı olması, damlanın enjektör ucunda kararsız olması ve ekstraksiyon kinetiğinin yavaş olması sayılabilir [31]. SDME yöntemi değişik biçimlerde uygulanabilir.

- Doğrudan daldırma –asılı damla mikroekstraksiyonu (DI-SDME)
- Tepede –asılı damla mikroekstraksiyonu (HS-SDME)
- Üçlü faz-asılı damla mikroekstraksiyonu (TP-SDME)
- Sürekli- akış mikroekstraksiyon (CFME)

2.3.2.2. Dağıtıcı Sıvı- Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)

Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu üç bileşenli bir çözücü sistemine dayalıdır. Yöntem hedef maddeleri içeren sulu örnek (I) içerisine dağıtıcı ve ekstraksiyon çözelti karışımının hızlı bir şekilde enjeksiyonuna (II) dayanır. Ekstraksiyon çözücüsü toplam çözelti hacminin % 1-3'ünü oluşturur. Örnek çözeltisine bu şekilde enjeksiyon örnek içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla formlarının oluşmasına neden olur (III). Bu adımda çözeltide bulutsu bir yapı oluşur. DLLME de ekstraksiyon karışımının % 97-99'unu oluşturan sulu çözelti içinde ekstraksiyon çözücüsünün iyi damlacıklar oluşturmasında dağıtıcı çözücü anahtar rol oynar. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu örnek arasında büyük yüzey alanı olduğundan dengeye çok hızlı ulaşır. Böylece ekstraksiyon zamandan bağımsız olur. Hidrofobik maddeler toplam sulu çözelti içerisinde dağılan ekstraksiyon çözeltisinde zenginleştirilir. Karışım santrüflendiğinde küçük damlacıklar santrifüj tüpünün dibinde toplanır (IV). Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun enstrümantal yöntemler ile tayin edilir [29,31].



Şekil 2.1. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Sistemi

2.3.2.2.1. DLLME Yönteminde Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi

Ekstraksiyon çözücüsünün seçiminde bazı özellikler göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar;

- Sudan daha yoğun ve suda, düşük çözünürlüğe sahip olmalıdır.
- İyi kromatografik davranışlar göstermelidir.

- İlgilenilen bileşikleri ekstrakte edebilmelidir.
- İki fazlı bir sistem oluşturmalıdır.

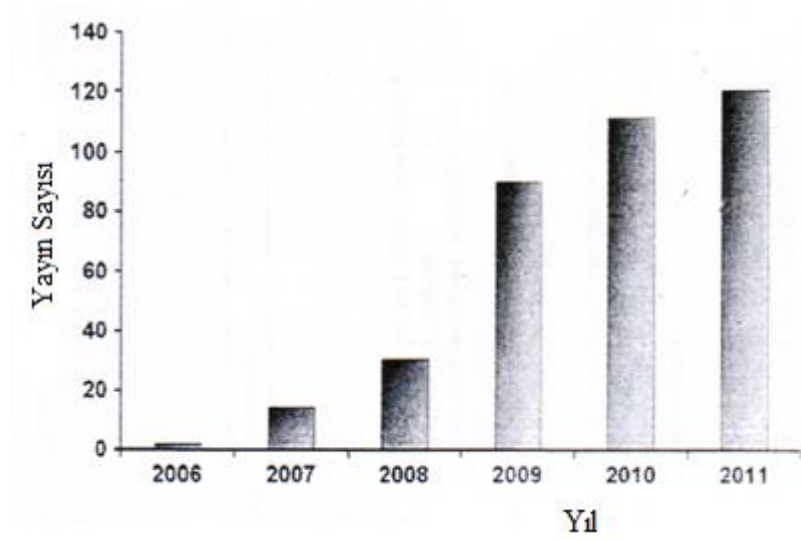
2.3.2.2.2. DLLME Yönteminde Dağıtıcı Çözücünün Seçimi

Dağıtıcı çözücüsünün seçilmesini ekstraksiyon çözücüsü sınırlandırır. Dağıtıcı çözücü hem ekstraksiyon çözücüsü ile hem de suyla karışabilir olmalıdır. Dağıtıcı çözücü olarak metanol, etanol, asetonitril ve aseton kullanılır. Ekstraksiyon çözücüsü olarakta klorobenzen, karbon tetraklorür, diklor metan, kloroform gibi çözücüler kullanılır.

2.3.2.2.3. DLLME yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

DLLME yönteminin başlıca avantajları, basitliği, düşük maliyeti, düşük örnek hacmi, hızlılığı, yüksek verimliliği ve zenginleştirme faktörleri ile elde edilebilmesidir [29,31]. Bu metot çevre örneklerinde eser miktardaki organik kirleticiler ve metal iyonlarının tayini için uygulanır. Son zamanlarda yöntemin uygulamaları inorganik bileşiklerin tayinine doğru genişlemiştir [36,37].

DLLME yönteminin başlıca dezavantajları, yöntemin seçiciliği düşük olduğu için karmaşık örneklerden ekstraksiyonlarda tercih edilmemesi, üç farklı çözücünün gerekli olması, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan bileşiklerin yoğunluğunun sudan ağır olması gerektiğinden çözücü seçiminin sınırlı olması ve santrifüj gerektirmesi dezavantajları olarak sayılabilir [29,31]. Aşağıdaki grafikte DLLME yöntemiyle yapılan çalışmaların, yıllara göre nasıl artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 2.2. DLLME yöntemiyle yıllara göre yapılan yayın sayısı

2.3.2.3. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

Bu yöntemde, bir manyetik karıştırıcı sulu örnek içeren kabın dibine yerleştirilerek düşük girdaplı bir karıştırma sağlanır. Kütle transferi olurken damlada sulu fazın yüzeyinde kendi etrafında döner.

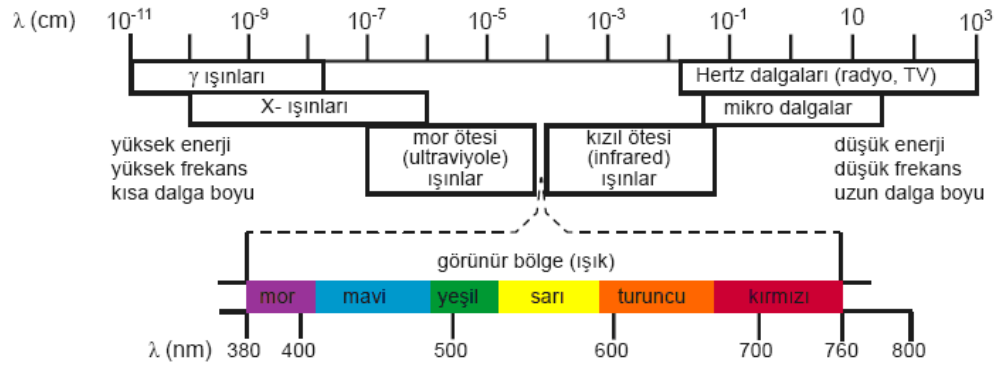
Bu yöntem diğer LPME sistemleri ile karşılaştırıldığında, işlemsel parametrelerin seçiminde, özellikle organik çözücü miktarında ve karıştırma hızı parametrelerinde daha esneklik sağlar. Yöntem organik çözücünün büyük hacimlerinin de kullanımına izin verdiği için GC' nin yanı sıra HPLC sistemleri ile de kullanıma uygundur.

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

Bu yöntemde sulu çözelti içerisindeki hedef maddeler gözenekli polipropilen oyuk fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrakte edilir. Yöntem basit, hızlı, ucuz ve yüksek oranda seçici ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip bir yöntemdir. Ancak bu yöntemde alıcı faz ile verici faz arasındaki ekstraksiyon etkinliğinin azalması ve ekstraksiyon süresinin uzaması ile tekrarlanabilirliğin azalması gibi dezavantajlarda bulunmaktadır [29,38].

3. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRE

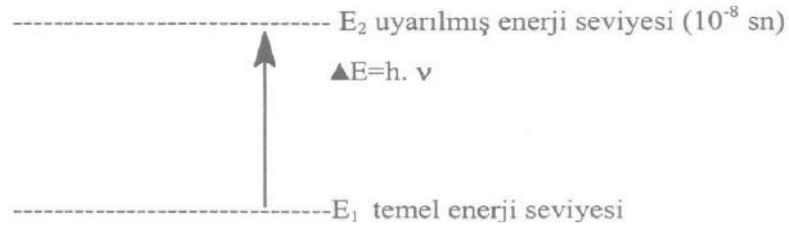
Mor ötesi (UV) ve görünür bölge (VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve ikisi birden elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığını kapsar; 100-200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir. Bir bileşik görünür bölgede absorpsiyon yaparsa renklidir ve absorbladığı rengin tamamlayıcı renginde görünür [39].



Şekil 3.1. Elektromanyetik Dalga Spektrumu

3.1. Işının Absorplanması (Soğurulması)

Madde ile ışının etkileşmesi sonucu meydana gelecek olaylardan en önemlisi ışının absorplanmasıdır. Çeşitli dalga boylarında ışın içeren bir demet, saydam bir ortamdan geçirilirse içinden bazı dalga boylarının kaybolduğu görülür. Buna ışının absorplanması denir. Belli dalga boyundaki ışınlar absorplandığında ışının enerjisi maddeye geçer ve maddenin molekülleri, atomları ve elektronları daha yüksek enerjili hale geçer ki bu olaya atom veya moleküllerin uyarılması denir.



Şekil 3.2. Atom veya Moleküllerin Uyarılması.

Uyarılmış halde 10^{-8} s kalan atom veya moleküller, tekrar temel enerji seviyesine dönerler ve uyarılmış halde iken aldıkları enerjiyi ısı veya ışık şeklinde geri verebilirler. Enerjinin ışık olarak yavaş yavaş (saatler boyu) geri verilmesine fosforesans, daha kısa sürede (anında) geri verilmesine ise flüoresans denir.

Sonuçta maddeye belli bir doğrultuda gelen (I_0) gücündeki bir ışığın, aynı doğrultuda maddeyi terk ederken gücü azalır ve (I) olur. Çünkü çözelti tarafından bir kısmı absorplanır, bir kısmı da yansır. Burada sözü edilen (I_0) ve (I) değerleri arasındaki ilişki, Lambert-Beer Kanunu ile ifade edilir ve UV-VIS spektroskopisinde de bundan yararlanır [40].

Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-VIS spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

3.2. Ultraviyole ve Görünür Bölgedeki Geçişler

- π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller hem de komplekslerde)

3.2.1. π , σ ve n Orbitalleri Arasındaki Geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm'den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgeye düşer. Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır; bağ elektronları (π ve σ bağ orbitallerindeki elektronlar) ve oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar) dir.

İki atom orbitalinin doğrusal bileşimi ile iki tane molekül orbitali meydana gelir. Bunlar atom orbitallerinden daha düşük enerjili bağ molekül orbitali ve daha yüksek enerjili antibağ (veya karşı bağ) molekül orbitalidir.

3.2.1.1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan (CH₄)'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C₂H₆)'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür.

Tablo 3.1. Bazı Bilinen Bileşiklerin Absorpsiyon Karakteristikleri.

Kromofor	Numune	Çözücü	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm})$	ϵ_{maks}	Elektronik Geçiş Tipi
Alken	C ₆ H ₁₃ HC=CH ₂	<i>n</i> -Heptan	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkin	C ₅ H ₁₁ C \equiv C-CH ₃	<i>n</i> -Heptan	178 196 225	10000 2000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ --- ---
Karbonil	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	<i>n</i> -Heksan	186 280	1000 16	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	<i>n</i> -Heksan	180 293	Büyük 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Karboksil	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Su	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	H ₃ C-N=N-CH ₃	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	H ₃ C-NO ₂	Isooktan	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	C ₄ H ₉ -NO	Etil eter	300	100	---
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrat	C ₂ H ₅ ONO ₂	Dioksan	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

Aldehit, keton ve karboksilik asitlerdeki çifte bağlı oksijen ile olefinik bir çifte bağ arasındaki konjügasyon, benzeri bir davranışa yol açar. Konjüge sistemlerde absorpsiyon bantlarının dalga boyları, çifte bağlı atomlara bağlı grupların cinslerine duyarlıdır. Bu tür süstitüsyonların absorpsiyon maksimumları üzerindeki etkilerini tahmin etmek için çeşitli ampirik kurallar geliştirilmiş ve bunların yapısal tayinlerde yararlı oldukları kanıtlanmıştır [41].

3.2.2. d ve f Orbitaleri Arasındaki Geçişler

Çoğu geçiş metali iyonları, spektrumun UV veya Görünür Bölgesinde absorpsiyon gösterirler. Geçiş metallerrinin spektral özellikleri, 3d ve 4d orbitalerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. Lantanit ve aktinit serileri için absorpsiyon bantları, 4f ve 5f elektronlarının elektronik geçişlerinden kaynaklanır.

İlk iki geçiş metalleri serisindeki 18 elementin iyon ve kompleksleri, bu elementlerin tüm yükseltgenme basamaklarında olmasa bile birinde görünür ışığı absorplama eğilimindedirler. Ancak, lantanit ve aktinit elementlerinin tersine, bunlarda absorpsiyon bantları genellikle geniştir ve kimyasal çevre faktörlerinden kuvvetle etkilenir. Örneğin, su ile kompleks yapan bakır(II) iyonu soluk mavi rengine karşılık, amonyak ile kompleks yapan bakır(II) iyonu koyu mavi renktedir.

Geçiş metal iyonlarının renklerini ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisini açıklamak için iki kuram geliştirilmiştir. Bu iki kuramdan daha basit olanı, "kristal alan kuramı" olup, kalitatif anlamda yeterlidir. Bir kompleks oluşumunda çeşitli enerji düzeylerine ayrılan d orbitaleri arasındaki geçişler, Görünür Bölgede absorpsiyon verir. Bu geçişler komplekslerin çeşitli renklere oluşlarını açıklar.

Çoğu lantanit ve aktinit elementinin iyonları, Ultraviyole ve Görünür Bölgede absorpsiyon yapar. Birçok inorganik ve organik absorpsiyon yapan maddenin davranışından belirgin biçimde farklı olarak, bunların spektrumları dar, iyi tanımlanmış ve karakteristik absorpsiyon piklerinden oluşur ve bu pikler, metal iyonuna bağlanmış ligandın tipinden az etkilenir.

Lantanit serisi elementlerinin absorpsiyonlarından sorumlu olan geçişler 4f elektronların çeşitli enerji düzeylerine ilişkin görünürken, aktinit serilerinde ışınla etkileşim halinde olan elektronlar 5f elektronlarıdır. Bu orbitaler, daha yüksek baş kuantum sayılarındaki orbitalerdeki elektronlar tarafından perdelenir. Bunun sonucu olarak bantlar dar olur ve bunlar çözücünün veya dış elektronlarla bağlı türlerin doğasından pek fazla etkilenmezler.

3.2.3. Yük Aktarım Geçişleri

Analitik amaçlar doğrultusunda yük-aktarım absorpsiyonu gösteren türler özel bir öneme sahiptir. Çünkü bunların molar absorptiviteyi çok yüksektir ($\epsilon_{\text{maks}} > 10000$). Bir inorganik kompleks, yük-aktarım absorpsiyonu gösterir Bu tür komplekslerin bilinen örnekleri; demir(III)'in tiyosiyanat ve fenolatları, demir(II)'in o-fenantrolinle verdiği kompleks, moleküler iyodun iyodür kompleksi (I_3^-) ve prusya mavisi ($Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$) dir. Bir kompleksin yük aktarım absorpsiyonu olabilmesi için bileşenlerinden birinin elektron verici diğeri ise elektron alıcı olması gerekir. Bu durumda ışın absorpsiyonu elektron vericiden elektron alıcının orbitaline geçişine ilişkindir.

Organik bileşikler pek çok ilginç yük-aktarım kompleksi oluştururlar. Buna bir örnek, görünür alanda kuvvetli absorpsiyon gösteren kinhidron (yani 1:1 kinon ve hidrokinondan oluşan kompleks) dur. Diğeri bazı örnekler iyodun aminler, aromatik bileşikler ve sülfürler ile verdiği komplekslerdir. Bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.

3.2.3.1. $n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri

Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Tablo 3.1'de, bazı tipik $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon verileri görülmektedir. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptiviteyi düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla $100-3000 \text{ L.cm}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ aralığında yer alır.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

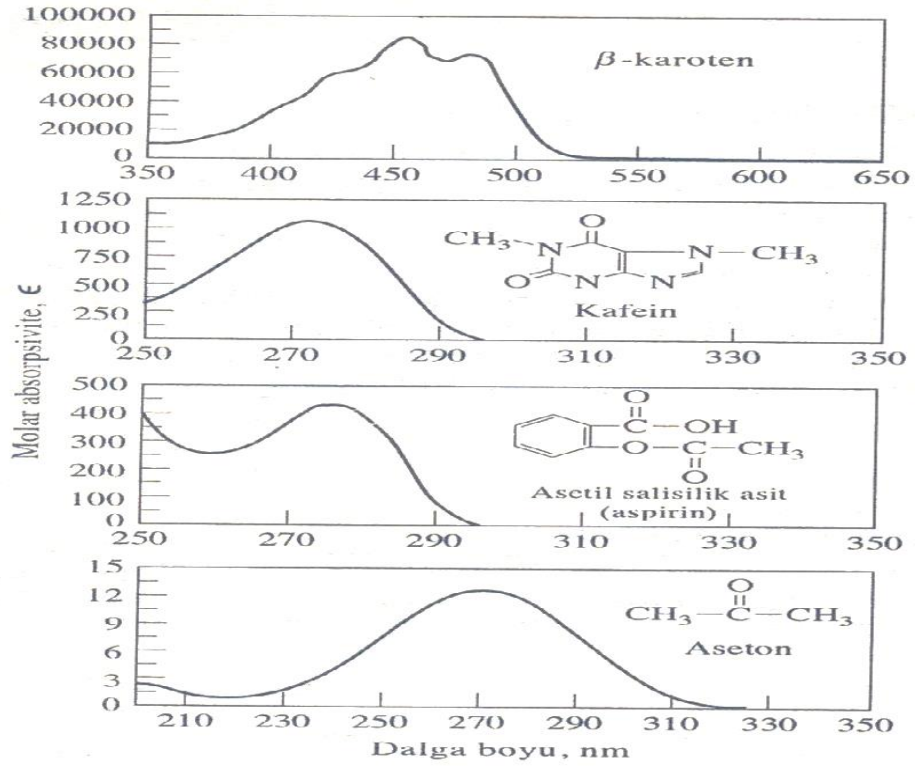
3.2.3.2. $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-VIS spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptivitelei çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L.cm⁻¹.mol⁻¹ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasına rastlar.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (hipsokromik veya maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (bathokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir.

Hipsokromik kayma, bağ yapmamış elektron çiftinin solvasyon etkisiyle n bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha fazla maviye kayma), su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür.



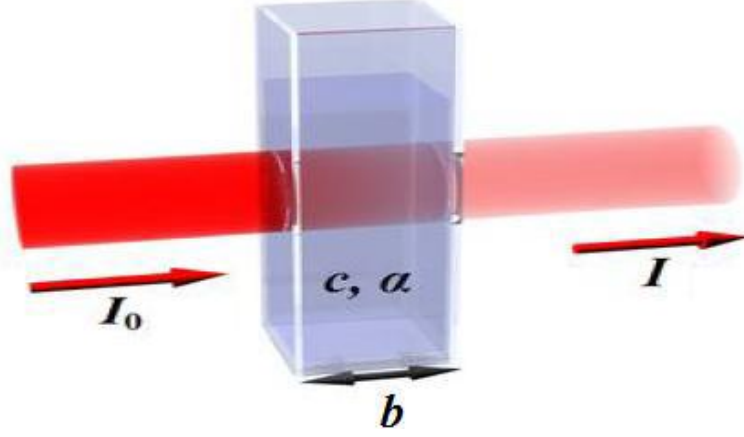
Şekil 3.3. Tipik Organik Bileşikler için Ultraviyole Spektrumları.

Molekül orbital yaklaşımında, π elektronlarının delokalizasyonu konjugasyonla artar. Böylece π^* orbitallerinin enerjisi düşerek daha az antibağ karakterine sahip olur. Çizelgede görüldüğü gibi organik moleküllerdeki çoklu kromofor absorpsiyonlarının yaklaşık olarak toplanabilir olduğu görülmektedir. Burada ön koşul söz konusu kromoforların birbirinden birden fazla tek bağ ile ayrılmış olmasıdır.

Kromoforların konjugasyonları spektral özellikler üzerinde daha büyük etkilere sahiptir. Örneğin; 1,3-bütadien, $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, konjüge olmamış “dien” lere karşılık gelen piklere göre 20 nm daha uzun dalga boyuna kayan kuvvetli bir absorpsiyon bandı gösterir. Eğer üç adet çift bağ konjüge durumda ise gözlenen bathokromik etki daha büyüktür [41].

3.3. Lambert-Beer Kanunu

Bir çözülden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı; emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır, şeklinde ifade edilir [40].



Şekil 3.4. Bir Işık Hüzmesinin b Genişlikte Bir Küvet İçinden Geçerken Beer-Lambert Soğrulmasının Çizimi.

$$\log (I_0/I) = a \cdot b \cdot c = A$$

I_0 : Işının çözeltiye girmeden önceki şiddeti

I : Çözeltiden çıktıktan sonraki şiddeti

a : Molar absorpsiyon katsayısı (absorptivite) (ϵ)

b : Işının geçtiği çözeltinin cm olarak kalınlığı (ışının kat ettiği yol)

c : Soğurucunun konsantrasyonu (g/L)

Bu eşitlikteki $\log I_0/I$ ifadesine absorbans denir ve A ile gösterilir. Buna göre Beer-Lambert yasası kısaca;

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{şeklindedir.}$$

Bu kanuna göre, bir ortamdan geçen ışığın absorpsiyonu, konsantrasyon ve ışığın geçtiği yol ile doğru orantılıdır. Spektrofotometrede ölçüm yapabilmek için ölçümü yapılacak maddenin Beer- Lambert Kanunu'na uyması gerekir.

Dolayısıyla çalışma koşulları (gönderilen ışığın şiddeti ve kat ettiği yol açısından) sabit tutulursa sonuç doğrudan çözeltideki atom ve moleküllerin konsantrasyonu ile ilişkili hâle gelir ve bundan da UV spektroskopisinde nicel analiz amacıyla yararlanılır.

Beer–Lambert kanununun uygulanabilirliği sınırlıdır. Aşağıda sınırlayıcı faktörlerden bazıları verilmiştir.

- Madde üzerine düşürülen ışın monokromatik olmalıdır. Pratikte tek dalga boyunda bir ışın elde etmek çok güçtür.
- Kırılma, yansıma ve saçılma olmamalıdır.
- Konsantrasyon 0.01 M'dan küçük olmalıdır.
- Numune saf olmalı, absorpsiyon yalnızca aranan madde tarafından yapılmalıdır.
- Absorpsiyon veren maddenin kimyasal yapısı numune içinde bilinmelidir.
- Çözücü ve pH etkileri kontrol edilmelidir.
- Bir absorpsiyon deneyi sırasında yukarıdaki faktörler çok iyi kontrol edilmelidir.

3.3.1. Lambert-Beer Kanunu'ndan Sapmalar

3.3.1.1. Gerçek Sapmalar

Bu yasa monokromatik ışın için geçerlidir. Örnek homojen olmalıdır. Aynı dalga boyunda absorpsiyon yapan birden fazla türün birbirinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir.

3.3.1.2. Aletlerden İleri Gelen Sapmalar

Lambert-Beer eşitliği monokromatik ışın için geçerli olduğundan dedektöre kaçak ışık gelmesi veya ışığın saçılması sonucu şiddetinde azalma olması sapmalara neden olur.

3.3.1.3. Çözelti Etkileşmelerinden İleri Gelen Sapmalar

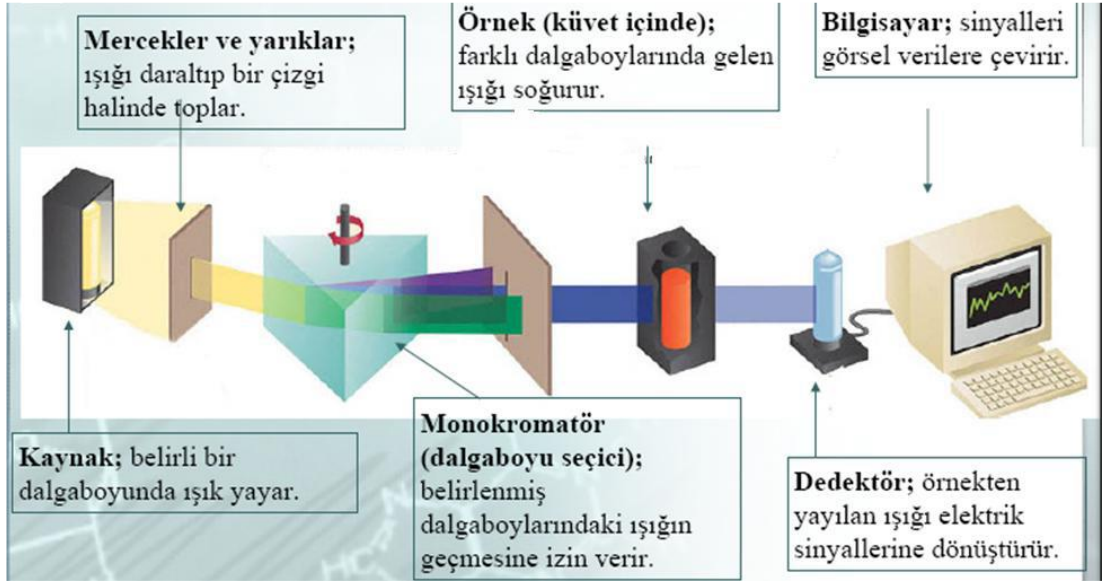
Eğer örnek homojen değilse bazı yerlerinde koagüle olmuş parçalar varsa, doğru bir absorbans ölçülemez. Bu parçalar ayrıca ışığın saçılmasına da neden olur. Moleküllerin assosyasyon (birleşme) veya disosyasyonu (ayrışma) da doğru absorbans değerini okumada sapmaya neden olur [41].

3.4. Görünür ve Ultraviyole Alanda Absorpsiyon Ölçme Cihazlarının Başlıca Kısımları

Çözelti içindeki madde miktarını çözültiden geçen veya çözültinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözültilerin konsantrasyonu da ölçülebilir.

Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılırlar. Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-VIS spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör) ve dedektörden oluşur. Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometre de ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir [42].



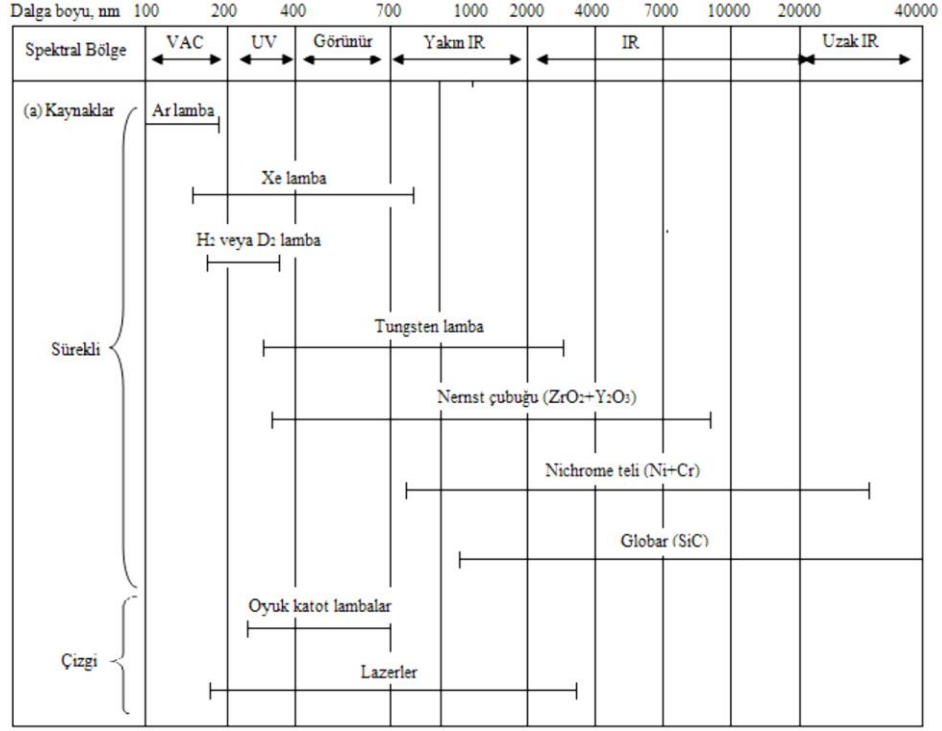
Şekil 3.5. Spektrometrenin Kısımları.

3.4.1. UV-VIS Işın Kaynakları

UV ve Görünür Bölgede D_2 , W, H_2 , Xe, cıva buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede (320-3000 nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır.

Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar 180-380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D_2 lambasının yaydığı ışığın şiddeti H_2 lambasına göre çok daha fazladır. Cam UV ışığını absorbladığı için hidrojen lambaları kuartzdan yapılır.

Xe ark lambası, UV ve görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilir şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır. Cıva buhar lambası, her iki bölgede ışık yapabilen bir ışık kaynağıdır ve sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir [42].



Şekil 3.6. Işın Kaynakları

3.4.2. Dalga Boyu Seçicileri

Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir; spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır veya optik ağılardır. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır [42].

3.4.2.1. Filtreler

Filtreler ile monokromatik ışın demeti elde edilemez. Ancak belirli aralıklardaki demetler elde edilir. Bu demetlerin içinde de çok sayıda dalga boyları vardır. Filtreler, sürekli ışın veren bir kaynağın yaydığı ışıklardan belli bir ışımaya bandındaki diğer dalga boylarını absorplayarak çalışır. Absorpsiyon filtrelerinde etkin bant genişliği 30-250 nm aralığındadır. Absorpsiyona duyarlı çalışan filtreler görünür bölgede kullanılır. Genelde renkli camlardır. Bunun dışında girişim filtreleri, UV-VIS bölgede ve IR bölgede kullanılır. Girişim filtreleri ile çok dar ışın bandı elde etmek için optik girişimden yararlanır. Filtreler basit sağlam ve ucuzdur [40].

3.4.2.2. Monokromatörler

Çeşitli dalga boylarından (polikromatik) oluşan bir ışın demetini tek dalga boylu (monokromatik) demetler haline dönüştürmek için kullanılan düzeneklere monokromatör denir. Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ denilen parçalar kullanılır [40].

3.4.2.2.1. Prizmalar

Prizmalarda dalga boyu seçilmesi, farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek çeşitli dalga boylarına sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır.

Işık prizmaları, cam veya kuartz olabilir. Özellikle düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden cam prizma görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür bölge ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar pahalı spektrofotometrelerde bulunur [40].

3.4.2.2.2. Optik Ağlar

Üzerinde birbirinden eşit uzaklıklarla ayrılmış ince aralıklar veya çıkıntılar bulunan bir yüzeyle etkileşen polikromatik ışık, bu yüzeyden geçtikten veya bu yüzeyden yansdıktan sonra da kırınıma uğrar. Bu tür parçalar geçirgen optik ağ veya yansıtan optik ağ adını alır. Optik ağlara gelen ışığın geliş açısı değiştirilerek her bir geliş açısında başka bir dalga boyu veya bunun katlarının kırınıma uğraması sağlanır. Böylece optik ağın döndürülmesi ile farklı dalga boyundaki ışığın seçimi mümkün olur [40].

3.4.3. Numune Kapları

Numune kapları küvet veya hücre olarak adlandırılır. Çalışılan dalga boyu aralığı için geçirgen olmalıdır. Cam küvetler görünür bölgedeki ölçümler için kullanılır. Bu küvetler 350 nm'nin altındaki ışığı absorblayacağı için UV bölgedeki çalışmalarda kuartz veya erimiş silis küvetler kullanılır. Kuartz küvetler hem UV bölgede hem de görünür bölgedeki çalışmalarda kullanılabilir [40].



Şekil 3.7. Spektrofotometrelerde kullanılan numune kaplarına bir örnek

Küvetler, tüp veya dört köşe olabilir. Daha çok dört köşe küvetler tercih edilir. Küvetlerin ışık geçiren kısmı cilalı diğer yerleri ise buzlu. Küvetler soft veya borosilikat cam, kuvars veya plastikten yapılır. Çalışılan dalga boyu aralığı için geçirgen olmalıdır. Cam küvetler görünür bölgedeki ölçümler için kullanılır. Asidik solüsyonlarda soft camlar, bazik solüsyonlarda ise borosilikat camlar uygundur. Sodyum klorür kristalleri ise IR bölgede uygun hücre penceresi olarak kullanılır. Özel üretilmiş kaliteli plastik küvetler ise 200-700 nm arasında rahatlıkla kullanılabilir. Plastik küvetler ucuz olmalarına karşılık kullanım sırasında kolayca çizilebilmeleri sebebiyle uzun ömürlü değildir. Kuvars küvetler ideal olmakla birlikte çok pahalıdır. Cam küvetler ise ucuz ve dayanıklı oldukları için en çok kullanılan küvetlerdir.

3.4.3.1. Spektrofotometrede doğru bir ölçüm yapabilmek

- Dalga boyuna uygun, birbiriyle uyumlu, iyi kalite küvetler kullanılmalı,
- Küvetlerin temiz ve çizilmemiş olmasına dikkat edilmeli,
- Aşınma ve eskimeden gelebilecek farklılıkları belirlemek için küvetler düzenli olarak birbirlerine karşı kalibre edilmeli,
- Küvetler cihaza yerleştirilirken ışık giriş ve çıkış yönlerine küvetlerin cilalı kısımlar gelmeli,

- Kullanım esnasında cilalı olan kısımlardan tutulmamalı,
- Küvetler kurutma veya başka amaçlarla ısıtılmamalıdır.

3.4.3.2. Küvetlerin Temizliği

- Küvetler kullanıldıktan hemen sonra çeşme suyu ve ardından saf sudan geçirilmelidir.
- Aşırı kirlenen küvetler deterjanlı su, çeşme suyu ve saf su ile sırasıyla yıkanmalıdır.
- Kesinlikle fırça kullanılmamalıdır.
- Deterjanla da temizlenemeyen küvetler % 20'lik nitrik asit içerisinde bir gece bekletildikten sonra saf sudan geçirilmelidir. Küvet temizliğinde % 10'luk NaOH'da kullanılabilir. Ancak küvetler bu çözeltide fazla bırakılmamalıdır.
- Gelişmiş cihazlarda küvete numunenin alınması, numunenin tahliyesi ve küvetlerin temizliği otomatik olarak yapılmaktadır [40].

3.4.4. Dedektörler

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzendir. Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddetiyle doğru orantılı bir sinyal üretmesi, sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektrik sinyalinin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. UV-Görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır [40].

3.4.4.1. Fotovoltaik Dedektör

Fotovoltaik dedektörlerde ışık, selenyum veya silisyum gibi bir yarı iletken tarafından absorblandığında iletkenlik bandına geçen elektronlar nedeniyle bu yarı iletkenle temasta olan bir metal film (Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur.

PbS, CdSe ve CdS gibi yarı iletken maddelerle ise foto iletken dedektörler yapılır. Bu tür dedektörlerde, ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddetiyle orantılı bir elektrik akımı oluşturur.

3.4.4.2. Foto Tüp

Alkali metal oksit filmlerden yapılmış foto katotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

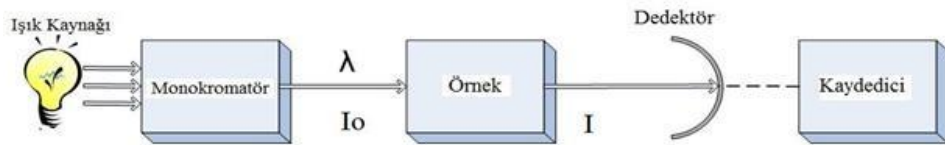
3.4.4.3. Fotoçoğaltıcı Tüp

Foto çoğaltıcı tüp en çok kullanılan dedektörlerdendir. Tüpte foto duyarlı katoda karşı 9 tane dinod adı verilen ek elektrotlar vardır. Foto katodun yüzeyine ışın düşüncü elektron yayar. Dinod 1 katoda oranla 90 V daha pozitif tutularak elektronlar ona doğru hızlanır. Dino'da çarpan her bir elektron ilave elektronların oluşmasına yol açarlar. Dinod 1'den daha pozitif olan dinod 2'ye yönelirler. Burada tekrar yüzeye çarpan elektronlar ilave elektronlar oluşturur. Bu işlem 9 dinod da tamamlandığında her bir foton için 10^6 - 10^7 elektron oluşur. Oluşan bütün elektronlar anotta toplanır ve oluşan akım ölçülür.

3.5. Tek Işın Yollu Spektrofotometreler

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde, bileşenlerin tümü aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Bu aletin başlıca üç ayar düğmesi vardır: Bunlardan biri, alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir. İkinci düğme, ışık yolunu tamamen kapatarak galvanometre “sıfır” geçirgenlik ayarını yapmak içindir. Üçüncü düğme, ışığın geçtiği aralığın enini değiştirir.

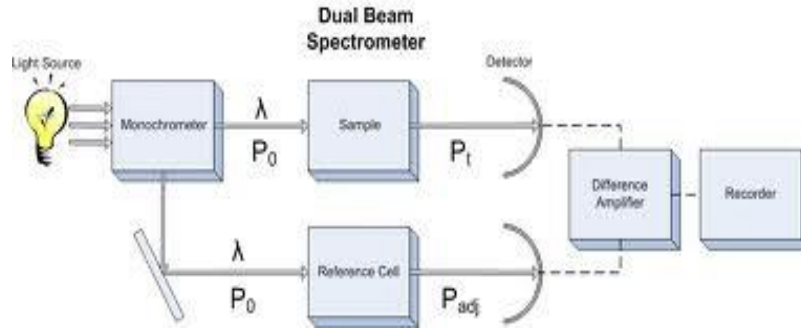
Ölçümün yapılacağı dalga boyu birinci düğme ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile “sıfır” ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü düğme ile ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 değerine getirilir. Sıfır ve 100 ayarları her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır [39].



Şekil 3.8. Tek Işın Yollu Spektrofotometre

3.6. Çift Işın Yollu Spektrofotometreler

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, monokromatörlerden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir.



Şekil 3.9. Çift Işın Yollu Spektrofotometre

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve çözücünden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz; örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır.

3.7. Spektrofotometrelerin Çalışma Prensibi

Spektrofotometrelerin temel çalışma prensibi, hazırlanan çözeltiden belirli dalga boyunda ışık geçirilmesi ve bu ışığın ne kadarının çözelti tarafından tutulduğunun bulunması esasına dayanır. Çözeltinin içerisindeki madde miktarı ne kadar fazla ise çözelti tarafından tutulan ışın miktarı da o oranda fazla olur. Çözelti içerisindeki bütün maddeler, ışının bir dalga boyunu tutarken diğerlerini yansıtır veya geçirir. Maddenin belirli bir dalga boyundaki bir ışını tutması, onun diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi sabit değildir [40].

3.8. Spektrofotometrik Ölçümün Yapılışı

Spektrofotometre de ölçüm yapılırken numuneye belirli bir dalga boyundaki ışın gönderilerek numunenin absorbe ettiği ışın miktarı ölçülür. Yapılan analize göre ölçümde hangi dalga boyundaki ışının kullanılacağı analiz metodunda belirtilmektedir. Dalga boyu bilinmiyorsa miktarı tespit edilecek maddenin 1 molar çözeltisi hazırlanıp çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür. En yüksek değer ölçüldüğü dalga boyu belirlenerek kullanılır. Spektrofotometre bu dalga boyuna ayarlanarak çözeltilerin ölçümüne geçilir.

Spektrofotometrik ölçümlerde kör, standart ve numune olmak üzere üç tür çözelti hazırlanır.

1. **Kör Çözelti:** Cihazın optik ayarlarının (sıfır ve 100 ayarı) yapılması amacıyla kullanılan çözeltilerdir. Kör çözeltisi olarak distile su veya reaktifin kendisi kullanılır. Bazı ölçümlerde numune körü de kullanılabilir.
 - **Distile su körü,** en sık kullanılan kördür; okuma kuvetine distile su konularak hazırlanır. Daima absorbans değerinin sıfırlanması için kullanılır.
 - **Reaktif körü,** deneyde kullanılan reaktif ile hazırlanan kördür. Deneyde birden fazla reaktif varsa birden fazla reaktif körü de olabilir. Bazen absorbans değerinin sıfırlanması için, bazen de distile su körüne karşı numune gibi kullanılır.
 - **Numune körü,** deneyde kullanılan reaktif/numune oranına uygun olarak distile su veya serum fizyolojik ile numune karıştırılarak hazırlanır. Daima distile su veya reaktif körüyle sıfırlanmış cihazda numune gibi okutulur. Numune gibi okutulan reaktif veya numune körü değerleri numune değerinden çıkarılır.
2. **Standart Çözelti:** Aranılan maddenin bilinen konsantrasyonda ki çözeltisidir.
3. **Numune Çözeltisi:** İçindeki madde miktarını tayin etmek istediğimiz çözeltidir.

Spektrofotometrik ölçüm yapılırken şu aşamalar takip edilir:

- Cihaz ölçümün yapılacağı dalga boyuna ayarlanır.
- Kuvete kör çözelti konularak cihaza yerleştirilir.

- K r  zelti ile cihazın 0 ve 100 ayarı yapılır.
- K vete standart  zeltelerden konularak, cihaza yerleştirilip okumaları yapılır.
- K vete numune  zeltisi konularak, cihaza yerleştirilip okuması yapılır.
- Kalibrasyon eğrisi çizilerek, numunenin konsantrasyonu hesaplanır [40].

3.9. Analitik Uygulamalar

3.9.1. Kalitatif Analiz

Ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometri, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir.  unku absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuya yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak çoğu kez olanaksızdır.

Bir organik bileşiğin görünür ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için yararlıdır.

Örneğin; artan üzücü polarlığıyla küçük dalga boylarına kayan, 280-290 nm arasındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, oldukça belirgin biçimde bir karbonil grubunun varlığını gösterir. Titreşimsel ince yapının belirtilerini taşıyan 260 nm civarındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, bir aromatik halkanın varlığına kanıt oluşturur. Bir aromatik amin veya bir fenolik yapının varlığının doğrulanması, numuneyi içeren  zeltelerin spektrumlarıyla çizelgelerdeki, fenol ve anilinin piklerinin karşılaştırılması yoluyla sağlanabilir [41].

3.9.2. Kantitatif Analiz

Absorpsiyon spektroskopisi, kantitatif analiz için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan biridir. Spektrofotometrik ve fotometrik yöntemlerin önemli özellikleri şu hususları içerir:

- Hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik,
- 10^{-4} M'dan 10^{-5} M'a kadar değişen tipik duyarlılık değerleri (bu sınır belirli modifikasyonlarla 10^{-6} - 10^{-7} M'a kadar indirilebilir),
- Orta derecede seçimlilik,

- İyi bir doğruluk (tipik olarak % 1 ila % 3 arasında bağıl belirsizlik değerlerine rastlanırsa da özel önlemlerle hatalar binde birkaç düzeyine indirilebilir),
- Veri toplama kolaylığı ve elverişliliği.

3.10. Absorplamayan Türlerle İlgili Uygulamalar

Işını absorplamayan türlerle çok sayıda reaktif reaksiyon vererek ultraviyole veya görünür bölgede kuvvetle absorplayan ürünler oluştururlar. Bu tür reaktiflerin kantitatif analize başarıyla uygulanması, çoğu kez renk oluşturma reaksiyonunun hemen hemen tamamlanmaya zorlanmasını gerektirir. Burada dikkat çekilmesi gereken bir husus, renk oluşturucu reaktiflerin genellikle aynı zamanda geçiş metal iyonları gibi ışın absorplayan türlerin tayininde kullanılmasıdır. Bu şekilde elde edilen ürünün molar absorptivitesi çoğu kez reaksiyona sokulmamış (başlangıçtaki) türün absorptivitesinden ondalık mertebeleri kadar yüksek olacaktır.

Çok sayıda kompleksleştirici madde, inorganik türlerin tayininde uygulama bulur. Bu alanda tipik inorganik reaktifler; demir, kobalt ve molibden için tiyosiyanat iyonu; titan, vanadyum ve krom için hidrojen peroksitin anyonu; bizmut, palladyum ve tellür için iyodür anyonudur. Daha da önem taşıyanlar, katyonlarla kararlı, renkli kompleksler oluşturan organik selatlaştırıcılardır. Bunlara örnek, demir tayini için o-fenantrolin, nikel için dimetilglioksim, bakır için dietilditiyokarbamat ve kurşun için difenilditiyokarbazon gibi ligandlar verilebilir.

3.11. İşlemlerle İlgili Ayrıntılar

Bir fotometrik veya spektrofotometrik analizde, ilk adımlar, çalışma koşullarının oluşturulmasına ve derişim ile absorbans arasında bir kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasına dayanır.

3.11.1. Dalga Boyu Seçimi

Normal olarak spektrofotometrik absorbans ölçümleri, bir absorpsiyon bandına karşı gelen bir dalga boyunda yapılır, çünkü birim derişim başına absorbans değişimi bu noktada en fazladır. Bu şekilde maksimum duyarlılık sağlanmış olur. Buna ek olarak absorpsiyon eğrisi genellikle bu bölgede düzdür ve bu koşullar altında Beer yasasına iyi bir uyum beklenebilir. Son olarak ölçümler, cihazın dalga boyu ayarının tam olarak tekrarlanmasındaki hatalardan gelebilecek belirsizliklere daha az duyarlıdır.

3.11.2. Absorbansı Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin absorpsiyon spektrumunu etkileyen başlıca değişkenler; çözücünün cinsi, çözeltinin pH'ı, sıcaklık, elektrolit derişimi ve bozucu maddelerin varlığıdır. Bu değişkenlerin etkileri bilinmelidir ve analiz koşulları öyle seçilmelidir ki, absorbans, bunların büyüklüklerindeki ufak ve kontrol edilmeyen değişmelerden ciddi olarak etkilenmesin.

3.11.3. Hücrelerin Temizlenmesi ve Kullanımı

Doğru spektrofotometrik analizlerde, birbirleriyle uyumlu, iyi kalite absorpsiyon hücrelerinin kullanılması gerekir. Bu hücreler, çizilmeden, aşınmadan ve eskimeden gelebilecek farklılıkları belirlemek için düzenli olarak birbirlerine karşı kalibre edilmelidir. Aynı şekilde önemli olan bir diğer husus, uygun hücre temizleme ve kurutma tekniklerinin kullanımınıdır. Ölçüm öncesi hücre yüzeyleri, spektroskopik saflıkta metanol emdirilmiş mercek silme kâğıdıyla temizlenir. Silme işlemi sonrası hücre yüzeylerindeki metanol buharlaştırılır. Görünür bölgede cam, UV bölgede ise kuvars hücre kullanılır.

3.11.4. Absorbans ile Derişim Arasındaki Bağıntının Tayini

Analize uygun koşullara karar verdikten sonra, numunelerden beklenen derişim aralığını içine alacak biçimde bir seri standart çözeltiden bir kalibrasyon eğrisi hazırlamak gerekir. Beer yasasına tam uygunluk varsayımıyla molar absorptiviteyi tayin etmek için tek bir standart kullanmak, ancak nadiren uygundur. Bir analizin sonuçları, molar absorptivite için verilen bir literatür değerine hiçbir zaman dayandırılmamalıdır [41].

4. NİKEL, BAKIR VE ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER

4.1. Nikel Elementinin Özellikleri

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Ayrıca atom numarası 28'dir. Periyodik cetvelde VIII B grubunda bulunur. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerlidir, ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri de gözlemlenmiştir. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir [43].

Kobalttan pasif, kalaydan aktiftir. Adi şartlarda kuvvetli asitlerle reaksiyona girer. Bu reaksiyonda tuz ve hidrojen meydana gelir. Nikelin tuzları çok hafif asidiktir. Sulu seyreltik nikel oksit çözeltisinin pH'ı 6.7'dir. Nikelin yoğunluğu 8.9 g/cm³, erime noktası 1455 °C, kaynama noktası 2900 °C'dir. Atom ağırlığı 58.71'dir. Atom ağırlıkları 58 (% 67.76), 60 (% 26.16), 61 (% 1.25), 62 (% 3.66) ve 64 (% 1.16) olan izotopları vardır. Kübik yüzey merkezli kristal yapıya sahip olduğu için soğukta şekillendirilebilir. Nikel, demirden sıkı olup, oldukça serttir. Soğuk işleme, sertlik ve mukavemette artış sağlar. Atmosferik etkiyle yüzeyinde bir oksit tabakası meydana gelir ve bu film hâlindeki oksit tabakası, oksitlenmenin ilerlemesini önler [44].

Normal olarak nikel birçok asidin, tuzların, alkalinin, yağ ve kuru gazların çürütücü, aşındırıcı etkisine karşı dayanıklıdır. Asitlerin nikel üzerine etkisi yılda 0.5 mm kadardır. Nikel, manyetik özelliğe sahiptir ve bu özelliğini 360 °C'ye kadar korur. Nikel, ilâve edildiği metal veya alaşımının özelliklerini ıslah eder. Bu yüzden 3000 kadar alaşımın bünyesine girer. Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman gümüşü gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır.

Nikel doğada genelde kobalt ile birlikte bulunur. Alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde önemlidir. Ayrıca nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik bir alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır [45].

4.1.1. Nikelin Tarihçesi

Nikelin tarihi MÖ 20 yılına kadar dayanmaktadır. Hatta bazı eski Çin kaynaklarında, beyaz nikelin Doğu'da MÖ 1400-1600 yıllarında kullanıldığı anlatılmaktadır. Ancak nikelin genelde gümüş ile karıştırılması sebebiyle bu bilgi kesin değildir.

Nikel içeren mineraller cama yeşil renk vermek için de kullanılmıştır. 1751'de, Baron Axel Fredrik Cronstedt bakırı nikolitten ayırmaya çalışırken, nikeli elde etti. Saf nikelden yapılmış olan bozuk paralar ise ilk defa 1881'de İsviçre'de üretildi [43].

4.1.2. Nikelin Kullanım Alanları

Nikel paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımlar gibi birçok endüstriyel ve son kullanıcı ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır. Nikel her şeyden önce bir alaşım metalidir. Bu nedenle alaşım olarak birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alaşımlar bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımlardır.

Nikel ayrıca bozuk paraların üretiminde ve dekoratif gümüş yerine kullanılmaktadır. 1922-1981 arasında üretilen Kanada centi ise % 99.9 nikel içermekteydi ve manyetik özelliğe sahipti. Nikel(III) oksit ise birçok nikel-kadmiyum, nikel-demir ve nikel-metal hidrit şarj edilebilir pilde katot olarak kullanılmaktadır [43].

4.1.3. Üretim ve Safsızlaştırma

Nikel metalürjik yöntemlerle üretilmektedir. Birçok sülfid cevheri, daha ileri rafinasyon da kullanılacak olan mat üretimi için pirometalürjik yöntemlerle zenginleştirilirler. Hidrometalürjide yapılan ilerlemeler sayesinde, nikel üretiminde bu teknolojilerden de faydalanılmaya başlanmıştır. Klasik sülfid cevherlerinin üretiminde, flotasyon ile elde edilen konsantre pirometalürjik işlemler ile safsızlaştırılmaktadır.

Nikel' in üretiminde son safsızlığı $> \% 75$ olan metal eldesi için geleneksel kavurma ve indirgeme işlemleri uygulanır. Son Safsızlaştırma da ise Mond Prosesi uygulanır. Bu şekilde elde edilen konsantre $> \% 99.99$ saftır. Bu yöntem L. Mond tarafından patentlenmiş olup 20. yüzyılda Güney Galler'de kullanılmıştır. Bu prosese göre nikel, karbon monoksit ile $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonrası nikel gaz

formuna geçerken, diğer safsızlıklar katı halde kalır. Nikel gazı yüksek sıcaklıklardaki büyük odalara alınır. Bu odalarda ayrıştırılan nikel, peletlenerek üretilir. Alternatif olarak, nikel gazı daha küçük odalarda 230 °C sıcaklıkta ayrıştırılarak toz olarak elde edilir. Rafinasyon da kullanılan ikinci bir yöntem ise metal matın linç işlemi ise çözeltiye alınması ve daha sonra elektro kazanım ile nikelin katot üzerinde biriktirilmesi ve böylece nikel plakalarının üretilmesidir.

Nikel sülfid cevheri ters flotasyon ile zenginleştirilerek ergitilir. Nikel sülfid flotasyon konsantresini eritmek için MgO seviyesinin <% 6 olması gerekir. Aksi halde, ergitme için gereken ısı artacağından, operasyon maliyeti yükselir. Nikel matını elde ettikten sonra, ileri rafinasyon Sherrit-Gowden prosesi ile gerçekleştirilir. İlk önce hidrojen sülfid eklenerek bakır uzaklaştırılır ve ortamda sadece kobalt ve nikel kalır. Solvent ekstraksiyon ile kobalt ve nikel de ayrıldıktan sonra elde edilen konsantre >% 99 nikel içerir [43].

4.2. Bakır Elementinin Özellikleri

Bakır, periyodik çizelgenin I B grubunda yer alan kimyasal bir elementtir. Kıbrıs Adası'nda bulunduğundan Latince bakır anlamına gleen cuprum adıyla bilinir. Tarih öncesi çağlardan bu yana bilinen bir metaldir. Bakır madenciliği 5000 yıldır yapılmaktadır. Tarihsel önemi yanında günümüzde demir dışı metaller arasında en önde gelenlerden biridir. Biyolojik açıdan bitkiler ve hayvanlar için bir eser elementtir. Çok saf olarak (% 99.999) elde edilebilir.

Bakır, kırmızımsı, parlak, dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Metaller arasında gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Bununla birlikte içinde bulunan çok küçük orandaki safsızlıklar iletkenliğin çok büyük oranda azalmasına neden olurlar. Doğal bakır iki izotopun karışımıdır: Cu-63 (% 69.09) ve Cu-65 (% 30.91). Ayrıca kütle numaralan 58-62, 64, 66-68 olan 9 tane yapay izotopu vardır. Herhangi bir kritik çalışma sıcaklığına bağlı olmayarak kendine özgü plastikliği geniş bir sıcaklık aralığında çekilmesine ya da dövülmesine olanak sağlar. Bakır dövülebilir ve sünek olduğundan soğukta da işlenebilir. Soğuk işleme sertliğini arttırıp uzama yeteneğini azalttığından metalin yumuşak durumda bulunması istenildiğinde 400-600 °C arasında tavllanır [46].

4.2.2. Bakır Elementinin Elde EdiliŖi

Bakır doğada baŖlıca bileŖikleri biçiminde bulunur. Bunun yanında elementel bakıra da rastlanır. Yerkabuğunda milyonda 70 ve deniz suyunda milyonda 0.001-0.020 oranında bulunur. Bakır mineralleri slfrller ve oksitliler olarak iki grup altında toplanabilir. BaŖlıca sülfürlü mineralleri; kalkosit, kalkopirit, bornit, raedit, enarjit, kovelit'tir. Oksitli minerallerinin baŖlıcaları da malahit, kuprit ve brokantit'tir. Dünyadaki baŖlıca bakır yatakları ABD, Ŗili, Zambiya, Zaire, Peru ve Zimbabve'de bulunur.

Dünya bakır gereksinmesinin büyük çoğunluğu sülfürlü filizlerden sağlanır. Günümüzde iŖletilen filizlerin büyük çoğunluğu ortalama % 2 ya da daha dŖk oranda bakır içerirler. Bakırın elde edilmesi pahalı bir iŖlem olduğundan, filizlerin önce zenginleŖtirilmeleri gereklidir. ZenginleŖtirme için filizler önce kırılarak iyice öğütülür ve yüzdürme yöntemiyle ortalama % 32 bakır içeren bir karıŖım elde edilir [46].

4.2.3. Bakırın Kullanım Alanları

Bakırın en önemli kullanım alanı, elektrik-elektronik sanayidir. Elektrik iletkenliği çok yüksektir. Madeni para ve silah yapımında kullanılan metal alaŖımlarının büyük çoğunluğu bakır içerir. Diğer alaŖımları da, kuyumculukta ve bronz heykelciliğinde kullanılır. Pirinç ve bronz, bakır alaŖımlarıdır. Tarımda, su yosunu öldürücü (algasit) olarak kullanılır. Ŗekerlerle yapılan analitik kimya testlerinde kullanılan Fehling zeltisi gibi eŖitli bileŖimler de bakır içerirler [47].

4.3. Çinko Elementinin zellikleri

Periyodik izelgenin II B grubunda yer alan kimyasal bir elementtir. Mavimsi beyaz renkte parlak; çok eskiden bu yana bilinen bir metaldir. 13. yüzyılda Hindistan'da kalaminin, yn gibi organik maddelerle indirgenmesiyle metalik olarak elde edildi. 1746'da Avrupa'da Marggraf tarafından kalaminin odun kömürüyle indirgenmesiyle metalik olarak elde edilip ikinci kez keŖfedildi.

Çinko, demir dıŖı metaller arasında önem ve kullanım bakımından alüminyum ve bakırdan sonra üçüncü sırayı alır. Mohs sertliği: 2.5'dir. 100-150 °C'de ısıtıldığında dvlgenleŖir. 210 °C'de kırılğan olmaya baŖlar. Doğal inko beŖ izotopunun

karışımından oluşmuştur. Zn-64 (% 48.89), Zn-66 (% 27.81), Zn-67 (% 4.11), Zn-68 (% 18.57), Zn-70 (% 0.62). Bunların dışında sekiz de yapay radyoaktif izotopu vardır. Kuru havada kararlı olmakla birlikte nemli havada beyaz renkli bir bazik karbonat katmanıyla kaplanır. Mineral asitlerle hidrojen çıkararak kolaylıkla çözünür. Sıcak alkali çözeltilerinde zinkat oluşturarak ve hidrojen çıkışıyla birlikte çözünür. Kuru halinde halojenler etkimezler. Nem varlığında ince çinko varakya da toz halojenlerle tutuşarak tepkimeye girer. Toz çinkoyle toz kükürt patlayarak tepkimeye girer. Çinko sülfür oluştururlar [45].

4.3.1. Çinko Elementinin Elde Edilişi

Çinko doğada çok yaygın bir biçimde dağılmış olarak bulunur. Volkanik kayaların hemen tümünde demirle yer değiştirmiş olarak bir miktar çinkoya rastlanır. Yer kabuğunda bulunma oranı % 0.02 dolayındadır. Başlıca minerali sfalerit ya da çinko blenddir (ZnS). Kübik sistemde kristallenen sfaleritin heksagonal sistemde kristallerine vurtzit adı verilir. Sfalerit genel olarak çinko yanında 1/200 oranında kadmiyum, değişen oranlarda galyum, germanyum, indiyum ve kalay içerebilir. Çinko mineralleri genellikle kurşun mineralleriyle birlikte bulunurlar. Sülfürlerin, yükseltgenmesinden oluşmuş öteki çinko mineralleri: Zinkit (ZnO); goslarit (Zn SO₄H₂O); smitsonit ya da çinko spat (ZnCO₃); hemimorfit, villemite (Zn₂SiO₄); franklinite [(ZnMn)O.Fe₂O₃]; hidrozinkit (2ZnCO₃·3Zn(OH)₂), gehnit (ZnAl₂O₄). Bununla birlikte çinko elde edilmesi için önemli olan mineral sfalerittir [45].

4.3.2. Çinkonun Kullanım Alanları

Galvanizleme işlemlerinde, bronz, pirinç, Babbitt metal, Alman gümüşü ve çeşitli özel döküm alaşımlarının hazırlanmasında, başka metalleri korozyondan koruyucu kaplama olarak, elektrik gereçlerinde, kuru pillerde, ev eşyalarında yapı malzemesi olarak, matbaacılıkta, otomotiv endüstrisinde, organik kimyada indirgen olarak, siyanür yöntemiyle altın elde edilmesinde, yağların ve sabunların saflaştırılmasında, kemik tutkalının beyazlatılmasında, çinko tuzlarının elde edilmesinde, analitik kimyada arsenik aranmasında Marsh ve Gutzeit denemelerinde belirteç olarak ve demir saptanmasında indirgen olarak kullanılır.

Korozyona karşı dayanıklılığın oldukça yüksek olması nedeniyle demir ve çelik üzerinde koruyucu bir örtü olarak kullanılması geniş bir uygulama alanı oluşturur.

Çok yavaş olarak korozyona uğrayan çinko, demirin yerine aşınarak demiri korur. Çinko levhalar çatı kaplama işlerinde kullanılır. Çinko üzerinde hava temasında bazik karbonattan oluşan koruyucu bir örtü oluşur. Üretilen çinkonun hemen yarısı demir ve çelik levhaların korunması için harcanır [45].

5. MATERYAL ve METOT

5.1. Kullanılan Cihazlar ve Cam Malzemeler

- Hach LANGER DR 500 marka UV-VIS spektrofotometre
- Thermo Scientific ORION 3 STAR marka pH metre
- Precisa XB marka elektronik terazi
- Electro-mag marka santrifüj
- Değişik büyüklüklerde pipet, beher, tüp, mezür...vb. cam malzemeler.

5.2. Kullanılan Standart Çözeltiler ve Reaktiflerin Hazırlanması

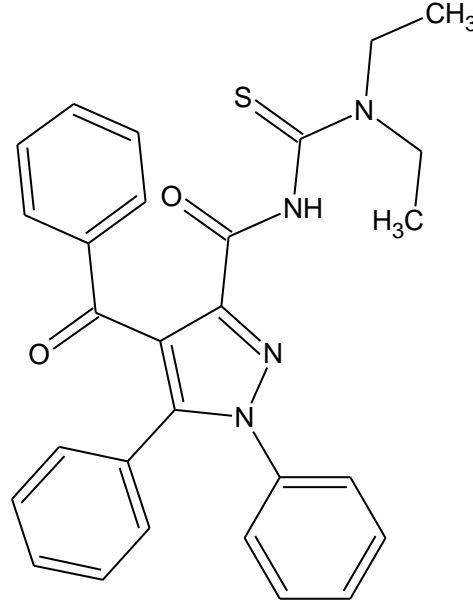
5.2.1. Standart Çözeltiler

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal çözücüler ve standart çözeltileri hazırlamada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Gerekli standart çözeltiler aşağıda belirtildiği gibi stok çözeltileri hazırlanarak uygun konsantrasyonlar için seyreltilip kullanılmıştır.

- 1000 mg L⁻¹ Cu(NO₃)₂.3H₂O Stok Çözeltisi:** 0.38 g Cu(NO₃)₂.3H₂O tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.
- 1000 mg L⁻¹ Co(NO₃)₂.6H₂O Stok Çözeltisi:** 0.49 g Co(NO₃)₂.6H₂O tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.
- 1000 mg L⁻¹ Cd(NO₃)₂.4H₂O Stok Çözeltisi:** 0.27 g Cd(NO₃)₂.4H₂O tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.
- 1000 mg L⁻¹ NiCl₂.6H₂O Stok Çözeltisi:** 0.40 g NiCl₂.6H₂O tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.
- 1000 mg L⁻¹ MgSO₄.7H₂O Stok Çözeltisi:** 1.01 g MgSO₄.7H₂O tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.
- 1000 mg L⁻¹ Pb(CH₃COO)₂.3H₂O Stok Çözeltisi:** 0.18 g Pb(CH₃COO)₂.3H₂O tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.
- 1000 mg L⁻¹ Zn(NO₃)₂.6H₂O Stok Çözeltisi:** 0.45 g Zn(NO₃)₂.6H₂O tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.
- 1000 mg L⁻¹ CaCl₂ Stok Çözeltisi:** 0.27 g CaCl₂ tartılıp, 100 mL saf suda çözülerek hazırlandı.

- i) **100 mL 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit çözeltisi:** 0.25 g 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit 100 mL dimetilsülfoksit (DMSO) de çözülerek hazırlandı.

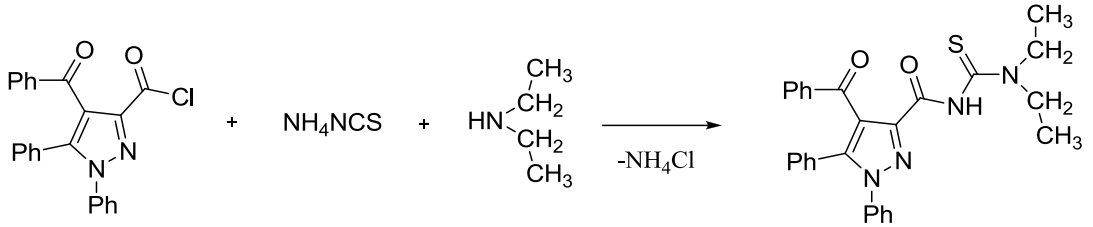
İrfan KOCA ve arkadaşları tarafından sentezlenen 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit reaktifi (Şekil 5.1) yeni bir kompleksleştirici reaktif olarak Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının, su örneklerindeki miktarlarının, UV-VIS spektrofotometre ile tayininde kullanıldı. 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit kristal yapılı, dimetilsülfoksit (DMSO) gibi polar aprotik çözücülerde kolay çözünür. Polar protik su ve alkol gibi çözücülerde çözünmez.



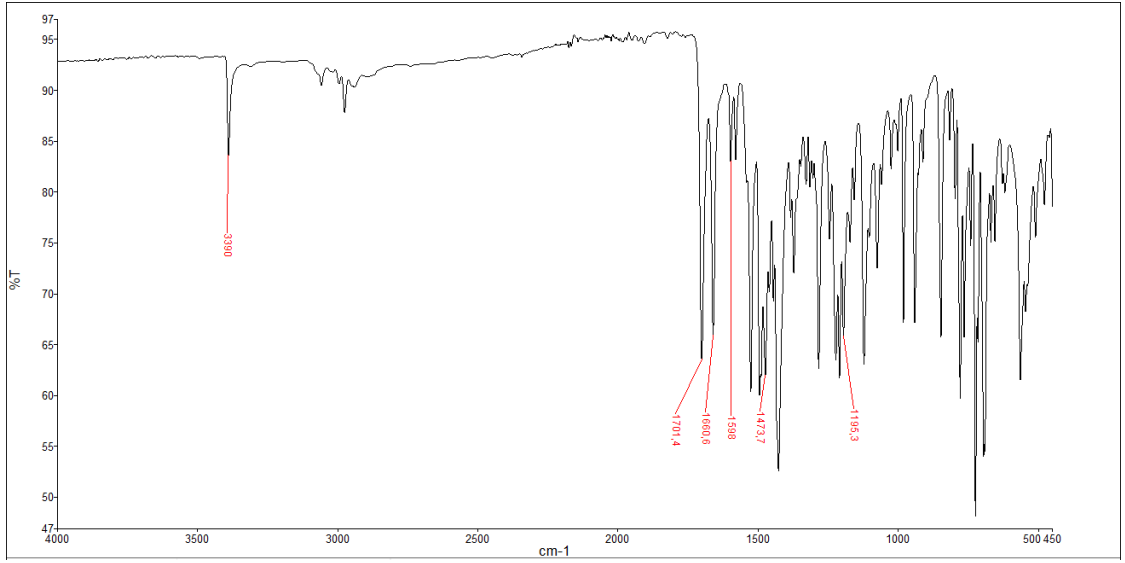
Şekil 5.1. 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit'in yapısı

5.3. Ligandın Sentezi ve Karakterizasyonu

100 ml şilifli bir balona 0.386 g (1mmol) 4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karbonil klorür bileşiğinden tartıldı. Üzerine 0.076 g (1mmol) amonyumtiyosiyonat ilave edildi. Yaklaşık 40 ml asetonitrilde çözüldü ve geri soğutucu düzeneğe yerleştirildi. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 30 dakika karıştırıldı. Beyaz krem renginde süspansiyon oluştu. Süre tamamlandıktan sonra tartılmış olan 0,073 g (1mmol) dietilamin reaksiyon ortamına ilave edildi. 170 °C'de 3 saat karıştırıldı. Süre tamamlandıktan sonra oluşan süspansiyon, süzgeç kâğıdı yardımı ile başka bir 100 ml şilifli balona süzüldü. Süzgeç kâğıdında beyaz renkli tortu oluştu (NH₄Cl). Balonda bulunan asetonitril rottan atıldı. Elde edilen yağimsı ürün üzerine izopropil alkol ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde soğukta karıştırılarak çökmesi sağlandı. Beyaz renkte çöken madde vakumlanarak süzüldü. Elde edilen madde vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu ve kolon kromatografisi uygulandı. Reaktiflerden farklı yeni bir ürünün oluştuğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Bu ürünün EN: 178-179 °C olarak bulundu. 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit bileşiği elde edildi.

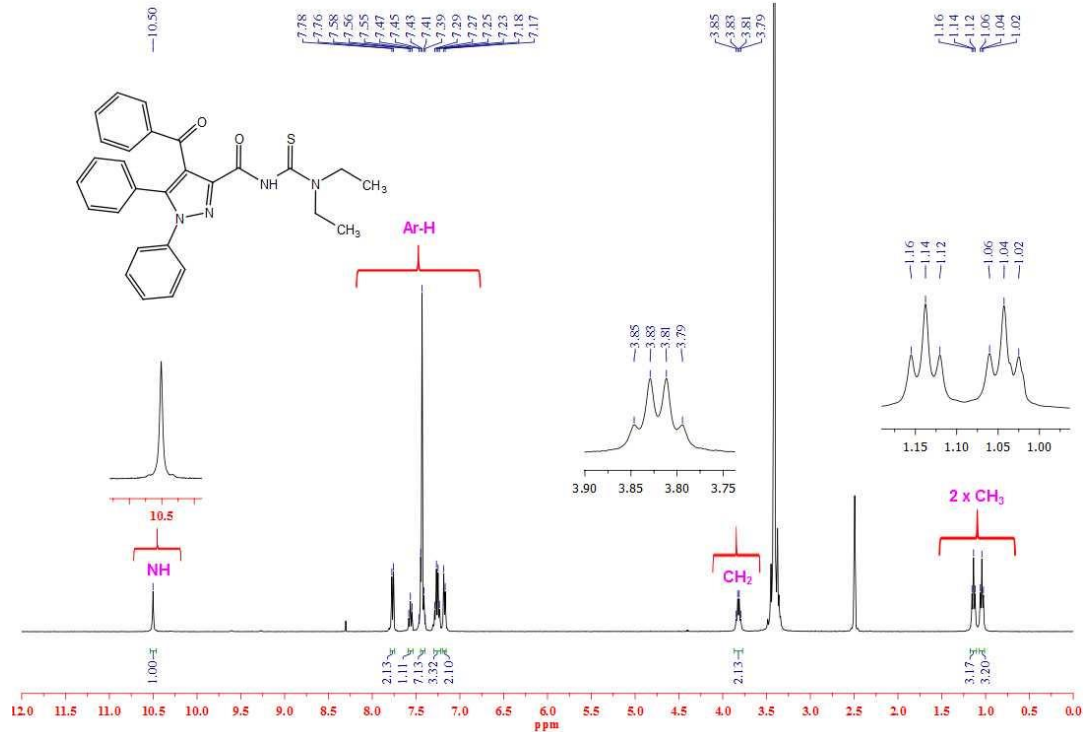


Şekil 5.2. 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit bileşiğinin sentez reaksiyonu.



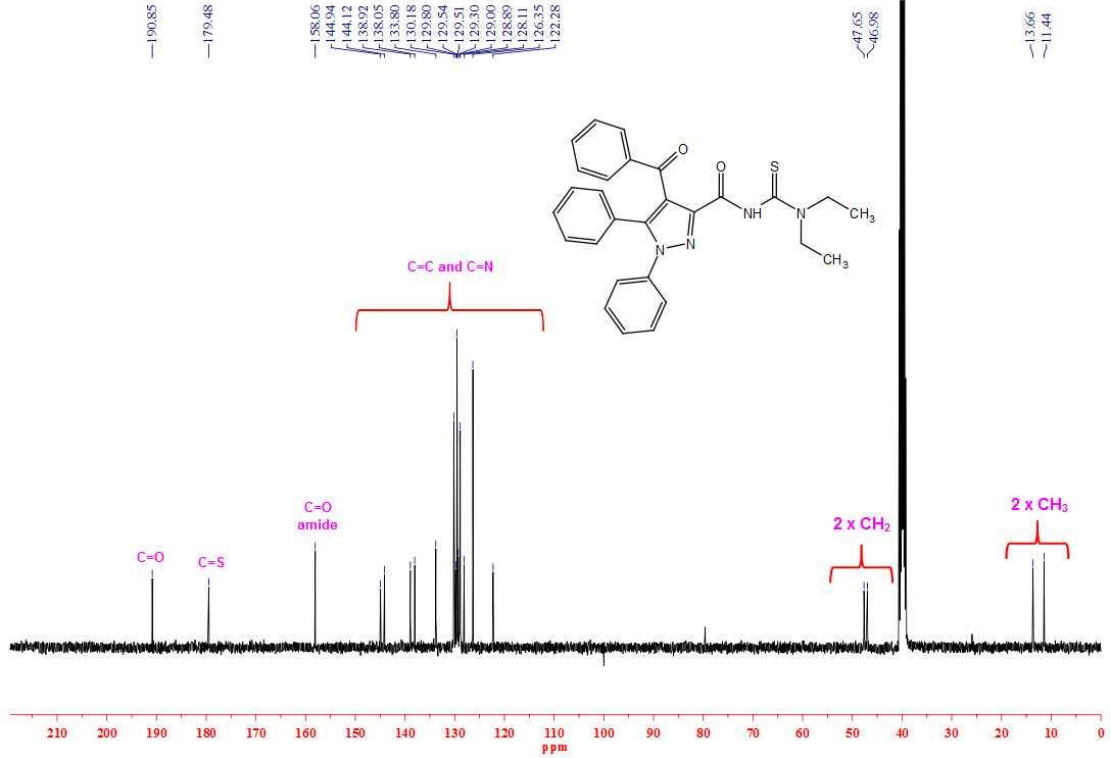
Şekil 5.3. 4-benzoyl-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit bileşiğinin IR spektrumu

IR (ATR, cm^{-1}): 3390 (NH); 1701 (C=O, benzoyl); 1661 (C=O, amit); 1598-1474 (C=C ve C=N); 1195 (C=S).



Şekil 5.4. 4-benzoyl-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

^1H NMR (DMSO, ppm): δ 10,50 (tekli, 1H, NH); 7,78-7,17 (çoklu, 15H, Ar-H); 3,82 (dörtlü, 2H, OCH_2CH_3); 1,14 (üçlü, 3H, OCH_2CH_3); 1,04 (üçlü, 3H, OCH_2CH_3)



Şekil 5.5. 4-benzoyl-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

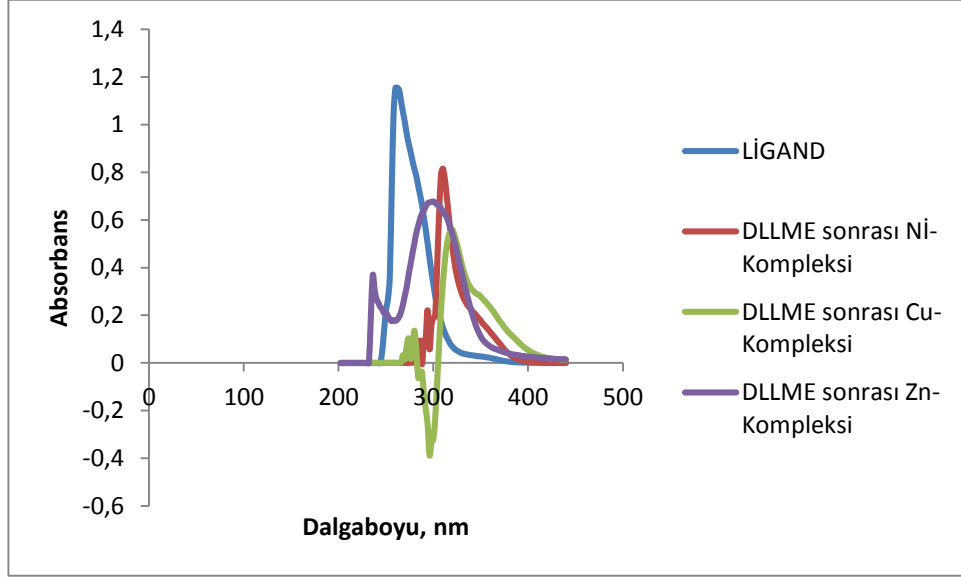
^{13}C NMR (DMSO, ppm): δ 190,8 (C=O); 179,5 (C=S); 158,1 (C=O, amit); 144,9; 144,1; 138,9; 138,0; 133,8; 130,2; 129,8; 129,5; 129,5; 129,3; 129,0; 128,9, 128,1; 126,4; 122,3 (C=C ve C=N, aromatik.) 47,0; 47,0 (NCH_2CH_3); 13,7; 11,4 (NCH_2CH_3).

Tablo 5.1. 4-benzoil-N-[(diethylamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit bileşiminin elementel analiz sonuçları

Bileşen %	C	H	N	S
Hesaplanan	69.69	5.43	11.61	6.64
Bulunan	68.27	5.07	10.96	6.01

5.4. Oluşturulan Komplekslerin Absorpsiyon Dalga Boyunun Belirlenmesi

İlk önce metaller ve ligand kompleksleştirilerek, oluşturulan metal-ligand komplekslerinin UV spektrometre ile 180-780 nm aralığında maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları belirlendi. Bu metal-ligand komplekslerine ait absorpsiyon spektrumu aşağıdaki Şekil 5.6’da görülmektedir.

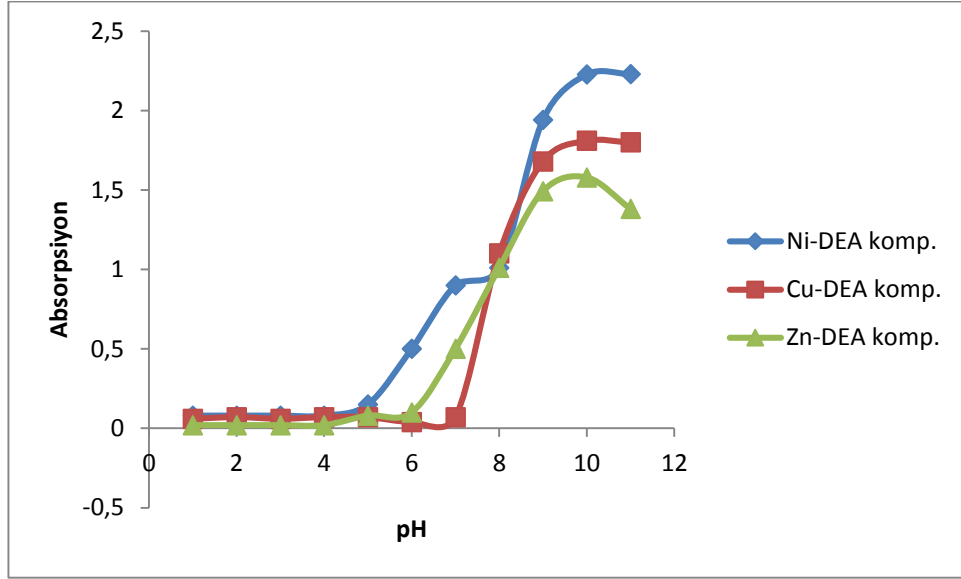


Şekil 5.6. DLLME ile Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin tayini için elde edilen absorpsiyon spektrumu: (Ni: 20 μ L 50 μ g mL⁻¹; Ligand: 400 μ L 0.25 % (m/v); pH:10, Cu: 400 μ L 50 μ g mL⁻¹; Ligand: 200 μ L 0.25 % (m/v); pH: 10, Zn: 500 μ L 50 μ g mL⁻¹; Ligand: 200 μ L 0.25 % (m/v); pH: 10)

Yukarıdaki spektruma göre oluşturulan komplekslerin maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 310, 320 ve 298 nm’de keskin absorpsiyon piki gözlenmiştir. Yüksek duyarlılık elde etmek için komplekslerin 310 \pm 2, 320 \pm 2, 298 \pm 2 nm’deki dalga boyları maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları olarak kullanılmıştır.

5.5. pH'ın Etkisi

Örnek çözeltisinin pH'ı, kompleks oluşumunu ve ekstraksiyon verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. DLLME ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi pH: 1.0-11.0 Aralığında çalışıldı. Şekil 5.7'de görüleceği gibi maksimum absorpsiyon pH:8.0-11.0 aralığında gözlenmiştir.



Şekil 5.7. Analitik sinyal üzerine pH'ın etkisi: (Farklı pH'larda, Ni: 20 µL 50 µg mL⁻¹ Ligand: 400 µL 0.25 % (m/v); λ: 310±2 nm, Cu: 400 µL 50 µg mL⁻¹ Ligand: 200 µL 0.25 % (m/v); λ: 320±2 nm, Zn: 500 µL 50 µg mL⁻¹ Ligand: 200 µL 0.25 % (m/v); λ:298±2 nm)

Asidik bölgede gözlenen düşük absorpsiyon, kompleks'in oluşmadığını gösterir. Bu yüzden ileriki çalışmalarda pH, 10.0 olarak seçilmiştir.

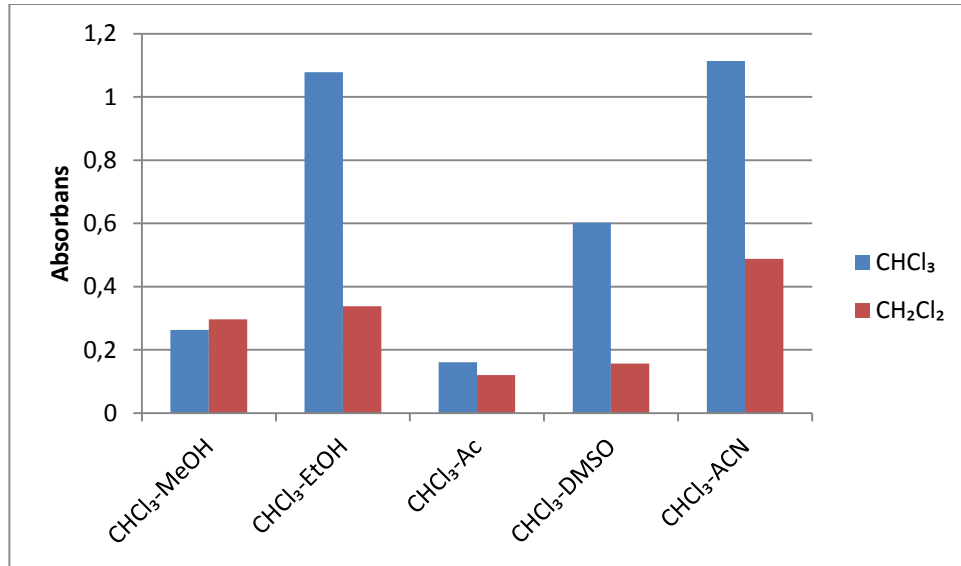
5.6. Ekstraksiyon ve Dağıtıcı Çözücü Türünün Etkisi

DLLME'de kullanılan ekstraksiyon çözücüsünün türü ekstraksiyon verimi için önemli bir faktördür. Ekstraksiyon çözücüsü suda çözünmemeli, sudan daha yoğun olmalı ve ilgilenilen bileşik veya kompleksleri ekstrakte etme kabiliyetine sahip olmalıdır. Bu amaçla kloroform ve diklorometan ekstraksiyon çözücüsü olarak çalışıldı.

Dağıtıcı çözücü hem su hem de ekstraksiyon çözücüsüyle karışabilen çözücü olmalı. Bu amaçla metanol, etanol, asetonitril, aseton ve dimetilsülfoksit dağıtıcı çözücü olarak çalışıldı.

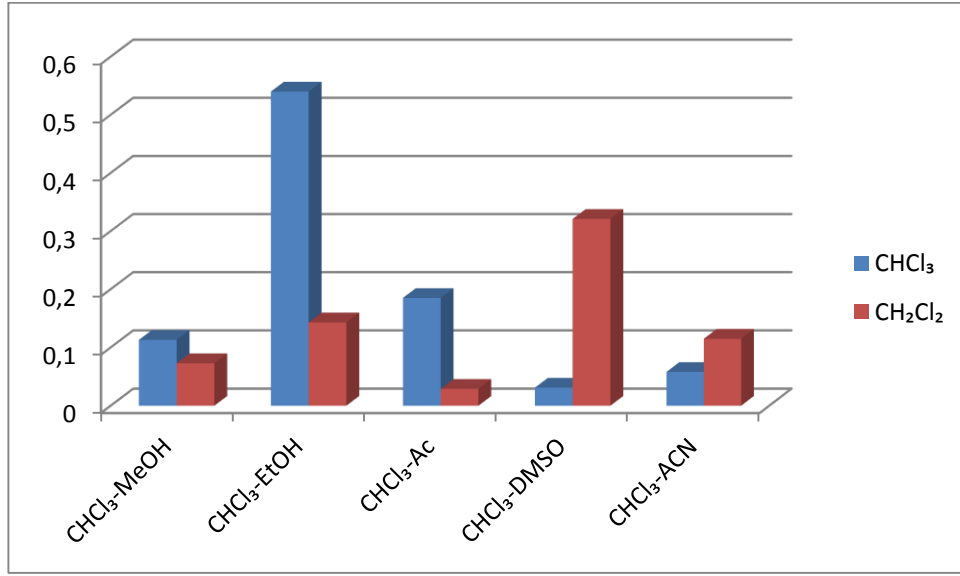
Bu çalışmada kloroform ve diklormetan (200 μ L) ekstraksiyon çözücüsü olarak ve metanol, etanol, asetonitril, aseton ve dimetilsülfoksit (800 μ L) dağıtıcı çözücü olarak denendi. Her bir element için ayrı ayrı hangi ekstraksiyon çözücüsü ve dağıtıcı çözücü durumunda daha kararlı ikili faz ve daha yüksek sinyalin gözlendiği karışım çalışıldı.

Ni(II) için hem kloroform ile asetonitril karışımında, hem de diklormetan-asetonitril karışımında daha kararlı ikili faz ve daha yüksek sinyal gözlendi. Şekil 5.8'te görüldüğü gibi kloroform-asetonitril ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüsü olarak belirlendi.



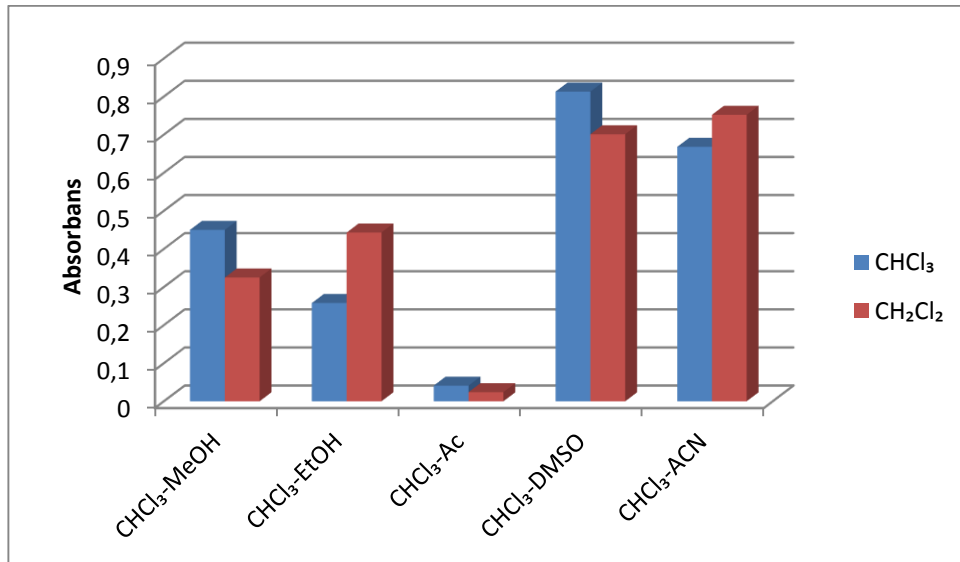
Şekil 5.8. Ni-Ligand kompleksinin analitik sinyali üzerine ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü türünün etkisi: (Ni: 200 μ L 50 μ g mL⁻¹; Ligand: 200 μ L 0.25 % (m/v); λ : 310 \pm 2 nm, pH: 10)

Ba(II) için hem kloroform-etanol karışımında, hem de diklormetan-dimetilsülfoksit karışımında daha kararlı ikili faz ve daha yüksek sinyal gözlendi. Şekil 5.9'da görüldüğü gibi kloroform-etanol ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüsü olarak belirlendi.



Şekil 5.9. Cu-Ligand kompleksinin analitik sinyali üzerine ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü türünün etkisi: (Cu: 100 μ L 50 μ g mL⁻¹; Ligand: 200 μ L 0.25 % (m/v); λ : 320 \pm 2 nm; pH: 10)

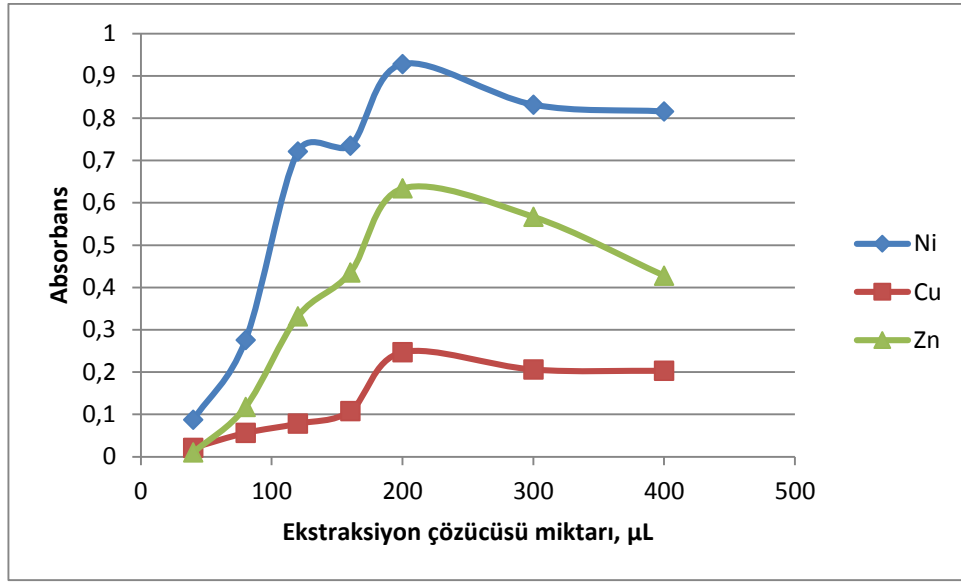
Zn(II) için hem kloroform-dimetilsülfoksit karışımında, hem de diklormetan-asetonitril karışımında daha kararlı ikili faz ve daha yüksek sinyal gözlemlendi. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi kloroform-dimetilsülfoksit ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüsü olarak belirlendi.



Şekil 5.10. Zn-Ligand kompleksinin analitik sinyali üzerine ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü türünün etkisi: (Zn: 200 μ L 50 μ g mL⁻¹; Ligand: 200 μ L 0.25 % (m/v); λ :298 \pm 2 nm; pH: 10)

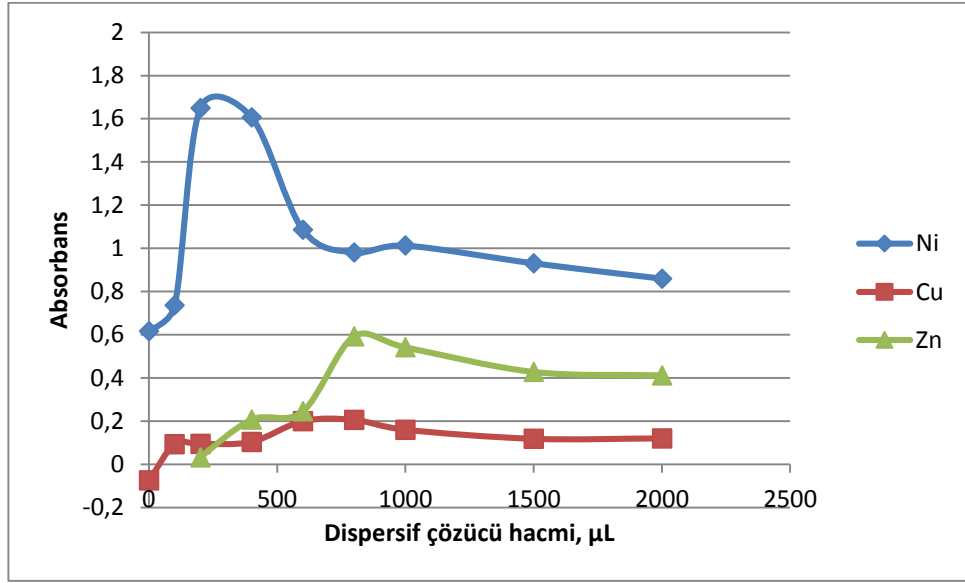
5.7. Ekstraksiyon ve Dağıtıcı Çözücü Hacminin Etkisi

Analit sinyali üzerine ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi araştırmak için 40-400 μL aralığındaki kloroform hacimleri 600 μL dağıtıcı çözücü ile karıştırılarak ekstraksiyon çözücüsü olarak denendi. Her üç metal için seçilen CHCl_3 ekstraksiyon çözücüsü hacmi Şekil 5.11’de görüldüğü gibi Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için 200 μL ’lik ekstraksiyon çözücü hacminin yeterli olduğu görülmektedir. Sonraki deneylerde 200 μL ’lik kloroform hacmi ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldı.



Şekil 5.11. Analitik sinyal üzerine ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi: (Ni: 200 μL 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Ligand: 400 μL 0.25 % (m/v); λ : 310 \pm 2 nm, pH: 10, Cu: 100 μL 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Ligand: 200 μL 0.25 % (m/v); λ : 320 \pm 2 nm, pH: 10, Zn: 200 μL 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Ligand: 200 μL 0.25 % (m/v); λ : 298 \pm 2 nm, pH: 10)

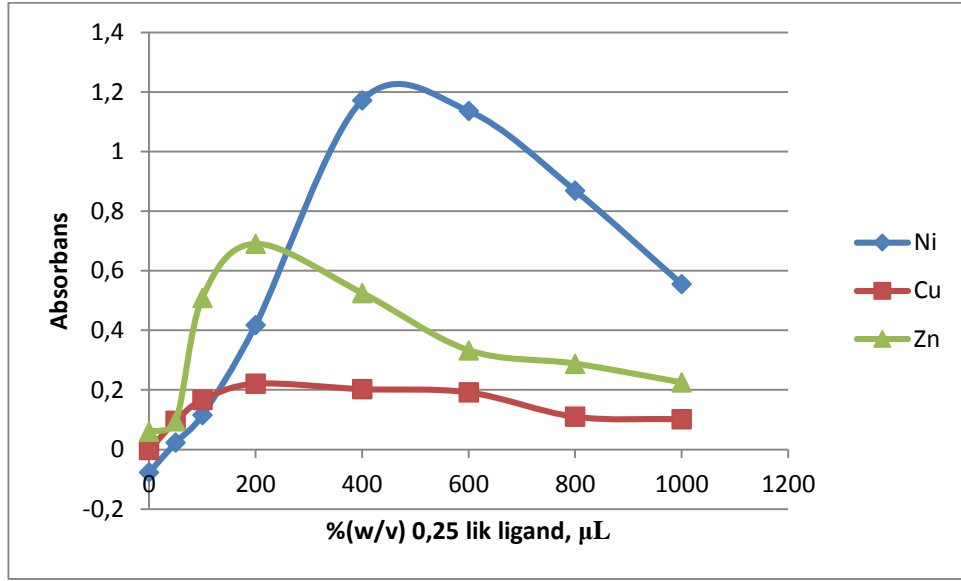
Analit sinyali üzerine dağıtıcı çözücü hacminin etkisini araştırmak için 0-2000 μL aralığındaki dağıtıcı çözücü hacimleri 200 μL ekstraksiyon çözücüsüyle karıştırılarak dağıtıcı çözücüsü olarak denendi. Şekil 5.12’de görüldüğü gibi uygun dağıtıcı çözücü miktarının Ni(II) için 200 μL asetonitril, Cu(II) için 800 μL etanol, Zn(II) için 800 μL dimetilsülfoksit’in yeterli olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.12. Analitik sinyal üzerine dağıtıcı çözücü hacminin etkisi: (Ni: 200 µL 50 µg mL⁻¹; Ligand: 400 µL 0.25 % (m/v); λ: 310±2 nm, pH: 10, Cu: 100 µL 50 µg mL⁻¹; Ligand: 200 µL 0.25 % (m/v); λ: 320±2 nm, pH: 10, Zn: 200 µL 50 µg mL⁻¹; Ligand: 200 µL 0.25 % (m/v); λ: 298±2 nm, pH: 10)

5.8. Ligant Miktarının Etkisi

% 0.25'lik ligand çözeltisinden 0-1000 µL'lik hacimler kullanılarak her üç metalin absorbansı üzerine ligandın etkisi araştırıldı. Çalışılan aralıktaki ligand konsantrasyonunun analitik sinyal üzerindeki etkisi aşağıdaki Şekil 5.13'te görülmektedir. Böylece Ni(II) için 400 µL, Cu(II) için 200 µL, Zn(II) için 200 µL'lik hacimler sonraki deneysel çalışmalarda ligand çözeltisi hacimleri olarak alındı.



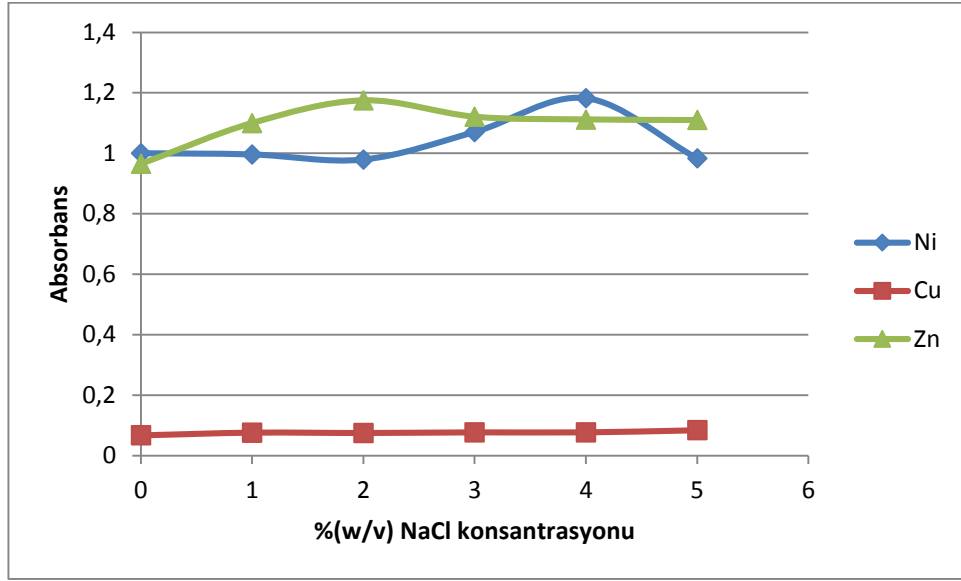
Şekil 5.13. Analitik sinyal üzerine ligand miktarının etkisi: (Ni: 200 µL 50 µg mL⁻¹; Ligand: 0-1000 µL 0.25 % (m/v); λ: 310±2 nm, pH: 10, Cu: 100 µL 50 µg mL⁻¹; Ligand: 0-1000 µL 0.25 % (m/v); λ: 320±2 nm, pH: 10, Zn: 200 µL 50 µg mL⁻¹; Ligand: 0-1000 µL 0.25 % (m/v); λ: 298±2 nm, pH: 10)

5.9. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Ekstraksiyon süresi, örnek üzerine tampon, ligand ve çözücüler karışımının enjekte edilmesi ile santrifüje başlama arasındaki zaman olarak değerlendirildi. Ekstraksiyon süresi, sabit deney şartlarında 3-15 dakika aralığındaki sürelerde denendi. Elde edilen sonuçlar, ekstraksiyon süresinin analit sinyali üzerine önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. DLLME'nin ekstraksiyon süresinden bağımsız olması önemli bir avantaj sağlamıştır.

5.10. Ekstraksiyon Üzerine Tuz Etkisi

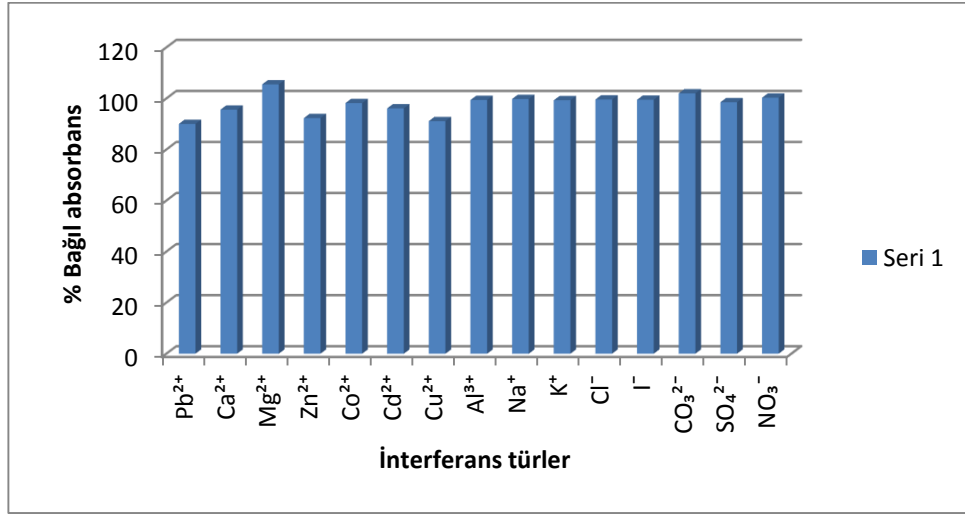
Elektrolit çözeltisinin ekstraksiyon üzerine etkisini araştırmak için diğer deney koşulları sabit tutulup % (w/v) 0-5 aralığındaki NaCl çözeltileri kullanılarak her üç metalin absorbansı üzerine tuz konsantrasyonunun etkisi araştırıldı. İyonik şiddetin artmasına rağmen analitik sinyallerin fazla değişmediği gözlemlendi.



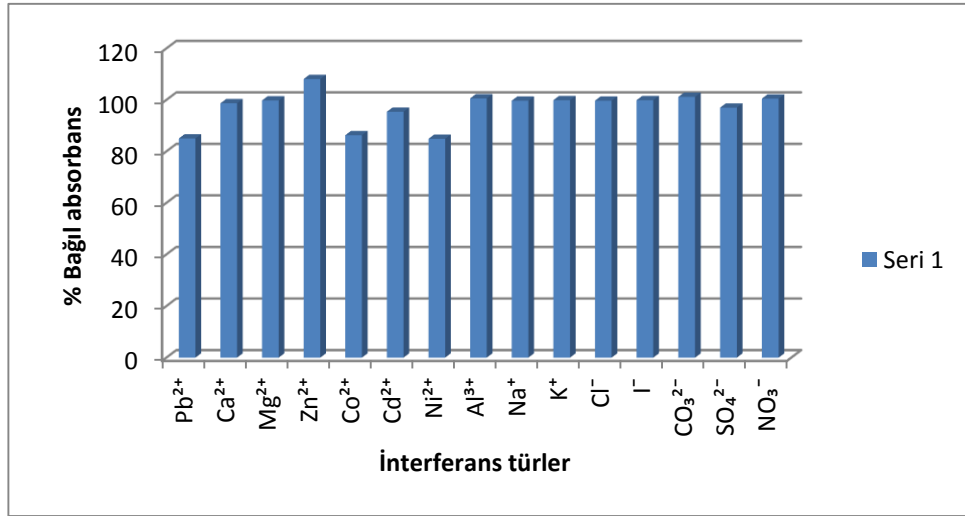
Şekil 5.14. Analitik sinyal üzerine tuz miktarının etkisi: (Ni: 60 μL 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Ligand: 400 μL 0.25 % (m/v); λ : 310 \pm 2 nm, pH: 10, Cu: 100 μL 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Ligand: 200 μL 0.25 % (m/v); λ : 320 \pm 2 nm, pH: 10, Zn: 1000 μL 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Ligand: 200 μL 0.25 % (m/v); λ :298 \pm 2 nm, pH:10)

5.11. İnterferanslar

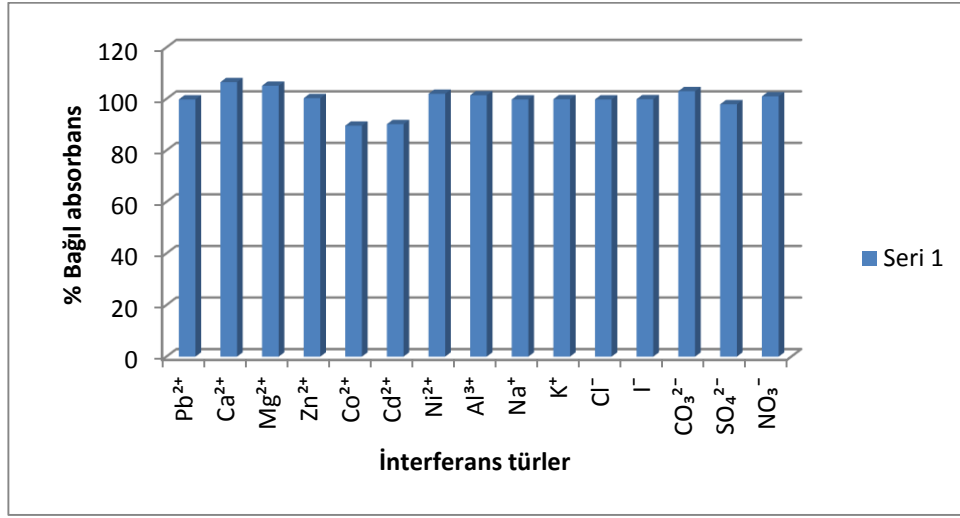
Su örneklerinde yaygın olarak bulunan bazı iyonların analitik sinyal üzerine etkisi araştırıldı. Bu denemelerde 0.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ni(II); 0.3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II); 3.3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Zn(II) içeren su örnekleri ve farklı konsantrasyonlardaki interferans iyonların optimize edilmiş ekstraksiyon prosedürüne göre absorbans üzerine etkisi araştırıldı. İnterferans iyonların 0.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ni(II) üzerine etkisi Şekil 5.15’de, 0.3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II) iyonu üzerine etkisi Şekil 5.16’de, 3.3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Zn(II) iyonu üzerine etkisi Şekil 5.17’de görülmektedir.



Şekil 5.15. İnterferans türlerin 0.2 µg mL⁻¹ Ni(II) iyonunun analitik sinyali üzerine etkisi: K⁺, Na⁺, Cl⁻, I⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ (1/1000), Pb²⁺ (1/500), Ca²⁺, Mg²⁺(1/100), Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ (1/50).



Şekil 5.16. İnterferans türlerin 0.3 µg mL⁻¹ Cu(II) iyonunun analitik sinyali üzerine etkisi: K⁺, Na⁺, Cl⁻, I⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ (1/1000), Pb²⁺ (1/500), Ca²⁺, Mg²⁺(1/100), Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ (1/50).



Şekil 5.17. İnterferans türlerin 3.3 µg mL⁻¹ Zn(II) iyonunun analitik sinyali üzerine etkisi: K⁺, Na⁺, Cl⁻, I⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ (1/1000), Pb²⁺ (1/500), Ca²⁺, Mg²⁺(1/100), Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ (1/50).

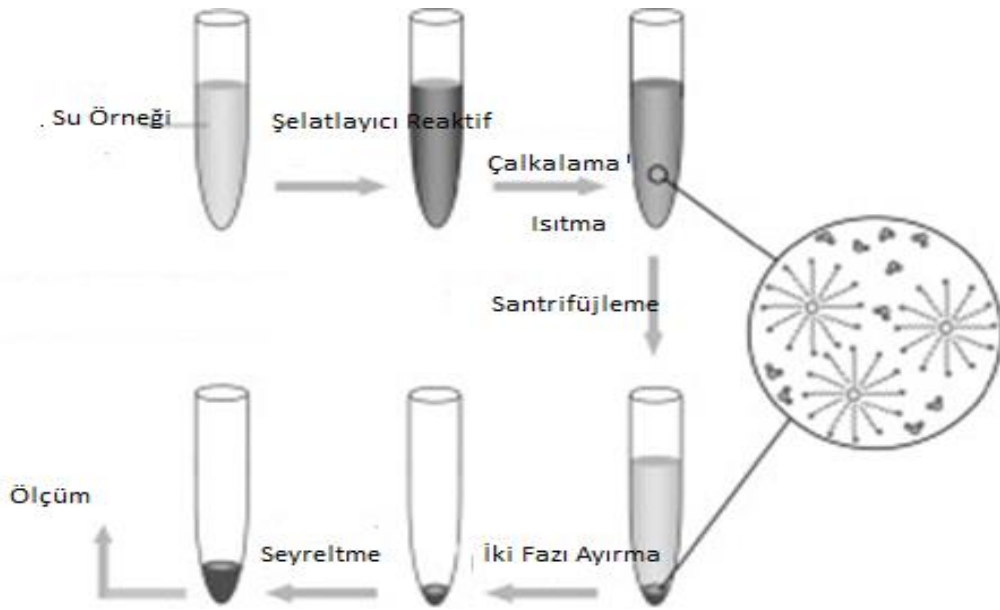
Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17’de su örneklerinde bulunabilecek yaygın bazı kation ve anyonların Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının analitik sinyalleri üzerine etkisi görülmektedir.

5.12. Dağıtıcı Sıvı -Sıvı Mikroekstraksiyonun Uygulanması

Optimize edilen ekstraksiyon şartlarında Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için sırasıyla 200 µL asetonitril, 800 µL etanol, 800 µL dimetilsülfoksit (dağıtıcı çözücü olarak) ve 200 µL kloroform (ekstraksiyon çözücüsü olarak) karışımı 2.0 mL’lik şırınga kullanarak örnek çözeltilere hızlıca enjekte edildi. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözeltisi ilave edilince çözelti ortamında oluşan küçük küreciklere metal kompleksi ekstrakte olur. Karışım 3500 rpm de 4 dakika santrifüjlenerek küçük kürecikler birleşip büyük bir damlaya dönüşerek santrifüj tüpünün dibinde çöktürülür. Santrifüj tüpünün üst kısmındaki sulu faz bir Pasteur pipetle boşaltılır. Altaki organik faz dağıtıcı çözücü ile 2.0 mL’ye seyreltilerek belirlenen dalga boylarında absorbanları okundu.

5.13. Su Örneklerinin Analize Hazırlanması

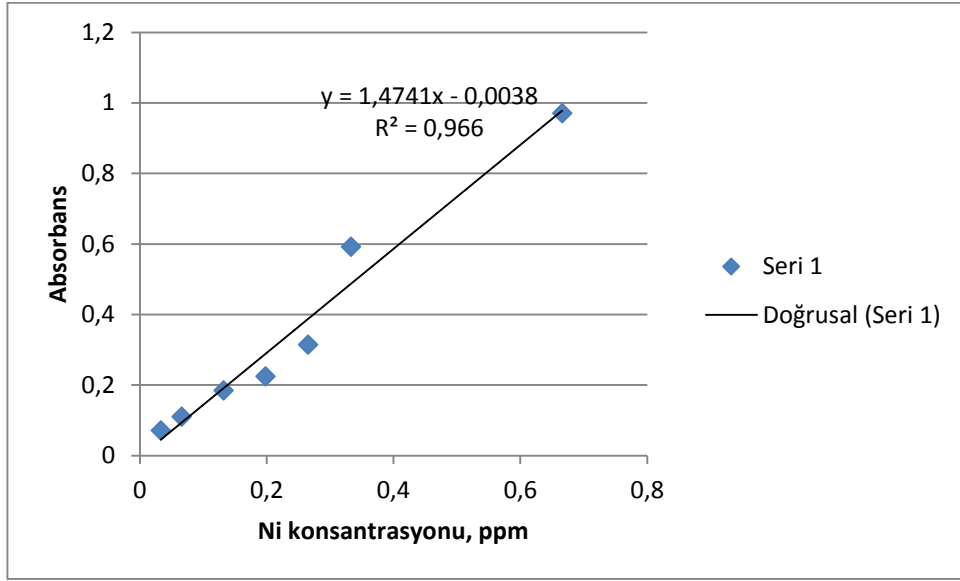
12.0 mL'lik su örnekleri 15 mL'lik santrifüj tüplerine alınarak üzerine 2.0 mL 1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ pH 10 tamponu eklendi. Sonra ağırlıkça/hacimce % 0.25'lik ligant çözeltisinden yeterli miktarlar eklenip, her eklemekten sonra çözelti iyice karıştırılıp 1-2 dakika bekletildikten sonra dağıtıcı sıvı- sıvı mikroekstraksiyonu uygulandı.



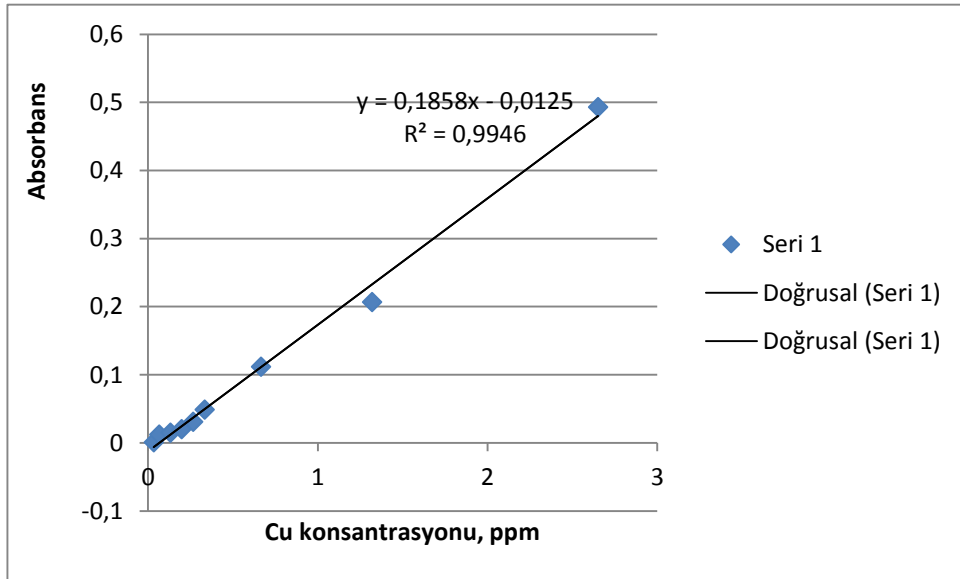
Şekil 5.18. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi

5.14. Analitik Performans

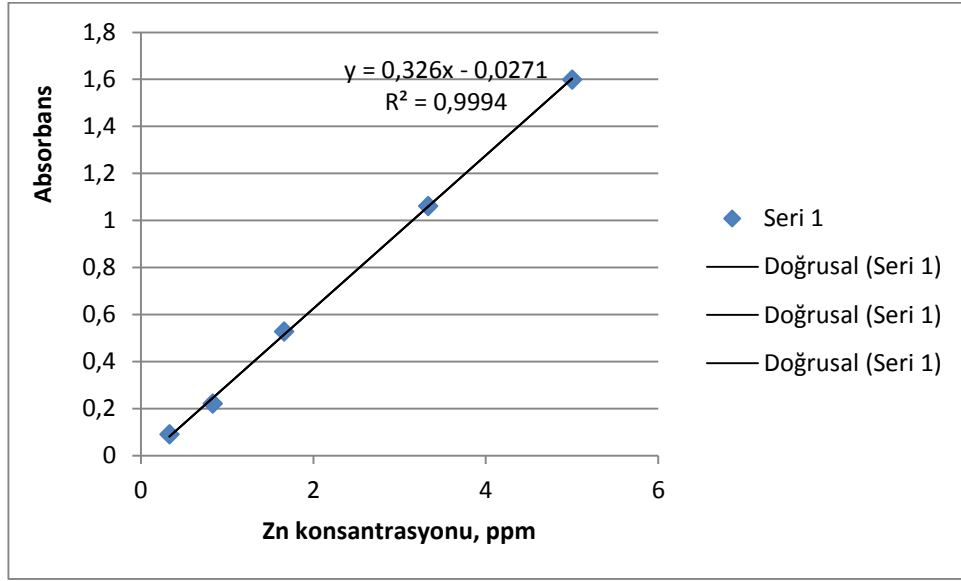
Deneysel şartları optimize edilmiş Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) tekniği kullanılarak içerikleri bilinen miktarlardaki Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) çözeltilerinin 15 mL'lik kısmına DLLME uygulanarak kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra elde edilen yaklaşık 200 μL 'lik organik faz, 2.0 mL'ye uygun dağıtıcı çözücü ile seyreltilerek absorbansları okundu. Böylece teorik zenginleştirme faktörü 60, deneysel zenginleştirme faktörü 6.0 olarak gerçekleşti.



Grafik 5.1. Optimize edilen deney koşullarında Ni(II) için elde edilen kalibrasyon Grafiği.



Grafik 5.2. Optimize edilen deney koşullarında Cu(II) için elde edilen kalibrasyon grafiği.



Grafik 5.3. Optimize edilen deney koşullarında Zn(II) için elde edilen kalibrasyon grafiği.

Bu kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak, su örneklerindeki her bir metal konsantrasyonu hesaplandı.

Tablo 5.2. Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerindeki Ni(II) miktarları ($\bar{x} \pm s$, $n= 3$)

Örnek	Eklenen, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Verim, %
Musluk suyu	–	ND ^a	–
	0.0666	0.0646 \pm 0.0016	97.0
Şişe su	–	ND ^a	–
	0.0666	0.0681 \pm 0.0024	103.1

^aNot Detected (Tayin Edilemedi)

Tablo 5.3. Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerindeki Cu(II) miktarları ($x\pm s$, $n=3$)

Örnek	Eklenen, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Verim, %
Musluk suyu	–	0.112 ± 0.019	–
	0.132	0.2400 ± 0.0016	98.4
Şişe su	–	0.119 ± 0.017	–
	0.132	0.2510 ± 0.0013	99.2

Tablo 5.4. Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerindeki Zn(II) miktarları ($x\pm s$, $n=3$)

Örnek	Eklenen, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Verim, %
Musluk suyu	–	0.552 ± 0.037	–
	0.833	1.285 ± 0.0016	104.4
Şişe su	–	0.699 ± 0.027	–
	0.833	1.532 ± 0.0024	96.4

6. SONUÇ

Basitliği, hızı, düşük analiz maliyeti, yüksek zenginleştirme faktörü, yüksek verimi, az organik çözücü ve örnek hacmi gerektirmesi Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin başlıca avantajlarıdır. Analit kayıpları ve kirlilik problemleri sıvı-sıvı ekstraksiyonundan daha azdır.

Bu çalışmada, su örneklerindeki Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin eser düzeylerdeki miktarlarını belirlemek için bir Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) metodu geliştirildi. Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin zenginleştirilmesinde ve tayininde kompleksleştirici reaktif olarak yeni bir ligand olan 4-benzoil-N-[(dietilamino)karbonotiyolil]-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit kullanıldı.

Su örneklerindeki bazı yaygın katyon ve anyonların etkisi interferans çalışması olarak değerlendirildi. Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin analitik sinyali üzerine K⁺, Na⁺, Cl⁻, I⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ (1/1000), Pb²⁺ (1/500), Ca²⁺, Mg²⁺(1/100), Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ (1/50) oranlarındaki iyonların önemli bir yan etkisinin (girişim) olmadığı gözlemlendi.

Tüm deney parametreleri, daha düşük tayin limiti elde etmek için en az üç tekrarla optimize edildi. 0.066 µg mL⁻¹ Ni(II), 0.132 µg mL⁻¹ Cu(II) ve 3.330 µg mL⁻¹ Zn(II) konsantrasyonlarının beş (n=5) tekrarı ile Bağıl Standart Sapma (BSS) sırasıyla; % 7.08; % 9.4; % 1.9 olarak hesaplandı. Gözlenebilme sınırı (LOD) tekrarlanan ölçüm sonuçlarının standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisi eğimine oranı (LOD= 3S/m) olarak hesaplandı. Elde edilen LOD değerleri Tablo 6.1, Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'de verilen literatür değerleri ile karşılaştırıldı.

Tablo 6.1. Ni(II) için farklı metotların analitik verileri

Metot	Ekstraksiyon metodu	Konsantrasyon aralığı, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Verim (%)	LOD, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Referans
Spektrofotometre	CPE	0.020-0.050	105.3	0.010	[28]
HPLC-UV	MD	2.0-20	102.9	0.180	[29]
Spektrofotometre	SPE	0.1-36.8		0.029	[30]
FAAS	MVBE	50.0-500	96.9-102.0	0.013	[31]
FAAS	SPE		98.0-99.0	0.040	[32]
ICP-OES	CPE		97.9	0.063	[54]
Spektrofotometre	DLLME	0.033 – 0.666	97.0-103.1	0.0074	Bu çalışmada

Tablo 6.2. Cu(II) için farklı metotların analitik verileri.

Metot	Ekstraksiyon metodu	Konsantrasyon aralığı, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Verim (%)	LOD, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Referans
Spektrofotometre	DLLME	0.003-0.100	105.3	1.4×10^{-4}	[49]
FAAS	SPE	0.01-0.24	96.9	1.6×10^{-3}	[50]
FAAS	SPE	0.02-0.20	97	4.9×10^{-3}	[51]
ICP-OES	USAEME	0.001-1.00	96.3-103.6	2.9×10^{-4}	[52]
ICP-OES	SPE	0.2-4.0	98.0	1.6×10^{-3}	[53]
ICP-OES	CPE		97.7	1.2×10^{-3}	[54]
Spektrofotometre	DLLME	0.132– 4.000	97.5-108.1	0.027	Bu çalışmada

Tablo 6.3. Zn(II) için farklı metotların analitik verileri.

Metot	Ekstraksiyon metodu	Konsantrasyon aralığı, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Verim (%)	LOD, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Referans
Spektrofotometre	CPE	0.005-0.250	95-104	1.2×10^{-3}	[48]
FAAS	SPE	0.01-0.17	97.0	1.1×10^{-3}	[50]
FAAS	SPE	0.02-0.30	98.0	3.3×10^{-3}	[51]
ICP-OES	USAEME	1.000-1000	99.1-101.9	0.17×10^{-3}	[52]
ICP-OES	SPE	0.2-4.0	95	1.5×10^{-3}	[53]
ICP-OES	CPE		100.1	1.1×10^{-3}	[54]
Spektrofotometre	DLLME	0.033 – 5.000	96.4 - 104.4	0.159	Bu çalışmada

Tablo 6.4. Musluk suyu ve şişelenmiş su örneklerinde bulunan Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) miktarları ($x \pm s$, n= 3)

Su Örneği	Ni(II), $\mu\text{g mL}^{-1}$	Cu(II), $\mu\text{g mL}^{-1}$	Zn(II), $\mu\text{g mL}^{-1}$
Musluk suyu	ND ^a	0.112 ± 0.019	0.552 ± 0.037
Şişe su	ND ^a	0.119 ± 0.017	0.699 ± 0.027

^a Not Dedected (Tayin Edilemedi)

Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) için literatürde belirtilen diğer metotlarla karşılaştırıldığında optimize edilen DLLME metodunun, kısa ekstraksiyon işlemleri, daha az organik çözücü (ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü) gerektirmesi, daha az zaman alması (yaklaşık 5 dakika), düşük örnek hacmi (12 mL), geniş lineer dinamik aralık ve daha düşük tayin sınırı gibi avantajlara sahip olduğu görüldü.

Bu avantajlar, eser düzeylerdeki Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)'nin tayini için, DLLME metodunun, basit bir spektrofotometreye sahip bir laboratuvarında rutin analizlerde kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Edson, L.S., Paulo dos., S.R., Maria, F. G., Simultaneous Preconcentration of Copper, Zinc, Cadmium, and Nickel in Water Samples By Cloudy Point Extraction Using 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1133-1138, 2009.
2. Tabrizi, H.B., Development of Cloud Point Extraction-Spectrofluorimetric Method for Trace Copper(II) Determination in Water Samples and Parenteral Solutions, *J. Hazard. Mater. B*, 139, 260-264, 2007.
3. Gama, E.M., Lima, A.S., Lemos, V.A., Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination in Environmental Samples Using Polyurethane Foam/Me-BTANC, *J. Hazard. Mater.*, 136, 757-762, 2006.
4. Maranhao, T.A., Borges, D.L.G., Veiga, M.A.M.S., Curtius, A.J., Cloud Point Extraction for the Determination of Cadmium and Lead in Biological Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60, 667-672, 2005.
5. Borland, W.W., Allan, B.F., Neilson, J. M., In Reply: Two Laboratory Evaluations of the Ames Glucometer, *Clin. Chem.*, 28, 2449-2450, 1982.
6. Scherz, H., Kirchhoff, E., Trace Elements in Foods: Zinc Contents of Raw Foods-A Comparison of Data Originating From Different Geographical Regions of the World, *J. Food Comp. Anal.*, 19, 420-426, 2006.
7. Amin A. S., Utility of A Solid Phase Spectrophotometry to Determine Trace Amounts of Zinc in Environmental and Biological Samples, *Analytical Biochemistry*, 418, 172-179, 2011.
8. Jana, V., Vasil, A., et al., A Novel, Environmentally Friendly Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure for The Determination of Copper, *Microchemical Journal*, 99, 40-45, 2011.
9. Yongwen, L., Xijun, C., et al., Solid Phase Spectrophotometric Determination of Nickel in Water and Vegetable Samples at sub- $\mu\text{g/L}$ Level With o-Carboxylphenyldiazoaminobenzene Loaded XAD-4, *Talanta*, 64, 160-166, 2004.
10. Shaltout, A.A., Ibrahim, M. A., Detection Limit Enhancement of Cd, Ni, Pb and Zn Determined by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, *J. Anal. Sci. Spectros*, 52, 276-286, 2007.
11. Fragueiro, S., Lavilla, I., Bendicho, C., Hydride Generation-Headspace Single-Drop Microextraction-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Method for Determination of Selenium in Waters After Photoassisted Prereduction, *Talanta*, 68, 1096-1101, 2006.

12. Silveira, J.N., Lara, P.C.P., et al, Determination of As, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, and V in Antihypertensive Drugs Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *At. Spectrosc.*, 28, 1-7, 2007.
13. Park, Y.J., Fray, D.J., Separation of Zinc and Nickel Ions in a Strong Acid Through Liquid- Liquid Extraction, *J. Hazard. Mater.*, 163, 259-265, 2009.
14. Bhaskara Sarma, P.V.R., Reddy, B.R., "Liquid-Liquid Extraction of Nickel at Macro- Level Concentration From Sulphate/Chloride Solutions Using Phosphoric Acid Based Extractants, *Miner. Eng.*, 15, 461-464, 2002.
15. Şahin, C.A., Efeçinar, M., Şatıroğlu, N., Combination of Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry for Preconcentration and Determination of Nickel and Manganese Ions in Water and Food Samples, *J. Hazard. Mater.*, 176, 672-677, 2010.
16. Manzoori, J.L., Nezhad, G.K., Development of a Cloud Point Extraction and Preconcentration Method for Cd and Ni Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Anal. Chim. Acta*, 521, 173-177, 2004.
17. Jiang, H., Qin, Y., Hu, B., Dispersive Liquid Phase Microextraction (DLPME) Combined With Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) for Determination of Trace Co and Ni in Environmental Water and Rice Samples, *Talanta*, 74, 1160-1165, 2008.
18. Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., et al., A Novel Ionic Liquid/Micro-Volume Back Extraction Procedure Combined With Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace Nickel in Samples of Nutritional Interest, *J.Hazard. Mater.*, 173, 534-538, 2010.
19. Shokoufi, N., Shemirani, F., Assadi, Y., Fiber Optic-Linear Array Detection Spectrophotometry in Combination With Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Simultaneous Preconcentration and Determination of Palladium and Cobalt, *Anal. Chim. Acta*, 597, 349-356, 2007.
20. Naseri, M.T., Hosseinia, M.R.M., Y. Assadi, Y., Kiani, A., Rapid Determination of Lead in Water Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled With Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 75, 56-62, 2008.
21. Kokya, T.A., Farhadi, K., Optimization of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for The Selective Determination of Trace Amounts of Palladium by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, *J. Hazard. Mater.*, 169, 726-733, 2009.
22. Gharehbaghi, M., Shemirani, F., Baghdadi, M., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Spectrophotometric Determination of Cobalt in Water Samples, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 88, 513-523, 2008.

23. Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseinia, M.R.M., et al., Determination of Organic Compounds in Water Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *J. Chromatogr. A*, 1116, 1-9, 2006.
24. Berijani, S., Assadi, Y., Anbia, M., et al., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined With Gas Chromatography-Flame Photometric Detection - Very Simple, Rapid and Sensitive Method for The Determination of Organophosphorus Pesticides in Water, *J. Chromatogr. A*, 1123, 1-9, 2006.
25. Kozani, R.R., Assadi, Y., Shemirani, F., et al., Part-per-trillion Determination of Chlorobenzenes in Water Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined Gas Chromatography-Electron Capture Detection, *Talanta*, 72, 387-393, 2007.
26. Başer, Can H., Tıbbi ve Aromatik Bitkisel Ürünlerin Üretimi ve Kalite Kontrolü, 38-48, 2012.
27. Ping. S., Danil. W., Ionic Liquids in Analytical Chemistry, *Analytica Chimica Acta*, 661, 1-16, 2010.
28. Pie. L., Jing. X., Qian. L., Application of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and High Performance Liquid Chromatography for The Determination of Three Phthalate Esters in Water Samples, *Analytica Chimica Acta*, 609,53-58, 2008.
29. Sarafraz-Yazdi, A., Amiri A., Liquid-Phase Microextraction, *Trends Anal. Chem*, 29, 1, 1-14, 2010. Demirci,A., Özçimder, M., *Kimyada Ayırma Yöntemleri*, Kuban Matbaacılık Yayıncılık, Ankara, 2008.
30. Demirci A., Özçimder N., *Kimyada Ayırma Yöntemleri*, Kuban Matbaacılık Yayıncılık, Ankara, 2008
31. Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Recent Development in Liquid Phase Microextraction for Determination of Trace Level Concentration of Metals –A Review, *Anal. Chim. Acta.* , 658, 107-119, 2010.
32. Dietz, C., Sanz, J., C'amara, C., Recent Developments in Solid-Phase Microextraction Coatings and Related Techniques, *J. Chromatogr. A*, 1103, 183-192, 2006.
33. Malik, A. K., Kaur, V., Verma, N., A Review on Solid Phase Microextraction High Performance Liquid Chromatography as a Novel Tool for the Analysis of Toxic Metal Ions, *Talanta*, 68,842-849, 2006.
34. Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary, D.K., A Review on Development of Solid Phase Microextraction Fibers by Sol-Gel Methods and Their Applications *Anal. Chim. Acta*, 610, 1-14, 2008.

35. Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., Liquid_Phase Microextraction With Porous Hollow Fibers a Miniaturized and Highly Filxible Format for Liquid-Liquid Extraction, J. Chromatogr. A, 1184, 132-142, 2008.
36. Khani, R., Shemirani, F., Majidi B., Combination of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry for Preconcentration and Determination of Copper in Water Samples , Desalination, 266, 238-243, 2011.
37. Najafi, N.M., Tavakoli, H., Seidi, S., Speciation and Determination of Ultra Trace amounts of İnorganic Tellirium in Environmental Water Samples by Dispersive Liquid-liquid Microextraction and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Anl. Chim. Acta, 670, 18-23, 2010.
38. Khalili Zanjani, M.r., Yamini, Y., Shariati, S., et al., A new Liquid-Phase Microextraction Method Based on Solidification of Floating Organic Drop, Anal. Chim. Acta, 585, 286-293, 2007.
39. <http://w3.balikesir.edu.tr/hnamli/oya/ir/irspk2.ppt>.
40. Kimya Teknolojisi, Spektrofotometre, Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları, Ankara, 2012.
41. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Çev:Kılıç, E., Köseoğlu , F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
42. http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/Spektrofotometre.pdf
43. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nikel>.
44. Şahin, E.A., Nikel-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotta Metanol Oksidasyonunun Araştırılması, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2012.
45. <http://acikarsiv.ankara.edu.tr/eng/browse/Ceren%20TALYAK%20BAĞDU.p>.
46. <http://acikarsiv.ankara.edu.tr/browse/23738/tez1.pdf>
47. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodydik/kullanım2.html>.
48. Tabrizi, A.B., Cloud Point Extraction and Spectrofluorimetric Determination of Aluminium and Zinc in Footstuffs and Water Samples, Food Chemistry, 100, 1698-1703, 2007.
49. Arvand, M., Bozorgzadeh, E., Zanjanchi, M.A., et al., Dispersive Liquid-Liquid Microextraction of Fe(II) and Cu(II) with Diethyldithiocarbamate and Their Simultaneous Spectrophotometric Determination Using Mean Centering of Ratio Spectra, Journal of Analytical Chemistry, 69, 243-247, 2014.

50. Ghaedi, M., Mortazavi, K., Montazerzohari, M., et al., Flame Atomic Absorbtion Spectrometric (FASS) Determination of Copper, Iron and Zin in Food Samples After Solid-Phase Extraction on Schiff Base- Modified Duolite XAD 761 , *Materials Science and Engineering C*, 33,2338-2344,2013
51. Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Sajedi, M., et al., Comparison of Novel Sorbents for Preconcentration of Metals Ions Prior to Their Flame Atomic Absorbtion Spectrometry Determination, *Journal of Industrial and Chemistry*, 19, 1781-1787, 2013.
52. Sereshti, H., Heravi, Y.E., Samadi, S., Optimized Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction for Simultaneous Trace Multielement Determination of Heavy Metals in Real Water Samples by ICP-OES, *Talanta*, 97, 235-241,2012.
53. Feist, B., Mikula, M., Preconcentration of Heavy Metals on Activated Carbon and Their Determination in Fruits by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Food Chemistry*, 147, 302-306, 2014.
54. Silva, E.L., Roldan, P.S., Gine, M.F., Simultaneous Preconcentration of Copper, Zinc, Cadmium, and Nickel in Water Samples by Cloud Point Extraction Using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 171,1133-1138, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Yozgat-Sorgun'da doğan Şule AÇIKGÖZ, ilk, orta ve lise öğrenimini sırasıyla Ziya Gökalp İlkokulu, Ticaret Ortaokulu ve Yozgat Lisesi'nde tamamlamıştır. 1996 yılında kazandığı Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2002 yılında başarıyla bitirmiştir.

2012 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Doç. Dr. İsmail AKDENİZ danışmanlığında hazırladığı “Su Örneklerinde Organik Reaktifler ve UV-VIS Spektrofotometre Kullanarak Metal Tayini İçin Bir Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) Yöntemi Geliştirme” başlıklı teziyle 2014 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Bilal Şahin Mah. Ahmet Yesevi Cad. Park Palas Sit. A-Blok No:3/14

66100 YOZGAT

Telefon: (505) 247 39 79

E-posta: sule140278_eyup@hotmail.com