T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Analitik Kimya Anabilim Dalı

MİKROEKSTRAKSİYON İLE BAKIRIN DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROMETRİK TAYİNİ

Hazırlayan
Esra KIRANARTLIGİLLER

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Yüksek Lisans Tezi

Kasım 2014
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Analitik Kimya Anabilim Dalı

MİKROEKSTRAKSİYON İLE BAKIRIN DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROMETRİK TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Esra KIRANARTLIGİLLER

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri birimi Tarafından FBY-14-5147 No'lu proje ile desteklenmiştir.

Kasım 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.

Esra KIRANARTLIGİLLER

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Mikroekstraksiyon İle Bakırın Deriştirilmesi ve Spektrometrik Tayini’’ adlı yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan	**Danışman**
Esra KIRANARTLIGİLLER	Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Analitik Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İbrahim NARİN

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Esra KIRANARTLIGİLLER** tarafından hazırlanan **"Mikroekstraksiyon İle Bakırın Deriştirilmesi ve Spektrometrik Tayini**'' adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

…/…/2014

JÜRİ **İmza**

Başkan : Prof. Dr. Sibel SARAÇOĞLU

Üye :Prof. Dr. İbrahim NARİN

Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun .....tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2014

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Saim ÖZDAMAR

TEŞEKKÜR

Bana bu konuda çalışma olanağı sağlayan, araştırma süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a sonsuz saygı ve teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında sabırla, her türlü yardımı esirgemeyen, Arş. Gör. Erkan YILMAZ' a teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuar çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Aktardığı bilgi ve deneyimleriyle her zaman geliştirici ve öğretici olan sayın hocam Prof. Dr. İbrahim NARİN' e çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, "**Mikroekstraksiyon ile Bakırın Deriştirilmesi ve Spektrometrik Tayini**" başlık ve FBY-14-5147 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürler ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima her anlamda destekleyen sürekli arkamda olan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Esra KIRANARTLIGİLLER

Kayseri, Kasım 2014

MİKROEKSTRAKSİYON İLE BAKIRIN DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROMETRİK TAYİNİ

Esra KIRANARTLIGİLLER

Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2014
Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu çalışmada, bakır(II)'nin 1-(2-piridilazo)-2-naftol şelatı halinde zenginleştirilmesi ve ayrılması için bir dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon metodu sunulmuştur. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-Dekanol ve dispersif çözücüsü olarak da etanol kullanıldı. Bakır(II)'nin ekstraksiyon verimi üzerine etkili pH, 1-(2-piridilazo)-2-naftol miktarı, ekstraksiyon çözücüsünün türü ve hacmi, dispersif çözücüsünü türü ve hacmi, örnek hacmi gibi analitik parametreler optimize edildi. Bazı matriks iyonlarının etkileri de araştırıldı. Bakır(II) için gözlenebilme sınırı 0.9 µg L^{-1}'dir. Metodun zenginleştirme faktörü 30'dur. Metodun validasyonu TMDA-51.3, TMDA-64.2 ve SPS-WW2 atık su sertifikalı referans maddelerinin analizi ile kontrol edilmiştir. Metot bazı gıda ve su örneklerinin bakır içeriklerinin tayinine uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, 1-Dekanol, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, bakır, zenginleştirme.

PRECONCENTRATION AND SPECTROMETRIC DETERMINATION OF COPPER BY MICROEXTRACTION

Esra KIRANARTLIGİLLER

Erciyes University, Institute of Health Sciences
Master Thesis, November 2014
Advisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

In this study, a dispersive liquid-liquid microextraction method for the preconcentration and separation of copper(II) as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol chelates has been presented. 1-decanol as the extraction solvent and ethanol as the dispersive solvent were used. The analytical parameters including amount of pH, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, type and volume of extraction solvent, type and volume of dispersive solvent, sample volume etc which were affected extraction efficiency of copper(II) were optimized. The influences of some matrix ions were also investigated. The detection limit for copper(II) was 6.6 $\mu g\ L^{-1}$. The preconcentration factor of the method was 30. The validation of the method was checked by the analysis of TMDA-51.3, TMDA-64.2 and SPS-WW2 water certified references materials certified reference material. The method was applied to determination of copper contents of some food and water samples.

Keywords: Dispersive liquid-liquid microextraction, 1-decanol, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, copper, enrichment .

İÇİNDEKİLER

MİKROEKSTRAKSİYON İLE BAKIRIN DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROMETRİK TAYİNİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ii
KABUL ONAY iii
TEŞEKKÜR iv
ÖZET v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
KISALTMA VE SİMGELER ix
TABLOLAR LİSTESİ xi
ŞEKİLLER LİSTESİ xii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Bakır 3
2.2. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri 4
2.3. Mikroekstraksiyon Teknikleri 7
2.3.1. Katı Faz Mikroekstraksiyon 7
2.3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon 9
2.3.3. Tek Damla Mikroekstraksiyon 10
2.3.4. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon 10
2.3.5. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon 11
2.3.6. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon 11
2.3.7. DSSME ile İlgili Bazı Literatür Çalışmaları 14
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi 15
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları 16

2.5.1. Işın Kaynakları 17

2.5.2. Atomlaştırıcılar 20

2.5.3. Monokromatör 22

2.5.4. Alıcı 22

2.5.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler 22

2.5.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini 26

3. GEREÇ VE YÖNTEM 27

3.1. Gereç 27

3.1.1. Kullanılan Cihazlar 27

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler 28

3.2. Deneyin Yapılışı 31

3.3. Gerçek Örnek Analizleri 32

4. BULGULAR 33

4.1. pH'ın Etkisi 33

4.2. Ekstraksiyon Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi 34

4.3. Dispersif Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi 35

4.4. Ligant Miktarının Etkisi 36

4.5. Vorteks Karıştırma ve Santrifüj Sürelerinin Etkisi 37

4.6. Örnek Hacminin Etkisi 38

4.7. Matriks İyonlarının Etkisi 38

4.8. Geliştirilen Yöntemin Analitik Performansı 39

4.9. Gerçek Örneklerden Analit İyonlarının Geri kazanma Çalışmaları 40

4.10. Sertifikalı Referans Madde Analizi 41

4.11. Gerçek Örnek Uygulamaları 42

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 43

6. KAYNAKÇA 47

ÖZGEÇMİŞ 55

KISALTMA VE SİMGELER

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

BÇ : Birlikte Çöktürme

BNE : Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

DD-TDME : Doğrudan Daldırma Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Direct Immersion Single Drop Microextraction)

DSSME : Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon

EBL : Elektrotsuz boşalım lambaları

ETAAS : Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

GFAAS : Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

GS : Gözlenebilme Sınırı

GSA : Gözlenebilme Sınırının Altında

HSSE : Homojen Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

ICP : İndüktif Eşleşmiş Plazma

ICP-MS : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi

ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi

IUPAC : Uluslararası Temel ve Uygulumalı Kimya Birliği

KFE : Katı Faz Ekstraksiyon

KFME : Katı Faz Mikroekstraksiyon

mA : Mili Amper

N : Çalışılan Paralel Sayısı

OF–SFME : Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon

OKL : Oyuk Katot Lambası

PAN : 1-(2-piridilazo)-2-naftol

ppb : Milyarda Bir

ppm : Milyonda Bir

SAME : Sürekli Akış Mikroekstraksiyon

SFME : Sıvı Faz Mikroekstraksiyon

SSE : Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

SSSME : Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon

SY-TDME : Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Head-Space

	Single Drop Microextraction)
TDME	**:** Asılı Damla Mikroekstraksiyon
TS	**:** Tayin Sınırı
TSA	**:** Tayin Sınırı Altında
YKODME	**:** Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon
ZF	**:** Zenginleştirme Faktörü

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri 21

Tablo 4.1. Bakır'ın Geri Kazanma Değerlerine Ekstraksiyon Çözücü Türünün Etkisi (N=3). 34

Tablo 4.2. Bakır'ın Geri Kazanma Değerlerine Dispersif Çözücü Türünün Etkisi (N=3) 36

Tablo 4. 3. Bakır'ın Geri Kazanma Değerlerine Matriks İyonlarının Etkisi (N=3). 39

Tablo 4.4. Yöntemin Analitik Performansına Ait Bazı Analitik Parametreler. 40

Tablo 4.5. Bakır'ın Su Örneklerine Ekleme ve Geri kazanma Değerleri (N=5). 41

Tablo 4.6. Sertifikalı Referans Madde Analiz Sonuçları (N=5). 42

Tablo 4.7. Bazı Gıda Örneklerinin Analit İçerikleri (N=5) 42

Tablo 5.1. Geliştirilen DSSME Yönteminin Literatürdeki Diğer Çalışmalar İle Karşılaştırılması 46

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. DSSME yöntemine ait deneysel akış şeması 12

Şekil 2.2. Oyuk Katod Lambası (OKL) 18

Şekil 3.1. 1-(2-piridilazo)-2-naftol kimyasal formülü. 29

Şekil 3.2. Cd-1-(2-piridilazo)-2-naftol kompleksinin kimyasal yapısı. 29

Şekil 3.3. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin deneysel akış şeması. 31

Şekil 4.1. Bakır'ın Geri Kazanma Değerlerine pH'ın Etkisi 33

Şekil 4.2. Bakır'ın Geri Kazanma Değerlerine Ekstraksiyon Çözücüsü Hacminin Etkisi 35

Şekil 4.3. Bakır'ın Geri Kazanma Değerlerine Dispersif Çözücüsü Hacminin Etkisi .. 36

Şekil 4.4. 1-(2-piridilazo)-2-naftol Miktarının Bakır' ın Geri Kazanma Değerlerine Etkisi 37

Şekil 4.5. Santrifüj Süresinin Bakır' ın Geri Kazanma Değerlerine Etkisi 37

Şekil 4.6. Bakır'ın Geri Kazanma Değerlerine Örnek Hacminin Etkisi..... 38

1. GİRİŞ

Bakır doğada çok yaygın bir elementtir. Doğal olaylar yoluyla ile doğada yayılır. Bakır çeşitli gıdalarda, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorbsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir iz elementtir. Çoğu bakır bileşiği ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşip bağlanır. Çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Genellikle doğada suda çözünür bakır bileşikleri tarım uygulamalarında kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Havadaki bakır konsantrasyonu genellikle oldukça düşüktür, bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen dökümcülerin yakınlarında yaşayan kişiler bu tür bir maruz kalmayı yaşamaktadırlar. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir.

Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır. Bu durum iki gün sonra geçer ve bu aşırı hassasiyetten olur.

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve bakır hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilmektedir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin hasarı, demiyelinizasyon, böbrek hastalığı ve korneada bakır bırakma ile karakterize edilmektedir.

Eser elementler genellikle ppm (µg/mL) ve ppb (µg/L) düzeyinde derişime sahip elementlere denir. Bu elementler vücutta oldukça düşük miktarlarda bulunmalarına

rağmen organizma için önemli görevler üstlenirler. Bu elementlerden herhangi birinin organizmada tamamen yok olması ölüme bile sebep olabilir. mg/kg, µg/kg veya mg/L, µg/L derişim düzeylerine sahip organik ve inorganik örnekler eser elementtir ve eser element analiz yöntemleri ile tayin edilirler.

Atomik absorpsiyon ile eser elementlerin tayininde en büyük sorunu, tayin edilecek analit konsantrasyonun cihazın tayin sınırından daha düşük olması ve matriks ortamından kaynaklı girişimler nedeni ile tayinin doğru yapılamaması teşkil etmektedir. Bu matriks girişimlerin engellenmesi ve analit konsantrasyonun tayin sınırının üstüne getirilmesi amacı ile birlikte çöktürme (BÇ), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE), katı faz ekstraksiyonu (KFE), sıvı-sıvı ekstraksiyon (SSE) gibi ayırma/zenginlestirme metotları geliştirilmiştir.

Ancak bu yöntemlerin, zenginleştirme faktörlerinin yetersiz olması, uygulama alanlarının dar olması, zaman alıcı yöntemler olması, fazla miktarda organik çözücüler gerektirmesi gibi olumsuz özelliklere sahip olmaları araştırmacıları yeni yöntemler geliştirmeye yönlendirmiştir. Bundan dolayı örnek hazırlamada son yıllardaki eğilim ise hızlı, ucuz, yüksek zenginleştirme faktörüyle çalışılabilen, basit ve organik çözücüleri düşük hacimde tüketebilen çevresel örnek hazırlamada popüler bir teknik olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) tekniğidir. Yöntemin genel prensibi, sulu fazda ligant ile kompleks oluşturmuş olan analitin mikro düzeyde hacimde ekstraksiyon çözücüsü kullanarak, ikinci bir faza ekstrakte etmektir.

Bu çalışmada, eser düzeyde bulunan bakırın alevli AAS ile tayini öncesi matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Eser düzeyde bulunan Cu(II)'nin 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kompleksi hailinde, 1-Dekanol fazına mikroekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bakır

İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minareli bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir (1-3).

Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Endüstride bakırın önemli bir yeri vardır. Bakırın endüstri için önemi, dünya' nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması ve endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapabilmesinden dolayıdır. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır (2-4).

Bakır sağlığa yararlı olup ancak yüksek dozda alındığında toksik etki gösterebilir (5). Bakır, vücut dokusunun yenilenmesinde ve kemik yapısının sağlamlığının sağlanmasında görevli enzimler için gereklidir. Enerji üretiminde ve protein sentezlenmesinde görev alan bakır minerali, alyuvarların oluşumuna da katkıda bulunur. Çinko ve C Vitamini kullanımı ile beyin ve sinir sistemi sağlığı için gereklidir. Saç ve deri sağlığının korunması açısından da önemli bir mineraldir. En az 16 proteinin yapısında bulunan bakır, yaşayan bütün sistemlerin hücresel faaliyetlerinde gerekli olan yaşamsal bir elementtir (6-8).

Yetişkinlerde günlük ortalama 0,5-1 mg, çocuklarda 1-2 mg ve bebeklerde 2,5 mg kadar bakır alınması günlük bakır ihtiyacını karşılayacaktır (9). Vücutta bakır eksikliği durumunda kansızlık görülür. Bakır eksikliği, vücut direncinin azalmasına, güçsüzlüğe, deride yara ve egzama gibi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Ayrıca, saç dökülmesi,

iştahsızlık, ishal ve çarpıntı meydana gelebilir. Bağışıklık sistemi zayıflar. Kemikler ve dokuların yapısı bozulur. İnsan vücudu besinlerdeki bakırın ancak %5 kadarını emebilmektedir. Bakır eksikliği, bakır açısından yetersiz beslenme, bakırın vücut tarafından yeterince emilememesi ya da fazla çinko alımı gibi nedenlerden kaynaklanabilmektedir (10, 11).

Bakırın kanda fazla olarak bulunmasıyla Wilson hastalığı meydana gelir (9). Bu hastalıkla bakırın normal atılımı engellenir, fazla olan bakır enzimlerin üzerinde normalde bağlanmadığı doku proteinlerine bağlanır (12). Bu durumda toksik düzeyde bakır karaciğer, beyin, böbrek ve korneada birikir. Vücutta bakır fazlalığı, kanser riskini büyük oranda arttırmasının yanı sıra depresyon, şizofreni, bunaklık, hipertansiyon gibi ciddi zihinsel ve bedensel rahatsızlıklara yol açabilmektedir.

2.2. Eser Element Analizi ve Zenginleştirme Yöntemleri

Teknolojinin ilerlemesiyle yüksek saflıktaki maddelere duyulan ihtiyaç da giderek artmaktadır. Dünya nüfusunun son yıllardaki hızlı artışı, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği, enerji ve besin yetersizliği, çevre kirliliğini beraberinde getirmiştir (1). Çevre kirliliğine paralel olarak ta artış gösteren ağır metallerin (civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi) gıda, hava, toprak ve su gibi insan ile birebir ilişkili olan örneklerde birikimi artmıştır. Kirlenmiş suların, topraktan yetişen kirli besinlerin ve toksik maddeler içeren havanın organizmaya girmesi sağlığı doğrudan etkilemektedir. Bu tarz çevre ve sağlık sorunlarının giderek artması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bundan dolayı çevre kirliliği, elektronik, sanayi gibi birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve tayinlerinin yapılması yüksek derecede önem kazanmıştır (13, 14).

Eser analizdeki tekniklerinin ilerlemesiyle birlikte “eser derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı da zamanla ilerlemelere paralel olarak değişmektedir.

1940’ lardan önce, % 10^{-1}-10^{-2}, seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3}-10^{-5}, 1965’lerde ise % 10^{-6}-10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir. ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı öneren Kaiser’dir. Kaiser, ppm (parts

per million) ve ppb (parts per billion) tanımlarını izah etmiştir. Bugünkü kabul edilen eser derişim aralığı; % 10^{-2}-10^{-6} dır, % 10^{-6}'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak kabul edilmiştir. İlk yapılan kantitatif eser element analizi, 1879'da Gutzeit'in kalitatif Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir (15, 16).

Son zamanlarda geliştirilen tekniklerle eser bileşenler de ayrıca alt gruplara ayrılmıştır.

Bunlar şu şekildedir:

a) Eser bileşenler, derişimleri 100–10000 ppm veya gramda 100–10000 mg olanlar,

b) Mikro–eser bileşenler, derişimleri 10^{-7}-10^{-4} ppm veya gramda 0.1-100 pg (pikogram) olanlar,

c) Nano eser bileşenler, derişimleri 10^{-10}-10^{-7} ppm veya gramda 0.1-100 fg (femtogram) olanlar,

Ayrıca örnek miktarı 0.1-1 mg kadarsa ve bu numunede eser bileşenin derişimi % 0.01 seviyesindeyse, buna sub-eser analiz, mikro eser analiz denir (17).

Eser analizde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Son yıllarda eser metaller, çok çeşitli su, toprak, biyolojik örneklerde ve yiyecek örneklerinde tayin edilmiştir. FAAS, ETAAS, ICP-OES ve ICP-MS gibi birçok analitik tekniğin seçicilik ve duyarlılığına rağmen, çevresel örneklerdeki düşük derişimleri ve yüksek matriks girişimlerinden dolayı tayin edilmeden önce eser metallerin matrikslerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir (13-16). Eser element analizinde kullanılan aletsel yönteme göre eser element tayininde şu problemlerle karşılaşılır (13-16, 18, 19).

1. Eser element derişiminin, doğrudan tayininin yapılamayacak kadar küçük olması,

2. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,

3. Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementin ayrılması,

4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analitin bulunduğu ortamdan kurtarılması ve küçük bir hacimde toplanması (18-21).

Eser analizde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında aşağıdaki birçok kolaylık sağlanmış olur. Bunlar (18-21):

- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.

- Eser elementler uygun ortama alındığı için, matriks etkileri giderilmiş olur.

- Büyük örnek hacimlerinde bulunan analit küçük örnek hacimlerin alındığı için örneğin homojen olmayışından gelebilecek hatalar yok edilmiş olur.

- Ayırma işlemi ile örnek bilinen ortam içine alındığından, örnek ortamına benzer standart çözeltiler hazırlanması kolaylaşır.

- Seçimlilik artırılır.

Ayırma ve zenginleştirme işlemleri analitik uygulamalarda oldukça yaygın kullanılan en önemli adımdır. Literatürde yapılan ayırma ve zenginleştirme çalışmaları incelendiğinde birlikte çöktürme (20), sıvı-sıvı ekstraksiyon (22), katı faz ekstraksiyon (21) ve bulutlanma noktası (23) gibi klasik yöntemler göze çarpmaktadır. Ancak bu yöntemler aşağıda belirtilen dezavantajlara sahiptir:

- Düşük önderiştirme faktörleri elde edilir.

- Otomasyon zorluğu bulunmaktadır.

- Uzun zaman alıcıdırlar.

- Prosedürler karmaşıktır.

- Zararlı kimyasallar ve organik çözücüler büyük miktarlarda kullanılır.

- Zararlı kimyasalların ve organik çözücülerin fazla miktarda kullanılmasının sonucunda çevre kirliliğinin meydana çıkışı, atık arıtma ve ilave işletme maliyetleri meydana gelir.

- Laboratuvar personelinde sağlık risklerine sebep olurlar (13, 24-26).

21. yüzyılda ideal örnek hazırlama teknikleri, çevre dostu olmaları, daha az kimyasalın ve organik çözücünün kullanılması, hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olması ve en önemlisi de minimize edilmiş sistemlerin kullanılması gibi avantajları da beraberinde getirmiştir. Bu nedenle literatür çalışmaları incelendiğinde, katı faz mikroekstraksiyon (KFME), dispersive sıvı-sıvı miksroekstraksiyon (DSSME), tek damla sıvı mikroekstraksiyon (TDME) ve oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (OF-SFME) gibi mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgi önemli ölçüde artmıştır (27-30). Bu mikroekstraksiyon yöntemleri;

- Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ve sıvı-katı ekstraksiyonlarda kullanılan toksik ve pahalı ekstraksiyon sıvılarının kullanımını mikrolitre seviyelerine indirmeleri,

- Buharlaştırma, saflaştırma gibi ayrı işlemlere gerek duyulmaması,

- Yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi,

- Ekstraksiyon ve zenginleştirmenin yanı sıra ayırma işleminin de yapılabilmesi,

- Ekstraksiyon sonrasında alınan örneğin doğrudan spektroskopik ve kromatografik sistemlere enjekte edilebilmesine olanak sağlaması gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda klasik sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin yerlerini almaya başlamışlardır (27-30).

2.3. Mikroekstraksiyon Teknikleri

2.3.1. Katı Faz Mikroekstraksiyon

Katı faz mikro ekstraksiyon yönteminde silika veya polimerik bir adsorban üzerine uygun fonksiyonel grupların bağlanması sonucu elde edilen sabit bir faz kullanılır. KFME tekniği ile düşük veya ılımlı polariteli hedef analitler sulu örneklerden katı adsorban fazına ekstrakte edilir. Esktraksiyon işlemi sonunda adsorban üzerinde tutunan analitler uygun bir elüentin mikrolitre hacmi ile desorbe edilir. Desorpsiyon sonrasında

elüent çözeltisi içerisindeki analit konsantrasyonu uygun bir spektroskopik ya da kromatografik yöntem ile tayin edilir (30-32).

Polimerik adsorban ile kaplanmış ergitilmiş silika KFME enjektörünün içine yerleştirilmiştir. KFME enjektörü analiz edilecek örnek çözeltisine yerleştirildikten sonra piston aşağı doğru ittirilerek fiberin iğne ucundan çıkması sağlanır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra fiber tekrar geri çekilir. Fiber üzerinde adsorbe olan analitler elüsyon işleminden sonra uygun bir spektroskopik ya da kromatografik yöntemle tayin edilir.

KFME tek basamakta örnekten maddeyi zenginleştirme, matriksten ayırma ve de tayin etme işlemidir. Geliştirildiğinden beri bu yöntem çevresel, biyolojik ve gıda analizlerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin, sularda uçucu organik bileşiklerin, eser elementlerin, biyolojik olarak aktif maddelerin, fenollerin, pestisitlerin ve poliaromatik hidrokarbonların tayininde kullanılmıştır (30-32).

Klasik örnek hazırlama yöntemleri ile karşılaştırıldığında KFME' nin aşağıda belirtilen önemli avantajları vardır (31-32):

- Hızlı, kolay, organik çözücüye ihtiyaç duymayan ve hassas bir ekstraksiyon metodudur.

- Analitleri matriksten çekerken aynı zamanda zenginleştiren bir yöntemdir.

- Basit ve etkili bir adsorpsiyon/desorpsiyon tekniğidir.

- Geniş bir derişim aralığında doğrusal sonuçlar vermektedir.

- Taşınabilir boyutlarda portatif hale getirilebilecek kadar küçük mekanizmalıdır.

- Çok düşük analit miktarlarında bile hassas ölçüm yapmak mümkündür.

KFME uygulamalarının aşağıda belirtilen bazı çok önemli dezavantajları da bulunmaktadır: (32).

- Aparatların kullanım sayısı sınırlıdır.

- Tekrarlanabilirlik düşük ve seçicilik azdır .

Ancak bu dezavantajlara rağmen KFME teknolojisi biyoanalitik, çevre ve gıda gibi birçok alanda kullanılmaktadır (30-32). Bu problemlerin üstesinden gelmek için, sonraki yıllarda daha basit ve daha ucuz bir seçenek olan sıvı faz mikroekstraksiyon (SFME) yöntemleri geliştirilmiştir.

2.3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon

1990' ların ortalarında ortaya çıkan sıvı faz mikroekstraksiyon (SFME) minyatürize örnek hazırlama yaklaşımına bir alternatiftir (13). SFME yönteminin temeli, sulu fazda bulunan analit ya da analitlerin su ile karışmayan mikrolitre hacmindeki bir başka çözücü fazına ekstrakte edilmesine dayanır (27-29).

Sıvı faz mikroekstraksiyon (SFME) klasik sıvı-sıvı ekstraksiyondan ayıran fark ise ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylere indirilmesidir. Bu sayede hem zenginleştirme yapılır, hem aşırı miktarda çözücü kaybı önlenir hem de buharlaştırma işlemine gerek kalmaz. SFME ile ekstraksiyonda maddeler genellikle sulu bir örnek (verici faz, donor faz) içerisindedir. Su ile karışmayan organik çözücü alıcı faz (acceptor faz) olarak kullanılır.

Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi aşağıdaki şekillerde uygulanır;

I) Asılı Damla (Tek damla) Mikroekstraksiyon (33) (Single Drop Microextraction, TDME)

II) Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction, OF–SFME) (33)

III) Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (29) (Solidified Floating Organic Drop Microextraction, YKODME)

IV) Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (28) (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DSSME)

2.3.3. Tek Damla Mikroekstraksiyon

1996‘ da Jeannot ve Cantwell tarafından geliştirilen TDME yönteminde, mikro şırınga vasıtasıyla oluşturulan 1-10 μL hacminde organik çözücü damlacığı eksraksiyon ortamında tutulur. Belirli bir süre sonunda analit örnek çözeltisi fazından pasif difüzyon ile asılı damla içerisine alınır ve uygun spektroskopik ya da kromatografik yöntemler ile tayin edilir (34, 35).

Tek damla mikroekstraksiyonunun avantajları, düşük maliyetli olması, ekstraksiyon işlemi sırasında kullanılan ekipmanların kolay bulunabilir olması, organik çözücü kullanımının minimum düzeyde tutulması ve analitik cihazlara kolayca entegre edilebilmesi şeklinde sıralanabilir (34-38).

Enjektörün ucundaki organik damlacığın karıştırılan sıvı içerisindeki fiziki kararsızlığı, yüzey alanı dar olan damlacığın ekstraksiyon işlemini sınırlandırması, ekstraksiyon işleminin uzun sürmesi de TDME yönteminin dezavantajları olarak özetlenebilir (38).

TDME yönteminin uygulamaları şunlardır:

1-Doğrudan daldırma (DD)-TDME

2-Headspace (sıcak yüzey) (SY)-TDME

3-Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (SSSME)

4-Sürekli akış mikroekstraksiyon (SAME)

2.3.4. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon

SFME’ ye alternatif olarak geliştirilen tek kullanımlık, polipropilenden üretilmiş gözenekli liflerin kullanıldığı bir tekniktir (39). Bu teknikte gözenekli, oyuk fiberin lumen olarak adlandırılan bölümünde birkaç mikrolitre hacminde organik çözücü bulunduğundan mikro hacimdeki ekstraksiyon çözücüsü örnek çözeltisi ile doğrudan etkileşmez (40). Ekstraksiyon öncesi gözenekli lif, su ile karışmayan bir organik çözücüye bırakılır. Bu işlem ile organik çözücü liflerin gözeneklerinin içine girerek lifin duvarlarında ince bir tabaka meydana getirir. Ve sonra lumen kısmı akseptör çözelti ile

doldurulur. Akseptör çözeltisi, organik çözücü (iki-fazlı sistem) olabileceği gibi asidik veya bazik sulu çözelti de (üç fazlı sistem) olabilir. Bu şekilde hazırlanmış gözenekli lif, analitlerin bulunduğu sulu çözelti kabına yerleştirilir. Ekstraksiyon işleminin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için örnek çözeltisi sürekli karıştırılır. Analitler sulu çözeltiden porlardaki organik faz aracılığıyla ekstrakte olur. Sonra da lumen içindeki analit alıcı çözeltiye geçer (39-41).

2.3.5. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon

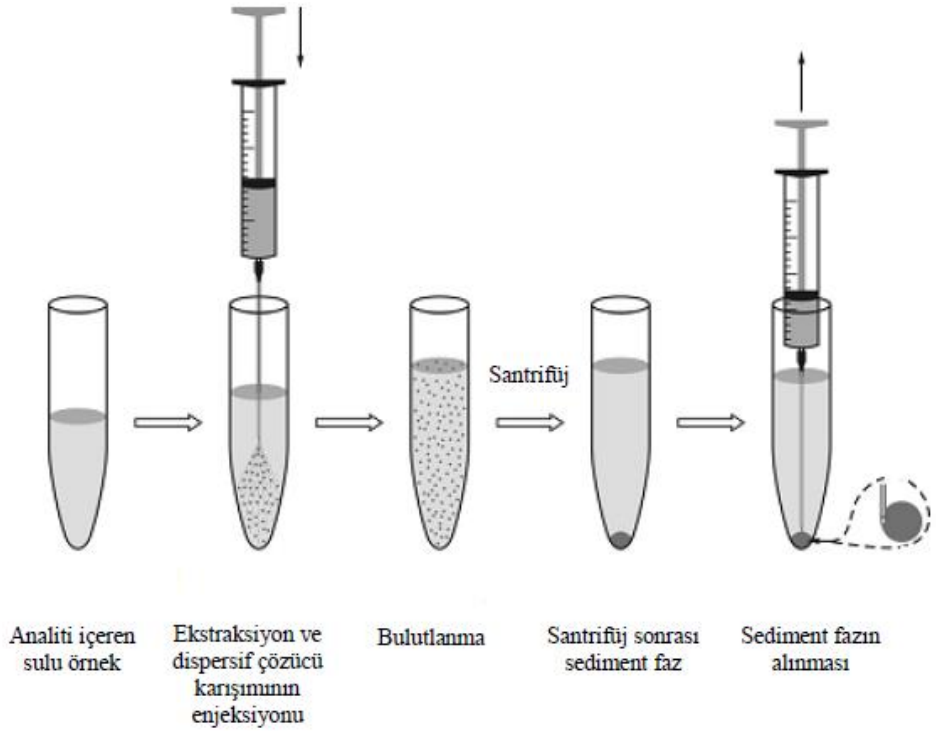
Bu yöntemde, bir manyetik karıştırıcı sulu örnek içeren beherin altına yerleştirilerek bir karıştırma ve aynı zamanda bir ısıtma işlemi yapılır. Karıştırma esnasında yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha düşük olan ve su ile karışmayan 1-Dekanol ve undekanol gibi ekstraksiyon çözücüsü bir damla şeklinde su fazının üstüne bırakılır. Karışma sırasında su fazındaki analit/analitler bu ekstraksiyon fazına ekstrakte olurlar. Ekstraksiyon işleminin ardından soğutulan sistemde kısa zamanda donarak katılaşan mikrodamla, bir spatül yardımıyla alınır, uygun çözücüyle çözülür ve analitik cihazla analiz edilir (42).

YKODME'nin diğer SFME metotlarına karşı avantajları uygulamanın kolay olması, düşük miktarda toksik çözücü kullanımı, iyi tekrarlanabilirlik ve kesinlik, yüksek önderiştirme faktörleri elde edilmesi ve karışık matrikslere sahip örneklerin analizi için uygun olması gibi özetlenebilir. (42) Kriterlere uygun çözücü çeşitlerinin oldukça sınırlı olması ve damlanın su fazında dağılmadan kalabilmesini sağlamak yöntemin dezavantajlarıdır (42).

2.3.6. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DSSME) yeni bir sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemidir. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin temeli, bulutlanma noktası ekstraksiyon (BNE) ve homojen sıvı-sıvı ekstraksiyon (HSSE) yöntemlerine benzer bir üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır (27, 43, 44). Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde iki faz vardır. Bunlar analiti/analitleri içeren su ve organik çözücü fazlarıdır (ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücüsü). DSSME yöntemine ait işlem basamakları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Öncelikle ekstraksiyon

çözücüsü ve dispersif çözücünün uygun bir karışımı analit/analitleri içeren sulu örneğin içine enjekte edilir ve direkt olarak ya da bir karıştırma işlemi sonunda bulutsu bir karışım (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü/ analit) elde edilir. Bu sırada su fazında bulunan analit/analitler ekstraksiyon çözücüsü fazına ekstrakte olur. Santrifüj kullanılarak yapılan ayırma işleminden sonra konik tüpün dibinde sediment faz çöker ve bu küçük fazdaki analit derişimi bir spektroskopik ya da kromatografik yöntem ile tayin edilir.



Şekil 2.1. DSSME yöntemine ait deneysel akış şeması (43).

Ekstraksiyon, ekstraksiyon çözücüsü ve örnek çözeltisi arasındaki dağılım dengesine dayanır. Dağılma katsayısı (K), ekstraksiyon çözücüsündeki ve örnek çözeltisindeki analit derişimlerinin oranıdır. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu sadece yüksek veya orta derecede lipofilik özellikteki (K>500) analitler için uygulanabilirdir ve yüksek derecede polariteye sahip özellikteki nötral analitler için uygun değildir. Asidik ya da bazik analitlerin dağılma katsayısı ise, örnek çözeltisinin pH değerinin kontrol edilmesiyle arttırılabilir (44).

Metallerin ekstraksiyonunda metal katyonlarının uygun bir ligand ile hidrofobik kompleksleri oluşturulur ve bu şekilde dağılma katsayısı arttırılarak metallerin

ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Metal katyonlarının ekstraksiyonunda hidrofobik komplekslerin elde edilmesi ve bu kompleksin ekstraksiyonu için çözelti pHı en önemli parametrelerdendir (43).

Uygun bir ekstraksiyon çözücüsünün seçilmesi DSSME yönteminin başlıca parametresidir. Ekstraksiyon çözücüsü iki şartı sağlamalıdır: Birincisi su ile karışmamalıdır. Diğeri ise, ilgilenilen bileşikleri ekstrakte etme yeteneğine sahip olmalıdır. Dispersif çözücüsü ise ekstraksiyon çözücüsünde çözünür ve suyla karışabilir olmalıdır. Bu karışma sayesinde örnek çözeltisi içerisinde bulutsu çözelti oluşturulmuş olur ve bu da ekstraksiyon çözücüsünün sulu fazda küçük damlalar halinde dağılmasını sağlar (44-47). Litaratür çalışmaları incelendiğinde esktraksiyon çözücüsü olarak karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, diklorometan ve iyonik sıvıların kullanıldığı, dispersif çözücü olarak da polarite derecesi su ile ekstraksiyon çözücüsü arasında olan etanol, metanol, aseton, asetonitril ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerin kullanıldığı görülmektedir (46-47). Ancak son yıllarda yapılan literatür çalışmalarına incelendiğinde yoğunluğu sudan daha düşük olan 1-Dekanol ve undekanol gibi ekstraksiyon çözücüleri kullanılmaktadır (13).

Ekstraksiyon çözücüsü hacminin zenginleştirme faktörü ve dolayısıyla yöntemin gözlenebilme sınırı üzerinde büyük etkisi vardır. Yüksek hacimde ekstraksiyon çözücüsü kullanıldığı durumda faz ayrımından sonra elde edilen organik faz hacmi artarken analitin organik fazdaki derişimi azalır. Bundan dolayı seçilen ekstraksiyon çözücüsü hacmi hem yüksek zenginleştirme faktörü sağlamalıdır, hem de santrifüjden sonraki basamaklar için hacminin yeterli olması gerekir. DSSME yöntemlerinde genellikle 5-100 mikrolitre hacmindeki ekstraksiyon çözücüsü kullanılır (45).

Dispersif çözücü hacmi, doğrudan bulutsu çözeltinin oluşumunu, ekstraksiyon çözücüsünün sulu fazda dağılma derecesini, yüzey alanını, dolayısıyla da ekstraksiyon verimini doğrudan etkiler. DSSME metodlarında genellikle 0.5-1.5 mL dispersif çözücü kullanılır (43-49).

DSSME çalışmalarında ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon ve su fazının bir biri içerisinde dağılması ve analitin ekstraksiyon fazına geçebilmesi için yeterli olmalıdır. Ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon çözücüsü karışımının örnek çözeltisine

enjeksiyonundan santrifüjleme öncesine kadar geçen süre olarak tanımlanır. DSSME çalışmalarında denge durumuna çok çabuk ulaşılır ve ekstraksiyon işlemi çok kısa sürede gerçekleşir.

DSSME yöntemini diğer mikroekstraksiyon yöntemlerinden ayıran en temel özellik, kullanılan mikro damlanın çözücü yardımıyla dağıtılarak ekstraksiyon için diğer damla yöntemlerine kıyasla çok geniş bir yüzey alanı elde edilmesidir. Ekstraksiyon fazı yüzeyindeki bu artış, sadece ekstraksiyon verimini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda prosedürün çok daha kısa bir sürede tamamlanmasını sağlar. Yöntemin kolaylığı, düşük maliyeti, yüksek geri kazanmaı, zenginleştirme faktörü ve organik çözücülerin az kullanımı yönteme ait diğer önemli avantajlardır (43-47).

2.3.7. DSSME ile İlgili Bazı Literatür Çalışmaları

Aşağıda eser metallerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılmış DSSME yöntemleri için verilen literatür çalışması örnekleri bulunmaktadır.

Seresthi ve arkadaşları, doğal sulardaki Cu, Ni, Cr ve Zn' nun tayinleri için deneysel dizayn yaparak indüktif eşlemeli plazma-optik emisyon spektrometri ile dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu' nun optimizasyonunu çalışmışlardır (50). Soylak ve Yilmaz, su örneklerinde bulunan kurşunun alevli AAS ile tayini öncesi zenginleştirilmesi için iyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirmişlerdir (46).

Rivas ve arkadaşları su örneklerinde çok düşük miktarda bulunan antimon ve arseniğin türlendirilmesi için dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniğini ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemini kullanmışlardır (47). Soylak ve Yılmaz, çeşitli çevresel ve maden örneklerinde bulunan Altın'ın zenginleştirilmesi için iyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirmişlerdir (48).

Hemmatkhah ve arkadaşları su örneklerindeki kromun türlendirilmesi için dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniğini ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemini kullanmışlardır (51). Tabrizi, dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi kullanarak çeşitli su örneklerindeki demir miktarını tayin etmiştir. Türleme yöntemi ile de Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının tayinini gerçekleştirmiştir (54).

Al-Othman ve arkadaşları, su örneklerinde bulunan nikelin ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kombinasyonunu kullanmışlardır (55). Khani ve arkadaşları su örneklerinde bulunan bakırın alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi zenginleştirilmesi için dispersive sıvı sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirmişlerdir (56). Khan ve arkadaşları, su örneklerinde bulunan kadmiyumun analizi öncesi dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu temelli bir zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir (57).

Shah ve arkadaşları kan örneklerinde bulunan kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi zenginleştirilmesi için sıcaklık kontrollü iyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirmişlerdir (58). Bayhan, çeşitli örneklerdeki nikelin dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile tayini yöntemini geliştirmiştir (49).

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

1955 yılında Walsh, Alkemada ve Milatz atomik absorpsiyon spektrofotometresini (AAS) geliştirmiş ve analitik amaçlarla kullanılmışlardır. Yaptığı çalışmalar sonucu Walsh atomik absorpsiyon spektroskopisinin kimyasal analize uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir. İlk ticari AAS cihazı, 1960 yılında piyasaya çıkarılmış ve günümüze kadar değişik markalarda birçok modeli geliştirilmeye devam etmektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması (soğurulması) üzerine kurulmuştur. AAS tekniğinde element atomlarının uyarılması sırasında enerji seviyeleri arasındaki geçişler için gereken enerji miktarları, her element için farklıdır ve AAS bu farklılıklardan yararlanır (59).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, seçici, basit ve pratiktir. AAS jeolojik, biyolojik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (55). Son yıllarda atomik spektroskopi alanında indüktif eşleşmiş plazma (ICP), lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler düşük maliyetli, pratik ve basit olduğundan analitik uygulamalarda daha yaygın kullanılmaktadır (58).

AAS' de ilk aşamada örnek atomlaştırılır, daha sonra ışın kaynağından gelen ışıma ile de analit atomları buluşturulur. Uyarılan analit atomları absorpsiyon yapar, dedektörden alınan sinyal örnek derişimiyle eşleştirilir.

AAS, atomik hale getirilen analitin kendine özgü dalga boyunda ışın absorplamasını ve sonuçta düşük enerji düzeyinden yüksek enerji düzeyine geçişini esas alır.

Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının, N_1, temel düzeydeki atom sayısına, N_0, oranı Boltzman eşitliği ile verilir.

$$\mathbf{N_1/N_0 = A(-\Delta E / kT)}$$

Burada A, belirli bir sistem için uyarılma durumuna ilişkin her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayılarının oranı (P_1/P_0) olarak ifade edilen bir sabit, E: uyarma enerjisi, k: Boltzman sabiti, T: mutlak sıcaklıktır (59).

Bu eşitliğe göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Uyarılmış seviyedeki atom sayısı temel seviyedeki atom sayısından oldukça küçüktür. 3000 K' nin altında 500 nm'den daha küçük dalga boylarında, uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısının yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu sebeple temel seviyedeki atom sayısı, ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir (60).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz, Lambert–Beer yasasına dayanır, yani ortama gelen ışıma şiddetinin (I_0), ortamdan çıkan ışıma şiddetine (I) oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A) ilgilenilen elementin derişimi (c) ile doğru orantılıdır. Atomik ve moleküler absorpsiyonda, bir absorpsiyon ortamından geçen ışığın şiddeti ile absorpsiyon ortamının kalınlığı "b" ve absorplayan türün derişimi "c", arasındaki ilişki Lambert-Beer yasasıyla ifade edilir. Bu yasa $A = \varepsilon bc = \log (Io/ I)$ eşitliği ile ifade edilir. Absorbans A, ilgilenilen elementin derişimiyle ve ışın yoluyla doğru orantılıdır (61, 62).

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin temel kısımları; analiz elementinin ışınını yayan ışın kaynağı (oyuk katot lambası), örneğin atomik buhar haline getirildiği

atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü bir dedektör ile elektronik devrelerdir.

AAS de ilk olarak analiz edilen elemente ait serbest atomlar oluşturulur ve o elemente ait ışın kayndağından gelen tek dalga boyundaki ışın oluşturulan serbest atomlar tarafından absorplanır. Absorpsiyon sonrası ışın şiddetindeki azalma dedektör tarafından algılanır ve elde edilen absorbans sinyal değeri örnek derişimiyle eşleştirilir (63, 64).

2.5.1. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon hatları çok dardır (yaklasık 0,02 A^0 genişliğinde). Bu yüzden iyi bir absorbans elde edebilmek için, dar emisyon hattı veren ışın kaynağı gereklidir aksi takdirde hatların gözlenmesi çok güç olur.

AAS' de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sıralanabilir:

1) Oyuk katot lambaları

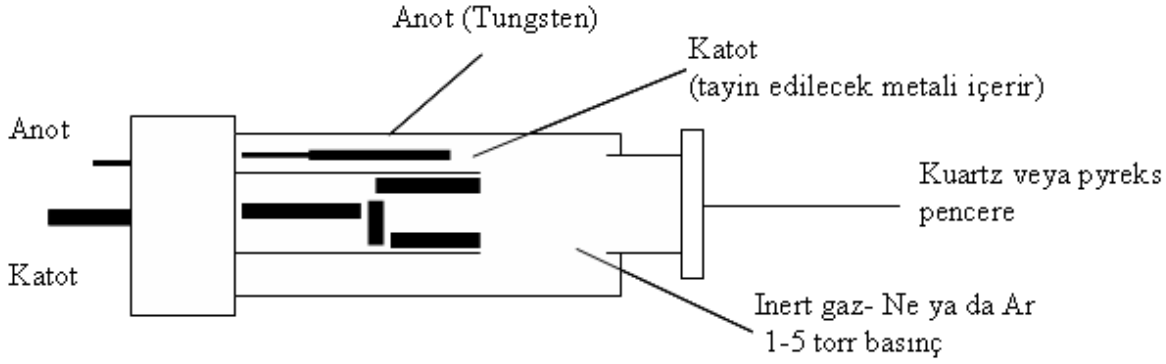
2) Elektrotsuz boşalım lambaları

3) Yüksek ışımalı lambalar

4) Sürekli ışın kaynakları (61,65).

Oyuk Katot Lambaları: Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en çok kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. AAS' de en iyi duyarlılık atomik absorpsiyon hatlarından daha dar hatlı emisyon kaynakları kullanıldığında elde edilir. Dar hatlı emisyon lambalarından en tipik olanı ve en fazla kullanılanı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından tasarlanmıştır. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir seklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır (Şekil 2.2). Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır. Lambadaki katotla

anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır.



Şekil 2.2. Oyuk Katod Lambası (OKL) (57).

Oyuk katot lambasının etkinliği geometrisine ve çalıştırılma şartlarına bağlıdır. Yüksek gerilim ve bunun sonucu yüksek akımlar ışın şiddetinin artmasını sağlar. Bu üstünlük emisyon hatlarının Doppler genişlemesi ile sınırlıdır. Yüksek akımlar, atomik buluttaki uyarılmış atomların sayısını artırır ancak Doppler genişlemesi de artar. Bunun sonucu olarak uyarılmamış atomlar, uyarılan atomların temel hale dönerlerken verdikleri ışınları absorplarlar ki buna self absorpsiyon denir. Self absorpsiyondan dolayı emisyon hattının merkezinde ışın şiddetinde azalma olur. Düşük akımda çalışmakla self absorpsiyon önlenebilir, fakat bu da lambanın kararlılığını bozar (61, 65, 69).

Elektrotsuz Boşalım Lambaları: Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarındandır ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Elektrotsuz boşalım lambalarının hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanımı mümkündür. Elektrotsuz boşalım lambaları 8–10 cm uzunluğunda, 0,5–1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mm Hg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jenaratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watta kadar bir güçle uyarılır. Bu lambalar elektrot

içermez ve onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ısınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır. Hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvarts bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir (70).

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışıma şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır (67).

Yüksek Işımalı Lambalar: Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yüksek Işımalı Lambalar Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilmiştir. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir (65).

Sürekli Işın Kaynakları: Hidrojen, döteryum, yüksek basınçlı ksenon veya halojen lambalar emisyonlarının kararlılığı, düşük maliyette olması, birden fazla elementin analizinde kullanılması gibi nedenlerden dolayı daha cazip gelebilir. Ancak sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusallıktan sapma gözlendiğinden ve yüksek absorbanslarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS' deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır (63, 65).

2.5.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Katı, sıvı ve gaz halindeki örneklerdeki analitin atomik gaz ya da buhar(plazma) haline getirilmesine atomlaştırma denir. Atomlaştırma için kullanılan sistemlere de atomlaştırıcı denir. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Uzun yıllar örneğin atomlarına ayrışması için atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti aleve püskürtülmüştür. Daha sonra alevsiz atomlaştırıcılar (grafit fırın tekniği, hidrür tekniği ve soğuk buhar tekniği) eser element veya ultra eser element analizinde büyük önem kazanmıştır. Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır (61, 67).

Alevli Atomlastırıcılar: Alevli atomlaştırıcıların esas prensibi; analitin bulunduğu örnek öncelikle sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile nebülizör denilen kısımda örnek sıvının sis halinde dağıtılması ile karıştırma işlemi gerçekleşir. Elde edilen karışım alev başlığına (burner) ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtüldüğünde çözücü buharlasır. Buharlasma hızı ise damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir. En yaygın kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 2.1' de verilmistir.

Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir. Asetilen hava alevi kullanılarak toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için duyarlı sonuçlar almak mümkündür. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluşturduklarından atomlaşması için ise çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması uygundur. Alevli atomlaştırıcı bir tayin için yaklaşık 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır. Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce

kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle plazma ortamında temel düzeyde atomlar haline gelir.(61)

Tablo 2.1. Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri (61).

Yanıcı Gaz	**Yakıcı Gaz**	**Sıcaklık ^{o}C**
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	N_2O	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevsiz Atomlastırıcılar: Elektrotermal atomlaştırıcı ya da grafit fırın olarak da adlandırılabilirler. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. En çok kullanılan grafit fırın şekli Massman tipi fırınlardır. Kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılması ve optik yolda atomların ortalama kalma sürelerinin bir saniye veya daha fazla olması nedeniyle, duyarlılıkta artış sağladığı görülmektedir. Örnek 5–10 μL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Numune enjeksiyonunun yapıldığı grafit tüp yaklaşık 5 cm uzunluğunda ve 1 cm'den daha az iç çapa sahiptir. Grafit tüp içinden geçen inert gaz (argon, azot v.b.) ortamı havadan arındırırken kurutma ve külleme aşamalarında oluşan numune matriks buharlarını da uzaklaştırır. Dış gaz akışı da yüksek sıcaklıklara çıkan grafit tüpün yanmasını engeller (65). Sıcaklık programı 4 basamaklıdır (59).

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 ^{o}C).

2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir veya uçurulur (200 – 700 ^{o}C).

3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyle olur (1800–2500^{o}C).

4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100- 200 ^{o}C daha fazladır.

2.5.3. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, kullanılan monokromatörlerin ayrıcılığının çok iyi olması gerekmez (74). Çünkü her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. AAS' nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmadığı için oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır. AAS' de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır (61).

2.5.4. Alıcı

AAS' de alıcı olarak ışın şiddetini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere alıcı (dedektör) denir. AAS' de dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılarda UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise Se katot olarak kullanılır. Fotoçoğaltıcılar UV – VIS ve yakın-IR bölgede duyarlıdırlar. Son zamanlarda kuartz pencerelerde alıcı olarak kullanımda yerini almıştır (68).

2.5.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder (61).

Kimyasal Girisimler: Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Atomlaştırıcıda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkar. Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara

matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiği olduğu gibi metal-ametal bileşiği de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrışmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.

2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.

3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.

4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez (61).

Fiziksel Girişimler: Örnek ve standart çözeltilerde viskozite, özgül ağırlık ve yüzey gerilim gibi fiziksel özelliklerin farklı olması sisleşme verimini etkilediğinden fiziksel girişimler ortaya çıkar. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulasan örnek miktarı azalır. Örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek fiziksel girişimler giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmede en uygun metotlardan biridir. Bu tarz fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı

olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler (61).

İyonlaşma Girişimi: Atomlaştırıcıda bulan analit sadece atomlar şeklinde kalmayıp bir kısmının da iyonlaşmasıyla iyonlaşma girişimleri ortaya çıkar. Oluşan sinyallerin beklenenden düşük çıkması atomlaştırıcı sıcaklığının iyi ayarlanmamasından ileri gelmektedir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve de iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbansdan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir.

İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan başka bir yöntem de, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait, $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir (61).

Spektral Girisimler: Spektral girisim tayin elementinin hattının baska bir elementin hattı ile çakısmasıdır. Oyuk katot kaynaklarının emisyon çizgilerinin çok dar olması nedeniyle, çizgilerin örtüşmesinden ileri gelen girişim az görülür. Spektral girişimler, aynı zamanda ısınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorbsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de ileri gelebilir. Her ikisi de gelen ısın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorbans ölçümünün yapılmasıyla sağlanabilir (61).

Zemin Girişimi: Atomik absorpsiyon analizlerinde, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki parçacıkların ışığı saçması da önemli hata kaynaklarındandır (62).

Zemin girişiminin önüne geçmek için zemin düzeltme teknikleri kullanılır. Zemin düzeltme tekniklerinde zeminden kaynaklanan ve analiti içine alan toplam absorbans değerinden zemin kaynaklı absorbans değeri çıkarılarak giderilir. Sürekli ışın kaynağı yöntemi, çift hat yöntemi, Zeaman yöntemi ve Smith Hieftje yöntemi başlıca zemin düzeltme teknikleridir (62).

Sürekli ışın kaynağı yönteminde, oyuk katot lambası ve sürekli ışın kaynağı kullanılır. Oyuk katot lambasından yayılan ışın analit ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışın kaynağından yayılan ışın ise girişime neden olan türler tarafından absorplanır. Elektronik sistemlerle bu iki sinyal ölçülür ve bu iki sinyalin farkı alınarak örneğin gerçek absorbans değeri bulunur.

Çift hat zemin düzeltme yönteminde ilk önce analiz elementinin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm analiz elementinin ve zemin girişimini meydana getiren türe ait toplam absorbanstır. Daha sonra analitin absorpsiyon yapmadığı ama çok yakın bir dalga boyunda ölçüm yapılır ve bu ikinci ölçüm zemin girişimine neden olan türlere ait absorbanstır. Birinci ölçülen absorbanstan ikinci çıkarıldığında düzeltilmiş absorbans bulunur.

Smith Hieftje zemin düzeltme tekniğinde, oyuk katot lambasına yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ısının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom elde edilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezinin absorplanmasını (self-reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur. Düzeltilmiş absorbansı ölçmek için lamba birkaç milisaniye düşük akımda çalıştırılır. Daha sonra yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbansı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu ölçülür. Toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir.

Atomik buhara manyetik alan uygulanırsa atomların enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarılma

meydana gelir. Bu olaya zeeman etkisi denir. Zeaman zemin düzeltme yönteminde ise ışın kaynağına veya örneğe manyetik alan uygulanır. Manyetik alanın etkisiyle hatlar π, σ+ ve σ- bileşenlerine ayrılır. Bu yarılmada, merkez π bileşeni manyetik alana paralel düzlemde orijinal dalga boyunda, σ bileşenleri ise dik düzlemde merkez bileşeninin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanır. Işın kaynağından gelen ışın, bir polarizör yardımıyla manyetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Bu bileşenler atomlaştırıcıdan geçerken π bileşeni analitin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşenleri ise sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorbansların farkı ölçülerek analite ait absorbans değeri hesaplanır.

2.5.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS‘ de genel olarak metal analizi yapılmaktadır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ısınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında absorpsiyon bandı oluştururlar. Spektroskopik analizlerde, analiz edilecek bileşenin en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalgaboyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı denir. AAS' de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemi kullanılır (61).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, eser düzeydeki bakırın alevli AAS ile tayini öncesi ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir DSSME yöntemi geliştirilmiştir. Cu(II) iyonlarının 1-Dekanol fazına ekstraksiyonu için ligand olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol ve dispersif çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Su fazındaki Cu(II)-PAN kompleksinin 1-Dekanol ile etkileşimini arttırmak yani 1-Dekanol' ün tüm su fazına dağılması için karıştırma işlemi vorteks kullanılarak yapılmıştır. Santrifüj işlemi sonundaki faz ayrımından sonra ekstraksiyon fazındaki bakır derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir.

3.1. Gereç

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanılmıştır. Ölçüm işlemleri cihazın pik yüksekliği modunda mikroenjeksiyon sistemi kullanılarak yapılmıştır.

Enjeksiyon yönteminde sisleştiriciye numune vermek için klasik yöntemde kullanılan plastik kapiler borunun bir ucuna mini bir huni yerleştirilmiştir. Bu mini huni teflondan yapılmıştır. Huninin hacmi 100-200 µL'dir. Kalibrasyon standartları ve örnek çözeltilerden 100'er µL, bir mikropipet yardımıyla çekildi ve huniye boşaltıldı. Çözelti enjekte edildikten sonra analitik sinyal (absorbans) pik yüksekliği modunda okundu.

Analitik Terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0.1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro marka analitik terazide yapılmıştır.

pH Metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Sartorius marka PT–10 model pH metre kullanılmıştır.

Vorteks: Deneylerin homejonizasyonu için VWR International marka vorteks cihazı kullanılmıştır.

Santrifüj: Yapılan deneylerde düzgün bir faz ayrımı elde etmek için ALC marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Deiyonize Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ultra deiyonize su kullanılmıştır. Deiyonize su elde edilmesinde Milipore model deiyonize saf su cihazı kullanılmıştır.

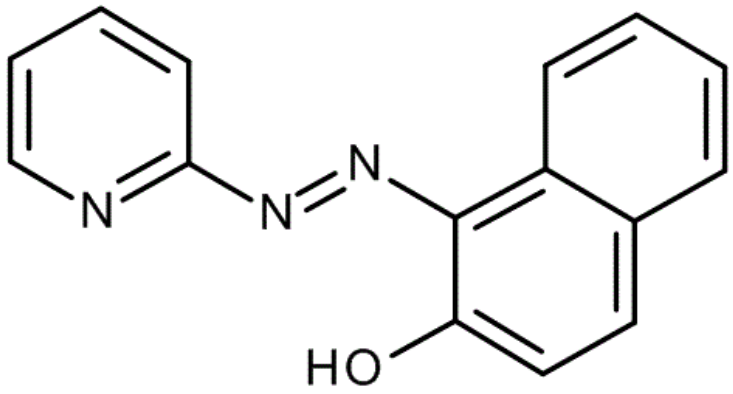
Mikro Pipet: Deneysel çalışmalarda Nichiryo ve İsolab marka 10–100 µL 100–1000 µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Deneysel çalışmalarda Bandelin marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

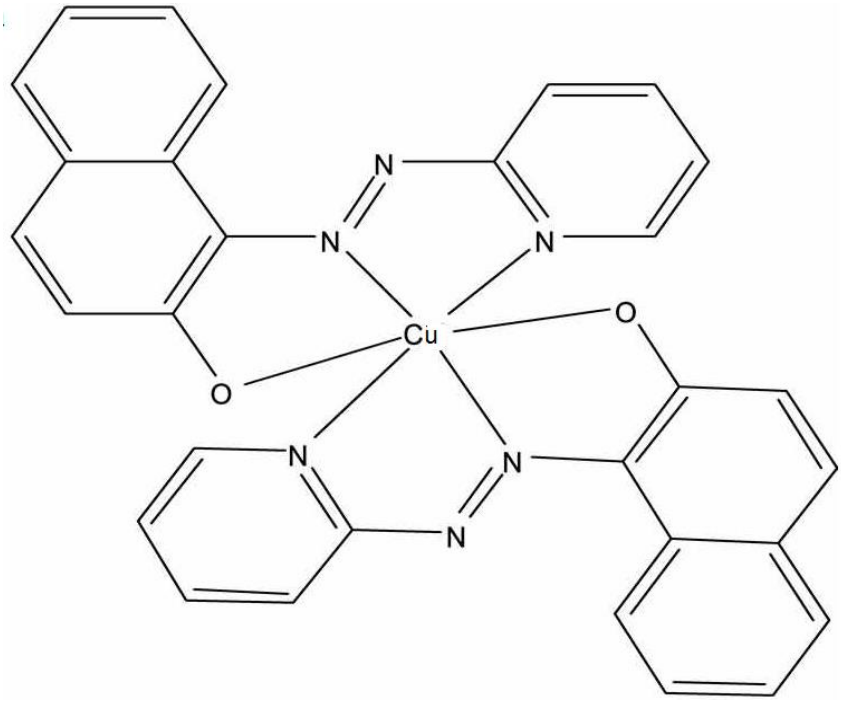
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Tez çalışması sırasında kullanılan tüm plastik ve cam malzemeler kullanılmadan önce deterjanla iyice temizlendikten sonra saf su ile çalkalanmıştır. Daha sonra % 10' luk HNO_3 çözeltisi içerisinde bir gece bekletilmiştir. En son deiyonize sudan geçirilip kullanılmıştır.

% 0.1' lik PAN Çözeltisi: Çalışmada ligand olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol ligand olarak kullanılmıştır. PAN çözeltisi % 0,05 w/v derişiminde etil alkol içerisinde günlük olarak hazırlanmıştır. PAN**'** ın kimyasal formülü Şekil 3.1' de, bakır ile oluşturduğu kompleks ise Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)' ün kimyasal formülü.



Şekil 3.2. Cu-1-(2-piridilazo)-2-naftol kompleksinin kimyasal yapısı.

Stok ve Ara Stok Çözelti: Stok çözelti $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ tuzundan hazırlanmıştır. Amaca göre stok çözelti seyreltilerek istenilen derişime getirilmiştir.

Standart Çözeltiler: 1000 mg L^{-1} bakır (II) stok çözeltiden metanol ile seyreltme yaparak çalışma standartları hazırlanmıştır. Bakır için 0.5-5.0 mg L^{-1} arasında standart çözeltileri kullanılmıştır.

pH 3.0 tamponu: pH'ı 3 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H_3PO_4 'den 135 µL; $NaH_2PO_4.2H_2O$'dan 3.118 g alınarak karıştırılmış ve saf su ile 100 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 4.0 tamponu: pH'ı 4 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH_3COONH_4 suda çözülmüştür, üzerine 57.6 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 5.0 tamponu: pH'ı 5 olan tampon çözelti hazırlamak için 15.4 g CH_3COONH_4 suda çözülmüştür, üzerine 8 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 6.0 tamponu: pH'ı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 2.109 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 0.761g $Na_2HPO_4.7H_2O$ suda çözülmüştür, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 7.0 tamponu: pH'ı 7 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.244 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 1.067 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ suda çözülmüştür, karıştırılarak saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

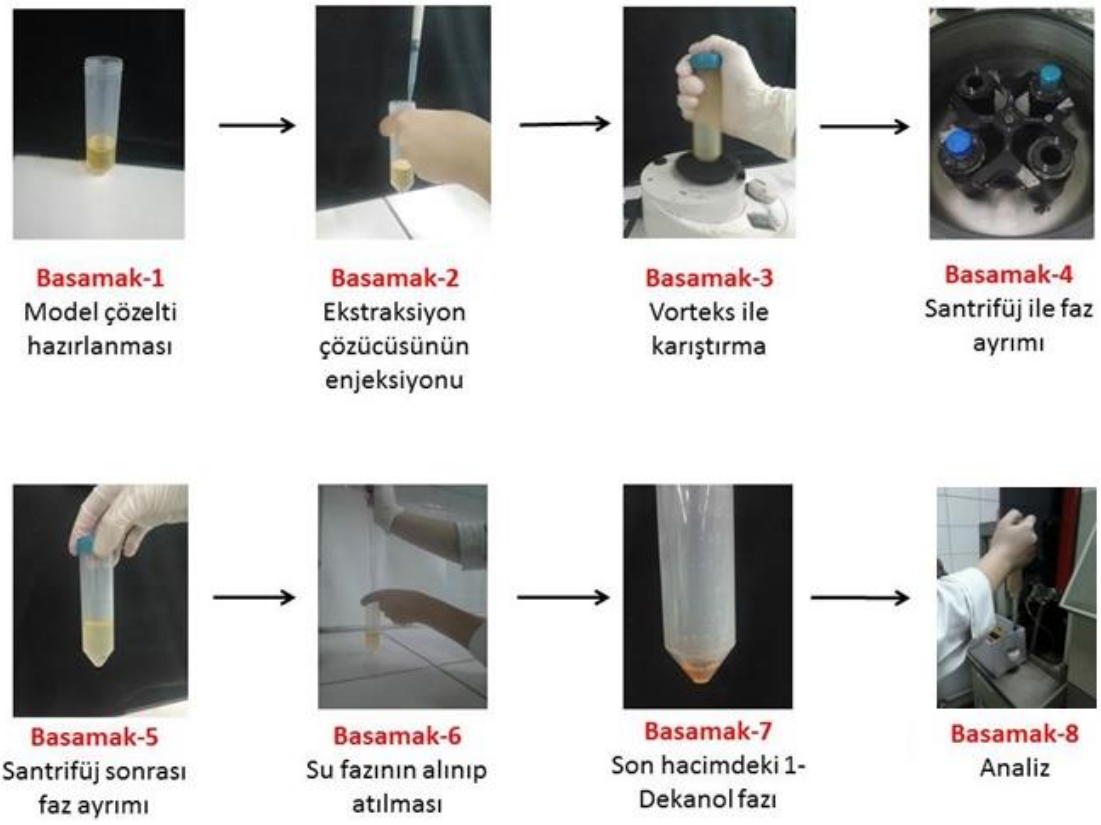
pH 8.0 tamponu: pH'ı 8 olan tampon çözelti hazırlamak için 1.07 g NH_4Cl suda çözülmüştür, üzerine 78 µL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 9.0 tamponu: pH'ı 9 olan tampon çözelti hazırlamak için 0.947 g Na_2HPO_4 suda çözülmüştür ve üzerine 1 M H_3PO_4 çözeltisinden ilave edilerek pH metre kullanılarak hazırlanmıştır.

pH 10.0 tamponu: pH'ı 10 olan tampon çözelti hazırlamak için 7 g NH_4Cl suda çözülmüştür, üzerine 57 mL derişik NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL ye tamamlanmıştır.

3.2. Deneyin Yapılışı

Bakır iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve analizi için öncelikle model çözelti ortamında yöntemin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yöntem optimizasyonu pH' ı 8' e tamponlanmış, 0.5 µg Cu(II) ve 0.05 mg 1-(2-piridilazo)-2-naftol içeren 10 mL' lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. 250 µL etil alkol ve 75 µL 1-Dekanol içeren ekstraksiyon fazı bu model çözelti ortamına mikropipet ile enjekte edilmiştir. Daha sonra her tüp vorteks üzerinde 2 dakika karıştırılmıştır. Ekstraksiyon fazı ile su fazını birbirinden ayırmak için bu karışım 4000 rpm hızında 6 dakika santrifüjlenmiştir. Alttaki su fazı bir pipet yardımı ile alınıp atılmış ve geriye kalan 1-Dekanol (ekstraksiyon fazı) fazının hacmi metil alkol ile 0.5 mL' ye tamamlanmıştır. Son hacimdeki bakır derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir.



Şekil 3.3. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin deneysel akış şeması.

3.3. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntemde, Kayseri marketlerinde satılan mineralli su örnekleri, Çanakkale Boğazından alınan deniz suyu, Sivas ilinde bulunan kuyudan alınan su örneği, Ankara Kızılcıhamam' da bulunan kaynaktan alınan su örneği ve Kayseri içme suyu, kuyu suyu ve barajdan alınan su örnekleri ve Kayseri marketlerinde satılan çeşitli tuz örnekleri gerçek örnek olarak kullanılmıştır. Mineral sularının içerisindeki karbondioksit gazının uçurulması için örnekler 2 saat boyunca yaklaşık 80 ^{0}C de ısıtıcı tabla üzerinde ısıtılmıştır. Toplanan su örnekleri kullanılmadan önce 0.45 μm' lik selüloz membran filtreden süzülmüştür. Tuz örneklerinin her birinden 0.50 gram alınmış ve 5 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra bu tuz örneklerine ve su örneklerinin 7 mL sine 5 paralel olacak şekilde bölüm 3.2' de izah edilen zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır.

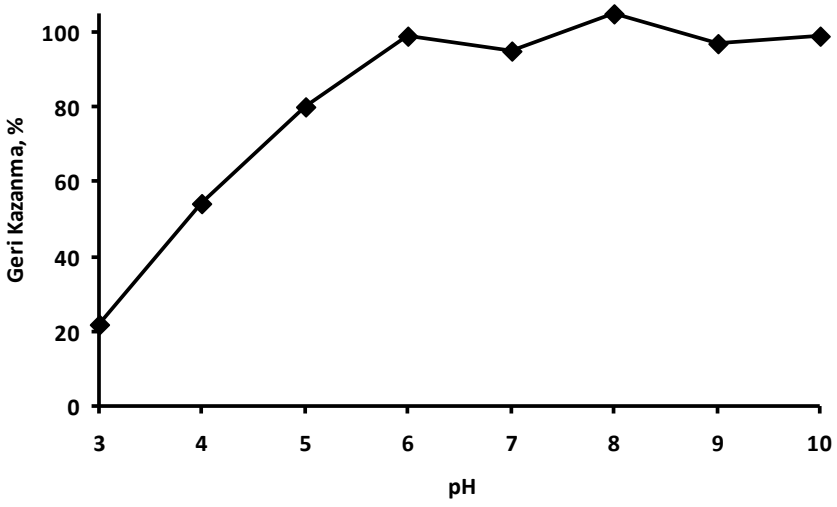
Geliştirilen yöntem aynı zamanda TMDA-51.3, TMDA-64.2 ve SPS-WW2 setifikalı referans maddelerinin bakır içeriğinin analizinde kullanılmıştır. Bunun için 4 mL TMDA-51.3, 1 mL TMDA-64.2 ve 0.15 mL SPS-WW2 sertifikalı referans maddelerinden 5 paralel olacak şekilde alınmış ve bölüm 3.2' de anlatılan zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır

4. BULGULAR

Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemiyle bakırın geri kazanma veriminin, pH degişimi, ekstraksiyon çözücü türü ve hacmi, dispersif çözücü türü ve hacmi, ligand miktarı, karıştırma süresi, santrifüj süresi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi analitik değişkenlerle nasıl bir değişim gösterdiği incelendi.

4.1. pH'ın Etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu çalışmalarında metal 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-piridilazo)-2-naftol içeren pH'ı 3.0-10.0 arasında değişen model çözeltiler hazırlanmıştır. Bu model çözeltilere geliştirilen DSSME yöntemi 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 4.1. gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Bakırın Geri Kazanma Değerlerine pH'ın Etkisi (N=3).

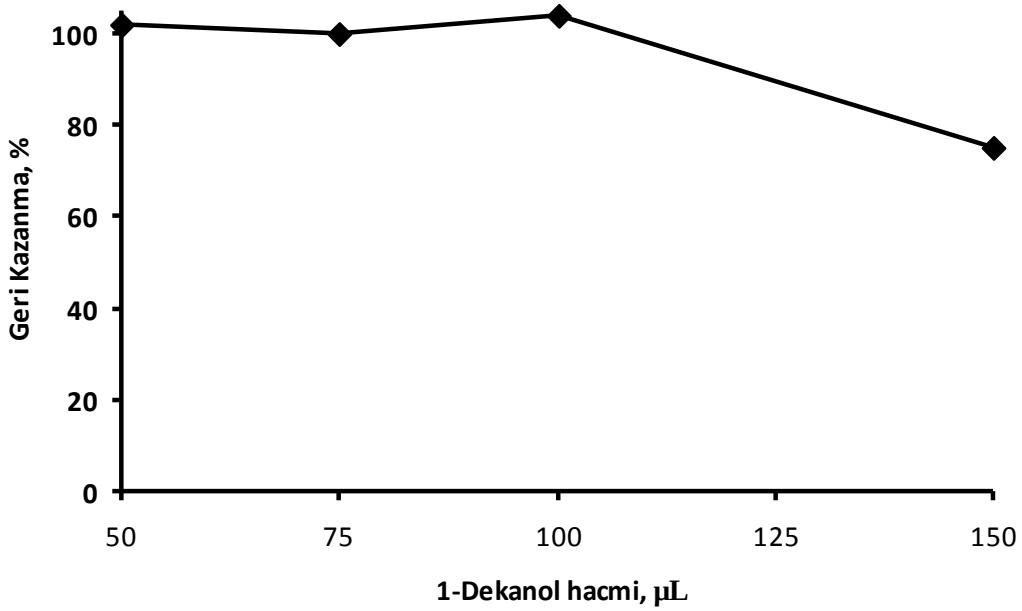
4.2. Ekstraksiyon Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi

Sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu temelli ayırma-zenginleştirme çalışmalarında ekstraksiyon fazının türü ve miktarları önemli ve optimize edilmesi gereken önemli parametrelerdir (13). Bunun için çalışmada 1-Dekanol, undekanol ve dekanoik asit gibi su ile karışmayan ve yoğunluğu sudan daha düşük olan organik çözücüler kullanılmış ve bakırın geri kazanmaına etkileri incelenmiştir. 1-dekanol ve dekanoik asit ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldığı zaman kantitatif (>95) sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 4.1). Ancak dekanoik asit ile yapılan analizlerde alevli AAS ye enjeksiyon sırasında enjeksiyon sisteminde tıkanmalar olduğu için 1-Dekanol tercih edilmiştir.

Tablo 4.1. Bakırın Geri Kazanma Değerlerine Ekstraksiyon Çözücü Türünün Etkisi (N=3).

Ekstraksiyon Çözücüsü	**Geri kazanma, %**
1-Dekanol	100±2
Dekanoik asit	100±7
Undekanol	44±2

1-Dekanol hacminin bakırın ekstraksiyon verimine etkisini incelemek amacıyla model çözeltilere 50 – 150 µL arasında değişen 1-Dekanol ilave edilmiş ve bu karışımlara optimum şartta yöntemimiz uygulanmıştır. Alevli AAS ile son hacimdeki bakıra ait absorbans değerleri okunmuş ve bu değerler yardımıyla % geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. 50-100 µL arasında değişen 1-Dekanol hacminde kantitatif değerler elde edilmiştir. Optimum değer olarak 75 µL seçilmiştir.



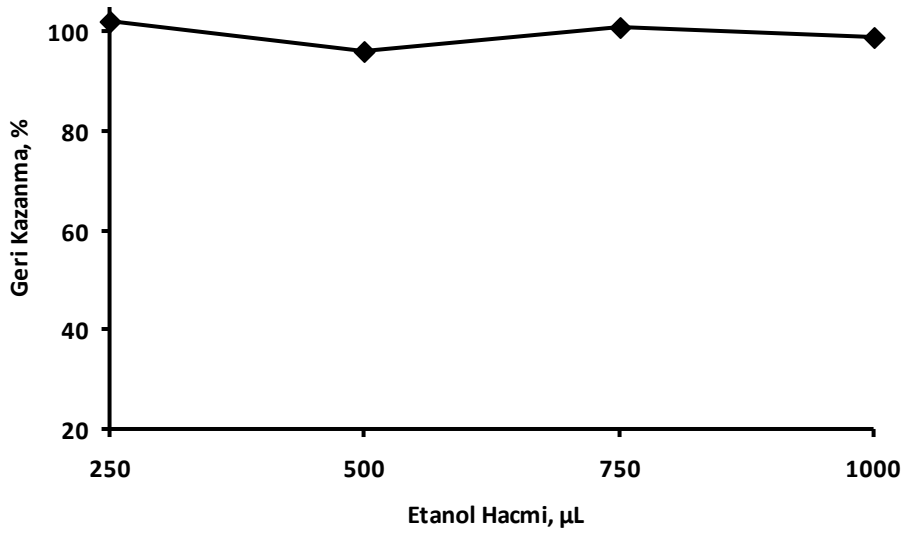
Şekil 4.2. Bakırın Geri Kazanma Değerlerine Ekstraksiyon Çözücüsü Hacminin Etkisi (N=3).

4.3. Dispersif Çözücü Türü ve Hacminin Etkisi

Model çözelti ortamında bulunan bakırın 1-Dekanol fazına ekstraksiyonu için 1-Dekanol' ün su fazına homojen bir şekilde dağılması gerekmektedir. Buda polaritesi su ile 1-Dekanol arasında değişen dispersif çözücüler kullanılarak sağlanır. Bunun için dispersif çözücü olarak etanol, metanol, aseton ve asetonitril çözücüleri kullanılmış ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırılmıştır. Geri kazanma değerleri hesaplanarak Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.2'de verilen sonuçlar incelendiğinde en uygun dispersif çözücüsü olarak etanol kullanılabileceği görülmektedir. Etanol hacminin, bakırın geri kazanmaına etkisi incelenmiştir. Bunun için 75 µL 1-Dekanol ve hacmi 250-1000 µL arasında değişen ekstraksiyon çözücüleri hazırlanmış ve bakır-1-(2-piridilazo)-2-naftol kompleksi içeren model çözeltilere enjekte edilmiştir. Yöntemim uygulanmasından sonra bakırın geri kazanmaına dispersif çözücün miktarının etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Optimum etanol hacmi olarak 250 µL tercih edilmiştir.

Tablo 4.2. Bakırın Geri kazanma Değerlerine Dispersif Çözücü Türünün Etkisi (Etanol Hacmi: 900 µL (N=3).

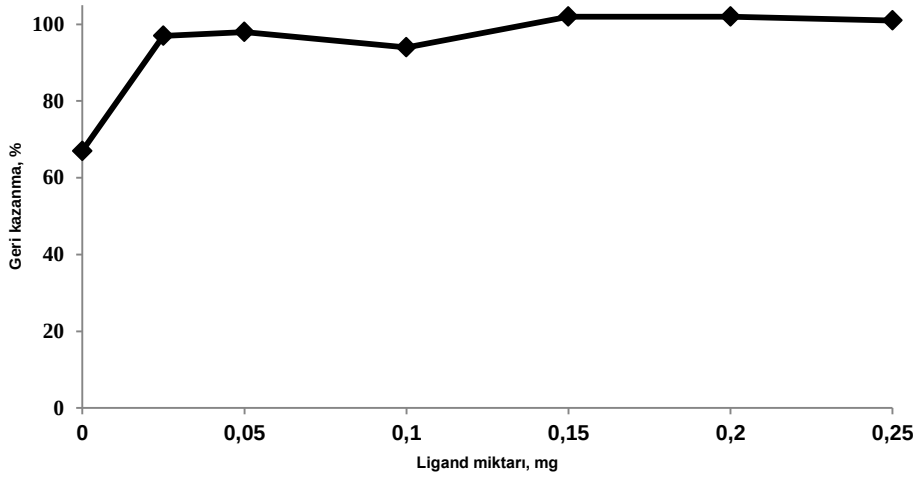
Dağıtıcı çözücü türü	Geri kazanma, %
Etanol	100±4
Metanol	95±2
Aseton	91±0
Asetonitril	44±4



Şekil 4.3. Bakırın Geri Kazanma Değerlerine Dispersif Çözücüsü Hacminin Etkisi (N=3).

4.4. Ligant Miktarının Etkisi

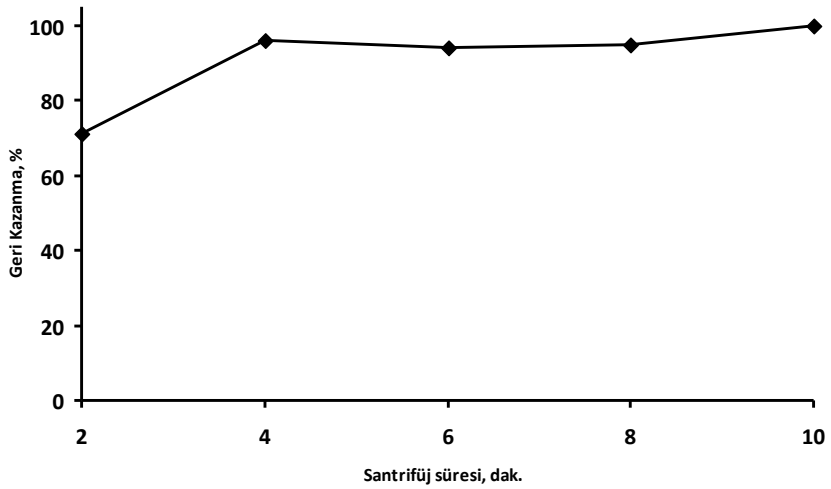
Bu çalışmada nötr bakır kompleksi oluşturmak ve bakırın 1-Dekanol fazına ekstraksiyonu için 1-(2-piridilazo)-2-naftol ligand olarak kullanılmıştır. Optimum ligand miktarını belirlemek için farklı miktarlarda % 0,1 (w/v) PAN çözeltisi model çözeltilere ilave edilmiştir. En iyi sonuç 0.05 mg ligand ilavesinde elde edilmiştir. Ligand miktarı taraması sonuçları Şekil 4.4’ de verilmiştir.



Şekil 4.4. 1-(2-piridilazo)-2-naftol Miktarının Bakırın Geri kazanma Değerleri Üzerine Etkisi (N=3).

4.5. Vorteks Karıştırma ve Santrifüj Sürelerinin Etkisi

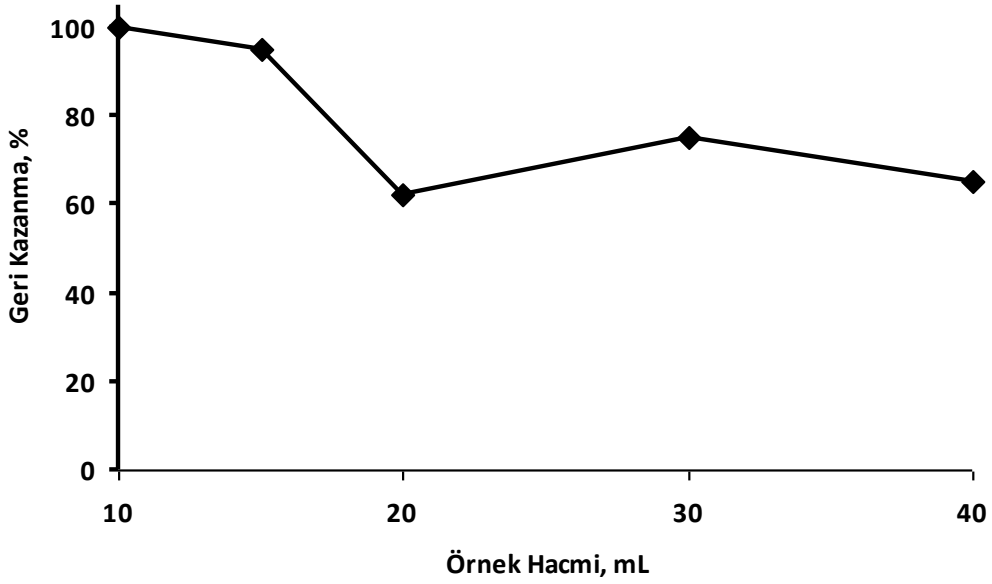
Model çözelti ortamına 1-Dekanol-Etanol ekstraksiyon çözücüsünün enjekte edilmesinden sonra organik faz ile su fazının birbirine karışması yani su fazındaki bakır-PAN kompleksinin ekstraksiyon fazına geçişi için elde edilen karışımlar vorteks ile 2 dakika ile 5 dakika arasında karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde karışımların vorteks ile 2 dakika karıştırmanın, kantitatif geri kazanma elde etmek için yeterli olduğu görülmüştür. Ekstraksiyon fazının su fazından ayrılması için karışımlara, 4000 rpm' de 2-10 dakika arasında santrifüj işlemi uygulanmıştır. 4-8 dakikalık santrifüj işlemi ile kantitatif sonuçların elde edildiği görülmüştür ve 6 dakikalık santrifüj süresi optimum değer olarak tercih edilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Santrifüj Süresinin Bakırın Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi (N=3).

4.6. Örnek Hacminin Etkisi

Çok düşük derişimde analit içeren numunelerin analizi ve yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için büyük hacimli çözeltilerle çalışılması gerekmektedir. Bundan dolayı örnek hacmi önemli ve optimize edilmesi gereken bir parametredir. Bu çalışmada pH ı 8.0' a ayarlanmış, 0.05 mg ligant içeren ve hacmi 10-40 mL arasında değişen model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6' de verilmiştir. Bakır' ın 15 mL örnek hacmine kadar kantitatif olarak geri kazanıldığı, 15 mL' nin üstündeki hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmektedir. Ekstraksiyon sonrası son hacim 0.5 mL olduğundan, 30 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Bakırın Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi (N=3).

4.7. Matriks İyonlarının Etkisi

Alkali, toprak alkali, geçiş metali ve iyonların, bakırın ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.3' de verilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen derişimler yöntem tarafından tolere edilebilir değerlerdir.

Tablo 4. 3. Bakır'ın Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks İyonlarının Etkisi (N=3).

İyon	**Eklenen Tuzu**	**Tolere Edilebilir İyon Derişimi (mg L^{-1})**	**Geri Kazanma, %**
Na^{+}	$NaNO_3$	1000	103±6
K^{+}	KCl	5000	102±3
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2$	500	98±4
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2$	1500	98±2
SO_4^{-2}	Na_2SO_4	1500	108±6
Cl^{-}	KCl	5000	102±3
Mn^{2+}	$Mn(NO_3)_2.4H_2O$	1	98±6
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	1	96±2
Cr^{3+}	$Cr(NO_3)_2.9H_2O$	5	105±2

4.8. Geliştirilen Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen DSSME yönteminin performansına ait bazı analitik parametrelerin değerleri Tablo 4.4 de gösterilmiştir. Optimum şartlar altında bu parametreler şu şekilde hesaplanmıştır; Yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırlarının belirlenebilmesi için yöntem 10 paralel 15 mL kör çözeltisine uygulandı. Ekstraksiyon sonrası son hacim metanol ile 0.5 mL ye tamamlandı ve alevli AAS ile absorbans değerleri okundu. Elde edilen bu absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi (3s/b) ile gözlenebilme sınırı (GS) ve aynı standart sapmanın 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (b) bölünmesi (10s/b) ile de tayin sınırı (TS) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 30 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alınmıştır. Yönteme ait % bağıl standart sapmanın hesaplanması için ise geliştirilen yöntem 0.5 µg Cu(II) iyonu içeren 7 adet model çözeltiye uygulanmıştır. Son hacimdeki bakır derişiminin standart sapmasının (s) ortalama bakır derişimine

bölünmesi ile (x) bu değer bulunmuştur. Artan derişimlerde Cu(II) iyonu içeren model çözeltilere geliştirilen yöntemin uygulanması ile kalibrasyon doğrusu ve regresyon katsayısı (r^2) elde edilmiştir.

Tablo 4.4. Yöntemin Analitik Performansına Ait Bazı Analitik Parametreler.

Parametre	**Bulunan Değer**
Gözlenebilme Sınırı, µg L^{-1}	0.9
Tayin Sınırı, µg L^{-1}	2.8
% Bağıl Standart Sapma	6.7
Kalibrasyon Doğru Denklemi	$Y= -3.8x10^{-3}+0.038X$
Regrasyon Katsayısı, r^2	0.989

Y: Cihazdan okunan absorbans değeri.

X: Cihazdan okunan absorbans değerine karşılık gelen derişim değeri.

4.9. Gerçek Örneklerden Analit İyonlarının Geri kazanma Çalışmaları

Geliştirilen metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapılıp, geri kazanabilirlik çalışması yapılmıştır. Bunun için Kayseri marketlerinde satılan mineralli su örnekleri ile Çanakkale Boğazından, Sivas ta bulunan kuyudan, Ankara Kızılcıhamam' da bulunan kaynaktan, Kayseri de bulunan barajdan alınan su örneklerine ve Kayseri marketlerinde satılan yemeklik tuz örneğine Tablo 4.5 de gösterilen miktarlarda Cu(II) ilavesi yapılmıştır. Analit ilavesi yapılan örneklere bölüm 3.2 de anlatılan 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 4.5' de verilmiştir.

Tablo 4.5. Bakır'ın Su ve Tuz Örneklerine Ekleme ve Geri kazanma Değerleri (N=5).

Örnek	Eklenen, µg	Bulunan, µg	Geri Kazanma, %
Sade mineralli su	0.0	TSA	-
	0.5	[a]0.49±0.02	98
	1.0	1.05±0.15	105
Kaynak suyu	0.0	TSA	-
	0.25	0.26±0.008	103
	0.5	0.51±0.03	102
Baraj suyu	0.0	TSA	-
	0.25	0.25±0.01	100
	0.5	0.51±0.03	102
Kuyu suyu	0.0	TSA	-
	0.25	0.25±0.01	100
	0.5	0.51±0.03	102
Yemeklik tuz	0.0	TSA	-
	0.25	0.25±0.01	100
	0.5	0.52±0.02	104

TSA: Tayin Sınırının Altında.

a: Ortalama değer ± Standart sapma

4.10. Sertifikalı Referans Madde Analizi

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, TMDA-51.3, TMDA-64.2 ve SPS-WW2 su içerikli sertifikalı referans maddelerine bölüm 3.2' de anlatılan zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6. Sertifikalı Referans Madde Analiz Sonuçları (N=5).

Sertifikalı Referans madde	**Sertifika Değeri, µg L^{-1}**	**Bulunan, µg L^{-1}**	**% Bağıl Hata**
TMDA-51.3	89.2	[a]89.4±4.0	0.2
TMDA-64.2	270	261±7	-3.3
SPS-WW2	2000	1908±48	-4.6

a: Ortalama değer ± Standart sapma

4.11. Gerçek Örnek Uygulamaları

Geliştirilen DSSME metodu Kayseri marketlerinde satılan mineralli su, Kayseri içme suyu, Kayseri' den temin edilen kuyu suyu örneklerine ve Kayseri marketlerinde satılan 3 farklı tuz örneğine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7' de verilmiştir.

Tablo 4.7. Bazı Gıda Örneklerinin Bakır Derişimleri (N=5) .

Örnek	**Derişim, µg mL^{-1}**
Mineralli su	TSA
İçme Suyu	TSA
Kuyu suyu	[b]0.0075±0.0009
Yemeklik tuz	TSA
Deniz suyu tuzu	TSA
Himalaya tuzu	TSA

TSA: Tayin Sınırının Altında.

b: Ortalama değer ± Standart sapma

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan bu tez çalışmasında, sulu çözeltide eser düzeyde bulunan bakırın alevli AAS ile tayini öncesi matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Bakırın, 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile kompleksi oluşturmuş ve bu kompleksin sulu fazdan mikrolitre hacmindeki 1-Dekanol fazına ekstrakte edilebilmesi için yöntem optimizasyonu yapılmıştır.

Yüksek geri kazanma değerleri ve iyi bir ekstraksiyon verimi elde etmede pH, dispersif ve ekstraksiyon çözücüsünün türleri, dispersif çözücünün ve ekstraksiyon çözücüsünün miktarı, ligand miktarı, santrifüj zamanı, vorteks zamanı gibi farklı parametrelerin etkileri optimize edilmiştir.

Başarılı bir ekstraksiyon işlemi için uygun pH belirlenmesi önemlidir. Ortam pH' ının, kompleks oluşumuna ve ekstraksiyon verimine etkisi incelendiğinde pH 8' de kantitatif geri kazanma değerinin elde edildiği görülmüştür. Optimum pH 8 olarak seçilmiştir.

Cu(II) iyonunun geri kazanma verimi üzerine ekstraksiyon çözücü seçimi ve bunların miktarlarının etkisi incelenmiştir. Uygun ekstraksiyon çözücüsünü bulmak için 1-Dekanol, Undekanol ve Dekanoik asit kullanılmıştır. Cu(II) iyonları için kantitatif olarak geri kazanma değerleri ekstraksiyon çözücüsü olarak Dekanoikasit ve 1-Dekanol kullanıldığında görülmüştür fakat dekanoikasit kullanıldığında alette tıkanmalar olduğu için 1-Dekanol ekstraksiyon çözücüsü olarak tercih edilmiştir.Optimum 1-Dekanol hacminin bulunması için yapılan çalışmada, 50–150 µL aralığında ekstraksiyon çözücü hacmi etkisi taraması yapılmıştır. Bakırın geri kazanma değerlerinin için 50-100 µL hacminde elde edilen sonuçlar kantitatiftir. Optimum hacim olarak 75 µL seçilmiştir.

Cu(II) iyonunun geri kazanma verimi üzerine dispersif çözücü seçimi incelenmiştir. Bunun için etanol, metanol, aseton ve asetonitril kullanılmıştır. En iyi geri kazanma verimi Etanol' de elde edildiğinden dispersif çözücü olarak etanol kullanılmıştır.

Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimi üzerine dispersif çözücü miktarı incelenmiştir. Dispersif çözücüsü olarak kullanılan etanol 250–1000 µL aralığında değiştirilerek kullanılmıştır. 250 µL etanol hacmi optimum değer olarak tercih edilmiştir.

Optimum ligant miktarını belirlemek amacıyla model çözeltilerin pH'ı 8'ya ayarlanıp model çözeltilere 0–0.5 mg aralığında ligant eklenerek Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimi incelenmiştir. 0,05 mg ligant miktarının kantitatif geri kazanma elde etmek için yeterli olduğu görülmüştür.

DSSME ile önderiştirmede, vorteks süresinin bakır'ın geri kazanmaına etkisi incelenmiştir. Su fazında bulunan bakır-PAN kompleksinin ekstraksiyon fazına geçmesi için karışımlar 2 ila 5 dakika aralığında vorteks ile karıştırılmıştır. 2 dakikalık karıştırma süresinde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Ekstraksiyon fazının su fazından ayrılması için karışımlara, 4000 rpm' de 2-10 dakika arasında santrifüj işlemi uygulanmıştır. 6 dakika santrifüj işlemi optimum değer olarak tercih edilmiştir.

Yapılan optimizasyon çalışmalarında örnek hacminin geri kazanma üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan değişik hacimli (10-40 mL) model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı. 15 mL ye kadar kantitatif geri kazanma değerleri eldilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda son hacim 0.5 mL olduğundan dolayı 30 katlık zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

Tayin edilecek olan eser düzeydeki elementlerin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Bundan dolayı Na^{+} , K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{-2}, Cl^{-}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarının bakırın geri kazanma değerlerine etkisi araştırıldı. Tablo 4.3'de görüldüğü gibi belirli derişim değerlerinde eklenen iyonlarda analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için mineralli su, kaynak suyu, baraj suyu ve kuyu suyu ve yemek tuzu örneklerine analit eklemesi yapılmıştır. Bulunan veriler

Tablo 4.5’ de verilmiştir. Gerçek örneklere ilave edilen analit iyonlarının zenginleştirme sonrasında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür.

Sertifikalı referans madde analizi ile geliştirilen ayırma-zenginleştirme metodunun doğruluğu test edilir. Bu amaçla geliştirilen yöntem SPS- WW2 waste water atık su ve TMDA 51,3 ile TMDA-64,2 standart referans maddelerinin analizine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.6’ da verilmiştir. Bulunan sonuçlar sertifikalı değer ile karşılaştırdığı zaman uyumlu olduğu görülmüştür.

Yöntem son olarak Kayseri marketlerinde satılan mineralli su ve tuz örneklerinin, Kayseri’ den alınan içme ve kuyu suyu örneklerinin bakır içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7’ de verilmiştir.

Tablo 5.1’ de bakır’ ın zenginleştirilmesi için literatürde yapılan çalışmalar verilmiştir. Bu yöntemlerin analiz basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Geliştirdiğimiz mikroekstraksyion yönteminin gözlenebilme sınırının ve zenginleştirme faktörünün karşılaştırdığımız yöntemlerden daha düşük ya da karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. Bu da gerçek örnek ortamında düşük konsantrasyonda bulunan bakırın tayini için literatüre yeni bir zenginleştirme çalışması kazandırılması açısından önem arz etmektedir.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan bakır Cu(II) iyonları bulundukları ortamdan daha derişik bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmış ve tayin edilmiştir.

Tablo 5.1. Geliştirilen DSSME Yönteminin Literatürdeki Diğer çalışmalar İle Karşılaştırılması.

Yöntem	Gözlenebilme sınırı µg/L	Zenginleştirme faktörü	Gerçek Örnek	Kaynak
Katı faz ekstraksiyonu	1.1	60	Su ve gıda	(18)
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	0.27	64.3	Su	(73)
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu	3.0	42-48	Su	(74)
Tek damla mikroekstraksiyonu	3.4	28	Saç ve çay	(75)
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	1.6	65	Ispanak, kuzu ciğeri, çikolata, toprak	(76)
Katı faz ekstraksiyonu	1.7	150	Toprak, bisküvi, dere otu	(77)

6. KAYNAKÇA

1. Yılmaz E. Karbon Nanotüp Üzerinde Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2012: 71
2. Ayışkan Ö. Sülfürlü Bakır Cevherleri ve Cevher Zenginleştirme Yönünden Problemleri, M.T.A. Enstitüsü, 35-42
3. Kahvecioğlu O, Kartal G, Guven A, Timur S. Metallerin Cevresel Etkileri-I. İTU Metalurji Muhendisliği, 2004
4. Dumiu G, Kirli Su El Kitabı. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 197.
5. Bojic A, Bojic D, Andjelkovic T. Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} from model wastewaters by spontaneous reduction-coagulation process in flow conditions, Journal of Hazardous Materials 2009;168: 813-819
6. ATSDR, Public Health Statement for Copper, http://www.atsdr.cdc. gov/PHS/PHS.asp?id=204&tid=37. 2004
7. Kartal G, Güven A, Kahvecioğlu Ö, Timur S. Metallerin Çevresel Etkileri-II, www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651 pdf, Mart 2009
8. Çabuk A. Sıkıstırılmıs Yatak Biyoreaktorde immobilize Bakteriyel Biyokutle Kullanılarak Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi,Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir 2001: 107
9. Jenkins, KS. Effect of Copper Leading of Prenuminant Calves or Intracellular Disirubition of Hepatic Copper Zinc, Iron and Molybdenum. J Dairy Sci 1989; 72: 2346–2350.
10. http://www.biltek.tubitak.gov.tr/haberler/tip/s514_6.pdf
11. WHO. Ammonia, Enviromental Health Criteria, Geneva 1996 54
12. Grace ND, Lee J. Effect of Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Sc And Zn supplementaion on the elemental content of soft tissues and bone in sheep grazing ryegraas a White cloverpasture. New Zeland. J Agr Res 1990; 33: 635-647
13. Yilmaz E, Soylak M. Development a novel supramolecular solvent microextraction procedure for copper in environmental samples and its determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry. Talanta 2014; 126: 191-195

14. Sahmetlioglu E, Yılmaz E, Aktas E, et al. Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for the solid phase extraction of lead(II) in water samples. Talanta 2014;119: 447-451

15. Mizuike, A. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag. New York,1983

16. Mizuke A. Preconcentration Techniques in Inorganic Trace Analysis, Fresenius Z. Anal Chem 1986;324; 672–677

17. Büyükpatır E. Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolanla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000

18. Soylak M, Yilmaz E. Sorbent extraction of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR)–metal chelates on Diaion SP-850 adsorption resin in order to preconcentration/separation. J Hazard Mater 2010; 182: 1–3: 704-709

19. Wadhwa SK, Tuzen M, Kazi TG et al. Polyhydroxybutyrate-b-polyethyleneglycol block copolymer for the solid phase extraction of lead and copper in water, baby foods, tea and coffee samples. Food Chem 2014; 152: 75-80

20. Bahadır Z, Bulut VN, Ozdes D, Duran C et al. Separation and preconcentration of lead, chromium and copper by using with the combination coprecipitation-flame atomic absorption spectrometric determination, J Ind Eng Chem 2014; 20: 3: 1030-1034

21. Ghaedi M, Mokhtari P, Montazerozohori M et al. Multiwalled carbon nanotube impregnated with bis(5-bromosalicylidene)-1,3-propandiamine for enrichment of Pb2+ ion. J Ind Eng Chem 2014; 20: 2: 638-643

22. AN, Zachariadis GA, Charalampos G Farastelis, Stratis JA. On-line liquid–liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultra-trace cadmium in natural waters. Talanta 2004; 62: 3: 437–443

23. Chen J, Teo KC. Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. Anal Chim Acta 2001; 434: 2: 325–330

24. Ngeontae W, Aeungmaitrepirom W, Tuntulani T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). Talanta 2007; 71: 1075–1082

25. Ghaedi M, Ahmadi F, Soylak M. Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. J Hazard Mater 2007; 147: 226–231

26. Silva LE, Paulo dos Santos Roldanb P, Ginéa MF. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. J Hazard Mater 2009; 171: 1133-1138

27. Farajzadeha MA, Bahram M, Mehr BG et al. 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 2008; 75: 832–840

28. Khani R, Shemirani F, Majidi B. Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. Desalination 2011; 266: 238–243

29. Şahin ÇA, Durukan İ. Ligandless-solidified floating organic drop microextraction method for the preconcentration of trace amount of cadmium in water samples. Talanta 2011; 85: 1: 657–661

30. Centineo G, González EB, Sanz-Medel A. 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. J Chromatogr A 2004; 1034: 1–2: 191–197

31. Zhang Z, Yang MJ, Pawliszyn J, Solid-Phase Microextraction. A Solvent-Free Alternative for Sample Preparation. Anal Chem 1994; 66 (17): 844A–853A

32. Mehdinia A, Mousavi MF, Shamsipur M. Nano-structured lead dioxide as a novel stationary phase for solid-phase microextraction. J Chromatogr A 2006; 1134: 1–2: 24–31

33. Lord H, Pawliszyn J. Evolution of solid-phase microextraction technology. J Chromatogr A 2000; 885: 153–193

34. Gil S, Margaretha T.C. de Loos-Vollebregt, Bendicho C et al. Optimization of a single-drop microextraction method for multielemental determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry following in situ vapor generation. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2009; 64: 3: 208-214

35. Jeannot MA, Cantwell FF. Solvent Microextraction into a Single Drop. Anal Chem 1996; 68: 2236-2240

36. Jeannot MA, Przyjazny A, Kokosa JM. Single drop microextraction-Development, applications and future trends: J Chromatogr A 2010; 1217: 2326-2336

37. Çakır P. Toksik Metallerin Su Ve Gıda Örneklerinde Tayini İçin Tek Damla Mikro Ekstraksiyon Sisteminin Geliştirilmesi Ve Otomasyonu,Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2011: 89

38. Ligor T, Buszewski B. Extraction of trace organic pollutants from aqueous samples by a single drop method. Chromatographia 2000; 51: 279–282

39. Bairros AV, Lanaro R, Almeida RF, et al. Determination of ketamine, norketamine and dehydronorketamine in urine by hollow-fiber liquid-phase microextraction using an essential oil as supported liquid membrane. Sci Int 2014; 243: 47-54

40. Barahona F, Gjelstadb A, Bjergaard SP, et al. Hollow fiber- Liquid-phase Microextraction of Fungicides from Orange Juices. J. Chromatogr A 2010; 1217: 1989–1994

41. Bjergaard SP, Rasmussen KE. Liquid-phase Microextraction with Porous Hollow Fibers A Miniaturized and Highly Flexible Format for Liquid–liquid Extraction. J Chromatogr A 2008; 1184: 132–142

42. Kenanoğlu Ö. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi Kullanarak Su Örneklerinde Eser Miktardaki Hg(II) İyonlarının Tayini İçin Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla ile Ultrason-Destekli Emülsifikasyon Mikroekstraksiyonunun Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014:84

43. Us MF. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Tekniği İle Bazı Beta-2- Agonistlerin Sığır İdrarında Kapiler Elektroforez Ve Gaz Kromatografi Kütle Spektrometrisi Yöntemleri İle Tayini, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara 2012:126

44. Sarafraz-Yazdi A. Amiri A. Liquid-phase microextraction, TrAC 2010; 29: 1-14

45. Rezaee M, Assadi Y, Hosseini RZM, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction, J Chromatogr A 2006; 1116: 1–9

46. Soylak M, Yilmaz E. Ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. Desalination 2011; 275: 297–301

47. Zgoła-Grześkowiak A, Grześkowiak T. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. TrAC 2011; 30: 1382–1399

48. Zang XH, Wu QH, Zhang MY, et al. Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique.. Chin J Anal Chem 2009; 37(2): 161–168

49. Bayhan Z. Çeşitli Örneklerde Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon İle Nikel Tayini, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kayseri 2012: 71

50. Seresthi H, Khojeh V, Samadi S. Optimization of dispersive liquid liquid microextraction coupled with inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. Talanta 2011; 83: 885-890

51. Rivas RE, García IL, Córdoba MH. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid–liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. Spectrochim Acta Part B 2009; 64: 329–333

52. Soylak M, Yilmaz E. Ionic Liquid-based Method for Microextraction/Enrichment of Gold from Real Samples and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Atom Spectrosc 2013; 34: 15-19

53. Hemmatkhah P, Bidari A, Jafarvand S, et al. Speciation of chromium in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry. Microchim Acta 2009; 166: 69–75

54. Tabrizi AB. Development of a dispersive liquid–liquid microextraction method for iron speciation and determination in different water samples, J Hazard Mater 2010; 183: 688–693

55. AlOthman Z, Yilmaz E, Habila M, et al. 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. Des Water Treat 2013; 51: 34-36

56. Khani R, Shemirani F, Majidi B. Combination of dispersive liquid liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. Desalination 2011; 266: 238-243

57. Khan S, Soylak M, Kazi TG. 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 2013; 156: 49–55

58. Shah F, Kazi, TG, Naeemullah et al. Temperature controlled ionic liquid-dispersive liquid phase microextraction for determination of trace lead level in blood samples prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry with multivariate optimization. Microchem J 2012; 101: 5–10

59. Çolak G. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Cu(II) ‘nin tayini için akışa enjeksiyon sistemine dayalı önderiştirme yöntemi geliştirilmesi, Celal Bayar Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, Manisa 2013: 73

60. Alkman S. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Muhendislik Mimarlık Fakultesi, Beytepe, Ankara 1980

61. Şentürk M. Saroz Körfezi Balık Türlerinde Arseniğin Hidrür Oluşurmalı Atomik Absorpsiyon Ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne 2013: 83

62. Ercan Ö. Bakır (II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2008: 65

63. Enstrümental Analiz Laboratuvar Notları, Erciyes Üniversitesi, Kayseri 2001

64. http://www.food-info.net/tr/metal/copper.htm, 04.03.2013

65. Ergün H. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Fe (III) Zenginleştirilmesi ve FAAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2009: 39

66. Gündüz T. Enstrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993

67. Atılgan S. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayini Öncesi Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2011: 87

68. Welz B, Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, *Wiley-VCH*, Weinheim. 1999

69. Karasakal A. Çevre Örneklerinde Ultraeser Arsenik Ve Selenyumun Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri İle Tayini, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne 2014: 96

70. Oymak T. Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2003: 48

71. Aydemir N. Karbon Nanotüplere Tutturulmuş *Escherichia Coli* İle Bazı Eser Elementlerin Ayrılması/ Zenginleştirilmesi Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2009: 54

72. Özkaynak S. Türkiye'de Tüketilen Bazı Baklagil, Kuruyemiş Ve Şifalı Bitkilerde Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Eser Element Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2014: 69

73. Jianrong C, Chuan TK. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. Anal Chim Acta 2001; 450: 215-222

74. Farajzadeh M.A, Bahram M, Ghorbani Mehr B, et al. 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 2008; 75: 832-840

75. Bahar S, Zakerian R. Determination of copper in human hair and tea samples after dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLMESFO). Journal of the Brazilian Chemical Society. 2012; 23: 1166–1173

76. Ghaedi M, Shokrollahi A, Ahmadi F, et al. Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. J Hazard Mater 2008;150:533–540

77. Sheibani M, Marahel F, Ghaedi M, et al. Preconcentration of some trace metal ions on coated alumina modified by 1-((6-(−(2-hydroxynaphthalen-1yl) methyleneamino) hexylimino) methyl) naphthalen-2-ol. Toxicol Environ Chem 2011; 93: 860–872

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Esra KIRANARTLIGİLLER
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 25 Ağustos 1990, Kayseri
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: +90 530 274 56 06
email: esrakrnt@gmail.com
Yazışma Adresi: Alpaslan mahallesi, Özler sokak, Gönül konağı B blok No:26, Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	EÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Kayseri	2012
Lise	M. Mustafa Eminoğlu Anadolu Lisesi (YDA)	2008

YABANCI DİL

İngilizce