



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analiz yöntemi kullanılarak sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile önderiştirme işleminden sonra eser seviyede antimon(III) tayini

Determination of trace level antimony(III) after preconcentration process by liquid-liquid microextraction using digital imaging based colorimetric analysis method

Yazar(lar) (Author(s)): Ozan YAĞMUROĞLU¹

ORCID¹: 0000-0002-4703-6313

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz(To cite to this article): Yağmuroğlu O., “Dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analiz yöntemi kullanılarak sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile önderiştirme işleminden sonra eser seviyede antimon(III) tayini”, *Politeknik Dergisi*, 25(4): 1827-1833, (2022).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1195273

Dijital Görüntüleme Temelli Kolorimetrik Analiz Yöntemi Kullanılarak Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon ile Önderiştirme İşleminde Sonra Eser Seviyede Antimon(III) Tayini

Determination of Trace Level Antimony(III) After Preconcentration Process by Liquid-Liquid Microextraction Using Digital Imaging Based Colorimetric Analysis Method

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Dijital görüntüleme/Digital imaging
- ❖ Kolorimetrik tayin /Colorimetric determination
- ❖ Akıllı telefon/Smart phone
- ❖ Antimon(III)/Antimony(III)
- ❖ Sıvı-sıvı mikroekstraksiyon/ Liquid-liquid microextraction

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Dijital görüntüleme kutusu kullanılarak antimonun(III) kolorimetrik tayinine yönelik yöntem geliştirilmiştir./ A method for the colorimetric determination of antimony(III) was developed using a digital imaging box.



Şekil. Antimon(III) içeren numunelerin dijital görüntüleme yöntemi temelli kolorimetrik analizi
/Figure. Digital imaging based colorimetric analysis of samples containing antimony(III)

Amaç (Aim)

Bu çalışmada farklı derişimlerdeki antimon numunelerinin renklerinden yararlanılarak analiz yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır./ In this study, it is aimed to develop an analysis method by using the colors of antimony samples at different concentrations.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Özgün tasarımı bir dijital görüntüleme kutusu kullanılarak akıllı telefon kamerası ile elde edilen görüntülerle analiz gerçekleştirilmiştir./ Analysis was carried out with images obtained with a smartphone camera using a uniquely designed digital imaging box.

Özgünlük (Originality)

Analiz çalışmalarında kullanılan dijital görüntüleme kutusu laboratuvarımızda tasarlanmış ve üretilmiştir./The digital imaging box used in analysis studies was designed and manufactured in our laboratory.

Bulgular (Findings)

LOD değeri 0,71 mg/L, LOQ değeri ise 2,37 mg/L olarak bulunmuştur./ The LOD value was 0.71 mg/L, and the LOQ value was 2.37 mg/L.

Sonuç (Conclusion)

Antimon(III) tayinine yönelik yüksek doğruluk ve hassasiyette kolorimetrik yöntem geliştirilmiştir. yöntem geliştirilmiştir./ A highly accurate and sensitive colorimetric method has been developed for the determination of antimony(III).

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Dijital Görüntüleme Temelli Kolorimetrik Analiz Yöntemi Kullanılarak Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon ile Önderiştirme İşleminde Sonra Eser Seviyede Antimon(III) Tayini

Araştırma Makalesi / Research Article

Ozan YAĞMUROĞLU^{1*}

¹Kimya Ana Bilim Dalı, Hava Harp Okulu, Millî Savunma Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 27.10.2022 ; Kabul/Accepted : 16.12.2022 ; Erken Görünüm/Early View : 25.12.2022)

ÖZ

Bu çalışmada, analizi yapılacak numunelerin sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile önderiştirilmelerinin ardından özgün tasarımı dijital görüntüleme kutusu kullanılarak antimonun(III) kolorimetrik tayinine yönelik yöntem geliştirilmiştir. Önderiştirme aşamasında numune içerisindeki antimon ile kompleks oluşturması amacıyla ditizon ligand olarak kullanılmıştır. Önderiştirme işleminden sonra elde edilen renkli örnekler dijital görüntüleme kutusu içerisine yerleştirilmiş ve akıllı telefonlara yüklenebilen bir uygulama kullanılarak kolorimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Analizlere başlanmadan önce dijital görüntüleme kutusu içerisine yerleştirilen kuvars küvetin merceğe olan uzaklığı, kuvars küvet üzerinde kolorimetrik tayinin yapılacağı noktanın konumu ve analiz edilecek noktanın yarıçapına yönelik optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimum koşullar altında farklı derişimlere sahip antimon numelerinin analizi sonucunda 1-4 mg/L aralığında lineer bölge elde edilmiş ve antimon için tayin limiti (LOD) 0,71 mg/L olarak hesaplanmıştır. Çalışmada en düşük konsantrasyon için yüzde bağıl standart sapma %0,33 (n=8) olarak bulunmuştur. Bu değer, yapılan analizin yüksek hassasiyete sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Antimon(III), akıllı telefon, dijital görüntüleme, kolorimetrik tayin, ditizon.

Determination of Trace Level Antimony(III) After Preconcentration Process by Liquid-Liquid Microextraction Using Digital Imaging Based Colorimetric Analysis Method

ABSTRACT

In this study, a method for the colorimetric determination of antimony(III) was developed using a uniquely designed digital imaging box after the samples to be analyzed were preconcentrated with liquid-liquid microextraction. In the preconcentration phase, dithizone was used as a ligand in order to form a complex with the antimony in the sample. Colourful samples obtained after preconcentration were placed in a digital imaging box and colorimetric analysis was performed using an application that can be downloaded to smartphones. Before starting the analyzes, optimization studies were carried out for the distance of the quartz cuvette placed in the digital imaging box to the lens, the location of the point where the colorimetric determination will be made on the quartz cuvette, and the radius of the point to be analyzed. As a result of the analysis of antimony samples with different concentrations under optimum conditions, a linear region in the range of 1-4 mg/L was obtained and the limit of detection (LOD) for antimony was calculated as 0.71 mg/L. In the study, the percent relative standard deviation for the lowest concentration was 0.33% (n=8). This value indicates that the analysis has high sensitivity.

Keywords: Antimony(III), smart phone, digital imaging, colorimetric determination, dithizone.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde endüstrinin gelişmesi ve tarımsal üretimde kimyasal kullanımın yaygınlaşmasıyla beraber çevremizdeki tüketim kaynaklarının ağır metaller tarafından kirletilmesi olasılığı artmaktadır [1,2]. İnsan vücuduna gıdalar yoluyla alınan ağır metallerin hücrelerde birikimi sonucunda zaman içerisinde çeşitli

rahatsızlıklar meydana gelebilmektedir. Özellikle uzun süre ve yüksek miktarda ağır metal maruziyetinde akciğer ve böbrek hasarı, solunum sisteminde tahribat, karaciğer enzimlerinin bozulması, bulantı ve kusma gibi belirtiler ortaya çıkmaktadır [3]. Ağır metallerin bir kısmı metabolik süreçler için gerekli olmakla birlikte, metabolizma içerisinde görevi olmayan kurşun, civa, antimon, kadmiyum ve arsenik gibi metallerin eser seviyedeki miktarları dahi canlılar için risk oluşturmaktadır [4,5]. Canlı metabolizmasında rolü olan

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : oyagmurog@hho.msu.edu.tr

ve eser düzeyde ihtiyaç duyulan metaller bakır, demir, çinko, magnezyum, kalsiyum, kobalt ve selenyumdur [6]. Antimon (Sb) antik çağlardan beri bilinen bir yarı metaldir. Doğada benzer jeolojik davranış göstermeleri nedeniyle kurşun, arsenik ve bizmut ile beraber bulunmaktadır [7]. Canlı metabolizması içerisinde bir rolü olmayan antimonun insan sağlığı açısından su kaynaklarında belirli bir seviyenin üzerinde bulunmaması gerekmektedir. İçme suyundaki maksimum antimon konsantrasyonu Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sırasıyla 6,0 µg/L ve 20 µg/L olarak belirlenmiştir [8]. Antimon doğada iki farklı yükseltgenme basamağına sahip olarak bulunmaktadır. Bunlardan birisi Sb(III) diğeri ise Sb(V)'dir. Sb(III) içeren bileşikler Sb(V)'e kıyasla yaklaşık 10 kat daha toksiktir. Buna karşın Sb(V)'in çözünürlüğü daha fazladır [9]. Antimonun eser seviyede bulunması durumunda dahi insan sağlığı açısından risk oluşturması bu elementin eser seviyelerde belirlenmesini zorunlu kılmaktadır. Literatür incelendiğinde eser seviyede antimon içeren numunelerin analizine yönelik farklı yaklaşımlar olduğu görülmektedir [10]. Gallignani ve arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı ilaç etken maddeleri içerisinde eser seviyede antimon tayinine yönelik kızılötesi spektrofotometresi temelli yöntem geliştirmişlerdir [11]. Bir başka çalışmada Zhu ve arkadaşları içme suyu numunelerinde eser seviyede antimon analizine yönelik atomik emisyon spektrometresi temelli tayin yöntemi geliştirmiştir [12]. Rahman ve arkadaşları ise insan saç numunelerinde antimon, arsenik, civa ve selenyumun tayini için için atomik floresans spektrometresi (HO-AFS) kullanarak analiz yöntemi geliştirmiştir [13]. Bakırdere ve arkadaşları tarafından çay ve musluk suyu örneklerinde antimon tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi temelli bir analiz yöntemi geliştirilmiştir [14].

Numune içerisinde analizi yapılacak olan analitin konsantrasyonunu arttırarak, analitin derişimini analiz işleminde kullanılacak cihazın tayin limiti içerisine getirmek ve analitin bulunduğu numune ortamının matriksini daha uygun yeni bir matrikse dönüştürmek amacıyla çeşitli önderiştirme teknikleri uygulanmaktadır [15]. Önderiştirme maksadıyla genellikle ekstraksiyon yöntemleri tercih edilmektedir. Analitik kimyada ekstraksiyon, analitleri numune matrisinden ayırmak ve önderiştirmek için kullanılan bir numune hazırlama yöntemidir [16]. Numune hazırlama amacıyla kullanılan ekstraksiyon yöntemleri genel olarak sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE) ve katı faz ekstraksiyon yöntemleri olarak ikiye ayrılmaktadır [17,18]. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde pahalı ve toksik çözücülerin yüksek miktarlarda kullanılması sebebiyle, daha az çözücüye gereksinim duyan sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir [19]. Literatürde kullanılan mikroekstraksiyon yöntemleri katı faz mikroekstraksiyon [20], dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) [21], tek damla mikroekstraksiyon [22], akıllı solvent sıvı-sıvı mikroekstraksiyon [23] olarak sıralanabilir.

Analitin farklı kimyasallarla etkileşimi sonucunda meydana gelen renk değişimini temel olarak geliştirilen analiz yöntemlerine kolorimetrik yöntemler denilmektedir [24]. Günümüzde gelişen teknoloji ve üstün özelliklere sahip kameraların akıllı telefonlara entegrasyonu ile birlikte numune ortamında meydana gelen renk değişimleri dijital olarak takip edilebilmektedir [25]. Algılayıcı sensör olarak akıllı telefonların kullanıldığı kolorimetrik analiz yöntemlerine Dijital Görüntü Kolorimetresi (Digital Image Colorimetry) denilmektedir [26]. Akıllı telefonların kamerası kullanılarak ortamdaki renk değişimi bir uygulama yardımıyla takip edilmekte ve değişen RGB (kırmızı-yeşil-mavi) değerleri kullanılarak analizler gerçekleştirilmektedir [27]. Kolorimetrik analizde kullanılan akıllı telefon uygulamasında renkler üç temel bileşenden (RGB; kırmızı, yeşil, mavi) oluşmaktadır. Her bileşen 0 ile 255 arasında bir sayı ile sayısal olarak ifade edilmektedir. Numune ortamında meydana gelen renk değişimi ile RGB değerleri de değişmekte ve bu şekilde analizler gerçekleştirilmektedir [28,29].

Bu çalışmada, derin ötektik solvent/DTZ (ditizon) bazlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile önderiştirme işleminden sonra dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analiz yöntemi kullanılarak eser miktarda antimon(III) tayini için bir analitik yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kolorimetrik analizde kullanılan dijital görüntüleme kutusu içerisine yerleştirilen kuvars küvetin merceğe olan uzaklığı, kuvars küvet yüzeyinde kolorimetrik analizin gerçekleştirildiği nokta ve bu noktanın yarıçapı analizlere başlanmadan önce optimize edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

2.1. Kullanılan cihazlar (Instrumentation)

Numune hazırlama işlemlerinde tartım için Shimadzu ATX224R analitik terazi kullanılmıştır. pH ölçümleri, Ohaus Starter 3100 pH iyon ölçer ile yapılmıştır. Homojenizasyon için KUDOS SK 3310 HP ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Çalışmamızdaki karıştırma işlemleri için Daihan MSH-20A Analog Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı ve DLAB MX-S Vortex kullanılmıştır. Kolorimetrik analizde dijital görüntüleme için 16 megapiksel görüntü kalitesi ve f/2.2 lens açıklığına sahip kamerası olan Huawei (Android 9.0) akıllı telefon kullanılmıştır. Akıllı telefonun flaş lambası dijital görüntüleme sırasında kullanılmamıştır. Çalışma kapsamında kolorimetrik analizlerin gerçekleştirilmesi için laboratuvarımızda özgün olarak tasarlanan, 24 cm x 19 cm x 17 cm (en/uzunluk/derinlik) ölçülerinde ışık geçirmeyen beyaz renkli ahşap malzemeden imal edilen dijital görüntüleme kutusu kullanılmıştır (Şekil 1). Dijital görüntüleme kutusunun tavan ve yan yüzeylerinde eşit uzunlukta 12 V beyaz LED şeritler yapııştırılmıştır. Analiz sırasında RGB değerlerini belirlemek için "Color Detector" isimli akıllı telefon uygulaması kullanılmıştır.



Şekil 1. Dijital görüntüleme kutusu (a) Dış görünüm; (b) İç görünüm; (c) Numune görüntüsü (Digital display box)

2.2. Kimyasallar (Chemicals)

Elektro-Mag Laboratory Water Still M4 marka saf su cihazından elde edilen ultra saf su, çalışmamız kapsamında yapılan numune/standart hazırlama işlemleri ve cam malzemelerin temizliğinde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan Antimon(III) standartları, Yüksek Safılıkta Standartlardan (High Purity Standards, ABD) elde edilen 1000 mg/L antimon(III) standart stok solüsyonu seyreltilerek hazırlanmıştır. Fenol ve tetrahidrofuran (THF), Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Ditizon, etanol, sodyum hidroksit, sodyum sülfat ve potasyum nitrat, Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Kolin klorür ACROS (İspanya) firmasından temin edilmiştir.

2.3. Prosedür (Procedure)

Çalışmamız kapsamında yapılan önderiştirme işlemi ve önderiştirme sırasında uygulanan optimum koşullar Yağmuroğlu tarafından belirlenen yöntem kullanılarak uygulanmıştır [30]. Analiz öncesinde uygulanan mikroekstraksiyon basamağındaki optimum çalışma koşulları Çizelge 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Mikroekstraksiyon yönteminin optimum koşulları [30] (Optimum conditions of the microextraction method)

Değişken	Optimum değer
pH	6
Tampon miktarı (mL)	1,0
Vorteks süresi (s)	45
THF miktarı (mL)	1,0
Santrifüj süresi (dak.)	2

Önderiştirme işleminin ardından antimon(III) içeren renkli üst fazdan 100 µL alınmış ve üzerine 400 µL etanol eklenmiştir. Son çözelti homojenizasyon için 10 saniye vorteks ile karıştırılmıştır. Elde edilen son numune 700 µL hacme sahip bir kuvars küvete konulmuş ve Şekil

1’de gösterilen dijital görüntüleme kutusu içerisine yerleştirilerek analizler gerçekleştirilmiştir. Kuvars küvetin akıllı telefon kamerasının merceğine olan uzaklığı, kuvars küvet yüzeyinde ölçümün yapıldığı noktanın konumu ve ölçüm noktasının yarıçapı analizlere başlanmadan önce optimize edilmiştir.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

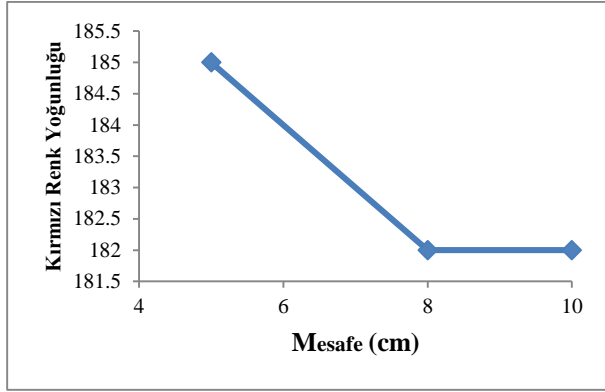
Kuvars küvetin akıllı telefon kamerasının merceğine olan uzaklığı, kuvars küvet yüzeyinde ölçümün yapıldığı noktanın konumu ve ölçüm noktasının yarıçapı analizlere başlanmadan önce optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmasında, optimize edilecek değişken dışındaki parametrelerin sabit tutulduğu tek değişken yaklaşımı uygulanmıştır. Optimize edilen her parametre için üç ölçüm yapılmıştır. Optimum değerler, en yüksek RGB değerine karşılık gelen değer olarak belirlenmiştir.

3.1. Mesafe optimizasyonu (Distance optimization)

Dijital görüntüleme kutusu içerisine yerleştirilen kuvars küvet ile akıllı telefon kamerası merceğinin arasındaki mesafe analizlere başlanmadan önce optimize edilmiştir. Bu amaçla 5, 8 ve 10 cm uzaklığa yerleştirilen numuneler için analizler yapılmıştır. Optimizasyon çalışması için 3 mg/L antimon(III) içeren numuneler kullanılmıştır. Dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analiz sonucunda elde edilen RGB (kırmızı, yeşil, mavi) değerleri incelenmiştir. RGB değerleri içerisinde en yüksek sayısal değere sahip olan kırmızı renk yoğunluğu (red intensity) çalışmanın devamında ölçüm sonucu olarak kullanılmıştır. Farklı mesafelerdeki analizlere ait kırmızı renk yoğunluğu değerleri incelendiğinde en yüksek değer 5 cm mesafede elde edildiği mesafe arttırılmaya devam edildiğinde ölçüm sonucunun azaldığı ve sabit kaldığı görülmüş ve çalışmanın devamında mesafenin 5 cm olarak uygulanmasına karar verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen ölçüm sonuçları Şekil 2’de, ölçüm sonuçlarının grafiksel gösterimi ise Şekil 3’de sunulmuştur.



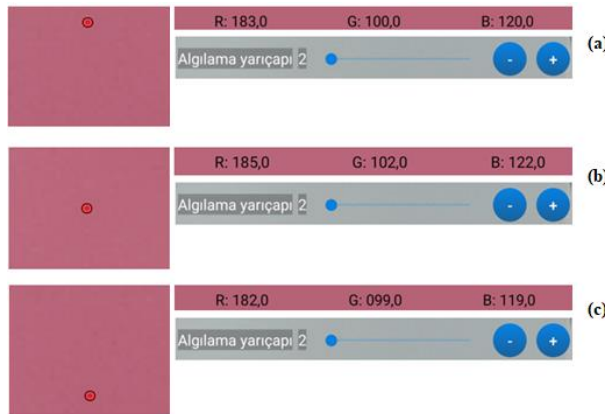
Şekil 2. Mesafe optimizasyonu ölçüm sonuçları (a) 5cm; (b) 8 cm; (c) 10 cm (Distance optimization measurement results)



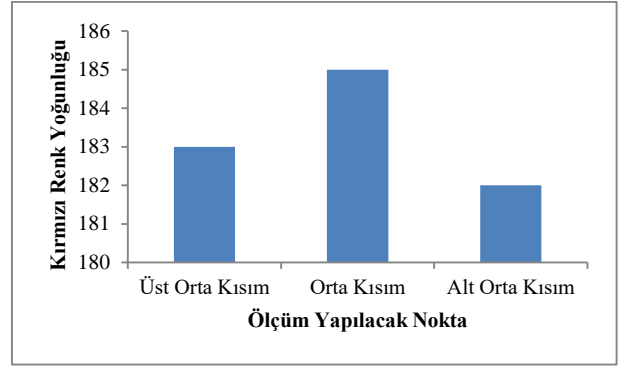
Şekil 3. Mesafe optimizasyonu ölçüm sonuçları karşılaştırma grafiği (Distance optimization measurement results comparison graph)

3.2. Ölçüm noktası optimizasyonu (Measuring point optimization)

Dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analiz çalışmalarımıza başlamadan önce analizi yapılacak numunenin konulduğu kuvars küvet yüzeyinde hangi noktadan ölçüm alınacağını belirlemek amacıyla optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla kuvars küvetin üst orta kısmı, orta kısmı ve alt orta kısmından ayrı ayrı ölçümler alınmıştır. Optimizasyon sırasında 3 mg/L antimon(III) içeren numune kullanılmıştır. Farklı noktalardan alınan analizlere ait kırmızı renk yoğunluğu incelendiğinde en yüksek değer orta kısımda elde edildiği görülmüştür. Çalışmanın devamında ölçüm noktası olarak kuvars küvetin orta kısmının kullanılmasına karar verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen ölçüm sonuçları Şekil 4'de, ölçüm sonuçlarının grafiksel gösterimi ise Şekil 5'de sunulmuştur.



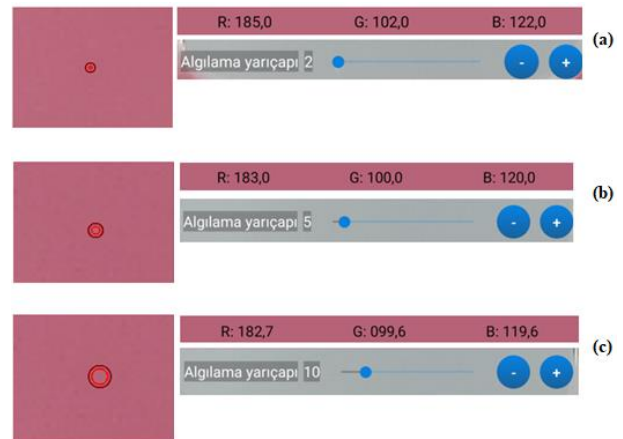
Şekil 4. Ölçüm noktası optimizasyonu deney sonuçları (a) Üst orta kısım; (b) Orta kısım; (c) Alt orta kısım (Measuring point optimization experimental results)



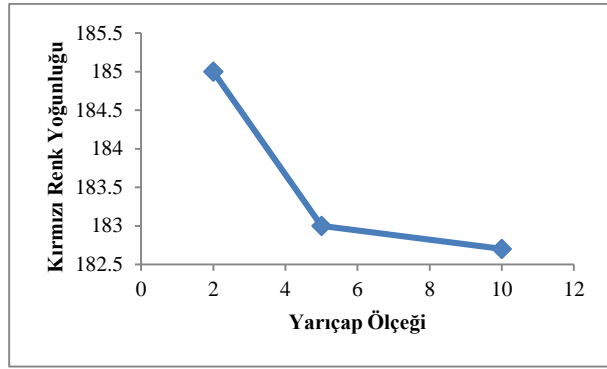
Şekil 5. Ölçüm noktası optimizasyonu sonuç karşılaştırma grafiği (Measuring point optimization results comparison graph)

3.3. Ölçüm yarıçapı optimizasyonu (Measuring radius optimization)

Dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analizde kullanılan akıllı telefon uygulamasında numune üzerinde ölçüm yapılan noktanın yarıçap değeri ayarlanabilmektedir. Yapılacak analizlerde en yüksek ölçüm sonucu elde edilecek yarıçapın belirlenmesi amacıyla ölçüm yarıçapı optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla yarıçap skalası üzerinde 2, 5 ve 10 yarıçap değerlerinde ayrı ayrı analiz gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon deneylerinde 3 mg/L antimon(III) içeren örnekler kullanılmıştır. Farklı yarıçap değerlerinde yapılan analizlere ait kırmızı renk yoğunluğu incelendiğinde en yüksek değer yarıçap 2 olduğunda elde edildiği, yarıçap artırılmaya devam edildiğinde ölçüm sonuçlarının azaldığı görülmüştür. Çalışmanın devamında yarıçap değeri 2 olarak uygulanmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen ölçüm sonuçları Şekil 6'da, ölçüm sonuçlarının grafiksel gösterimi ise Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 6. Yarıçap optimizasyonu ölçüm sonuçları (a) 2; (b) 5; (c) 10 (Radius optimization measurement results)



Şekil 7. Yarıçap optimizasyonu ölçüm sonuçları karşılaştırma grafiği (Radius optimization measurement results comparison graph)

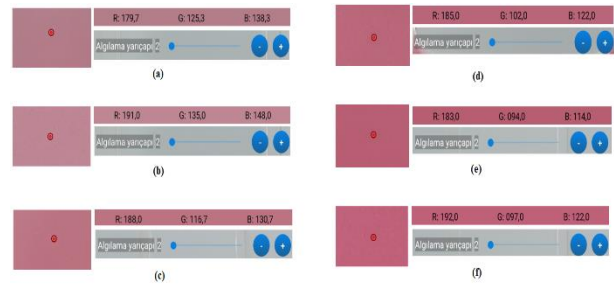
3.4. Geliştirilen tayin yönteminin analitik performansı (Analytical performance of the developed determination method)

Çalışmamız kapsamında antimon(III) tayinine yönelik geliştirdiğimiz dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analiz yönteminin analitik performansının belirlenmesi için analizler yapılmıştır. Bu amaçla bir kalibrasyon grafiği elde edebilmek için Çizelge 2'de belirtilen optimum koşullar altında, farklı derişimlere sahip antimonun sulu standart çözeltilerinin kolorimetrik analizi gerçekleştirilmiştir.

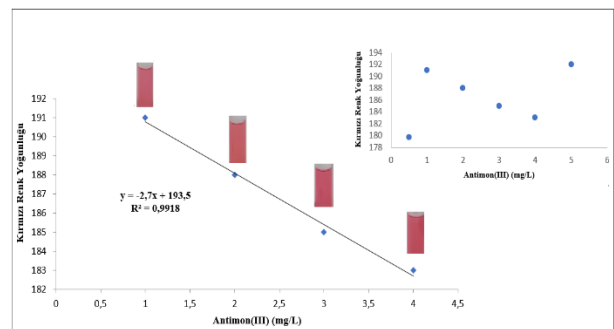
Çizelge 2. Kolorimetrik analizde uygulanacak optimum koşullar (Optimum conditions to be applied in colorimetric analysis)

Değişken	Optimum değer
Ölçüm noktası	Orta kısım
Ölçüm yarıçapı	2
Ölçüm Mesafesi (cm)	5

Yapılan analizler sonucunda elde edilen ölçüm sonuçları Şekil 8'de, ölçüm sonuçlarının grafiğe geçirilmesi ile elde edilen kalibrasyon grafiği ise Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 8. Farklı derişimlere sahip antimon(III) çözeltilerinin dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analiz sonuçları (a) 0,5 mg/L; (b) 1 mg/L; (c) 2 mg/L; (d) 3 mg/L; (e) 4 mg/L; (f) 5 mg/L (Digital imaging based colorimetric analysis results of antimony(III) solutions with different concentrations)



Şekil 9. Artan antimon(III) derişimine karşı değişen kırmızı renk yoğunluğuna ait kalibrasyon grafiği (Calibration plot of changing red color intensity versus increasing antimony(III) concentration)

Şekil 9 incelendiğinde; 1-4 mg/L arasında değişen derişime karşı sinyal değişimi doğrusala yakın gerçekleşmiştir. 1 mg/L'nin altındaki derişimlerde ve 4 mg/L'nin üzerindeki derişimlerde ise doğrusallıktan sapma meydana gelmektedir. Lineer bölgemiz olan 1-4 mg/L için çizilen kalibrasyon grafiğinde korelasyon katsayısı (R^2) 0,9918 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısının 1'e olan yakınlığı ölçüm sonuçlarımızın doğrusallığını ortaya koymaktadır. Geliştirdiğimiz analiz yönteminin doğruluğunu ve hassasiyetini belirleyebilmek için LOD (Limit of detection) ve LOQ (Limit of quantification) değerleri hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerlerini hesaplamak için çizdiğimiz kalibrasyon grafiğindeki en düşük derişim için sekiz tekrarlı ölçüm alınmıştır. Analizler sonucunda elde edilen ölçüm sonuçlarımız kullanılarak standart sapma (SS) değeri hesaplanmıştır. Hesaplamalarımızda, LOD değeri için $3SS/m$ (m =kalibrasyon grafiğinin eğimi) formülü, LOQ değeri için $10SD/m$ formülü kullanılmıştır. Bahsedilen şekilde yapılan işlemler sonucunda LOD değeri 0,71 mg/L, LOQ değeri ise 2,37 mg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen analitik yöntemin yüzde bağıl standart sapma değeri (%RSD) %0,33 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, yöntemin yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Geliştirilen yöntemle ait analitik performans değerleri toplu olarak Çizelge 3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Yöntemimizin analitik performans değerleri (Analytical performance values of our method)

LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	%RSD	Doğrusal	Korelasyon
			bölge (mg/L)	katsayısı (R ²)
0,71	2,37	%0,33	1-4	0,9918

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışmamız kapsamında, antimon(III) içeren örneklerin sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile önderiştirilmesinin ardından, dijital görüntüleme temelli kolorimetrik analizine yönelik bir analitik yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmalarımızda, laboratuvarımızda özgün olarak tasarlanan, ışık geçirmeyen malzemeden imal edilmiş, dijital görüntüleme esnasında numunenin aydınlatılması maksadıyla içerisine led ışıklar yerleştirilmiş ve ışık yoğunluğunun numune üzerinde homojen olarak dağılması için rengi beyaz olarak belirlenmiş olan dijital görüntüleme kutusu kullanılmıştır. Sıvı-sıvı mikroekstraksiyon işleminden sonra elde edilen antimonca zengin ve renkli numune bir kuvars küvet içerisine alınmış ve dijital görüntüleme kutusu içerisine yerleştirilmiştir. Yapılan analizlerin temeli değişen antimon derişimine karşı değişen renk yoğunluğunun tespitine dayanmaktadır. Çalışmamızda detektör olarak akıllı telefona ait kamera kullanılmış ve analizler bu telefona yüklenen Color Detector isimli uygulama yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlere başlanmadan önce akıllı telefon kamerasının kuvars küvete uzaklığı, kuvars küvet üzerinde analiz yapılacak nokta ve bu noktanın yarıçap büyüklüğü optimize edilmiştir. Artan antimon derişimine karşı değişen kırmızı renk yoğunluğu grafiğe geçirilmiş ve kalibrasyon grafiğimiz elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda LOD değeri 0,71 mg/L, LOQ değeri ise 2,37 mg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen analitik yöntemin yüzde bağıl standart sapma değeri (%RSD) %0,33 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler oldukça tatmin edicidir. Yöntemimizin en önemli avantajlarından bir diğeri ise her laboratuvar tarafından imal edilebilecek olan bir dijital görüntüleme kutusu ve akıllı telefon kullanılarak analizlerin gerçekleştirilebiliyor olmasıdır.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Ozan YAĞMURUOĞLU: Deneyleyi yapmış, deney sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur. / There is no conflict of interest in this study.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Tylanda, C.A., Tomei Torres, F.A. and Sullivan, D.W., "Antimony", *Handbook on the Toxicology of Metals: Fifth Edition*, Vol. 2: 23–40, (2021).
- [2] Briffa, J., Sinagra, E. and Blundell, R., "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans" *Heliyon*, Volume 6: e04691, (2020).
- [3] Fu, Z. and Xi, S., "The effects of heavy metals on human metabolism", *Toxicology Mechanisms and Methods*, 30: 167-176, (2020).
- [4] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B. and Beeregowda, K.N., "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals", *Interdisciplinary Toxicology*, 7: 60-72, (2014).
- [5] Rai, P.K., Lee, S.S., Zhang, M., Tsang, Y.F. and Kim, K.H., "Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management", *Environment International*, 125: 365-385, (2019).
- [6] E.M.A Krista, Ş. Turhan, A. Kurnaz, A. Hançerlioğullari, "Distribution of elemental compositions of muscovite quarries in Turkey", *Politeknik Dergisi*, 25(3): 1271-1279, (2022).
- [7] Uslu, H., Büyükpınar, Ç., Unutkan, T., Serbest, H., SAN, N., Turak, F. and Bakırdere, S., "A novel analytical method for sensitive determination of lead: Hydrogen assisted T-shape slotted quartz tube-atom trap-flame atomic absorption spectrometry", *Microchemical Journal*, 137: 155–159, (2018).
- [8] Hasan, M.B., Al-Tameemi, I.M. and Abbas, M.N., "Orange Peels as a Sustainable Material for Treating Water Polluted with Antimony", *Journal of Ecological Engineering*, 22(2): 25–35, (2021).
- [9] Sundar, S. and Chakravarty, J., "Antimony toxicity", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(12): 4267-4277, (2010).
- [10] Wei, Q., Yang, J., Zhang, Y., Chang, G. and Du, B., "Determination of antimony(III) in environmental water samples in microemulsion system by the fluorescence quenching method", *Talanta*, 58(3): 419–426, (2002).
- [11] Gallignani, M., Ayala, C., Brunetto, M.R., Burguera, M., and Burguera, J.L., "Flow analysis-hydrate generation-Fourier transform infrared spectrometric determination of antimony in pharmaceuticals", *Talanta*, 59(5): 923–934, (2003).
- [12] Zhu, Z., Yang, C., Yu, P., Zheng, H., Liu, Z., Xing, Z. and Hu, S., "Determination of antimony in water samples by hydrate generation coupled with atmospheric pressure glow discharge atomic emission spectrometry", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(2): 331–337, (2019).

- [13] Rahman, L., Corns, W.T., Bryce, D.W. and Stockwell, P.B., "Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry", *Talanta*, 52: 833–843, (2000).
- [14] Yazıcı, E., Büyükpınar, Ç., Bodur, S., San, N., Komesli, O.T. and Bakırdere, S., "An accurate analytical method for the determination of antimony in tea and tap water samples: photochemical vapor generation-atom trapping prior to FAAS measurement", *Chemical Papers*, 75: 3309–3316, (2021).
- [15] Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.R., Aghae, E., Ahmadi, F. and Berijani, S., "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction", *Journal of Chromatography A*, 1116(1–2): 1–9, (2006).
- [16] Bodur, S. and Bakırdere, E.G., "Simultaneous determination of selected herbicides in dam lake, river and well water samples by gas chromatography mass spectrometry after vortex assisted binary solvent liquid phase microextraction", *Microchem. J.*, 145: 168–172, (2019).
- [17] Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E., "Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis", *Analytical Chemistry*, 71(14): 2650–2656, (1999).
- [18] Jeannot, M.A. and Cantwell, F.F., "Solvent microextraction into a single drop", *Analytical Chemistry*, 68(13): 2236–2240, (1996).
- [19] Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.R., Aghae, E., Ahmadi, F. and Berijani, S., "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction", *Journal of Chromatography A*, 1116(1–2): 1–9, (2006).
- [20] Arthur, C.L. and Pawliszyn, J., "Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers", *Analytical Chemistry*, 19: 2145–2148, (1990).
- [21] Berijani, S., Assadi, Y., Anbia, M., Milani Hosseini, M.R. and Aghae, E., "Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection. Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water", *Journal of Chromatography A*, 1123(1): 1–9, (2006).
- [22] Jeannot, M.A. and Cantwell, F.F., "Solvent microextraction into a single drop", *Analytical Chemistry*, 68(13): 2236–2240, (1996).
- [23] Hassan, M., Erbas, Z., Alshana, U. and Soylak, M., "Ligandless reversed-phase switchable-hydrophilicity solvent liquid-liquid microextraction combined with flame-atomic absorption spectrometry for the determination of copper in oil samples", *Microchem. J.*, 156: 104868, (2020).
- [24] Martinez, A.W., Phillips, S.T., Carrilho, E., Thomas, S.W., Sindi, H. and Whitesides, G.M., "Simple telemedicine for developing regions: Camera phones and paper-based microfluidic devices for real-time, off-site diagnosis", *Analytical Chemistry*, 80(10): 3699–3707, (2008).
- [25] Balasubramanian, S., Udayabhanu, A., Kumar, P.S., Muthamilselvi, P., Eswari, C., Vasantavada, A. and Kapoor, A., "Digital colorimetric analysis for estimation of iron in water with smartphone-assisted microfluidic paper-based analytical devices", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–18, (2021).
- [26] Fan, Y., Li, J., Guo, Y., Xie, L. and Zhang, G., "Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review", *Measurement*, 171: 108829, (2021).
- [27] Firdaus, M.L., Saputra, E., Ginting, S.M., Wyantuti, S., Eddy, D.R., Rahmidar, L. and Yuliarto, B., "Smartphone-based digital image colorimetry for non-enzymatic detection of glucose using gold nanoparticles", *Sensing and Bio-Sensing Research*, 35: 108829, (2022).
- [28] Masawat, P., Harfield, A. and Namwong, A., "An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk", *Food Chemistry*, 184: 23–29, (2015).
- [29] Silva, A.F.S. and Rocha, F.R.P., "A novel approach to detect milk adulteration based on the determination of protein content by smartphone-based digital image colorimetry", *Food Control*, 115: 108829, (2020).
- [30] Yağmuroğlu, O., "Accurate and sensitive determination of Sb(III) in water samples using UV–VIS spectrophotometry after simultaneous complexation and preconcentration with deep eutectic solvent/DTZ probe-based liquid-liquid microextraction", *Environ Monit Assess*, 195: 191, (2023)