

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Analitik Kimya Anabilim Dalı**

**SIVI YAĞLARDA SIVI YAĞLARDA ESER METAL
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR YAKLAŞIM**

**Hazırlayan
Meltem KÖKSAL**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Eylül 2016
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Analitik Kimya Anabilim Dalı**

**SIVI YAĞLARDA SIVI YAĞLARDA ESER METAL
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR YAKLAŞIM**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Meltem KÖKSAL**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Eylül 2016
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 anlamı ile aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Meltem KÖKSAL

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“SIVI YAĞLARDA ESER METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR YAKLAŞIM ” adlı yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Meltem KÖKSAL

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Analitik Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İbrahim NARİN

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında **Meltem KÖKSAL** tarafından hazırlanan “**SIVI YAĞLARDA ESER METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR YAKLAŞIM** ” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

.../.../2016

JÜRİ

İmza

Başkan : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

.....

Üye : Prof. Dr. İbrahim NARİN

.....

Üye :

.....

ONAY

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

..../..../2016

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Aykut ÖZDARENDELİ

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında, sabırla ve her türlü yardımı esirgemedi yanımda olan değerli hocam Arş. Gör. Erkan YILMAZ' a aktardığı bilgi ve deneyimleriyle her zaman geliştirici ve öğretici olan sayın hocam Prof. Dr. İbrahim NARİN' e, birlikte çalışmaktan zevk aldığım ve desteklerini her zaman kısıtlamadan bana sabırla ileten çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, “**SIVI YAĞLARDA ESER METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR YAKLAŞIM**” başlık ve TYL-2016-6459 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Meltem KÖKSAL

Kayseri, Eylül 2016

SIVI YAĞLARDA ESER METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR YAKLAŞIM

Meltem KÖKSAL

Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2016

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu çalışmada, ayçiçek, bebek, alabalık, atık kızartma ve tulumba tatlısı atık yağ örneklerinde bulunan kurşun, kobalt, nikel ve mangan' ın yağ fazından ayrılması ve zenginleştirilmesinde derin ötektik çözücü temelli yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde kolin klorür-üre' den oluşan derin ötektik çözücü kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası analit derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

Pb(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)' nin ekstraksiyon verimi üzerine etkili olan derin ötektik çözücü türü ve hacmi, asit türü ve hacmi, örnek hacmi ve sıcaklığı gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. Önerilen yöntemin doğruluğu yağ örneklerine yapılan ekleme-geri kazanma çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Geliştirilen yöntem en son olarak farklı özellikteki atık yağların analit içeriğinin analizine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yağ örnekleri, Mikroekstraksiyon, Eser Element, Derin Ötektik Çözücü, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi.

**A NEW APPROACH FOR PRECONCENTRATION OF TRACE METALS IN
LIQUID OILS
Meltem KÖKSAL**

**Erciyes University, Institute of Health Sciences
Master Thesis, June 2016
Advisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

ABSTRACT

In this study, a new liquid phase microextraction method based on deep eutectic solvent was developed for separation and preconcentration of lead, cobalt, nickel and manganese from oil phase found in samples of sunflower oil, baby oil, trout, waste frying oil and syrup-soaked pastry oil. A choline chloride deep eutectic solvent was used in this method. After extraction, analytical concentrations were determined by flame atomic absorption spectrometry.

Effects of analytical parameters such as type and volume of deep eutectic solvent, sample volume, and temperature on extraction efficiency of Pb(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) were optimized. Accuracy of suggested method was controlled by addition-recovery studies to oil samples. The developed method was finally applied to waste oils with different properties for analyte content analysis.

Key Words: Oil samples, microextraction, Trace Element, Deep eutectic solvent, Flame Atomic Absorption Spectrometry.

İÇİNDEKİLER

SIVI YAĞLARDA ESER METAL ZENGİNLEŞTİRİLMESİ İÇİN YENİ BİR YAKLAŞIM

İÇ KAPAK	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK	iii
ONAY	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xii
KISALTMA VE SİMGELER	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element	4
1.1.1. Eser Elementlerin Toksik Özellikleri	4
1.2. Eser Metaller Ve Önemi	5
1.2.1 Kobalt	5
1.2.2. Nikel	5

1.2.3. Mangan	6
1.2.4. Kurşun	6
1.3. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	7
1.3.1. İyon Değişirme	8
1.3.2. Elektrolitik Biriktirme	8
1.3.3. Uçurma	9
1.3.4. Birlikte Çöktürme	9
1.3.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	9
1.3.6. Katı Faz Ekstraksiyonu	10
1.3.7. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon	11
1.3.8. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu ile İlgili Bazı Çalışmalar	14
1.4. Yağlar ve Önemi	15
1.5. Derin Ötekik Çözücülerin Özellikleri	16
1.5.1. Literatürdeki Derin Ötekik Çözücüler İle İlgili Bazı Çalışmalar	18

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. GEREÇ	21
2.1.1. Kullanılan Aletler	21
2.1.2 Kimyasal ve Çözeltiler	22
2.1.3. Çalışmalarda Kullanılan Derin Ötekik Çözücüler	22
2.2. Yağ Fazındaki Analitlerin Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi YöntemleriKombinasyonları ile Ayrılmaları Zenginleştirilmeleri ve Tayinleri	23

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Optimizasyon Çalışmaları	26
3.1.1. Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Türünün Etkisi.....	26
3.1.2. Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Oranı Etkisi	27
3.1.3. Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Hacmi Etkisi	27
3.1.4. Geri Kazanma Verimi Üzerine Örnek Hacmi Etkisi	28
3.1.5. Geri Kazanma Verimi Üzerine HNO ₃ Hacminin Etkisi	29

3.1.6. Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Sıcaklığının Etkisi	30
3.1.7. Geri Kazanma Verimi Üzerine Ekstraksiyon Süresinin Etkisi	30
3.1.8. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi	31
3.1.9. Geliştirilen Yöntemin Farklı Yağ Örneklerine Uygulanması	32

4. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ	46

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1.	Kolin Klorür-Üre reaksiyonu	16
Şekil 2.1.	Derin Ötektik çözücüsünün hazırlanması	21
Şekil 2.2.	Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi	22
Şekil 2.3.	Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin deneysel gösterimi.	23
Şekil 3.1.	Çözücü hacminin geri kazanma verimleri üzerine etkisi (N=3).	26
Şekil 3.2.	Örnek hacminin geri kazanma verimleri üzerine etkisi (N=3).	27
Şekil 3.3.	Örnek hacminin geri kazanma verimleri üzerine derişik HNO ₃ Hacmi' nin etkisi (N=3).	28
Şekil 3.4.	Ekstraksiyon sıcaklığının geri kazanma verimleri üzerine etkisi (N=3).....	
Şekil 3.5.	Ekstraksiyon süresinin geri kazanma değerleri üzerindeki etkisi (N=3).....	
Şekil 3.6.	Co(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.	
Şekil 3.7.	Ni(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.	
Şekil 3.8.	Mn(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.	
Şekil 3.9.	Pb(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.	

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1.	Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Türünün Etkisi (N=3).	24
Tablo 3.2.	Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Oranının Etkisi (N=3).	25
Tablo 3.3.	Analitlere Ait Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı Değerleri	28
Tablo 3.4.	Atık kızartma yağı ve atık tulumba tatlısı yağı örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).	29
Tablo 3.5.	Bebek yağı ve alabalık yağı örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).	30

KISALTMA VE SİMGELER

µg	: Mikrogram
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
BSS	: Bağlı standart sapma
CE	: Kapiler elektroforez
CFME	: Sürekli akış mikroekstraksiyon
ChCl	: Kolin klorür
CPE	: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu
CRM	: Sertifikalı referans madde
DÖÇ	: Derin ötektik çözücü
DI-SDME	: Doğrudan tek damla mikroekstraksiyon
DLLME	: Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
GC-MS	: Gaz kromatografisi- Kütle spektrometresi
GF-AAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
HF-LPME	: Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon
HLLE	: Homojen sıvı sıvı ekstraksiyon
HS-SDME	: Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon
VALLME	: Vorteks destekli sıvı sıvı mikroekstraksiyon
ICP-AES	: İndüktif Eşlemeli Plazma - Atomik Emisyon Spektrometresi
LLE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyon

LLLME	: Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon
GS	: Gözlenebilme sınırı
ppb	: Milyarda bir derişim
ppm	: Milyonda bir derişim
SDME	: Tek damla mikroekstraksiyon
SFDOME	: Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon
SPM	: Katı faz mikroekstraksiyon
TSA	: Tayin sınırının altında

GİRİŞ

Eser düzeyde bir elementin varlığı pek çok materyal için, materyalin kullanıldığı alanda hayati öneme sahiptir. Eser düzeydeki elementlerin doğal çevreye ve canlı organizmalar üzerine yaptıkları etkiler bir hayli farklıdır. Zararlı ve toksik özellik gösterebildikleri gibi, bazı eser elementlerin ise organizma için önemli ölçüde gereklilikleri de vardır.

Eser elementlerin içinde bulunduğu ortam, analiz süresince kirlilik etkisi yaratabilir ve yeterli duyarlılıkta analizler gerçekleşmez. Bu problemlerin bertarafı genellikle en sık kullanılan makro ve mikro ayırma-zenginleştirme yöntemleridir (1).

Büyük miktarda bileşenlerinden oluşan ortamdaki eser elementlerin tayini için kullanılan yöntemler eser element analizi denilmektedir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve tayin edilebilirlik özelliklerine göre farklılık gösterdiklerinden dolayı çeşitli enstrümantel metotlar kullanılarak analiz edilebilmektedir.

Yağlardaki eser metal tayinleri için ise değişik spektroskopik yöntemler uygulanmaktadır. Literatürde, atomlaşma prensibine dayalı AAS, GF-AAS ve ICP-AES gibi spektroskopik teknikler ile yağ örneklerinde metal analizlerine sıkça rastlanmaktadır (2,3).

Endüstride yağ kullanımının çok yaygın olmasıyla beraber kimya sanayinde hammadde olarak kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Özellikle bitkisel yağlar gıda sektöründe önemli bir kullanım alanına sahiptir. Ham yağlar, bulundukları tohumlardan ve çeşitli yağ kaynaklarından mekanik baskı, linterleme veya çözücü ekstraksiyonu gibi kaynağının fiziksel özelliklerine göre çeşitli ayrılma teknikleri kullanılarak elde edilirler (4).

Ülkemizde her yıl milyonlarca ton bitkisel yağ tüketilmektedir. Yağ rafinasyon süreci ve elde edilen yağın tüketimi sonucu yüksek miktarlarda bitkisel atık yağ oluştuğu tahmin edilmektedir.

Kullanılmış yağlar; yüksek sıcaklık altında okside olmuş, tekrar tekrar kullanımı sağlık açısından uygun olmayan kızartma yağları ve diğer bitkisel kaynaklı yağlar kullanılmış yağ olarak adlandırılmaktadır. Kızartma sırasında yağda oluşan fiziksel değişimler sonucu viskozite artar, renk koyulaşır, köpürme olur, dumanlanma noktası azalır ve serbest yağ asitleri, karbonil bileşikleri ve yüksek molekül ağırlıklı maddeler artar (4). Bu yağlar içerisinde ağır metal birikimi gerçekleşmektedir.

Beyaz renkli, işlenebilir ve yumuşak metal olan nikel orta kuvvette ve sertlikte olup elektriksel iletkenliği iyidir. Nikel toksisite değeri düşük bir metal olmasına rağmen, nikel karbonil, çok toksik bir gaz olup, aktif nikel ile karbon monoksitin etkileşmesi sırasında oluşur. Fosil kaynaklı yakıtların yakılması sonucu havaya atılan nikel, toksik etkisinden dolayı aşırı insan bünyesine alındığı zaman zehirli etki yaratması mümkündür (5,12).

Kurşunun endüstrideki kullanım nedeniyle biyosferde yoğun olarak bulunmaktadır. Atmosferde bulunun çeşitli etmenler sebebiyle kurşun sirkülasyonu söz konusudur (6).

Yıllardır süregelen kurşun ve bileşikleri tabak, para ve boya, dekoratif süslemeler, nesneleri parlatma ve kozmetik gibi birçok alanda kullanılmış, çeşitli gıda maddelerine ve bu gıda maddelerin daha tatlı hale getirmek için katılmıştır (7).

Endüstride kullanımı yaygın olan mangan, dış etkilere dayanıklı olmamasına karşın, alaşımlarının sertliği manganlı çeliklerin yapımını sağlar. Birçok alanda kullanılan önemli bir cevher olmasıyla beraber insan bünyesinde normal düzeyden düşük veya yüksek olması da çeşitli hastalıklara sebebiyet vermektedir (10).

Kobalt ve kobalt türevlerinin insanlar ile hayvanlar için son derece büyük bir öneme sahip olduğu bilinmektedir. Stratejik, endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanları bulunan kobalt, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kullanılır ve insanlar ile hayvanlar için kobalt ve kobalt türevlerinin son derece gerekli olduğu bilinmektedir (9).

Bu tez çalışması, ayçiçek sıvı yağ, bebek yağı, atık kızartma ve kızartılmış tulumba tatlısı yağı ve soğuk pres alabalık yağlarında bulunan kurşun, kobalt, nikel ve mangan

tayini için sıvı faz mikroekstraksiyonu-mikro örneklemeli alevli AAS kombinasyonu içeren yöntemi içermektedir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Eser Element

Eser element, bir sistemde diğer bileşenlere göre daha düşük konsantrasyonlarda yani ($\mu\text{g/mL}$) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde bulunan elementlere denir. Eser element konsantrasyon aralığı ile ilgili ilk sistematik yaklaşım Kaiser tarafından yapılmış olup, eser konsantrasyon için milyonda, ppm ve milyarda, ppb tanımları verilmiştir. Günümüzde ng/g ve pg/g mertebesinde elementler uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk ve güvenilirlikte tayin edilebilmektedir.

Analitik kimyanın en önemli araştırma alanı olan eser element tayini gün geçtikçe eser elementlerin yüksek saflıktaki malzemeler, hava, su ve toprak kirliliği, elektronik sanayi, ilaç ve farklı kimya uygulamalarında, insanın sistematik yapısı ve metabolizmasına etkileri gibi farklı alanlardaki işlevlerinin anlaşılması ile daha da önem kazanmıştır. Eser konsantrasyon olarak kabul edilen konsantrasyon aralığı, atomik absorpsiyon spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi, gaz kromatografisi, kütle spektrometrisi gibi eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle değişim göstermiştir (23).

1.1.1. Eser Elementlerin Toksik Özellikleri

Eser elementlerin toksik etkileri kimyasal yapılarına, derişimlerine, dışarı atılma hızına ve zamanlarına bağlıdır. Eser elementler canlıların hayatlarını sağlıklı bir şekilde devam ettirebilmeleri için ihtiyaç duydukları eser elementler canlının bünyesinde belirli bir seviyede bulunarak biyokimyasal reaksiyonlara katılırlar. Yaşamı için ihtiyacı olmayan eser elementler ise çok düşük derişimlerde bile organizmayı olumsuz etkileyerek yıkıcı etki gösterirler. Örnek verecek olursak bu kategoride bulunan civa, vücutta bulunan ve kükürt içeren enzimlere bağlanarak enzim aktivitesini inhibe etmektedir. Bu sebepten ötürü arsenik, kurşun, kadmiyum, civa gibi elementler toksik etkisinin olduğu

bilinmekte, çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı vücuduna alındıklarında bir takım rahatsızlıklara sebebiyet verdikleri ve eksiklikleri halinde herhangi bir zararlarının olmadığı bilinmektedir. Metallerin toksik etkileri her metalin özelliğine göre değişmektedir. Fakat genel olarak metallerin hepsi birden fazla organ ve sisteme etki etmektedir (24,25).

1.2. Eser Metaller Ve Önemi

1.2.1 Kobalt

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle almıştır. Kobaltın atmosferde bulunma oranı düşük konsantrasyonlarda olmasına karşın endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde bu konsantrasyonun arttığı yapılan araştırmalarda saptanmıştır. Havada bulunan toz halindeki kobaltın içme suyuyla ve kobalt içeren yiyecekleri insanların bünyelerine almaları neticesinde zehirlenmeler gerçekleşir.

Kobalt bileşikleri ise önemli uygulama alanlarında, taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilir bataryalarında, petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır (9,10).

Besin ihtiyacımızın çok küçük bir kısmında yer almasına rağmen önemli yer teşkil eden kobalt, dolaşım ve sinir sisteminde kullanılan B12 vitaminin ve türevlerinin bileşeni olduğu bilinmektedir (11).

1.2.2. Nikel

Nikel ilk olarak gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Endüstride ve çevremizde her türlü önemli role sahip olan nikel elektronik, madeni para, pil ayrıca besin endüstrisinde (katalizör olarak) ve paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır. Nikel toksidite değeri düşük bir metal olmasına rağmen, nikel karbonil çok toksik bir gaz olup, aktif nikel ile karbon monoksitin etkileşmesi sırasında oluşur (10,12).

Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bilhassa Derideki etkileşim nikel içeren takı

kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki maruziyet görülmektedir. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır (13,14). Nikelin önemli derecede sigara dumanında olması ve mesleki sebebiyetler sonucu solunumu insanda ciddi rahatsızlıkların meydana gelmesi göz ardı edilmemelidir (16).

Kömür, Petrol ve Ni ortalama bir konsantrasyon içeren benzinlerin yanması sonucu oluşan nikel karbonilde kısmen kanserojen etkili madde özelliği bulundurmaktadır. Kömür ve petrolün yanması ve motorlu araçlar aracılığıyla havadan toprağa geçen nikelin önemli bir kısımda topraklara absorbe olmaktadır.

1.2.3. Mangan

Mangan, gümüşümsü, parlak, sert ve kırılgan bir metaldir. 1774 yılında karbonun indirgenmesi neticesinde ilk olarak elde edilmiştir. Mangan iyonları canlılar için mutlak gerekli elementtir ve birçok alanda kullanılan önemli bir cevherdir. Mangan, Karbon-çinko piller, gübreler ayrıca tuğlalar, boyalar ve ilaçlar için renklendirici gibi birçok önemli endüstriyel uygulamalarda kullanılan stratejik bir elementtir. Dünyada yıllık mangan tüketimi tonlar mertebesinde ve bu artışa doğru gitmektedir. Günümüzde, dünya mangan tüketiminin çoğu, demir yapma bileşeni de dahil olmak üzere toplam talebin % 85-90 aralığında çelik üretimi için ayrılmıştır. Manganın çoğu, çelik yapımında ferromangan alaşımı formunda tüketilir (15,16).

1.2.4.Kurşun

Kurşun günümüzde binlerce yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı artarak sürmüştür (17). İnsanlar ve hayvanlar tarafından alınan kurşun, vücutlarının belli bölgelerinde birikerek organizmanın yapılarında farklı bileşikler oluşturarak zararlı hale gelmektedir.

Biyokimyasal reaksiyonlarda yer almayan bir ağır metal ve nörotoksin olan kurşun, sürdürülebilir yaşam ve çevre bilincinden yoksun sanayileşme anlayışının bir sonucu olarak bugün yaşamı kuşatmıştır. Bu nedenle de problem küreseldir. Kurşun zehirlenmesi, önlenabilir bir olgu olmasına karşın yaygın bir halk sağlığı ve çevre sorunu olarak karşımızdadır.

Çevremizde kurşun kontaminasyonunun başlıca kaynağı benzine katılan tetra etil kurşun (TEK) veya tetra metil kurşun (TMK) olmaktadır. Benzine katılan bileşikler yanma sonucu eksoz gazları ile havaya çeşitli kurşun bileşikleri şeklinde yayılır. Katı ve sıvı yakıtlar, cinslerine bağlı olarak, havaya kurşun verebilir. Ayrıca çeşitli besin maddeleri değişen miktarda kurşun içerir. Bitkisel kaynaklı besinlerde yetiştiği toprağa bağlı olarak kurşun miktarı farklı konsantrasyon aralıklarında değişmektedir (18). Kozmetik malzemelerde bulunan birçok pigment ve diğer ana maddeler, sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler (19).

1.3. Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Eser analizlerde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Matriks adı verilen ortam analiz edilecek bileşen için olumsuz etki yapabilir.

Ancak eser analize matriksin etkisi yoksa ve eser elementin derişimi ortam içinde yeterince yüksekse bu ortamlarda analiz uygulanabilir, analit iyonlarının bulunduğu ortamda analizin olumsuz etkilediği durumlarda yeterli duyarlılık, kesinlikle ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı durumlarda tayinin yapılması muhtemel değildir.

Zenginleştirme işlemi, analiz edilecek olan eser elementin örnekte bulunan miktarının daha yüksek derişimlere getirilmesidir. Bununla birlikte, her numune zenginleştirme basamağı potansiyel bir hata kaynağıdır. Farklı ortamlarda, aynı derişimde bulunan eser elementlerin, farklı analitik sinyaller oluşturması matriks etkisi olarak tanımlanmaktadır. Bu etkinin önlenmesi için, standartlar ile örneğin fiziksel özelliklerinin kendilerine dönüştürmek gerekir (26). Zenginleştirme yöntemlerinde; analit daha küçük hacimler içerisine alınarak ayrılır ve, analitin ortamda bulunan türlerden arındırılmasıdır.

Ayrırma-zenginleştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır;

1- Örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar, büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için önlenir.

2- Kirliliğin hakim olduğu ortam, elverişli ortamın yer değiştirmesi ile zemin girişi azalır.

3- Derişimlerinin arttırılması eser element analiz yöntemlerinde tayin kapasitesi artırılır.

4-Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır (27).

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden olan, ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrolitik zenginleştirme, uçuculaştırma, iyon değiştirme, adsorpsiyonla zenginleştirme teknikleri önemli ölçüde kullanımı yaygındır. Bu çalışmada da, zenginleştirme yöntemi olarak sıvı faz mikroekstraksiyon tekniği kullanılmıştır.

1.3.1. İyon Değişirme

Zenginleştirme yöntemlerinden biri olan iyon değiştirme tekniği, kolonda bulunan katı maddenin yapısındaki iyonlar, çözelti içindeki iyonlarla aynı türden yüklü başka iyonların yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Bu zenginleştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler daha küçük hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir spesifik çözücü ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir (28).

Yöntemde verimli sonuçlar elde edilebilmesi için iyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin ve uygun eluent kullanımına dikkat edilmesi gerekir (29).

1.3.2. Elektrolitik Biriktirme

Kullanılan bu zenginleştirme tekniğinde, şartların uygun olması koşulu ile eser metallerin bir elektrot üzerinde elektrolizle biriktirilip sonrasında küçük hacimler içine sıyrılarak alınması ile zenginleşme gerçekleşir. Analit iyonlarının elektrolitik olarak toplanmaları elektrotun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve şekli, numune bileşimi kilit rol oynamaktadır.

Civa ve platin elektrotu çalışma elektrodu olarak kullanılabildiği gibi, platin alaşımları karbon çubuk elektrodlar da kullanılmaktadır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde sıkça kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizi metotları da yer almaktadır (28).

1.3.3. Uçurma

Yöntemde daha basit uçuculuğa sahip ve daha hızlı uçucu bileşiklerinin elde edilebildiği elementler için uygun olduğundan ötürü bu zenginleştirme tekniği kullanılır. Eser element ile matriks arasındaki uçuculuk farkının yüksek olması gerekir. İki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Matriksin eser elementten uçurulmasıyla, ya da eser element matriksten uçurularak ayrılır. En iyi uçuculuğun sağlandığı geri kazanmanın fazla olduğu yöntemi seçmek fayda sağlayacaktır. Zenginleştirme faktörüne bağlı olarak fazla zaman alan dezavantajlı durumlar; elementlerin zenginleştirme esnasında buharlaşarak kayıpların olduğu pozisyonlar olabilir ve dolayısıyla kirlilik riski artar ve yönteme olumsuz etki yapar.

1.3.4. Birlikte Çöktürme

Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisi olan bu yöntem, sulu çözeltilerdeki bileşiklerin toplayıcı veya taşıyıcı olarak adlandırılan organik ya da inorganik özellikli çökelek üzerinde analitin birikmesini esas alır. Çökelek oluşumu sırasında çözeltide bulunan tanınmayan iyonlar esas çökelek üzerinde kirlilik şeklinde toplanarak zenginleştirilir. Çöktürücü reaktif ile eser elementin oluşturacağı çökeleğin çözünürlük çarpımı çok küçük olsa dahi, küçük kolloidal çökelekler oluşabileceğinden tam olarak çökme gerçekleşemez. Bu sebeple eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır (30).

1.3.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Maddelerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı eser elementlerin ve bazı organik kimyasal maddelerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır. Yüzey aktif madde monomerlerinin misel oluşturmada sulu fazda kalabileceği en düşük derişime kritik miseller derişimi denilir. Bu noktada çözeltideki monomerlerin kimyasal potansiyelleri en yüksek seviyeye ulaşır. Sulu çözeltide bulunan yüzey aktif madde derişimi arttıkça yüzey gerilimi azalır ve kritik miseller derişimine yaklaştıkça da en

düşük seviyeye ulaşır. Düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddeler kristaller halinde çöker. Sıcaklığın artışıyla kristaller monomerler halinde çözeltiye geçer ve misel oluşumu başlar. Her tür, miseller sistemle ya direk olarak (genellikle hidrofobik organik bileşikler) ya da metal iyonlarının uygun hidrofobik ligandlarla reaksiyonundan sonra etkileşir ve sonuç olarak başlangıç çözeltisinden ekstrakte edilerek zenginleştirilmiş olur (31,32).

1.3.6. Katı Faz Ekstraksiyonu

Analiz yapılması istenen, plazma, serum, idrar gibi biyolojik, su, toprak, hava, yağ gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler, endüstriyel ve sanayi gelişiminde önemli rol oynayan kimyevi çözeltiler gibi çeşitli numuneler, genellikle bulunmasına ihtiyaç duyulan maddenin dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyon yöntemi, temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin (adsorban) doldurulması ve sıvı numunelerin, ayırma, zenginleştirme amaçlarıyla hazırlanmış olan bu kolon ve disklerle aktarma esasına dayanmaktadır. Sistem sulu sıvı faz, metal iyonu ve adsorban olmak üzere üç önemli bileşenden oluşmaktadır. Katı faz ekstraksiyon metodunda kolondan geçirilme sırasında numune molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Adsorban ile arasında meydana gelen kimyasal etkileşim iki şekilde gerçekleşebilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde yani adsorban tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise adsorban ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir. Katı faz ekstraksiyon metodu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir (33).

Çalkalama Tekniği: Çalkalama tekniğinde, analitin içinde bulunduğu çözeltiye adsorban konarak belirli bir süre birlikte çeşitli çalkalama teknikleri uygulanarak karıştırılır, tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz, süzme gibi basit ayırma yöntemleriyle ayrılır, katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek ya da doğrudan katı faz teknikleriyle tayin gerçekleştirilir (34).

Kolon Tekniği: Kolon tekniğinde, kolonda, katı faz maddesi olarak genelde adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip çeşitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katı adsorbanlar kullanılır. Adsorbanlar, eser elementleri şelat veya inorganik kompleksleri şeklinde tutabilmektedir. Farklı zenginleştirme uygulamalarında genellikle tercih edilen bu metotta uygun pH'daki numune çözelti reçine doldurulmuş kolondan geçirilir. Kolondaki reçine tarafından tutulan iyonlar, küçük hacimde uygun bir reaktif ile elue edilir. Böylece hem tayin elementinin ana matriksten ayrılması hem de zenginleştirilmesi sağlanmış olur (35).

1.3.7.Sıvı Faz Mikroekstraksiyon

Hızlı, kesin, doğru ve hassas sonuçlar veren yöntemlerin gelişimi son zamanlarda önemli hale gelmiştir. Farmasötik ürünler, biyolojik, endüstrinin ve sanayinin de gelişmesinin beraberinde güncel odak noktası numunelerdeki ve çevresel örneklerdeki analitlerin tayininde kullanılan aletlerin gelişimindeki ilerlemelere rağmen, çoğu aletsel tayin tekniği ile her matrikstekki analitlerin doğrudan tayininde problem yaşanmaktadır. Bu sebeple tayin öncesi ilgilenilen analitleri kompleks matrikslerden çekmek, ayırmak ve deriştirmek için örnek hazırlama basamağı hala önemini korumakta olup, bu basamak önemli araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Eser elementlerin ve eser türlerin ayrılmasında ve deriştirilmesinde yaygın olarak birlikte çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Bazı numune hazırlama tekniklerinin karmaşık ve çok vakit alıcı olmaları, kullanılan örnek ve çözücü miktarlarının fazla olması gibi problemlerin olması bazı dezavantajlara sahiptir. İdeal olarak, örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz, çevre dostu ve birçok analitik aletle uyumlu olmalıdır. Bu nedenle mevcut eğilim örnek hazırlama basamağında kullanılacak yöntemle minyatürleştirilerek, kullanılan örnek,

reaktif ve organik çözücü miktarlarının azaltılması sağlanır. Bu nedenle son yıllarda mikro katı faz ve mikro sıvı faz yöntemleri hem deriştirme hem de örnekleme yöntemi olarak geliştirilmektedir

Sıvı faz mikroekstraksiyonu, sulu ortamdaki analitlerin su ile karışmayan organik bir çözücü içine alınmasını ya da apolar fazdaki analitlerin polar ekstraksiyon çözücü fazına ekstraksiyonunu esas alan bir örnek hazırlama tekniğidir. Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde ekstraksiyon, analitleri içeren örnek çözeltisinden farklı bir alıcı fazın çok küçük miktarına analitlerin geçişi ile gerçekleşir. Analitik amaçlarla %99 ekstraksiyon verimi yeterlidir. Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şeklinden birincisinde ana bileşen ortamdan uzaklaşırken, eser elementler örnek fazında bırakılır. Diğer uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla farklı kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En yaygın kullanım çeşitli ligandlarla şelatlar ve yeşil kimya çözücüleri ile kompleks oluşturularak kullanılır. Bu ekstraksiyon yönteminde etkili bir verimlilik elde etmek için metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskelenme), ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi parametrelerin önemliliği vurgulanır. Seçimlilik bu değişikliklerden yararlanarak sağlanır ve sıvı faz mikroekstraksiyonun farklı uygulamalarıda literatürde yer almaktadır (33,36,37).

Tek Damla Mikroekstraksiyon: Bu ekstraksiyon tekniği, büyük örnek hacminden çok küçük bir ekstraktant faz içine analitlerin geçişini esas alan hızlı, basit, düşük maliyetli ve neredeyse çözücü kullnılmadan uygulanan ayırma ve önderiştirme tekniğidir. Ekstraksiyonun yapıldığı yer burada tek damla olarak adlandırılan parçacıktır. Yaklaşık 10 µL civarında ekstraksiyon çözücüsü kullanarak işlem yapılır. Tek damla mikroekstraksiyon tekniğin, analitlerin ekstrakte edilmesinde, doğrudan tek damla mikroekstraksiyon (DI- SDME), tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (HS- SDME), sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (LLLME), sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME) olmak üzere 4 farklı uygulaması vardır (38).

Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon : Bu teknik tek kullanımlık, özellikle polipropilenden yapılan oyuk fiberlerin kullanıldığı, ucuz ve basit bir sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğidir. Gözenekli polipropilenden yapılmış oyuklu fiber, ekstrakte edilecek olan mikro litre mertebesindeki sıvı ile bağlantı kurularak fiber ıslak hale getirilir. Oyuklu fiber, analit iyonları bulunduran numune içine daldırılır. Analitler

sulu çözeltiden oyuklu fiberin gözeneklerindeki organik faza çekilir. Oyuk fiberlerin tek kullanımlık yapısı örnek taşınmasını elimine ettiğinden yüksek tekrarlanabilirlik sağlar ve oyuk fiberlerin duvarlarındaki gözenekler yüksek molekül ağırlıklı metaryellerin çıkmasına engel olarak seçicilik sağlar.

Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon :Bu mikroekstraksiyon tekniğinde düşük yoğunluk ve uygun erime noktasına sahip organik çözücülerin kullanılması sebebiyle organik mikro damlayı destekleyen mikro şırınga ucu, oyuk fiber veya polikloropiren kauçuk (PCR) tüp gibi özel tutuculara, gerek duyulmamaktadır. Ayrıca ekstraksiyonu sağlayan damla, düşük sıcaklıklarda katılaştırılarak kolaylıkla toplanabilir. Ancak ekstraksiyon zamanı uzundur (36). Çözelti belirli bir süre karıştırıldıktan sonra buz banyosuna yerleştirilir. Donan organik çözücü, küçük yuvarlak bir tüpe alınır. Organik çözücü eridikten sonra maddelerin tayini için kullanılır (39).

Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon: Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HLE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemlerine benzer bir üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır.

Yöntem analit maddeleri içeren sulu örnek içersine dağıtıcı ve ekstraksiyon çözelti karışımının hızlı bir şekilde enjeksiyonuna dayanır. Ekstraksiyon çözücüsü toplam çözelti hacminin bir kısmını oluşturur. Enjeksiyon işlemi ardından numune içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla partiküllerinin oluşmasına neden olur. Bu adımda çözeltide bulutlanmalar gözlenir. DLLME’de sulu çözelti içinde ekstraksiyon çözücüsünün gözlenebilir ve belirgin damlacıklar oluşturmasında dağıtıcı çözücü kilit rol oynar. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu örnek arasında büyük yüzey alanı olduğundan dengeye çok hızla ulaşır. Hidrofobik maddeler toplam sulu çözelti içerisinde dağılan ekstraksiyon çözeltisinde zenginleştirilir. Karışım santrifüj işlemine tabii tutularak küçük damlacıklar tüpün dibinde toplanır. Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun enstrümantal yöntemler ile analizleri gerçekleştirilir (39).

1.3.8. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu ile İlgili Bazı Çalışmalar

Özdemir ve arkadaşları, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi için ligand olarak 5-[(E)-(2,6- diaminopridin-3-il)diazenil]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (DAT), ekstraksiyon ve dispersif çözücü olarak kloroform ve aseton kullanmışlardır. Zenginleştirme sonrası iyon derişimlerini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin etmişlerdir. Au ve Pd için kalibrasyon doğrusunun lineer aralığını sırasıyla $1.1-85 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.9-124 \mu\text{g L}^{-1}$, gözlenebilme sınırlarını 0.4 ve $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörlerini 94 ve 113 olarak bulmuşlardır. Yöntemin yüzde bağıl standart sapma (% BSS) değerini % 2,4 olarak hesaplamışlardır (43).

Us, gelişimi hızlandırıcı olarak hayvanlarda kullanımı yasak olan $\beta 2$ - agonistlerden klenbuterol (CBT, $\text{pKa} = 9.63$), mabuterol (MBT, $\text{pKa} = 9.63$), mapenterol (MPT, $\text{pKa} = 9.78$) ve simbuterol (CIMBT, $\text{pKa} = 9.40$)'ün idrar numunelerinde aynı anda tayini için iki farklı dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Tayinlerde Kapiler elektroforez (CE) ve gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılmıştır (44).

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, eser miktarda alifatik birincil aminlerin sıvı faz mikroekstraksiyonu sonrası fluorometrik olarak tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu aminleri siyanür iyonu (CN^-) varlığında, naftalen-2,3-dikarboksaldehit (NDA) ile zenginleştirmişler ve vorteks destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (VALLME) ile ekstre etmişlerdir (45).

Jiang ve arkadaşları çevresel su ve pirinç örneklerinde bulunan eser düzeydeki Co(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini için dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi kombinasyonunu içeren bir yöntem geliştirmiştir (46).

Najafi ve arkadaşları su örneklerinde bulunan ultra eser düzeydeki inorganik Telluryum'un tayini ve türleme yöntemi ile çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunan telluryum'un tayini için dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kombinasyonunu içeren bir yöntem geliştirmişlerdir (47).

Yılmaz ve Soylak yaptıkları çalışmada, çevresel örneklerde bulunan kurşun' un tayini öncesi zenginleştirilmesi ve matriks ortamında ayrılması için, iyonik sıvı mikro ekstraksiyonu ile kombine edilmiş manyetik mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir (48).

Khan ve arkadaşları, gerçek örneklerde ultra eser düzeyde bulunan kadmiyumun alevli atomik absorpsiyonu ile tayini öncesi dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesini içeren bir yöntem geliştirmişlerdir (49).

1.4. Yağlar ve Önemi

Yağ, oda koşullarında yüksek viskoziteye sahip, yüksek miktarda karbon ve hidrojen bulunduran, suyla karışmayan ancak diğer yağlarla kolayca karışabilen maddelerdir. Yağlar yiyecek, yakıt, boya, makina sanayii endüstri sahasında birçok değişik uygulama alanlarında kullanılırlar (20).

Katı ve sıvı yağlar günlük beslenmede temel bileşen olarak yer alan yaygın besin maddeleridir. Bitkisel yağlar ve margarinler, esansiyel yağlar doymamış yağ asitleri içermektedir. Ayrıca bitkisel yağlar, yağda çözünen A, D, E ve K vitaminlerini bulundurmaktadır.

Yağlar insan vücudundaki doku ve organların yapısında yer aldıklarından, yaşamlarını sağlıklı bir şekilde sürdürebilmesi ve işlevlerini yerine getirebilmeleri için, mutlaka gerekli olan bir besin ögesidir.

Yağlar, bazı metallerle (iyot, mangan, demir, çinko, bakır, fosfor, kalsiyum) elzem yağ asitleri gibi önemli bileşikler için taşıyıcılık görevi yaparak tek kaynak durumundadır.

Günümüzde çok çeşitli kullanım alanına sahip olan yağların kimya sanayinde hammadde olarak kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Bilhassa gıda sektörünün önemli bir kısmını kapsayan bitkisel yağlar, bulundukları tohumlardan presyonla veya

solvent (çözücü) kullanımı ile çıkarılarak elde edilirler ve istenmeyen safsızlıklar (reçinemsin maddeler, koku verici maddeler) içerebilirler.

Yemeklik sıvı yağlar bilindiği gibi çeşitli şekillerde kullanılmaktadır. Bir süre kızartma işleminde kullanılan bitkisel yağ, fiziksel ve kimyasal özelliklerini kaybederek atık yağ hâline gelir. Özelliğini defalarca kullanımdan dolayı yitirmiş yağlar, insan sağlığı üzerinde kanserojen etkiye sahiptir (4).

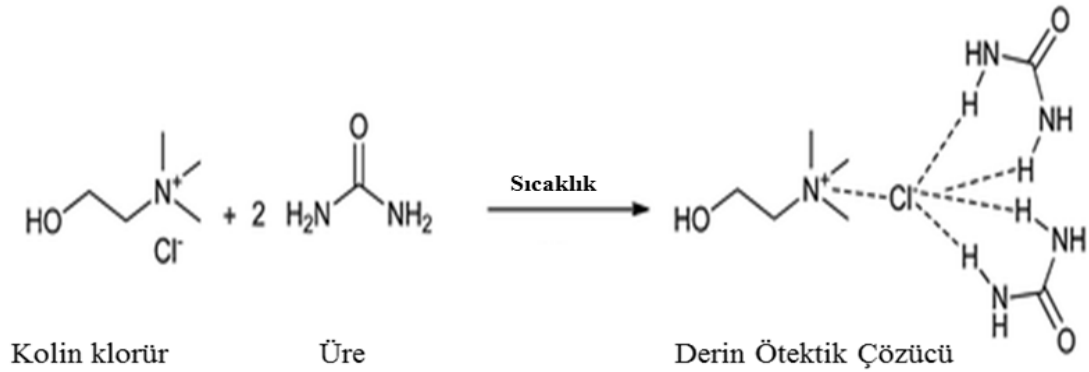
Kullanıma hazır hale getirilen bu yağların yapısında tabii olarak bulunmayan ağır metal iyonları, çevreden; topraktan, sudan, havadan gıdaların üretimi sırasında kullanılan metalik alet ve ekipmanlardan, depolama ve dağıtım sırasında kullanılan ambalaj materyallerinden bulaşmaktadır (5).

Literatürde Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu ve Zn gibi yağ oksidasyonuna katalitik etkileri olan metallerin yağdaki derişimlerinin belirlenmesi amaçlı çok sayıda çalışma ile karşılaşmak mümkündür. Yağ içerisine nüfus etmiş metallerin tayinleri için değişik spektroskopik teknikler kullanılmaktadır. Yağı analize hazırlama işlemleri olmaksızın, yağ emülsiyonu oluşturarak GF-AAS veya ICP ile metallerin direkt tayini de mümkün olmaktadır. Ayrıca, geliştirilen alternatif bir yöntemle yağın parçalanmasına gerek kalmadan, metaller ligand ve solventler ile oluşturduğu komplekslerden yararlanılarak FAAS ile tayin edilebilmektedir (21,22).

1.5. Derin Ötektik Çözücülerin Özellikleri

Ötektik terimi ‘kolayca eriyen’ anlamındadır. Birbiri içerisinde sınırlı oranda çözünen sistemlerde, karışımın belli bir bileşimde katılaştığı en düşük sıcaklığa denir. İki bileşenin arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlı olarak donma noktası düşer. Derin ötektik çözücüler de iki katının ötektik bir karışım oluşturarak, kendini oluşturan bileşenlerden çok daha düşük erime noktasına sahip bir sıvıdır. İlk derin ötektik çözücüler, kuaternize amonyum tuzları ile aminler ve karboksilik asitler gibi hidrojen donörlerinin karışımından meydana gelmekteydi.

İlk olarak 2003 yılında kolin klorür (2-hidroksietil-trimetilamonyum klorür) ve ürenin molce 1:2 oranında karıştırılmasıyla ortaya çıkmışlardır. Erime noktası 302 °C olan kolin klorür ve 133 °C olan ürenin derin ötektik karışımının erime noktası ise 12 °C ‘dir.



Şekil 1.1. Kolin Klorür-Üre reaksiyonu (41).

Kuaternize amonyum tuzu olan kolin klorür tavuk yemlerine katkı maddesi olarak kullanılan, ucuz ve erişilebilirliği yüksek bir maddedir. Diamin olan üre ise, memelilerin metabolizmasında önemli yere sahip olmasının yanı sıra, özellikle gübrelere azot kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Derin ötektik çözücü oluşum mekanizması Şekil 1.1’de de görüldüğü üzere ana yapısı güçlü hidrojen bağı etkileşimleri ile yüksek erime ısısına sahiptir. Tuz ve hidrojen bağı veren bir yapıları vardır. İyonik sıvılarla karşılaştırıldığında uçuculuğu düşük, yüksek viskoziteye ve termal kararlılığa sahiptir. Polariteleri oldukça yüksek olduğundan derin ötektik çözücüler, klasik çözücülerde çözünmeyen selüloz gibi pek çok organik veya inorganik maddeyi çözebilme özelliğine sahiptir. Bunun yanında, derin ötektik çözücüler, çevreci çözücüler olarak nitelendirilmektedir. Belirli organik çözücülerle karışabildikleri gibi, suyla da karışabilmektedirler. Bunlara ek olarak, oldukça kararlı, yanıcı olmamaları, elektriği iyi iletmeleri ve kimyasal olarak inert olmaları avantajlarıdır (42).

Pek çok kullanım alanına sahip olan derin ötektik çözücüler, Lewis asidi katalizliğinde ilerleyen reaksiyonlarda (Friedel Crafts reaksiyonları, Fischer Indol sentezi, selülozun asitlenmesi gibi,) reaksiyon ortamı olarak kullanıldığında yüksek verim ve yer seçimli yani bağlanmanın belirli bir yerden oluştuğu (regioselektif) ürünler elde edilmektedir. Ayrıca ürünler ayrı bir fazda bulunup dekante edilerek alınabileceğinden çözücü kalıntısı bulunmamaktadır. Bunun dışında derin ötektik çözücüler elektrokimya da kullanılmaktadır. Metal işleme proseslerinde kullanıldığında, kaplamada yüksek akım randımanı sağlar, mikro çatlakların oluşumunu engeller ve korozyon direncini artırır.

Bu çözücüler bazı polimerlerde akışkanlaştırıcı olarak kullanıldığında, polimerlerin mekanik dayanımlarını arttırmaktadır. Biyodizel sentezinde kullanıldıklarında maliyeti düşürerek biyoyakıtların gelecekteki kullanımını daha uygun hale getirmektedir (40).

1.5.1. Literatürdeki Derin Ötektik Çözücüler İle İlgili Bazı Çalışmalar

Habibi ve arkadaşları, geliştirdikleri yöntemde, balık numunelerinde bulunan bakır, demir ve çinko'yu derin ötektik çözücü (Kolin Klorür-Okzalik Asit) fazına ekstrakte etmişler ve derin ötektik çözücü fazındaki analit derişimlerinin analizlerini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanarak yapmışlardır. Analitlerin geri kazanımını etkileyen temel parametreler araştırılmış ve prosedür boyunca CRM, DORM-3 sertifikalı referans maddesi kullanılarak yöntem optimize etmişlerdir. 100 mg numune 100° C'de 45 dk. boyunca Kolin Klorür-Okzalik Asit (1:2) içerisinde çözündürülmüş, 1M 5 mL HNO₃ ilave edilmiş ve santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra çözeltinin üstteki fazı filtreden geçirilerek belli bir hacme tamamlanmış ve FAAS ile analiz edilmiştir (50).

Bi ve arkadaşları geliştirdikleri yöntemde, biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda ve belirlenmesinde derin ötektik çözücüsü kullanılmışlar. Örnek uygulama olarak derin ötektik çözücüsü flavonoidlerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Çeşitli alkoller ile kolin klorür (ChCl) karışımından oluşan derin ötektik çözücüler kullanılarak ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmişler. (21).

Hayyan ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada glukoz bazlı derin ötektik çözücülerin fiziksel özellikleri araştırılmıştır. farklı mol oranlarında bir glikoz monosakkarit şeker (D-glikoz) ile susuz kolin klorür kullanılarak yeni derin ötektik çözücüler sentezlenmişlerdir. Yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi, kırılma endeksi ve pH fiziksel özellikleri ölçülmüştür. Kimyasal reaksiyonlar için işleme ve gıda bileşenleri, farmasötik uygulamalarda ayırma, endüstriyel uygulamalar için kullanılmak üzere bir potansiyele sahip olduğunu araştırmışlardır (52).

Soylak ve Yılmaz yaptıkları çalışmada, koyun, sığır, tavuk karaciğeri örneklerinden demirin ekstraksiyonu için ultrason destekli derin ötektik çözücü (DÖÇ) ekstraksiyonu yöntemini geliştirmişlerdir. DES türü, DES hacmi ve oranı, ultrason zamanı gibi

analitik parametrelerin optimizasyonunu NIST SRM1577b sığır karaciğer sertifikalı referans maddesi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve % bağıl standart sapma (% BSS) değerlerini sırasıyla 0,026 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 1,4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ ve 0,085 % olarak bulmuşlardır. Önerilen yöntemin doğruluğunu çeşitli ciğer örneklerine yapılan ekleme-geri kazanma çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Kayseri marketlerinden alınan sığır, koyun ve tavuk ciğeri örneklerine geliştirilen ekstraksiyon yöntemi uygulamışlar ve geri kazanma veriminin % 95' ten daha yüksek olduğunu görmüşlerdir (53).

Yılmaz ve Soylak, yaptıkları çalışmada, krom (III) ve krom (VI) türlerinin zenginleştirilmesi ve tayini için ultrason destekli derin ötektik çözücü bazlı bir sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemin temeli asidik ortamda Cr(VI) türünün dietilditiyokarbamat kompleksi halinde DES fazına ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Son hacimdeki krom derişimini mikro örnekleme alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanarak belirlemişlerdir. Gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), zenginleştirme faktörü ve bağıl standart sapmaları sırasıyla, 5.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, 18.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, 20 ve %6 olarak bulmuşlardır. Yöntem doğruluğunu farklı su içerikli sertifikalı referans maddelerin analizleri ve ekleme-geri kazanma çalışmaları ile kontrol etmişlerdir (54).

Daneshfar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ilk kez basit, pahalı olmayan ve hassas bir metod olan derin ötektik çözücü bazlı emülsifikasyon sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (ELLME-DES) yöntemini, su numunelerinde bulunan benzen, toluen, etilbenzen (BTE) ve yedi polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Deneyde 100 μL DES, analitleri ihtiva eden numune çözeltisinin 1.5 mL' sine eklemişlerdir. Oluşan homojen çözelti içerisine 100 μL THF (emülsiyonlaştırıcı ajan olarak) ilave etmişlerdir. Ekstraksiyon işleminden sonra, faz ayrımını (su fazı/DES açısından zengin faz) santrifüjleme ile gerçekleştirmişlerdir. DES açısından zengin fazı bir mikro şırınga ile çekmişler ve analit tayinlerini HPLC ile gerçekleştirmişlerdir. Benzen için 10-200 $\mu\text{g/L}$, toluen için 10-400 $\mu\text{g/L}$, etilbenzen, bifenil, krizen, fluoren, ve antrasen için 1-400 $\mu\text{g/L}$, benzo(α)piren, piren ve fenantren için 0,1-100 $\mu\text{g/L}$ aralığında kalibrasyon doğruları elde etmişlerdir. Bu prosedürü başarıyla su örneklerinde hedef analitlerin belirlenmesi için uygulamışlardır. Ortalama geri kazanma değerleri 93.1-103.3 % arasında değişmektedir (55).

Dadfarnia ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, yemeklik yağlarda bulunan kurşun ve kadmiyum' un ayrılması ve zenginleştirmesinde derin ötektik çözücü temelli bir sıvı faz mikroekstraksiyon (DES LPME) yöntemi geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon çözelti fazındaki analit derişimlerini elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (ETAAS) kullanarak ölçmüşlerdir. Geliştirilen yöntem için gözlenebilme sınırı değerlerini sırası ile 8,0 ve 0,2 ng kg⁻¹ olarak bulmuşlar ve geliştirilen bu yöntemi başarıyla çeşitli yenilebilir yağlardaki kadmiyum ve kurşun tayini için uygulamışlardır (56).

Karimi ve arkadaşları, su ve biyolojik örneklerde bulunan bakır ve nikel' in online katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesinde derin ötektik çözücü modifiye edilmiş kumaşı adsorban olarak kullanmışlardır. Tayin basamağında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanmışlardır. Ekstraksiyonu etkileyen pH, örnek hacmi, elüent türü ve hacmi, elüent akış hızı gibi çeşitli parametreleri optimize etmişlerdir. Optimum şartlar altında bakır ve nikel için gözlenebilme sınırı değerlerini sırasıyla 0.05 ve 0.60 µg L⁻¹ olarak hesaplamışlardır. (57).

Habibi ve arkadaşları, balık örneklerinde bulunan bakır, çinko ve demirin ekstraksiyonu için kolin klorür- oksalik asit bazlı yeni ve etkin bir çözünürleştirme yöntemi geliştirmişler ve analitlerin tayinlerini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile gerçekleştirmişlerdir. Prosedür boyunca balık protein sertifikalı referans maddesi kullanılarak yöntemi optimize etmişlerdir. Yöntemde 100 mg örneğe kolin klorür-okzalik asit (1:2) derin ötetkik çözücüsünden ve 5,0 mL HNO₃ (1,0 M) ilave ederek 45 dakika boyunca 100 ° C' de ısıtmışlardır. Santrifüj işleminden sonra, üst fazdaki çözelti filtre edilmiş, bilinen bir hacme tamamlanarak ve FAAS ile analiz etmişlerdir. Balık numunelerinde farklı dokulara (kas, karaciğer ve çene) başarıyla uygulanan yöntemde geniş bir konsantrasyon aralığı elde etmişlerdir (58).

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. GEREÇ

2.1.1. Kullanılan aletler

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi: Yöntemde eser elementlerin tayini için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka An Analyst 300 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Alev olarak yakıcı ve yanıcı Hava/Asetilen gazları karışımı kullanılmıştır. Analizlerde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi' nin nebulizörüne bağlı mikroyenjeksiyon sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde son fazdaki örneklerden bir mikropipet yardımı ile 100 µL alınmış ve sisteme enjekte edilmiştir. Analizlerde pik yüksekliği modunda absorban değerleri okunmuştur.

Analitik terazi: Bütün tartım işlemleri 1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazide yapılmıştır.

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

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Nichiryo ve Isolab marka 1100 µL ye kadar ayarlanabilen mikropipet kullanılmıştır.

Vorteks: Analit iyonlarının kullanılan reaktif ve çözücüler ile numune çözeltisinin belirli bir süre etkileşimde olması gerekmektedir. Bu etkileşim çözeltinin çalkalanması ile mümkündür. Homojen bir karışım elde edebilmek suretiyle PHONENIX markalı vorteks karıştırıcı kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı: Çözeltilerin fazlarının daha sağlıklı bir şekilde ayrılması için Hettich ROTOFIX markalı 5000 rpm sınırını kadar ayarlanabilen santrifüj cihazı kullanılmıştır.

Su Banyosu: Çözeltileri ısıtma işleminde kullanılan Clifton marka 0-150 °C arası ayarlanabilen su banyosu kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Derin ötektik çözücülerin manyetik balık vasıtasıyla homojen bir çözelti haline getirilmesi için IKARH Basic2 marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı: Optimizasyon aşamasında örneklerin yağ banyosu içerisinde sıcaklık taraması IKA-RCT classic marka 0-300°C arası ayarlanabilen manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır.

2.1.2 Kimyasal ve çözeltiler

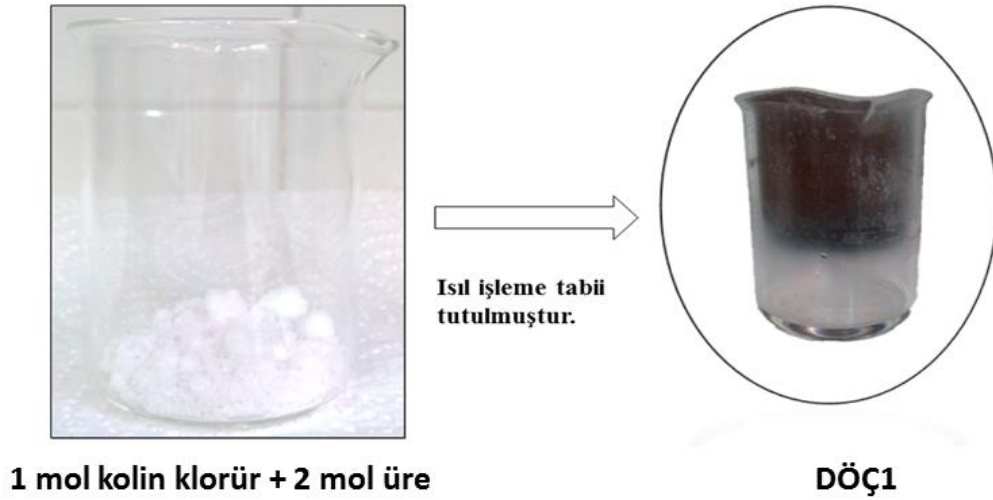
Stok çözelti: Kurşun, bakır ve kadmiyum tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerden etanol ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır. Stok çözeltiler tayin edilecek metallerin çeşitli tuzlarından hazırlanmıştır. Amaca göre stok çözeltiler seyreltilerek istenilen derişime getirilmiştir.

HNO₃ çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan %65' lik derişik HNO₃ kullanılmıştır.

Etanol: Yoğunluğu 0,789 g/mL olan %99,8' lik etanol, stok çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.

2.1.3. Çalışmalarda Kullanılan Derin Ötektik Çözücüler

DÖÇ1 (Kolin Klorür-Üre): Mol oranları 1:2, 1:3 ve 1:4 olacak şekilde Kolin Klorür:Üre tuzlarından hassas terazi ile alınmış ve bu tuzlar karıştırılarak homojen berrak bir çözelti elde edilmiştir. Bölüm 3'te anlatılan, çözücü oranı etkisi taraması sonucu kolin klorür-üre sentezi 1:2 mol oranında kullanımı tercih edilmiştir ve homojen karışım görsel olarak şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Derin ötektik çözücüsünün hazırlanması.

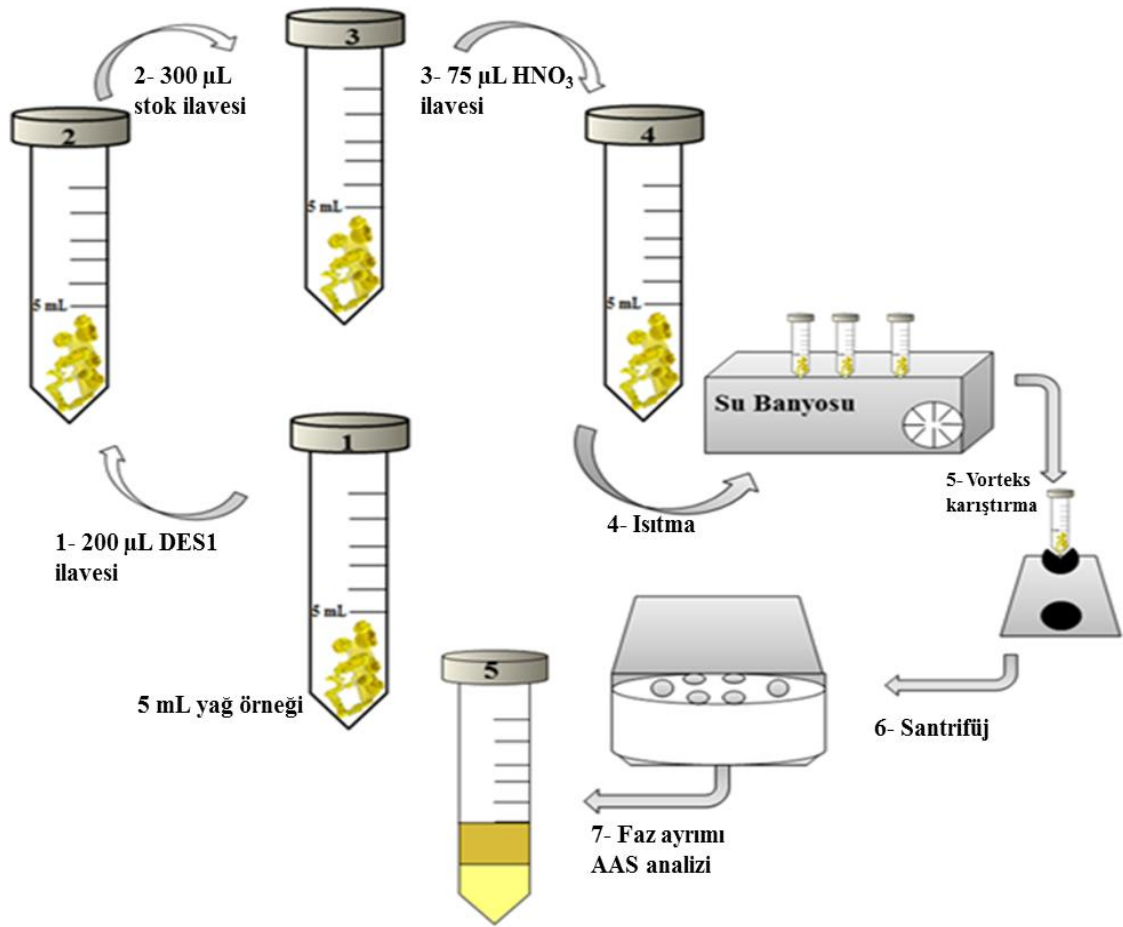
DÖÇ2 (Kolin Klorür-Okzalik Asit): 1,4 g kolin klorür ve 2,4 g okzalik asit manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır.

DÖÇ3 (Kolin Klorür-Etilen Glikol): 1,4 g kolin klorür ve 1,2 g etilen glikol manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır.

DÖÇ4 (Kolin Klorür-Laktik Asit): 1,4 g kolin klorür ve 1,8 g laktik asit manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır.

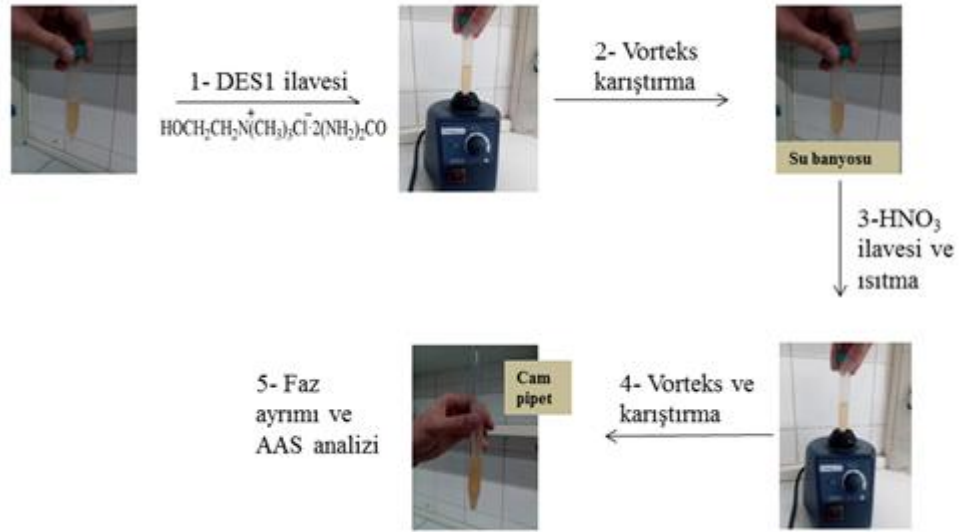
2.2. Yağ Fazındaki Analitlerin Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Yöntemleri Kombinasyonu İle Ayrılmaları Zenginleştirilmeleri ve Tayinleri

Kobalt, nikel, mangan ve kurşunun atık tulumba tatlısı ve kızartma yağları, alabalık ve bebek yağları içerisinde zenginleştirilmesi derin ötektik çözücü destekli bir sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve Şekil 2.3' te görüldüğü üzere deney basamakları gerçekleştirilerek optimum koşullar belirlenmiştir.



Şekil 2.2. Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi.

Yapılan çalışmada zenginleştirme işlemleri 10 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde model çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Tüplere konulan yağ örnekleri üzerine, etil alkol içerisinde hazırlanmış 25 ppm Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) iyonlarını içeren ara stok çözeltisinden 200 µL ilave edilmiş ve DÖÇ1 çözücüsünden (Kolin Klorür-Üre 1:2) 300 µL eklenmiştir. Elde edilen çözelti üzerine 75 µL HNO₃ ilave edildikten sonra bu çözelti 30 dk 100 °C' de su banyosunda ısıtılmış, ardından ısıtılan tüpler vorteks üzerinde 2 dakika çalkalanmıştır. Elde edilen karışım 4000 rpm' de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası alt kısımda DÖÇ fazı ve üst kısımda yağ fazı oluşmuştur. Üstteki yağ fazı bir cam pipet yardımıyla alınmış ve polar fazdaki analit iyonlarının konsantrasyonu mikro örnekleme FAAS ile ölçülmüştür. Deney basamakları Şekil 2.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin deneysel gösterimi.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Optimizasyon Çalışmaları

Geliştirilen yöntem çeşitli analitik değişkenler açısından optimize edilmiştir. Aşağıda bu değişkenler açıklanmıştır.

3.1.1 Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Türünün Etkisi

Sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu temelli ayırma-zenginleştirme çalışmalarında ekstraksiyon çözücüsü türü önemli ve optimize edilmesi gereken parametredir. Derin ötektik çözücü oluşumunda kolin klorür ile birlikte etilen glikol, laktik asit, üre ve okzalik asit gibi hidrojen bağı yapıcı gruplar kullanılmış ve elde edilen çözücüler ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır. Bu çözücülerin kurşun, kobalt, mangan ve nikel' in geri kazanma verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Çözücü Türünün Geri Kazanma Verimleri Üzerine Etkisi (N=3).

Geri Kazanma, %				
	Kolin klorür/ Okzalik Asit	Kolin klorür/ Etilen glikol	Kolin klorür/ Laktik Asit	Kolin klorür/ Üre
Co	101 ± 4	96 ± 5	99 ± 2	95 ± 5
Ni	94 ± 3	97 ± 4	98 ± 5	98 ± 2
Mn	99 ± 2	98 ± 6	102 ± 4	96 ± 4
Pb	100 ± 2	104 ± 8	97 ± 6	97 ± 5

Tablo 1.'de görüldüğü üzere kullanılan tüm çözücüler için geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür. Bundan dolayı Kolin Klorür-Üre (DÖÇ1) derin ötektik çözücüsü bundan sonraki çalışmalar için ekstraksiyon çözücüsü olarak tercih edilmiştir.

3.1.2. Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Oranı Etkisi

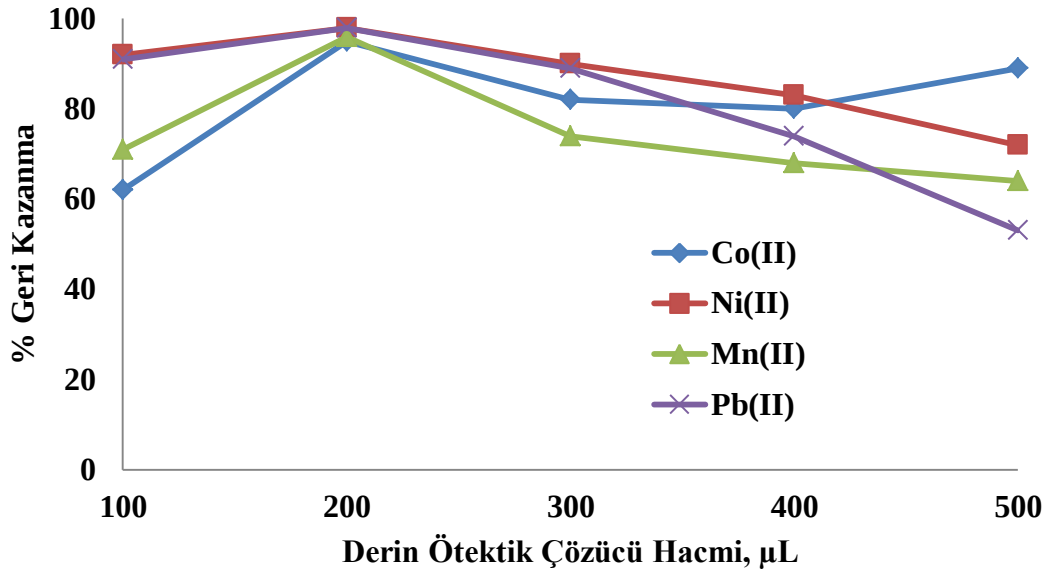
Kolin Klorür-Üre bileşenlerinden oluşan derin ötektik çözücüsünün farklı mol oranlarının (kolin klorür-üre; 1:2, 1:3, 1:4) analitlerin geri kazanma verimleri üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.2.'de gösterilmiştir. Tüm mol oranları için geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür, bundan dolayı derin ötektik çözücü sentezlenmesinde kolin klorür-üre 1:2 mol oranı tercih edilmiştir.

Tablo 3.2. Çözücü Oranının Geri Kazanma Verimleri Üzerine Etkisi (N=3).

Geri Kazanma, %			
	Kolin klorür/ Üre 1:2 (mol)	Kolin klorür/ Üre 1:3(mol)	Kolin klorür/ Üre 1:4(mol)
Co	95 ± 5	98 ± 5	95 ± 4
Ni	98 ± 2	96 ± 4	101 ± 6
Mn	96 ± 4	100 ± 5	94 ± 4
Pb	97 ± 5	100 ± 4	98 ± 3

3.1.3. Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözücü Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon çözücü hacminin Ni(II), Mn(II),Pb(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanma verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için hacmi 100 µL - 500 µL aralığında değişen DÖÇ1 (1:2) ekstraksiyon çözücüsünden model çözeltilere ilave edilmiş ve elde edilen karışımlara geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Pb(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları için elde edilen geri kazanma değerleri şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çözücü hacminin geri kazanma verimleri üzerine etkisi (N=3).

Şekil 3.1’ de görüldüğü üzere Pb (II), Mn(II), Ni(II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanma değerleri ekstraksiyon çözücü miktarı 200 µL kullanıldığında kantitatif iken ekstraksiyon çözücü miktarı 200 µL’ den az ya da fazla kullanıldığı durumda ise geri kazanma değerleri kantitatif değildir.. Bu nedenle optimum ekstraksiyon çözücü hacmi 200 µL olarak seçilmiştir.

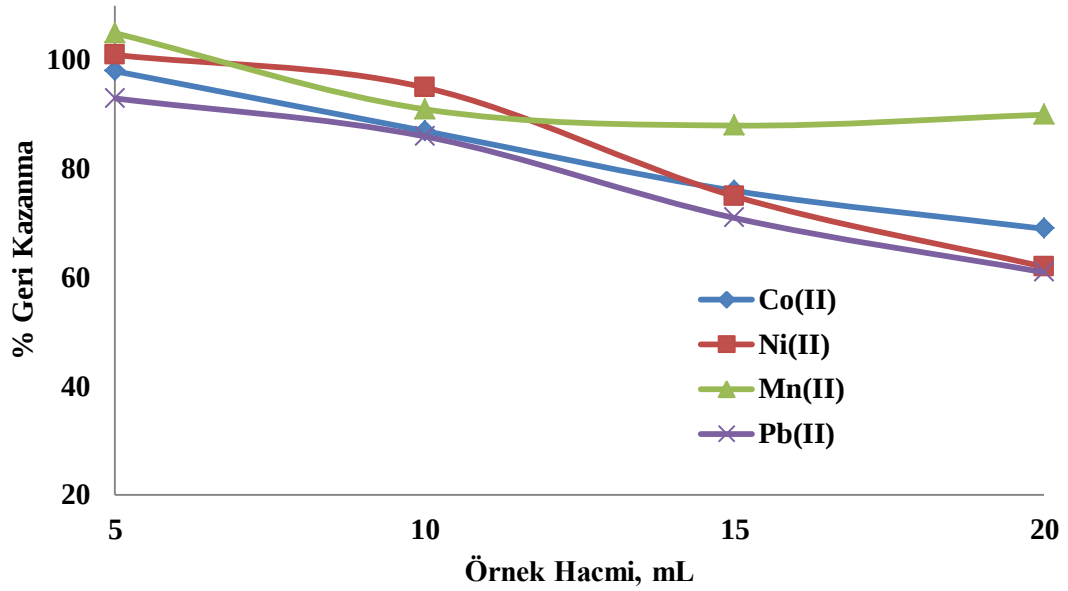
3.1.4. Geri Kazanma Verimi Üzerine Örnek Hacmi Etkisi

5 ile 25 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak örnek hacminin Co(II), Ni(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Pb(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının 10 mL örnek hacmine kadar Mn(II) iyonunun ise 20 mL örnek hacmine kadar % 90 seviyelerinde geri kazanıldığı görülmüştür (Şekil 3.2).

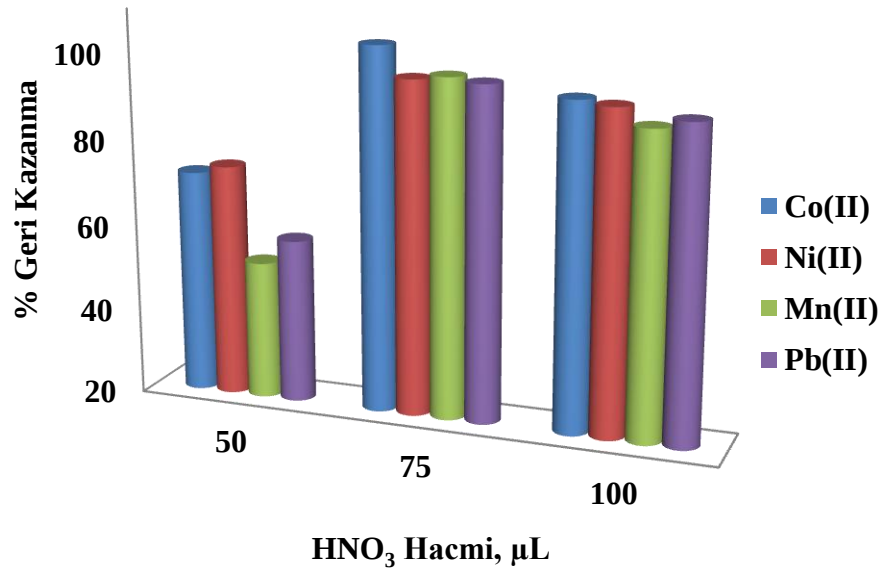
3.1.5. Geri Kazanma Verimi Üzerine HNO₃ Hacminin Etkisi

Yağ fazından polar DÖÇ fazına ekstraksiyonu asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. Asit olarak % 65 ’lik derişik HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. DÖÇ ilave edilmiş yağ örneklerinin üzerine % 65 ’lik derişik HNO₃ çözeltisinden sırası ile 50, 75 ve 100 µL ilave edilmiş ve geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır (Şekil 3.3). 75

μL asit ilavesinde sonuçların kantitatif olduğu gözlemlenmiştir. Optimum HNO_3 hacmi $75 \mu\text{L}$ olarak belirlenmiş ve sonraki aşamalarda bu hacim kullanılmıştır.



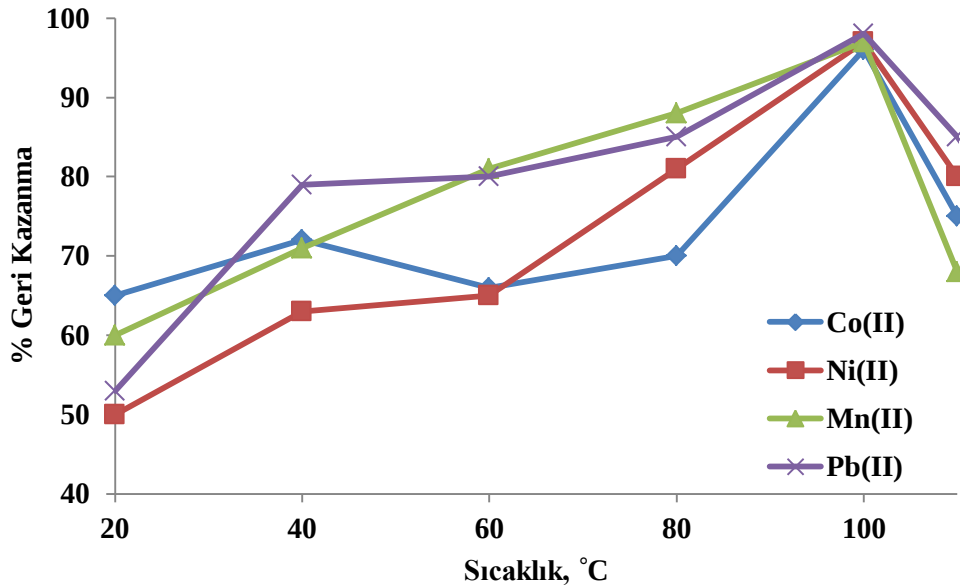
Şekil 3.2. Örnek hacminin geri kazanma verimleri üzerine etkisi (N=3).



Şekil 3.3. Örnek hacminin geri kazanma verimleri üzerine değişik HNO_3 Hacmi' nin etkisi (N=3).

3.1.6. Geri Kazanma Verimi Üzerine Çözelti Sıcaklığının Etkisi

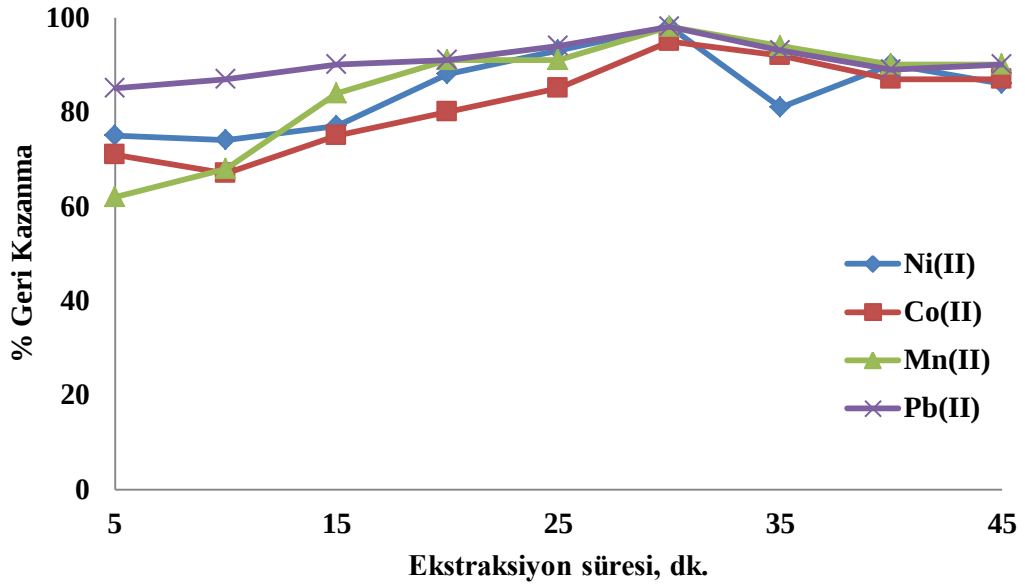
Çalışmada ekstraksiyon veriminin gerçekleştiği en uygun sıcaklığı belirlemek için sıcaklık kontrollü yağ banyosu kullanılarak 20 °C ile 100 °C arasında sıcaklık taraması yapılmıştır. Tarama yapılan sıcaklık aralığının analit iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Geri kazanma veriminin sıcaklığa bağlı olarak anlamlı derecede değiştiği gözlemlenmiş ve Şekil 3.4’ de görüldüğü üzere örnek çözelti sıcaklığı arttıkça geri kazanmaların arttığı ve 100 °C’ de sonuçların kantitatif olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayı optimum ekstraksiyon sıcaklığı 100 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Ekstraksiyon sıcaklığın geri kazanma verimleri üzerine etkisi (N=3).

3.1.7. Geri Kazanma Verimi Üzerine Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Uygulanan yöntemde geri kazanma verimini etkileyen ekstraksiyon süresi 100 °C’ de 5 ile 45 dakika arasında taranmıştır. Tüm analit iyonlarının 30 dakikalık ekstraksiyon süresinde kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir (Şekil 3.5). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum ekstraksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.



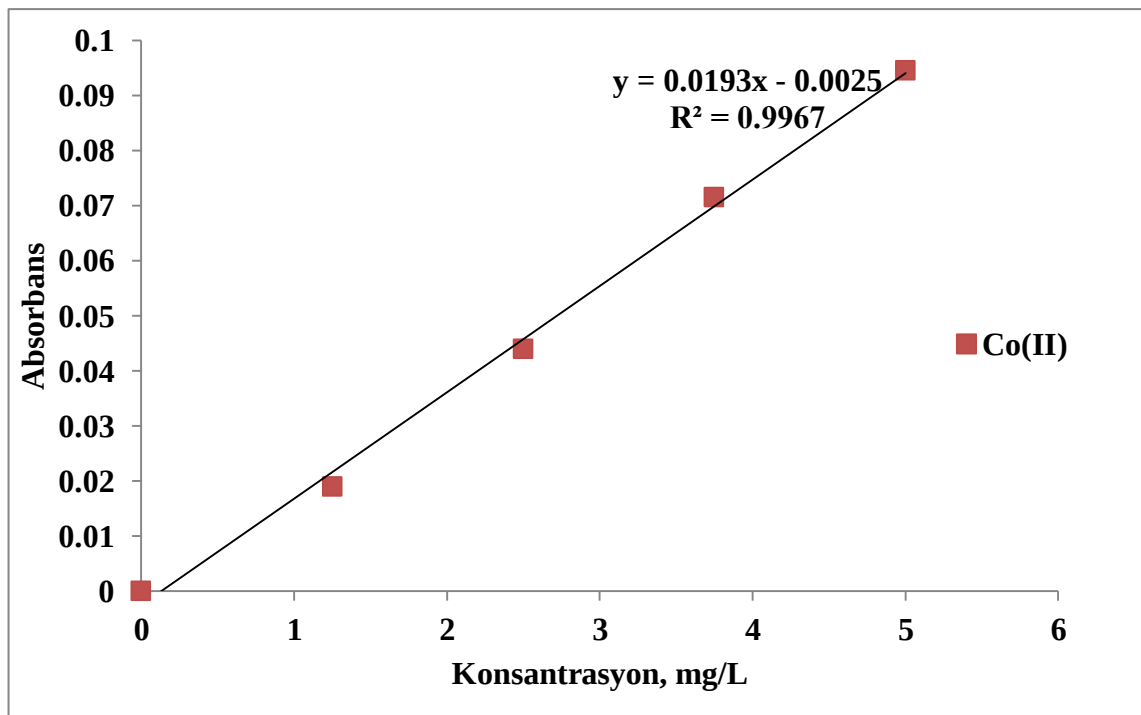
Şekil 3.5. Ekstraksiyon süresinin geri kazanma değerleri üzerindeki etkisi (N=3).

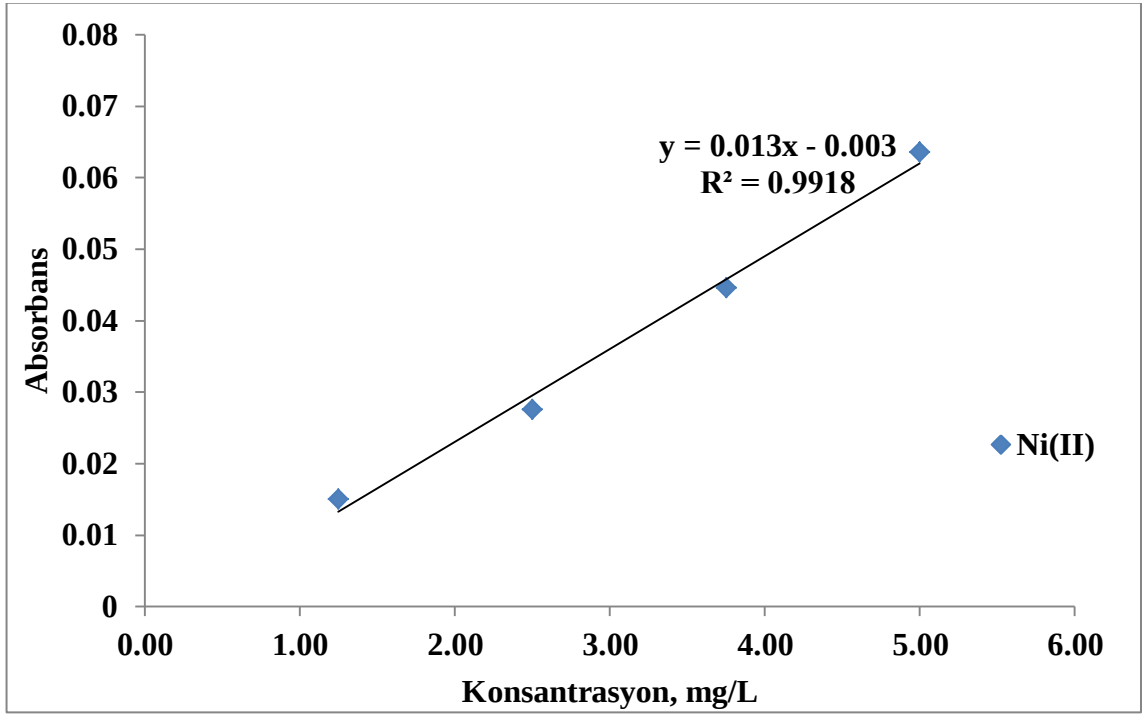
3.1.8. Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Yapılan optimum zenginleştirme koşullarında hazırlanan 5 mL' lik model çözeltilere sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Analitlere ait % BSS değerleri 0,9-4,3 arasında değişmektedir. Gözlenebilme sınırının (GS) tayini için 7 paralel 5 mL temiz sıvı yağ içeren kör örneğe geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve kalibrasyon doğrularına karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırı hesaplamaları kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının (3S), kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesi 3S/B ile elde edilmiştir. Hesaplanan değerler Tablo 3.3 'de verilmiştir. Kör çözeltilerin standart sapmasının 10 katının (10S) kalibrasyon doğrusunun eğimine (B) bölünmesi ile de (10S/B) tayin sınırı değerleri hesaplanmıştır. Tablo 3.3 'de verilmiştir. Analitlere ait kalibrasyon doğruları, Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9' da gösterilmiştir.

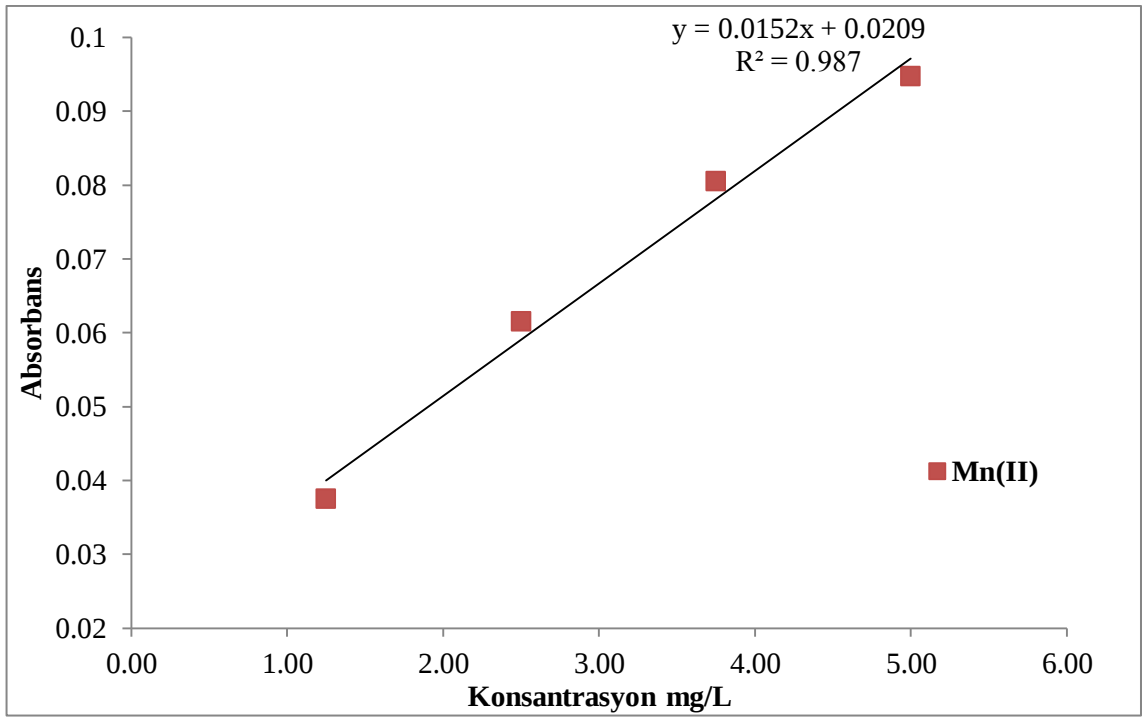
Tablo 3.3. Analitlere Ait Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı Değerleri.

Analit	Gözlenebilme Sınırı, µg/L	Tayin Sınırı, µg/L
Pb(II)	2,4	7,9
Mn(II)	1,0	3,3
Co(II)	4,6	15,2
Ni(II)	7,5	24,8

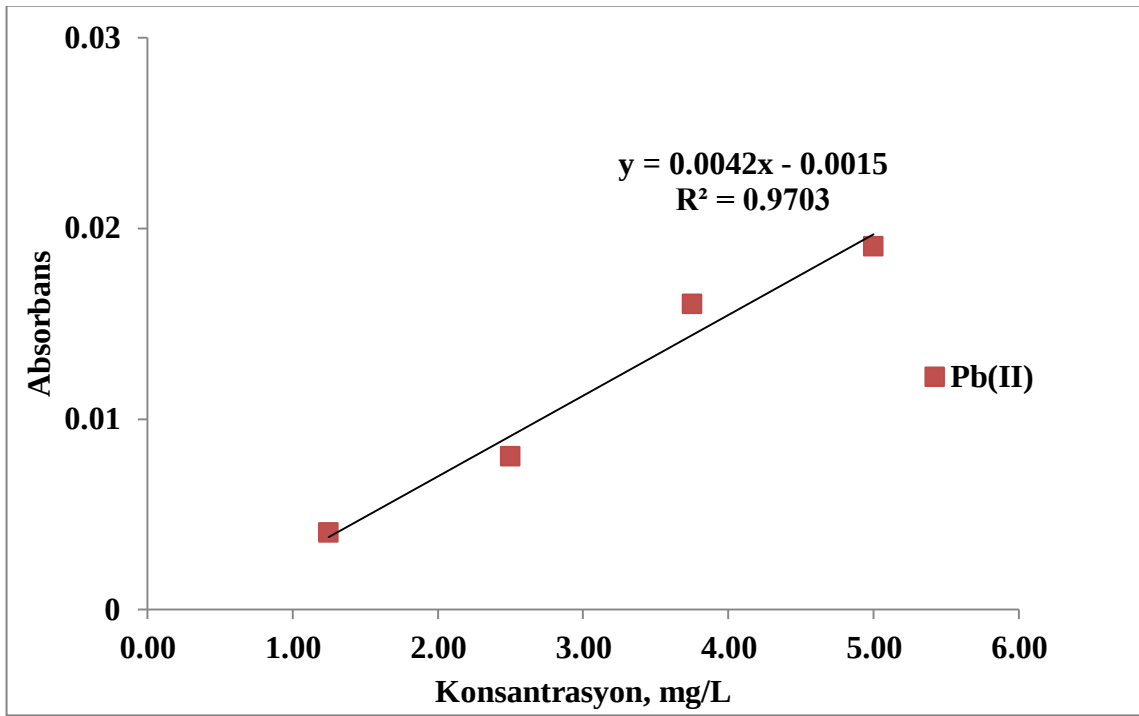
**Şekil 3.6.** Co(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.



Şekil 3.7. Ni(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.



Şekil 3.8. Mn(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.



Şekil 3.9. Pb(II) İyonuna Ait Kalibrasyon Doğrusu.

3.1.9. Geliştirilen Yöntemin Farklı Yağ Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğunu belirlemek için farklı yağ örneklerine ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla atık kızartma, atık tulumba tatlısı yağları ile bebek ve alabalık yağlarından 5 mL alınarak üzerlerine Tablo 3.4 ve Tablo 3.5’ de belirtilen derişimlerde Co(II), Ni(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonları ilave edilmiş ve geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.4 ve Tablo 3.5’ te verilmiştir. Tablo 3.4 ve Tablo 3.5 incelendiğinde örnekler için % 92- % 103 aralığında geri kazanmaların elde edildiği görülmektedir. Bu değerler geliştirilen yöntemin bu yağ örneklerin analit içeriğinin analizi için uygulanabileceğini göstermektedir.

Tablo 3.4. Atık kızartma yağı ve atık tulumba tatlısı yağı örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).

Atık Kızartma Yağı				Atık Tulumba Tatlısı Yağı		
Analit	Eklenen $\mu\text{g/mL}$	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	Geri Kazanma %R	Eklenen $\mu\text{g/mL}$	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	Geri Kazanma %R
Co	0	TSA	-	0	TSA	-
	1,87	$1,82 \pm 0,50$	96	1,25	$1,24 \pm 0,60$	100
	3,75	$3,81 \pm 0,10$	100	2,56	$2,49 \pm 0,01$	95
Ni	0	TSA	-	0	TSA	-
	1,87	$1,85 \pm 0,05$	97	1,25	$1,31 \pm 0,01$	94
	3,75	$3,69 \pm 0,10$	96	2,56	$2,45 \pm 0,10$	98
Mn	0	TSA	-	0	$2,12 \pm 0,10$	-
	1,87	$1,78 \pm 0,06$	95	1,25	$1,33 \pm 0,05$	98
	3,75	$3,82 \pm 0,05$	101	2,56	$2,38 \pm 0,00$	97
Pb	0	TSA	-	0	TSA	-
	1,87	$1,92 \pm 0,50$	101	1,25	$1,24 \pm 0,02$	100
	3,75	$3,77 \pm 0,10$	99	2,56	$2,71 \pm 0,30$	101

TSA: Tayin Sınırının Altında

a: $X \pm S$

X: Sonuçların ortalama değeri

S: Standart sapma

Tablo 3.5. Bebek yağı ve alabalık yağı örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).

Bebek Yağı				Alabalık Yağı		
Analit	Eklenen $\mu\text{g/mL}$	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	Geri Kazanma %R	Eklenen $\mu\text{g/mL}$	Bulunan $\mu\text{g/mL}$	Geri Kazanma %R
Co	0	TSA		0	TSA	
	0,63	$0,62 \pm 0,06$	103	0,63	$0,64 \pm 0,30$	99
	1,25	$1,29 \pm 0,20$	97	1,25	$1,28 \pm 0,02$	95
Ni	0	TSA		0	TSA	
	0,63	$1,64 \pm 0,05$	102	0,63	$0,61 \pm 0,01$	97
	1,25	$1,21 \pm 0,10$	96	1,25	$1,25 \pm 0,30$	98
Mn	0	TSA		0	$0,50 \pm 0,01$	
	0,63	$0,64 \pm 0,07$	98	0,63	$0,63 \pm 0,05$	95
	1,25	$1,25 \pm 0,05$	101	1,25	$1,28 \pm 0,0$	98
Pb	0	TSA		0	TSA	
	0,63	$0,65 \pm 0,05$	101	0,63	$0,63 \pm 0,02$	92
	1,25	$1,23 \pm 0,10$	99	1,25	$1,25 \pm 0,05$	101

TSA: Tayin Sınırının Altında

a: $X \pm S$

X: Sonuçların ortalama değeri

S: Standart sapma

4. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

Sunulan bu çalışmada, çeşitli yağ örneklerinde bulunan Co(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II) iyonlarının sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile polar faza ekstraksiyonu sonrası alevli AAS ile tayinlerini içeren bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada ekstraksiyon çözücüsü olarak kolin klorür-üre' den sentezlenen derin ötektik çözücüsü kullanılmıştır. Derin ötektik çözücüler yanmazlık, sınırlı uçuculuk, farklı polaritede hazırlanabilmeleri gibi avantajlarından dolayı farklı çalışmalarda tercih edilmektedir.

Bu çalışmada farklı yağ örneklerinde eser düzeyde bulunan Co(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II) iyonlarının optimum geri kazanımları için çözücü türü, çözücü oranı, çözücü hacmi, sıcaklık, ekstraksiyon süresi, HNO₃ miktarı ve örnek hacmi gibi parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için geliştirilen yöntem, yemeklik temiz ve atık kızartma ayçiçek yağlarına, tulumba tatlısı kızartma yağlarına, bebek ve alabalık yağlarına uygulanmıştır. Yöntemin optimizasyonu ile ilgili sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

Sıvı faz mikroekstraksiyonunda analit iyonlarının sentezlenen çözücü varlığında apolar faz olan yağdan polar faza çekme esnasında çözücü türünün önemli rol aldığı bu çalışmada çözücü oranı ve hacminin etkisi incelenmiştir. Çözücü türü olarak kolin klorür ile etilen glikol, laktik asit ve okzalik asit bileşenleri farklı mol oranlarında karıştırılarak çözücüler sentezlenmiş ve ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldıkları durumda analitlerin geri kazanma verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. Tüm ekstraksiyon çözücüleri için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Bundan dolayı kolin klorür-üre (DES1) ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır (Tablo 1).

Uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçiminden sonra, çözücü oranının geri kazanma verimi üzerine etkisine bakılmıştır. DES1 (kolin klorür-üre) çözücüsünün farklı mol oranlarında (1:2, 1:3, 1:4) karıştırılmasıyla oluşturulan 3 farklı çözücünün analit iyonlarının geri kazanma verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. optimum kolin klorür-üre mol oranı 1:2 olarak belirlenmiştir.

Metal iyonlarının kantitatif geri kazanılması açısından ekstraksiyon çözücünün hacmi oldukça önem arz etmektedir. Şekil 3.1’ de görüldüğü üzere ekstraksiyon çözücüsü 200 µL kullanıldığı durumda analit iyonları için kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Optimum ekstraksiyon çözücüsü hacmi 200 µL olarak belirlenmiştir. Nitrik Asit (HNO₃) hacminin geri kazanma değerlerine olan etkisini görebilmek amacıyla 5 mL yağ ve 200 µL DES1 içeren karışıma farklı hacimlerde ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiler 100 °C’ de 30 dakika su banyosunda ısıtılarak santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Santrifüj işlemi sonrası polar DÖÇ fazı yağ fazından ayrılmış ve DÖÇ fazındaki analit derişimleri alevli AAS ile tayin edilmiştir. Analiz sonrası geri kazanma değerleri hesaplanmış ve optimum HNO₃ hacmi 75 µL olarak belirlenmiştir.

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 5 mL 7 paralel kör örneğe geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyonu-mikro örneklemeli alevli AAS kombinasyonunu içeren yöntem uygulanmıştır. Co(II), Ni(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonları için sırası ile 4,6 µg/L, 7,5 µg/L, 1,0 µg/L ve 2,4 µg/L gözlenebilme sınırı değerleri elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntem Kayseri marketlerinde satılan ayçiçek, bebek ve alabalık yağları, farklı hanelerden alınan atık kızartma yağları ile farklı pastanelerden alınan kızartılmış tulumba tatlısı yağlarındaki metal içeriğinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar geliştirdiğimiz yöntemin ifade edilen yağ örneklerinde bulunan kobalt, nikel, mangan, kurşun iyonlarının miktarının kantitatif olarak tayininde kullanılabileceğini göstermektedir (Tablo 3.5, Tablo 3.6).

KAYNAKLAR

1. Ercan Ö, Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2008: 81.
2. Köse BE, [N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propandiamin] Komplekslerinden Yararlanılarak Zeytinyağında Metal Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir 2006: 105.
3. Yaşar SB, Güçer Ş, Fractionation Analysis of Magnesium in Olive Products by Atomic Absorption Spectrometry. *Analitica Chimica Acta* 2004; 505: 43-49.
4. Öztürk M, T.C Milli Eğitim Bakanlığı Aile ve Tüketici Hizmetleri, Atık Yağlar 850CK0098, Ankara, 2011: 37
5. Ün R, 'Metal Kimyası' İstanbul Üniversitesi Yayınları 1977: 220-627.
6. Grandjean P, Health significance of metals-lead. Maxcy-Rosenau-Last *Buc-blic Health and Preventive Medicine* Ed: Last JM, Wallace RB, 13. Baskı 1992; 398: 389-391.
7. Nriagu J. Saturnine Gout Among Roman Aristocrats: Did lead poisoning contribute to the fall of the empire Ne J M, 1983; 308
8. Othmer K, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition 1952; 12-13: 887-895, 1-24.
9. WEB_1.(2016) K. B. Shedd, "Cobalt", www.usgs.gov (17.02.2016)
10. Habashi F, "Handbook of Extractive Metallurgy", WILEY-VCH. Pennsylvania Devlet Üniversitesi, Germany 2000; 2: 312.

11. Uluzl D, Tokat Yöresi Bazı Sulama Gletlerinin Suyunda ve Balıklarında Eser Element Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat 2005: 65.
12. Kaygusuz İ, Kayısı ve Toprak rneklerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Eser Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat 2009: 65.
13. WEB_2. (2013) ‘Nickel’.
<http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session2/group29/nicktox.html>
(27.04.2016)
14. Devlet Planlama Teşkilatı VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı zel İhtisas Kalkınma Raporu. Metal Madenler Alt Komisyonu Diğerk Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu ANKARA 2001: 91.
15. Zhang W, Cheng CY, Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, Hydrometallurgy, Australia, 2007: 168.
16. WEB_3 (15 Ocak 2016), Wikipedia. <https://tr.wikipedia.org/wiki/Mangan> (25 Mart 2016)
17. Aydemir E, Tokat Yöresi Yeşilırmak Nehrinde Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Parametrelerin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat 2001: 65.
18. Simkiss K, Taylor M, ‘Cellular Mechanism of Metal İon Detoxification an Some New İndices of Pollution’. Aquatic Toxicology 1981; 1: 279-290.
19. Kahvecioğlu , Kartal G, Güven A, and Timur S, Metallerin Çevresel Etkileri –I. www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, (13.05.2007).
20. WEB_4.(2016). Wikipedia. <https://tr.wikipedia.org/wiki/Ya%C4%9F> (10.08.2016).
21. Yaşar SB, Gçer Ş, Fractionation Analysis of Magnesium in Olive Products by Atomic Absorption Spectrometry. Analitica Chimica Acta 2004; 505: 43-49.

22. Castillo JR, Jimenez MS, Ebdon L, Semiquantitative Simultaneous Determination of Metals in Olive Oil Using Direct Emulsion Nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1999; 14: 1515-1518.
23. Minczewski J, Chwastowska J, and Dybezynski R, *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, John Willey and Sons, New York 1982.
24. Boz S, Toksik Metallerin Çevreye ve Metabolizmaya Olan Etkileri, Yüksek lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat 2002: 65.
25. Güven K, Metallerin Toksik Etkileri, Diyarbakır Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ABD Başkanı, Diyarbakır 2003: 65.
26. Büke B, Akışa Enjeksiyonlu(on-line) Özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli 2006: 80.
27. Hazer O, Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2003: 68.
28. Oymak T, Silikajel-Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri 2003: 85.
29. Aydın F, Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2008: 212.
30. Öztaş S, Bazı Eser Elementlerin Kobalt Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 1994: 80.
31. Sürme Y, Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde 2005: 78.

32. Ojeda CB, Rojas FS, Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview. *Anal Bioanal Chem* 2009; 394: 759-782.
33. Yavuz O, Aksoy A, Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu, Fırat Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Dergisi, 2006: 259-269.
34. Hu Y, Song C, Li G, Fiber in Tube Solid-Phase Microextraction with Molecularly imprinted coating for sensitive analysis of antibiotic drugs by high performance liquid chromatography, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yatsen University. *Journal of Chromatography A* 2012; 1263: 21– 27.
35. Tunçeli A, Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 1998: 78.
36. Höl A, Bazı Metal ve Organometalik Bileşiklerin Kromatografik ve Spektroskopik Tayinleri, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli 2011: 65.
37. Sarafraz Y A, and Amiri A, Liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 2010; 29: 1-14.
38. Dadfarnia S, and Haji SAM, Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review. *Analytica Chimica Acta* 2010; 658: 107-119.
39. Alver E, Demirci A, Özçimder M, Microextraction Methods, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. *Sigma* 2012; 30: 75-90.
40. Abbott A, Boothby D, Capper G, Davies D, & Rasheed R, ‘Deep eutectic solvents formed between cholin chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *Journal Of The American Chemical Society* 2004; 126(29): 9142–9147.
41. Daia Y, Spronsenb J, Witkampb G, Verpoortea R, & Choia Y, ‘Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology’,2012.

42. Shamsuri A, & Daik R, 'Plasticizing effect of choline chloride/urea eutectic-based ionic liquid on physicochemical properties of agarose films',2012.
43. Özdemir C, Determination of gold and palladium in environmental samples by FAAS after dispersive liquid–liquid microextraction pretreatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014; 20: 4059-4065.
44. Us M F, dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with field-amplified sample injection in capillary electrophoresis for the determination of beta(2)-agonists in bovine urine. *Electrophoresis* 2013; 34(6):854-61.
45. Wang CY, Sensitivity enhancement in the fluorometric determination of aliphatic amines using naphthalene-2,3-dicarboxaldehyde derivatization followed by vortex-assisted liquid–liquid microextraction. *Talanta* 2016; 152, 475–481.
46. H. Jiang, Y. Qin, B. Hu, Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples. *Talanta* 2013; 74: 1160–1165.
47. N. M. Najafi, H. Tavakoli, R. Alizadeh, S. Seidi, Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersiveliquid liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2010; 670: 18-23.
48. E. Yilmaz, M. Soylak, Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead(II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*, 2013; 116: 882–886.
49. S. Khan, E. Yilmaz, T. G. Kazi, M. Soylak, Vortex Assisted Liquid–Liquid Microextraction Using Triton X-114 for Ultratrace Cadmium Prior to Analysis. *Clean Soil Air Water* 2014; 42: 1083-1088.

50. Habibi E A, novel digestion method based on a choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, and Zn in fish samples. *Analytica Chimica Acta* 2013; 762 : 61– 67.
51. Bi W, Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization. *Journal of Chromatography A* 2013; 1285: 22– 30.
52. Hayyan A, Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties. *Journal of Molecular Liquids* 2013; 178: 137–141.
53. Yılmaz E, Soylak M, Ultrasound assisted-deep eutectic solvent extraction of iron from sheep, bovine and chicken liver samples. *Talanta* 2015; 136: 170-173.
54. Yılmaz E, Soylak M, Ultrasound assisted-deep eutectic solvent based on emulsification liquid phase microextraction combined with microsample injection flame atomic absorption spectrometry for valence speciation of chromium(III/VI)in environmental samples. *Talanta* 2016; 160: 680-685.
55. Daneshfar A, Sahraei R, Khezeli T, Emulsification liquid–liquid microextraction based on deep eutectic solvent: An extraction method for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and seven polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples. *Journal of Chromatography A* 2015; 1425: 25-33.
56. Dadfarnia S, Karimi M, Shabani AMH, Azadi D, Tamaddon F, Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and pre- concentraion of lead and cadmium in edible oils. *Talanta* 2015; 144: 648-654.
57. Karimi M, Dadfarnia S, Shabani AMJ, Application of Deep Eutectic Solvent Modified Cotton as a Sorbent for Online Solid-Phase Extraction and Determination of Trace Amounts of Copper and Nickel in Water and Biological Samples, *Springer Science* 2016; DOI 10.1007/s12011-016-0814-0.

58. Habibi E, Ghanemi K, Mehrjardi MF, Sohrab AD, A novel digestion method based on a choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, and Zn in fish samples, *Analytica Chimica Acta* 2013; 762: 61-67.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Meltem Köksal

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy/İSTANBUL 14.08.1992

Yazışma Adresi: Gençosman Mah. Ayazma Cad. Ayaz Sok. No:30 D:5
Güngören/İSTANBUL

Medeni Hali: Bekar

Tel: +90 0553 142 27 83

email: meltemkksl@windowslive.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Kayseri	2014
Lise	Hikmet Nazif Kurşunoğlu A.M.L (Bilişim Teknolojileri)	2010

YABANCI DİL

İngilizce