T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI
Metal iyonlarının mikroekstraksiyonu için yeni nesil çözücüler

Proje No:
FBA-2015-5783

Proje Türü
Araştırma

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK
Fen Fakültesi/Kimya

Erkan YILMAZ
Fen Fakültesi/Kimya

Ay 2012

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı, "**Metal iyonlarının mikroekstraksiyonu için yeni nesil çözücüler"** başlık ve **"FBA-2015-5783"** numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	4
ABSTRACT	5
1. GİRİŞ	6
2. GENEL BİLGİLER	9
3. GEREÇ-YÖNTEM	14
4. BULGULAR	24
5. TARTIŞME VE SONUÇ	49
6. KAYNAKLAR	50
7. EKLER	55

ÖZET

Sunulan bu proje çalışmasında bazı çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde bulunan kadmiyum, bakır ve uranyum' un farklı sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemleri kullanarak matriks ortamından ayrılmaları, zenginleştirilmeleri sonrası mikro örneklemeli alevli AAS ve mikro örneklemeli UV-VIS ile tayinleri için üç farklı yöntem geliştirilmiştir.

Bu çalışmalarda polaritesi anlık olarak değiştirilebilen akıllı çözücüler (switchable çözücüler) sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bu çözücülerin çevresel örneklerde eser düzeyde bulunan kadmiyum, bakır ve uranyum' un matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Geliştirilen yöntemlerin üzerinde etkili olan pH, akıllı çözücü türü ve hacmi, kompleksleştirici miktarı, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Optimum şartlarda yöntemler için analitik performans değerleri belirlenmiştir. Yöntem doğrulukları gerçek örneklere yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans madde analizleri ile kontrol edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Akıllı çözücüler, mikroekstraksiyon, kadmiyum, bakır, uranyum, ayırma, zenginleştirme, atomik absorpsiyon spektrometresi, UV-VIS spektrometresi, analiz.

ABSTRACT

Presented this project, three different methods on the basis of 's different liquid phase separation microextraction method has been developed to enrich cadmium, copper and uranium in environmental, biological and found food samples for the micro-sampling flame AAS and micro-sampling UV-VIS determination,

In this study, smart solvents (switchable solvents) which can be changed in polarity momentarily have been synthesized, characterized and the availability of this solvents as the extraction solvent were investigated for enrichment and separation of cadmium, copper and uranium in trace levels from the matrix medium and in environmental samples.

The analytical parameters has important effect on the developed methods such as pH, switchable solvent type and volume, the amount of complexing agent, sample volume and the matrix effect was optimized. The analytical performance values under optimum conditions were determined.

The accuracy of method has been checked by addition-recovery studies for actual samples and certified reference materials analysis.

Key words: Switchable solvents, microextraction, cadmium, copper, uranium, separation, preconcentration, atomic absorption spectrometer, UV-VIS spectrometer, analysis.

1. GİRİŞ

Metal iyonları doğada ve canlı metabolizmasında solunum, beslenme ve deri emilimi yollarıyla birikme, zaman içinde metabolizmayı etkileme ve bazı durumlarda hayati fonksiyonları durdurma eğilimindedir. Gün geçtikçe gelişen ve genişleyen endüstri uygulamaları ve insan faaliyetleri nedeniyle, metal kalıntılarının çevreye salınımında büyük artış gözlenmektedir. Bu salınım sonucunda metaller hava, su, toprak ve gıda örneklerinde birikmektedir. Bu salınımın özellikle sanayi bölgelerinin yakınında bulunduğu nüfus yoğunluğuna sahip yerleşim alanları civarlarında olması, insan, bitki ve hayvanların bu metallerle temas ihtimalini arttırmaktadır. En ufak metal zehirlenmelerinin bile sağlık üzerindeki etkisi düşünüldüğünde, çevresel örneklerde rutin metal analizinin yaşamsal önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Ancak metal derişimlerinin genellikle mg/L, µg/L düzeylerinde olması ve bu ortamların matriks bileşenlerinden dolayı nicel tayini zorlaştırmaktadır. Matriks etkisinden ve düşük derişiminden dolayı analitik cihazlar ile doğrudan analizi yapılamayan eser metalleri, bulunduğu matriksden ayırmak ve analitik cihazın ölçüm seviyesine çekmek için bir ön ayırma-zenginleştirme işlemi gereklidir. Bu nedenle gıda, çevresel ve biyolojik örneklerde metal analizi ve takibi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi analitik kimya alanında popülerliğe sahip bir konudur [1-3].

Hızla gelişen teknoloji, ozon tabakasının incelmesi, küresel ısınma, baca gazları, asidifikasyon, ötrofikasyon, insan sağlığını tehdit eden kanserojenler, eko-toksisite, fosil yakıtların tükenmesi, aşırı toprak ve su kullanımı gibi bazı sorunları da beraberinde getirmiştir [4]. İnsanlığın karşı karşıya kaldığı enerji, ulaşım, ısınma, teknoloji, aydınlanma gibi pek çok problemin kaynağı kimya olmakla beraber, çözüm yolları da kimya biliminde saklıdır. Fakat enerji, zaman ve emek açısından ele alındığında, sorunu oluşturan etmenleri ortadan kaldırmak, sorunu çözmekten çok daha etkili bir yöntemdir.

Yukarıda izah edilen sorunları ortadan kaldırmak için 1990 yılında U.S. Environmental Protection Agency (EPA) tarafından yeşil kimya terimi ortaya konulmuştur [5]. Bu terimin temeli endüstriyel ya da kimyasal proses sonunda meydana gelebilecek kirliliği sonradan temizlemek yerine kirliliği kaynağında azaltmaya ya da bu kirliliği tamamen ortadan kaldırmaya dayanmaktadır [6]. Kimya temellerinin yeni bir uygulaması olan yeşil kimya, kimyasal proseslerde çevre ve insan sağlığına zararlı olabilecek maddelerin kullanımını veya üretimini ortadan kaldırmak, proses kontrolünü sağlamak, ve bu proses sonunda zararlı

kimyasalların oluşumunu engelleyici, önleyici yöntemlerin bulunması, planlanması ve geliştirilmesini hedeflemektedir. Yeşil kimya, kimyanın ve endüstrinin tüm alanlarına uygulandığı zaman insanlığın karşı karşıya kaldığı iklim değişiklikleri, sürdürülebilir tarım, enerji, toksikler, doğal kaynakların yok olması gibi evrensel sorunlara kalıcı çözümler getirebilecektir [6-9]. Kimyanın en önemli dallarından biri olan analitik kimya alanında, son yıllarda yeşil kimyaya uygun yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır ve bu alanada yeşil analitik kimya "Green analytical chemistry" adı verilmiştir

Analitik kimyacılar yeşil analitik kimyanın gereklerini yerine getirmek için yukarıda izah edilen bu maddeleri göz önüne alarak mikro boyutta çeşitli ayırma-zenginleştirme yöntemleri geliştirmişler ve bu yöntemlere "Mikroekstraksiyon" yöntemleri adını vermişlerdir [10-12]. Bu yöntemler katı faz mikroekstraksiyonu ve sıvı faz mikroekstraksiyonu olmak üzere iki temel başlıkta toplanabilir. Sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ise sırası ile dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME), asılı damla mikroekstraksiyonu (ADME), yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu (YKODME) ve oyuk (Hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (OF–SFME) şeklinde uygulanabilir. Bu yöntemler daha basit adımlarla daha az zararlı veya zararsız, maliyeti düşük verimi yüksek, zamandan tasarruf eden, düşük riskli ve güvenilir, doğa dostu olan, doğal girdi, süreç ve sürdürülebilirliği ön planda tutan, canlı ve cansız çevreye dost olan yöntemlerdir [13-17].

Mikroekstraksiyon temelli bir ayırma-zenginleştirme yönteminin yeşil analitik kimyanın gerekliliklerini yerine getirmesinin yanında, analiti gerçek örnek ortamından yüksek verimde ekstrakte etmesi, etkin bir ayırma yapabilmesi, ekstrakte edilecek analite karşı seçici olması ve gerçek örnek ortamında bulunan matriks bileşenlerinden etkilenmemesi gerekmektedir. Aynı zamanda mikroektraksiyon teknikleri birden fazla basamak içermektedir. Her basamakta farklı polariteye sahip çözücülerin kullanılması gerekebilir. Örnek olarak ekstraksiyonun birinci adımı polar bir çözücü kullanımını gerektirirken ikinci adımı apolar bir çözücünün kullanımını gerektirebilir. Bu da geliştirilen yöntem için fazla çözücünün kullanılması dolayısıyla ikinci bir atığın oluşması ve maliyetin artması gibi dezavantajları doğurmaktadır. Bir çözücü düşünün ki, kendi kendine bazı fiziksel özelliklerini değiştirerek aynı anda birden fazla uygulamada ve bir prosesin farklı adımlarında kullanılabiliyor. Bu bir bilim kurgu değil. İlk bakışta bu çözücülerin maliyetinin yüksek, hazırlanmalarının zor olduğu düşünülebilir fakat bu alanda ön yargıları tamamen ortadan kaldıran yeşil kimyanın gereklerini yerine

getiren yeni bir çözücü sistemi geliştirilmiş ve bu çözücülere switchable çözücüler (switchable waters, smart solvents) adı verilmiştir [18, 19].

Bu proje kapsamında farklı özellikte switchable çözücüler (polaritesi anlık değiştirilebilen çözücüler) sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bu çözücüler doğal örneklerde (gıda, biyolojik, ilaç ve çevresel örnekler) eser düzeyde bulunan kadmiyum, bakır ve uranyum' un ayrılması ve zenginleştirilmesi için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ANALİTLER HAKKINDA ÖN BİLGİ

Bakır

Bakır, 29 atom numaralı ve 63.546 g mol^{-1} kütleye sahip, demir (Fe), çinko (Zn) ve selenyum (Se) gibi diğer gerekli 4. grup elementleri ile komşu olan ve doğal olarak oluşan bir metaldir [20]. Cu sadece iki kararlı izotop (^{63}Cu ve ^{65}Cu) ve iki radyoaktif izotop (çok kısa yarı ömürlü ^{54}Cu ve ^{67}Cu, sırasıyla 13 ve 62 saat) şeklinde bulunur. Toksiko kinetik çalışmaların sınırları emme, salgılanma ve başka kinetik parametreler değerlendirilerek yapılabilir. Bakır' ın canlı hücreler için gerekli ya da toksik olması, değişen oksidasyon basamağına, Cu bakır (I) ve bakır (II) türleri arasında bir elektron verici ya da alıcı olarak oksidasyon durumunu değiştirme kabiliyetine bağlıdır [21]. US–Canadian Recommended Dietary Allowance kurumu tarafından yetişkin erkek ve kadınlar için önerilen günlük diyet miktarı 9 mg $gün^{-1}$ iken tolere edilebilir miktar 10 mg $gün^{-1}$ olarak belirlenmiştir [22].

Bakır' ın redoks çevrim yeteneği elektron transfer reaksiyonlarında önemli bir rol oynamasını sağlar. Ancak canlı metabolizmasına bakırın aşırı yüklenmesi durumunda, redoks çevrimi, hidroksil radikalleri ve oksidatif hasar üreten ya da metalloenzimlerin diğer temel metal kofaktörlerinin yerini alan serbest halde bulunan iyonik bakır üretilmesine yol açabilir. Bakır bir allosterik enzim bileşeni olarak, çok sayıda kritik enzim reaksiyonlarında katalitik kofaktör olarak ve önemli bir rolü olan oksidant savunma sisteminde güçlü antioksidan olarak görev yapan gerekli bir metaldir [23, 24].

Literatürde bakır' ın akut zehirlenme ve toksisitesi üzerine bir dizi vaka raporları vardır. Akut toksisitesi, bakır ile kontamine olmuş içeceklerin ve gıdaların tüketilmesi veya yüksek miktarlarda bakır tuzlarının yanlışlıkla veya kasıtlı alımından meydana geldiği rapor edilmiştir [25, 26]. Yukarıda izah edilen nedenlerden dolayı çevresel örneklerde bakır analizi önem arz etmektedir.

Kadmiyum

Kadmiyum atom numarası 48, bağıl atom kütlesi 112,40 g mol^{-1} olan periyodik tabloda 2B grubunda yer alan toksik bir metaldir. Kadmiyum doğal ortamda meydana gelen, sanayi ve tarımsal kaynaklı olarak çevreye dağılan bir kirletici ağır metaldir. Kadmiyum sağlık riski oluşturan ve tüm dozlarında toksik olarak kabul edilen bir elementtir. Kadmiyum böbrek tübüler hasara neden olan bir nefrotoksiktir. Kadmiyumun sadece yüksek toksisiteye sahip olmayıp aynı zamanda biyolojik yarılanma süresininde (10-30 yıllık yarılanma süresi) oldukça uzun olduğu belirlenmiştir. Kadmiyum böbrek içinde tutulur ve konsantrasyon idrar miktarı ile doğru orantılıdır. Kadmiyum, renal işlev bozukluğunun bir sonucu olarak, kemik dokusu üzerinde doğrudan etki ile veya dolaylı olarak kemik hasarına neden olabilir. Uzun süreli ve/veya yüksek maruziyet sonrası böbrek yetmezliği, kanser gibi hastalıklara ve hatta ölümlere neden olmaktadır [27-29].

Yukarıda izah edilen nedenlerden dolayı gıda, tütün ve çevresel örneklerde kadmiyum analizi önem arz etmektedir.

Uranyum

Toplumlar, hızlı sanayileşme ve ilerlemenin doğal bir sonucu olarak aşırı ihtiyaç duyduğu enerjiyi elde etmenin yollarını araştırmış ve nükleer enerjiyi yaygın olarak çeşitli alanlarda (sivil ve askeri amaçlı) kullanmış ve kullanmaktadır. Nükleer yakıt çevrimi, madenden başlayarak yakıt elemanları fabrikasyonuna, yakıtın reaktörde yanmasından depolanmasına ve/veya reprosesine kadar uzanan çok sayıda fizikokimyasal işlem ve proses içerir. Bu çevrim sürecinde, önemli miktarda uranyum içeren atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar çevreye gelişi güzel bırakıldıklarında toprak, su ve bitkiler ile etkileşime girip birikmektedir. Bu birikim canlılar ve çevre için büyük bir tehlike arz etmektedir. Bundan dolayı çevresel örneklerde uranyum analizi önem arz etmektedir.

2.2. AKILLI ÇÖZÜCÜLER VE MİKROEKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ

Kimyanın en önemli dallarından biri olan analitik kimya alanında, son yıllarda yeşil kimyaya uygun yöntemler geliştirilmeye başlanmış ve bu alanada yeşil analitik kimya “Green analytical chemistry” adı verilmiştir. Bu alanda geliştirilen bir yöntemin yeşil analitik kimyanın gereklerini yerine getirebilmesi için tüm akademik çevreler tarafından kabul gören şu kriterlere uyması gerekmektedir [30-32].

1. **Atık önlemi** Bir analitik proses geliştirilirken, proses sonunda oluşabilecek atığın önlenmesi hedeflenmelidir. Çünkü atık oluşumunu engellemek atıkların çevreye bırakıldıktan sonra çevreyi temizlemek ve iyileştirmekten daha önemlidir.
2. **Minyatür metotlar:** Minyatürize edilmiş mikro boyutta gerçekleşen yöntemlerin geliştirilmesi hedeflenmelidir.
3. **Direkt Analizler:** Eğer mümkünse örnek hazırlama basamaklarının azatltıldığı ya da bu basamakları içermeyen analiz yöntemleri geliştirilmelidir.
4. **Daha az zararlı kimyasal prosesler:** Mümkün oldukça çevre ve insan sağlığına etkisi çok az olan veya tehlikesiz maddelerin kullanımını içeren deneyler tasarlanmalıdır.
5. **Güvenli kimyasalların tasarımı:** Tasarlanan deneyler, deneysel verimi düşürmeden toksik etkilerini en aza düşürecek şekilde tasarlanmalıdır.
6. **Enerji verimliliği dizaynı:** Kimyasal işlemlerin gerektirdiği enerjinin çevresel ve ekonomik etkileri belirlenmeli ve bunlar ve en aza indirilmelidirler.
7. **Güvenli çözücüler ve yardımcı maddeler kullanımı:** Deneyler esnasında yardımcı maddelerin (Örneğin çözücüler, ayırma maddeleri vb.) mümkünse kullanılmaması veya kullanılmak zorunda kalınırsa en tehlikesizinin seçilmesi ya da sentezlenmesi gerekmektedir.
8. **Yenilenebilir madde kullanımı:** Ekonomik ve kimyasal proses açısından mümkünse tükenen kaynaklar yerine yenilenebilir maddeler kullanılmalıdır.
9. **Yan ürünlerin (türevlerin) azaltılması:** Gereksiz deney basamakları mümkün olduğunca azaltılmalı veya kullanılmamalıdır. Çünkü bu işlemlerin her birinde gereksiz kimyasal madde ve malzemeler kullanılır, buda ikinci bir atığa neden olur.
10. **Kirliliği önlemenin izlenmesi ve çözümlenmesi:** Tehlikeli maddelerin oluşumundan önce kimyasal prosesin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılmalıdır.
11. **Kazaların önlenmesi için daha güvenli kimya:** Bir analitik proseste kullanılacak madde, malzeme ve bunların fiziksel formu yangın, patlama veya sızıntı gibi kimyasal kaza risklerini en aza indirecek şekilde seçilmelidir.

Analitik kimyacılar yeşil analitik kimyanın gereklerini yerine getirmek için yukarıda izah edilen bu maddeleri göz önüne alarak mikro boyutta çeşitli ayırma-zenginleştirme yöntemleri geliştirmişler ve bu yöntemlere “Mikroekstraksiyon” yöntemleri adını vermişlerdir [33-36]. Bu yöntemler katı faz mikroekstraksiyonu ve sıvı faz mikroekstraksiyonu olmak üzere iki

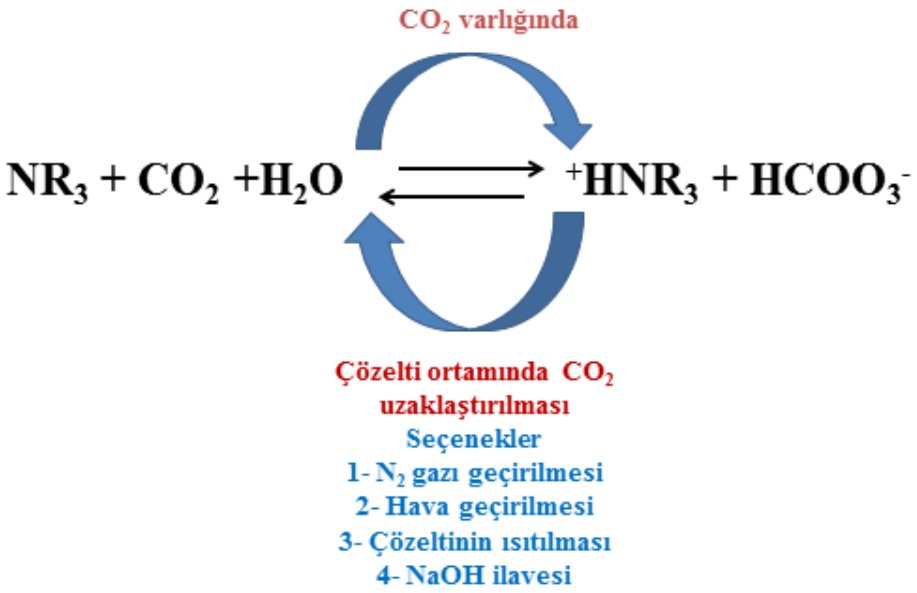
temel başlıkta toplanabilir. Sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ise sırası ile dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME), asılı damla mikroekstraksiyonu (ADME), yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu (YKODME) ve oyuk fiber (Hollow) sıvı faz mikroekstraksiyonu (OF–SFME) şeklinde uygulanabilir. Bu yöntemler daha basit adımlarla daha az zararlı veya zararsız, maliyeti düşük, verimi yüksek, zamandan tasarruf eden, düşük riskli ve güvenilir, doğa dostu olan, doğal girdi, süreç ve sürdürülebilirliği ön planda tutan, canlı ve cansız çevreye dost olan yöntemlerdir [37-40].

Mikroekstraksiyon temelli bir ayırma-zenginleştirme yönteminin yeşil analitik kimyanın gerekliliklerini yerine getirmesinin yanında, analiti gerçek örnek ortamından yüksek verimde ekstrakte etmesi, etkin bir ayırma yapabilmesi, ekstrakte edilecek analite karşı seçici olması ve gerçek örnek ortamında bulunan matriks bileşenlerinden etkilenmemesi gerekmektedir. Mikroektraksiyon teknikleri birden fazla basamak içermektedir. Her basamakta farklı polariteye sahip çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Örnek olarak ekstraksiyonun birinci adımı polar bir çözücü kullanımını gerektirirken ikinci adımı apolar bir çözücünün kullanımını gerektirebilir. Bu da geliştirilen yöntem için fazla çözücünün kullanılması dolayısıyla ikinci bir atığın oluşması ve maliyetin artması gibi dezavantajları doğurmaktadır. Bir çözücü düşünün ki, kendi kendine bazı fiziksel özelliklerini değiştirerek aynı anda birden fazla uygulamada ve bir prosesin farklı adımlarında kullanılabiliyor. Bu bir bilim kurgu değil. İlk bakışta bu çözücülerin maliyetinin yüksek, hazırlanmalarının zor olduğu düşünülebilir fakat bu alanda ön yargıları tamamen ortadan kaldıran yeşil kimyanın gereklerini yerine getiren yeni bir çözücü sistemi geliştirilmiş ve bu çözücülere switchable çözücüler (switchable su, akıllı çözücüler) adı verilmiştir.

Switchable çözücüler, polar ve apolar olmak üzere fiziksel özellikleri açısından farklılık gösteren iki forma sahip çözücülerdir. Switchable çözücülerin polar formundan apolar formuna ya da apolar formundan polar formuna geçişi basit, hızlı, anlık tersine çevrilebilir ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Switchable çözücülerin bu özelliği aslında günlük hayatta kullanıdığımız aletleri kontrol edebilmeye benzemektedir. Bir lambayı açmak için “on” ya da “off” düğmesinin kullanılması, bir klimanın ısıtma ya da soğutma özelliğini kullanabilmek için “heat” ya da “cool” seçeneklerinin kullanılması verilebilecek örneklerdir.

Switchable çözücüler apolar özellikteki ikincil, üçüncül aminlerin, 1 atmosfer basınçta CO_2 varlığında su ile protonlanmış amin bikarbonat ya da alkil karbonat tuzları oluşturmasına

dayanır. Bu reaksiyonun temeli aminlerin protonlanmasına dayanır ve ekzotermiktir. Reaksiyon sonunda oluşan amonyum bikarbonat ve alkil karbonat çözücüleri switchable çözücülerin polar yani su ile karışabilen formudur [41-43]. Polar formdaki bu switchable çözücü ortamından azot gazı (N_2) ve/veya hava geçirilirse, bu çözücü ısıtılırsa ya da bu çözücüye NaOH gibi bir baz ilave edilirse, ortamdaki CO_2 tekrar uzaklaşır. CO_2 uzaklaştırıldığı zaman switchable çözücü tekrar apolar formuna dönüşmektedir [44-47]. Bu dönüşüme ait örnek reaksiyon Şekil 1' de gösterilmiştir. Bu reaksiyonun switchable olmasının yanında, reaksiyona giren tüm bileşenlerin kolay bulunabilir, ucuz olmaları ve toksik olmamaları bu çözücülerin kullanılmasının diğer önemli avantajlarıdır.



Şekil 1. Switchable çözücü sentez ve switchable çözücülerin polar-apolar formlarının oluşum mekanizması.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi: Geliştirilen zenginleştirme yöntemleri sonrası analit elementlerin tayini için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka An Analyst 300 model ve Perkin Elmer marka 3310 model alevli atomik absorpsiyon spektrometreleri kullanılmıştır. Alev olarak yakıcı ve yanıcı Hava/Asetilen gazları karışımı kullanılmıştır. Analizlerde alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin nebulizör kısmına direkt bağlı olan mikroenjeksiyon örnekleme sistemi kullanılmıştır. Bu sistem, mikroenjeksiyonun yapıldığı teflon bir yüzey ve örnekleme sistemini nebulizöre bağlayan kapiler bir borudan oluşmaktadır. Absorbans ölçümü şu şekilde yapılmaktadır; Ekstraksiyon sonrası ekstraksiyon fazından bir mikropipet vasıtasıyla 100 µL alınıp bu sisteme enjekte edilir. Bu çözelti kapiler boru vasıtasıyla alevli AAS' nin nebulizör kısmına ve oradanda gerekli işlemlerden sonra aleve ulaşır. Absorbans ölçümleri cihazın sürekli okuma modunda pik yüksekliğinin ölçülmesiyle yapılır.

UV-VIS spektrometresi: U(VI) iyonlarının U(VI)-PAN kompleksi halinde sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesi sonrası son hacimdeki derişiminin tayini için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Hitachi marka UH 5300 model UV-VIS spektrometresi kullanılmıştır.

FT-IR spektrometresi: Sentezlenen switchable çözücülerin ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas' ın karakterizasyonunda Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi' nde bulunan Perkin–Elmer marka 400 model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

^{1}H-NMR spektrometresi: Sentezlenen switchable çözücülerin karakterizasyonunda Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi' nde bulunan Bruker marka 400 model ^{1}H-NMR spektrometresi kullanılmıştır.

Ultrasonik su banyosu: Gerekli çözeltilerin hazırlanması ve sonikasyon işlemlerinde Sonorex marka DT-255 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Analitik terazi: Tartım işlemleri 1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazi ve 10^{-3} mg hassasiyette tartım yapabilen "Sartorius-Micro" marka hassas terazi kullanılmıştır.

pH metre: Çalışmalar boyunca hazırlanan çözeltilerin pH' ı Sartorius marka PT–10 model pH metresi ile ölçülmüştür.

Saf su cihazı: Deneysel çalışmalarda ihtiyaç duyulan saf suyun elde edilmesinde Milli-Q-Direct 18 marka saf su cihazı kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN REAKTİFLER

Stok ve ara stok çözeltileri: Bakır, kadmiyum ve uranyum tayininde kullanılan çözeltiler 1000 mg L^{-1} stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak kullanılmıştır. Altın hariç diğer stok çözeltiler tayin edilecek metallerin çeşitli tuzlarından hazırlanmıştır.

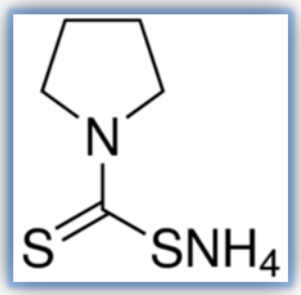
Tampon çözeltiler: Deneysel çalışmalarda kullanılan tampon çözeltilerden 1 L hazırlamak için Tablo 3.1' de gösterilen tuz ve/veya çözeltilerden belirtilen miktarlarda alınıp karıştırılır, bileşenlerin belirli hacimde saf suda tamamen çözülmesi sağlanır ve son hacim 1 L' ye tamamlanır.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan tampon çözeltilerin bileşenleri ve miktarları.

Tampon çözelti pH' ı	Gerekli kimyasallar ve miktarları		Son hacim
2,0	2,45 mL % 85 H_3PO_4	23,98 g $NaH_2PO_4.2H_2O$	1 L
3,0	1,35 mL % 85 H_3PO_4	23,98 g $NaH_2PO_4.2H_2O$	1 L
4,0	576 mL der. CH_3COOH	154 g CH_3COONH_4	1 L
5,05	29,63 g $NaH_2PO_4.2H_2O$	0,81 g $Na_2HPO_4.7H_2O$	1 L
5,5	19,3 g $NaH_2PO_4.2H_2O$	6,97 g $Na_2HPO_4.7H_2O$	1 L
6,0	21,09 g $NaH_2PO_4.2H_2O$	7,61g $Na_2HPO_4.7H_2O$	1 L
6,0	5,0 mL der. CH_3COOH	117 g CH_3COONH_4	1 L
7,0	12,44 g $NaH_2PO_4.2H_2O$	10,67 g $Na_2HPO_4.7H_2O$	1 L
8,0	107 g NH_4Cl	8,0 mL der. NH_3	1 L

3.3. ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE BULUNAN KADMİYUM' UN SWİTCHABLE ÇÖZÜCÜ TEMELLİ SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ SONRASI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

Cd(II) iyonlarının nötür-hidrofobik komplekslerini oluşturmak için etanolde hazırlanmış % 0,1' lik (w/v) amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) Sigma–Aldrich (St. Loius, MO, USA) (Şekil 3.1) ligand olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan trietil amin Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Amonyum pirolidinditiyokarbamat' ın kimyasal formülü**.**

Switchable Çözücü Çiftinin Polar Formu' nun (Trietilamonyum bikarbonat) Sentezi

Switchable çözücülerin su ile karışabilen polar formunun sentezi apolar özellikteki ikincil ve üçüncül aminlerin (Trietil amin, Tripropil amin, N,N-dietilsiklohekzil amin, N,N-diizopropiletil amin, N,N-diizopropiletanol amin, N,N-dimethilbenzil amin, N,N-dimethilsiklohekzil amin) 1 atmosfer basınçta CO_2 varlığında su ile protonlanmış amin bikarbonat ya da alkil karbonat tuzları oluşturmasına dayanır. Bunun için aynı hacimde amin ve su içeren iki fazdan meydana gelen karışıma, tek faz (polar switchable çözücü) elde edilene kadar dışarıdan sürekli olarak kuru buz (CO_2) ilave edilmektedir.

Sunulan bu çalışmada, ekstraksiyon çözücüsü olarak trietil amin (TEA, apolar form)-trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC, polar form) switchable çözücü çifti kullanılmıştır. Switchable çözücünün polar formu' nun (Trietilamonyum bikarbonat) sentezi için 1 litre' lik beher içerisine 200 mL trietil amin ve 200 mL saf su ilave edilmiş ve iki fazlı bir sistem elde edilmiştir. Bu karışım üzerine Ateş şirketler grubundan (Kahramanmaraş, Türkiye) temin edilen kuru buz ilave edilmiş (CO_2) ve bu karışım manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Tek faz trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) elde edilene kadar kuru buz ilavesine ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu işlem sonunda yaklaşık olarak 400 mL ekstraksiyon çözücüsü yani trietilamonyum bikarbonat elde edilmiştir. Trietilamonyum bikarbonat sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

$$\mathbf{N(CH_2CH_3)_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow {}^{+}HN(CH_2CH_3)_3 + HCO_3^{-}}$$

Gerçek örnek analizleri

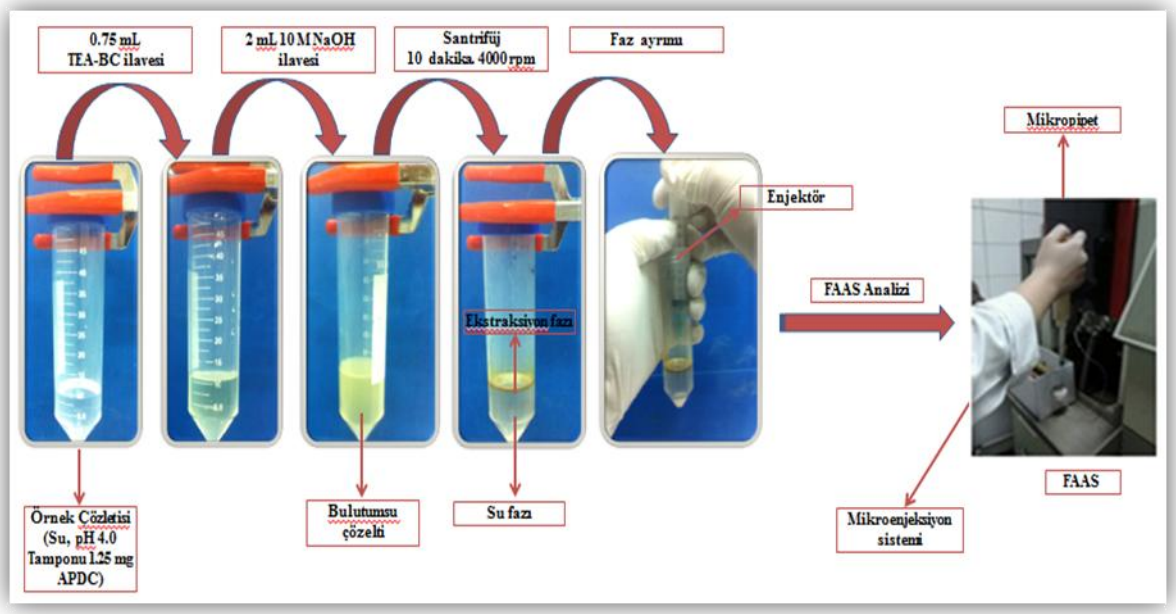
Geliştirilen yöntem Kayseri' den toplanan su örneklerine (Baraj suyu ve kuyu suyu), TMDA-51.3 Lake Ontario Water (Ontario gölü suyu), TMDA-53.3 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), SPS-WW2 Waste water (Atık su), (INCT-OBTL-5) Oriental BasmaTobacco Leaves (Tütün yaprağı), 1573a Tomato Leaves (Domates yaprağı) sertifikalı referans maddelerine ve Kayseri marketlerinde satılan domates, şeftali, yeşil biber, maydanoz, marul, kabak, patlıcan, kekik ve çeşitli markalardaki sigara örneklerine uygulanmıştır. Baraj ve kuyu suları 0,45 µm' lik selüloz membran filtreden süzüldükten sonra kullanılmıştır.

Alınan katı örnekler 24 saat boyunca 90 ^{o}C' de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. 0,25 gram gıda ve sigara örneklerinden ve 0,10 gram sertifikalı referans maddelerinden 3 paralel olacak şekilde beherlere alındıktan sonra üzerlerine 10 mL HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 $^{\circ}$C' de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örneklerin üzerine tekrar 15 mL HNO_3 ve 5 mL H_2O_2 ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 ^{0}C ' de tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak örnek bir miktar saf su ve pH 4,0 tamponu ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzüldükten sonra gerekli reaktifler ilave edilmiş ve saf su ile 10 mL' ye tamamlanıp geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Yöntem

Yöntemin optimizasyonu çalışmaları, 50 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde pH' ı 4,0' a tamponlanmış, 0,25 µg Cd(II) ve % 0,1 (w/v)' lik amonyum pirolidinditiyokarbamat' tan 1250 µL (1,25 mg) içeren, 10 mL 'lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Kompleks oluşumundan sonra bu çözelti içerisine 750 µL trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde etmek için bu çözelti yaklaşık 5 saniye çalkalanmıştır. Daha sonra polar trietilamonyum bikarbonat' tan mikro hacimde apolar trietil amin fazı oluşturmak ve Cd(II)-APDC kompleksini bu faza ekstrakte etmek için çözelti ortamına 10 M' lık NaOH çözeltisinden 2 mL ilave edilmiştir. Bu sırada damlalar halinde trietil amin fazı oluşmuş ve Cd(II)-APDC kompleksinin su fazından trietil amin fazına ekstrakte olduğu görülmüştür. Daha iyi bir faz ayrımının yapılması ve faz ayrımının hızlandırılması için bu çözelti 4000 rpm' de 6 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında yoğunluğu sudan daha düşük olan trietil amin, çözeltinin üst kısmında bir faz oluşturmuştur. Alttaki su fazı bir enjektör yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı derişik nitrik asit ile

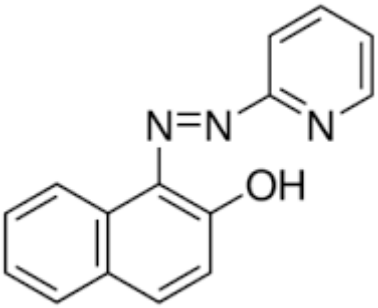
parçalanmış ve hacmi 500 µL' ye tamamlanmıştır. Son hacimdeki kadmiyum derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kör çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır. Deneye ait akış şeması Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemine ait şematik gösterim.

3.4. ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE BULUNAN BAKIR' IN SWİTCHABLE ÇÖZÜCÜ TEMELLİ SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ SONRASI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

Cd(II) iyonlarının nötür-hidrofobik komplekslerini oluşturmak için etanolde hazırlanmış % 0,1' lik (w/v) 1-(2-piridazol)-2-naftol ligand olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan trietil amin Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.3. 1-(2-piridazol)-2-naftol' ün kimyasal formülü**.**

Switchable Çözücü Çiftinin Polar Formu' nun (Trietilamonyum bikarbonat) Sentezi

Switchable çözücülerin su ile karışabilen polar formunun sentezi apolar özellikteki ikincil ve üçüncül aminlerin (Trietil amin, Tripropil amin, N,N-dietilsiklohekzil amin, N,N-diizopropiletil amin, N,N-diizopropiletanol amin, N,N-dimethilbenzil amin, N,N-dimethilsiklohekzil amin) 1 atmosfer basınçta CO_2 varlığında su ile protonlanmış amin bikarbonat ya da alkil karbonat tuzları oluşturmasına dayanır. Bunun için aynı hacimde amin ve su içeren iki fazdan meydana gelen karışıma, tek faz (polar switchable çözücü) elde edilene kadar dışarıdan sürekli olarak kuru buz (CO_2) ilave edilmektedir.

Sunulan bu çalışmada, ekstraksiyon çözücüsü olarak trietil amin (TEA, apolar form)-trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC, polar form) switchable çözücü çifti kullanılmıştır. Switchable çözücünün polar formu' nun (Trietilamonyum bikarbonat) sentezi için 1 litre' lik beher içerisine 200 mL trietil amin ve 200 mL saf su ilave edilmiş ve iki fazlı bir sistem elde edilmiştir. Bu karışım üzerine Ateş şirketler grubundan (Kahramanmaraş, Türkiye) temin edilen kuru buz ilave edilmiş (CO_2) ve bu karışım manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Tek faz trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) elde edilene kadar kuru buz ilavesine ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu işlem sonunda yaklaşık olarak 400 mL ekstraksiyon çözücüsü yani trietilamonyum bikarbonat elde edilmiştir. Trietilamonyum bikarbonat sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

$$\mathbf{N(CH_2CH_3)_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow {}^{+}HN(CH_2CH_3)_3 + HCO_3^{-}}$$

Gerçek örnek analizleri

Geliştirilen yöntem Kayseri' den toplanan su örneklerine (Baraj suyu ve kuyu suyu), TMDA-64.2, TMDA-53.3 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), TMDA-53.3 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), (INCT-OBTL-5) Oriental BasmaTobacco Leaves (Tütün

yaprağı) ve NCS ZC 8100 2b human hair (insan saçı) sertifikalı referans maddelerine ve Kayseri marketlerinde satılan farklı gıda örneklerine uygulanmıştır. Su örnekleri 0,45 µm' lik selüloz membran filtreden süzüldükten sonra kullanılmıştır.

Alınan katı örnekler 24 saat boyunca 90 ^{o}C' de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. Örneklerden 3 paralel olacak şekilde beherlere alındıktan sonra üzerlerine 10 mL HNO_3 eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 $^{\circ}$C' de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örneklerin üzerine tekrar 15 mL HNO_3 ve 5 mL H_2O_2 ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 ^{0}C ' de tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak örnek bir miktar saf su ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzüldükten sonra gerekli reaktifler ilave edilmiş ve saf su ile 10 mL' ye tamamlanıp geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Yöntem

Yöntemin optimizasyonu çalışmaları, 50 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde pH' ı 8,0' a tamponlanmış, 0,25 µg Cu (II) ve 0.3 mg ligand içeren, 10 mL 'lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Kompleks oluşumundan sonra bu çözelti içerisine 1 mL trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde etmek için bu çözelti yaklaşık 5 saniye çalkalanmıştır. Daha sonra polar trietilamonyum bikarbonat' tan mikro hacimde apolar trietil amin fazı oluşturmak ve elde edilen kompleksin ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için çözelti ortamına 10 M' lık NaOH çözeltisinden 2 mL ilave edilmiştir. Faz ayrımının hızlandırılması için bu çözelti 4000 rpm' de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında yoğunluğu sudan daha düşük olan trietil amin, çözeltinin üst kısmında bir faz oluşturmuştur. Alttaki su fazı bir enjektör yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı derişik nitrik asit ile parçalanmış ve hacmi 600 µL' ye tamamlanmıştır. Son hacimdeki bakır derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kör çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır.

3.6. ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE BULUNAN URANYUM' UN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ ÖNCESİ SWİTCHABLE ÇÖZÜCÜ TEMELLİ SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Uranyum' un nötür-hidrofobik komplekslerini oluşturmak ve UV-VIS spektrometresi ile tayini için 1-(2-piridazol)-2-naftol ligand olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan trietil amin ve N,N dimetil siklohekzilamin Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. Switchable Çözücü Çiftinin Polar Formu' nun Sentezi bir önceki bölümlerde izah edilmiştir.

Gerçek örnek analizleri

Geliştirilen yöntem farklı su, toprak, kayaç ve maden örneklerine TMDA-64.2 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), GBW07424 (GSS-10) soil (toprak) ve HR-1 Harbour river sediment (nehir sedimenti) örneklerine uygulanmıştır.

Alınan katı örnekler 24 saat boyunca 90 ^{o}C' de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. Örneklerden 3 paralel olacak şekilde beherlere alındıktan sonra üzerlerine 30 mL kral suyu eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 $^{\circ}$C' de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örneklerin üzerine tekrar kral suyu ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 ^{0}C ' de tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak örnek bir miktar saf su ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzüldükten sonra gerekli reaktifler ilave edilmiş ve saf su ile 10 mL' ye tamamlanıp geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Yöntem

Yöntemin optimizasyonu çalışmaları, 50 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde pH' ı 9,0' a tamponlanmış, 25 µg L^{-1} U (VI) ve 20 µg PAN içeren, 10 mL 'lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Kompleks oluşumundan sonra bu çözelti içerisine 1 mL trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde etmek için bu çözelti yaklaşık 5 saniye çalkalanmıştır. Daha sonra polar trietilamonyum bikarbonat' tan mikro hacimde apolar trietil amin fazı oluşturmak ve elde edilen kompleksin ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için çözelti ortamına 10 M' lık NaOH çözeltisinden 1.5 mL ilave edilmiştir. Daha sonra elde edilen karışım vortekste 1 dakika karıştırılmıştır. Faz ayrımının hızlandırılması için bu çözelti 4000 rpm' de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında yoğunluğu sudan daha düşük olan trietil amin, çözeltinin üst kısmında bir faz oluşturmuştur. Alttaki su fazı bir enjektör yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazının hacmi 0.5 mL' ye

etil alkol ile tamamlanmıştır. Son hacimdeki U(VI)-PAN kompleksinin derişimi UV-VIS spektrometresi ile 550 nm' de ölçülmüştür. Kör çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE BULUNAN KADMİYUM' UN SWİTCHABLE ÇÖZÜCÜ TEMELLİ SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ SONRASI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

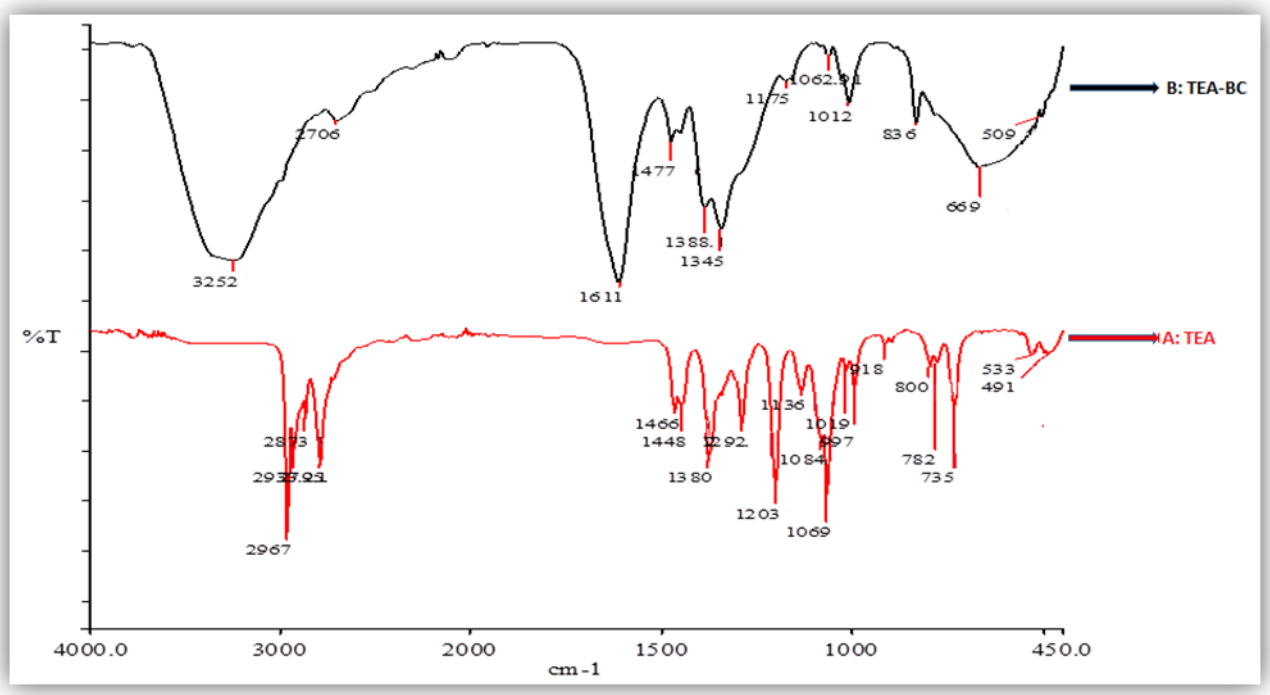
Bu çalışmada yeni bir çözücü sistemi olan "Switchable solvent" polaritesi anlık olarak değiştirilebilir çözücüler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bu çözücüler su, gıda ve sigara örneklerinde eser düzeyde bulunan kadmiyum' un mikroekstraksiyon yöntemi ile matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada çözelti ortamında bulunan Cd(II) iyonlarının hidrofobik bir yapıya dönüştürülüp apolar trietil amin fazına ekstraksiyonu için amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) kompleksleştirici olarak kullanılmıştır.

Eser düzeyde bulunan Cd(II) iyonlarının mikroekstraksiyonu üzerine etki eden pH, APDC miktarı, trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) hacmi, NaOH hacmi, faz oluşumunda etkili olan santrifüj hızı ve süresi, örnek hacmi, matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler optimize edilmiştir.

Sentezlenen Switchable Çözücü Çiftinin Karakterizasyonu

Sunulan bu çalışmada, ekstraksiyon çözücüsü olarak trietil amin (TEA, apolar form)-trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC, polar form) switchable çözücü çifti kullanılmıştır. Trietil amin' den tretilamonyum bikarbonat sentezlenmiş ve bu çözücü çifti FT-IR ve ^{1}H-NMR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. TEA ve TEA-BC çözücü çiftine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

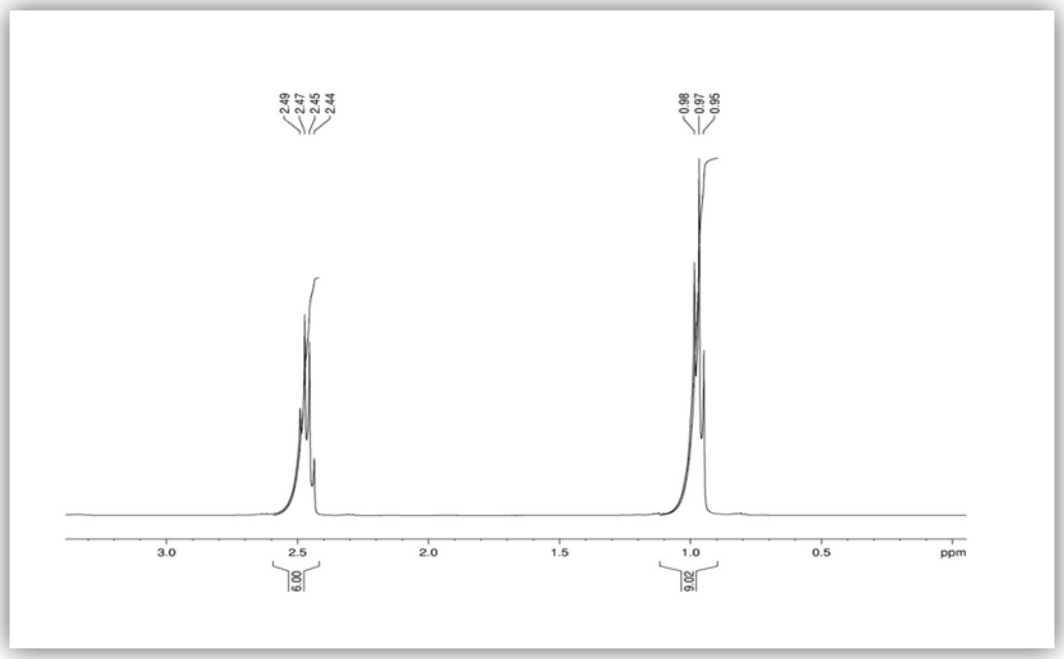


Şekil 4.1. Tri etil amin (A) ve Trietilamonyum bikarbonat (B) FT-IR Spektrumları.

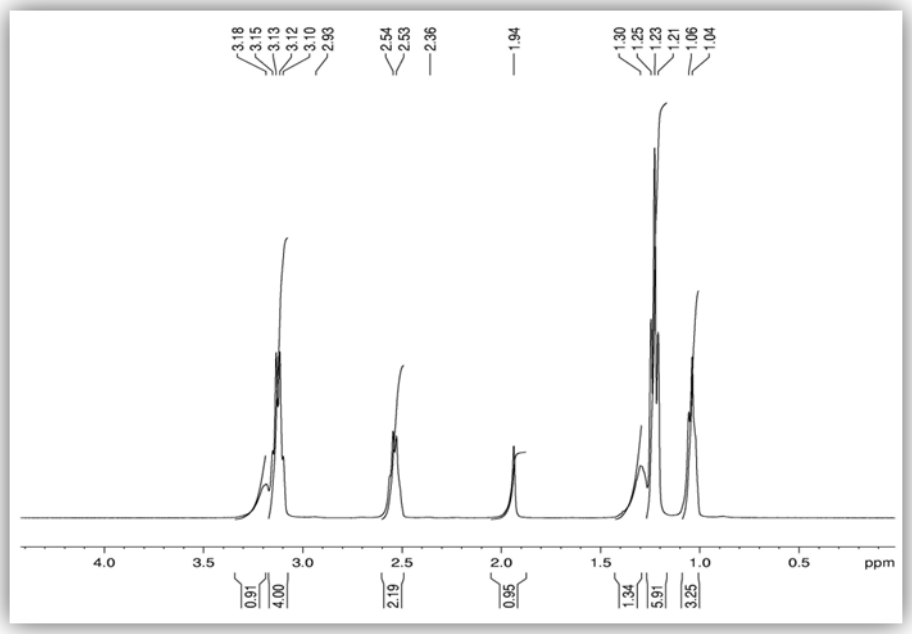
Şekil 4.1 (A) incelendiğinde Trietil amin' e ait 2968 cm^{-1}, 2938 cm^{-1}, 2874 cm^{-1}, 1388 cm^{-1} ve 1345 cm^{-1} dalga sayılarında CH_2-asimetrik titreşim hareketi, -CH_2-simetrik titreşim hareketi ve C-N gerilme titreşim hareketine ait 5 adet spesifik pik görülmektedir. Bu pikler trietil amin' e ait karakteristik piklerdir.

Trietilamonyum bikarbonat' a ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3252 cm^{-1} ve 1611 cm^{-1} dalga sayılarında N-H gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine ait iki adet spesifik pik görülmektedir (Şekil 4.1 (B)). Bu pikler trietil amin' in amin kısmının protonlandığını göstermektedir. 1175 cm^{-1}, 1063 cm^{-1} ve 1012 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler C-N titreşim hareketinden kaynaklanmaktadır.

TEA ve TEA-BC çözücü çiftine ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Trietil amin' e ait ^{1}H-NMR Spektrumu.



Şekil 4.3. Trietilamonyum bikarbonat' a ait ^{1}H-NMR Spektrumu.

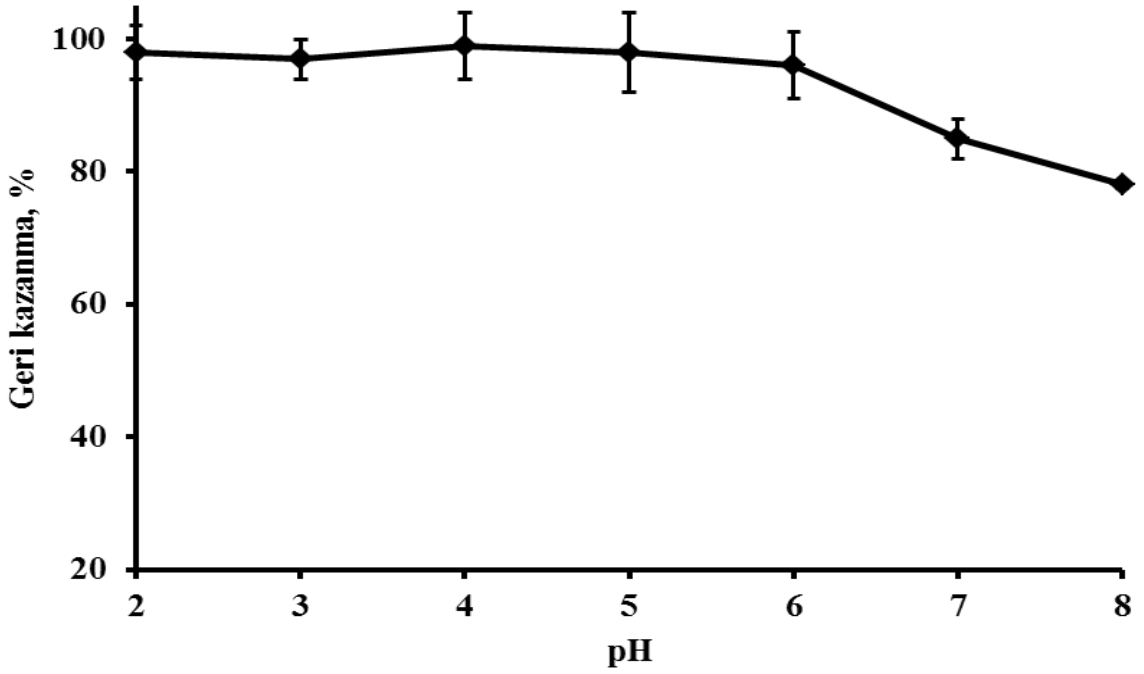
Trietil amin' e ait ^{1}H-NMR yorumu ($CDCl_3$, δ, ppm): 0,95-0,98 (9H, 3xCH_3), 2,44-2,49 (6H, 3xCH_2) (Şekil 3.12). Elde edilen bu pikler trietil amin' e ait spesifik piklerdir.

Trietilamonyum bikarbonat' a ait ^{1}H-NMR yorumu ($CDCl_3$, δ, ppm): 1,04-1,06 (3H, C*H*$_3$), 1,21-1,30 (6H, 2xC*H*$_3$), 1,29 (2H, -OH), 1,94 (s, 1H, -NH), 2,36-2,54 (2H, C*H*$_2$), 2,93-3,15 (4H, 2xC*H*$_2$) ve 3,18 (2H, -OH) şeklindedir. ^{1}H-NMR spektrumunda görünen NH ve OH gruplarına ait pikler trietil amin' den trietilamonyum bikarbonat' ın oluştuğunu ispatlamaktadır (Şekil 4.3).

FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrumları trietil amin' den trietilamonyum bikarbonat' ın sentezlendiğini ispatlamaktadır (Şekil 4.3).

pH Etkisi

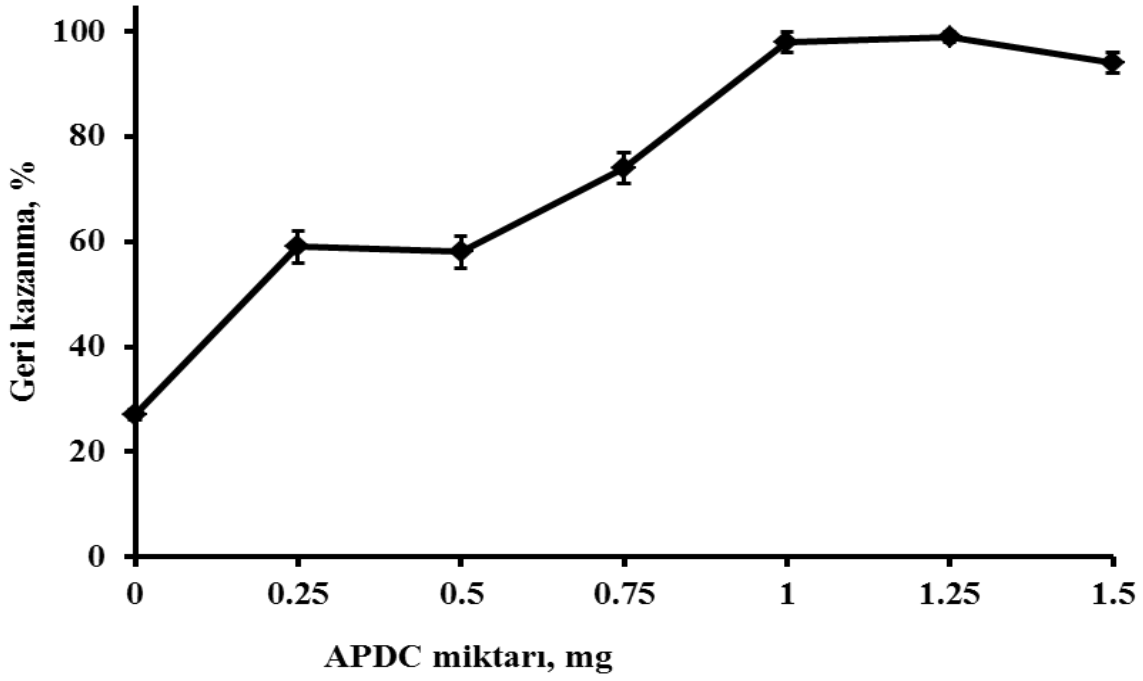
Eser metal türlerin sıvı faz mikroekstraksiyonu kullanılarak zenginleştirildiği literatür çalışmaları incelendiğinde hidrofobik metal komplekslerin oluşumu ve bu komplekslerin apolar ekstraksiyon fazına ekstrakte edilmesi için ortam pH' ının en önemli ve optimize edilmesi gereken parametre olduğu görülmektedir. Maksimum ekstraksiyon verimi için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla 0,25 µg Cd(II) iyonu ve 1,25 mg APDC içeren pH' ı 2,0-8,0 arasında değişen model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.4' de gösterilmiştir. pH 2,0-6,0 arasında kantitatif sonuçlar elde edilmiş ve pH 4,0' da geri kazanma değeri maksimuma ulaşmıştır. Bu pH aralığında kantitatif sonuçların elde edilmesi, bazik bölgede geri kazanma değerlerinin kantitatif olmaması literatür çalışmaları ile uyumludur ve bunun iki önemli nedeni vardır: (1) Trietil amin bazik bir çözücüdür. Bazik özellik gösteren aminlerin ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldığında örnek çözelti ortamının asidik olması durumunda ekstraksiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Amonyum pirolidinditiyokarbamat' ın kompleksleştirici olarak kullanıldığı literatür çalışmaları incelendiğinde yaklaşık olarak pH 2,0-6,0 arasında kompleks oluşturduğu bazik bölgede bu kompleksin oluşmadığı bildirilmiştir. Bu da ekstraksiyon veriminde düşmeye neden olmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada optimum pH 4,0 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4. Kadmiyum' un geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

Amonyum Pirolidinditiyokarbamat Miktarının Etkisi

Cd(II) iyonlarının ekstraksiyon çözücüsü fazına geçebilmesi için uygun bir ligandın belirli miktarı ile kompleks oluşturması gerekmektedir. Asidik ortamda karbamat türevlerinin geçiş metalleri ile sağlam ve hidrofobik kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ligand (kompleksleştirici) olarak seçilmiştir. Bu amaçla pH' sı 4,0 olan 10 mL hacmindeki model çözeltilere % 0,1 (w/v)' lik amonyum pirolidinditiyokarbamat' tan 0 µL ile 1500 µL (0-1,5 mg) arasında değişen ligand ilavesi yapılmıştır. Ligand' sız ortamda geri kazanma değerinin % 25 olduğu artan ligand miktarı ile geri kazanma değerlerinin arttığı ve 1,0-1,5 mg ligand ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.5). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum ligand miktarı 1,25 mg olarak seçilmiştir.

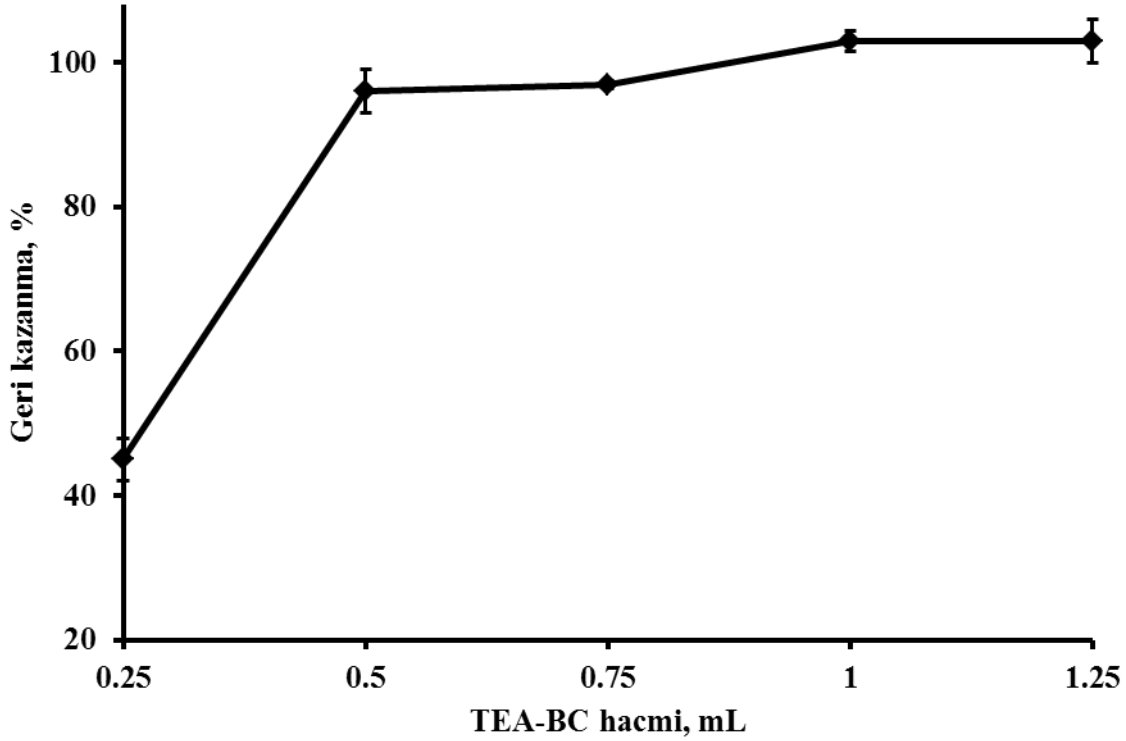


Şekil 4.5. Kadmiyum' un geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi (N: 3).

Trietilamonyum Bikarbonat Hacminin Etkisi

Sunulan bu çalışmada trietilamonyum bikarbonat (polar)-trietil amin (apolar) switchable çözücü sistemi kullanılmıştır. Apolar trietil amin' den polar trietilamonyum bikarbonat elde etmek için CO_2, trietilamonyum bikarbonat' tan tekrar trietil amin elde etmek için NaOH kullanılmıştır.

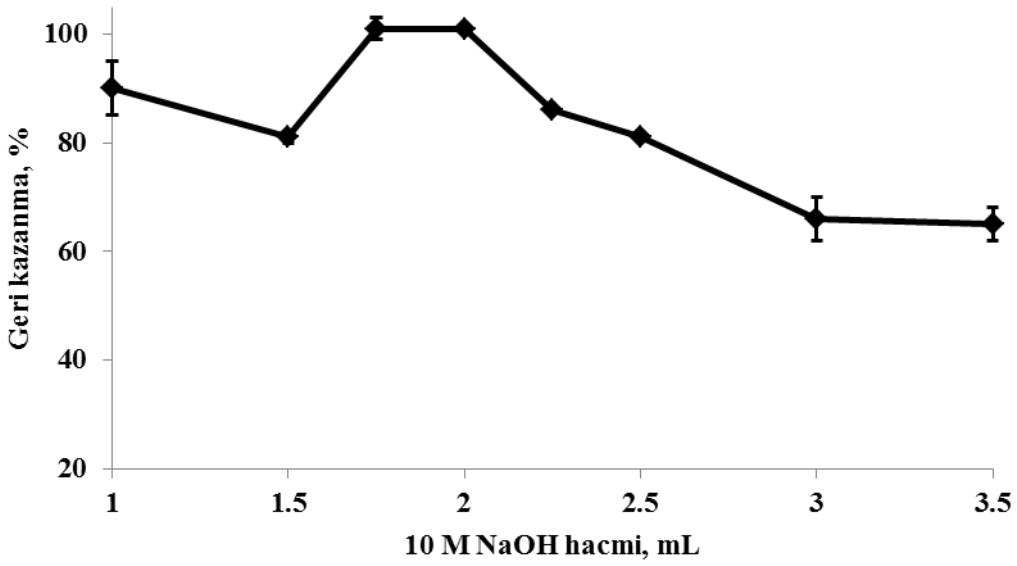
Çözelti ortamında bulunan Cd(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için gereken optimum trietilamonyum bikarbonat hacmini belirlemek için farklı hacimlerde trietilamonyum bikarbonat (250 µL–1250 µL) ekstraksiyon çözücülerini içeren çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Polar trietilamonyum bikarbonat' tan, apolar ekstraksiyon çözücü (trietil amin) fazı oluşturmak için tüm çözeltilere 10 M NaOH' ten 2.0 mL ilave edilmiştir. 500 µL–1250 µL ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.6). Optimum trietilamonyum bikarbonat hacmi 750 µL olarak seçilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda örnek çözelti ortamına 750 µL trietilamonyum bikarbonat ilave edilmiştir.



Şekil 4.6. Kadmiyum' un geri kazanma değeri üzerine TEA-BC hacminin etkisi (N: 3).

NaOH Hacminin Etkisi

Polar özellikteki trietilamonyum bikarbonat' tan, apolar özellikte trietil amin elde etmek için ortamdaki CO_2' in uzaklaştırılması yani amonyum ve/veya bikarbonat grupları üzerindeki hidrojenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için çözelti ortamına NaOH ve HCl ilavesi, çözeltinin ısıtılması, çözeltinin içerisinden N_2 gazı geçirilmesi ve bu çözeltinin ultrasonik titreşim ile degaze edilmesi gibi birçok alternatif bulunmaktadır. Bu çalışmada hızlı ve kolay bir şekilde trietil amin fazı oluşturduğu, kolay bulunabilir ve ucuz olduğu için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için 750 µL trietilamonyum bikarbonat içeren model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde 10 M' lık NaOH çözeltisinden 1,0-3,5 mL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiştir. 1,75-2,0 mL NaOH çözeltisinin ilavesinde kantitatif sonuçlar elde edilmiş daha düşük ve daha yüksek hacimlerde sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür (Şekil 4.7). Optimum NaOH hacmi 2,0 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7. Kadmiyum' un geri kazanma değeri üzerine 10 M NaOH hacminin etkisi (N: 3).

Örnek Hacminin Etkisi

Bu çalışmada optimum şartlar altında, 5 ile 30 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi bu çözeltilere uygulanmış ve elde edilen sonuçlardan geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. 15 mL örnek hacmine kadar elde edilen tüm sonuçlar kantitatiftir. Son hacim (ekstraktant hacmi) 0,5 mL olduğu için 30 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

Matriks Etkisi

Yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve anyonların geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi üzerinde bozucu etki yapma ihtimali de vardır. Uygulanan metodun seçiciliğini yabancı iyonların varlığında test etmek amacıyla yapılan çalışmalarda 0,067 µg/mL Cd(II) iyonu içeren 10 mL' lik çözeltilere farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklendikten sonra bu çözeltilere optimum şartlarda geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 3.12' de verilmiştir. Bu sonuçlar, sulu ortamda Tablo 4.1' de belirtilen koşullarda geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin eser miktardaki kadmiyum' un zenginleştirilmesinde engelleme olmadan tayininin mümkün olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.1. Kadmiyum' un geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi (N: 3).

İyon	**Eklenen tuz**	**Eklenen derişimler mg L^{-1}**	**Matriks iyonu/Cd(II)**	**Geri kazanma, %**
Na^+	$NaNO_3$	5000	75000	101±4
K^+	KCl	1000	15000	95±4
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	500	7500	99±7
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	500	7500	99±1
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$	2.5	37.5	99±1
Mn^{2+}	$Mn(NO_3)_2.4H_2O$	5	75	100±7
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	10	150	101±2
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2.\ 6H_2O$	5	75	97±4
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	10	150	99±1
Cl^-	KCl	1000	15000	95±4
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	15000	93±0
F-	NaF	1000	15000	96±0

Yöntemin Analitik Performansı

Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 10 paralel 15 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Kadmiyum için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile 0,16 µg L^{-1} ve 0,53 µg L^{-1} dir. Optimum şartlar altında geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi 20 µg L^{-1} Cd(II) iyonu içeren çözeltilere uygulanmış ve son hacimdeki kadmiyum derişimi alevli atomik

absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi için % bağıl standart sapma değeri (% BSS) ve zenginleştirme faktörü sırası ile % 5,4 ve 30 olarak bulunmuştur. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,999 regrasyon katsayısı (r^2) ile [$y=1,4x10^{-4}+0,226x$], şeklindedir. (y= Alevli AAS' den ölçülen Absorbans Değeri, x= Konsantrasyon). Yöntem için frekans değeri 24 örnek/saat olarak bulunmuştur.

Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirilen yöntem Kayseri' den toplanan su örneklerine (Baraj suyu ve kuyu suyu), TMDA-51.3 Lake Ontario Water (Ontario gölü suyu), TMDA-53.3 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), SPS-WW2 Waste water (Atık su), (INCT-OBTL-5) Oriental BasmaTobacco Leaves (Tütün yaprağı), 1573a Tomato Leaves (Domates yaprağı) sertifikalı referans maddelerine ve Kayseri marketlerinde satılan domates, şeftali, yeşil biber, maydanoz, marul, kabak, patlıcan, kekik ve çeşitli markalardaki sigara örneklerine uygulanmıştır.

Ekleme-Geri Kazanma Çalışmaları

Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapılıp geri kazanabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak Kayseri ili Baraj ve kuyu suyu Kayseri marketlerinde satılan domates, şeftali, yeşilbiber, maydanoz ve iki farklı sigara örnekleri kullanılmıştır. Bölüm izah edildiği şekilde hazırlanan örneklere Tablo 4.2' de belirtilen miktarlarda kadmiyum standardı ilave edilmiştir. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimi AAS' de mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.2' de verilmiştir. % 94 - % 105 arasında geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Tablo 4.2. Gerçek örneklerden kadmiyum' u geri kazanma çalışması (N: 3).

Örnek	Eklenen µg	Bulunan µg	Geri kazanma %	Örnek	Eklenen µg	Bulunan µg	Geri kazanma %
Baraj suyu	0,00	TSA[a]	-	Kuyu suyu	0,00	TSA	
	0,15	0,15±0,00 [b]	100		0,25	0,25±0,01	100
	0,30	0,31±0,01	103		0,50	0,52±0,01	104
Domates	0,0	0,03±0,00	-	Şeftali	0,00	TSA	
	0,15	0,18±0,01	99		0,20	0,20±0,00	100
	0,30	0,35±0,00	106		0,40	0,39±0,02	98
Yeşil biber	0,00	TSA	-	Maydanoz	0,00	0,04±0,00	
	0,25	0,25±0,01	100		0,25	0,28±0,02	97
	0,50	0,50±0,01	100		0,50	0,50±0,01	93
Sigara-I	0,00	0,04±0,00	-	Sigara-II	0,00	0,07±0,01	
	0,20	0,25±0,01	104		0,25	0,33±0,01	103
	0,40	0,44±0,01	100		0,50	0,59±0,02	104

[a]**TSA:** Tayin sınırının altında,

[b]$\mathbf{X_{ort} \pm s}$ ($\mathbf{X_{ort}}$**:** Bulunan ortalama değer, **s:** Analiz sonuçlarının standart sapması)

Sertifikalı Referans Madde Analizi

Optimize edilen bir analitik metodun doğruluğunu test etmenin en önemli yolu sertifikalı referans madde analizleridir. Bundan dolayı geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla geliştirilen yöntem TMDA-51.3 Lake Ontario Water (Ontario gölü suyu), TMDA-53.3 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), SPS-WW2 Waste water (Atık su), Oriental BasmaTobacco Leaves (INCT-OBTL-5) (Tütün yaprağı), 1573a Tomato Leaves (Domates yaprağı) sertifikalı referans maddelerindeki kadmiyum

derişiminin analizi için kullanılmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.3' de verilmiştir. Elde edilen sonuçların sertifikalı referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N: 3).

Sertifikalı referans madde	**Sertifika değeri** $\mu g\ L^{-1}$	**Bulunan** $\mu g\ L^{-1}$	**Geri kazanma** **%**
TMDA-51.3 Lake Ontario water (Ontario göl suyu)	25,9	24,2±0,8 [a]	93
TMDA-53.3 fortified water (Metal ilavesi yapılmış su)	118	118±4	100
SPS-WW2 Waste water (Atık suyu)	100±0,5	97±6	97
Sertifikalı referans madde	**Sertifika değeri** $\mu g\ g^{-1}$	**Bulunan** $\mu g\ g^{-1}$	**Geri kazanma** **%**
1573a Tomato leaves (Domates yaprağı)	1,52±0,04	1,41±0,00	93
INCT-OBTL-5 Oriental basma tobacco leaves (Tütün yaprağı)	2,64±0,14	2,62±0,04	99

[a]$X_{ort} \pm s$ **(X_{ort}:** Bulunan ortalama değer **s:** standart sapma)

Gerçek Örnek Analizleri

Ekleme-geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans madde analizleri ile yapılan yöntem doğruluğu çalışmaları, geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yönteminin çeşitli su, gıda ve sigara örneklerinin kadmiyum içeriklerinin matriks ortamından etkilenmeden doğru bir şekilde analiz edilebileceğini göstermektedir. Bundan dolayı mikroekstraksiyon yöntemi son olarak Kayseri marketlerinde satılan marul, kabak, patlıcan, kekik ve dört farklı sigara örneğinin kadmiyum içeriklerinin analizi için uygulanmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.4. Bazı Gıda Örneklerinin Analit İçerikleri (N: 3).

Örnek	**Bulunan, µg g^{-1}**
Marul	0,15±0,02
Kabak	TSA[a]
Patlıcan	TSA
Kekik	TSA
Sigara-III	0,63±0,07[b]
Sigara-IV	1,24±0,09
Sigara-V	1,38±0,03
Sigara-VI	1,18±0,03

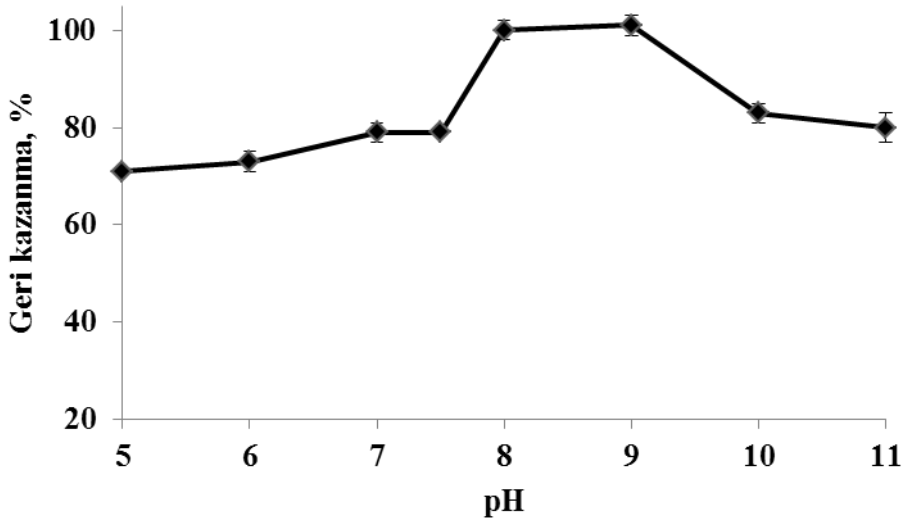
[a]**TSA:** Tayin sınırının altında,

[b]**X_{ort} ± s (X_{ort}:** Bulunan ortalama değer, **s:** standart sapma**).**

4.2. ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE BULUNAN BAKIR' IN SWİTCHABLE ÇÖZÜCÜ TEMELLİ SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ SONRASI ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

pH' ın Etkisi

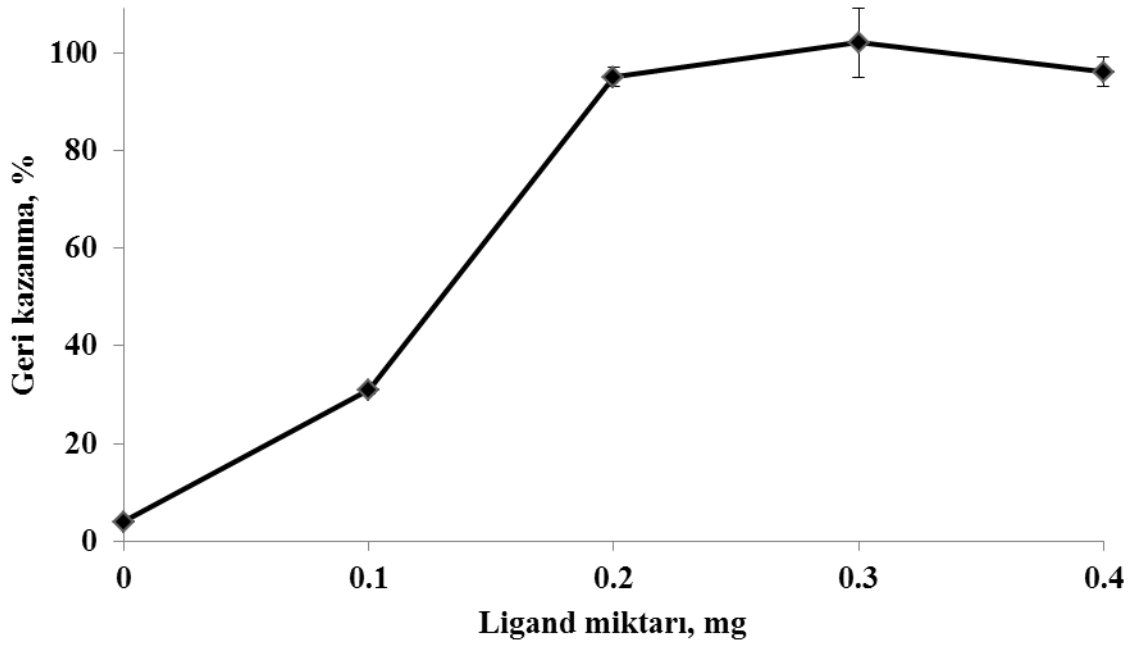
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu çalışmalarında nötr komplekslerin oluşumu ve bu komplekslerin apolar ekstraksiyon fazına ekstrakte edilmesi ortamın pH değerine bağlıdır. Maksimum ekstraksiyon verimi için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla 0.5 µg Cu(II) iyonu ve 0.05 mg 1-(2-piridazol)-2-naftol içeren pH'ı 5.0-11.0 arasında değişen model çözeltiler hazırlanmıştır. Bu model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmış ve ekstraksiyon sonrası son hacimdeki bakır derişimi Alevli AAS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma değerleri üç paralel çalışma sonucunun ortalaması olarak hesaplanmış ve optimum pH 8.0 olarak seçilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.8. gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Bakırın Geri Kazanma Değerlerine pH'ın Etkisi (N=3).

Ligant Miktarının Etkisi

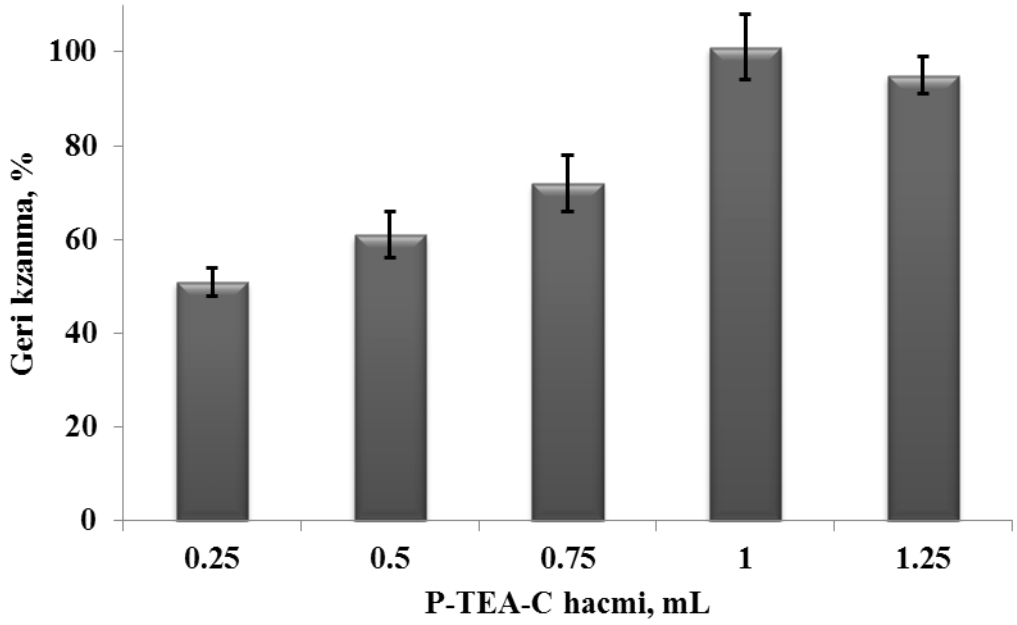
Bu çalışmada nötr bakır kompleksi oluşturmak ve bakırın akıllı çözücü fazına ekstraksiyonu için 1-(2-piridazol)-2-naftol ligand olarak kullanılmıştır. Optimum ligand miktarını belirlemek için farklı miktarlarda % 0,1 (w/v) PAN çözeltisi model çözeltilere ilave edilmiştir. En iyi sonuç 0.3 mg ligand ilavesinde elde edilmiştir. Ligand miktarı taraması sonuçları Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. 1-(2-piridazol)-2-naftol Miktarının Bakırın Geri Kazanımına Etkisi (N=3).

Trietilamonyum Bikarbonat Hacminin Etkisi

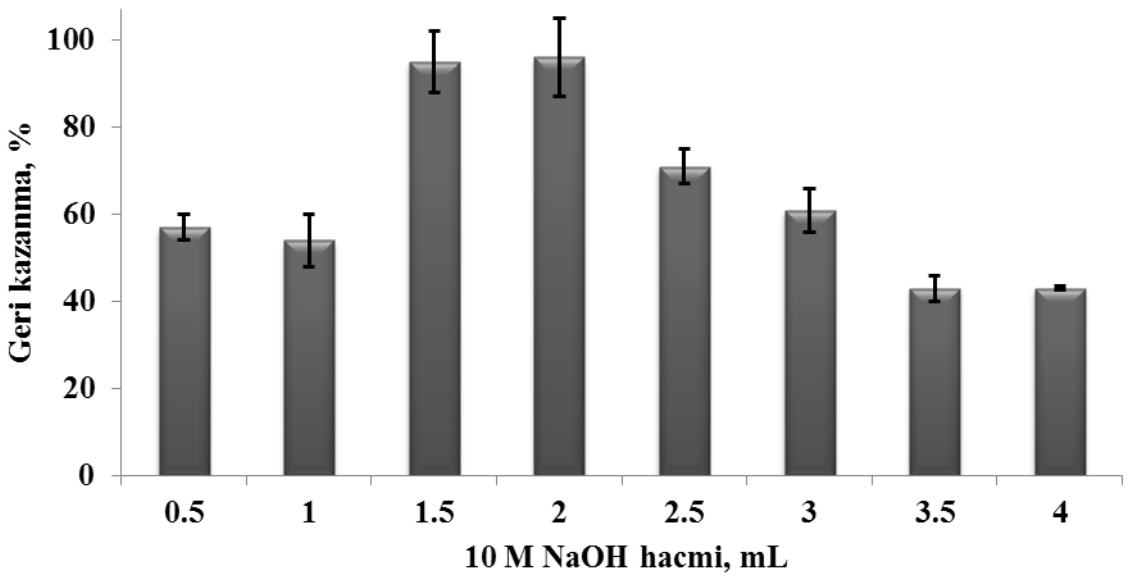
Çözelti ortamında bulunan Cu(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için gereken optimum trietilamonyum bikarbonat hacmini belirlemek için farklı hacimlerde trietilamonyum bikarbonat (250 µL–1250 µL) ekstraksiyon çözücülerini içeren çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen yöntem uygulanmıştır. 1000 µL–1250 µL ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.10). Optimum trietilamonyum bikarbonat hacmi 1000 µL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.10. Bakır' ın geri kazanma değeri üzerine TEA-BC hacminin etkisi (N: 3).

NaOH Hacminin Etkisi

Bunun için 1000 µL trietilamonyum bikarbonat içeren model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde 10 M' lık NaOH çözeltisinden 0.5-4.0 mL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiştir. 1,5-2,0 mL NaOH çözeltisinin ilavesinde kantitatif sonuçlar elde edilmiş daha düşük ve daha yüksek hacimlerde sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür (Şekil 4.11). Optimum NaOH hacmi 2,0 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.11. Bakır' ın geri kazanma değeri üzerine 10 M NaOH hacminin etkisi (N: 3).

Matriks İyonlarının Etkisi

Alkali, toprak alkali, geçiş metali ve iyonların, bakırın ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.5' de verilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen derişimler yöntem tarafından tolere edilebilir değerlerdir.

Tablo 4.5. Bakır'ın Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi (N=3).

İyon	**Eklenen Tuzu**	**Derişimi (mg L^{-1})**	**Matriks iyonu/Cu(II)**	**Geri kazanma, %**
Na^{+}	$NaNO_3$	5000	150000	95±4
K^{+}	KCl	5000	150000	98±4
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	500	15000	100±0
Mg^{+2}	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	500	15000	100±0
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	10	300	96±4
Co^{2+}	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	2.5	75	101±4
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2.\ 6H_2O$	5	150	100±2
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$	5	150	105±2
Cl^{-}	KCl	5000	150000	98±4
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1500	45000	105±0
F-	NaF	5000	150000	96±4

Yöntem Doğruluğu Çalışmaları

Geliştirilen metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapılıp, geri kazanabilirlik çalışması ve sertifikalı referans madde analizi yapılmıştır. Bunun Tablo 4.5' de gösterilen örneklere belirli miktarlarda Cu(II) ilavesi yapılmıştır. Analit ilavesi yapılan örneklere zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Yöntem tüm örnekler için 5 paralel olacak şekilde uygulanmış ve absorbans değerleri alevli AAS' de mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür ve son hacimdeki bakır derişimi gerekli işlemler yapılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6' da verilmiştir.

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, TMDA-64.2 metal eklenmiş su TMDA-53.3 metal eklenmiş su, TMDA-51.3 metal eklenmiş su, 1573a Domates yaprağı, (INCT-OBTL-5) Tütün yaprağı, NCS ZC 8100 2b İnsan saçı sertifikalı referans maddelerine zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğru bir şekilde çalıştığını ispatlamaktadır.

Tablo 4.6. Bakır İçin Ekleme ve Geri Kazanma Çalışması Sonuçları (N=5).

Örnek	**Eklenen µg**	**Bulunan µg**	**Geri kazanma %**	**Örnek**	**Eklenen µg**	**Bulunan µg**	**Geri kazanma %**
Yeşil biber	0.00	1.27±0.05	-	Domates	0.00	1.31±0.05	-
	0.25	1.52±0.05	100		0.50	1.87±0.05	103
	0.50	1.72±0.05	97		0.75	2.07±0.09	100
Nane	0.00	0.78±0.08	-	İnsan saçı	0.00	0.42±0.00	
	0.50	1.34±0.12	105		0.50	0.89±0.00	97
	1.00	1.77±0.05	99		1.00	1.39±0.04	98

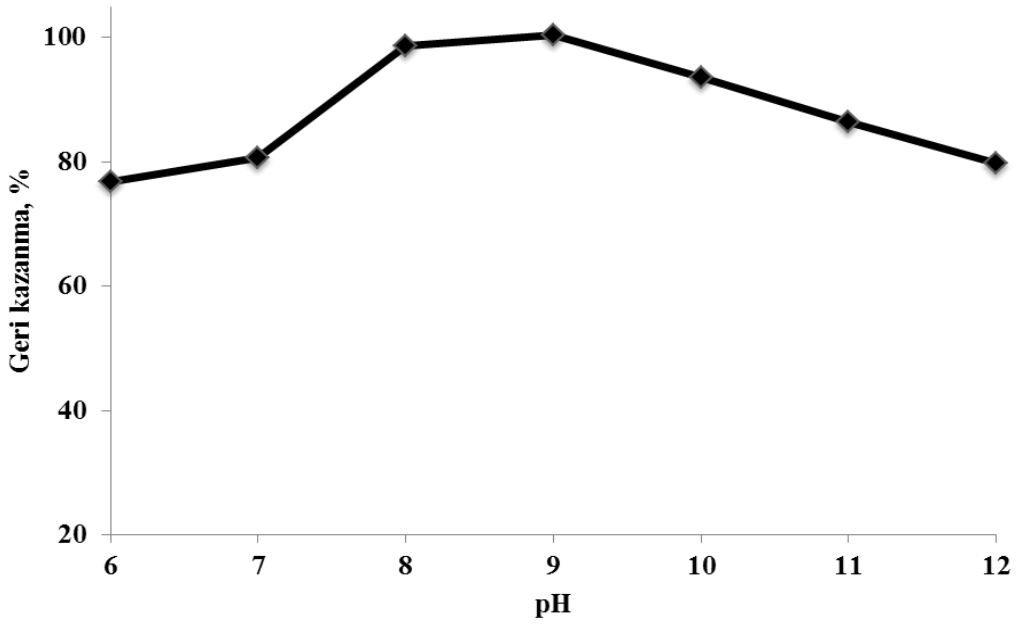
Tablo 4.7. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N: 3).

Sertifikalı referans madde	**Sertifika değeri, µg L^{-1}**	**Bulunan, µg L^{-1}**	**Geri kazanma, %**
TMDA-64.2 metal eklenmiş su	274	287±13	105
TMDA-53.3 metal eklenmiş su	308	294±13	95
TMDA-51.3 metal eklenmiş su	89.2	93±2	104
Sertifikalı referans madde	**Sertifika değeri, µg L^{-1}**	**Bulunan, µg L^{-1}**	**Geri kazanma, %**
1573a Domates yaprağı	4.70 ±0.14	4.73±0.10	101
(INCT-OBTL-5) Tütün yaprağı	10.1±0.4	9.7±0.1	96
NCS ZC 8100 2b İnsan saçı	33.6±2.3	35.0±1.6	104

4.3. ÇEVRESEL ÖRNEKLERDE BULUNAN URANYUM' UN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ İÇİN SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU-UV-VIS SPEKTROMETRESİ YÖNTEMLERİNİN KOMBİNASYONU

pH' ın Etkisi

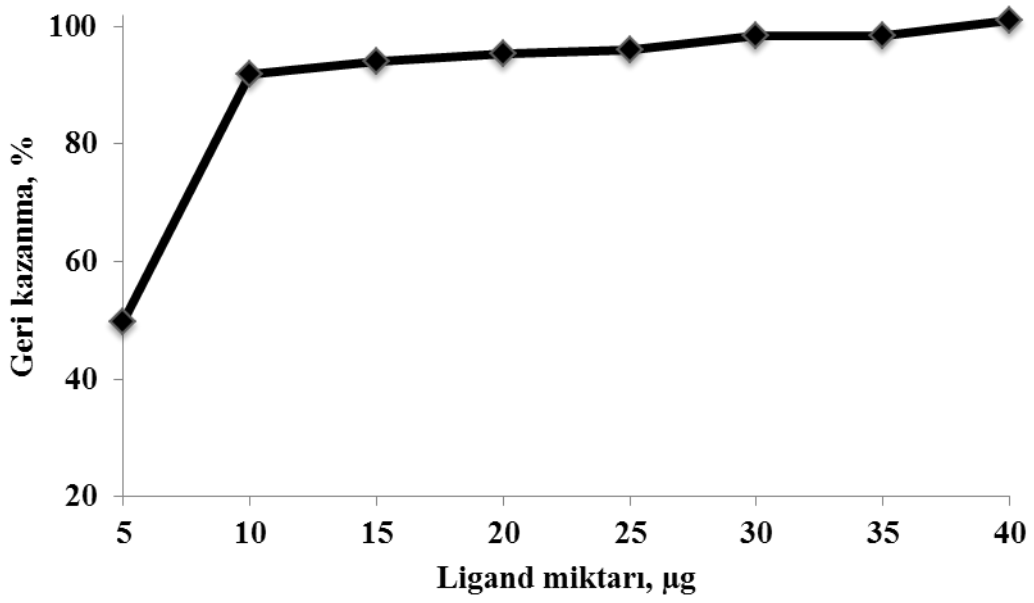
Uranyum' un optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla U(VI) ve 1-(2-piridazol)-2-naftol içeren pH' ı 6.0-12.0 arasında değişen model çözeltiler hazırlanmıştır. Bu model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmış ve ekstraksiyon sonrası son hacimdeki U-PAN kompleksine ait absorbans değerleri UV-VIS spektrometresi ile tayin edilmiştir. Optimum pH 9.0 olarak seçilmiştir. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4.12' de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Uranyum' un Geri Kazanma Değerlerine pH' ın Etkisi (N=3).

Ligant Miktarının Etkisi

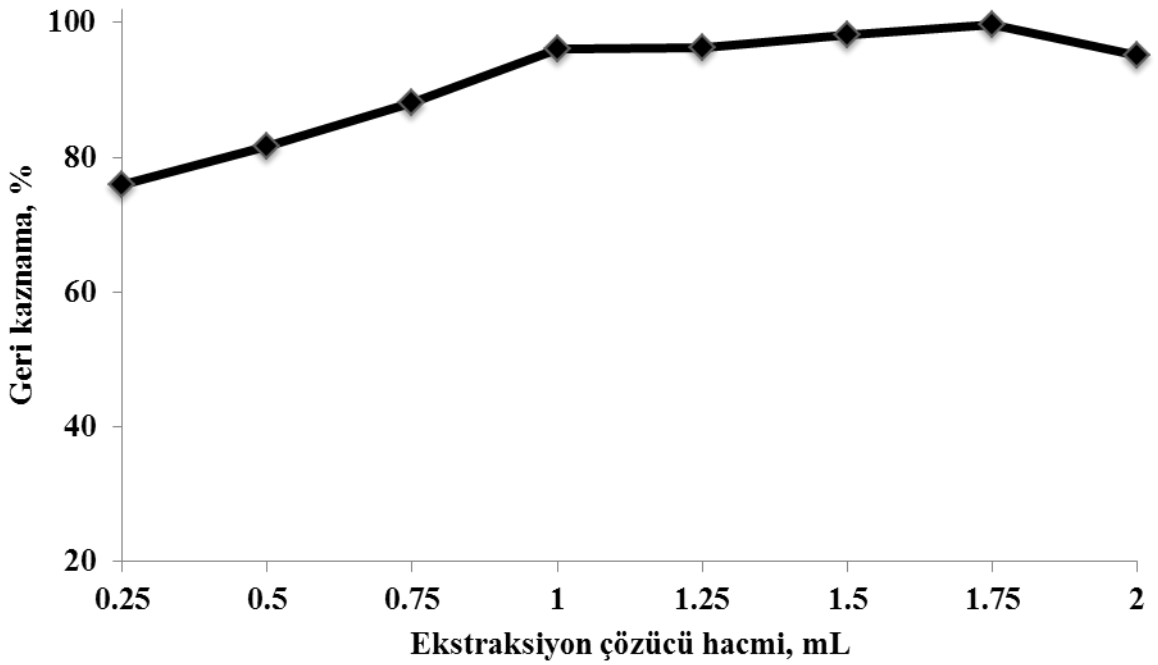
Bu çalışmada nötr U(VI) kompleksi oluşturmakiçin 1-(2-piridazol)-2-naftol ligand olarak kullanılmıştır. U(VI)-PAN kompleksinin akıllı çözücü fazına ekstraksiyonu ve spektrofotometrik tayini için farklı miktarlarda PAN çözeltisi model çözeltilere ilave edilmiştir. Optimum ligand miktarı 20 µg olarak seçilmiştir.



Şekil 4.13. 1-(2-piridazol)-2-naftol Miktarının U(VI) Geri Kazanımına Etkisi (N=3).

Trietilamonyum Bikarbonat Hacminin Etkisi

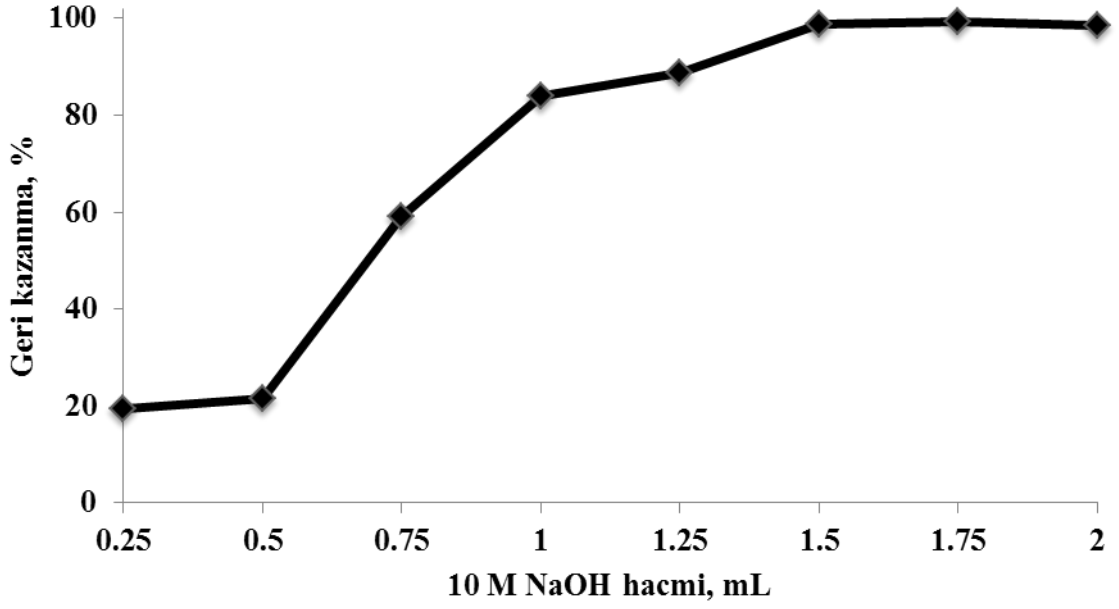
Bu çalışmada ekstraksiyon çözücüsü olarak trietilamin/trietilaminbikarbonat akıllı çözücü çifti kullanılmıştır. Optimum trietilamonyum bikarbonat hacmini belirlemek için farklı hacimlerde trietilamonyum bikarbonat (250 µL–2000 µL) ekstraksiyon çözücülerini içeren çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen yöntem uygulanmıştır. 1000 µL–2000 µL ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.14). Optimum trietilamonyum bikarbonat hacmi 1000 µL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.14. Bakır' ın geri kazanma değeri üzerine TEA-BC hacminin etkisi (N: 3).

NaOH Hacminin Etkisi

Bunun için 1000 µL trietilamonyum bikarbonat içeren model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde 10 M' lık NaOH çözeltisinden 0.25-2.0 mL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiştir. 1,5-2,0 mL NaOH çözeltisinin ilavesinde kantitatif sonuçlar elde edilmiş daha düşük ve daha yüksek hacimlerde sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür (Şekil 4.15). Optimum NaOH hacmi 1,5 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.15. U(VI) iyonlarının geri kazanma değeri üzerine 10 M NaOH hacminin etkisi (N: 3).

Matriks İyonlarının Etkisi

Matriks iylonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.8' de verilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen derişimler yöntem tarafından tolere edilebilir değerlerdir.

Tablo 4.8. U(VI) İyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi (N=3).

İyon	Konsantrasyon, mg L^{-1}	Eklenen	Geri kazanma, %
Na^+	2500	$NaNO_3$	98±5[a]
K^+	1000	KCl	101±1
Ca^{2+}	100	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	102±3
Mg^{2+}	1000	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	94±2
Fe^{2+}	1	$Fe(NO_3)_3.4H_20$	96±0
Cd^{2+}	1	$Cd(NO_3)_2.\ 6H_2O$	98±3
Pb^{2+}	1	$Pb(NO_3).6H_2O$	96±0
Ni^{2+}	1	$Ni(NO_3)_2.\ 6H_2O$	97±2
Co^{2+}	1	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	101±1
SO_4^{2-}	500	Na_2SO_4	97±0
CO_3^{2-}	500	Na_2CO_3	99±5
F^-	500	NaF	100±2
Cl^-	1000	KCl	101±1

Yöntem Doğruluğu Çalışmaları

Geliştirilen metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapılıp, geri kazanabilirlik çalışması ve sertifikalı referans madde analizi yapılmıştır. Bunun Tablo 4.9' da gösterilen örneklere belirli miktarlarda U(VI) ilavesi yapılmıştır. Analit ilavesi yapılan örneklere zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9' da verilmiştir.

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, GBW07424 (GSS-10) Soil (toprak), HR-I Harbour River Sediment (nehir sedimenti) ve TMDA-64.2 Environmental water (metal eklenmiş su) sertifikalı referans maddelerine anlatılan zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.10' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğru bir şekilde çalıştığını ispatlamaktadır.

Tablo 4.9. Uranyum İçin Ekleme ve Geri Kazanma Çalışması Sonuçları (N=5).

Örnek	Eklenen µg	Bulunan µg	Geri kazanma%
Toprak	0	0.09±0.01[a]	-
	3	3.17±0.02	103
	6	5.93±0.01	97
Deniz suyu	0	0.08±0.01	-
	3	3.42±0.07	111
	4	4.19±0.02	103

Tablo 4.10. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N: 3).

Sertifikalı referans madde	Sertifika değeri, µg L^{-1}	Bulunan, µg L^{-1}	Geri kazanma, %
GBW07424 (GSS-10) Soil (toprak)	2.25	2.2±0.1	97
HR-I Harbour River Sediment (nehir sedimenti)	1.99	1.95±0.1	98
Sertifikalı referans madde	**Sertifika değeri, µg L^{-1}**	**Bulunan, µg L^{-1}**	**Geri kazanma, %**
TMDA-64.2 Environmental water (metal ilavesi yapılmış su)	142	142±2	102

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sunulan bu tez çalışmasında bazı çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde bulunan kadmium, bakır ve uranyum' un yeni nesil sıvı faz mikroekstraksiyonu teknikleri kullanılarak matriks ortamından ayrılmaları, zenginleştirilmeleri sonrası mikro örneklemeli alevli AAS ve UV-VIS spektrometreleri ile tayinleri için 3 farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmalar; yöntem optimizasyonu, yönteme ait analitik performans göstergelerinin hesaplanması, yöntem doğruluğunun ispatı ve gerçek örnek uygulaması gibi basamaklardan oluşmaktadır.

Geliştirilen yöntemler;

- ✓ Düşük gözlenebilme ve tayin sınırı sunması,
- ✓ Elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin yüksek olması,
- ✓ Ekstraksiyon veriminin yüksek olması,
- ✓ Yaklaşık 10-12 dakika içerisinde mikroekstraksiyon ve analiz basamaklarının tamamlanıyor olması,
- ✓ Organik çözücü kullanımının minimum düzeyde olması,
- ✓ Düşük miktarda gerçek örnek kullanılması,
- ✓ Farklı matrikse sahip örneklere uygulanabiliyor olması,
- ✓ Mikro örnekleme ile analize uygun olması gibi birçok avantaja sahiptirler.

Projenin aşağıdaki işlemler tamamlandığı zaman tam anlamıyla başarıya ulaşmış sayılacağı bildirilmiştir

1. Switchable (akıllı) çözücülerin sentezi ve karakterizasyonlarının yapılması,
2. Projede önerilen mikroekstraksiyonu yöntemi ile çeşitli eser düzeydeki ağır metal iyonlarının kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edilmesi,
3. Kantitatif geri kazanma değerleri elde edilen elementler için sertifikalı referans maddeler ile doğruluk çalışmasının yapılması
4. Yöntemin gerçek örneklerdeki eser elementlerin tayini için uygulanması
5. Geliştirilen yöntemin uluslararası bir dergide yayınlanması

Bu proje kapsamında 3 farklı yöntem geliştirilmiş ve bu çalışmalar etki değeri yüksek uluslararası 3 farklı dergide yayın haline dönüştürülmüştür.

KAYNAKLAR

1- M. Behbahani, J. Abolhasani, M.M. Amini, O. Sadeghi, F. Omidi, A. Bagheri, M. Salarian, Application of mercapto ordered carbohydrate-derived porous carbons for trace detection of cadmium and copper ions in agricultural products, Food Chemistry, 173 (2015) 1207.

2- Z. A. Alothman, E. Yilmaz, M. Habila, M. Soylak, Solid phase extraction of metal ions in environmental samples on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol impregnated activated carbon cloth, Ecotoxicology and Environmental Safety 112 (2015) 74-79.

3- X.Y. Hu, K. Zhu, Q.S. Guo, Y.Q. Liu, M.F. Ye, Q.J. Sun, Ligand displacement-induced fluorescence switch of quantum dots for ultrasensitive detection of cadmium ions, Anal. Chim. Acta, 812 (2014) 191-198.

4- J. C. Bare, The Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts, Journal of Industrial Ecology, 6 (2003) 49-78.

5- Pollution Prevention Act of 1990. 42 U.S.C., Sections 13101-13109, 1990.

6- J. Namies´nik, Green analytical chemistry-Some remarks, Journal of Separation Science, 2001 (24) 151-153.

7- M. Tobiszewski, A. Mechlinska, B. Zygmunt, J. Namies´nik, Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 28 (2009) 943-951.

8- P. T. Anastas, M.M. Kirchhoff, Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry, Accounts of Chemical Research, 35 (2002), 686–694.

9- P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckertt, C. L. Liotta, Green chemistry: reversible nonpolar-to-polar solvent., Nature 436 (2005) 1102.

10- E. Yilmaz, M. Soylak, Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead(II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination, Talanta, 116 (2013) 882–886.

11- S. Khan, E. Yilmaz, T. G. Kazi, M. Soylak, Vortex Assisted Liquid–Liquid Microextraction Using Triton X-114 for Ultratrace Cadmium Prior to Analysis, Clean-Soil Air Water 42 (2014) 1083-1088.

12- F. Rezaei, Y. Yaminia, M. Moradi, B. Daraei, Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phasemicroextraction of benzodiazepines. Analytica Chimica Acta, 804 (2013) 135– 142.

13- E. Yilmaz, M. Soylak, Development a novel supramolecular solvent microextraction procedure for copper in environmental samples and its determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry, Talanta 126 (2014) 191-195.

14- H. Jiang, Y. Qin, B. Hu, Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples, Talanta, 74 (2013) 1160–1165.

15- N. M. Najafi, H. Tavakoli, R. Alizadeh, S. Seidi, Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersiveliquid liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, 670, (2010) 18-23.

16- Z. Gao, X. Ma, Speciation analysis of mercury in water samples using dispersive liquid liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography, Analytica Chimica Acta, 702 (2011) 50-55.

17- F. Pereira, N. Cabaleiro, I. Calle, M. Costas, S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho, Directly suspended droplet microextraction in combination with microvolume UV–vis spectrophotometry for determination of phosphate, Talanta, 85 (2011) 1100– 1104.

18- J. R. Vanderveen, J. Durelle, P. G. Jessop, Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents, Green Chemistry, 16 (2014) 1187-1197.

19- P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent, Nature 436 (2005) 1102.

20- World Health Organization. 1998. Copper. Environmental Health Criteria 200. Geneva: IPCS, WHO.

21- Ralph, A., and McArdle, H. J. 2001. Copper metabolism and requirements in the pregnant mother, her fetus, and children. New York: International Copper Association

22- Institute of Medicine, 2002a. Copper. Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Food and Nutrition Board. National Academy Press, Washington, DC, pp. 224–257.

23- Letelier, M. E., Lepe, A. M., Faundez, M., Salazar, J., Marin, R., Aracena, P., and Speisky, H. 2005. Possible mechanisms underlying copper-induced damage in biological membranes leading to cellular toxicity. Chem. Biol. Interact. 151:71–82.

24- Bertinato, J., and L'Abbe, M. R. 2004. Maintaining copper homeostasis: Regulation of copper-trafficking proteins in response to copper deficiency or overload. J. Nutr. Biochem. 15:316–322.

25- G.W.van Loon,S.J. Duffy,Environmental Chemistry,A Global Perspective, Oxford University Press Inc., NewYork, 2000.

26- N.F. Kolachi, T.G. Kazi, H.I. Afridi, N. Kazi, G.A. Kandhro, A.Q. Shah, J.A. Baig, S.K. Wadhwa, S. Khan, F. Shah, M.K .Jamali, M.B. Arain, Biol. Trace Elem. Res. 143 (2011) 116–130.

27- M.H. Joe, W. J. Sun, H. Seong, Y. L. Sang, P. Hyun, S. Ohsuk, H. K. DONG, Genome-Wide Response of Deinococcus radiodurans on Cadmium Toxicity. Microbiol. Biotechnol. 21 (2011). 438–447.

28- A. Chahid, M. Hilali, A. Benlhachimi, T. Bouzid, Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry, Food Chem. 147 (2014) 357.

29- A. Vural, I. Narin, M.E. Erkan, M. Soylak, Trace Metal Levels, Some Chemical, Parameters in herby cheese collected from South Eastern Anatolia-Turkey, Environ. Monit. Assess. 139 (2008) 27.

30- Tobiszewski, M., Mechlinska, A., Zygmunt, B., ve Namies´nik, J. 2009. "Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants", TrAC Trends in Analytical Chemistry, 28, 943-951.

31- Anastas, P.T., ve Kirchhoff, M.M. 2002. "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry", Accounts of Chemical Research, 35, 686–694.

32- Jessop, P.G., Heldebrant, D.J., Li, X., Eckertt, C.A., ve Liotta, C.L. 2005. "Green chemistry: reversible nonpolar-to-polar solvent", Nature, 436, 1102.

33- Yilmaz, E., ve Soylak, M. 2013. “Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead(II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination”, Talanta, 116, 882–886.

34- Khan, S., Yilmaz, E., Kazi, T.G., ve Soylak, M. 2014. “Vortex Assisted Liquid–Liquid Microextraction Using Triton X-114 for Ultratrace Cadmium Prior to Analysis”, Clean-Soil Air Water, 42, 1083-1088.

35- Rezaei, F., Yaminia, Y., Moradi, M., ve Daraei, B. 2013. “Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phasemicroextraction of benzodiazepines”, Analytica Chimica Acta, 804, 135– 142.

36- Yilmaz, E., ve Soylak, M. 2014. “Development a novel supramolecular solvent microextraction procedure for copper in environmental samples and its determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry”, Talanta, 126, 191-195.

37- Jiang, H., Qin, Y., ve Hu, B. 2013. “Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples”, Talanta, 74, 1160–1165.

38- Najafi, N.M., Tavakoli, H., Alizadeh, R., ve Seidi, S. 2010. “Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry”, Analytica Chimica Acta, 670, 18-23.

39- Gao, Z., ve Ma, X. 2011. “Speciation analysis of mercury in water samples using dispersive liquid liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography”, Analytica Chimica Acta, 702, 50-55.

40- Pereira, F., Cabaleiro, N., Calle, I., Costas, M., Gil, S., Lavilla, I., ve Bendicho, C. 2011. “Directly suspended droplet microextraction in combination with microvolume UV–vis spectrophotometry for determination of phosphate”, Talanta, 85, 1100– 1104.

41- Vanderveen, J.R., Durelle, J., ve Jessop, P.G. 2014. “Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents”, Green Chemistry, 16, 1187-1197.

42- Mercer, S.M., Robert, T., Dixon, D.V., Chen, C.S., Ghoshouni, Z., Harjani, J.R., Jahangiri, S., Peslherbeb, G.H., ve Jessop, P.G. 2012. “Design, synthesis, and solution behaviour of small polyamines as switchable water additives”, Green Chemistry, 14, 832-840.

43- Guo, Z., Feng, Y., He, S., Qu, M., Chen, H., Liu, H., Wu, Y., ve Wang, Y. 2012. "CO2 Responsive "Smart" Single-Walled Carbon Nanotubes", Advance Materials, 3, 584–590.

44- Donaldson, M.E., Mestre, V.L., Vinci, D., Liotta, C.L., ve Eckert, C.A. 2009. "Switchable Solvents for in-Situ Acid-Catalyzed Hydrolysis of beta Pinene", Industrial and Engineering Chemistry Research, 48, 2542–2547.

45- Holland, A., Wechsler, D., Patel, A., Molloy, B.M., Boyd, A.R., ve Jessop, P.G. 2012. "Separation of bitumen from oil sands using a switchable hydrophilicity solvent", Canadian Journal of Chemistry, 90, 805–810.

46- Ma, Y., Xing, L., Zheng, H., ve Che, S. 2011. "Anionic-Cationic Switchable Amphoteric Monodisperse Mesoporous Silica Nanoparticles", Langmuir, 27(2), 517–520.

47- Zhang, Q., Oztekin, N.S., Barrault, J., Vigier, K.D.O., ve Jerome, F. 2013. "Activation of Microcrystalline Cellulose in a CO2-Based Switchable System", ChemSusChem, 2013, 593 – 596.

Proje kapsamında uluslararası dergilerde yapılan çalışmalara ait 3 adet makalenin özet kısmı gösterilmiştir.

JAAS

PAPER

Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1629

Switchable solvent-based liquid phase microextraction of copper(II): optimization and application to environmental samples

Erkan Yilmaz and Mustafa Soylak*

Received 12th January 2015
Accepted 21st May 2015

DOI: 10.1039/c5ja00012b

A switchable solvent-based liquid phase microextraction (SS-LPME) procedure has been established for the preconcentration of copper prior to its determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Triethylamine (TEA) was adopted for the study as a green and cheap switchable solvent. The Cu(II)-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) complex was extracted into the TEA phase by converting the protonated carbonate (P-TEA-C) to TEA. The experimental conditions have been comprehensively studied and optimized. The limit of detection (LOD) and repeatability (RSD%) of the method were 1.80 μg L^{-1} and 3.8%, respectively, and its accuracy was assessed against certified reference materials (TMDA-64.2 fortified water, TMDA-53.3 fortified water, TMDA-51.3 fortified water, 1573a tomato leaves, INCT-OBTL-5 oriental basma tobacco leaves and NCS ZC 8100 2b human hair), and by addition-recovery tests. The SS-LPME-FAAS method was also applied for the determination of

Analytica Chimica Acta 886 (2015) 75–82

Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

Switchable polarity solvent for liquid phase microextraction of Cd(II) as pyrrolidinedithiocarbamate chelates from environmental samples☆

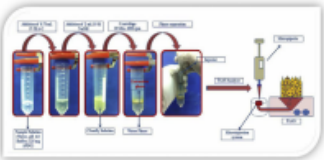
Erkan Yilmaz, Mustafa Soylak*

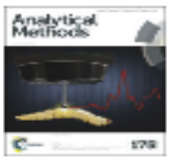
Erciyes University, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, 38039 Kayseri, Turkey

HIGHLIGHTS

- Switchable polarity solvent was synthesized from triethylamine (TEA)/water/CO_2.
- The switchable polarity solvent has been used for the microextraction of cadmium(II).
- The important factors were optimized.
- The method was applied to determination of cadmium in real samples.

GRAPHICAL ABSTRACT





Analytical Methods Issue 5, 2016

Early applied demonstrations of new analytical methods with clear societal impact

Impact Factor 1.915 | 48 Issues per Year | Indexed in Web of Science

Journal Home | Previous Article | Next Article

CrossMark

Paper

Switchable solvent based liquid phase microextraction of uranium in environmental samples: a green approach

Mustafa Soylak,*[a] Mansoor Khan[a,b] and Erkan Yilmaz[a]

Show Affiliations

Anal. Methods, 2016, 8, 979-986

DOI: 10.1039/C5AY02631H

Received 03 Oct 2015, Accepted 22 Dec 2015

First published online 04 Jan 2016

This article is part of themed collection: Hot articles in Analytical Methods 2016

PDF

Rich HTML

Add PDF to Basket (£39.75*)

*Exclusive of taxes

This article contains 8 page(s)

Download Citation ?

BibTex Go

Request Permissions

Please choose one of the options provided in the log in section to gain access to this content:

Abstract | Cited by | Related Content | Metrics

This paper describes a new and green approach for the preconcentration and separation of U(VI) by switchable solvent based liquid phase microextraction (SPS-LPME) and its UV-vis spectrophotometric determination. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as complexing agent was used. Conversion features of triethylamine (TEA) and protonated triethylamine bicarbonate (P-TEA-BC) as a green and cheap switchable solvent pair were used in the presented work. Protonated triethylamine bicarbonate (P-TEA-BC) as the polar form of the switchable polarity solvent (SPS) was successfully synthesized from triethylamine (TEA) *via* a proton transfer reaction and used for microextraction of the hydrophobic U(VI)–PAN complex at pH 9.0. The relative standard deviation was 2.5% for five repeated determinations of model solutions containing 6 μg L^{-1} of U(VI). The limit of detection (LOD), the limit of