

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



**DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE
NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE
ICP-MS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İBRAHİM ÇELİK

BALIKESİR, NİSAN - 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

İbrahim ÇELİK tarafından hazırlanan “**DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ICP-MS İLE TAYİNİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17.04.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Derya KARA FISHER



Üye
Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU



Üye
Yrd. Doç. Dr. Serap UZUNOĞLU



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

ÖZET

**DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE NADİR
TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ICP-MS İLE
TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İBRAHİM ÇELİK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)

BALIKESİR, NİSAN - 2014

Nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesinde hali hazırda birçok analitik yöntem bulunmasına rağmen bunlardan çevreye en az zarar veren, en ekonomik olan, uygulama basitliği sağlayan en uygun yöntem olacaktır. Bu amaç ile bu şartları sağlayan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi önderiştirme yöntemi olarak seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı ligand kullanılmadan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi ile doğal su örneklerinde nadir toprak elementlerinin (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu) önderiştirilmesi ve ICP-MS tekniği ile tayini için yöntem geliştirmektir. Bu çalışmanın ilk aşamasında iyi bir ekstraksiyon veriminin elde edilebilmesi için; pH, dispersif çözücü hacmi, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, NaCl derişimi gibi farklı parametrelerin etkileri optimize edilmiştir. Optimize edilen deneysel koşullar altında dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile nadir toprak elementlerinin tayininin çeşitli doğal su örneklerinde uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Önerilen metodun en önemli avantajları; uygulama basitliği, hızlı gerçekleşmesi, düşük hacimlerde çözücü kullanımı ve düşük maliyetli olmasıdır. Optimize edilen deneysel koşullar altında nadir toprak elementlerine ait gözlenebilir sınırları 0,04-0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ değerleri arasında bulunmuştur. Önerilen metod çeşme suyu, dere suyu, deniz suyu gibi doğal su örneklerinde başarıyla uygulanmış ve tatmin edici geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Analizi yapılan örneklerdeki nadir toprak elementlerinin ortalama geri kazanım değerleri; çeşme suyu için (% 95,2-102,2), dere suyu için (% 86,3-112,7), deniz suyu için (% 92,8-116,9) olarak bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, nadir toprak elementleri, ICP-MS, önderiştirme, mikroekstraksiyon

ABSTRACT

PRECONCENTRATION OF RARE EARTH ELEMENTS USING OF DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION METHOD AND DETERMINATION BY ICP-MS

MSC THESIS

İBRAHİM ÇELİK

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)

BALIKESİR, APRIL 2014

Although there are a lot of analytic methods currently available, the most economical and least environmentally damaging one would be the best for the pre-concentration and determination of the rare earth elements. With this purpose, dispersive liquid-liquid microextraction method which has provided requirements and was deemed appropriate.

The purpose of this study is to develop a new method for pre-concentration of rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) in natural water samples by dispersive liquid-liquid microextraction method without using a ligand and then determination using the technique of ICP-MS. In the first step of this work, the parameters to obtain a good extraction efficiency; e.g. pH, volume of extractant/disperser solvent and concentration of NaCl were optimized. The applicability of the method developed for determination of rare earth elements in different natural water samples was investigated under the optimized experimental conditions.

The most important advantages of the proposed method are; simplicity of operation, rapidity, use of a low volume of organic solvent and low costs. The limits of detection of rare earth elements were between 0,04 - 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ under the optimized experimental conditions. The proposed method was successfully applied to samples such as tap water, river water and sea water. Satisfactory recoveries were obtained with the percentage recovery values of the rare earth elements for spiked water samples being between 95,2 and 102,2 for tap water, between 86,3 and 112,7 for river water and between 92,8 and 116,9 for sea water.

KEYWORDS: dispersive liquid-liquid microextraction, rare earth elements, ICP-MS, pre-concentration, microextraction

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları	4
1.2 Nadir Toprak Elementlerinin Biyolojik Etkileri.....	6
2. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ	8
3. ESER ELEMENT TAYİNLERİ.....	11
4. ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ	13
4.1 Geri Kazanım Verimi	13
4.2 Önderiştirme Faktörü (Önderiştirme Katsayısı).....	14
4.3 Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı	15
4.4 Eser Element Tayinlerinde Önderiştirme Teknikleri	15
4.4.1 Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	17
4.4.2 Buharlaştırma.....	18
4.4.3 Adsorpsiyon	18
4.4.4 Ekstraksiyon.....	19
4.4.4.1 Dağılma Katsayısı	20
4.4.4.2 Dağılma Oranı	21
4.4.5 Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu.....	21
4.4.5.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuna Karşılık Diğer Metotlar	22
4.4.5.2 Mikroekstraksiyon	23
4.4.6 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME).....	24
4.4.7 DLLME' nin Prensipleri.....	25
4.4.8 DLLME de Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Parametreler.....	26
4.4.8.1 Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi	26
4.4.8.2 Dispersif Çözücünün Seçimi.....	26
4.4.8.3 Ekstraksiyon Çözücüsünün Hacminin Etkisi	27
4.4.8.4 Dispersif Çözücünün Hacminin Etkisi.....	27
4.4.8.5 Ekstraksiyon Süresinin Etkisi	27
4.4.8.6 Tuz İlavesinin Etkisi	28
4.4.9 DLLME'nin Sınırlamaları ve Gelecekteki Eğilimleri	28
5. ICP- KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (ICP-MS).....	30
6. ÇALIŞMANIN AMACI.....	33
7. MATERYAL VE METOT	34
7.1 Materyal.....	34
7.1.1 Deneylerde Kullanılan Araç Gereçler.....	34
7.1.2 Deneylerde Kullanılan Reaktifler	35
7.1.3 Metal Standartları	35
7.1.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar.....	35

7.1.5	Kullanılan Asitler ve Bazlar	36
7.1.6	Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları	37
7.1.6.1	Nadir Toprak Metalleri Stok Çözeltileri	37
7.1.6.2	Tamamlama Çözeltisi.....	37
7.1.6.3	Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı	37
7.1.6.4	Tampon Çözeltiler.....	39
7.1.6.5	ICP-MS ile Ölçümde İç Standart Olarak Kullanılan İndiyum ve İridyum Çözeltilerinin Hazırlanması.....	40
7.2	Yöntem	41
7.2.1	Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi	41
7.2.1.1	pH' ın Etkisi	41
7.2.1.2	Karbon Tetra-klorür Hacminin Etkisi	41
7.2.1.3	Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi.....	42
7.2.1.4	NaCl Derişiminin Etkisi	43
7.3	Önderiştirme Deneyleri	43
7.4	Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	45
7.5	Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri.....	45
7.6	Örnek Analizleri	45
7.6.1	Sentetik Deniz Suyu Analizi.....	45
7.6.2	Çeşme Suyu Analizi.....	46
7.6.3	Deniz Suyu Analizi	47
7.6.4	Dere Suyu Analizi.....	47
8.	BULGULAR	49
8.1	Optimum Şartların Belirlenmesi.....	49
8.1.1	pH Faktörü	49
8.1.2	Karbon Tetra-klorür Hacminin Etkisi.....	51
8.1.3	Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi	53
8.1.4	NaCl Derişiminin Etkisi.....	56
8.2	Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	58
8.3	Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri	66
8.4	Önderiştirme Deneyleri	67
8.5	Örnek Analizleri	69
8.5.1	Sentetik Deniz Suyu Analizi.....	69
8.5.2	Çeşme Suyu Analizi.....	70
8.5.3	Deniz Suyu Analizi	73
8.5.4	Dere Suyu Analizi.....	76
9.	SONUÇ VE ÖNERİLER	79
9.1	Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi	79
9.1.1	pH Faktörü	79
9.1.2	Karbon Tetra-klorür Hacminin Etkisi.....	79
9.1.3	Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi	79
9.1.4	NaCl Derişiminin Etkisi.....	80
9.2	Önderiştirme Deneyleri	80
9.3	Geliştirilen Yöntemin Su Örneklerinde Uygulaması	81
9.3.1	Sentetik Deniz Suyu Analizi.....	81
9.3.2	Doğal Su Örneklerinin Analizi	81
9.4	Sonuç	82
10.	KAYNAKLAR.....	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1: Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması	16
Şekil 4.2: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon prosedürü	25
Şekil 5.1: ICP-MS'in şematik diyagramı	31
Şekil 5.2: ICP-MS' de örnek girişinden kütle analizine kadar gerçekleşen işlemler .	31
Şekil 8.1: Nadir toprak elementleri iyonlarının önderiştirilmesinde pH' ın etkisi.....	50
Şekil 8.2: CCl ₄ hacminin ekstraksiyon verimine etkisi	52
Şekil 8.3: Dispersif çözücü hacminin ekstraksiyon verimine etkisi	54
Şekil 8.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi	57
Şekil 8.5: La için kalibrasyon grafiği	59
Şekil 8.6: Ce için kalibrasyon grafiği	59
Şekil 8.7: Pr için kalibrasyon grafiği	60
Şekil 8.8: Nd için kalibrasyon grafiği	60
Şekil 8.9: Sm için kalibrasyon grafiği	61
Şekil 8.10: Eu için kalibrasyon grafiği	61
Şekil 8.11: Gd için kalibrasyon grafiği	62
Şekil 8.12: Tb için kalibrasyon grafiği	62
Şekil 8.13: Dy için kalibrasyon grafiği	63
Şekil 8.14: Ho için kalibrasyon grafiği	63
Şekil 8.15: Er için kalibrasyon grafiği	64
Şekil 8.16: Tm için kalibrasyon grafiği	64
Şekil 8.17: Yb için kalibrasyon grafiği	65
Şekil 8.18: Lu için kalibrasyon grafiği	65
Şekil 8.19: Önderiştirme faktörüne karşılık % geri kazanım değerleri	67
Şekil 8.20: Sentetik deniz suyu ve saf su ile hazırlanan örneklerin karşılaştırılması	69

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Nadir toprak elementlerinin sembolleri ve atom numaraları	3
Tablo 1.2: Nadir toprak elementlerinin endüstriyel kullanım alanları-1	5
Tablo 1.3: Nadir toprak elementlerinin endüstriyel kullanım alanları-2.....	6
Tablo 7.1: ICP-MS cihazıyla ölçümlerde kullanılan operasyon koşulları	35
Tablo 7.2: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	36
Tablo 7.3: Kullanılan asitler ve bazlar	36
Tablo 7.4: Önderiştirme deneyindeki çözeltilerin çözeltilerin hazırlanışları	44
Tablo 8.1: Nadir toprak elementleri iyonlarının önderiştirilmesinde pH'ın etkisi	51
Tablo 8.2: CCl ₄ hacminin ekstraksiyon verimine etkisi.....	53
Tablo 8.3: Dispersif çözücü hacminin ekstraksiyon verimine etkisi	55
Tablo 8.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi	58
Tablo 8.5: Nadir toprak elementlerinin gözlenebilme ve tayin sınırları	66
Tablo 8.6: Önderiştirme faktörüne karşılık % geri kazanım değerleri.....	68
Tablo 8.7: Çeşme suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-1	71
Tablo 8.8: Çeşme suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-2	72
Tablo 8.9: Deniz suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-1	74
Tablo 8.10: Deniz suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-2	75
Tablo 8.11: Dere suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-1	77
Tablo 8.12: Dere suyu örneklerinde bulunan sonuçları-2	78

SEMBOL LİSTESİ

R: Geri kazanım

% R: Yüzde Geri Kazanım

Kd: Dağılma Katsayısı

D: Dağılma Oranı

ppm: Milyonda bir birim (Parts per million)

ppb: Milyarda bir birim (Parts per billion)

ppt: Trilyonda bir birim (Parts per trillion)

MR: Manyetik Rezonans

LOD: Gözlenebilme Sınırı (Limit of detection)

LOQ: Tayin Sınırı (Limit of quantification)

m: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

R²: Korelasyon katsayısının karesi, tayin katsayısı

% RSD: Yüzde Bağıl Standart Sapma

pKa: Asit ayrışma sabitinin (-) logaritması

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim süresince ve tez çalışmalarım boyunca büyük ilgi ve anlayış gösteren, farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla karşılaştığım engelleri aşabilmem için önümü aydınlatan, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Derya KARA FISHER' a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda pratik fikir ve önerileriyle bana destek olan Dr. Cennet KARADAŞ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım bu çalışmanın deneysel kısmında İngiltere-Plymouth Üniversitesi School of Geography Earth and Environmental Sciences (Coğrafya, Yeryüzü ve Çevre Bilimleri Bölümü) laboratuvarlarında yer alan bazı cihazlardan faydalanılmıştır. Bana bu imkânı sağlayan Plymouth Üniversitesine, İngiltere' de deneysel çalışmalarımı sürdürdüğüm süre zarfında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım bana her türlü imkân ve desteği sunmaktan hiç çekinmeyen değerli Dr. Andrew FISHER ve Prof. Dr. Steve HILL' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Erasmus öğrencisi olarak İngiltere' de bulunduğum süre boyunca hibe ile bana destek olan Balıkesir Üniversitesi Uluslararası İlişkiler Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü' ne teşekkür ederim.

Bugünlere gelebilmemde en büyük pay sahibi olduğuna inandığım, maddi manevi yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, en dayanılmaz zamanlarımda her daim yanımda olduklarını hissettiğim canım annem Ayfer ÇELİK' e, sevgili babam Hüseyin ÇELİK' e ve biricik kardeşim Melek ÇELİK' e en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Atom numarası 57 olan lantan ile atom numarası 71 olan lütesyum arasında yer alan lantanitler, nadir toprak elementleri olarak adlandırılırlar. Atom numarası 39 olan İtiryum ve atom numarası 21 olan skandiyumda nadir toprak elementlerine benzer kimyasal özelliklere sahip olduklarından bu gruba dâhil edilirler [1].

İç geçiş elementleri de denilen nadir toprak elementleri periyodik cetvelin f bloğunda yer alırlar. Bu bloğun ilk üyesi lantandır. Bu gruptaki elementlerin son elektronları 4f orbitaline yerleşmiş haldedir. Grup içinde yer alan elementlerden bazıları tam dolu ya da yarı dolu 4f orbitaline sahiptir. Örneğin; evropiyum (Eu) ve gadolinyum yarı dolu 4f orbitaline sahipken İtiryum ve lütesyum tam dolu 4f orbitaline sahiptir [1–3].

Nadir toprak elementlerinin hepsi $5s^25p^66s^2$ şeklinde aynı elektronik dizilime sahiptir. 4f orbitali kısmen doludur. Elektron geçişi yalnızca 4f orbitaline olur. Nadir toprak iyonları çoğunlukla 3^+ değerliğe sahiptirler. Bazen 2^+ ve 4^+ halde de bulunabilirler. Kendi içlerinde benzer özelliklere sahiptirler. Paramanyetikler, hem soğurma hem de yayınlama spektrumu verebilirler. Spektrumları sürekli değil, keskin çizgiler halindedir. Sadece Eu elementi sürekli spektruma sahiptir. Nadir toprak elementleri tipik geçiş elementleridir. Kuvvetli indirgeyici elementlerdir.

Nadir toprak elementleri atomik ağırlıklarına göre 2 alt gruba ayrılmaktadır. Lantanyumdan (La) evropiyum (Eu) elementine kadar olan ve atom numaraları 57 ile 63 arasında değişen elementler hafif nadir toprak elementleri, atom sayıları 64 ile 71 arasında değişen gadolinyum (Gd) ile lütesyum (Lu) arasındaki elementler ise ağır nadir toprak elementleri olarak adlandırılmaktadır. İtiryum ve skandiyum elementleri, atom numaraları sırasıyla 39 ve 21 olmasına rağmen, ağır nadir toprak elementlerine benzer kimyasal ve fiziksel özellikler göstermeleri sebebiyle bu grup elementlerine dâhil edilirler [1–3].

Nadir toprak elementleri aslında isminde söylendiği gibi pek nadir rastlanan elementler değildir. Bu elementlere nadir denmesinin nedeni, bu elementlerin

oksitlerine ilk kez gadolinit gibi az bulunan bir mineralin bileşiminde rastlanmış olmasından ve uzun süre oksitlerinin element sanılmasındandır.

Seryum yer kabuğunda en çok bulunan nadir toprak elementidir. Seryum, yer kabuğunda bakır ve kurşundan miktarca daha fazla bulunur. Prometyum hariç diğer tüm nadir toprak elementleri yer kabuğunda miktar bakımından gümüş ve civa elementlerinden daha fazla bulunurlar.

Yerkabuğunda yaygın olarak, ama az miktarlarda, minerallerin çoğunda ise bol miktarda bulunan bu elementler göktaşlarının, Güneş'in ve Ay'ın yapısında da yer alır. Bazı yıldızlarda, Güneş sistemindekinden çok daha fazla buldukları belirlenmiştir.

Nadir toprak elementlerinin yer kabuğundaki ortalama derişimleri 150-220 ppb arasında değişirken, bakır ve çinkonun yer kabuğu derişimlerinin ortalaması sırasıyla 55-75 ppm civarındadır. Nadir toprak elementleri yer kabuğunda, birçok metal elementlerinden daha bol bulunmalarına rağmen ekonomik anlamda derişimleri oldukça düşük elementlerdir [2,3].

Nadir toprak elementlerinin isimleri ve sembolleri Tablo 1.1' de belirtilmiştir.

Tablo 1.1: Nadir toprak elementlerinin sembolleri ve atom numaraları

Element İsmi	Sembolü	Atom Numarası
Lantan	La	57
Seryum	Ce	58
Praseodimyum	Pr	59
Neodimyum	Nd	60
Prometyum	Pm	61
Samaryum	Sm	62
Evropiyum	Eu	63
Gadolinyum	Gd	64
Terbiyum	Tb	65
Disporsiyum	Dy	66
Holmiyum	Ho	67
Erbiyum	Er	68
Tulyum	Tm	69
İterbiyum	Yb	70
Lütesyum	Lu	71
İtriyum	Y	39
Skandiyum	Sc	21

Lantanitlerin çoğu; dövülebilir, biçimlendirilebilir ve genelde yumuşak, parlak, gümüş, gümüş-beyaz ve gri renkli metallerdir. Hava ile temas etmeleri durumunda oksitlenerek kararlılar [3,4].

Nadir toprak elementleri, kimyasal özellikler bakımından periyodik tablodaki en tutarlı grubu oluşturmaktadır. Nadir toprak elementlerinin çok yönlü oluşu ve özgünlükleri onları teknolojik, çevresel ve ekonomik açıdan beklenenden daha büyük ölçüde önemli bir hale getirmiştir [4].

1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

Son birkaç yıl içinde nadir toprak elementlerine talep oldukça artmıştır. Bunun nedeni; gelişmiş malzemelerde, çeşitli endüstriyel uygulamalar ve bunların potansiyel kullanımlarında nadir toprak elementlerine ihtiyaç duyulmasıdır. Yüksek sıcaklıklı süper iletkenler, yüksek performanslı mıknatıslar, floresans materyalleri, manyetik optik diskler ve nikel metal hidrür bataryalarının yapımında nadir toprak elementlerinin kullanımına rastlanır [5].

Nadir toprak elementleri günümüzde hibrid arabalarını, elektrikli taşıt araçlarını, rüzgâr türbinlerini, güneş enerjisi panellerini, MR makinelerini ve birçok temiz enerji teknolojisini hayata geçirmektedir. NTE'ler birçok yeşil enerji teknolojilerinde gerekli olmalarından dolayı 'yeşil elementler' olarak da bilinmektedirler. Bununla birlikte NTE'ler, LCD ve LED TV'lerde, mıknatıslarda, şarj edilebilir pillerde, dijital kameralar ve cep telefonları gibi günümüzde yaygın olarak kullanılan birçok ileri teknoloji ürünlerinde kullanılmaktadır [2].

Teknolojide önemli gelişmelerin giderek artmasıyla birlikte kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle nadir toprak elementlerinin kullanımı da artmıştır. Örneğin, neodimyum ve disprorsiyum yüksek performanslı kalıcı mıknatıslar için çok önemlidir. Bunun yanı sıra İtiryum süper iletkenler ve lazer teknolojisi için umut verici bir hammadDEDİR [6].

Yüksek saflıktaki nadir toprak elementleri; lazerlerin önemli bileşikleri olarak (erbiyum, holmiyum ve neodimyum halojenleri) , fosforlar, manyetik balon hafıza filmleri, kalıcı mıknatıslar (samyum ve neodimyum alaşımları), kırılma indisi lensleri, fiber optik katot ışın tüpleri ve süper iletkenler olarak kullanılırlar. Aynı zamanda tıpta manyetik rezonans görüntüleme de karşıt reaktif olarak kullanılırlar. Nadir toprak elementlerinin endüstriyel kullanım alanları Tablo 1.2 ve Tablo 1.3'de detaylı olarak gösterilmiştir.

Tablo 1.2: Nadir toprak elementlerinin endüstriyel kullanım alanları-1

Element	Uygulama Alanları
Lantanyum	Seramik sırlar, yüksek kaliteli optik gözlükler, kamera lensler, mikrodalga kristaller, seramik kondansatörler, cam parlatici, petrol arıtımında katalizör
Seryum	Cam parlatici, petrol arıtımında katalizör, demir alaşımları, ısı ve mukavemet özelliklerini geliştirmek için magnezyum ve çelikte, radyasyon önleyici
Praseodim	Sarı seramik pigmentleri, kiremit, seramik kondansatörler, Neodimyum ile birlikte sodyum parlamalarına karşı cam üreticilerini korumak için gözlük, kalıcı mıknatıs, kriyojenik soğutucu
Neodimyum	Seramik kondansatörler, renkli cam ve sırları, lazerler, Neodimyum-bor-demir alaşımı gibi yüksek dayanımlı kalıcı mıknatıslar, petrol arıtımında katalizör
Prometyum	Radyoaktif prometyum güç saatlerinin bataryalarında, güdümlü füze aletleri
Samaryum	Yüksek manyetik özelliğe sahip alaşımlar (Samaryum-Kobalt alaşımı gibi kalıcı mıknatıslar), lazer camı, reaktör kontrolü ve nötron koruyucu
Gadolinyum	Katı hal lazerleri, bilgisayar bellek çipleri bileşenleri, yüksek sıcaklıklı refrakterler, kriyojenik soğutucular
Terbiyum	Katot ışın tüpleri, mıknatıslar, optik bilgisayar bellekleri; gelecekteki sabit disk bileşenleri

Tablo 1.3: Nadir toprak elementlerinin endüstriyel kullanım alanları-2

Element	Uygulama Alanları
Disprosiyum	Nükleer kontrol reaktörleri, Neodimyum alaşımıyla birlikte kalıcı mıknatıslar, katalizörler
Holmiyum	Nükleer kontrol reaktörleri, katalizörler, refraktörler
Erbiyum	Pembe sır üretmek için seramiklerde, kızıl ötesi absorblayıcı gözlüklerde,
Tulyum	X-ray makinelerinde X ışını kaynağı
Lutesyum	Şarj edilebilir bataryalar, medikal kullanımlar, renkli televizyonlar için kırmızı fosforlar, süper iletkenler
İtriyum	Şarj edilebilir bataryalar, medikal kullanımlar, renkli televizyonlar için kırmızı fosforlar, süper iletkenler
Skandiyum	X-ray tüpleri, polimerizasyon için katalizörler, diş porseleni

1.2 Nadir Toprak Elementlerinin Biyolojik Etkileri

Lantanitler ve onların bileşiklerinin endüstride geniş bir uygulama alanı vardır. Bunların, insanlar ve hayvanların metabolik süreçlerini etkileyebilecek penetrasyon riski bulunur. Nadir toprak elementleri besin zincirine doğrudan alınmasına rağmen şimdiye kadar bir zehirlenme belirtisi görülmemiştir. Mesleki ve çevresel maruziyet nedeniyle birkaç zararlı etkileri rapor edilmiştir. Bu raporda nadir toprak elementlerinin insan sağlığına olumlu ve olumsuz etkileri vardır. Örneğin, nadir toprak elementleri karaciğerde faydalı özellikler gösterirler. Gadolinyum, seçici kupffer hücrelerinin salgılanmasını inhibe eder bu hepatositlerde sitokrom P450 aktivitesini azaltır. Böylece ksenobiyotik biyotransformasyonun toksik hücrelerine karşı karaciğeri korur. Praseodim (Pr^{3+}) iyonu karaciğer doku hücrelerinde aynı koruyucu etkiyi oluşturur. Ca^{2+} iyonlarının yarıçap büyüklükleriyle, lantanitlerin sitofizyolojik

etkilerinin benzerlik gösterdiği sonucu görülür. +3 değerlikli lantanit iyonları, özellikle La^{3+} ve Gd^{3+} iyonları hayvan hücreleri ve insan hücrelerindeki farklı kalsiyum kanallarını bloke ederler. Lantanitler çok sayıda enzimi etkileyebilirler; Eu^{3+} ve Tb^{3+} kalsinörünü inhibe ederken Dy^{3+} ve La^{3+} , Ca^{2+} -ATPaz ve Mg^{2+} -ATPaz enzimlerini bloke eder. Nöronlarda; lantanit iyonları, bazı mebran alıcılarını bloke ederler ve sinaptik aktarıcılarının taşıma ve serbest bırakılma olaylarını düzenlerler [7].

Son 10 yıl içerisinde nadir toprak kaynaklarının sömürüldüğü ve tarımda gübrelerde nadir toprak elementlerinin geniş uygulamalarının olduğu görülmektedir. Ancak bu olaylar nadir toprak elementlerin ortamda birikmesine ve Çin'de topraktaki besin ağına giriş yapmasına neden olmuştur. Nadir toprak elementleri karaciğerde biyolojik derişiminin artmasına ve birikmesine neden olabilir. Aynı zamanda hormon benzeri maddeler gibi davranabilir. Aşırı nadir toprak elementleri toprakta kirletici gibi davranırlar [8].

Nadir toprak elementlerinin bitkiler üzerinde ilginç biyolojik etkilere sahip olduğu gösterilmiştir. Bitkilerdeki dozajları ve diğer koşullara bağılı olarak olumlu ya da olumsuz fiziksel etkiler gösterirler [9].

Nadir toprak elementleri genel olarak, toprakta, bitkide, suda ve atmosferde düşük derişimlerde bulunurlar. Topraktaki aşırı NTE içeriğinin varlığı; çevredeki ekosistemlere, yer altı sularına, tarımsal verimliliğe ve insan sağılığı üzerinde ciddi sonuçlara neden olabilir. Bu koşullar altında, toprak ve su içerisinde salınan nadir toprak elementleri özellikle gıda alımı olmak üzere birçok şekilde insan vücuduna girer. Nadir toprak elementlerinin insan sağılığına olan potansiyel riskini değerlendirmek üzere günlük besinlerde, et, tahıl ve sebze içerisindeki derişim seviyelerini araştırmak gerekir. Buna rağmen şimdye kadar besin zinciri yoluyla insan zehirlenmesine yol açan bir durum rapor edilmemiştir. Fakat nadir toprak elementlerine düşük seviyelerde sürekli maruz kalınması durumunda insan sağılığı üzerine olumsuz etkilerinin olabileceği konusunda endişeler vardır. Çünkü nadir toprak elementleri insan vücuduna girdikten sonra kanda, beyinde ve kemiklerde birikir [10].

2. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

Nadir toprak elementlerinin yaygın kullanımının bir sonucu olarak çevre içerisinde, organizmalarda birikim ve son olarak besin zincirine alınması olayları giderek artmaktadır. Sonuç olarak nadir toprak elementlerinin belirlenmesi çevresel ve biyolojik açıdan bir zorunluluk haline gelmiştir [11,12].

Bu nedenle, çeşitli örneklerde nadir toprak elementlerinin belirlenebilmesi için doğruluk ve kesinlik açısından iyi olan analitik metotlara ihtiyaç vardır. Nötron aktivasyon analizi (NAA), izotop seyreltme kütle spektroskopisi (IDMS), İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) nadir toprak elementlerinin tayini için en çok kullanılan analitik yöntemlerdir. Bunların arasında nötron aktivasyon analizi ve izotop seyreltme kütle spektroskopisi zaman alıcı ve çok karışık ekipman gerektirdiğinden dolayı pek fazla tercih edilmezler. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) [13] ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) [14] nadir toprak elementleri dahil bir çok eser elementin tayini için en etkili multi element tayini yapabilen tekniklerindendir.

Deniz suyu, yer altı suyu, göl suyu gibi çevresel örnekler ve biyolojik maddeler $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyinin altındaki değerlerde nadir toprak elementleri içerir. Bu nedenle analizden önce bir önderiştirme tekniği kullanmak gerekir. Deniz suyunda nadir toprak elementlerinin belirlenmesi her zaman zor bir görev olmuştur. Ana kısıtlama nadir toprak elementlerinin gözlenebilme limitlerinin birçok alete göre son derece düşük seviyelerde olmasıdır. ICP-MS ile tayin sınırları $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyesinin altındadır. ICP-MS mükemmel duyarlılık, kesinlik ve doğruluk yönünden çok iyi bilinir. Bununla birlikte matriksin yüksek tuz derişimi sebebiyle deniz suyunda nadir toprak elementlerinin tayini için bir ayırma ve verimli bir önderiştirme basamağı gereklidir. Örnek giriş yerlerindeki tuz birikimi, örnekleme ara yüzü gibi problemler nedeniyle ICP-MS ile örneklerin doğrudan analiz edilmesi engellenmektedir. Bu problemler deniz suyundan nadir toprak elementlerinin analizinin yapılabilmesi için bir önderiştirme tekniğinin geliştirilmesini gerekli kılar [11,15,16].

Djingova ve çalışma arkadaşları, sedimentlerdeki ve topraktaki nadir toprak iyonlarının tespiti için Dowex 50WX8 katyon değiştirici reçinesini kullanmışlardır. Rucandio da Dowex 50WX8 katyon değiştirici reçinesini kullanarak 14 nadir toprak elementi ve jeolojik maddelerdeki itriyumu belirlemiştir. Bu çalışmada ayrıca nadir toprak elementlerinden baryumun ayrılması da sağlanmıştır [6].

Bei Wen ve arkadaşları akril amino fosfonik ditiyokarbomat şelatlayıcısıyla deniz suyundan nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesini başarıyla gerçekleştirmişlerdir [11].

Zereen ve çalışma arkadaşları, immobilize edilmiş TAR Chromosorb 106 şelatlayıcı reçinesini kullanarak, sağlam ve duyarlı bir katı faz ekstraksiyonu tekniği geliştirerek, doğal sulardan ve deniz sularından nadir toprak elementlerini ICP-MS ile tayin etmişlerdir [17].

Yer altı sularındaki nadir toprak elementlerinin derişimleri $ng L^{-1}$ seviyelerinden daha düşük değerlerdedir. Bu seviye ICP-MS ile elde edilen belirleme limitlerinin altındadır. Bu nedenle, matris etkilerini ortadan kaldırmak ve nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesi için kaçınılmaz olarak bir örnek ön hazırlama tekniğine ihtiyaç vardır. Bu teknik, belirleme yönteminin gözlenebilme limitlerinin genişletilmesi için etkili bir araçtır. Eser nadir toprak elementlerinin ayrılma ve önderiştirilmeleri için birkaç metot rapor edilmiştir. Demir hidroksit ile birlikte çöktürme [18], sıvı-sıvı ekstraksiyonu [19], iyon değişim reçineleri [20], şelatlayıcı reçineler [21] ve katı faz ekstraksiyonu [17] nadir toprak elementlerinin tayin öncesi zenginleştirmelerinde kullanılmış metotlardır. Bu yöntemlerde; operatörün yeteneğine bağlı olunması, yoğun bir emek gösterilmesi gibi bazı sınırlama ve sıkıntıları vardır. Önderiştirme metotlarının basit, hızlı ve seçici olmaları için bu metotların gelişimine ihtiyaç vardı. Bu doğrultuda, bulutlanma noktası ekstraksiyonu [22,23], tek damla mikroekstraksiyonu [24] ve homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu [25] metotları geliştirilmiştir. Bu metotlar iyi önderiştirme sonuçlarına sahip olsa da reaksiyonun dengeye gelme süresi uzun bir zaman gerektirir. Aynı zamanda ısıtma-soğutma aşamalarını kapsarlar.

Homojen sıvı-sıvı ekstaksiyonu metodunda yüksek hacimde organik çözücüye ihtiyaç duyulur. Son zamanlarda yeni bir mikroekstraksiyon tekniği olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) metodu geliştirilmiştir. Bu metot üçlü çözücü

sistemini baz alır. Bir dispersiyon çözücüsü ve ekstraksiyon çözücüsünün uygun bir karışımı sulu faz içerisine hızlı bir şekilde enjekte edilir ve böylece bulutsu bir çözelti oluşur. Ekstraksiyon çözücüsünün damlacıkları içerisine analit basit bir şekilde transfer edilir. Bir sonraki aşamada santrifüj ile faz ayırma işlemi gerçekleştirilir. Bu metodun avantajları uygulama şeklinin basit olması, hızlı olması, düşük maliyetli olması, yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması ve organik çözücülerin düşük hacimlerde tüketilmesi olarak sıralanabilir. Bu metot eser organik kirleticilerin belirlenmesi ve çevresel örneklerde metal iyonlarının tespiti için kullanılmıştır [17,26].

Mallah ve çalışma arkadaşları nadir toprak elementlerinin belirlenmesi için DLLME metodunu kullanmışlardır [27].

Krsihnan ve çalışma arkadaşları indüktüf eşleşmiş plazma kuadropol kütle spektrometresi (ICP-QMS) ile kombine edilmiş DLLME metodunu kullanarak yer altı sularında ppt seviyesinde bulunan nadir toprak elementlerinin iyi bir önderiştirme faktörü ile önderiştirilmesi ve basit, hızlı ve doğruluğu iyi bir şekilde tayinini gerçekleştirmişlerdir [26].

Karadaş ve çalışma arkadaşları 6-(2-tienil)-2-piridin karboksaldehit ile işlevsel hale getirilmiş Amberlite XAD-4 reçinesi kullanarak su örneklerindeki nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesi ve ICP-OES tekniğiyle tayinini başarıyla gerçekleştirmiştir [28].

3. ESER ELEMENT TAYİNLERİ

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte yüksek saflıktaki reaktiflere olan ihtiyacın artması diğer yandan; hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunları giderek artmıştır. Yaşanan bu gelişmelere önlem almak adına eser element analizleri önemli hale gelmiş ve bu sayede eser element analizleri analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline gelmiştir. Bu sebeple, su kirliliği, çevre kirliliği, sanayi atıkları gibi birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük bir önem kazanmıştır.

Eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına önemli etkileri vardır. Vücut için gerekli olan eser elementler enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak görev yaparken gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından alındığında toksik etki gösteren eser elementler canlı organizma için gerekli olan eser elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel sistemini etkiler. Gerekli veya gereksiz olan eser elementlerin organizma içinde belli bir derişime sahip olması gerekir. Bu derişimin üzerine çıkılması durumunda istenmeyen etkiler ortaya çıkmaktadır. Bu olaylar göz önüne alındığında eser element tayinleri son derece önemli bir hal teşkil eder.

Eser elementin örnekteki dağılımının yanı sıra kimyasal formları hakkında da bilgi sahibi olmak gerekmektedir. Örneğin, doğal sulardaki eser elementlerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışı hakkında faydalı bilgiler öğrenmemize imkân sunmaktadır.

Eser analizde, eser elementler matriks olarak isimlendirilen örneğin büyük bileşenlerinin bulunduğu ortamlar içerisinde tayin edilirler. Bahsedilen bu ortamlar; madenler, metaller, bileşikler, mineraller, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir. Matriks ortamları eser element analizlerinde olumsuz sonuçlara neden olabilirler. Bu ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkânsız hale gelir. Çünkü eser element derişimleri belirli tayin sınırı içerisinde olmalıdır. Aksi halde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Eser analizde ilk sistematik çalışmalar, bitki külünde eser elementlerin araştırılması çalışmaları olmuştur. Modern teknolojinin yüksek saflıktaki kimyasallara ihtiyaç duymasıyla bu analiz kolu da önemli hale gelmiştir.

“Eser derişimi” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelerle birlikte zaman içerisinde değişimler göstermiştir. İkinci dünya savaşından önce % 10^{-1} -% 10^{-2} , seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişimi olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} - % 10^{-5} , 1965’lerde ise % 10^{-6} - % 10^{-8} eser derişimi olarak belirtilmiştir. Bu gelişmelere bağlı olarak ilk adlandırma ve sistematik yaklaşım Kaiser tarafından önerilmiştir. Kaiser, ppm (mg L^{-1}) ve ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) şeklinde bir tanımlama uygun grmştir. şimdilerdeki yaygın kullanımı ise % 10^{-2} - % 10^{-6} derişim aralığı eser, % 10^{-6} altındaki derişimler de ultra eser olarak ifade edilmektedir. Eser element tayini, organik ve inorganik örneklerde ppm (mg L^{-1}) ve ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanabilir.

Eser analiz, daha geniş anlamda kullanılmakta olup, eser düzeydeki inorganik ve organik bileşiklerin tayinlerini içermektedir [29,30].

4. ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

Önderiştirme, örneği analize hazırlama metotlarından birisidir. Önderiştirme işlemi sayesinde eser elementlerin derişimlerinin matriks derişimlerine oranının artırılması sağlanır. Tayin limiti altındaki derişimde bulunan bir örnekteki madde derişimini tayin limitinin üzerindeki değerlere çıkarmak için önderiştirme işlemleri gerekmektedir.

Metallerin eser düzeydeki derişimlerini doğrudan tayin etmek oldukça güçtür. Bu elementlerin doğrudan tayin yapılamayacak kadar düşük derişimlere sahip olmaları, numunenin fiziksel durumunun analiz yöntemine uygun olmaması ve ortamda bulunan matriks olarak adlandırılan bileşenlerin bozucu etkileri sebebiyle doğru ve kesin tayin yapabilmek zorlaşmaktadır.

Eser element önderiştirme yöntemleri sayesinde, eser elementler matriks ortamındaki bileşenlerden ayrılarak, daha küçük bir hacim içerisine alınır ve deriştirilir. Ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılır. Deriştirme ile ayrılan bileşenin derişiminin artırılması sağlanır [30].

Önderiştirme yöntemlerinin kullanılması ve geliştirilmesi analitik kimyada çoğu problemin çözülmesine yardımcı olur. Modern alet tekniklerinin geniş kullanımı önderiştirme tekniklerinin gerekliliğini ortadan kaldırmaz. Aksine, bu yöntemlerin kullanılması gelecekte yeni avantajlar sağlayacaktır [31].

Eser element analizinde kullanılan önderiştirme işlemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının bir ölçüsü olan geri kazanım verimi bir diğeri ise önderiştirme faktörüdür.

4.1 Geri Kazanım Verimi

Geri kazanım,

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_{T^o}} \times 100 \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir.

R_T geri kazanımı, Q_T önderiştirmeden sonraki , Q_{T^0} önderiştirmeden önceki eser element miktarını ifade eder.

Geri kazanım % 100 den daha düşük değerlere sahiptir. Verimin düşmesine neden olan etkenler çözme ve önderiştirme basamakları sırasındaki buharlaşma olayı, ayırmanın tam olarak gerçekleşmemiş olması ve bunlara ek olarak kullanılan laboratuvar malzemelerinin yüzeylerinde adsorpsiyon nedeniyle gerçekleşen kayıplardır. Yine geri kazanımdaki kayba dikkatsiz çalışmanın da neden olacağı söylenebilir. Geri kazanım verimi aynı zamanda örnekteki derişim seviyesi ile de bağlantılıdır. Genellikle düşük derişimlerde daha çok kayıp tehlikesi yaşanmaktadır.

4.2 Önderiştirme Faktörü (Önderiştirme Katsayısı)

Eser elementlerin önderiştirme faktörü veya önderiştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient)

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_{T^0}/Q_M^0} \quad (4.2)$$

eşitliği ile verilir.

Eşitlikte yer alan; F , önderiştirme faktörünü , Q_M^0 önderiştirmeden önceki matriks miktarını Q_M önderiştirmeden sonraki matriks miktarını, Q_{T^0} önderiştirmeden önceki eser element miktarını Q_T önderiştirmeden sonraki eser elementin miktarını ifade etmektedir.

Önderiştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerine ve eser elementin derişimine bağlıdır. 10^5 ' ten daha büyük önderiştirme faktörleri bazı önderiştirme teknikleri ile sağlanabilir.

4.3 Önderiştirme İşlemlerinde Örnek Miktarı

Alınacak örnek miktarı;

- 1- Kullanılacak olan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD)
- 2- Analizi yapılacak olan eser elementlerin derişimine bağlıdır.

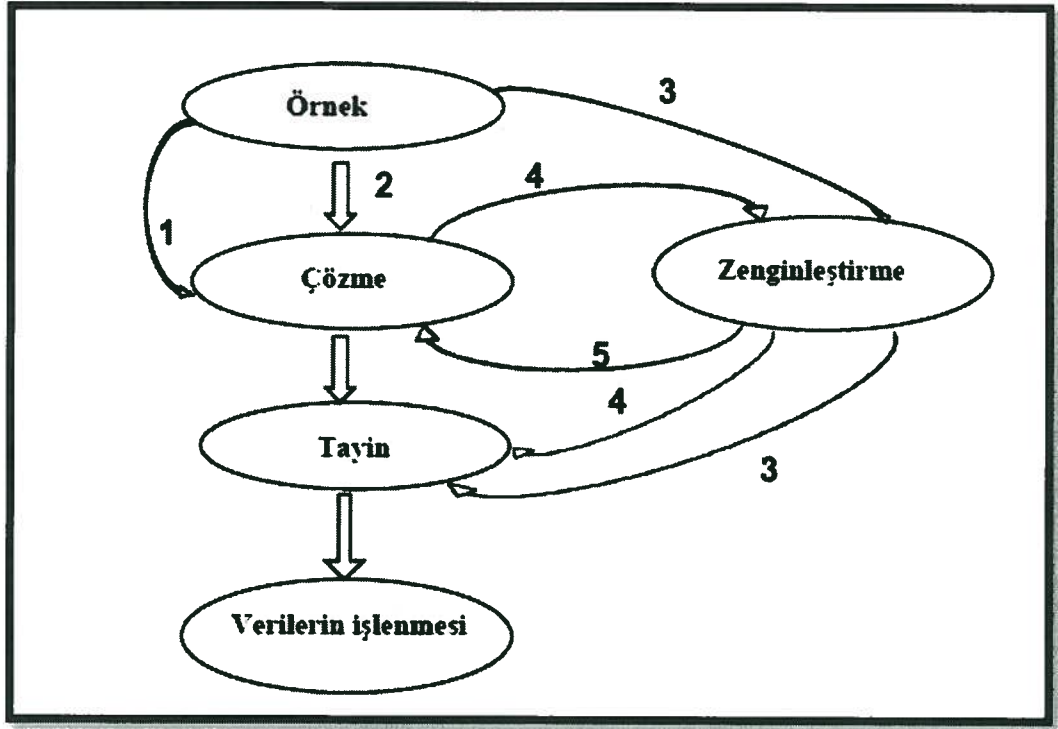
Genellikle 0,1-10 gramlık katı örnekler veya 10-100 mL' lik sıvı örnekler ppb veya ppb' den daha düşük seviyedeki eser elementlerin önderiştirilmesinde kullanılır [32].

4.4 Eser Element Tayinlerinde Önderiştirme Teknikleri

Eser elementler için kullanılan bazı derişim birimleri; ppm (mg kg^{-1} veya çözeltilinin yoğunluğu 1.0 gr mL^{-1} ise mg L^{-1}), ppb ($\mu\text{g kg}^{-1}$ veya $\mu\text{g L}^{-1}$), ppt (ng kg^{-1} veya ng L^{-1})' dir.

Eser element tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya direkt ya da çözme işleminden sonra tayin yapılır. Çözme işleminden sonrada ya direkt ya da önderiştirme işleminden sonra tayin yapılır. Bu işlemler Şekil 4.1' deki şemada gösterilmiştir.

Eser bileşen analizlerinde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğunun iyi olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını minimuma düşürmek gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar tüm analitik basamaklar boyunca oluşabilecek kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin en düşük seviyeye indirilmesi için çok dikkatli olunması gereklidir.



Şekil 4.1: Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması

Ayrıca, örneğin içerisindeki inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan girişimler (interferanslar) analitik sonuçlarda hatalara sebep olabilir. Bu hatalar 1 ppm' nin altındaki derişim seviyelerinde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine sebep olurlar.

Bazı tekniklerde 10^{-9} – 10^{-12} g hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin direkt uygulanmaları zor veya imkânsızdır, bu nedenle genellikle kullanılmaz. Çünkü,

- 1- Tayini yapılacak eser elementlerin derişimi yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
- 2- Örnek içerisinde birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilir,
- 3- Örnek içerisinde yüksek oranda toksik veya radyoaktif madde, maddeler olabilir
- 4- Tayini yapılacak eser elementler örnekte homojen bir şekilde dağılmamış olabilir,
- 5- Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,

6- Örneğin kimyasal veya fiziksel halinden dolayı doğrudan tayin edilmesi mümkün olmayabilir.

Önderiştirme tekniklerinde girişimlerin giderilmesi sonucu tayinlerin doğruluk ve kesinlikleri arttırılabilir fakat aynı zamanda bileşenlerin kayıpları ve kirlenmelerden dolayı doğruluk ve kesinlik değerleri azalabilir [30–32].

Eser düzeydeki elementlerin analizlerinde yaygın olarak kullanılan önderiştirme işlemleri; ekstraksiyon, adsorpsiyon, birlikte çöktürme, uçurma ve iyon değiştirme olarak sıralanabilir.

Eser element analizinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde sağlanan gelişmeler şöyledir.

- 1- Eser element derişimi arttırılarak yöntemin tayin kapasitesi yükseltilir.
- 2- Eser elementler uygun bir ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler engellenmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı artar.
- 3- Büyük numune miktarları ile çalışabildiğinden numunenin homojen olmamasından kaynaklanacak hataların önüne geçilmiş olunur.
- 4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından, standartlar çözeltiler ile numune matriksini benzetmek daha kolay hale gelir.
- 5- Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azaltılmış olur.
- 6- Seçimlilik artar [31,32].

4.4.1 Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Metal hidroksitler ile birlikte çöktürme, eser element iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [33].

Eser elementlerin ayrılmasında kullanılan çöktürme metotları, büyük yüzey alanına sahip organik ve inorganik çökelekler oluşturarak eser elementlerin bu çökeleklerin yüzeyine tutunması olayını esas alır. Birlikte çöktürme işleminde eser elementlerin çöktürülmesi genel olarak yüksek derişimler elde edilebilen inorganik ve organik toplayıcılarla yapılır. Bu toplayıcılara kollektör adı verilir. Bu teknik için

temel ihtiyaç matriks zeltisinden kolayca ayırma işlemleri sağlayan kollektörlerdir. Bu kollektörlerin adsorplayıcı özelliklerinden faydalanarak eser metal iyonlarının hem ortamdaki bileşenlerden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Bu metot tek başına eser bileşenlerin veya ana bileşenlerin ayrılmasına imkân sağlar. Ortamın uygun pH değerine göre seçimlilik arttırılabilir [34].

3 eşit birlikte çöktürme olayı vardır. Bunlar; hapsolme, karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyondur.

Ana bileşenden eser bileşeni ayırmak için çöktürme metotlarının kullanılması pek tavsiye edilmez. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyebilir ve o şekilde birlikte ökebilirler. Bu da analizi yapılacak maddenin kaybına neden olur [30,35].

4.4.2 Buharlaştırma

Genel olarak tayin edilmek istenen elementler veya matrikslerin seçimli olarak buharlaştırılmaları sağlanabilir. Buharlaştırma ile ayırmada matriks ile eser elementler arasındaki uçuculuk farkının büyük olmasına gerek vardır. Matriks veya eser elementlerden hangisinin uçuculuğu daha yüksek ise o uçurur. Fakat inorganik eser element analizinde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri pek kullanışlı bir yöntem değildir. Bu yöntemin bazı dezavantajları kullanımını sınırlamaktadır. Bunlar; bazı elementlerin zenginleştirme sırasında bileşikleri buharlaşıp kaybolması, yavaş olması, tayin yapılan kapların yüzeylerinde çok fazla tortu oluşmasıdır [30].

4.4.3 Adsorpsiyon

Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişimlerinin değişmesi olayı adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözeltiden çözünene ait moleküle veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artması durumuna pozitif adsorpsiyon, derişimin azalması durumuna da negatif adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon olayını etkileyen en önemli faktör adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Katılar, metaller ve plastikler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömürler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değişim göstermektedir.

4.4.4 Ekstraksiyon

Ekstraksiyon işlemi, kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı faz içerisine geçirilmesi olarak tanımlanabilir. Eser element bileşiklerinde ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su olarak diğer fazı ise su ile karışmayan organik bir çözücü olarak seçilir. Maddelerin iki sıvı içindeki dağılım oranlarının farklı olmasından faydalanılarak bir karışım çözeltisinden istenilen maddenin ayrılması sağlanır.

Ekstraksiyonda istenmeyen matriksin (mesela deniz suyundaki tuzlar) genel olarak ekstrakte edilmemesi ve dolayısı ile analitden ayrılarak girişim (interferans) yapmasının önlenmesidir. Basit olması, pahalı olmaması, kısa zamanda gerçekleşmesi az miktarda madde tüketimi yöntemin avantajlarından. Ayrıca yüksek önderiştirme faktörü ve birçok elementin aynı anda ekstrakte edilebilir olması yöntemi kullanışlı kılar.

Diğer ayırma yöntemleriyle ayrılamayan maddelerin ayrılması ekstraksiyon sayesinde başarıyla uygulanır. Ekstraksiyon işleminde amaç organik fazda çok çözünen, sulu fazda az çözünen kararlı bir kompleks oluşturulmasının sağlanmasıdır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan organik çözücülerin en önemli özellikleri su ile reaksiyon verme eğilimlerinin düşük ve birbirine karşı çözünürlüklerinin az olmasıdır.

Kullanılan kimyasal maddelerin aktarılması esnasında kapların kirlenmesi ve hacim kaybı, kullanılan organik çözücülerin toksisitelerinin yüksek olması yöntemin dezavantajlarından. Yine, çözücülerin kolayca buharlaşmasından ötürü ekstrakte edilen metal derişiminin zamanla değişmesi bir dezavantaj olarak görülebilir bu sebeple işlem hızlı ve dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmelidir.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımı, dağılma katsayısı ve dağılma oranı terimleri ile ifade edilir. Bu iki terimin arasındaki fark net bir şekilde bilinmelidir.

4.4.4.1 Dağılma Katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını belirten bir denge sabitidir. Organik bir çözünenin (A) sulu bir çözücüde, organik bir çözücü ile çalkalandığı zaman aşağıdaki eşitlikte gösterilen bir denge kurulur.



Burada (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir.

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}} \quad (4.4)$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı olarak isimlendirilir. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözeltideki A türünün aktivitesidir, çoğu zaman ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar derişimler de kullanılarak da formüle edilebilir. K_d 'nin çoğunlukla A'nın iki çözeltideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşit olduğu düşünülür.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde bulunuyorsa, denge şu şekilde ifade edilir.



ve dağılma katsayısı şöyledir.

$$K_d = \frac{[A_x]_{org}^y}{[A_y]_{suda}^x} \quad (4.6)$$

4.4.4.2 Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı D , analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişiminin oranı olarak tanımlanır. Eşitlik (4.7)'de belirtildiği gibi basit sistemlerde dağılma oranı dağılma katsayısıyla aynıdır. Fakat daha karmaşık sistemler için bu iki kavram oldukça farklı hal alır. Bu yüzden bu iki terim arasındaki farkın iyi bilinmesi gerekir. Burada C_{org} ve C_{suda} HA' nın iki fazdaki molar derişimlerini ifade eder.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} \quad (4.7)$$

Dağılma katsayısı, türün molar derişimlerinin bir oranıdır. Dağılma oranı ise, analitik molar derişimlerin bir oranıdır.

Ekstraksiyon işleminde seçimlilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi etmenlere bağlıdır [30,32,35,36].

4.4.5 Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu (LLE); suyla karışmayan bir çözücüye sulu numuneden analit transfer edilmesini esas alan, numune hazırlanması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yine de bu yöntemin bazı eksiklikleri vardır. Bunlar; emülsiyon oluşumu eğilimi, büyük örnek hacimleriyle çalışılması, toksik organik çözücülerin kullanılması, kötü otomasyon potansiyeline sahip olması olarak sıralanabilir. Bunun yanında; fazla miktarda kirletici maddelerin oluşumu, yoğun emek harcanması, pahalı olması, uzun zaman alması, çevre dostu olmaması yöntemin dezavantajları olarak belirtilebilir [37–40].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) klinik laboratuvarlarda ve organik asitlerin analizinde gaz kromatografisi GC(MS) ile yaygın olarak kullanılırlar [38].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu esas olarak; ekstraksiyon çözücüsünün çözünürlüğüne ve pK_a değerine bağlıdır [40].

Bilinen en eski kimyasal ayırma yöntemlerinden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşiklerin ve metal iyonlarının saflaştırılmasında ve

deriştirilmesinde kullanılan etkili bir ayırma metodudur. Ayırmada esas birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genelde ilk faz su, diğler faz ise su ile karışmayan organik bir çözücüdür.

Çevresel örneklerde eser metallerin tayini için, sinyalin dedektörün ölçülebilir dinamik aralığı içerisinde bulunması gerekir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem matriks etkilerini elimine eder hem de analitin deriştirilmesini sağlar. Bu özellikleri vesilesiyle sinyallerin istenilen dinamik aralıkta olmasına imkân sunar.

Metal iyonunun ekstraksiyonunun iyileştirilmesi, analitik kimyanın en önemli konularından biridir. Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sulu bir çözeltiye içerisinde organik bir çözücü eklenmesiyle yapılır ve sulu çözeltiden eser metallerin seçici olarak ayrılmasında önemli bir teknik olduğu bilinir. Ekstraksiyon ile eser elementlerin ayrılması işleminde şelat adı verilen reaktifler kullanılmaktadır.

Sulu çözeltide organik çözücünün çözünürlüğü oldukça önemlidir, ekstraktantın kaybına neden olabilir ve bu durum ekstraksiyon verimini etkiler. İyi tekrarlanabilirlik, iki fazın etkin bir şekilde ayrırabilmesi, ekstraksiyon sonuçlarındaki tatmin edicilik sayesinde tüm sulu çözeltilerin ekstraksiyonlarında yaygınca kullanılır. Yüksek zenginleştirme faktörleri, basit oluşu, matriks etkisini kolay elimine edip matriks normalizasyonunu sağlaması yöntemin diğler avantajlarındanır [37–39].

4.4.5.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuna Karşılık Diğler Metotlar

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) analitik kimyada yaygınca kullanılan bir yöntem olmasına rağmen, emülsiyon oluşuma eğiliminin yüksek olması, büyük örnek hacimlerinde tüketim, yüksek saflıkta organik çözücüye ihtiyaç duyulması ve çevre açısından zararlı olması gibi dezavantajlara sahip olmasından dolayı alternatif teknikler düşünölmüştür. Bu alanda yapılan araştırmalarda genelde mikroekstraksiyon teknikleri üzerinde durulmuştur. Bu araştırmalara dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) [37], tek damla mikroekstraksiyonu (SDME) [24], çözücü çubuk mikroekstraksiyonu (SBME) [41], oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (HF-LPME) [42], ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) [22,23] gibi yöntemler örnek olarak verilebilir.

Son 20 yıl içerisinde zaman, işgücü ve materyal kullanımları açısından bakılarak mevcut örnek hazırlama teknikleri gözden geçirilmiş yeni metotların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Metotların minyatürize hale getirilebilir olması bu kapsamda hedeflenen en büyük faktör olmuştur [39,40,43,44].

Bu metotların en önemli avantajları hızlı uygulanabilirliği ve kullanılan çözücülerin ihmal edilebilecek kadar düşük hacimde olmaları gereğidir. Örnek hazırlama işlemlerinde son yıllardaki eğilim çözücünden bağımsız proses olarak katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) ve çözücünün suya göre oranının önemli derecede azaltılabildiği bilinen sıvı-sıvı ekstraksiyonu metodunun minyatürize edilmiş şekli olan çözücü mikroekstraksiyonunu (SME) dur [37,38,43].

4.4.5.2 Mikroekstraksiyon

Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) ilk olarak Pawliszyn ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem, önceki yöntemlere göre daha hızlı, kullanımı kolay, taşınabilir ve otomatikleştirilebilir özelliklere sahiptir. Otomatikleştirebilir özelliği sayesinde on-line analitik aletlerle birleştirilebilme imkânı vardır. Geliştirilen bu yöntem ile birlikte analitik kimyada mikroekstraksiyon tekniklerine ilgi duyulmaya başlanmıştır. SPME tekniği düşük veya ılımlı polariteye sahip hedef analitler sulu veya gaz örneklerden katı polimerik fiber içine ekstrakte edilmesi olaylarını temel alır [43].

Sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) minyatürize örnek hazırlama metotlarına alternatif olarak 1990'lı yılların ortalarında ortaya çıkmıştır. İsminden de anlaşıldığı gibi LPME metodunda, sulu örnekten analiti ekstrakte etmek için sadece mikrolitre hacminde çözücü kullanılır.

Sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) örneği analize hazırlama ve önderiştirme işlemleri için son zamanlarda yaygın olarak kullanılan güçlü bir metottur [37,45].

Analitik kimya alanında yapılan son çalışmalarda çevre üzerinde düşük etkiye sahip olan, ekonomik ve minyatürize edilmiş analitik metotların gelişimine odaklanılmıştır. Bu bağlamda tek damla mikroekstraksiyon (SDME) çözücülerin minimum miktarda kullanıldığı, hızlı ve ucuz bir örnek hazırlama yöntemi olarak

ortaya çıkmıştır. Çok küçük hacimlerde çözücü harcandığı için zehirli organik çözücülere maruz kalınması minimum ölçüdedir. Buna rağmen bu metodun da bazı dezavantajları vardır. Hızlı karıştırma durumunda organik damlanın geri kırılması eğilimi vardır. Hava kabarcıkları oluşur, ekstraksiyon zamanının uzun sürmesi ve çoğu durumda uzun zaman sonralarında bile dengeye ulaşılamaması bu yöntemin dezavantajlarıdır [37,43,46].

4.4.6 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği Assaidi ve çalışma arkadaşları tarafından 2006 yılında tanıtılmıştır. DLLME, HLLME ve CPE de olduğu gibi üçlü çözücü bileşen sistemlerini baz alır. Ekstraktant kullanımı göz önüne alındığında DLLME' nin basit ve hızlı bir mikroekstraksiyon tekniği olduğu söylenebilir. Bu teknikteki üçlü sistem; su, dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünden oluşmaktadır. Bu sistem; klorobenzen, yüksek yoğunluklu kloroform veya karbon sülfid gibi birkaç mikrolitre organik çözücü (ekstraksiyon çözücüsü), ekstraktanların her ikisiyle yüksek oranda karışabilen aseton, asetonitril veya metanol gibi bir dispersif çözücü ve sudan ibarettir. Örnek içerisine dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünden oluşan karışım hızlı bir şekilde enjekte edildiği zaman yüksek bir türbülans oluşur. Çözücülerin eklendiği deney kabı güzelce çalkalanır ve daha iyi bir karışım sağlanır. Bu türbülans durumunda küçük damlacıklar sulu faz içerisinde tamamen dağılarak büyük bir ara yüzeye sahip olurlar. Bulutlu (bulanık) çözelti oluştuğundan sonra ekstraksiyon çözücüsü ile sulu faz arasındaki ara yüzey çok geniş bir hale gelir böylece hızlı bir şekilde denge durumuna ulaşılır. Bu nedenle de ekstraksiyon zamanı oldukça kısadır. Aslında bu olay DLLME' nin en temel avantajıdır. Bulutlu çözelti santrifüjlendikten sonra, çöken damlalar konik tüpün dibine yerleşir. Bu damlalar bir şırınga yardımıyla alınır. Daha sonra analit, analiz için dedektör içerisine verilir. Ayrıca DLLME toplu bir düzende de gerçekleştirilebilmektedir. Bu yüzden çok uygun bir önderiştirme tekniğidir. DLLME' nin diğer avantajları; işlem basitliği, hızlı oluşu, düşük maliyeti, yüksek geri kazanımı, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevre dostu olması olarak sıralanabilir. Bu avantajları nedeniyle DLLME uygulamaları inorganik analitlere kadar genişlemiştir [37,47,48].

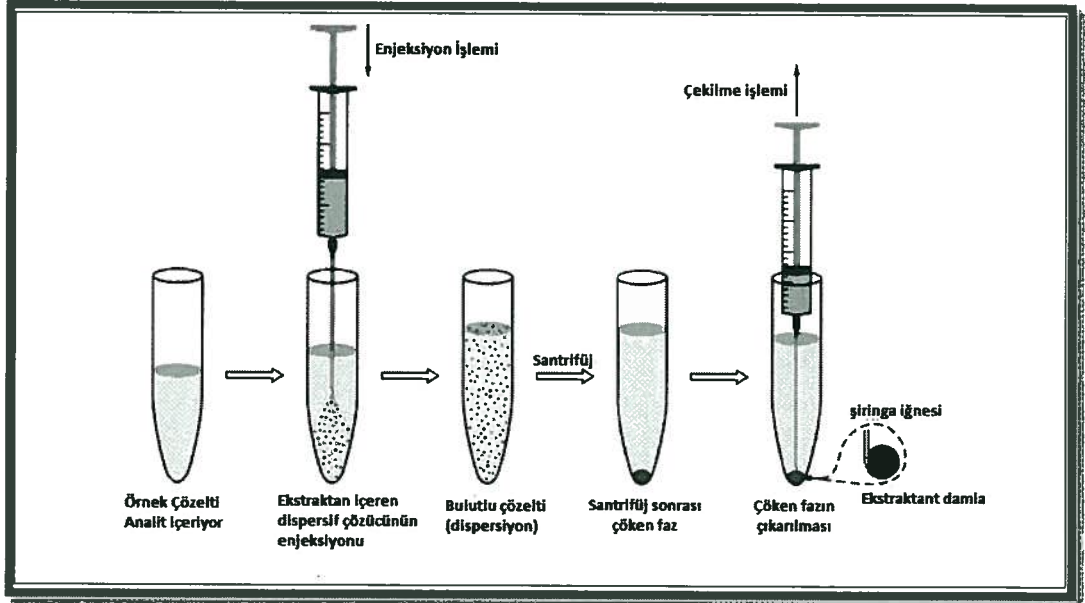
4.4.7 DLLME' nin Prensipleri

DLLME, LLE ye göre organik çözücülerin minimum miktarda kullanıldığı, ekstraksiyon çözücüsü ile örnek çözeltisindeki analitlerin denge dağılımına dayanan minyatürize edilmiş bir metottur [48].

DLLME iki adımdan oluşmaktadır. Birincisi, analitleri içeren sulu çözelti içerisine, ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün uygun karışımı ilave edilir. Bu adımda ekstraksiyon çözücüsü çok iyi damlacıklar halinde sulu numune içerisine dağıtılır ve analit onun içerisinde zenginleştirilir. Sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasında geniş bir yüzey alanı oluşur. Hızlı bir şekilde denge durumu sağlanır ve ekstraksiyon zamandan bağımsızdır. Bu yöntemin en önemli avantajı budur. 2.adımda ise bulanık çözeltinin santrifüjü ve santrifüj işleminden sonra çöken fazda analitlerin uygun analitik metotlarla tayinleri yapılır [37,46–49].

DLLME de, bulanık çözelti oluşumunun kararlı kalması için, etkin bir şekilde bileşenleri ayırabilmek için ekstraksiyon fazının sudaki çözünürlüğü düşük olmalıdır ve ekstraksiyon çözücüsü sudan daha yoğun olmak zorundadır [50].

DLLME' nin ekstraksiyon basamakları Şekil 4.2' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon prosedürü

4.4.8 DLLME de Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Parametreler

DLLME' de hedef analitin ekstraksiyon verimini etkileyen birçok parametre vardır. Bunlar uygun ekstraksiyon çözücüsü seçimi, uygun dispersif çözücü seçimi ve bu çözücülerin hacimleri, ekstraksiyon zamanı ve tuz ilavesi olarak belirtilebilir [44].

4.4.8.1 Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi

DLLME işleminde en önemli parametre uygun bir ekstraksiyon çözücüsünün seçilmesidir. Ekstraksiyon çözücüsünün şu iki şartı sağlaması gerekir.

- 1) Sudan daha yoğun bir ekstraksiyon çözücüsü olmalıdır. Santrifüj işleminden sonra sulu fazdan ekstraksiyon çözücüsünün ayrılmasına imkân sunmalıdır.
- 2) İlgilenilen bileşikler için ekstraksiyon çözücüsünün ekstraksiyon yeteneği iyi olmalıdır, iyi kromatografik davranışa sahip olmalıdır ve su içerisindeki çözünürlüğü düşük olmalıdır.

Bu doğrultuda genellikle yüksek yoğunluğa sahip ekstraksiyon çözücülerini seçilmektedir. Bunlar; klorobenzen, kloroform, karbon tetra-klorür, tetrakloroetan olarak sıralanabilir [44,48].

4.4.8.2 Dispersif Çözücünün Seçimi

Dispersif çözücü, ekstraksiyon çözücüsü içerisinde çözünebilir ve su içerisinde karıştırılabilir olmalıdır. Böylece, DLLME de gerçekleşen ekstraksiyon sırasında dispersif çözücü, ekstraksiyon çözücüsünün içerisinde çözünmüş olur ve ekstraksiyon reaktifini güzel damlalar halinde disperse etmede önemli rol oynar. Dispersiyon çözücüsü olarak genelde, metanol, etanol, asetonitril, aseton ve tetrahidrofur gibi çözücüler kullanılır [48].

4.4.8.3 Ekstraksiyon Çözücüsünün Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon çözücüsünün hacminin, zenginleştirme faktörü üzerine çok büyük bir etkisi vardır. Artan ekstraksiyon çözücüsünün hacmi ile santrifüjden elde edilen organik faz artar. Bunun sonucunda organik fazın içerisindeki analitin derişimi azalır. Buna rağmen, ekstraksiyon geri kazanımı hemen hemen korunur, zenginleştirme faktörü azalacaktır ve hedef bileşiklerin belirlenmesindeki duyarlılık azalacaktır. Bu nedenle hem yüksek zenginleştirme faktörü hem de santrifüjden sonraki maddenin tespitine yetecek hacim kadar hacim kalması gerektiğinden dolayı ekstraksiyon çözücüsü optimum hacim değerinde seçilmek zorundadır. Genellikle 5-100 mikrolitre arasında bir hacimde ekstraksiyon çözücüsü seçilir [37,48].

4.4.8.4 Dispersif Çözücünün Hacminin Etkisi

Dispersif çözücü hacmi, bulutlu (bulanık) çözelti oluşumunu doğrudan etkilemektedir. Sulu faz içerisindeki ekstraksiyon çözücüsünün dispersiyon derecesi ekstraksiyonu etkiler. Genellikle, 0,5 – 1,5 mililitre hacim aralığında dispersiyon çözücüsü kullanılmaktadır [48].

4.4.8.5 Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

DLLME de ekstraksiyon süresi; santrifüjden önce ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücü karışımlarının enjeksiyonu arasındaki aralık olarak tanımlanır. DLLME de ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimliliği üzerine çok az etkisi vardır. Bunun nedeni, bulutlu çözeltinin oluşumundan sonra ekstraksiyon çözücüsünün eşit bir şekilde dağılıyor olabilmesidir. Ekstraksiyon fazına sulu fazdan analitin transferi çok hızlı olabilir ve denge durumuna çok hızlı bir şekilde ulaşılabilir. Sonuç olarak denge için çok kısa bir zamana ihtiyaç vardır. Kısa ekstraksiyon zamanı, DLLME tekniğinin en önemli avantajıdır [44,48].

4.4.8.6 Tuz İlavesinin Etkisi

Hedef analitin çözünebilirliği ve sulu faz içindeki organik ekstraksiyon çözücüsü genellikle artan iyonik kuvvet ile azalma gösterirler. Yüksek geri kazanım elde edebilmek için bu olay oldukça elverişlidir. Ancak bu şekilde elde edilen organik fazın hacmi de artar, bunun sonucunda zenginleştirme faktörü ve hedef analitin derişimi de azalır. Bu yüzden optimum şartları sağlamak gerekir [37,48].

4.4.9 DLLME'nin Sınırlamaları ve Gelecekteki Eğilimleri

DLLME; uygulama basitliği, hızlı oluşu, pahalı olmaması, yüksek geri kazanımı, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevre dostu olması yönünden birçok avantajlara sahiptir. DLLME genel olarak kabul edilebilir analitik verilerin elde edilebildiği uygun bir örnek hazırlama yaklaşımı olarak ortaya çıkmıştır. Uygulama basitliği ve düşük masraflarından dolayı DLLME çoğu laboratuvarında kolaylıkla uygulanabilir. DLLME'nin temel kuramını daha da iyileştirmek gereklidir. Daha fazla deneysel test olmadan çöken fazın hesaplanması için DLLME'de bir denklem yoktur. Eşitliklerin geliştirilmesi için DLLME'nin 4 önemli faktörü (ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin cinsi, ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin hacimleri) arasındaki ilişkilere ihtiyaç duyulmaktadır [37,48].

DLLME'nin sulu fazdaki performansı mükemmeldir fakat biyolojik örnekler gibi karmaşık matrikslerde performans henüz istenilen uygunlukta değildir. Bu nedenle yöntemin daha fazla iyileştirilmesi gerekir. DLLME'nin ana dezavantajı dispersif çözücünün daha yüksek hacimlerde tüketimidir. Dispersif çözücü yokluğunda ekstraksiyon çözücüsünün disperse edilmesi ile ilgili ultrasonik enerji kullanılarak bazı ilerlemeler kaydedilmiştir. Buna rağmen DLLME'de dispersif çözücü kullanımı DLLME ile SFE (süperkritik akışkan ekstraksiyonu) kombine sisteminde bize yardımcı olmaktadır. SFE-DLLME prosesleri ile ilgili araştırmalar hala devam etmektedir ve yakın gelecekte bu yöntemin uygulanmasının farklı katı numuneler için de geliştirileceği umulmaktadır [37].

DLLME, geçerli on-line rutin zenginleştirme işlemleri için henüz yeteri derecede uygun değildir. Yine de otomatikleştirilebilir DLLME ile ilgili bazı

ilerlemeler kaydedilmiştir. Ancak öne sürülen prosedürün karmaşıklığı Assaidi ve çalışma arkadaşlarının orijinal tekniğinin basitliğinden oldukça uzaktır.

DLLME' de ekstraksiyon çözücüsü sudan daha yüksek yoğunlukta olmalıdır. ICP-OES ve ters fazlı HPLC gibi bazı cihazlar ile ekstraksiyon çözücüsünün uyumsuzluğu gibi bazı problemler oluşabilir. DLLME de bazen genel organik çözücüler ile çok düşük ekstraksiyon geri kazanımı elde edilir. DLLME ile yüzen organik damla katılaştırılması (SFO) yönteminin birleştirilmesi sayesinde bazı problemler çözülebilir [51]. Ancak yine de daha az organik solvent biriktiren özel bir tasarıma ihtiyaç vardır.

DLLME yöntemi yakın gelecekte belki de kapiler elektroforez (CE) ile kombine edilerek kullanılabilir [37].

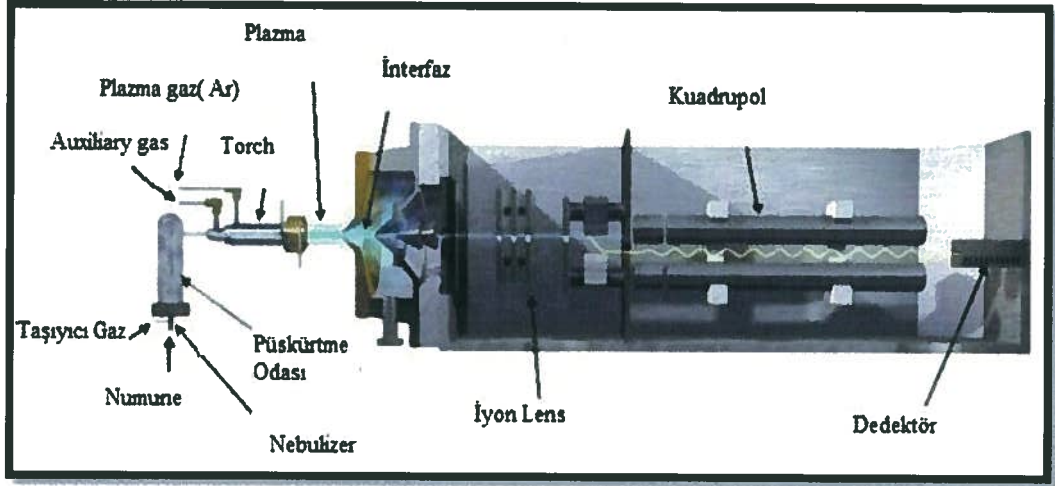
DLLME yöntemi yakın gelecekte, şüphesiz katı haldeki örneklerde de kullanılacak ve diğer örnek hazırlama yöntemleriyle birleştirilecektir [52].

5. ICP- KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (ICP-MS)

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) elementel analiz için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik ticari olarak 1983 yılında tanıtılmış ve birçok laboratuvarında kullanımı kabul görmüştür. ICP-MS; atomik absorpsiyon ve optik emisyon spektrometreleri gibi elementel analiz teknikleriyle kıyaslandığında bir çok önemli avantajının ön plana çıktığı söylenebilir. ICP-MS' in en önemli avantajlarından biri diğer analitik tekniklere göre çok daha düşük gözlenebilme sınırlarına imkân sunmasıdır. Bunun yanı sıra çok sayıda elementin aynı anda analiz edilebilmesine olanak sağlaması, izotop oranlarını belirleme yeteneğine sahip olması, çalışma aralıklarının oldukça geniş olması, minimum ölçüde kimyasal girişim vermesi gibi özellikleri ICP-MS' in diğer avantajları olarak sıralanabilir [53,54].

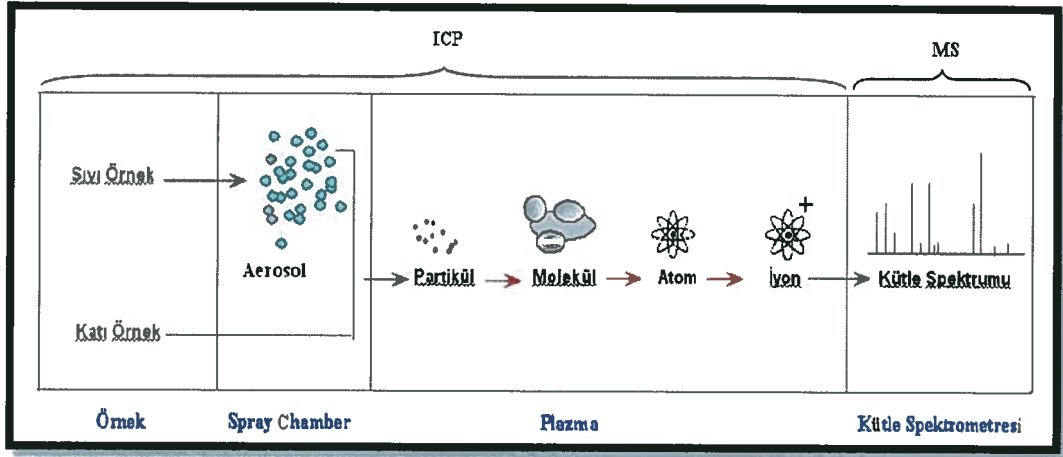
İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), emisyonu dayanan plazma kaynaklı elementel bir analiz tekniğidir. ICP-MS elementel analiz tekniği, İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS)' in kombine edilmesiyle oluşturulmuştur. ICP, yüksek sıcaklık sağlayan iyon kaynağıdır. Bu bölümde; örnek içerisinde bulunan moleküler türler parçalanarak elementel iyonları haline dönüştürülür. Üretilen bu iyonların tespit edilebilmesi için bir kütle spektrometresi kullanılır. Bu ICP-MS cihazının ikinci bölümü olarak bilinir. Kütle spektrometresinin görevi, bir optik spektrometredeki monokromatör ile aynıdır. Burada dedektöre gelen metal iyonlarının kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılması işlemi gerçekleştirilir.

ICP-MS birçok element için düşük gözlenebilme sınırı, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliği ile bilinen en önemli analiz tekniklerinin başında gelmektedir. Bir ICP-MS cihazında bulunan parçalar Şekil 5.1'de gösterilmiştir [53].



Şekil 5.1: ICP-MS'in şematik diyagramı

ICP-MS' de işlem sırası; örnek girişi, torch kısmında pozitif yüklü iyonların oluşturulması işlemi, ara yüzeyde bulunan konlar aracılığıyla oluşturulmuş olan pozitif yüklü iyonların vakum ortamında ayrılması işlemi, ayrılan iyonların lensler tarafından bir araya toplanması ve kütle spektrometresi bölümünde bu iyonların kütle/yük oranlarına göre ayrılması işlemi olarak sıralanır. Şekil 5.2' de numune verilmesi işleminden kütle analizine kadar ICP-MS cihazında gerçekleşen işlemlerin şematik olarak gösterimi verilmiştir [55].



Şekil 5.2: ICP-MS' de örnek girişinden kütle analizine kadar gerçekleşen işlemler

ICP-MS cihazı, çevresel analizlerde; içme suyu, deniz suyu, katı atıklar, toprak kirliliğinin incelenmesi, yarı iletkenlerde; eser metal kirliliklerinin incelenmesi, nükleer alanda yakıt üretimi ve radyoizotop ölçümleri, klinik/farmakolojik alanlarda; kan, saç, idrar gibi biyolojik örnekler içerisinde bulunan eser metallerin tayinlerinde,

petrokimya alanında; kalite kontrol işlemlerinin gerçekleştirilmesinde, jeolojik örneklerde; toprak, kaya, sediment, izotop oranlarının tespiti, silah sanayiinde; mermi atıkları, madde karakterizasyonu, kriminoloji laboratuvarlarında eser metallerin analizlerinin yapılmasında ve tüm akademik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [54].

6. ÇALIŞMANIN AMACI

Sulu örneklerde nadir toprak elementlerinin tayini oldukça zordur. Bunun en önemli nedeni nadir toprak elementlerinin gözlenebilme limitlerinin birçok aletin tayin seviyelerinin altında olmasıdır. Bunun yanında özellikle deniz sularında matriksin yüksek tuz derişimi sebebiyle analitin belirlenmesi oldukça güçtür. Bu olumsuz faktörleri gidermek için iyi bir ayırma ve verimli bir önderiştirme işlemi gerçekleştirmek gerekir.

Analitik kimyada modern eğilimler çözücü ve reaktif hacim kullanımlarının minimum seviyeye indirilmesi, örneği analize hazırlama metotlarının birleştirilmesi ve yöntemlerin minyatürize hale getirilmesi doğrutusundadır.

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) su örneklerinde organik ve inorganik bileşiklerin zenginleştirilmesi ve tayini için yüksek derecede seçici, etkin ve güçlü bir metot olarak bilinir.

Bu şartlar altında nadir toprak elementlerinin tayininden önce DLLME yönteminin ayırma ve zenginleştirme basamaklarındaki avantajlarından faydalanılmak istenmiştir.

Geliştirilen bu yöntemde; nadir toprak elementlerinin en iyi zenginleştirilmelerini sağlayan pH, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, dispersif çözücü hacmi, tuz miktarı gibi parametreler çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda bozucu etki yapabilecek matriks türlerinin engellenmesi için optimum şartlar oluşturulmuştur. Optimum parametreler doğrutusunda geliştirilen yöntemin analitik amaçlı uygulanabilirlikleri araştırılmıştır.

Ayrıca geliştirilen yöntem deniz suyu, dere suyu, çeşme suyu örneklerindeki eser miktarlarda bulunan nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesi ve ICP-MS ile tayini için uygulanmıştır.

7. MATERYAL VE METOT

7.1 Materyal

7.1.1 Deneylerde Kullanılan Araç Gereçler

Tüm reaktifler ve çözeltiler 18.2 M Ω dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı. Bu doğrultuda, Maxima Ultra Pure Water (Elga-UK) saf su cihazından faydalanıldı.

Kütle ölçümlerinde 0,1 mg hassaslığa sahip (Oxford, UK) marka analitik terazi kullanıldı.

Çözücü ve çözelti aktarımlarında (Thermo IEC, UK) marka otomatik mikropipetler kullanıldı.

pH ölçümlerinde (Oakton, UK) marka pH metre kullanıldı.

Nadir toprak elementlerinin tayini (Thermo Sceintific X Series 2) marka ICP-MS cihazı ile gerçekleştirildi.

Bulanık çözeltilerde organik fazın çöktürülmesi amacıyla (Sanyo-Centaur 2) markalı santrifüj cihazı kullanıldı.

Analiz için hazırlanan çözeltilerdeki metal iyonlarının tayini için kullanılan ICP-MS cihazının operasyon koşulları Tablo 7.1' de verilmiştir.

Tablo 7.1: ICP-MS cihazıyla ölçümlerde kullanılan operasyon koşulları

Güç (W)	1400
Gaz akış hızları	
Soğutucu gaz (Argon) (1 dak ⁻¹)	13
Auxiliary gaz (Argon) (1 dak ⁻¹)	0,70
Atomlaştırıcı gaz (Nebuliser) (Argon) (1 dak ⁻¹)	0,86
Kalma zamanı (ms)	10
Püskürtme odası tipi	Sturman-Masters
Atomlaştırıcı tipi	V-Groove
Çarpışma Hücresi	He içinde % 7 H ₂ , 3.5 ml/dakika

7.1.2 Deneylerde Kullanılan Reaktifler

Çalışmalardaki deneylerde kullanılan metal standartları ve tampon çözeltilerin tamamı analitik safliktadır.

7.1.3 Metal Standartları

Deneylerde kullanılan nadir toprak elementlerinin çözeltilerinin hazırlanmasında (Mix FX 14 Ramil) marka çoklu element standart referans çözeltisi kullanıldı.

7.1.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Kompleks oluşumu üzerine pH etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar pH= 2-10 aralığında hazırlanan tampon çözeltiler kullanılarak gerçekleştirildi.

Tampon çözelti hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Tablo 7.2' de verildi.

Tablo 7.2: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasal	Bileşik Formülü	Markası
Potasyum Klorür	KCl	BDH Laboratory Supplies
Potasyum Hidrojen Ftalat	C ₈ H ₅ KO ₄	BDH Laboratory Supplies
Potasyum Dihidrojen Fosfat	KH ₂ PO ₄	BDH Laboratory Supplies
Sodyum bikarbonat	NaHCO ₃	Fisher Scientific
Tris (Hidroksimetil) Aminometan	C ₄ H ₁₂ N ₃ O ₃	Sigma Aldrich

7.1.5 Kullanılan Asitler ve Bazlar

Tampon çözeltilerin pH larının istenilen pH değerlerine getirilmesinde kullanılan asitler ve bazlar Tablo 7.3' de gösterildiği gibidir.

Tablo 7.3: Kullanılan asitler ve bazlar

Kullanılan Kimyasal	Formülü	Markası
Hidroklorik Asit	HCl	Fisher Scientific
Sodyum Hidroksit	NaOH	Fisher Scientific
Nitrik Asit	HNO ₃	Fisher Scientific

7.1.6 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışları

7.1.6.1 Nadir Toprak Metalleri Stok Çözeltileri

(Mix FX 14 Ramil) marka 100 mg L^{-1} derişimdeki çoklu element standart referans çözeltisi kullanılarak 1 mg L^{-1} lik ara stok çözeltileri % 2'lik HNO_3 içerisinde hazırlandı.

7.1.6.2 Tamamlama Çözeltisi

Ekstraksiyon işleminden sonra dibe çöken CCl_4 içeren faza geçen metal iyonlarının ICP-MS ile ölçümü için bir tamamlama çözeltisi hazırlandı. Tamamlama çözeltisi olarak 0,1 M HNO_3 içerisinde hazırlanmış % 0,1'lik Triton X-100 çözeltisi kullanıldı.

7.1.6.3 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

a) 0,2 M potasyum klorür çözeltisi

Bir beher içerisine 0,1491 gram potasyum klorür tuzu alındı, üzerine saf su eklenerek çözüldü. Daha sonra 10 mL'lik balon jøjeye aktarıldı ve son hacmi 10 mL olana kadar saf su ile tamamlandı.

b) 0,2 M hidroklorik asit çözeltisi

10 mL'lik bir balon joje içerisine bir miktar saf su alındı. İçerisine 0,167 mL % 37'lik hidroklorik asit eklendi. Daha sonra son hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilave edildi.

c) 0,1 M hidroklorik asit çözeltisi

10 mL'lik bir balon joje içerisine bir miktar saf su alındı. İçerisine 0,084 mL % 37'lik hidroklorik asit eklendi. Daha sonra son hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilave edildi.

d) 0,1 M potasyum hidrojen ftalat çözeltisi

Bir beher içerisine 1,0211 gram potasyum hidrojen ftalat katısı alındı, üzerine saf su eklenerek çözüldü. Daha sonra 50 mL'lik balon jojeye aktarıldı ve son hacmi 50 mL olana kadar saf su ile tamamlandı.

e) 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi

10 mL'lik bir balon joje içerisine bir miktar saf su alındı, içerisine 0,04 gram katı sodyum hidroksit eklendi. Daha sonra son hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilave edildi.

f) 0,1 M potasyum dihidrojen fosfat çözeltisi

Bir beher içerisine 0,6804 gram potasyum dihidrojen fosfat katısı alındı, üzerine saf su eklenerek çözüldü. Daha sonra 50 mL'lik balon jojeye aktarıldı ve son hacmi 50 mL olana kadar saf su ile tamamlandı.

g) 0,1 M tris (hidroksimetil) amino metan çözeltisi

Bir beher içerisine 0,1214 gram tris (hidroksimetil) amino metan katısı alındı, üzerine saf su eklenerek çözüldü. Daha sonra 10 mL'lik balon jojeye aktarıldı ve son hacmi 10 mL olana kadar saf su ile tamamlandı.

h) 0,05 M sodyum bikarbonat çözeltisi

Bir beher içerisine 0,042 gram sodyum bikarbonat katısı alındı, üzerine saf su eklenerek çözüldü. Daha sonra 10 mL'lik balon jojeye aktarıldı ve son hacmi 10 mL olana kadar saf su ile tamamlandı.

7.1.6.4 Tampon Çözeltiler

Sulu fazın pH değerlerinin ayarlanması için tampon çözeltiler hazırlandı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında hazır formüller kullanıldı [56].

a) pH= 2 çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,2 M lık KCl çözeltisinden 25 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,2 M lık hidroklorik asit çözeltisinden 6.5 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

b) pH= 3 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,1 M lık potasyum hidrojen ftalat çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık hidroklorik asit çözeltisinden 22,3 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

c) pH= 4 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,1 M lık potasyum hidrojen ftalat çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık hidroklorik asit çözeltisinden 0,1 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

d) pH= 5 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,1 M lık potasyum hidrojen ftalat çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık sodyum hidroksit çözeltisinden 22,6 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

e) pH= 6 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,1 M'lık potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık sodyum hidroksit çözeltisinden 5,6 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

f) pH= 7 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,1 M'lık potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık sodyum hidroksit çözeltisinden 29,1 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

g) pH= 8 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,1 M'lık Tris (Hidroksimetil) Aminometan çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık hidroklorik asit çözeltisinden 29,2 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

h) pH= 9 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,1 M'lık Tris (Hidroksimetil) Aminometan çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık hidroklorik asit çözeltisinden 5,7 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

i) pH= 10 tampon çözeltisi

Önceden hazırlanan 0,05 M'lık Sodyum Bikarbonat çözeltisinden 50 mL alındı ve 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Üzerine yine önceden hazırlanan 0,1 M lık sodyum hidroksit çözeltisinden 5,7 mL eklendi. Daha sonra son hacim 100 mL ye saf su ile tamamlandı ve pH değeri pH metre ile kontrol edildi.

7.1.6.5 ICP-MS ile Ölçümde İç Standart Olarak Kullanılan İndiyum ve İridyum Çözeltilerinin Hazırlanması

50 mL'lik bir balon joje içerisine, 10000 mg L⁻¹ derişime sahip indiyum stok çözeltisinden 50 µL alındı ve üzerine 1000 mg L⁻¹ derişime sahip iridyum stok çözeltisinden 500 µL eklendi. Daha sonra son hacim 50 mL olana kadar % 2 lik nitrik asit çözeltisiyle tamamlamandı.

7.2 Yöntem

7.2.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

7.2.1.1 pH' ın Etkisi

Nadir toprak elementleri iyonlarının ekstraksiyonunda pH faktörünün incelenmesi amacıyla pH 2-10 arasındaki pH değerlerinde tampon çözeltiler kullanıldı. Örnek hazırlama işlemleri 15 mL'lik falkon tüpler içerisinde gerçekleştirildi. Her bir pH değeri için 3 paralel örnek hazırlandı. Örneklerin içerisine sırasıyla; ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 ' den 40 μ L, 1 ppm derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden 25 μ L, 300 μ L aseton, ilgilenilen her tampon çözeltisinden 1'er mL, 2 M lık NaCl çözeltisinden 625 μ L eklendi ve son hacimler 5 mL olacak şekilde saf su ile tamamlamandı.

Örnek çözeltiler hazırlandıktan sonra iyi bir dağılma sağlanması adına el ile ikişer dakika boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra örnekler 3000 devir/dakika hızda 7 dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüjden sonra üstte kalan sulu faz dikkatli bir şekilde dekante edildi. Dipte kalan, analitlerin ekstraksiyon çözücüsüne geçen kısmı üzerine % 0,1'lik Triton X-100 tamamlama çözeltisinden 2,5' ar mL eklendi. Ayrıca, ICP-MS ile ölçümden önce tüplerin içerisine iç standart olarak 10 ppm derişime sahip İndiyum-İridyum çözeltisinden 25 μ L eklenerek karıştırıldı. ICP-MS tekniği ile nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyal değerleri ölçüldü.

7.2.1.2 Karbon Tetra-klorür Hacminin Etkisi

Örnek hazırlama işlemlerinde ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 miktarının ekstraksiyon verimine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı hacimlerde CCl_4 kullanılarak örnekler hazırlandı. Bu amaçla hazırlanan örnekler içerisine; ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 ' den (30-40-50-60-70) μ L hacimlerde, 1 ppm derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden 25 μ L, dispersif çözücü

olarak kullanılan aseton dan 300 µL, pH= 9 tamponundan 1 mL, 2 M'lık NaCl çözeltisinden 625 µL eklendi ve son hacim 5 mL'ye saf su ile tamamlandı.

Örnek çözeltiler hazırlandıktan sonra iyi bir dağılma sağlanması adına el ile ikişer dakika boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra örnekler 3000 devir/dakika hızda 7 dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüjden sonra üstte kalan sulu faz dikkatli bir şekilde dekante edildi. Dipte kalan, analitlerin ekstraksiyon çözücüsüne geçen kısmı üzerine % 0,1'lik Triton X-100 tamamlama çözeltisinden 2,5'ar mL eklendi. Ayrıca, ICP-MS ile ölçümden önce tüplerin içerisine iç standart olarak 10 ppm derişime sahip İndiyum-İridiyum çözeltisinden 25 µL eklenerek karıştırıldı. ICP-MS tekniği ile nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyal değerleri ölçüldü. Sinyalin en yüksek gözleendiği CCl₄ hacmi optimum organik çözücü hacmi olarak alındı.

7.2.1.3 Dipsersif Çözücü Hacminin Etkisi

Dispersif çözücünün ekstraksiyon verimine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı hacimlerde aseton kullanılarak örnekler hazırlandı. Bu amaçla hazırlanan örnekler içerisine; ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl₄'den 60 µL, 1 ppm derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden 25 µL, dispersif çözücü olarak kullanılan aseton dan (100-200-250-300-400) µL hacimlerde, pH= 9 tamponundan 1 mL, 2 M'lık NaCl çözeltisinden 625 µL eklendi ve son hacim 5 mL'ye saf su ile tamamlandı.

Örnek çözeltiler hazırlandıktan sonra iyi bir dağılma sağlanması adına el ile ikişer dakika boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra örnekler 3000 devir/dakika hızda 7 dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüjden sonra üstte kalan sulu faz dikkatli bir şekilde dekante edildi. Dipte kalan, analitlerin ekstraksiyon çözücüsüne geçen kısmı üzerine % 0,1'lik Triton X-100 tamamlama çözeltisinden 2,5'ar mL eklendi. Ayrıca, ICP-MS ile ölçümden önce tüplerin içerisine iç standart olarak 10 ppm derişime sahip İndiyum-İridiyum çözeltisinden 25 µL eklenerek karıştırıldı. ICP-MS tekniği ile nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyal değerleri ölçüldü.

7.2.1.4 NaCl Derişiminin Etkisi

Ekstraksiyon verimi üzerine NaCl derişimi etkisinin incelenmesi amacıyla içerisinde NaCl bulunmayan ve farklı derişimlerde NaCl bulunan örnekler hazırlandı. Bu amaçla hazırlanan örnekler içerisinde; ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl₄' den 60 µL, 1 ppm derişime sahip nadir toprak elementleri iyonları içeren çözeltiden 25 µL, dispersif çözücü olarak kullanılan asetonun 200 µL, pH= 9 tamponundan 1 mL, son derişimi 0 M; 0,05 M; 0,10M; 0,25M; 0,5M; 1 M NaCl olacak şekilde sırasıyla 0 mL, 0,125 mL, 0,25 mL, 0,625mL, 1,25mL, 2,5 mL hacimlerinde 2 M NaCl çözeltisinden eklendi ve son hacimler 5 mL ye saf su ile tamamlandı.

Örnek çözeltiler hazırlandıktan sonra iyi bir dağılma sağlanması adına el ile ikişer dakika boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra örnekler 3000 devir/dakika hızda 7 dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüj işleminden sonra üstte kalan sulu faz dikkatli bir şekilde dekante edildi. Dipte kalan, analitlerin ekstraksiyon çözücüsüne geçen kısmı üzerine % 0,1'lik Triton X-100 çözeltisinden 2,5'ar mL eklendi. Ayrıca, ICP-MS ile ölçümden önce tüplerin içerisinde iç standart olarak 10 ppm derişime sahip İndiyum-İridyum çözeltisinden 25 µL eklenerek karıştırıldı. ICP-MS tekniği ile nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyal değerleri ölçüldü. Sinyalin en yüksek olduğu NaCl derişimi optimum NaCl derişimi olarak kabul edildi.

7.3 Önderiştirme Deneyleri

5 farklı önderiştirme deneyi yapılarak çalışılan yöntemin önderiştirme için uygunluğu incelendi. Bu denemelerdeki örneklerin içeriği Tablo 7.4'de verildi.

Tablo 7.4: Önderiştirme deneyindeki çözeltilerin hazırlanışları

Önderiştirme Deneyleri İçin Hazırlanan Farklı Hacimdeki Örnekler				
1.Örnek Hacmi 5 mL	2.Örnek Hacmi 10 mL	3.Örnek Hacmi 20 mL	4.Örnek Hacmi 30 mL	5.Örnek Hacmi 40 mL
60 µL CCl ₄	120 µL CCl ₄	240 µL CCl ₄	360 µL CCl ₄	480 µL CCl ₄
25 µL NTE çözeltisi	25 µL NTE çözeltisi	25 µL NTE çözeltisi	25 µL NTE çözeltisi	25 µL NTE çözeltisi
200 µL aseton	400 µL aseton	800 µL aseton	1200 µL aseton	1600 µL aseton
1 mL pH= 9 (Tampon çözeltisi)	2 mL pH= 9 (Tampon çözeltisi)	4 mL pH= 9 (Tampon çözeltisi)	6 mL pH= 9 (Tampon çözeltisi)	8 mL pH= 9 (Tampon çözeltisi)
Son hacim saf su ile 5 mL'ye tamamlandı.	Son hacim saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.	Son hacim saf su ile 20 mL'ye tamamlandı.	Son hacim saf su ile 30 mL'ye tamamlandı.	Son hacim saf su ile 40 mL'ye tamamlandı.

Tablo 7.4' deki gibi hazırlanan örnekler iyi bir dağılıma sağlanması adına el ile ikişer dakika boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra örnekler 3000 devir/dakika hızda 7 dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüj işleminden sonra üstte kalan sulu faz dikkatli bir şekilde dekante edildi. Dipte kalan, analitlerin ekstraksiyon çözücüsüne geçen kısmı üzerine % 0,1'lik Triton X-100 tamamlama çözeltisinden 2.5' ar mL eklendi. Ayrıca, ICP-MS ile ölçümden önce tüplerin içerisine iç standart olarak 10 ppm derişime sahip İndiyum-İridyum çözeltisinden 25 µL eklenerek karıştırıldı. ICP-MS tekniği ile nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyal değerleri ölçüldü. Ölçülen sinyaller sonucunda her bir önderiştirme faktörü için % geri kazanım değerleri hesaplandı ve yöntemin önderiştirme verimi incelendi.

7.4 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

5 farklı 15 mL'lik falkon tüp içerisine 60'ar μL karbon tetra-klorür alındı, ve 1 mg L^{-1} derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden sırasıyla 0 μL , 12,5 μL , 25 μL , 37,5 μL ve 50 μL hacimlerde eklendi. Daha sonra üzerlerine sırasıyla 200'er μL aseton ve 1'er mL pH= 9 tamponlarından ilave edildi ve son hacim 5 mL'ye saf su ile tamamlandı.

Falkon tüpler içerisinde hazırlanan bu 5 standart çözeltisi 2 dakika boyunca el ile çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra bu çözeltiler 3000 devir/dakika hızda 7 dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüj işleminden sonra sulu faz dekante edildi. Dipte kalan kısımlara 2,5 mL % 0,1'lik Triton X-100 tamamlama çözeltisi ve iç standart olarak 25'er μL 10 ppm derişime sahip İndiyum-İridyum çözeltisinden ilave edildi. Örnek çözeltilerdeki nadir toprak elementleri iyonlarının derişime karşı ICPS sinyal değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturuldu.

7.5 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

Gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenmesi için yapılan deneylerde 5 ppb derişime sahip nadir toprak elementleri iyonları içeren örnek 15 kez ölçüldü. Gözlenebilme sınırları 5 ppb derişime sahip standarttan gelen sinyallerin ($n=15$) standart sapmasının 3 katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile ($3S_{5\text{ppb}/m}$), tayin sınırı ise 5 ppb derişime sahip standarttan gelen sinyallerin ($n=15$) standart sapmasının 10 katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile ($10S_{5\text{ppb}/m}$) hesaplandı.

7.6 Örnek Analizleri

7.6.1 Sentetik Deniz Suyu Analizi

Bu örnek analizinde, dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin sentetik deniz suyu için uygulanabilirliği incelendi. Sentetik deniz suyu laboratuvar ortamında

hazırlandı. Sentetik deniz suyu çözeltisini hazırlamak için 0,1009 gr KNO_3 , 2,7349 gr $NaCl$, 1,2899 gr $MgSO_4$, 0,0999 gr $CaCO_3$ katıları tartıldı ve bir beher içerisine alınarak saf su ile çözüldü. Daha sonra hacmi balon joje içinde 100 mL ye saf su ile tamamlandı. Sentetik deniz suyu çözeltisi içerisinde $1272 \text{ mg L}^{-1} Mg^{2+}$, $400 \text{ mg L}^{-1} Ca^{2+}$, $10764 \text{ mg L}^{-1} Na^+$, $390 \text{ mg L}^{-1} K^+$, $5088 \text{ mg L}^{-1} SO_4^{2-}$, $600 \text{ mg L}^{-1} CO_3^{2-}$, $16614 \text{ mg L}^{-1} Cl^-$ ve $620 \text{ mg L}^{-1} NO_3^-$ iyonları bulunmaktadır.

Sentetik deniz suyu çözeltisinden 3 farklı falkon tüp içerisine 5'er mL alındı. Üzerlerine sırasıyla 60'ar μL karbon tetra-klorür, 1 mg L^{-1} derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden 25'er μL , 200'er μL aseton ve 5'er mL pH= 9 tamponu ilave edildi. Falkon tüpler içerisinde hazırlanan bu 3 çözelti 2 dakika boyunca el ile çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra bu çözeltiler 3000 devir/dakika hızda 7 dakika boyunca santrifüjlendi. Santrifüj işlemi tamamlandıktan sonra sulu faz dekante edildi. Dipte kalan kısımlara 2,5 mL % 0,1 lik Triton X-100 tamamlama çözeltisi ve iç standart olarak 25'er μL 10 ppm derişime sahip İndiyum-İridyum çözeltisinden ilave edildi. Bu deneyle birlikte deniz suyundaki matriks etkisini gösterebilmek amacı ile diğer koşullar aynı tutulmak üzere sentetik deniz suyu yerine saf su kullanılarak deneyler tekrar edildi. Hazırlanan tüm örneklerdeki nadir toprak elementleri iyonlarının sinyalleri ICP-MS tekniği ile ölçüldü.

7.6.2 Çeşme Suyu Analizi

Dispersif SIVI-SIVI mikroekstraksiyon yönteminin çeşme suyu için uygulanabilirliği incelendi. Bu amaçla laboratuvar içerisinde yer alan çeşmeden bir beher içerisine yeteri miktarda çeşme suyu alındı. Çeşme suyu örneğinden 3 farklı falkon tüp içerisine 5'er mL alındı. Üzerlerine 60'ar μL karbon tetra-klorür, 200'er μL aseton ve pH= 9 tamponundan 1'er mL ilave edildi. Geliştirilen yöntemde pH= 9 değerinde çalışıldığından hazırlanan örneklerin pH değerleri kontrol edildi. İlave edilen 1'er mL pH= 9 tamponunun ortamın pH değerini 9'a ayarladığı belirlendi. Bu örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı. Geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin incelenmesi amacıyla bu deneyle birlikte aynı koşullarda fakat içerisine 1 mg L^{-1} derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden 25 μL eklenerek örnekler hazırlandı. Yine o örneklere de aynı deneysel yöntem uygulandı ve

tüm örneklerdeki nadir toprak elementleri iyonlarının derişimleri ICP-MS tekniği ile ölçüldü.

7.6.3 Deniz Suyu Analizi

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin deniz suyu örneklerinde uygulanabilirliği incelendi. İncelenen deniz suyu örneği Balıkesir'in Edremit ilçesinde bulunan bir sahil kenarından temin edildi. Deniz suyu örneği ilk olarak Whatman süzgeç kâğıdı kullanılarak daha sonra 0,45 µm gözenek boyutuna sahip olan selüloz asetat membran filtre yardımıyla süzüldü. Deniz suyu örneğinden bir beher içerisine 15 mL alındı ve pH değeri 9'a derişik NaOH çözeltisi yardımıyla pH metre ile kontrollü bir şekilde ayarlandı. Ayarlama işleminden sonra derişim değişikliğini belirlemek amacıyla son hacim not edildi. Analize hazırlanan deniz suyu örneğinden 3 farklı falkon tüp içerisine 5'er mL alındı. Üzerlerine 60'ar µL karbon tetra-klorür, 200'er µL aseton ilave edildi. Hazırlanan bu örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı. Bunun yanı sıra 1 mg L⁻¹ derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden 25 µL eklenerek geliştirilen yöntem uygulandı. Hazırlanan tüm örneklerdeki nadir toprak elementleri iyonlarının derişimleri ICP-MS tekniği ile ölçüldü.

7.6.4 Dere Suyu Analizi

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yönteminin tatlı sularda uygulanabilirliğini incelemek amacıyla Balıkesir Büyük Bostancı deresinden alınan tatlı su örneği incelendi. Örnek analize hazırlanmadan önce Whatman süzgeç kâğıdından daha sonra 0,45 µm gözenek boyutuna sahip olan selüloz asetat membran filtre yardımıyla süzüldü. Dere suyu örneğinden bir beher içerisine 15 mL alındı ve pH değeri 9'a derişik NaOH çözeltisi yardımıyla pH metre ile kontrollü bir şekilde ayarlama işlemi yapıldı. Ayarlama işleminden sonra derişim değişikliğini belirlemek amacıyla son hacim not edildi. Analize hazırlanan dere suyu örneğinden 3 farklı falkon tüp içerisine 5'er mL alındı. Üzerlerine 60'ar µL karbon tetra-klorür, 200'er µL aseton ilave edildi. Hazırlanan dere suyu örneklerine geliştirilen deneysel yöntem uygulandı.

Bunun yanında dere suyu örneklerine 1 mg L^{-1} derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltilisinden $25 \text{ }\mu\text{L}$ eklenerek geliştirilen deneysel yöntem uygulandı. Hazırlanan tüm örneklerdeki nadir toprak elementleri iyonlarının derişimleri ICP-MS tekniği ile ölçüldü.

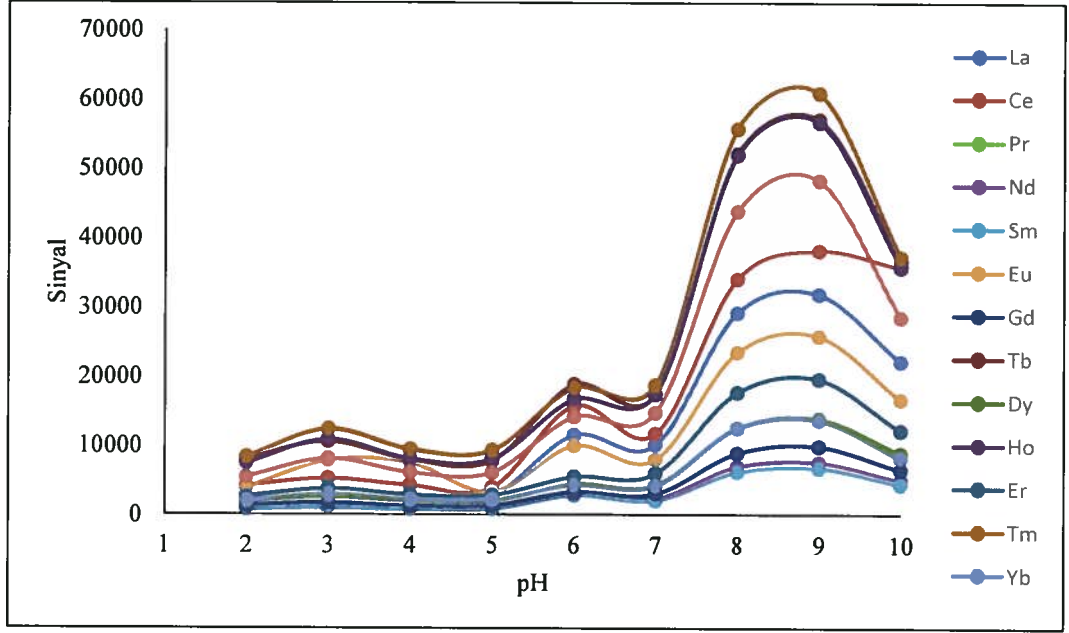
8. BULGULAR

8.1 Optimum Şartların Belirlenmesi

8.1.1 pH Faktörü

Nadir toprak elementleri iyonlarının ekstraksiyonunda hazırlanan sulu çözeltilerin pH değerlerinin ekstraksiyon verimine etkisini incelemek ve çalışılacak uygun pH değerini bulabilmek amacıyla pH= 2-10 aralığında hazırlanan tampon çözeltiler kullanıldı.

pH etkisinin incelenmesi amacıyla; 40 µL karbon tetra-klorür, 1 ppm derişime sahip nadir toprak elementlerini içeren çözeltiden 25 µL, 300 µL aseton, 2M derişime sahip NaCl çözeltilisinden 625 µL, pH= 2-10 aralığındaki tampon çözeltilerin her birinden 1'er mL alındı ve son hacimler saf su ile 5 mL'ye tamamlandı. Önerilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen ekstraktlardaki nadir toprak elementlerinin sinyalleri ICP-MS tekniğiyle ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.1 ve Tablo 8.1'de verildi. pH= 8 ve 9 aralığında nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyal şiddetlerinde keskin bir yükselme gözlenirken pH 10 da tekrar sinyallerde bir miktar azalma olduğu gözlemlendi.



Şekil 8.1: Nadir toprak elementleri iyonlarının önderiştirilmesinde pH' ın etkisi

Tablo 8.1: Nadir toprak elementleri iyonlarının önderiştirilmesinde pH'ın etkisi

NTE	pH değerleri								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	2712	3772	2784	2754	11530	10099	29135	31793	22098
Ce	4196	5255	4273	3909	15735	11703	34041	38122	35680
Pr	3903	5436	4062	4022	17900	12678	37316	40794	26859
Nd	730	1158	868	849	3258	2366	6960	7559	4915
Sm	767	1032	742	777	2764	2036	6143	6707	4347
Eu	3816	7855	7561	3309	9979	7980	23446	25753	16612
Gd	1279	1717	1280	1302	3286	3033	8924	9912	6451
Tb	8060	10601	8001	7822	18821	17413	52122	57044	36745
Dy	1811	2580	1957	1924	4454	4270	12519	13843	8834
Ho	7342	10888	8119	8076	16734	17489	51973	56719	35808
Er	2503	3778	2905	2854	5529	5984	17637	19558	12127
Tm	8291	12329	9419	9254	18363	18715	55741	60863	37178
Yb	1995	2903	2162	2192	4298	4193	12504	13675	8194
Lu	5415	8097	6102	6079	14163	14754	43840	48280	28467

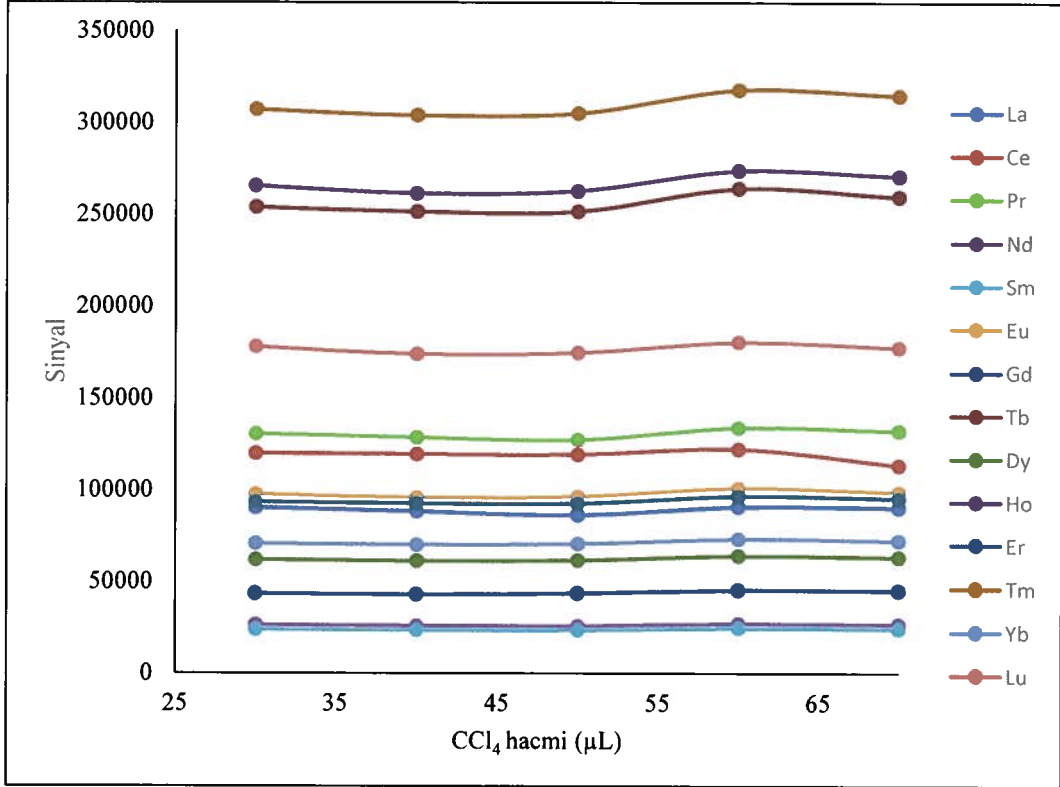
8.1.2 Karbon Tetra-klorür Hacminin Etkisi

CCl_4 hacminin ekstraksiyon verimine etkisinin incelenmesi amacıyla; falkon tüplere sırasıyla farklı hacimlerde (30-40-50-60-70 μL) karbon tetra-klorür, 1 ppm derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltilisinden 25 μL , 300 μL aseton, pH= 9 tamponundan 1 mL, 2 M lık NaCl çözeltilisinden 625 μL eklendi ve son hacim 5 mL'ye saf su ile tamamlanarak örnek çözeltiler hazırlandı. Geliştirilen deneysel yöntem bu örnek çözeltilere uygulandı ve ICP-MS tekniği ile nadir toprak elementlerine ait ICPS sinyalleri ölçüldü. Elde edilen veriler Şekil 8.2 ve Tablo 8.2' de verildi.

Şekil 8.2 ve Tablo 8.2' de görüldüğü üzere hazırlanan örnek çözeltiler içerisindeki CCl_4 hacminin artmasıyla birlikte genel olarak sinyal değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir. 60 μL CCl_4 içeren çözeltide gözlenen sinyaller en yüksek değerdeki

sinyallerdir. 60 μL CCl_4 hacminden sonraki sinyal deęerlerinde bir dūřuř gōzlemlenmiřtir.

Bu nedenle aksi iddia edilmedięi sūrece dięer parametrelerin belirlenmesi amacıyla hazırlanacak ۆrneklerdeki CCl_4 hacminin 60 μL olmasına karar verildi.



şekil 8.2: CCl_4 hacminin ekstraksiyon verimine etkisi

Tablo 8.2: CCl₄ hacminin ekstraksiyon verimine etkisi

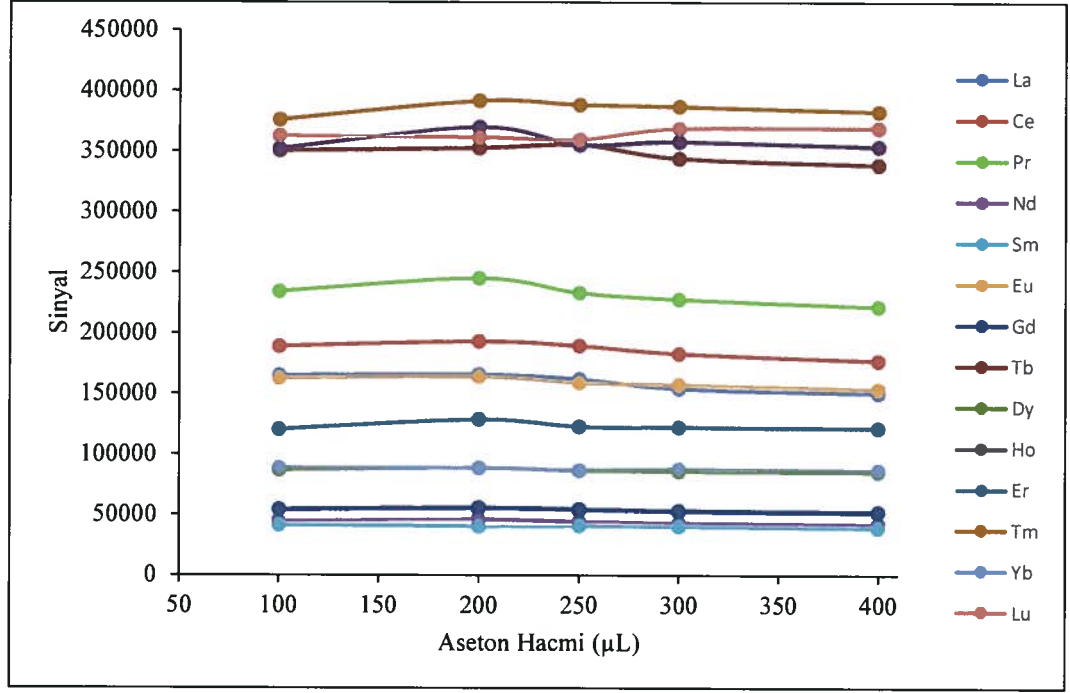
Nadir Toprak Elementleri	CCl ₄ hacmi				
	30 µL	40 µL	50 µL	60 µL	70 µL
La	89711	87631	85693	90171	89686
Ce	119304	118807	118662	121655	112746
Pr	130028	128020	126755	133443	131630
Nd	25786	25174	25183	26484	26019
Sm	23468	23048	23087	24233	23833
Eu	96964	95085	95670	100382	98024
Gd	43384	42921	43559	45202	44901
Tb	253506	251036	251212	263755	259182
Dy	61442	60680	61080	63465	62703
Ho	265091	260980	262338	273328	270329
Er	92760	91895	91904	95906	94636
Tm	306811	303522	304682	317433	314354
Yb	70219	69485	70058	72767	71771
Lu	177449	173509	174234	179948	177007

8.1.3 Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi

Dispersif çözücü hacminin ekstraksiyon verimine etkisinin incelenmesi amacıyla falkon tüplere 60 µL CCl₄, 1 mg L⁻¹ derişime sahip nadir toprak elementlerini içeren çözeltiden 25 µL, farklı hacimlerde (100-200-250-300-400 µL) aseton, pH= 9 tamponundan 1 mL, 2 M' lık NaCl çözeltisinden 625 µL eklendi ve son hacim 5 mL'ye saf su ile tamamlandı. Hazırlanan örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı ve ICP-MS tekniğı ile nadir toprak elementleri iyonlarının sinyalleri ölçüldü. Ölçüm sonucu elde edilen veriler Şekil 8.3 ve Tablo 8.3' de verildi.

Şekil 8.3 ve Tablo 8.3 de görüldüğü üzere 200 µL hacimde aseton kullanılarak hazırlanan örneklerde gözlenen sinyallerin en yüksek olduğu bulundu Bu nedenle aksi

iddia edilmediği halde bundan sonra hazırlanacak örneklerde 200 μL hacimde aseton kullanılmasına karar verildi.



Şekil 8.3: Dispersif çözücü hacminin ekstraksiyon verimine etkisi

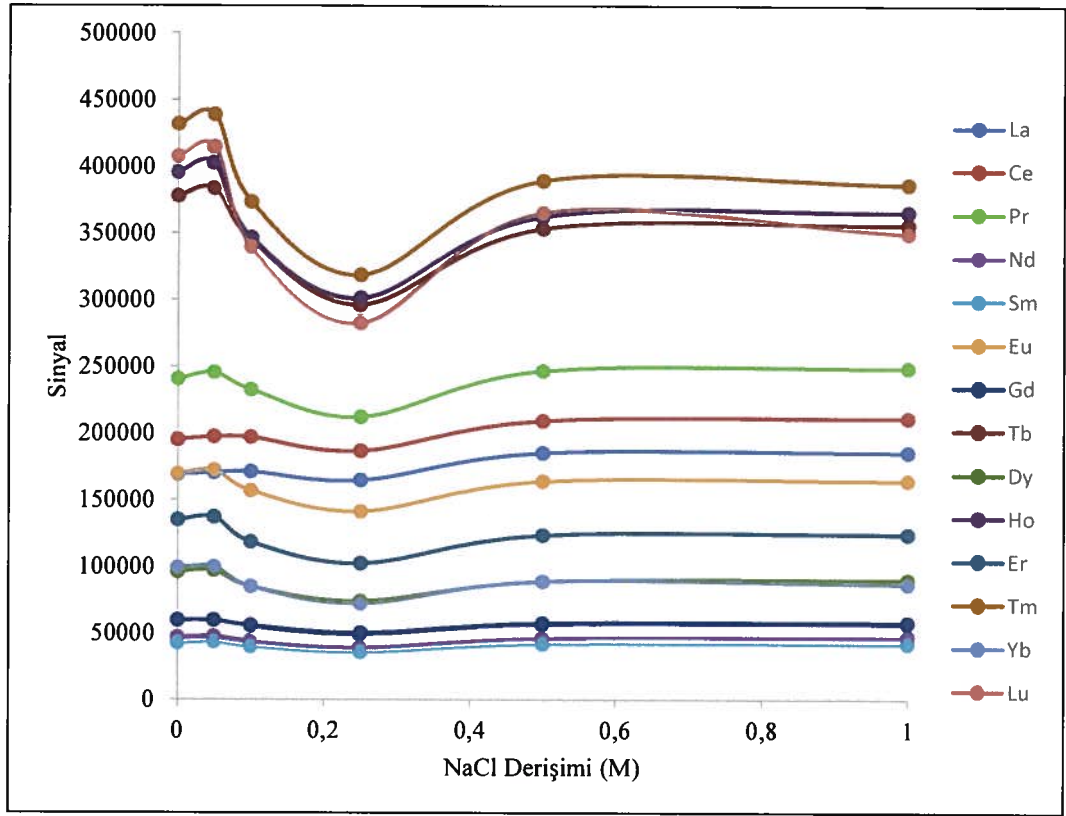
Tablo 8.3: Dispersif çözücü hacminin ekstraksiyon verimine etkisi

Nadir Toprak Elementleri	Dispersif Çözücü (Aseton) hacmi				
	100 µL	200 µL	250 µL	300 µL	400 µL
La	164727	165454	161703	153806	150006
Ce	188783	192727	189119	18264	176841
Pr	234030	244943	232897	227612	221484
Nd	44641	46419	44666	43506	42487
Sm	41168	40146	40563	40072	38980
Eu	162394	163740	158699	157037	153303
Gd	54153	55655	54359	53075	52101
Tb	350157	352300	355098	343900	338528
Dy	86657	88500	86068	85810	85174
Ho	351749	369535	355105	357612	353489
Er	120007	128057	122236	121840	121011
Tm	375677	391377	388192	386741	382552
Yb	88294	88245	86468	87464	86329
Lu	362324	360989	359424	368565	368841

8.1.4 NaCl Derişiminin Etkisi

NaCl derişiminin ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla; falkon tüplere 60 µL CCl₄, 1 mg L⁻¹ derişime sahip nadir toprak elementleri iyonlarını içeren çözeltiden 25 µL, 200 µL aseton, 1 mL pH= 9 tamponu ve son derişimi 0 M; 0,05 M; 0,10M; 0,25M; 0,5M; 1 M NaCl olacak şekilde sırasıyla 0 mL, 0,125 mL, 0,25 mL, 0,625mL, 1,25mL, 2,5 mL hacimlerde 2 M NaCl çözeltisinden eklendi ve son hacimler 5 mL ye saf su ile tamamlandı. Hazırlanan örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı ve ICP-MS tekniğı ile nadir toprak elementleri iyonlarının sinyalleri ölçüldü. Ölçüm sonucu elde edilen veriler Şekil 8.4 ve Tablo 8.4' de verildi.

Şekil 8.4 ve Tablo 8.4' de görüldüğü gibi ortamda NaCl yok iken ve NaCl varlığında ölçülen sinyal değerleri birbirine oldukça yakındır. Buradan örnek içerisindeki NaCl derişiminin çok önemli bir etkisinin olmadığı sonucuna varıldı ve bundan sonra hazırlanacak örneklerde NaCl çözeltisinin eklenmemesine karar verildi.



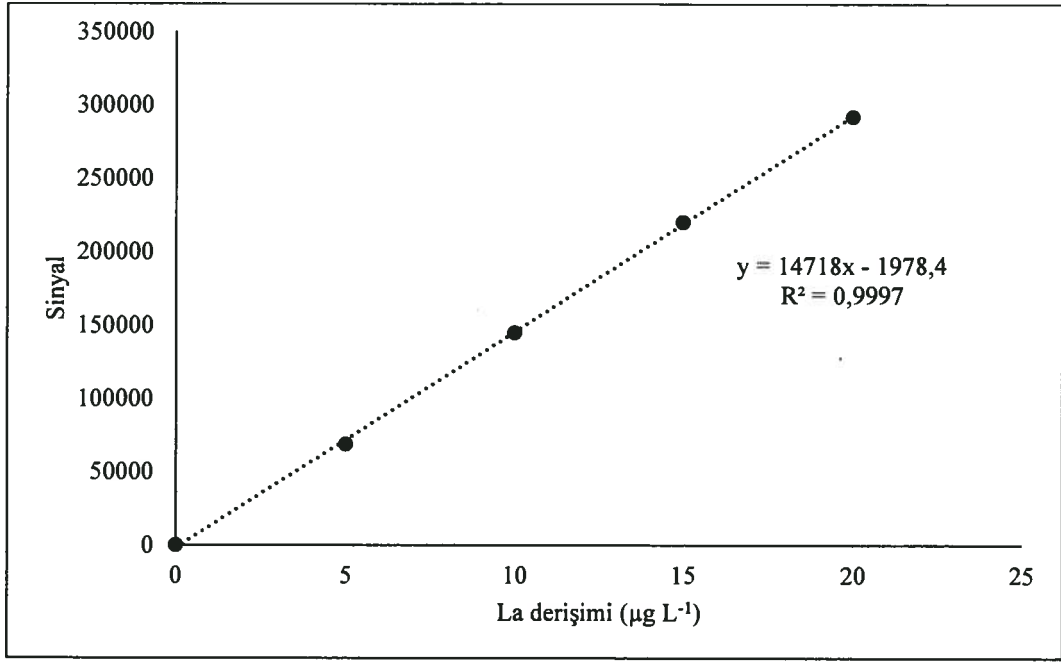
Şekil 8.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi

Tablo 8.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi

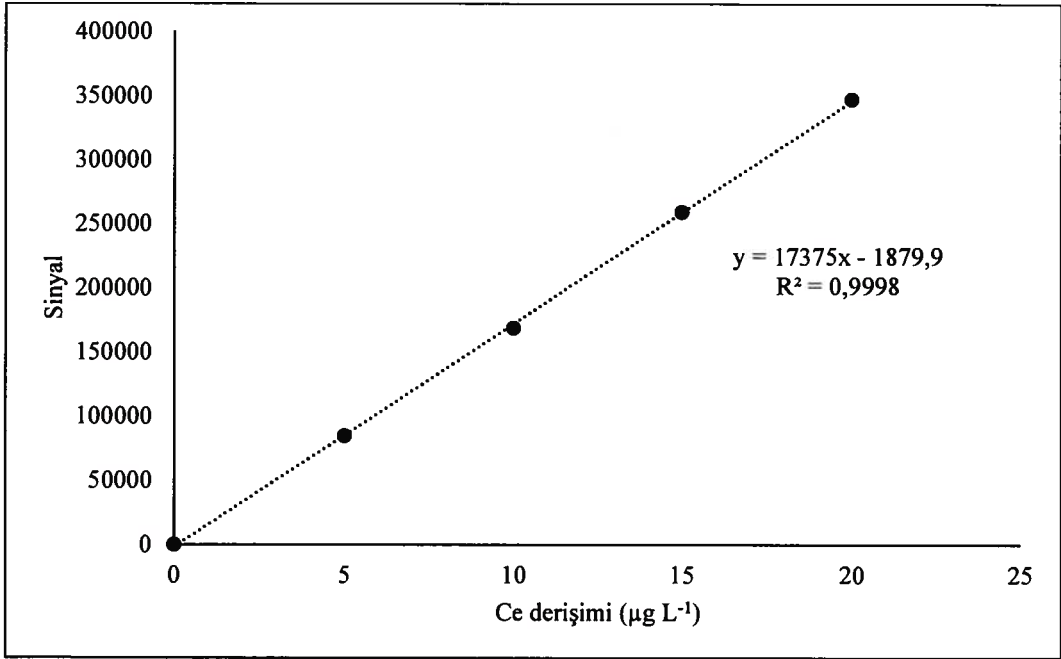
Nadir Toprak Elementleri	Tuz Derişimi					
	0 M	0,05 M	0,1 M	0,25 M	0,5 M	1 M
La	168919	170325	170912	164422	185153	185448
Ce	195080	197222	196787	186371	209189	211123
Pr	240547	245349	232496	211832	246579	248776
Nd	46612	47404	44040	39554	46578	47352
Sm	42389	43319	39771	35538	41846	41892
Eu	169361	172033	156694	141008	163722	164210
Gd	59516	59474	55586	49798	57280	57719
Tb	377885	383402	345129	296361	353409	356143
Dy	95956	97072	84719	73711	88605	89818
Ho	395507	402604	346342	301060	362363	365639
Er	134964	136909	118204	102001	123336	124093
Tm	431774	438867	373255	318344	389234	386339
Yb	98912	99564	84793	71968	88795	86710
Lu	40748	414576	339404	282390	365200	349532

8.2 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

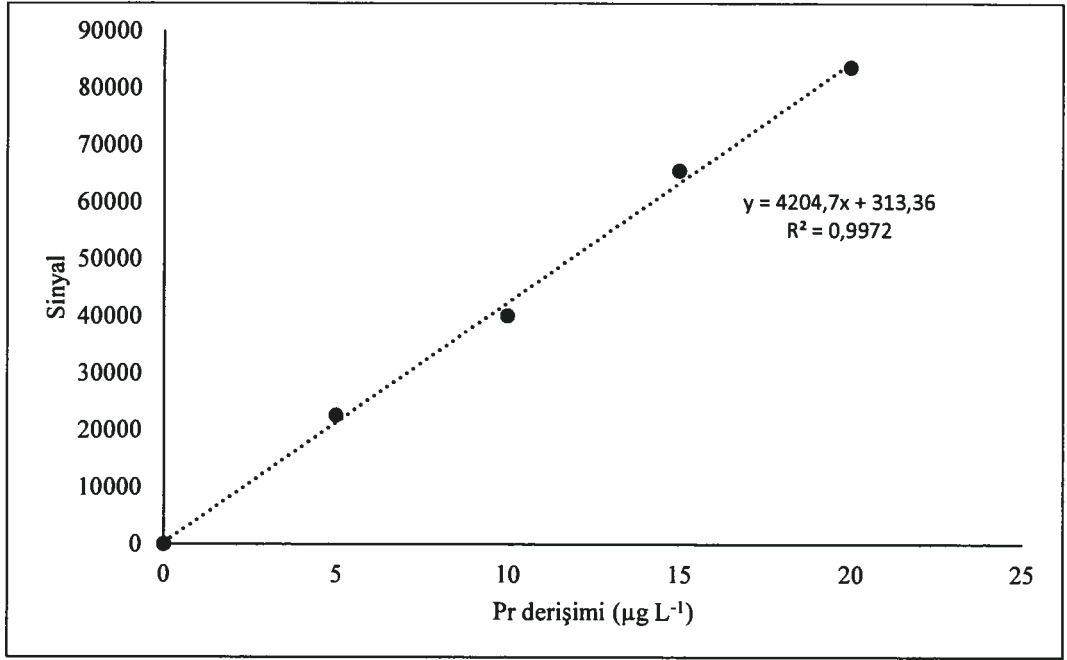
Kalibrasyon grafiği hazırlanması amacıyla; 0 µL, 12,5 µL, 25 µL, 37,5 µL ve 50 µL hacimlerinde 1 mg L⁻¹ derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden falkon tüplere alındı. Standartların hazırlanması işlemini önceden belirlenmiş olan optimum parametreler dikkate alınarak hazırlandı. Bu bağlamda her standart çözelti içerisine 60 µL CCl₄, 200 µL aseton, 1 mL pH= 9 tampon çözeltisi eklendi ve son hacim 5 mL'ye saf su ile tamamlanarak önerilen yöntem uygulandı. Elde edilen ekstraktlardaki nadir toprak elementlerinin sinyalleri ICP-MS tekniği ile ölçüldü. Nadir toprak elementleri iyonlarının, derişime karşı ICP-MS sinyal değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisinin çizilmesi sağlandı. Elde edilen kalibrasyon grafikleri ve regrasyon eşitlikleri Şekil 8.5 ile Şekil 8.18 aralığındaki grafiklerde verildi.



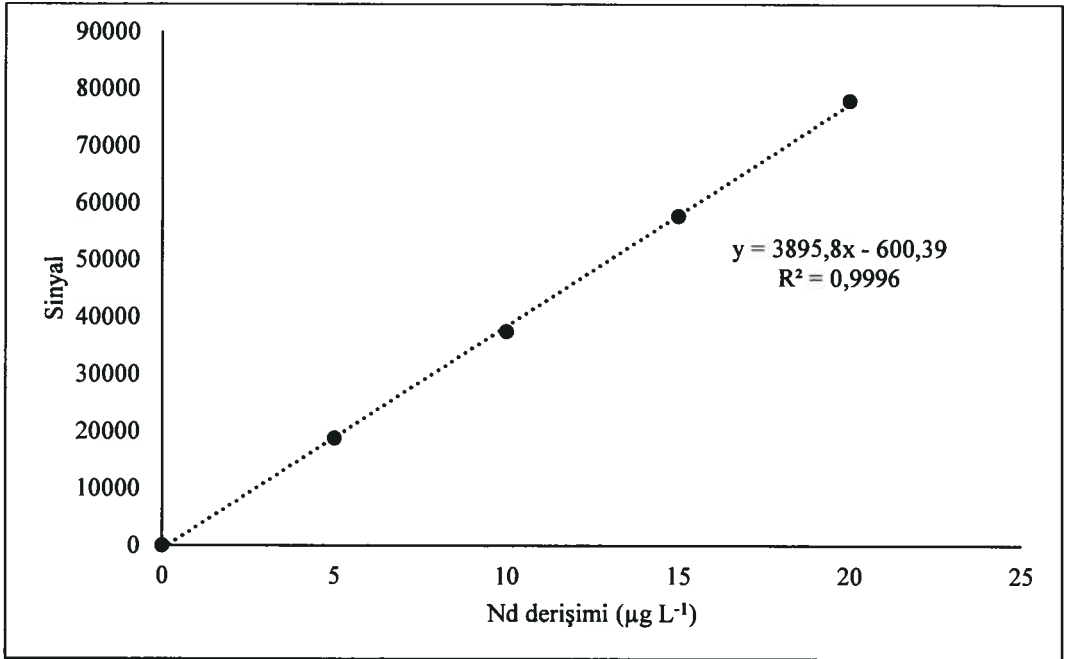
Şekil 8.5: La için kalibrasyon grafiği



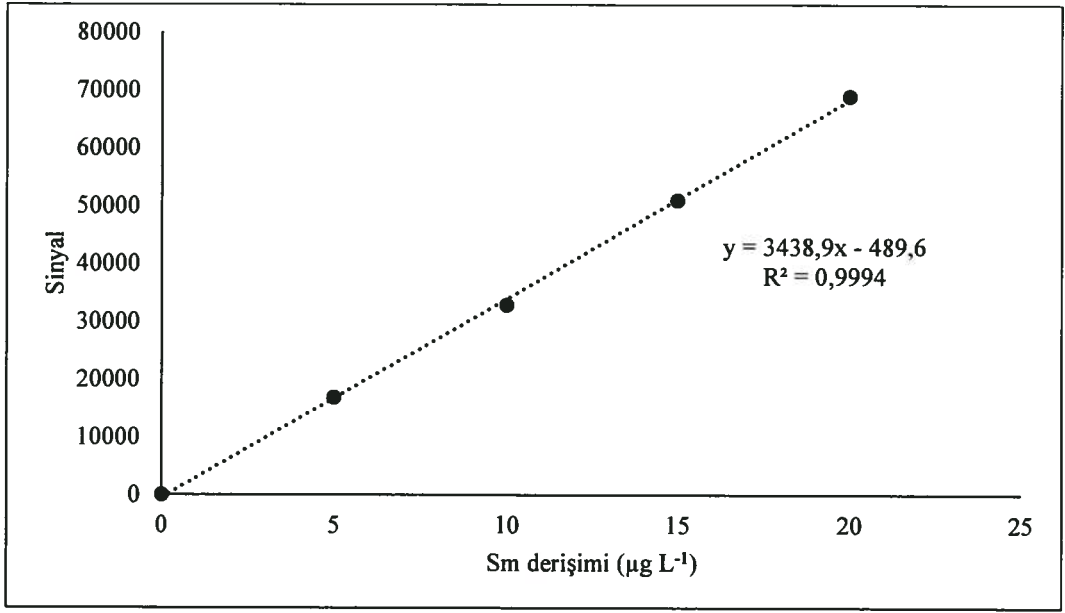
Şekil 8.6: Ce için kalibrasyon grafiği



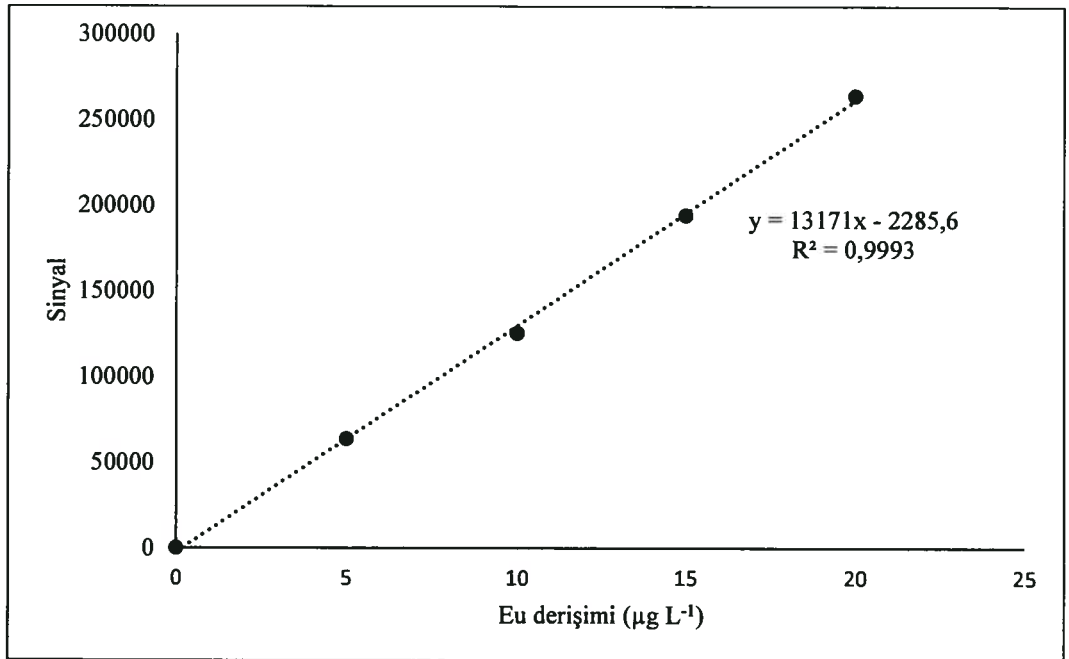
Şekil 8.7: Pr için kalibrasyon grafiği



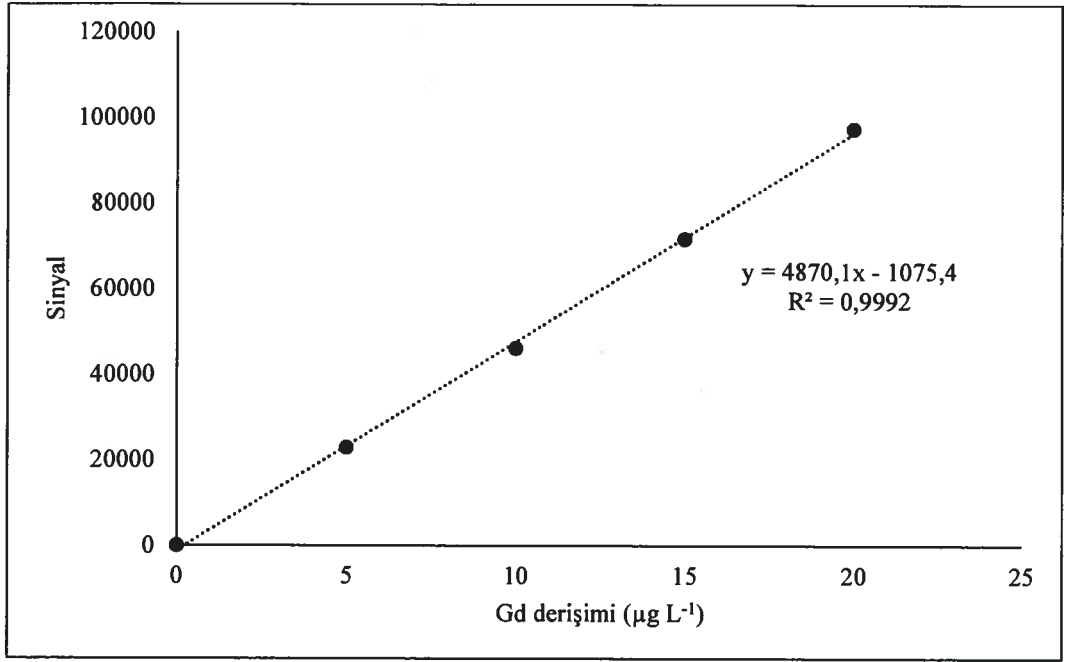
Şekil 8.8: Nd için kalibrasyon grafiği



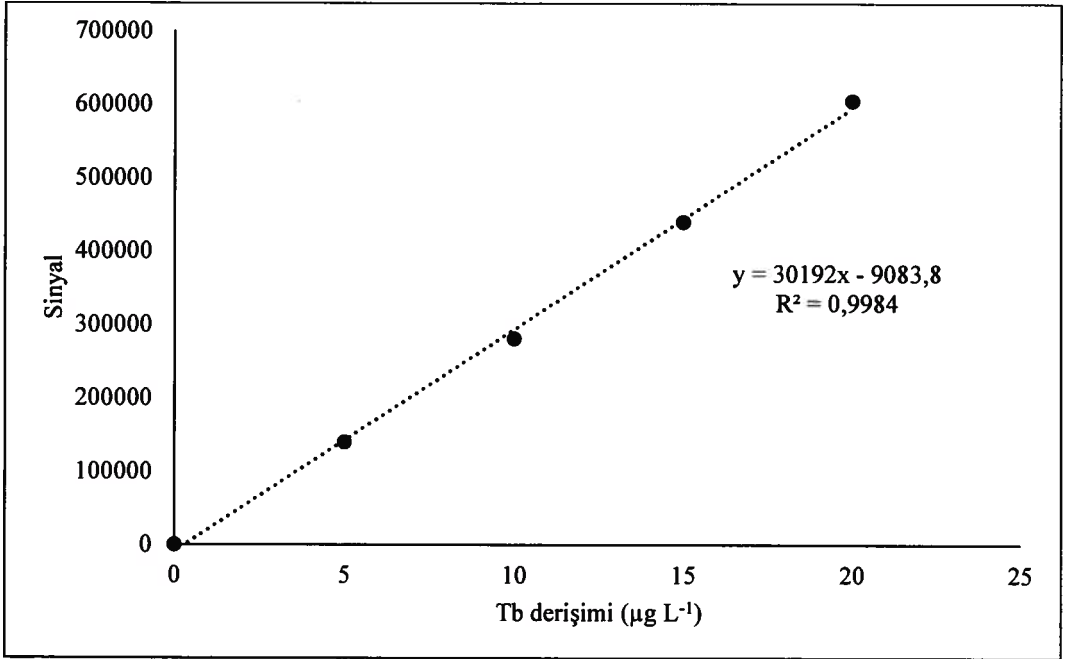
Şekil 8.9: Sm için kalibrasyon grafiği



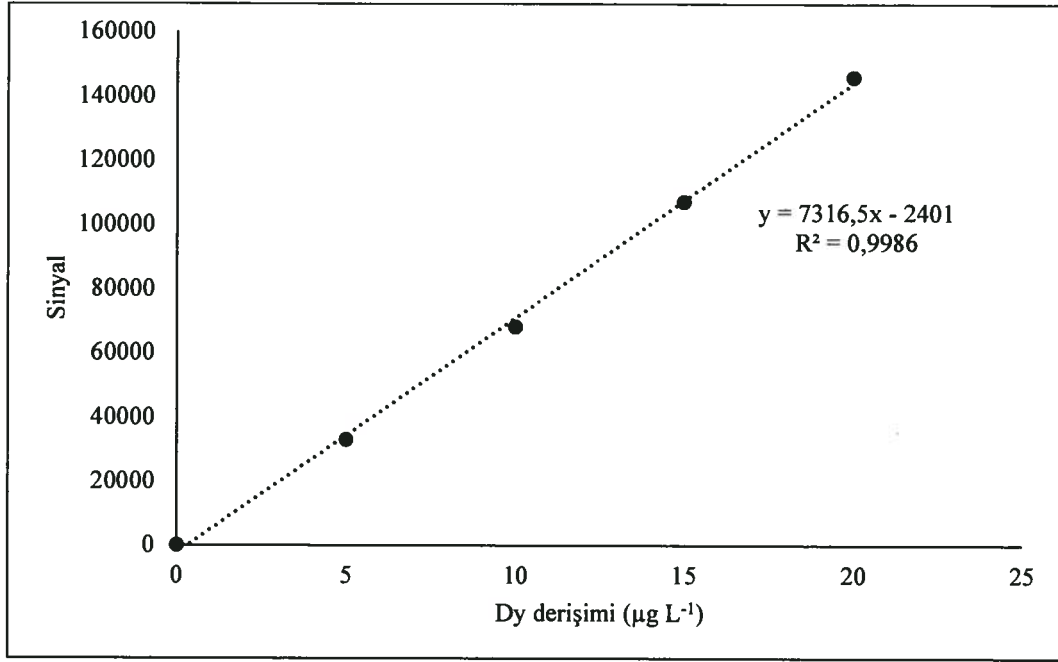
Şekil 8.10: Eu için kalibrasyon grafiği



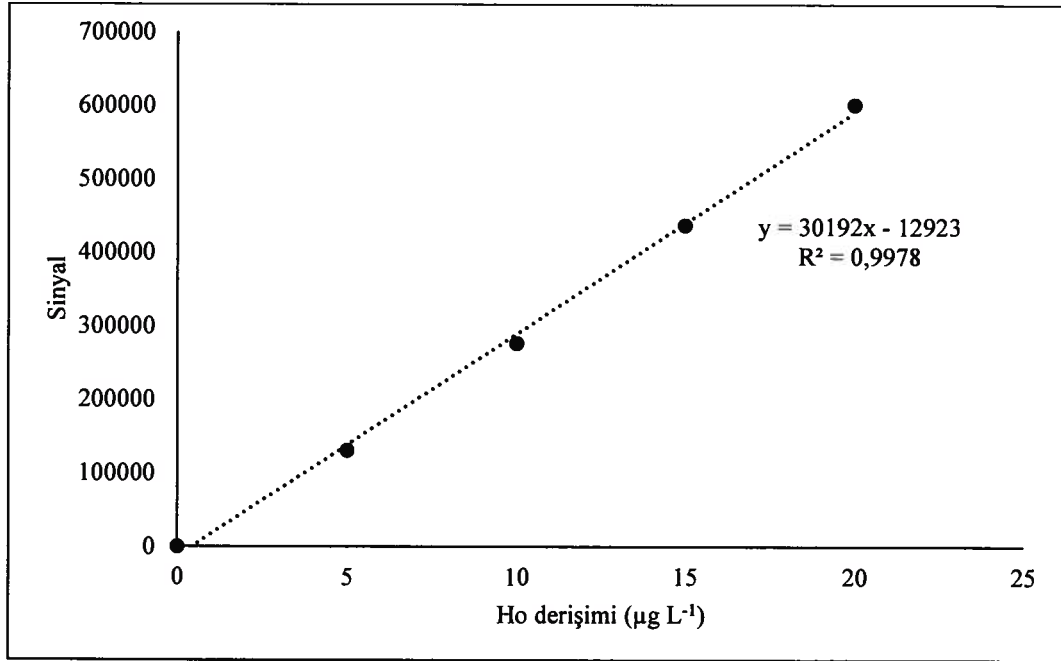
Şekil 8.11: Gd için kalibrasyon grafiği



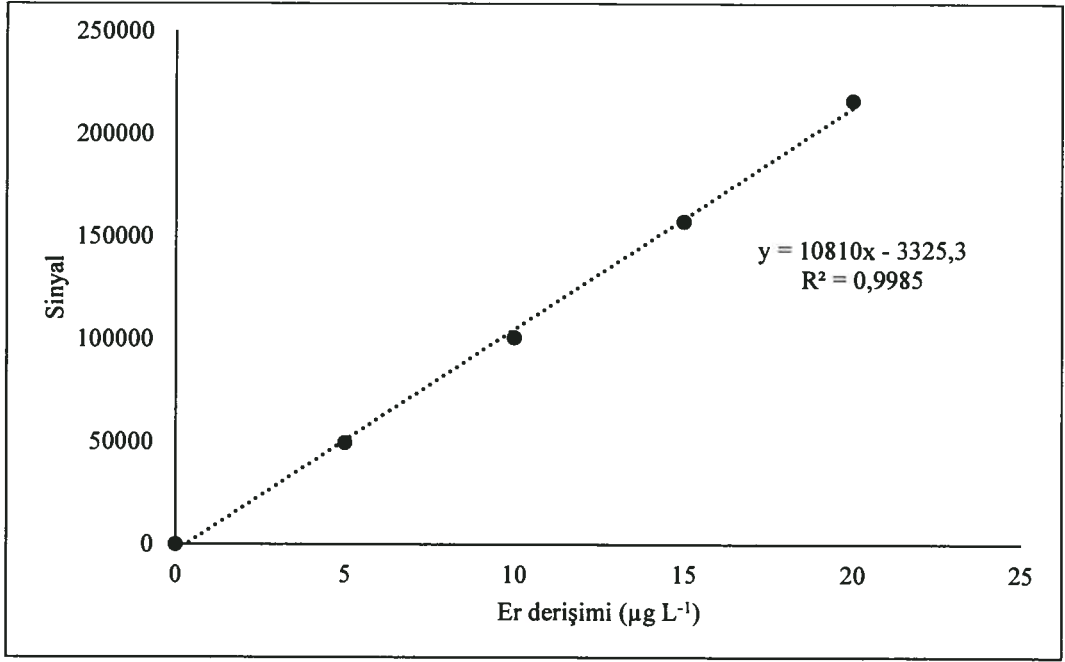
Şekil 8.12: Tb için kalibrasyon grafiği



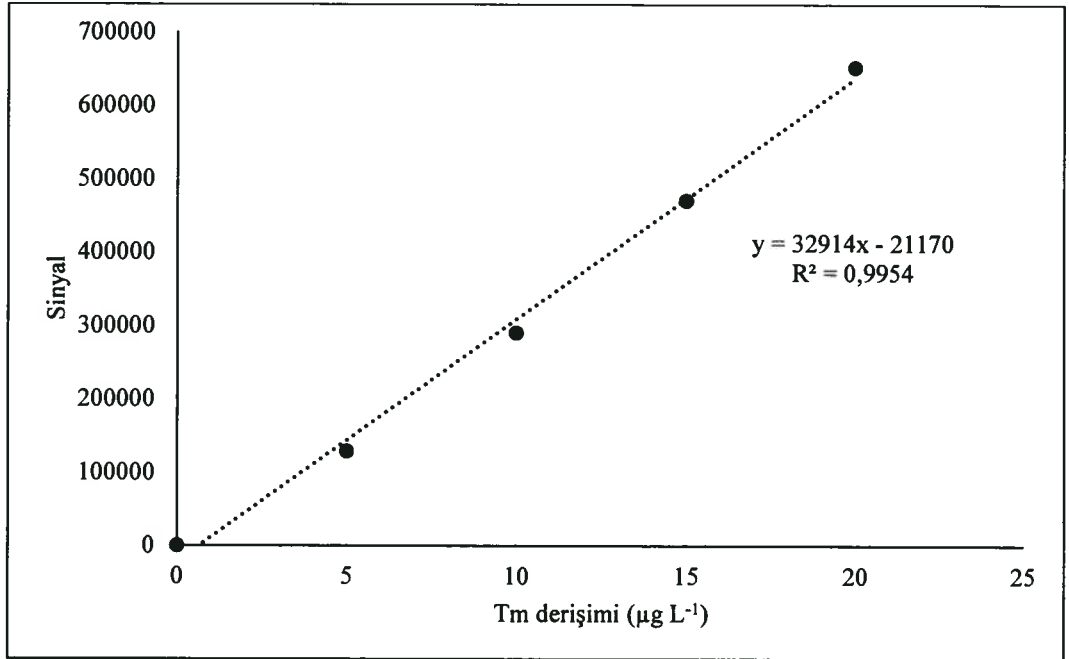
Şekil 8.13: Dy için kalibrasyon grafiği



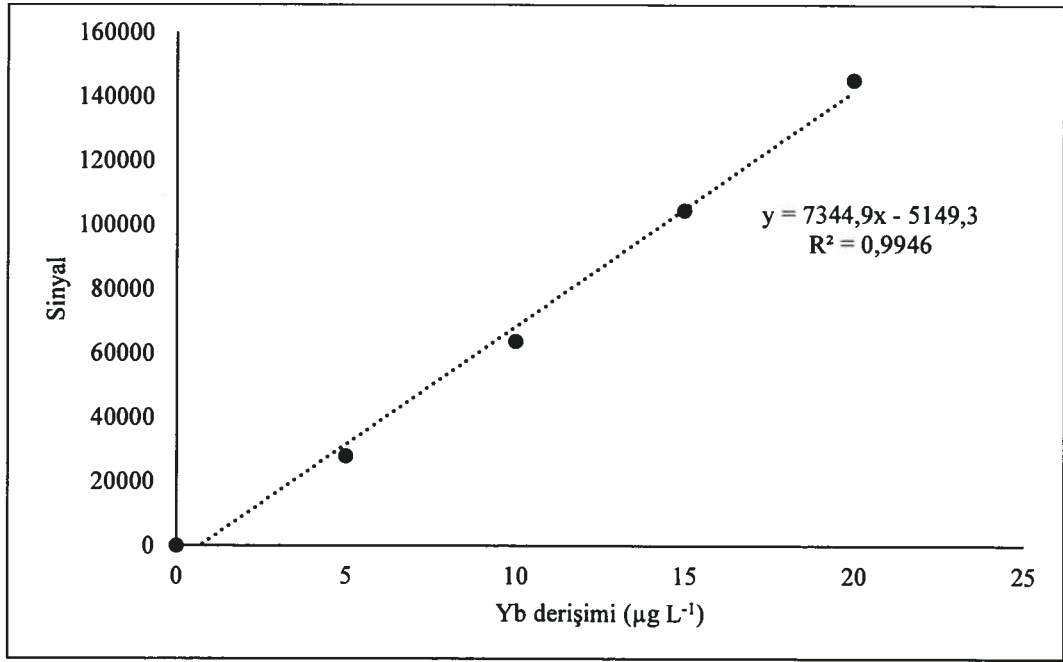
Şekil 8.14: Ho için kalibrasyon grafiği



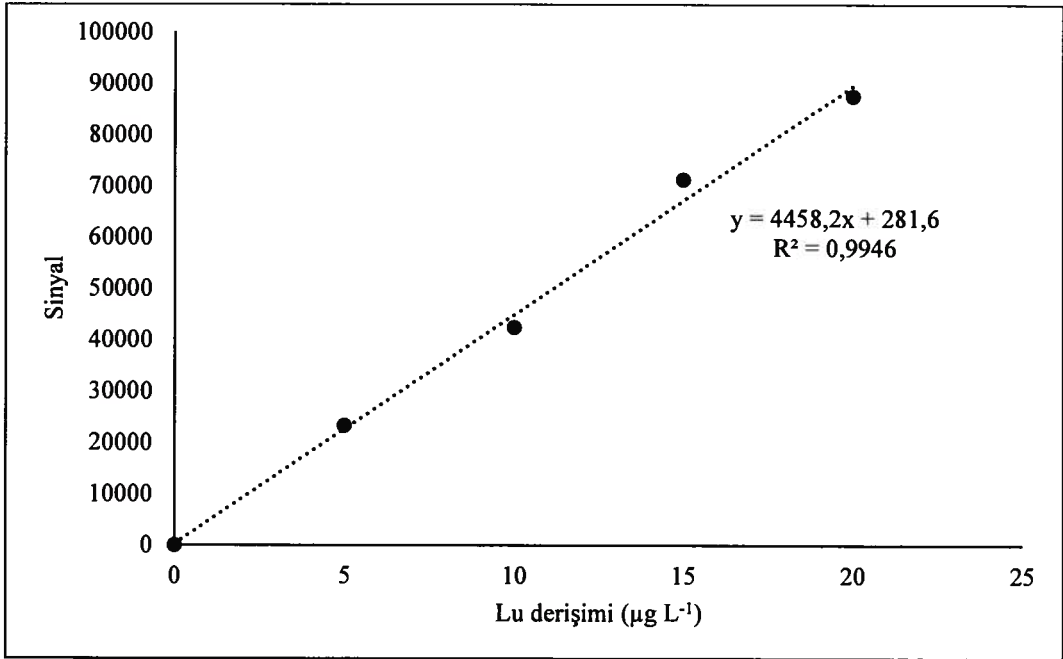
şekil 8.15: Er için kalibrasyon grafiği



şekil 8.16: Tm için kalibrasyon grafiği



Şekil 8.17: Yb için kalibrasyon grafiği



Şekil 8.18: Lu için kalibrasyon grafiği

8.3 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin ICP-MS tekniği kullanılarak nadir toprak elementleri iyonlarının ölçülebilecek minimum derişim değerlerinin belirlenmesi amacıyla $0 \mu\text{g L}^{-1}$, $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $10 \mu\text{g L}^{-1}$, $15 \mu\text{g L}^{-1}$, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ nadir toprak elementleri iyonları içeren standart çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen ekstraktlardaki nadir toprak elementlerinin sinyalleri ICP-MS ile ölçülerek kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Daha sonra 15 farklı falkon tüpüne $5 \mu\text{g L}^{-1}$ nadir toprak elementlerini içeren çözeltiler eklendi ve geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen ekstraktlardaki nadir toprak elementlerinin sinyalleri ICP-MS ile ölçüldü. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla $5 \mu\text{g L}^{-1}$ nadir toprak elementleri iyonları içeren standart çözeltilerin sinyallerinin ($n=15$) standart sapmasının üç ve on katının önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{5\text{ppb}/\text{m}}$ ve $10S_{5\text{ppb}/\text{m}}$) ile hesaplandı. Elde edilen veriler sonucunda 14 nadir toprak elementinin ayrı ayrı gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri Tablo 8.5'de verildi.

Tablo 8.5: Nadir toprak elementlerinin gözlenebilme ve tayin sınırları

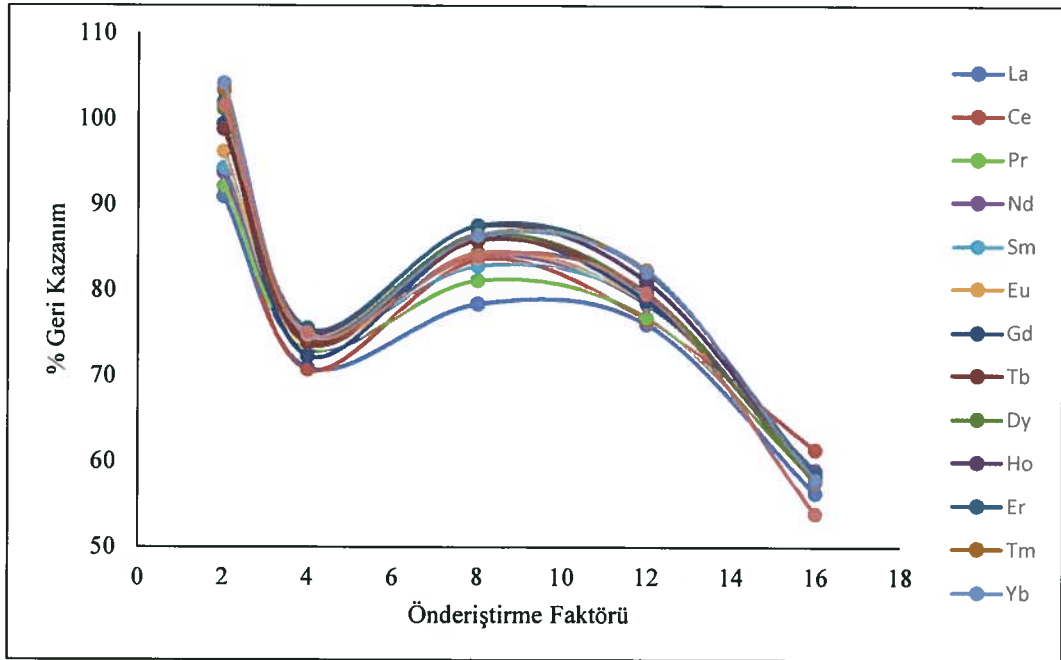
Nadir Toprak Elementi	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)
La	0,084	0,281
Ce	0,075	0,251
Pr	0,077	0,255
Nd	0,065	0,217
Sm	0,076	0,253
Eu	0,065	0,216
Gd	0,076	0,254
Tb	0,049	0,164
Dy	0,068	0,227
Ho	0,032	0,106
Er	0,058	0,195
Tm	0,077	0,255
Yb	0,066	0,220
Lu	0,036	0,120

8.4 Önderiştirme Deneyleri

5 farklı önderiştirme çalışması yapılarak dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesinin uygunluğu araştırıldı.

Optimize edilmiş deneysel koşullar altında içerisinde 1 mg L⁻¹ lik nadir toprak elementleri çözeltisinden 25 µL bulunan son hacmi sırasıyla 5, 10, 20, 30, 40 mL ye tamamlanan örnekler Tablo 7.4' de gösterildiği şekilde hazırlandı. Hazırlanan tüm örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı ve son hacimler 2,5 ml' ye tamamlandı. Sırasıyla 2, 4, 8, 12, 16 katlık önderiştirme yapıldı.

Elde edilen ekstraktlardaki nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyal değerleri ICP-MS ile ölçüldü. Ölçülen sinyaller sonucunda her bir önderiştirme faktörü için % geri kazanım değerleri hesaplandı ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.19 ve Tablo 8.6'da verildi.



Şekil 8.19: Önderiştirme faktörüne karşılık % geri kazanım değerleri

Tablo 8.6: Önderiştirme faktörüne karşılık % geri kazanım değerleri

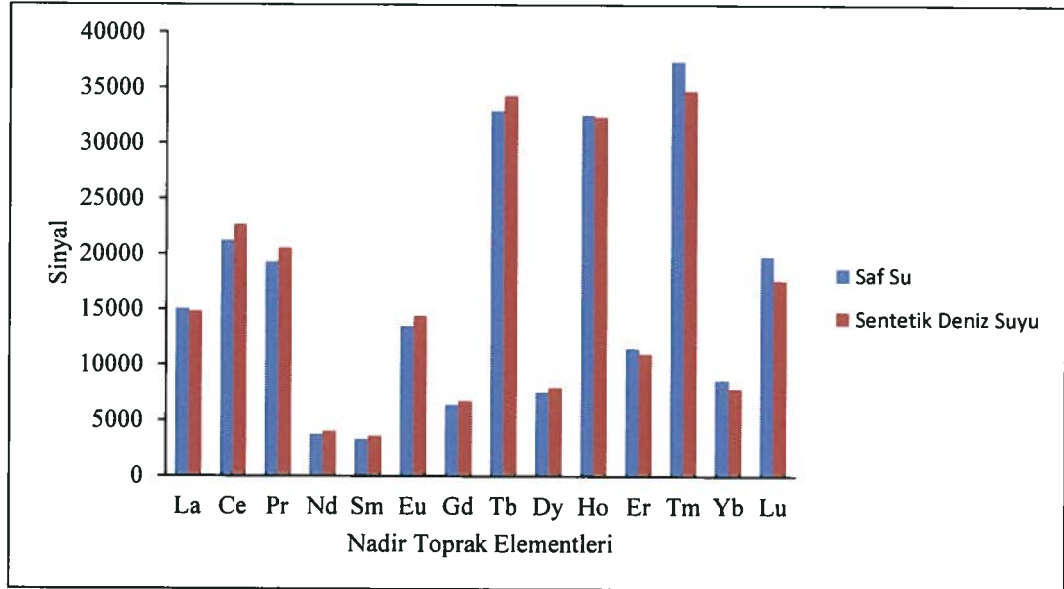
Nadir Toprak Elementleri	Önderiştirme Faktörü				
	2	4	8	12	16
La	90,83	70,83	78,27	75,93	56,21
Ce	93,64	70,56	83,41	76,41	61,26
Pr	92,07	72,87	80,98	76,69	57,78
Nd	93,69	73,90	83,83	78,27	58,86
Sm	94,17	74,33	82,69	78,55	57,83
Eu	96,04	73,47	84,16	78,42	58,13
Gd	99,31	72,2	85,79	78,72	58,36
Tb	98,73	73,79	85,65	79,37	57,51
Dy	101,1	74,54	86,32	79,55	57,52
Ho	101,4	75,08	87,34	80,91	57,87
Er	101,87	75,42	87,46	81,99	58,13
Tm	103,26	74,31	86,32	82,23	57,53
Yb	104,06	74,59	86,25	82,07	57,73
Lu	101,53	74,90	83,8	79,6	53,76

8.5 Örnek Analizleri

8.5.1 Sentetik Deniz Suyu Analizi

Doğal sulardaki matriksin etkisinin geliştirilen yöntem üzerine etkisinin olup olmadığını gösterebilmek amacıyla geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi sentetik deniz suyu örneğine uygulandı. Sentetik deniz suyunda nadir toprak elementlerinin tayini için yöntemin uygulanabilirliği incelendi. Bu doğrultuda $1272 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, $400 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$, $10764 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+$, $390 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}^+$, $5088 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $600 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$, $16614 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ ve $620 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ iyonları içeren sentetik deniz suyu laboratuvar ortamında hazırlandı.

5 mL'lik sentetik deniz suyu çözeltisi üzerine sırasıyla; $60 \mu\text{L CCl}_4$, $200 \mu\text{L}$ aseton, 1 ppm derişime sahip nadir toprak elementleri çözeltisinden $25 \mu\text{L}$ ve 5 mL $\text{pH}=9$ tamponu eklendi. Bu şekilde 3 tekrar örnek hazırlandı. Geliştirilen deneysel yöntem hazırlanan örnek çözeltilere uygulandı. Sentetik deniz suyu içeren çözeltilerin yanı sıra aynı deney saf su içeren örneklere de uygulandı. Elde edilen ICP-MS sinyalleri değerleri Şekil 8.20'de verildi.



Şekil 8.20: Sentetik deniz suyu ve saf su ile hazırlanan örneklerin karşılaştırılması

8.5.2 eşme Suyu Analizi

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin çeşme suyu için uygulanabilirliği incelendi. Çeşme suyu örneğinden 3 farklı falkon tüp içerisine 5'er mL alındı. Üzerlerine 60'ar µL karbon tetra-klorür, 200'er µL aseton ve pH= 9 tamponundan 1'er mL ilave edildi. Bu örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı. Ayrıca yöntemin doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin kontrolü için bu örneklere aynı derişimlerde 1 mg L⁻¹ nadir toprak elementleri içeren çözeltiden 25 µL ilave edilerek geliştirilen yöntem uygulandı. Bulunan sonuçlar Tablo 8.7 ve Tablo 8.8' de verildi.

Tablo 8.7: eşme suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-1

Nadir Toprak Elementleri	İlave Edilen Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanılan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% RSD
La	-	<LOD	-	-	-
	10	10,22±0,41	10,22	102,2	4,0
Ce	-	<LOD	-	-	-
	10	9,77±0,40	9,77	97,7	4,1
Pr	-	<LOD	-	-	-
	10	9,65±0,39	9,65	96,5	4,0
Nd	-	<LOD	-	-	-
	10	9,69±0,51	9,69	96,9	5,3
Sm	-	<LOD	-	-	-
	10	9,52±0,53	9,52	95,2	5,6
Eu	-	<LOD	-	-	-
	10	9,63±0,44	9,63	96,3	4,6
Gd	-	<LOD	-	-	-
	10	9,81±0,58	9,81	98,1	5,9

Tablo 8.8: Çeşme suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-2

Nadir Toprak Elementleri	İlave Edilen Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanılan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% RSD
Tb	-	<LOD	-	-	-
	10	9,75 \pm 0,53	9,75	97,5	5,4
Dy	-	<LOD	-	-	-
	10	9,98 \pm 0,56	9,98	99,8	5,6
Ho	-	<LOD	-	-	-
	10	9,95 \pm 0,51	9,95	99,5	5,2
Er	-	<LOQ	-	-	-
	10	10,01 \pm 0,51	10,01	100,1	5,1
Tm	-	<LOD	-	-	-
	10	10,02 \pm 0,48	10,02	100,2	4,8
Yb	-	<LOD	-	-	-
	10	9,83 \pm 0,60	9,83	98,3	6,1
Lu	-	<LOD	-	-	-
	10	10,06 \pm 0,63	10,06	100,6	6,3

8.5.3 Deniz Suyu Analizi

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin deniz suyu örneklerinde uygulanabilirliği incelendi. pH değeri 9'a ayarlanmış olan deniz suyu örneğinden 3 farklı falkon tüp içerisine 5'er mL alındı. Bu örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı. Ayrıca yöntemin doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin kontrolü için bu örneklere aynı derişimlerde 1 mg L⁻¹ nadir toprak elementleri içeren çözeltiden 25 µL ilave edilerek geliştirilen yöntem uygulandı. Bulunan sonuçlar Tablo 8.9 ve Tablo 8.10'da verildi.

Tablo 8.9: Deniz suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-1

Nadir Toprak Elementleri	İlave Edilen Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanılan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% RSD
La	- 10	<LOD 10,16 \pm 0,26	- 10,16	- 101,6	- 2,5
Ce	- 10	<LOD 10,28 \pm 0,36	- 10,28	- 102,8	- 3,5
Pr	- 10	1,94 \pm 0,14 13,64 \pm 0,11	- 11,69	- 116,9	7,12 0,78
Nd	- 10	<LOD 10,66 \pm 0,31	- 10,66	- 106,6	- 3,0
Sm	- 10	<LOD 10,77 \pm 0,27	- 10,77	- 107,7	- 2,5
Eu	- 10	<LOD 10,88 \pm 0,28	- 10,88	- 108,8	- 2,6
Gd	- 10	<LOD 11,00 \pm 0,23	- 11,00	- 110	- 2,1

Tablo 8.10: Deniz suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-2

Nadir Toprak Elementleri	İlave Edilen Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanılan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% RSD
Tb	- 10	<LOD 10,79 \pm 0,29	- 10,79	- 107,9	- 2,7
Dy	- 10	<LOD 10,66 \pm 0,30	- 10,66	- 106,6	- 2,8
Ho	- 10	0,1 \pm 0,007 10,35 \pm 0,30	- 10,25	- 102,5	7,1 2,9
Er	- 10	1,51 \pm 0,06 12,24 \pm 0,33	- 10,73	- 107,3	3,9 2,7
Tm	- 10	<LOD 9,74 \pm 0,30	- 9,74	- 97,4	- 3,1
Yb	- 10	<LOD 9,61 \pm 0,28	- 9,61	- 96,1	- 2,9
Lu	- 10	<LOD 9,28 \pm 0,28	- 9,28	- 92,8	- 3,0

8.5.4 Dere Suyu Analizi

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yönteminin tatlı sularda uygulanabilirliğini incelemek amacıyla Balıkesir Büyük Bostancı deresinden alınan tatlı su örneği incelendi. pH değeri 9'a ayarlanmış olan dere suyu örneğinden 3 farklı falkon tüp içerisine 5'er mL alındı. Bu örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı. Ayrıca yöntemin doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin kontrolü için bu örneklere aynı derişimlerde 1 mg L⁻¹ nadir toprak elementleri içeren çözeltiden 25 µL ilave edilerek geliştirilen yöntem uygulandı. Bulunan sonuçlar Tablo 8.11 ve Tablo 8.12' de verildi.

Tablo 8.11: Dere suyu örneklerinde bulunan sonuçlar-1

Nadir Toprak Elementleri	İlave Edilen Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanılan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% RSD
La	- 10	<LOD 8,63±0,32	- 8,63	- 86,3	- 3,7
Ce	- 10	<LOQ 9,06±0,36	- 9,06	- 90,6	- 4,0
Pr	- 10	4,09±0,10 15,66±0,14	- 11,57	- 115,7	2,54 0,9
Nd	- 10	<LOD 8,98±0,36	- 8,98	- 89,8	- 4,0
Sm	- 10	<LOQ 9,15±0,37	- 9,15	- 91,5	- 4,0
Eu	- 10	<LOQ 9,23±0,42	- 9,23	- 92,3	- 4,6
Gd	- 10	<LOQ 9,37±0,43	- 9,37	- 93,7	- 4,6

Tablo 8.12: Dere suyu örneklerinde bulunan sonuçları-2

Nadir Toprak Elementleri	İlave Edilen Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanılan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% RSD
Tb	- 10	<LOD 9,03 \pm 0,44	- 9,03	- 90,3	- 4,9
Dy	- 10	<LOD 9,04 \pm 0,48	- 9,04	- 90,4	- 5,3
Ho	- 10	<LOQ 9,41 \pm 0,52	- 9,41	- 94,1	- 5,6
Er	- 10	1,23 \pm 0,03 10,73 \pm 0,62	- 9,50	- 95	2,1 5,8
Tm	- 10	<LOD 8,94 \pm 0,58	- 8,94	- 89,4	- 6,4
Yb	- 10	<LOD 9,06 \pm 0,63	- 9,06	- 90,6	- 6,9
Lu	- 10	<LOD 8,77 \pm 0,61	- 8,77	- 87,7	- 6,9

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

9.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

9.1.1 pH Faktörü

Geliştirilen yöntemde ekstraksiyon verimine pH etkisinin incelenmesi Bölüm 7.2.1.1' de belirtilen şartlar altında yapıldı. Şekil 8.1 ve Tablo 8.1' de görüldüğü üzere nadir toprak elementleri iyonlarına ait en yüksek sinyaller pH= 9'da görüldü. Bu sonuçlar doğrultusunda geliştirilen yöntemde ekstraksiyon veriminin en iyi olduğu pH değeri pH= 9 olarak belirlendi.

9.1.2 Karbon Tetra-klorür Hacminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan karbon tetra-klorürün hacminin ekstraksiyon verimine etkisi Bölüm 7.2.1.2'de belirtilen şartlarda yapıldı. Bu amaçla hazırlanan örneklerde CCl₄ hacmi 30-70 µL arasındaki hacim değerlerinde değiştirilerek çalışmalar yapıldı. Şekil 8.2 ve Tablo 8.2' deki sonuçlar ışığında örnek içerisindeki CCl₄ derişimi arttıkça ekstraksiyon veriminde de artış gözlemlendi. Bu artış 60 µL CCl₄ hacmine kadar devam etti ve bu hacimde maksimum değere ulaştı. Bunun üzerine tüm deneysel çalışmalarda optimum CCl₄ hacminin 60 µL olması gerektiği belirlendi.

9.1.3 Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle dispersif çözücü olarak kullanılan asetonun hacminin ekstraksiyon verimine etkisi Bölüm 7.2.1.3'de belirtilen şartlarda yapıldı. Çalışmalar 100-400 µL arasındaki aseton hacimlerinde değiştirilerek yapıldı. Şekil 8.3 ve Tablo 8.3'de görüldüğü üzere 200 µL hacimde aseton kullanılarak hazırlanan örnekteki ekstraksiyon verimi maksimumdur. Bu hacimden sonraki hacim değerlerinde

ekstraksiyon veriminin düştüğü gözlemlendi. Bu bilgiler doğrultusunda 200 µL aseton hacmi optimum dispersif çözücü hacmi olarak belirlendi.

9.1.4 NaCl Derişiminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle ekstraksiyon üzerine NaCl derişiminin etkisinin incelenmesi Bölüm 7.2.1.4' de belirtilen şartlarda yapıldı. Çalışmalar 0 M - 1 M arasındaki derişim değerlerinde değiştirilerek yapıldı. Şekil 8.4 ve Tablo 8.4' de görüldüğü gibi ortamda NaCl yok iken ve NaCl varlığındaki ekstraksiyon verimleri birbirine oldukça yakındır. Bu bilgiler ışığında örnek içerisinde bulunan NaCl'nin ekstraksiyon verimine çok önemli bir etkisinin olmadığı kanısına varıldı ve hazırlanacak örneklere NaCl eklenmemesi uygun görüldü.

9.2 Önderişirme Deneyleri

Önderişirme yöntemleriyle eser elementler matriks bileşenlerinden ayrılarak daha küçük bir hacim içerisinde alınır ve deriştirilir. Ayırma işlemi ile her bir bileşen birbirinden ayrılırken derişirme işlemiyle eser bileşenin derişimi artar ve yöntemin tayin kapasitesi artırılmış olur. Bu yüzden örneği analize hazırlamak için kullanılan önderişirme yöntemleri eser elementlerin tayini için oldukça önemlidir. Önerilen yöntemin önderişirme faktörünün incelenmesi amacıyla Tablo 7.4' te sunulduğu şekilde hazırlanan örneklere geliştirilen deneysel yöntem uygulandı.

Çalışılan önderişirme faktörlerine karşılık, nadir toprak elementleri iyonlarına ait hesaplanan % geri kazanım değerleri Şekil 8.19 ve Tablo 8.6'da verildi. Önderişirme faktörünün 2 olduğu çalışmalardan elde edilen geri kazanımlar oldukça tatmin edici bulundu. Önderişirme faktörü 4, 8, 12 ve 16 olan çalışmalar, önderişirme faktörü 2 olan sonuçlar ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük geri kazanımların elde edildiği görüldü.

9.3 Geliştirilen Yöntemin Su Örneklerinde Uygulaması

9.3.1 Sentetik Deniz Suyu Analizi

Geliştirilen deneysel yöntemle hazırlanan sentetik deniz suyu içeren ve sentetik deniz suyu içermeyen örneklerdeki nadir toprak elementleri iyonlarına ait sinyaller Şekil 8.20’de karşılaştırmalı olarak verildi. Şekil 8.20 incelendiğinde sentetik deniz suyu içeren ve sentetik deniz suyu içermeyen örneklerdeki nadir toprak elementlerinden gelen sinyallerin birbirine yakın olduğu gözlemlendi.

Ayrıca; La, Ho, Er, Tm, Yb, Lu elementlerine ait sinyal değerleri incelendiğinde saf su ile hazırlanan örneklerden gelen sinyal değerlerinin sentetik deniz suyu ile hazırlanan örneklerden gelen sinyal değerlerinden biraz daha yüksek değerlerde olduğu gözlemlendi. Bunun yanında Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy elementlerine ait sinyal değerleri incelendiğinde ise sentetik deniz suyu ile hazırlanan örneklerden gelen sinyal değerlerinin saf su ile hazırlanan örneklerden gelen sinyal değerlerinden biraz daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar önerilen yöntem ile sentetik deniz suyundaki matriks etkisinin önemli ölçüde giderildiğini ve geliştirilen yöntemin deniz suyu örneklerinde nadir toprak elementlerinin tayini için uygulanabileceğini göstermektedir.

9.3.2 Doğal Su Örneklerinin Analizi

Çeşme, deniz ve dere suyu örneğine geliştirilen yöntem uygulanarak geri kazanım çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalarda nadir toprak elementi eklenmemiş ve bilinen değerlerde nadir toprak elementleri eklenen doğal su örnekleri kullanıldı. Hazırlanan örnek çözeltilere geliştirilen deneysel yöntem uygulandıktan sonra nadir toprak elementleri iyonlarına ait derişim değerleri hesaplandı. Bulunan derişim değerleri kullanılarak her bir nadir toprak elementinin % geri kazanım değerleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Tablo 8.7, Tablo 8.8, Tablo 8.9, Tablo 8.10, Tablo 8.11 ve Tablo 8.12’ de verildi.

Çeşme suyu, deniz suyu ve dere suyu örneklerinde yapılan çalışmalar sonucunda nadir toprak elementlerine ait % geri kazanım değerlerinin tatmin edici olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, geliştirilen deneysel yöntemin doğal su örneklerinde nadir toprak elementlerinin tayini amacı ile uygulanabileceğini göstermektedir.

9.4 Sonuç

Eser elementlerin zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı; analit dışında ortamda bulunan bozucu etkileri ortadan kaldırmak ve kullanılan tayin tekniğine göre çok düşük düzeylerdeki analit derişimlerinin tayin edilebilirliğine imkân sunmaktır. Önerilen yöntemin bu gereksinimleri sağladığı görülmüştür.

Bu çalışmada önderiştirme aşamasında ligand kullanılmasına gerek duyulmayan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile nadir toprak elementlerinin önderiştirilmesi ve ICP-MS ile tayini için bir yöntem geliştirildi. Bu bağlamda, pH, dispersif çözücü hacmi, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, NaCl derişimi gibi farklı parametrelerin etkileri optimize edildi.

Klasik dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemlerinde, ekstraksiyon işlemi sonunda dipte ayrılan damla bir şırınga yardımı ile alınıp ısıtılarak çözücü buharlaştırılır ve çökelti fazı asitte çözünerek uygun bir analitik yöntem ile tayin edilir. Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde ekstraksiyon işlemi sonunda sulu faz damlalık yardımıyla ayrılır ve deney tüpünün dibinde kalan analiti içeren damla üzerine uygun bir tamamlama çözeltisi eklenerek direk ICP-MS tekniği ile tayin edilir. Bu şekilde geliştirilen yöntem literatürde var olan yöntemlere göre uygulamada daha pratik ve daha kısa zaman diliminde analizlerin gerçekleşmesini sağlar.

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin birçok pratik avantajı vardır. Bu avantajlar; yöntemin uygulanabilirliğinin basit olması, minimum hacimde toksik organik çözücü tüketimi, yüksek geri kazanımı, hızlı bir şekilde analiz imkânı, düşük örnek hacimleriyle çalışılması, çevre dostu bir yöntem olması olarak sıralanabilir. Geliştirilen yöntem diğer sıvı faz mikroekstraksiyon metotlarıyla

karşılaştırıldığında hızlı bir şekilde ekstraksiyon sağlanması, daha basit uygulanabilirliğinin olması nedeniyle çok avantajlıdır.

Yöntemin tayin sınırının düşük olması ve matrislere karşı toleransının yüksek olması önerilen metodun nadir toprak elementlerinin tayini için uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği çeşme suyu, deniz suyu, dere suyu gibi çeşitli doğal su örneklerinde yapılan analizler ile gösterilmiştir. Yapılan analizler sonucunda tatmin edici analitik sonuçlara ulaşılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar geliştirilen yöntemin çeşitli doğal su örneklerinde bulunan eser miktarlardaki nadir toprak elementlerinin tayinine uygulanabileceğini göstermektedir.

10. KAYNAKLAR

- [1] Öztürk, E., “Sıvı nadir-toprak floridlerin yapısal analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, (2010).
- [2] Şen, P., Kuşcu, E. ve Ak, S., “Nadir toprak elementler, özellikleri, cevherleşmeleri ve Türkiye nadir toprak element potansiyeli”, *MTA doğal kaynaklar ve ekonomi bülteni*, 13, 1–8, (2012).
- [3] Yılmaz,S., “Optimization of conditions of metallothermic reduction of rare earth preconcentrates”, Master Thesis, *Middle East Technical University, School of Natural and Applied Sciences*, Metallurgical and Materials Engineering, Ankara, (2007).
- [4] Haxel, G. B., Hedrick, J. B. and Orris, G. J., “Rare earth elements-critical resources for high technology[online]”, (13 March 2013), <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>, (2005).
- [5] Khanchi, A. R., Sedighi,H., Ansar, S. and Fasihi, J., “Preconcentration of rare earth elements from Iranian monazite ore by spiral separator using multi-response optimization method”, *Int. J. Min. Sci. Technol.*, 24, 117–121, (2014).
- [6] Du, X. and Graedel, T. E., “Uncovering the end uses of the rare earth elements” ,*Sci. Total Environ.*, 461–462, 781–784, (2013).
- [7] Ünal, S., “Preconcentration of rare earth elements (REEs) using silica gel modified with several functional groups”, Master Thesis, *Sciences of İzmir Institute of Technology*, School of Engineering, İzmir, (2007).
- [8] Li, J., Hong, M., Yin, X. and Liu, J., “Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community”, *J. Rare Earths*, 28 (6), 957–964, (2010).

- [9] Zhang, C., Li, Q., Zhang, M., Zhang, N. and Li, M., "Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants", *Acta Pharm. Sin. B*, 3 (1), 20–24, (2013).
- [10] Li, X., Chen, Z., Chen, Z. and Zhang, Y., "A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China", *Chemosphere*, 93, 1240–1246, (2013).
- [11] Wen, B., Shan, X. and Xu, S., "Preconcentration of ultratrace rare earth elements in seawater with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile hollow fiber membrane for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", *Analyst*, 124, 621–626, (1999).
- [12] Kumar, S. A., Pandey, S. P., Shenoy, N. S. and Kumar, S. D., "Matrix separation and preconcentration of rare earth elements from seawater by poly hydroxamic acid cartridge followed by determination using ICP-MS", *Desalination*, 281, 49–54, (2011).
- [13] Katarina, R. K., Oshima, M. and Motomizu, S. "On-line collection/concentration and determination of transition and rare-earth metals in water samples using Multi-Auto-Pret system coupled with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Talanta*, 78, 1043–1050, (2009).
- [14] Fedyunina, N. N., Seregina, I. F., Bolshov, M.A, Okina O. I., and Lyapunov S. M., "Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique", *Anal. Chim. Acta*, 713, 97–102, (2012).
- [15] Hatje, V., Bruland, K. W. and Flegal, A. R., "Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1® resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume", *Mar. Chem.*, 1-32, (2014).

- [16] Karadaş, C., Kara, D. and Fisher, A., “Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4”, *Anal. Chim. Acta*, 689, 184–189, (2011).
- [17] Zereen, F., Yilmaz, V. and Arslan, Z., “Solid phase extraction of rare earth elements in seawater and estuarine water with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol immobilized Chromosorb 106 for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Microchem. J.*, 110, 178–184, (2013).
- [18] Quinn, K. A., Byrne, R. H. and Schijf, J., “Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of pH and ionic strength”, *Mar. Chem.*, 99, 128–150, (2006).
- [19] Nasab, M. E., Sam, A. and Milani, S. A., “Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction”, *Hydrometallurgy*, 106, 141–147, (2011).
- [20] Jia, Q., Kong X., Zhou, W. and Bi, L., “Flow injection on-line preconcentration with an ion-exchange resin coupled with microwave plasma torch-atomic emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements”, *Microchem. J.*, 89, 82–87, (2008).
- [21] Liao, C., Nie, H., Jiao, Y., Liang, Y. and Yang, S., “Study on the diffusion kinetics of adsorption of heavy rare earth with Cyanex272-P507 impregnated resin”, *J. Rare Earths*, 28, 120–124, (2010).
- [22] Kilinc, E., Lepane, V., Viitak, A. and Gumgum B., “Off-line determination of trace silver in water samples and standard reference materials by cloud point extraction–atomic absorption spectrometry”, *Proc. Est. Acad. Sci.*, 58 (3), 190–196, (2009).
- [23] Li, Y. and Hu, B., “Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples”, *J. Hazard. Mater.*, 174, 534–540, (2010).

- [24] Li, X., Xue, A., Chen, H. and Li, S., “Low-density solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with single-drop microextraction for the fast determination of chlorophenols in environmental water samples by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection”, *J. Chromatogr. A*, 1280, 9–15, (2013).
- [25] A. N. Anthemidis and Ioannou, K.-I. G., “Recent developments in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination. A review”, *Talanta*, 80, 413–421, (2009).
- [26] Chandrasekaran, K., Karunasagar, D. and Arunachalam, J., “Dispersive liquid–liquid micro-extraction for simultaneous preconcentration of 14 lanthanides at parts per trillion levels from groundwater and determination using a micro-flow nebulizer in inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, 1024-1031, (2012).
- [27] Mallah, M. H., Shemirani, F. and Ghannadi Maragheh, M., “Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 278 (1), 97–102, (2008).
- [28] Karadaş, C. and Kara, D., “Determination of rare earth elements in waters by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration with 6-(2-thienyl)-2-pyridinecarboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4 resin”, *Water Sci. Technol.*, 69 (2), 312–319, (2014).
- [29] Yener, İ., “Anoxybacillus sp. SO-B1 bakterisi ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-16 reçinesi kullanılarak Th(IV) ve Ce(III) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu, zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (2011).
- [30] Bayhan, Z., “Çeşitli örneklerde dispersif sıvı -sıvı mikro ekstraksiyon ile nikel tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2012).

- [31] Jackwerth, E., Mizuike, A., Zolotov, Y.A., Berndt, H., Höhn, R. and Kuzmin, N.M., "Separation and preconcentration of trace substances. I- preconcentration for inorganic trace analysis", *Pure & Appl. Chem.*, 51, 1195-1211, (1979).
- [32] Er, Ç., "Ultraeser düzeydeki ağırmetallerin katı faz ekstraksiyonuyla polimerik reçine üzerinde önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, (2011).
- [33] Duran, A., Tuzen, M. and Soylak M., "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in geological and water samples by ytterbium(III) hydroxide coprecipitation system and atomic absorption spectrometry", *Food Chem. Toxicol.*, 49, 1633–1637, (2011).
- [34] Korn, M. D. G. A., Andrade, J. B. D., Jesus, D. S. D., Lemos V. A., Bandeira, M. L. S. F., Santos, W. N. L. D., Bezerra, M. A., Amorim F. A. C., Souza, A. S. and Ferreira, S. L. C., "Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: a review", *Talanta*, 69, 16–24, (2006).
- [35] Eşer, S., "Salinivibrio sharmensis tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanarak katı faz ekstraksiyonu ile Cd (II) ve Ni (II) iyonlarının FAAS ile tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (2012).
- [36] Saçmacı, Ş., "Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile yeni şelat yapıcılar kullanarak çeşitli örneklerdeki bazı ağır metallerin tayini", Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2006).
- [37] Rezaee, M., Yamini, Y. and Faraji, M., "Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method", *J. Chromatogr. A*, 1217, 2342–2357, (2010).
- [38] Peng, J. and Li, L., "Liquid-liquid extraction combined with differential isotope dimethylaminophenacyl labeling for improved metabolomic profiling of organic acids", *Anal. Chim. Acta*, 803, 97–105, (2013).

- [39] Wu, J., Lu, J., Wilson, C., Lin, Y. and Lu, H., "Effective liquid-liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples", *J. Chromatogr. A*, 1217, 6327–6333, (2010).
- [40] Lee, J., Park, Y., Yang, W., Chung, H., Choi, W., Inoue, H., Kuwayama, K. and Park, J., "Cross-examination of liquid-liquid extraction (LLE) and solid-phase microextraction (SPME) methods for impurity profiling of methamphetamine", *Forensic Sci. Int.*, 215, 175–178, (2012).
- [41] Pu, X., Chen, B. and Hu, B., "Solvent bar microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic arsenic in water samples", *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 64, 679–684, (2009).
- [42] Yu, C., Liu, Q., Lan, L. and Hu, B., "Comparison of dual solvent-stir bars microextraction and U-shaped hollow fiber-liquid phase microextraction for the analysis of Sudan dyes in food samples by high-performance liquid chromatography-ultraviolet/mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 1188, 124–131, (2008).
- [43] Baghdadi, M. and Shemirani, F., "Cold-induced aggregation microextraction: a novel sample preparation technique based on ionic liquids", *Anal. Chim. Acta*, 613, 56–63, (2008).
- [44] Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. and Deng, Q., "Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry", *Microchem. J.*, 97, 249–254, (2011).
- [45] Ensafi, A. A., Khoddami, E. and Rezaei, B., "A combined liquid three-phase micro-extraction and differential pulse voltammetric method for preconcentration and detection of ultra-trace amounts of buprenorphine using a modified pencil electrode", *Talanta*, 116, 1113–1120, (2013).

- [46] Anjos, J. P. D. and Andrade, J. B. D., “Determination of nineteen pesticides residues (organophosphates, organochlorine, pyrethroids, carbamate, thiocarbamate and strobilurin) in coconut water by SDME/GC–MS”, *Microchem. J.*, 112, 119–126, (2014).
- [47] Zhang, Y., Duan, J., He, M., Chen, B. and Hu, B., “Dispersive liquid liquid microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic selenium in environmental water samples”, *Talanta*, 115, 730–736, (2013).
- [48] Zang, X.-H., Wu, Q.-H., Zhang, M.-Y., Xi G.-H. and Wang, Z., “Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique”, *Chinese J. Anal. Chem.*, 37 (2), 161–168, (2009).
- [49] Naeeni, M. H., Yamini, Y. and Rezaee, M., “Combination of supercritical fluid extraction with dispersive liquid–liquid microextraction for extraction of organophosphorus pesticides from soil and marine sediment samples”, *J. Supercrit. Fluids*, 57, 219–226, (2011).
- [50] Pereira, P. F., Lavilla, I. and Bendicho, C., “Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review”, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 64, 1–15, (2009).
- [51] Rezaee, M., Yamini, Y., Khanchi, A., Faraji, M. and Saleh, A., “A simple and rapid new dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples”, *J. Hazard. Mater.*, 178, 766–770, (2010).
- [52] Grzeškowiak, Z. A. and Grzeškowiak, T., “Dispersive liquid-liquid microextraction”, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 30 (9), 1382–1399, (2011).
- [53] Elibol, L., “Determination of metal contents of honey, grape syrup, vinegar, fruit juices produced in Turkey by ICP-MS method”, Master Thesis, *Ege*

University School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry, İzmir, (2009).

- [54] Deveci, T., “Gaziantep'te atık sulardan etkilenen toprak ve bitkilerde eser element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe konsantrasyonlarının ICP-MS ile tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kilis, (2012).
- [55] Aydın, F., “Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri”, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2008).
- [56] Lide, R. D., (Ed.), *Handbook of chemistry and physics, 73 rd edition*, Boca Raton, Florida: CRC Press, (1992).