

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**MİKROEKSTRAKSİYON-ALEVLİ ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ KOMBİNASYONU İLE
ESER METAL AYRILMASI ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Mehmet KARACA**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Aralık 2014
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**MİKROEKSTRAKSİYON-ALEVLİ ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ KOMBİNASYONU İLE
ESER METAL AYRILMASI ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Mehmet KARACA**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri birimi
Tarafindan FBY-14-5067 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Aralık 2014
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Mehmet KARACA



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Mikroekstraksiyon-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri Kombinasyonu İle Eser Metal Ayrılması Zenginleştirilmesi” adlı yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

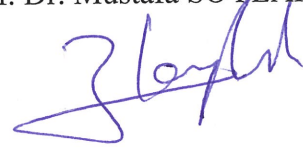
Tezi Hazırlayan

Mehmet KARACA



Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Mehmet KARACA** tarafından hazırlanan “**Mikroekstraksiyon-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri Kombinasyonu İle Eser Metal Ayrılması Zenginleştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

23/12/2014

JÜRİ**İmza**

Başkan : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK

Üye : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 30/12/2014 tarih ve 2014/58-08 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Kazım KEŞLİOĞLU

MİKROEKSTRAKSİYON-ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ KOMBİNASYONU İLE ESER METAL AYRILMASI ZENGINLEŞTİRİLMESİ

Mehmet Karaca

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2014
Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

ÖZET

Bu çalışmada, kurşun(II)'nin 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit şelatı halinde zenginleştirilmesi ve ayrılması için bir dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon metodu sunulmuştur. Ekstraksiyon çözücüsü olarak CCl_4 ve dispersif çözücüsü olarak da etanol kullanıldı. Bakır(II)'nin ekstraksiyon verimi üzerine etkili pH, 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit miktarı, ekstraksiyon çözücüsünün türü ve hacmi, dispersif çözücüsünün türü ve hacmi, örnek hacmi gibi analitik parametreler optimize edildi. Bazı matriks iyonlarının etkileri de araştırıldı. Kurşun(II) için gözlenebilme sınırı $8.3 \mu g L^{-1}$ 'dir. Metodun zenginleştirme faktörü 30'dur. Metodun validasyonu TMDA-64.2, TMDA 53.3 ve SPS-WW2 waste water su sertifikalı referans maddeleri ve GBW074425 soil (toprak), BCR-146 R Sewage sludge from industrial origin (Endüstriyel orijinli kanalizasyon çamuru), HR-1 Harbour sediment (Liman sedimenti) ve DC73349 Bush branches and leaves (çalı dalı ve yaprağı) sertifikalı referans maddelerinin analizi ile kontrol edildi. Metot bazı su, gıda, toprak ve sediment örneklerinin kurşun içeriklerinin tayinine uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, karbon tetra klorür, 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit, kurşun, zenginleştirme, alevli atomik absorpsiyon spektrometri, standart referans madde.

**TRACE METAL SEPARATION PRECONCENTRATION BY
MICROEXTRACTION-FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY
COMBINATION**

Mehmet KARACA

Erciyes University, Institute of Science Sciences

Master Thesis, December 2014

Advisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this study, a dispersive liquid-liquid microextraction method for the preconcentration and separation of lead(II) as 2-hydroxypyridine-3-carboxylic acid chelates has been presented. CCl₄ as the extraction solvent and ethanol as the dispersive solvent were used. The analytical parameters including pH, amount of 2-hydroxypyridine-3-carboxylic acid, type and volume of extraction solvent, type and volume of dispersive solvent, sample volume etc which were affected extraction efficiency of lead(II) were optimized. The influences of some matrix ions were also investigated. The detection limit for lead(II) was 8.3 µg L⁻¹. The preconcentration factor of the method was 30. The validation of the method was checked by the analysis TMDA-64.2, TMDA 53.3 ve SPS-WW2 waste water certified references materials and GBW074425 soil, BCR-146 R Sewage sludge from industrial origin, HR-1 Harbour sediment ve DC73349 Bush branches and leaves certified reference materials. The method was applied to determination of lead contents of some water, food, soil and sediment samples.

Keywords: Dispersive liquid-liquid microextraction, carbon tetra klorür, 2-hydroxypyridine-3-carboxylic acid, lead, preconcentration, flame atomic absorption spectrometry, standart reference material.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK’a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Arş. Gör. Erkan YILMAZ’ a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, “**Mikroekstraksiyon-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri Kombinasyonu İle Eser Metal Ayrılması Zenginleştirilmesi**” başlık ve FBY-14-5067 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkürler ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme ve nişanlım Fethiye ZÖNGÜR’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet KARACA

Kayseri, Aralık 2014

İÇİNDEKİLER

MİKROEKSTRAKSİYON-ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ KOMBİNASYONU İLE ESER METAL AYRILMASI ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMA VE SİMGELER.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Kurşun.....	3
1.2. İnsan Metabolizmasında Kurşun	4
1.3. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	5
1.4. Mikroekstraksiyon Teknikleri	8
1.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu	8
1.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (SFME).....	9
1.5. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME)	13

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Reaktifler	16
----------------------------------	----

2.2. Kullanılan Cihazlar.....	17
2.3. Deneyin Yapılışı.....	18
2.4. Gerçek örnek analizleri	18

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Faktörler	20
3.1.1. Geri Kazanıma pH Etkisi	20
3.1.2. Geri Kazanıma Ekstraksiyon Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi.....	21
3.1.3. Geri Kazanıma Dispersif Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi.....	23
3.1.4. Geri Kazanıma Ligant Miktarının Etkisi	23
3.1.5. Geri Kazanıma Vorteks Karıştırma ve Santrifüj Sürelerinin Etkisi	25
3.1.6. Geri Kazanıma Örnek Hacminin Etkisi.....	25
3.1.7. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi.....	25
3.2. Geliştirilen Yöntemin Analitik Performansı	26
3.3. Standart Referans Madde Analizi	27
3.4. Gerçek Örnek Analizleri.....	28

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ.....	40

KISALTMA VE SİMGELER

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AD-ME	: Asılı Damla Mikroekstraksiyon
BSS	: Bağlı Standart Sapma
dk	: Dakika
DSSME	: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
EBL	: Elektrotsuz boşalım lambaları
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GSA	: Gözlenebilme Sınırının Altında
KFME	: Katı Faz Mikroekstraksiyonu
L	: Litre
mA	: Mili Amper
N	: Çalışılan Paralel Sayısı
ng	: Nanogram
OF-SFME	: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
OKL	: Oyuk Katot Lambası
ppb	: Milyarda Bir
ppm	: Milyonda Bir
SFME	: Sıvı faz mikroekstraksiyon
SSE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyon
TS	: Tayin sınırı
YKOD-ME	: Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon
ZF	: Zenginleştirme faktörü

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Pb(II) iyonunun geri kazanıma ekstraksiyon çözücü türü etkisi	22
Tablo 3.2.	Pb(II) iyonunun geri kazanımına dispersif çözücü türü etkisi	23
Tablo 3.3.	Kurşunun geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi	26
Tablo 3.4.	Su sertifikalı referans madde analiz sonuçları	28
Tablo 3.5.	Katı standart referans madde analiz sonuçları	28
Tablo 3.6.	Çeşitli su, gıda, toprak ve sediment örneklerinin analit içerikleri	29

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi.....	10
Şekil 1.2.	Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (YKODME) sistemi.....	11
Şekil 1.3.	Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (OF-SFME) sistemi.....	12
Şekil 1.4.	Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) sistemi.....	13
Şekil 2.1.	2-hidroksipiridin-3-karboksilik asitin kimyasal formülü.....	17
Şekil 2.2.	Perkin Elmer 3110 Atomik absorpsiyon spektrometresi	17
Şekil 3.1.	Pb(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi.....	21
Şekil 3.2.	Pb(II) iyonunun geri kazanımına CCl ₄ hacminin etkisi	22
Şekil 3.3.	Pb(II) iyonunun geri kazanımına etanol hacminin etkisi	24
Şekil 3.4.	Pb(II) iyonunun geri kazanımına ligant miktarının etkisi	24
Şekil 3.5.	Pb(II) iyonu için elde edilen kalibrasyon doğrusu.....	27

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Kurşun

Kurşun, atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 g/mol olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Kurşunun son katmanında 4 açık elektron olmasına rağmen, genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır. Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/t dur. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur [1, 2].

Kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Simyacılar kurşunu, en eski metal olarak düşünüp Satürn gezegeniyle özdeşleştirmişler ve onun simgesiyle göstermişlerdir. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni Balıkesir’de Balya-Karaaydın madenidir [3, 4]. Mısır’da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli alanlarda kullanıldığı saptanmıştır. Fenikeliler Kıbrıs, Sardunya ve İspanya’da kurşun madenleri işletmişlerdir [5, 6].

Kurşun cevherleri yer altından kazma, patlatma, kırma ve öğütme aşamalarından geçirilerek çıkarılır ve daha sonra ekstraktif metalürji yöntemleriyle işlenirler. Köpük flotasyonu prosesi, kurşunun, beraberinde bulunan kaya ve toprak parçalarından ayrılarak, % 65-80 Pb içeren bir konsantrede toplanmasını sağlar. Kurşun konsantresi kurutulduktan sonra pirometalürjik işlemlerle önce sinterlenir ve sonra da % 97 Pb içerecek şekilde ergitilir. Ürün aşamalı bir şekilde soğutularak, kurşundan daha hafif empüritelerin (safsızlıklar) dross tabakası oluşturacak şekilde yüzeyde toplanması ve

uzaklaştırılmaları sağlanır. Ergimiş kurşun bulyonunda kalan empüritelerin de bir sonraki aşamada, üzerinden hava geçirilen bir ergitme işlemiyle cüruf fazında toplanarak ayrışmaları ve kurşun eldesinin % 99,9' a çıkması sağlanır [7].

1.2. İnsan Metabolizmasında Kurşun

Kurşun vücutta hiçbir görevi olmayan toksik bir metaldir. Kurşun önemli ve yaygın bir çevresel kirleticidir. Bu nedenlerle kurşunun neden olduğu kirlilik, popülasyonu geniş ölçüde etkilemektedir [11, 12]. Madenlerden yeryüzüne çıkartılıp kullanılması ile biyosfere yayılmış ve endüstrileşmeye paralel olarak insan vücudundaki miktarı anlamlı olarak artmıştır [13, 14]. İnorganik kurşun bileşikler solunum ve sindirim yoluyla, organik kurşun bileşikler ise solunum, sindirim ve deri yoluyla vücuda alınır [15]. Atmosfer ve çevrede küçük tanecikler halinde bulunan kurşun, solunum ve ağız yoluyla insan vücuduna girerek birikmekte ve insan sağlığı için tehlike yaratmaktadır. Kurşunun canlı metabolizmasındaki yarılanma süresinin oldukça uzun kemik dokusundaki yarılanma süresinin ise 10-30 yıl arasında olduğu keşfedilmiştir. Kurşunun hemoglobin sentezini, böbreklerin, sinir sisteminin işlevlerini ve üreme sistemini oldukça olumsuz yönde etkilediği ispatlanmıştır [15].

Kurşunun neden olduğu sağlık sorunlarından bazıları kansızlık, sinir ve bağışıklık sisteminin çökmesi, böbreklerde fonksiyon bozukluğu ve beyin hasarıdır. En sık rastlanılan hastalıklardan birisi olan kurşun zehirlenmesi de kurşun birikimi sonucunda ortaya çıkar [15]. Kanda kolloid kurşun fosfat halindeyken, kemiklerde kalsiyum yerine geçerek tersiyer kurşun fosfat halinde depolanır. Kemiklerin haricinde kıl, saç folikülleri, diş, beyin, sinir sistemi, çizgili kaslar, karaciğer ve böbrekte birikir [13-15].

Günlük oral kurşun alımı Amerika'da ortalama 100 µg, bazı Avrupa ülkelerinde 30 µg 'ın altındadır. En önemli kurşun kontaminasyon kaynakları; benzine eklenmiş kurşun, kurşun bazlı boyalar, kurşun lehimli konserve kutuları, seramik sırlar ve endüstriyel kirlenmelerdir [8-10]. İdeal kan kurşun düzeyi sıfırdır. 1991'de CDC "Centers for disease control and prevention" (hastalıkları kontrol ve önleme merkezi) ve daha sonra da AAP "American Academy of Pediatrics" (Amerika pediatri akademisi) kabul edilebilir kan kurşun düzeyini (KKD) 10 µg/dl olarak saptamışlardır. Bu düzeyin üstü kurşun zehirlenmesi olarak kabul edilmiştir [8].

Çevre kirliliğine neden olan etmenlerden biri olan kurşun, Amerika Birleşik Devletleri (A.B.D.) Çevre Koruma Ajansının 2011 yılı için listelemiş olduğu 650 toksik ve kirlletici kimyasalın bulunduğu listede ki 129 tane öncelikli çevre kirleticilerinin içerisinde yer alır [16]. İskelet kalıntılarındaki kemik kurşun düzeyleri, günümüzdeki vücut kurşun yükünün endüstri öncesinde yaşayan bireylerden 500-1.000 kat daha fazla olduğunu göstermektedir [17]. Kurşunun çevre ve besin örneklerindeki konsantrasyonlarının tayini ekosistem açısından büyük önem taşımaktadır. Bu konulardaki analitik çalışmalarda sürekli olarak gelişmeler olmaktadır.

Kurşun gibi elementlerin analitik cihazlarda direkt olarak tayini çeşitli faktörlerin ve bu elementlerin düşük derişimli olması yüzünden oldukça zordur. Özellikle kompleks matriks içeren ortamlardaki kurşunun direkt olarak analizi analitik kimya için oldukça büyük bir problem teşkil etmektedir. Bu tip problemlerin üstesinden gelmede örnek hazırlama ve zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi önemlidir.

1.3. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Eser element, bir örnek içinde mg/L veya µg/L derişim düzeyinde bulunan ve örnek içinde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere denir. Eser element analizinin amacı büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok düşük miktardaki elementlerin tayini yapmaktır. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşımı 1973 yılında Kaiser yapmıştır. Eser konsantrasyon için milyonda, ppm (10^{-4}) ve milyarda ppb (10^{-7}) tanımları verilmiştir [18]. Bugünkü yaygın kullanım ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir.

Eser element analizi;

- Numune hazırlanması (numune alma, taşıma, depolama, homojen hale getirme, kurutma, filtrasyon, eleme)
- Homojen ve öğütülmüş örneğin çözünürleştirilmesi
- Ayırma ve Zenginleştirme
- Analiz

- Elde edilen analiz sonuçlarının değerlendirilmesi aşamalarını içerir.

Birçok aletli analiz yönteminde, eser elementlerin tayininde bozucu etkiler bulunmaktadır. Bu yüzden eser elementlerin aletsel yöntemlerle tayinleri öncesi bozucu bileşenlerden ayrılması gerekmektedir. Ayrıca aletli analiz yöntemlerinin tayin sınırlarından analiz ortamındaki analit derişimin düşük olması halinde, bir zenginleştirme işlemine ihtiyaç vardır. Gerek doğru bir eser element analizine gerekse bir ayırma ve zenginleştirme yöntemine olan ihtiyaç bu alandaki çalışmaların iki önemli noktasını oluşturmaktadır [19-21].

Doğal örneklerde matriks bileşenlerinin etkisi analiz için problem oluşturmaktadır. Yapılacak olan ayırma zenginleştirme işlemi analitin izole edilmesi ve deriştirilmesi ile bitmez, bunun yanında büyük örnek hacimlerinde bulunan analit küçük örnek hacimlerine alındığı için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar ortadan kaldırılır. Ayırma işlemi ile analit bilinen ortam içine alındığından, örnek ortamına benzer standart çözeltiler hazırlanması kolaylaşır ve seçimlilik artırılır [22, 23].

Litaratürde yapılan ayırma ve zenginleştirme çalışmaları incelendiğinde birlikte çöktürme [24], sıvı-sıvı ekstraksiyonu [25], katı faz ekstraksiyonu [26] ve bulutlanma noktası [27] gibi klasik yöntemlerin geliştirildiği görülmektedir.

Ancak bu yöntemler aşağıda belirtilen dezavantajlara sahiptir:

- Yüksek hacimde/miktarda örneklere gerek duyulması
- Zenginleştirme faktörlerinin düşük olması
- Otomasyon zorluğu
- Çok basamaklı analiz metodu olmalarından dolayı prosesin uzun zaman alıcı ve karmaşık olması
- Fazla miktarda reaktifin, zararlı kimyasalların ve organik çözücülerin kullanılması ve buna bağlı olarak ta çevre kirliliğinin meydana çıkışı, atık arıtma ve ilave işletme maliyetlerinin meydana gelmesi.

- Proses esnasında kullanılan fazla miktarda kimyasal araştırmacılarda sağlık risklerine sebep olurlar [28, 29].

Örnek olarak bu ayırma zenginleştirme yöntemlerinin arasından sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) çok basamaklı olmasından dolayı daha çok zaman harcanmasına neden olduğu gibi pahalı ve zehirli organik çözücüler gerektirebilir. Böylece uygulayıcı açısından toksik bir yöntemdir. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) sıvı-sıvı ekstraksiyona göre daha basit çalışma basamakları olan daha ucuz ve düşük toksikliği olan bir yöntemdir. Fakat çözücünün miktarına bağlı olarak hata oranı daha yüksektir. Ayrıca bu yöntem ile elde edilen örnek direkt olarak cihaza verilememektedir.

Bu amaçla metal iyonlarının analizinde son yıllarda daha sağlıklı ve güvenli yöntemlere ilgi artmış, bunun sonucunda “mikroekstraksiyon” olarak adlandırılan mikro boyutta örnek hazırlama teknikleri ortaya çıkmıştır.

Ekstraksiyonda kullanılan tehlikeli çözücü kullanımının azaltılması ve sistemin minyatürleştirme yoluyla basitleştirilmesi, mikroekstraksiyon yaklaşımının temel prensibidir. Analitik kimya alanında metallerin mikroekstraksiyonu üzerine geliştirilmiş pek çok teknik mevcuttur. Literatür çalışmaları incelendiğinde, katı faz mikroekstraksiyonu (KFME), dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME), tek damla sıvı mikroekstraksiyonu (TDME) ve Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (OF-SFME) gibi mikroekstraksiyon yöntemlerine ilginin önemli derecede arttığı ve bu konuda birçok bilimsel çalışmanın yapıldığı göze çarpmaktadır [29-32].

Zenginleştirme faktörünü artırmak, kullanılan kimyasalların miktarlarını düşürmek ve kısa sürede örnek hazırlamak amacıyla yeni mikroekstraksiyon yöntemleri üzerine çalışılmalar devam etmektedir. Bu mikroekstraksiyon yöntemleri, düşük örnek miktarları ile çalışılabilmesi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi, örnek hazırlama basamağının hızlı ve basit olması, daha az reaktifin ve organik çözücünün kullanılması, birçok analitik cihaza kombine edilebilmesi gibi avantajları da beraberinde getirmiştir [29-32].

1.4. Mikroekstraksiyon Teknikleri

1.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu

Katı faz mikroekstraksiyonu (KFME) ilk olarak Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilmiş ve bununla birlikte analitik kimyada mikroekstraksiyon tekniklerine ilgi de başlamıştır. 1993 yılında ise ticari katı faz mikroekstraksiyon materyalleri üretilmeye başlanmıştır. KFME tekniği ile polaritesi düşük hedef analitler sulu veya gaz örneklerden katı polimerik fiber ya da adsorban tipi sabit faz üzerine ekstrakte edilir.

Katı faz mikroekstraksiyon tekniği analitik kimyada tercih edilen, hızlı, basit, geniş bir derişim aralığında çalışabilen, duyarlı ve organik çözücünden bağımsız bir örnek hazırlama yöntemidir. Otomasyona uygun ve online analitik enstrümanlarla birleştirilebilir [33, 34]. Enjektör tipi katı faz mikroekstraksiyon sistemlerinde Polidimetilsiloksan (PDMS), divinilbenzen (DVB), poliakrilat (PA), carboxen (CAR) ve carbowax (CW; polietilen glikol) fiber üretiminde kullanılırlar. Ayrıca polidimetilsiloksan/divinilbenzen (PDMS/DVB) carboxen/polidimetilsiloksan (CAR/PDMS), carbowax/divinilbenzen (CW/DVB) gibi farklı özelliklerde fiberler hazırlanabilir. Bunun yanında enjektörlerin kullanılmadığı ve miligram düzeyinde adsorbanların kullanıldığı katı faz mikroekstraksiyon teknikleride geliştirilmiştir [35]. SFME tekniğinde kullanılan sabit fazın etkinliği hedef bileşenin molekül ağırlığı, büyüklüğü, kaynama noktası ve buhar basıncı, hedef bileşenin ve fiberin polaritesi, hedef bileşen ve fiber üzerindeki fonksiyonel gruplar, fiberin ekstraksiyon mekanizması gibi faktörlere bağlıdır.

KFME tek basamaklı bir prosedir. Su ya da gaz fazındaki analit/analitler bu özelliklere sahip fiberin üzerine ekstrakte edildikten sonra fiberden maddelerin desorpsiyonu, bir çözücü ile (metanol, asetonitril vb.) veya GC enjeksiyon bölmesinde yapılan termal desorpsiyon işlemi ile yapılmaktadır [35].

KFME giderek artan oranda kullanılmalarına rağmen bazı önemli dezavantajlara da sahiptirler. Termal desorpsiyonda (GC) nispeten düşük sıcaklık aralığında çalışılması (genellikle 240–280 °C) gerekir. Fiberlerin organik çözücü ile temasta kararsızlıkları, şişmeleri, kırılması, fiber kaplamasının sıyrılması, iğnesinin eğilmesi, kullanım sayısındaki sınırlama, polarite derecesi düşük ticari sabit faz türünün sınırlı ve pahalı

olması, düşük tekrarlanabilirlik (repeatability) ve seçiciliğinin az olması gibi dezavantajlar sayılabilir. Bu dezavantajları elimine etmek için, daha basit ve daha ucuz bir seçenek olan sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME) yöntemleri geliştirilmiştir [36].

1.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (SFME)

Sıvı faz mikroekstraksiyonun (SFME) diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre daha hızlı olması ve sistemin minyatürize edilerek daha az çözücünün kullanılması yöntemin önemli avantajlarıdır [37-39]. SFME ile ekstraksiyonda analit genellikle sulu bir örnek (verici faz) fazından su ile karışmayan (apolar özellikte) mikrolitre hacmindeki organik çözücülerin içerisine ekstrakte edilir. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi aşağıdaki şekillerde uygulanır;

I) Asılı Damla Mikroekstraksiyon (ADME)

II) Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (YKODME)

III) Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (OF-SFME)

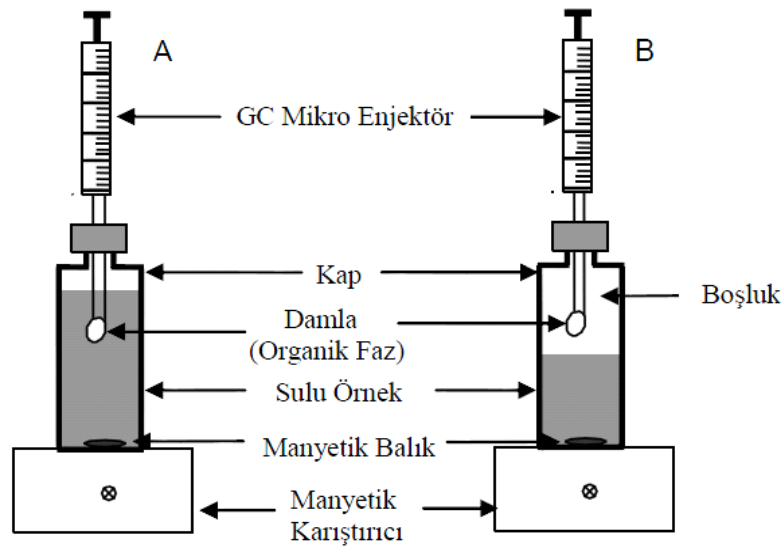
IV) Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME)

Asılı Damla Mikroekstraksiyon (ADME) : Asılı damla mikroekstraksiyon (ADME) yönteminde, gaz veya sıvı örnek içerisinde ayrı bir faz oluşturan mikrolitre hacmindeki ekstraksiyon çözücü damlası, bir enjektör ucunda asılı şekilde durur. Belirli bir süre sonrasında analit/analitler sulu örnekten pasif difüzyon ile asılı damla içerisine ekstrakte edilir ve ekstraksiyon fazındaki analitin tayini spektroskopik ya da kromatografik bir yöntemle gerçekleştirilir [40, 41].

Bu tekniğin avantajlarından bazıları, ucuz ve uygulamasının kolay olması, herhangi bir karmaşık donanıma ihtiyaç duyulmaması, neredeyse çözücü kullanılmaması ve türev oluşturma'nın mümkün olması şeklinde sıralanabilir. Yöntemin dezavantajları arasında damla yüzeyinin sınırlı olması, damlanın enjektör ucunda sabit bir şekilde tutulmasının zor olması, ve ekstraksiyon kinetiğinin yavaş olması sayılabilir. Elle kullanılan enjektörlerin kullanımından dolayı tekrarlanabilirlik düşüktür. Ancak bu dezavantaj otomatik enjektör pistonu kullanılarak azaltılmıştır [42].

ADME yöntemi değişik biçimlerde uygulanabilir;

- Doğrudan Daldırma Asılı Damla Mikroekstraksiyon (DDADME),
- Sürekli Akış Mikroekstraksiyon (SAME)
- Üçlü Faz Asılı Damla Mikroekstraksiyon (ÜFADME)
- Tepede Asılı Damla Mikroekstraksiyon (TADME),



Şekil 1.1. Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi.

Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (YKODME) : Asılı damla temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde bazı dezavantajlar vardır. İlk olarak yerçekimi, kayma kuvveti ve girdap yüzünden mikro damla kopabilir ve örnek içerisinde dağılabilir. Ayrıca karıştırma hızı sınırlı olduğu için ekstraksiyon verimi ve zenginleştirme faktörleri azalır. Mikro damla hacmi sınırlı olduğu için büyük enjeksiyon hacmi gerektiren enstrümantal cihazlar ile kullanılamazlar.

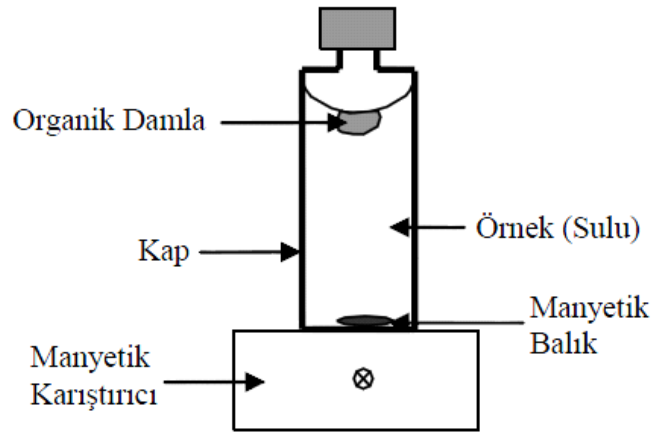
İlk olarak 2007’ de ortaya çıkan ve prensip olarak asılı damla mikroekstraksiyon (ADME) ile aynı mantığa sahip olan bu teknik, hem ADME’ nin avantajlarına sahiptir hem de ADME’ de mikro damlanın geri alınmasında karşılaşılan zorluklar aşılmıştır [43].

Bu yöntemde, bir manyetik karıştırıcı sulu örnek içeren kabın dibine yerleştirilerek düşük girdaplı bir karıştırma sağlanır. Eğer suyla karışmayan ekstraksiyon damlası, sulu

örneğin yüzeyine yerleştirilse damla girdaba yakın veya merkezine yerleştirilmiş olur. Bu düzenli karıştırma işlemi sırasında analitin ekstraksiyon damlası içine transferi gerçekleşir (Şekil 2.2).

YKODME yönteminde kullanılacak olan ekstraksiyon çözücüsünün belirtilen özelliklere sahip olması gerekmektedir;

- Yoğunluğu sudan daha düşük olmalı ve suda çözünmemelidir.
- Donma noktasının oda sıcaklığına yakın (10-30 °C) olması gerekmektedir.
- Düşük uçuculuğa sahip olması gerekmektedir.
- Toksisitesi az bir organik madde olmalıdır [44, 45].



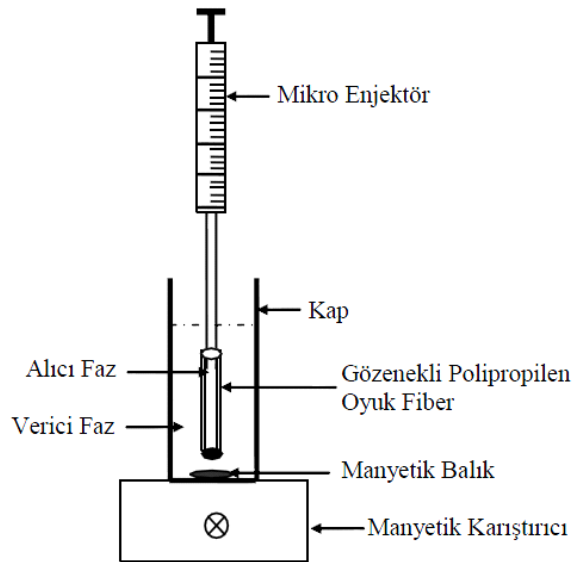
Şekil 1.2. Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (YKODME) sistemi [46].

Bu yöntem diğer LP-ME sistemleri ile karşılaştırıldığında, ekstraksiyon işlemine ait parametrelerin seçiminde, özellikle organik çözücü miktarında ve karıştırma hızı parametrelerinde daha esneklik sağlar. Yöntemin diğer bir avantajı ise, organik çözücünün büyük hacimlerinin de kullanımına izin verdiği için GC' nin yanı sıra HPLC sistemleri ile de kullanıma uygundur.

Bu yöntem çok cazip görünmesine rağmen diğer birçok SFME yöntemi gibi biyolojik örneklerden veya çok karmaşık örneklerden analitleri ekstrakte etmek için ayrıca ön temizleme işlemlerine gerek duyulmaktadır. Bu yöntemin avantajları düşük maliyet, basitlik, yüksek bir doğruluk ve kesinlik, düşük ekstraksiyon zamanı, organik çözücü tüketiminin minimum düzeyde olması ve basit malzemelere gerek duyulmasıdır. Ancak

uygun çözücü seçimindeki sınırlamalar ve ekstraksiyon çözücüsünün dondurulmasının gerekliliği, dezavantajlar olarak sayılabilir [44-45].

Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (OF-SFME) : HF-SFME yöntemi 1999 yılında Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından geliştirilmiştir. Yöntemde sulu çözelti içerisindeki hedef maddeler gözenekli polipropilen oyuk (hollow) fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrakte edilir [47, 48]. İlk olarak fiberin gözenekleri düşük polariteli (toluen, oktanol, diheksil eter vb.) organik çözücünün içerisine birkaç saniye daldırılıp kapiler etki ile doldurulur. Gözeneklerdeki organik çözücü fiber duvarlarında ince bir film tabakası oluşturur. Bundan dolayı mikro ekstraktant çözücüsü örnek çözeltisi ile doğrudan temas etmez. Fiber, alıcı faz çekilmiş mikro enjektörün ucuna takılır. Ardından alıcı faz, mikro enjektörden fiberin içine doldurulur ve analitlerin ekstraksiyonu için örnek çözeltisine daldırılır. Ardından ekstraksiyon fazında bulunan analitler spektroskopik ya da kromatografik yöntemlerle tayin edilir (Şekil 2.3). Alıcı faz organik çözücünün kendisi ile doldurulduğunda ikili faz sistem, asitik veya bazik sulu çözelti ile doldurulduğunda üçlü faz sistem olarak isimlendirilir.



Şekil 1.3. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (OF-SFME) sistemi [46].

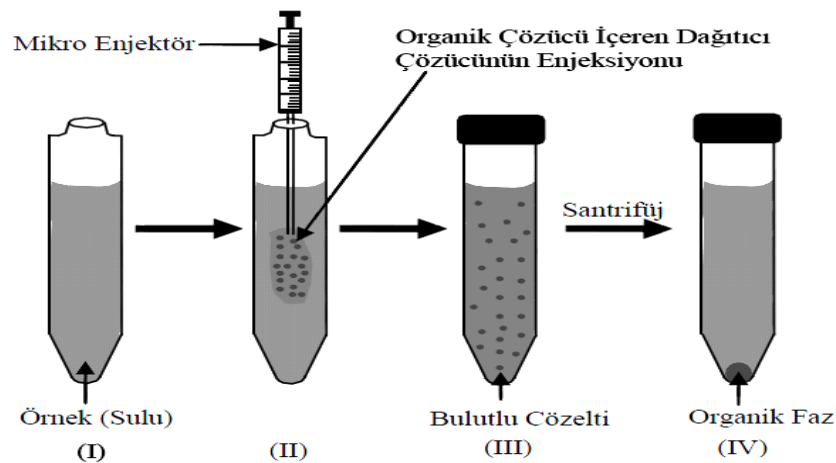
Yöntem ekstraksiyon fazı ile örnek çözeltisi arasındaki fiberin yüzeyinde hava kabarcıklarının oluşması ile ekstraksiyon etkinliği ve tekrarlanabilirliğin azalması, membran bariyerin ekstraksiyon verimini azaltması ve ekstraksiyon süresini uzatması,

gerçek örnek analizlerinde matriksin (kan, plazma, atık su) fiber üzerindeki gözenekleri tıkayabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir.

1.5. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME)

Rezaee ve ark. düşük hacimde dispersif çözücü ile birlikte mikro hacimde ekstraksiyon çözücüsünün kullanıldığı yeni bir mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [49]. Ortaya çıkışından bu yana DSSME, pek çok organik ve inorganik bileşiğin çoğunlukla su fazından özütlenmesi için uygulanmıştır. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) yöntemi, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HSSE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) yöntemlerine benzer bir üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır.

Yöntemin basamakları şu şekildedir; Sulu ortamdaki analit içeren örnek çözeltisi santrifüj tüpüne alınır. Bu örnek çözeltisinin içerisine dispersif ve ekstraksiyon çözelti karışımı şırınga veya mikropipet ile hızlı bir şekilde enjekte edilir. Ekstraksiyon çözücüsü toplam çözelti hacminin % 1–3' ünü oluşturur. Karışım (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü) çalkalanır ve bulutumsu bir çözelti elde edilir. Örnek içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla formları oluşur. Bu sırada analit sulu fazdan ekstraksiyon çözücü fazına ekstrakte olur. Ardından santrifüj tüpü santrifüjlenerek, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü (sediment fazı şeklinde) birbirinden ayrılır. Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun enstrümantal yöntemler ile tayin edilir (Şekil 6) [37-39].



Şekil 1.4. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) sistemi [50].

DSSME yönteminin avantajları sırası ile şunlardır [51-54];

- Küçük hacimde ekstraksiyon ve dispersif çözücüsü kullanılır.
- Düşük maliyetlidir ve kolay bulunabilir laboratuvar ekipmanları kullanılır.
- Dispersif çözücüsünün kullanılması geniş yüzey alanına sahip ekstraksiyon fazı oluşumuna sebep olur. Bu da ekstraksiyon verimini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda prosedürün çok daha kısa bir sürede tamamlanmasını sağlar.
- Yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir.
- Tekrarlanabilirlik yüksektir.

1.5.1. DSSME ile İlgili Literatür Çalışmaları

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, organik türlerin, metal iyonların, metaloid ve organo metallerin tayininde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Aşağıda DSSME yöntemine ait literatür çalışmaları bulunmaktadır.

Farajzadeh ve arkadaşları, su örneklerinde bulunan bakırın tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniğini ve atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntemde ekstraksiyon öncesi Cu(II) iyonlarının 8-hidroksi kinolin ile kompleksi oluşturulmuştur. Bu yöntemde, ekstraksiyon çözücüsü olarak 250 μL kloroform, dispersif çözücüsü olarak 1.5 mL metanol kullanmışlardır. Bu yöntemde 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ gözlenebilme sınırı ve % 5.1 bağıl standart sapma elde etmişlerdir [56].

Mohammadi ve arkadaşları, su ve sertifikalı referans madde örneklerinde bulunan bakırın alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi bir dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniği geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, ekstraksiyon çözücüsü olarak 1,2-diklorobenzen, dispersif çözücüsü olarak etanol kullanmışlardır. Bu yöntemde 1.0 ng mL^{-1} – 0.6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında lineer bir kalibrasyon doğrusu, 0.5 ng mL^{-1} gözlenebilme sınırı ve % 1.4 bağıl standart sapma elde etmişlerdir [57].

Jiang ve diğ., çevresel su ve pirinç örneklerindeki eser miktarda Co ve Ni iyonlarını, GFAAS ile tayinleri öncesinde zenginleştirmek için bir dispersif sıvı-sıvı

mikroekstraksiyonu tekniği geliştirmişlerdir. Bu çalışmada kompleksleştirici olarak 1-(2-pridilazo) 2-naftol (PAN), ekstraksiyon çözücüsü olarak 15 μL CCl_4 ve dispersif çözücü olarak 1 mL aseton kullanmışlardır. 6.5 μL sediment faz GFAAS' ye enjekte etmişlerdir. Kobalt ve nikel için gözlenebilme sınırını 0.021 ng L^{-1} ve 0.033 ng L^{-1} olarak bulmuşlardır [58].

Seresthi ve arkadaşları, doğal sulardaki Cu, Ni, Cr ve Zn' nin eş zamanlı tayinleri için indüktif eşlemeli plazma-optik emisyon spektrometri ile DSSME' nin optimizasyonunu çalışmışlardır. Bu metal iyonlarının nötr komplekslerini oluşturmak için şelatlayıcı reaktif olarak sodyum dietil ditiyokarbamat, ekstraksiyon çözücüsü olarak 113 μL CCl_4 , dispersif çözücü olarak metanol kullanılmışlardır. Gözlenebilme sınırlarını 0,23-0,55 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bağıl standart sapma değerlerini 2,1-3,8 % aralığında bulmuşlardır [59].

Liang ve Sang, biyolojik ve su örneklerindeki kurşunun tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinin kombinasyonunu içeren bir yöntem geliştirmişlerdir. Şelatlayıcı reaktif olarak 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon, ekstraksiyon çözücüsü olarak karbon tetraklorür ve dispersif çözücü olarak etanol kullanmışlardır. Kurşun için elde edilen gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma değerleri sırası ile 39 ng L^{-1} ve % 3.2 şeklindedir [60].

Kokya ve Farhadi, palladyumun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi bir dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniği geliştirmişlerdir. Şelatlayıcı reaktif olarak tiyوريدazine, ekstraksiyon çözücüsü olarak 150 μL kloroform, ve dispersif çözücü olarak 1.5 mL etanol kullanmışlardır. Bu yöntemde 100–2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında lineer bir kalibrasyon doğrusu elde etmişlerdir. Gözlenebilme sınırı değerini 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve bağıl standart sapma değerini % 0.7 olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi su örneklerine uygulamışlardır [61].

Jahromi ve arkadaşları, su örneklerinde bulunan kadmiyumun tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniğini kullanmışlardır. Amonyum pirolidin ditiyokarbamatı kompleksleştirici reaktif olarak, 34 μL karbon tetra klorürü ekstraksiyon çözücüsü olarak ve 500 μL metanolü dispersif çözücü olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri kalibrasyon grafiğinin 0,6 ng L^{-1} gözlenebilme sınırı ile 2-10 ng L^{-1} aralığında doğrusal olduğu görülmüştür [62].

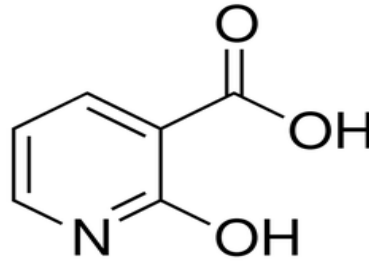
2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, eser düzeydeki kurşunun matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) yöntemi geliştirilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak karbon tetraklorür, dispersif çözücüsü olarak ise etanol kullanılmıştır. Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon öncesi 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit ile kompleksi oluşturulmuştur. Bu kompleksin karbon tetraklorür ile etkileşimini arttırmak yani karbon tetraklorürün tüm su fazına dağılması için karıştırma işlemi vorteks kullanılarak yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonunda ekstraksiyon fazındaki kurşun derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir.

2.1. Kullanılan Reaktifler

Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır. Kurşunun ara stok çözeltileri $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ stok çözeltiden ultra saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları; pH 3 için $\text{o-H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 4 için $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$, pH 5 için $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$, pH 6 ve 7 için $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ve pH 8 için $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tampon çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit (Şekil 3.1) kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit çözeltisi (% 0,05 w/v) olacak şekilde etil alkol içerisinde günlük olarak hazırlanmıştır. Çalışmada ekstraksiyon çözücüsü olarak karbon tetraklorür (Merck), ve dispersif çözücüsü olarak etanol (Merck) kullanılmıştır.



Şekil 2.1. 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asitin kimyasal formülü.



Şekil 2.2. Perkin Elmer 3110 Atomik absorpsiyon spektrometresi.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneylerde Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır (Şekil 3.2). Atomlaştırıcı olarak hava/asetilen alevi kullanılmıştır. AAS ile ölçüm işlemleri cihazın pik yüksekliği modunda mikroenjeksiyon sistemi kullanılarak yapılmıştır. Enjeksiyon yönteminde mikro hacimdeki numune çözeltisini sisleştiriciye vermek için klasik yöntemde kullanılan plastik kapiler borunun bir ucuna mini bir mikropipet ucu yerleştirilmiştir. Bu mikropipet ucuna bir mikropipet ile 100 µL örnek ve standart çözeltileri enjekte edilmiştir. Çözelti enjekte edildikten sonra analitik sinyal (absorbans) pik yüksekliği modunda okunmuştur. Ekstraksiyon fazı ile su fazının karışmasını sağlamak için VWR International marka vorteks karıştırıcı kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar esnasında kullanılacak kimyasalların tartım işlemleri 0.1 g duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda Milipore marka saf su cihazı ile elde edilen ultra saf su

kullanılmıştır. Sartorius PT – 10 marka pH metre ile çözeltilerin pH ayarlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Santrifüjleme işlemlerinde ALC marka santrifüj cihazı kullanılmıştır. Deneylerin yapılmasında Nichiryo ve Isolab markalarındaki 10 – 100 µL ve 100 – 1000 µL aralıklarında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

2.3. Deneyin Yapılışı

Yapılan çalışmalarda, $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tamponuyla pH 7' ye ayarlanan, Pb(II) derişimi $200 \mu\text{g L}^{-1}$ olan 10 mL' lik model çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözelti üzerine 150 mikrolitre % 0,1' lik 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit ilave edilmiş ve kompleks oluşumu için yaklaşık olarak 5 dakika beklenmiştir. 1250 µL etil alkol ve 150 µL CCl_4 içeren ekstraksiyon fazı bu model çözelti ortamına mikropipet ile enjekte edilmiştir. Daha sonra her tüp vorteks üzerinde 2 dakika karıştırılmıştır. Bu karışımlar 4000 rpm' de 6 dakika santrifüjlenerek CCl_4 fazının santrifüj tüpünün dibinde toplanması sağlanmıştır. Daha sonra daha yoğun olan ve tüpün alt kısmında toplanan CCl_4 fazı ile üst kısımda yer alan sulu faz pipet yardımıyla alınarak birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan yüksek yoğunluklu CCl_4 fazının hacmi etanolle 500 µL' ye tamamlanarak son hacimdeki kurşun derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir.

2.4. Gerçek örnek analizleri

Geliştirilen yöntem, Kayseri organize sanayi bölgesinden elde edilen 4 farklı atık su örneğinin kurşun içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Toplanan su örnekleri kullanılmadan önce $0.45 \mu\text{m}$ ' lik selüloz membran filtreden süzölmüştür. Daha sonra bu su örneklerinin 7 mL' sine geliştirilen DSSME yöntemi uygulanmıştır.

Geliştirilen DSSME yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla geliştirilen yöntem TMDA-64.2 water (su), TMDA 53.3 (su) ve SPS-WW2 waste water (atık su), GBW074425 soil (toprak), BCR-146 R Sewage sludge from industrial origin (Endüstriyel orijinli kanalizasyon çamuru), HR-1 Harbour sediment (Liman sedimenti) ve DC73349 Bush branches and leaves (çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddelerine uygulanmıştır. Aynı zamanda geliştirilen yöntem Kayseri ili Yahyalı ilçesine bağlı Merkez, Fethullah ve Kirazlı mahallelerinden toplanan toprak örneklerine,

Kirazlı mahallesinden alınan nehir sedimenti örneğine, salatalık, elma, vişne ve fasülye örneklerinin kurşun içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Toprak, kanalizasyon çamuru, sedimet, çalı dalı ve yaprağı standart referans maddelerinin, toprak, sediment ve gıda örneklerinin çözünürleştirilmesi için yaş yakma yöntemi kullanılmıştır. Yahyalı ilçesinden toplanan toprak, sediment ve gıda örneklerinin kurutulup, homojenize hale getirilmesinden sonra bu örneklerden 0.25 g hassas bir biçimde tartılıp behere alınmıştır. Standart referans maddelerinden ise kurşun içeriğine bağlı olarak uygun miktarlarda tartılıp beherlerin içerisine alınmıştır.

GBW074425 soil (toprak), BCR-146 R Sewage sludge from industrial origin (Endüstriyel orijinli kanalizasyon çamuru), HR-1 Harbour sediment (Liman sedimenti) standart referans maddelerinin, toprak ve sedimet örneklerinin üzerlerine 40 mL kral suyu ilave edilmiş ve ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örneklerin üzerine tekrar 40 mL kral suyu ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kral suyunun buharlaştırılması sonunda beherlerin içinde kalan kalıntılar, bir miktar saf su ile alınıp mavi band süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzöntülerin hacmi saf su ile 5 mL' ye tamamlanmış ve gerekli reaktiflerin ilavesinden sonra bu çözeltilere geliştirilen DSSME yöntemi uygulanmıştır.

DC73349 Bush branches and leaves (çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddesi ve Yahyalı ilçesinden toplanan gıda örneklerinin üzerlerine 10 ml HNO_3 ilave edilmiş ve ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Örneklerin üzerine tekrar 10 mL HNO_3 ve 5 mL H_2O_2 ilave edilmiş ve ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100°C ' de kuruluğa kadar yeniden buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Beherlerin içinde kalan kalıntılar, bir miktar saf su ile alınıp mavi band süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzöntülerin hacmi saf su ile 5 mL' ye tamamlanmış ve gerekli reaktiflerin ilavesinden sonra bu çözeltilere geliştirilen DSSME yöntemi uygulanmıştır.

3. BÖLÜM

BULGULAR

Geliştirilen DSSME üzerinde birçok faktörün etkisi olduğundan yapılan ayırma zenginleştirme işleminin verimindeki değişimleri gözlemleyebilmek için pH değişimi, ekstraksiyon çözücü türü ve hacminin etkisi, dispersif çözücü türü ve hacminin etkisi, ligant miktarının etkisi, vorteks karıştırma ve santrifüj sürelerinin etkisi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. % Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Geri kazanma verimi için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

% Geri Kazanma= (Tayin ile bulunan derişim/Teorik olarak hesaplanan derişim)x100

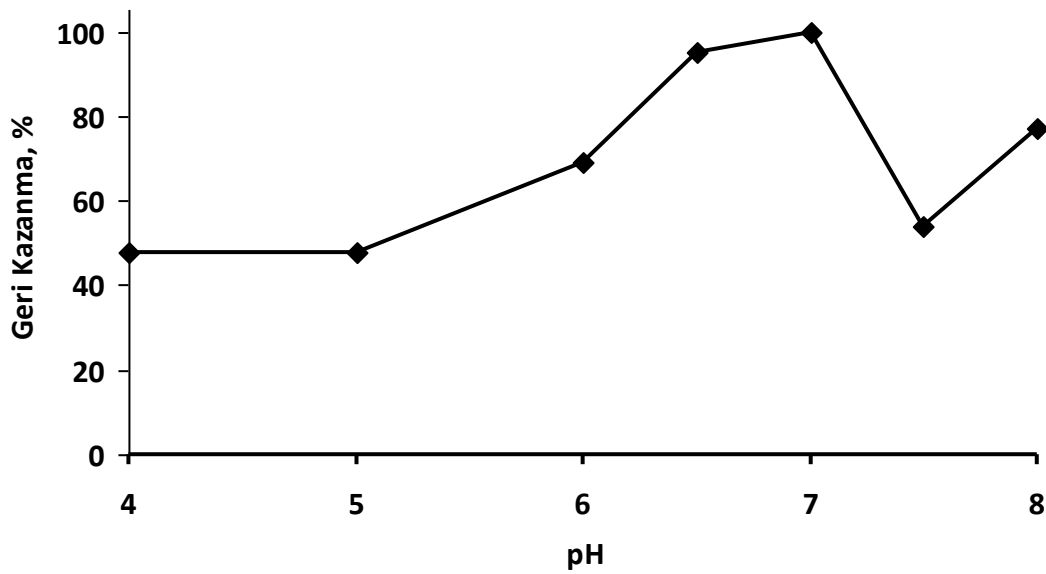
Buradaki tayin ile bulunan derişim; Belirli konsantrasyonda Pb(II) iyonu içeren model çözeltiye geliştirilen DSSME yönteminin uygulanması sonucu 0.5 mL' lik hacme alınan çözeltideki kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) okunan derişimidir. Teorik olarak hesaplanan derişim ise; % 100 olarak ekstraksiyon verimi elde edildiğinde AAS' de okunması gereken metal iyonu derişimidir.

3.1. Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Faktörler

3.1.1. Geri Kazanıma pH Etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DSSME) yönteminde metal komplekslerin oluşmasında ve bu oluşan komplekslerin apolar ekstraksiyon fazına ekstrakte edilmesi ortamın pH değerine bağlıdır. Bu yüzden pH etkisi birçok literatür çalışmalarında önemli görülmüş ve optimizasyon basamaklarında ilk sırada yer almıştır [37, 38]. Çok düşük pH değerlerinde çözelti içindeki hidronyum iyonları ligant için protonasyona neden olur ve kompleks oluşumunu olumsuz etkiler. Aynı şekilde pH değerinin

gereğinden fazla olması metal iyonlarını hidroksitleri şeklinde çöktürerek ekstraksiyon veriminin düşmesine neden olur. Maksimum ekstraksiyon verimi için gerekli olan optimum pH değerinin belirlenmesi bu yüzden ekstraksiyon verimini etkileyen önemli bir ölçüdür. Bölüm 3.3’ de anlatılan prosedür izlenerek, final pH değerleri 4.0- 8.0 arasında değişen model çözeltilerle yapılan deneyler sonucu elde edilen geri kazanım değerleri Şekil 4.1’ de verilmiştir. pH 6.5 ve 7.0 için kantitatif değerler elde edilmiştir. pH 7.0 çalışma pH’ sı olarak seçilmiştir.



Şekil 3.1. Pb(II) iyonunun geri kazanımına pH etkisi (N=3).

3.1.2. Geri Kazanıma Ekstraksiyon Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi

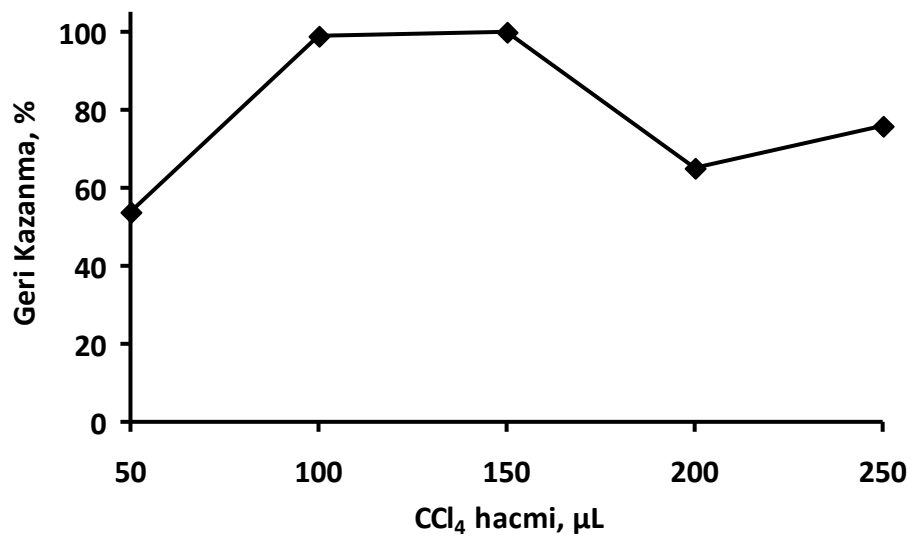
Kullandığımız yöntem bakımından seçilecek ekstraksiyon çözücüsünün yapısı ve hacimsel miktarı zenginleştirme faktörü ve ekstraksiyon verimi için optimize edilmesi gereken önemli bir parametredir [37]. Seçilecek ekstraksiyon çözücüsünün su ile karışmaması gerekmektedir. Yoğunluğu sudan daha düşük, uçuculuğu az ve santrifüj işlemi sonrasında tamamen toplanabilmeli ve dağılmamalıdır [39]. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda yöntemimizde, dikloro metan, karbondisülfür, kloroform ve karbon tetraklorür gibi organik çözücüler kullanılmış ve bu çözücülerin ekstraksiyon verimine etkileri incelenmiştir. Kantitatif geri kazanım değeri karbon tetraklorür kullanıldığı zaman elde edilmiştir. Geri kazanma verimleri Tablo 4.1’ de gösterilmiştir.

Çalışmanın sonraki aşamaları için karbon tetraklorür ekstraksiyon çözütüsü olarak kullanılmıştır.

Uygulanacak yöntemde maksimum verimin minimum ekstraksiyon çözütüsü kullanılarak elde edilmesi hedeflenmiştir. Karbon tetraklorürün kurşunun ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla model çözeltilere 50 –250 μL arasında değişen karbon tetraklorür ilave edilmiş ve % geri kazanım değerleri incelenmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile son hacimdeki kurşuna ait absorpsiyon değerleri okunmuş ve bu değerler yardımıyla % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. En iyi geri kazanım değeri 150 μL karbon tetraklorür kullanıldığı zaman elde edilmiştir. Geri kazanım verimlerinin CCl_4 hacmi ile değişimi Şekil 4.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Pb(II) iyonunun geri kazanıma ekstraksiyon çözütü türü etkisi (N=3).

Ekstraksiyon çözütü türü	Geri Kazanım, %
Diklorometan	33 $\pm$ 3
Karbondisülfür	30 $\pm$ 0
Kloroform	28 $\pm$ 3
Karbon tetraklorür	100 $\pm$ 0



Şekil 3.2. Pb(II) iyonunun geri kazanımına CCl_4 hacminin etkisi (N=3).

3.1.3. Geri Kazanıma Dispersif Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi

Örnek çözeltisinde bulunan kurşunun karbon tetraklorür fazına ekstraksiyonu için karbon tetra klorürün su fazında homojen olarak dağılması gerekmektedir. Bunu polaritesi su ile karbon tetraklorür arasında değişen dispersif çözücü ile sağlamak mümkündür. Bu amaç doğrultusunda dispersif çözücü olarak metanol, asetonitril, dimetil formamid, aseton ve etanol çözücüleri kullanılarak yöntemin optimizasyonu sağlandı. Geri kazanma değerleri incelendiğinde en uygun dispersif çözücüsünün etanol olduğu görülmüştür (Tablo 4.2).

Etanol hacminin geri kazanma üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için hacmi 0–1500 μL arasında değişen etanol çözücüleri sırası ile model çözeltilere enjekte edilmiş ve % geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler sonucunda kantitatif değerler 1250 μL etanol hacmi için elde edilmiştir (Şekil 4.3).

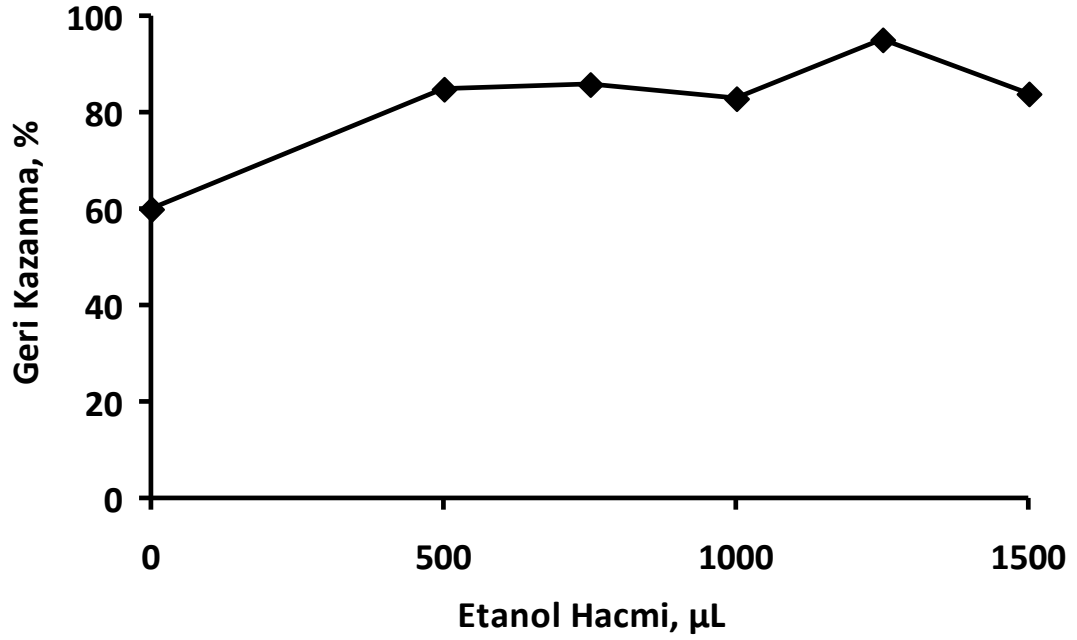
Tablo 3.2. Pb(II) iyonunun geri kazanımına dispersif çözücü türü etkisi (N=3).

Dispersif çözücü türü	Geri Kazanma, %
Metanol	22 $\pm$ 3
Asetonitril	41 $\pm$ 1
Dimetil formamid	20 $\pm$ 2
Aseton	24 $\pm$ 3
Etanol	100 $\pm$ 0

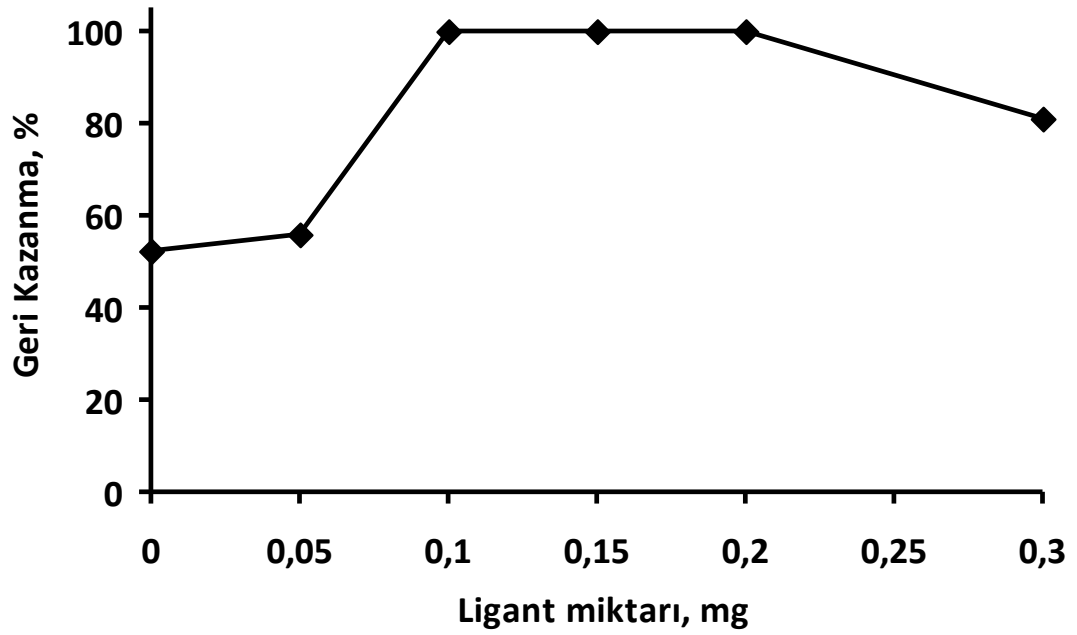
3.1.4. Geri Kazanıma Ligant Miktarının Etkisi

Bu çalışmada nötr Pb(II) iyonu kompleksi oluşturmak için 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit ligant olarak kullanılmıştır. En yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği ligant miktarını belirlemek için % 0,1 (w/v)' lik 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asitten model çözeltilere 0, 50, 100, 150, 200 ve 300 μL ilave edilmiş ve optimum şartlar altında geliştirilen yöntem uygulanmıştır. 0 ve 50 μL ilavelerinde sonuçların kantitatif olmadığı 100, 150 ve 200 μL ilavelerinde ise sonuçların kantitatif olduğu

görülmüştür. Optimum ligant miktarı 150 μL (0.15 mg) olarak seçilmiştir (Şekil 4.4). Bundan dolayı tüm çalışmalara bu değerle devam edilmiştir.



Şekil 3.3. Pb(II) iyonunun geri kazanımına etanol hacminin etkisi (N=3).



Şekil 3.4. Pb(II) iyonunun geri kazanımına ligant miktarının etkisi (N=3).

3.1.5. Geri Kazanıma Vorteks Karıştırma ve Santrifüj Sürelerinin Etkisi

Model çözelti ortamına ekstraksiyon fazının enjekte edilmesinden sonra bu karışım vorteks kullanarak karıştırılmıştır. Karıştırma süresinin kurşunun geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda 2–5 dk. arasında değişen vorteks karıştırma süreleri incelenmiştir. Kantitatif bir geri kazanım için 2 dk. vorteks karıştırma süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Optimize edilen ortam koşullarında ekstraksiyon fazının net olarak ayırımını sağlamak ve faz ayırımını hızlandırmak için karışımlar 4000 rpm’ de 2-10 dk. arasında değişen sürelerde santrifüjlenmiştir. Kantitatif geri kazanma değeri elde etmek için 6 dk. santrifüj süresinin yeterli olduğu görülmüştür.

3.1.6. Geri Kazanıma Örnek Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon veriminin yüksek olması için çözelti ortamındaki moleküllerin birbirleriyle yeterli temasta olması gerekmektedir. Moleküllerin birbirleriyle yeterli temasta bulunmaması halinde kompleks oluşumu olumsuz etkilenir ve bu da ekstraksiyon veriminin düşmesine neden olur. Bu nedenle örnek hacmi optimize edilmesi gereken önemli bir parametredir.

Numune hacminin ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla $150 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) iyonu içerecek şekilde 10, 15, 20, 30 ve 40 mL’ lik model çözeltiler hazırlanmıştır. Kurşunun 15 mL örnek hacmine kadar kantitatif olarak geri kazanılmış, 15 mL’ nin üstündeki hacimlerde ise geri kazanma değerleri kantitatif değildir. Optimum örnek hacmi olarak 15 mL seçilmiştir.

3.1.7. Geri Kazanıma Matriks İyonlarının Etkisi

Çözelti ortamında bulunan ve matriks etki gösterebilen bazı alkali ve toprak alkali katyonlar ile bazı anyonların analit konsantrasyonu oranına yüksek interferans etki yaptığı durumlarda kompleks oluşumu, dolayısıyla ekstraksiyon verimi araştırılmıştır. Bu amaçla incelenen yabancı iyonların değişik miktarlarını içeren model çözeltilere geliştirilen DSSME yöntemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon sonrası metal iyonlarının geri kazanma değerleri, Tablo 4.3’ te görüldüğü gibi eklenen matriks iyonu konsantrasyonlarında kantitatifdir. Tabloda yer alan değerler, tolerans sınırı değerleridir.

Tablo 3.3. Kurşunun geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi (N=3).

İlave Edilen İyon	Eklenen Madde	İyon Derişimi (µg/mL)	Geri Kazanma, %
Na ⁺	NaNO ₃	5000	98 ±2
K ⁺	KCl	1000	100±2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	1000	100 ±5
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	2.5	95±4
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	10	98 ±6
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	750	94 ±2
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	2.5	96 ±4
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ . 4H ₂ O	5	94 ±5
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2500	104 ±6
Cl ⁻	KCl	1000	100±2

3.2. Geliştirilen Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen DSSME yönteminin performansına ait gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve % bağıl standart sapma (% BSS) değerleri hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında gözlenebilme GS, TS ve % BSS değerleri şu şekilde hesaplanmıştır.

GS= 3s/m, s: standart sapma, m: doğrusal kalibrasyon grafiğinin eğimi.

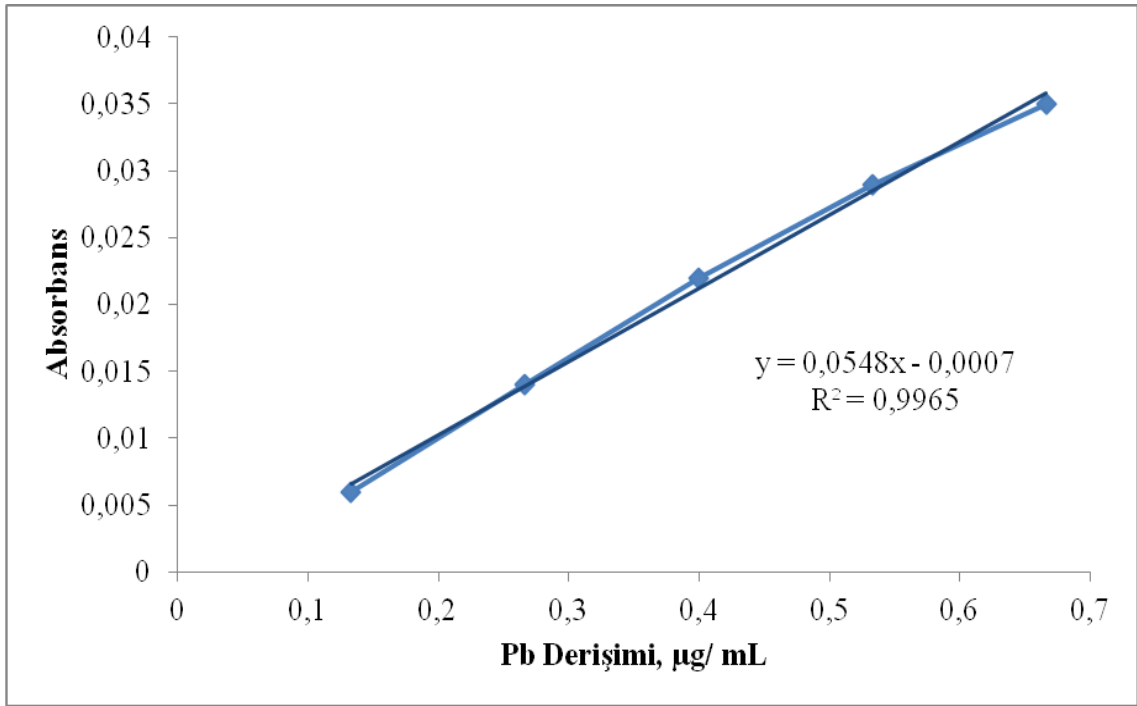
TS= 10s/m, s: standart sapma, m: doğrusal kalibrasyon grafiğinin eğimi.

Burada s: standart sapma değeri, 10 paralel 15 mL kör çözeltisine yöntemin uygulanması sonucunda okunan absorbans değerlerinin standart sapmasıdır. Diğer bir ifade olan m ise, doğrusal kalibrasyon grafiğinin denklemindeki eğim değeridir.

Yönteme ait % BSS' yi bulmak için geliştirilen yöntem 0.5 µg Pb(II) iyonu içeren 7 adet model çözeltiye uygulanmış ve son hacimdeki kurşun derişiminin standart sapmasının (s) ortalama kurşun derişimine (x) bölünmesi ile bu değer hesaplanmıştır.

Yönteme ait GS, TS ve % BSS değerleri sırasıyla $8.3 \mu\text{g L}^{-1}$, $27.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ve % 5.9 şeklindedir.

Geliştirilen yöntemin en uygun deneysel koşullarda artan konsantrasyonlarda Pb(II) içeren model çözeltilere uygulanmasıyla elde edilen kalibrasyon doğrusu grafiği Şekil 4.5' de verilmiştir.



Şekil 3.5. Pb(II) iyonu için elde edilen kalibrasyon doğrusu.

y: Cihazdan okunan absorbans değeri.

x: Cihazdan okunan absorbans değerine karşılık gelen konsantrasyon değeri.

3.3. Standart Referans Madde Analizi

Geliştirilen DSSME yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, bölüm 3.3' de izah edilen DSSME yöntemi TMDA-64.2 water (su), TMDA 53.3 (su) ve SPS-WW2 waste water (atık su), GBW074425 soil (toprak), BCR-146 R Sewage sludge from industrial origin (Endüstriyel orijinli kanalizasyon çamuru), HR-1 Harbour sediment (Liman sedimenti) ve DC73349 Bush branches and leaves (çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddelerine uygulanmıştır. Son hacimdeki kurşun derişimi AAS' de ölçülmüştür. Geliştirilen yöntem her bir örnek için 5 paralel olacak şekilde uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.4 ve Tablo 4.5' de gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, geliştirdiğimiz DSSME yönteminin bazı su, gıda, toprak ve sediment örneklerinde bulunan kurşun miktarının kantitatif olarak hesaplanmasında uygulanabileceğini göstermiştir.

Tablo 3.4. Su sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N=5).

Sertifikalı referans madde	Bulunan, $\mu\text{g L}^{-1}$	Sertifika değeri, $\mu\text{g L}^{-1}$	Geri kazanma, %
TMDA-53.3	339±22	349	97
TMDA-64.2	287±20	288	100
SPS-WW2 Waste water	508±39	500±3	102

Tablo 3.5. Katı standart referans madde analiz sonuçları (N=5).

Standart referans madde	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	Sertifika değeri, $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri kazanma, %
GBW074425 soil	24.4±0.17	24.7±1.4	99
BCR-146 R Sewage sludge	609±19	^a 583±17	104
HR-1 Harbour sediment	134±2	139	96
DC73349 Bush branches and leaves	49±3	47±3	104

a: Kral suyu kullanarak ekstrakte edilebilen miktar.

3.4. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem, Kayseri organize sanayi bölgesinden elde edilen 4 farklı atık su örneğinin, Kayseri ili Yahyalı ilçesine bağlı Merkez, Fethullah ve Kirazlı mahallelerinden toplanan toprak örneklerine, Kirazlı mahallesinden alınan nehir sedimenti örneğine, salatalık, elma, vişne ve fasülye örneklerinin kurşun içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem her bir örnek için 5 paralel olacak şekilde uygulanmıştır. Örneklerin kurşun içeriği Tablo 4.6’ da verilmiştir.

Tablo 3.6. Çeşitli su, gıda, toprak ve sediment örneklerinin analit içerikleri (N=5) .

Sıvı Örnekler	Derişim, $\mu\text{g L}^{-1}$
Atık su-I	TSA
Atık su-II	50±6
Atık su-III	TSA
Atık su-IV	70±2
Gıda Örnekleri	Derişim, $\mu\text{g g}^{-1}$
Salatalık	TSA
Elma	1.33±0.15
Vişne	TSA
Fasülye	TSA
Toprak ve Sediment Örnekleri	Derişim, $\mu\text{g g}^{-1}$
Merkez	14.0±1.4
Fethullah	28.4±2.3
Kirazlı	11.5±0.0
Sediment	11.1±1.4

TSA: Tayin sınırının altında.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) sıvı veya sıvı çözelti haline getirilebilen örneklerde eser element tayininde yaygın bir analiz tekniğidir. Eser elementlerin derişimlerinin düşük olması ve ortamdaki bozucu etkilerin bulunması analizi zorlaştırmaktadır. Bu zorlukların aşılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Yapılan bu araştırmada ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DSSME) yöntemi kullanılmıştır. Örnek çözeltilerinde bulunan kurşunun 2-hidroksipiridin-3-karboksilik asit ile kompleksi oluşturulmuş ve oluşan bu kompleksin mikro hacimdeki CCl_4 fazına ekstraksiyonu sağlanmıştır. Son hacimdeki kurşun derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir.

Yöntem üzerinde etkisi olan pH, dispersif ve ekstraksiyon çözücüsünün türleri, dispersif çözücüsünün ve ekstraksiyon çözücüsünün miktarı, ligand miktarı, santrifüj zamanı, vorteks zamanı gibi önemli analitik parametreler optimize edilmiştir.

İlk olarak optimum pH değeri belirlenmiştir. Bunun için pH' ı 4-8 arasında değişen model çözeltiler kullanılmıştır. Ortam pH' sının, kompleks oluşumuna ve ekstraksiyon verimine etkisi incelendiğinde pH 7' de kantitatif geri kazanım değerinin elde edildiği görülmüştür. Optimum pH 7 olarak seçilmiştir.

Maksimum ekstraksiyon verimi elde etmek için dikloro metan, karbondisülfür, kloroform, iyonik sıvı ve karbon tetra klorür gibi organik çözücüler ekstraksiyon çözücüler olarak denenmiştir. En yüksek geri kazanım değeri ekstraksiyon çözücüsü olarak CCl_4 kullanıldığında görülmüştür. Karbon tetra klorür hacminin kurşunun ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla model çözeltilere 50–250 μL

arasında değişen CCl_4 ilave edilmiş ve bu karışımlara optimum şartta yöntemimiz uygulanmıştır. Optimum şartlar 150 μL karbon tetra klorür kullanıldığı zaman elde edilmiştir.

Polaritesi su ile karbon tetra klorür arasında değişen dispersif çözücü türlerinin ekstraksiyon verimine etkisini incelemek için metanol, asetonitril, dimetil formamid, aseton ve etanol çözücüleri kullanılarak yöntemin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. En yüksek geri kazanma değeri etanol kullanıldığı zaman elde edildiğinden dispersif çözücü olarak etanol tercih edilmiştir. Kurşunun geri kazanımına dispersif çözücü hacminin incelenmesinde etanolün 0–1500 μL arasında değişen hacimleri denenmiştir. 1250 μL etanol kullanıldığında kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Ligant miktarının geri kazanıma etkisi incelenmiştir. pH' sı 7 olan model çözeltilerde 0-0.3 mg arasında değişen ligant miktarları tarandı. 0.1-0.2 mg aralığındaki ligant ilavelerinde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Optimum değer 0.15 mg olarak seçilmiştir.

Model çözelti ortamına karbon tetraklorür ve etanol karışımının enjekte edilmesinden sonra elde edilen karışım 2–5 dk. arasında vorteks kullanarak karıştırılmıştır. Kantitatif geri kazanma elde etmek için 2 dk. vorteks karıştırma süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Vorteks ile karıştırma işleminden sonra sulu faz ve organik fazın birbirinden ayrılması için 4000 rpm' de 2- 10 dk. arasında model çözeltilere santrifüjleme işlemi uygulanmıştır. Kantitatif geri kazanma elde etmek için 6 dk. santrifüj süresinin yeterli olduğu görülmüştür.

DSSME yönteminde örnek hacminin geri kazanıma olan etkisini incelemek amacıyla 10-40 mL aralığında örnek hacimleri çalışılmıştır. 15 mL' ye kadar analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Yöntemin optimizasyonu model çözelti ortamında yapılmıştır. Fakat matriks etkisi olarak isimlendirdiğimiz bazı katyon ve anyonların yöntemin bazı gerçek örneklerle uygulanması esnasında girişim yaptığı ve geri kazanım değerlerine etki ettiği bilinmektedir. Bu nedenle K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} ve Cr^{3+} gibi

katyon ve anyonların Pb(II) iyonunun geri kazanma değerine etkisi incelenmiştir. Geliştirilen yöntemde tolere edilebilir matriks iyonları derişimi Tablo 5.3' de verilmiştir.

Yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntem TMDA-64.2 water (su), TMDA 53.3 (su) ve SPS-WW2 waste water (atık su), GBW074425 soil (toprak), BCR-146 R Sewage sludge from industrial origin (Endüstriyel orijinli kanalizasyon çamuru), HR-1 Harbour sediment (Liman sedimenti) ve DC73349 Bush branches and leaves (çalı dalı ve yaprağı) standart referans maddelerine uygulanmıştır. Bulunan sonuçların standart referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumlu ve kantitatif olduğu görülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.4 ve Tablo 5.5' de verilmiştir.

Yöntem son olarak Kayseri ili Yahyalı ilçesinden toplanan 5 farklı toprak, bulgur, pirinç, nohut ve fasülye örneklerinin ve Yahyalı ilçesi Kirazlı mahallesinden geçen ırmak sedimenti' nin kurşun içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Aynı zamanda geliştirilen yöntem Kayseri organize sanayi bölgesinden toplanan atık su örneklerinin kurşun içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Sonuç olarak geliştirilen DSSME yönteminin bazı avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Yöntem çeşitli su ve sıvı çözeltileri hazırlanabilecek örnekler (gıda, toprak ve sediment) için kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinine olanak sağlamaktadır.
- Kullanılan organik çözücü miktarının düşük olması, yöntemi hem çevresel anlamda cazip kılmakta hem de yöntemin kullanılmasında ekonomik anlamda avantaj sağlamaktadır.
- Yöntemin uygulama aşamaları oldukça basittir.
- Yöntem, az miktarda örnek gerektirmekte, böylece çok düşük örnek miktarlarında dahi yöntem kullanılabilir.

- Bu yöntemde analiz için alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin kullanılması diğer pahalı analiz tekniklerine göre büyük bir avantaj sağlamaktadır.
- Mikroenjeksiyon ile analiz sayesinde çok küçük örnek hacimleri ile analiz mümkün olmuştur.

KAYNAKLAR

1. Kursun ve anorganik bileşikleri. <http://www.isagu.net/meslekhas/> [03.05.2007].
2. Kursun. <http://www.kimyaevi.org/elementler/kursun/kursun.asp> [03.05.2007].
3. Gidlow DA. Lead toxicity. **Occup Med (Lond)**. 2004; 54(2):76–81.
4. Kovenko, V., 2007. Balya kursun madenleri (Türkiye). http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/21_9.pdf [03.05.2007].
5. Tunçbilek A. Kursun Zehirlenmesi (Saturnism). İç: Akdur R, Çöl M, Isık A, _dil A, Durmuşoglu M, Tunçbilek A (editörler). Halk Sağlığı. Ankara: Antıp AS Yayınları, 1998: 453–62.
6. Akü ve Matbaa İşçilerinde Kursun Zehirlenmesi Taranması, ikinci asama. Ankara: İSGÜM Basımevi; 1986.
7. <http://web.itu.edu.tr/~ozcanm/kim/20128.pdf> [03.05.2007]
8. Markowitz M. Lead poisoning. In Nelson textbook of pediatrics (17 th ed). Chine: Saunders, 2004: 2358-62.
9. Weyermann, M., Brenner, H., 1997. Alcohol consumption and smoking habits as determinants of blood lead levels in a national population sample from Germany. **Arch Environ Health**, 52 (3), 233-239.
10. Weaver, V. M., Davoli, C.T., Murphy, S. E., Sunyer, J., Heler, P. J., Colosimo, S. G., Groopman, J. D., 1996. Environmental tobacco smoke exposure in inner-city children. **Cancer Epidemiol**, 5, 135-137.
11. Danadevi, K., Rozati, R., Saleha-Banu, B., Hanumanth, Rao P., Grover, P., 2003. DNA damage in workers exposed to lead using comet assay. **Toxicology**, 187, 183–193.
12. Garcia-Leston, J., Mendez, J., Pasaro, E., Laffon, B., 2010. Genotoxic effects of lead: An updated review. **Environment International**, 36, 623–636.
13. Philip AT, Gerson B., 1994. Lead poisoning. **Clin Lab Med**, 14(2), 423-44.
14. Karaçayır, N., 2009. Dilovası ve Kandıra'da yaşayan iki-altı yaş arasındaki çocuklarda kan kurşun düzeyi ve anemi ilişkisi. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları, Uzmanlık Tezi, Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi.
15. Velicangil S., 1980. Koruyucu ve sosyal tıp. İstanbul, Filiz Kitabevi, 2. Baskı.

16. Batır, M. B., 2014. Kurşun (Pb) ve Bakır (Cu) Ağır Metal Stresi Uygulanan Enginar (*Cynara scolymus* L.) Tohumlarının Fidelerinde Oluşan DNA Değişikliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Anabilim Dalı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
17. Patterson, C., Ericson, J., Manea-Krichten, M., Shirahata, H., 1991. Natural skeletal levels of lead in *Homo sapiens* uncontaminated by technological lead. **Sci. Total Environ**, **107**, 205-236.
18. Kaiser, H., 1973. Guiding concepts relating to trace analysis, **Pure Appl. Chem.**, **34**, 35-61.
19. Tuzen, M., Saygı, K. O., Soylak, M., 2008. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, **52 (2)**: 632–639.
20. Narin, İ., Soylak, M., Elçi, L., Doğan, M., 2000. Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column. **Talanta**, **52 (6)**:1041–1046.
21. Tuzen, M., Soylak, M., 2007. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, **147 (1–2)**:219–225.
22. Soylak, M., Yılmaz, E., 2010. Sorbent extraction of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR)–metal chelates on Diaion SP-850 adsorption resin in order to preconcentration/separation. **Journal of Hazardous Materials**, **182, (1–3)**: 704-709.
23. Bahadır, Z., Bulut, V. B., Ozdes, D., Duran, C., Bektas, H., Soylak, M., 2014. Separation and preconcentration of lead, chromium and copper by using with the combination coprecipitation-flame atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **20 (3)**:1030-1034.
24. Akita, S., Takeuchi, H., 1999. Cloud point extraction using polyoxyethylene nonyl phenyl ethers. **J., Chinese Inst., Chem., Engin.** **30 (4)**: 273–281.
25. Tani, H., Kamidate, T., Watanabe, T., 1997. Micelle-mediated extraction. **J. Chromatogr. A**, **780**: 229-241.

26. Pohl P., 2009. Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines. **Food Chem.** **114**:996-1001.
27. Quina F. H., Willie, L. H., 1999. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach. **Ind. Eng. Chem. Res.**, **38**:4150-4168.
28. Seresthi, H., Khojeh, V., and Samadi S., 2011. Optimization of dispersive liquidliquid microextraction coupled with inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. **Talanta**, **83**, 885-890.
29. Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F., Berijani, S., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A** **1116** (1-2):1-9.
30. Şahin, Ç. A., Durukan, İ., 2011. Ligandless-solidified floating organic drop microextraction method for the preconcentration of trace amount of cadmium in water samples. **Talanta**. **85**, (1):657-661.
31. Moens, L., Smaele, T. D., and Dams, R., Broeck P. V. D., and Sandra, P., 1997. Sensitive, Simultaneous Determination of Organomercury, -lead, and -tin Compounds with Headspace Solid Phase Microextraction Capillary Gas Chromatography Combined with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, **Anal. Chem.** **69**, 1604-1611.
32. Centineo, G., González, E. B., Sanz-Medel, A., 2004. Multielemental speciation analysis of organometallic compounds of mercury, lead and tin in natural water samples by headspace-solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A** **1034** (1-2):191-197.
33. Lord, H., Pawliszyn, J., 2000. Evolution of solid-phase microextraction technology. **Journal of Chromatography A**, **885**, 153-193.
34. Kataok, H., Heather L., Pawliszyn, J., 2000. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **Journal of Chromatography A**, **880**, 35-62.

35. Alpendurada, M. D. F., 2000. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, **889**, 3–14.
36. Lord, H., Pawliszyn, J., 2000. Evolution of solid-phase microextraction technology. **Journal of Chromatography A**, **885**, 153–193.
37. Soylak, M., Yilmaz, E., 2011. Ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. **Desalination**, **275** (1–3):297–301.
38. Khan, S., Soylak, M. Kazi, T. G., 2013. Room Temperature Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid Phase Microextraction for the Separation/Preconcentration of Trace Cd^{2+} as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) Complex from Environmental and Biological Samples and Determined by FAAS. **Biol Trace Elem Res**, **156**:49–55.
39. Zeid A., Othmana, A., Yilmaz, E., Habilaa M., & Soylak, M., 2013. Development of a dispersive liquid–liquid microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry using a microinjection system for the enrichment, separation, and determination of nickel in water samples. **Desalination and Water Treatment**, **51**, 34–36.
40. Psillakis, E., Kalogerakis, N., 2002. Developments in single-drop microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **21** (1):54–64.
41. Xu, L., Basheer, C., Lee, H. K., 2007. Developments in single-drop microextraction. **Journal of Chromatography A**, **1152**, (1–2), 184–192.
42. Ahmadi, F., Assadi, Y., Hosseini, S. M. R. M., Rezaee, M., 2006. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. **Journal of Chromatography A**, **1101** (1–2):307–312.
43. Bidabadi, M. S., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., 2009. Solidified floating organic drop microextraction for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). **Journal of Hazardous Materials**, **166** (1): 291–296.
44. Şahin, Ç. A., Tokgöz, İ., 2010. A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions

- by flow injection flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 667 (1–2):83–87.
45. Mohamadi, M., Mostafavi, A., 2010. A novel solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion for separation and preconcentration of palladium in aqueous samples. **Talanta**, **81** (1–2):309–313.
 46. Kenanoğlu Ö., 2014. Alevli Atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanarak su örneklerinde eser miktardaki Hg(II) iyonlarının tayini için katılaştırılmış yüzen organik damla ile ultrason-destekli emülsifikasyon mikroekstraksiyonunun uygulanması. Yüksek lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü.
 47. Barahona F., Gjelstad A., Bjergaard S., P., Rasmussen K., E., 2010. Hollow fiber- Liquid-phase Microextraction of Fungicides from Orange Juices. **J. Chromatogr A**, **1217**, 1989–1994.
 48. Dimitra A., Lambropoulou, Triantafyllos A., Albanis, 2005. Application of hollow fiber liquid phase microextraction for the determination of insecticides in water. **Journal of Chromatography A**, 1072(1):55–61.
 49. Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F., Berijani, S., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, 1116 (1–2):1–9.
 50. Zgoła-Grześkowiak A., Grześkowiak T., 2011. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry** 30, 1382–1399.
 51. Bayhan, Z., 2012. Çeşitli örneklerde dispersif sıvı - sıvı mikro ekstraksiyon ile nikel tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
 52. Rivas R., E., García I., L., Córdoba M., H., 2009. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part, B** 64, 329–333.
 53. Zgoła A., - Grzeskowiak, T., 2011. Dispersive liquid-liquid microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 30 (9):1382–1399.
 54. Rezaee, M., Yamini, Y., Faraji, M., 2010. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, **1217** (16):2342–2357.

55. Hemmatkhah P., Bidari A., Jafarvand S., Hosseini MRM., Assadi Y., 2009. Speciation of chromium in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry. **Microchim Acta**, **166**, 69–75.
56. Farajzadeh, M. A., Bahram, M., Mehr, B. G., Jönsson, J. A., 2008. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper(II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples. **Talanta** **75(3)**:832–840.
57. Mohammadi, S. Z., Afzali, D., Baghelani, Y. M., 2009. Ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction of trace amount of copper ions. **Analytica Chimica Acta**. **653(2)**:173–177.
58. Jiang, H., Qin, Y., and Hu, B., 2008. 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**, 1170-1175.
59. Seresthi, H., Khojeh, V., and Samadi, S., 2011. Optimization of dispersive liquidliquid microextraction coupled with inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. **Talanta**, **83**, 885-890.
60. Liang, P., Sang, H., 2008. Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration. **Analytical Biochemistry**, **380(1)**: 21–25.
61. Kokya, T. A., Farhadi, K., 2009. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, **169 (1–3)**:726–733.
62. Jahromi, E. Z., Bidari, A., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Jamali, M. R., 2007. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in water samples. **Analytica Chimica Acta**. **585 (2)**: 305–311.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Mehmet KARACA

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 22 Ekim 1988, Kayseri

Medeni Durumu: Bekâr

Tel: +90 539 731 17 87

email: mehmet.krc@hotmail.com

Yazışma Adresi: Kılıçaslan mahallesi, Molla sokak, 27/4, Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya	2011
Lise	Menemen Anadolu Lisesi	2006

YABANCI DİL

İngilizce