

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

**MİKROEKSTRAKSİYON İLE ESER TÜRLERİN
AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
TÜRENDİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Erkan YILMAZ**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Doktora Tezi

**Aralık 2016
KAYSERİ**

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

**MİKROEKSTRAKSİYON İLE ESER TÜRLERİN
AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
TÜRENDİRİLMESİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Erkan YILMAZ**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi
Taraından FDK-2014-4991 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Aralık 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 olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Erkan YILMAZ

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Mikroekstraksiyon ile Eser Türlerin Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Türlendirilmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Erkan YILMAZ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Erkan YILMAZ** tarafından hazırlanan “**Mikroekstraksiyon ile Eser Türlerin Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Türleştirilmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

01/12/2016

JÜRİ

İmza

Başkan	: Prof. Dr. Latif ELÇİ	
Üye	: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK	
Üye	: Prof. Dr. Uğur ŞAHİN	
Üye	: Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Fatif DURMAZ	

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulununtarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2016

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen üstün bilimsel ahlakıyla beni yetiştiren, insani ilişkilerde de sonsuz desteğiyle gelişmeye katkıda bulunan ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca üstün teknik bilgi ve yeteneğiyle destek veren, problemlerime anlayışla çözümler sunarak beni her alanda motive eden çok değerli hocam Prof. Dr. Uğur ŞAHİN' e, tez izleme komitemde yer alarak değerli görüşlerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK' a, teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, “**Mikroekstraksiyon ile Eser Türlerin Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Türlendirilmesi**” başlık ve FDK-2014-4991 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne teşekkürlerimi sunarım.

Bana sabrederek sevgisiyle ve yakın ilgisiyle destek veren değerli eşim Sevda GÖKÇE YILMAZ' a ve eğitimim boyunca hep yanımda olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Erkan YILMAZ

Kayseri, Aralık 2016

MİKROEKSTRAKSİYON İLE ESER TÜRLERİN AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TÜRLENDİRİLMESİ

Erkan YILMAZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Aralık 2016

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bazı çevre, biyolojik ve gıda örneklerinde eser düzeyde bulunan bakır, altın, demir, kadmiyum ve kromun, ziram ve Rodamin B' nin yeni nesil çevre dostu çözücüler kullanılan sıvı faz mikroekstraksiyonu ve/veya manyetik katı faz ekstraksiyonu çalışmaları ile ayrılmaları, zenginleştirilmeleri sonrası tayinleri için yöntemler geliştirilmiştir.

Birinci bölümde eser düzeydeki bakır ve altının zenginleştirilmesi-ayrılması için supramoleküler çözücü oluşumuna dayanan iki farklı sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir.

İkinci bölümde, derin ötektik çözücülerin kullanıldığı eser düzeydeki demir ve Rodamin B' nin zenginleştirilmesi-ayrılması ve eser düzeydeki kromun türlendirilmesinin yapıldığı üç farklı çalışma gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü bölümde ise polaritesi anlık olarak değiştirilebilen akıllı çözücüler (switchable çözücüler) kullanılarak eser düzeydeki kadmiyumun ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yöntemin üzerinde etkili olan analitik parametreler optimize edilmiştir.

Dördüncü bölümde ziramın katı faz mikroekstraksiyon ile ayrılması-zenginleştirilmesi için karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas (nanodiamond) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Geliştirilen yöntemlerin tamamının üzerinde etkili olan analitik parametreler optimize edilmiştir. Yöntemlerin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ve doğal örneklere yapılan ekleme-geri kazanma çalışmaları ile ispatlanmıştır. Yöntemler gerçek örneklerde eser düzeyde bulunan analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesine başarı ile uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikroekstraksiyon, eser türler, supramoleküler çözücü, derin ötektik çözücü, Switchable çözücü, manyetik katı faz mikroekstraksiyonu, nanoelmas, alevli atomik absorpsiyon spektrometri, UV-VIS spektrofotometre.

SEPARATION, PRECONCENTRATION AND SPECIATION OF TRACE SPECIES WITH MICROEXTRACTION

Erkan YILMAZ

Erciyes University, Institute of Science Sciences

PhD Thesis, December 2016

Advisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

The methods have been developed for the determination of Cu, Au, Fe, Cd and Cr elements, ziram and rhodamine B in some environmental, biological and food samples after the separation, preconcentration methods which are liquid phase microextraction, new generation of environmentally friendly solvents used, and/or magnetic solid phase extraction studies.

In the first section, two different liquid phase microextraction methods based on the formation of supramolecular solvent have been developed for the enrichment-separation of copper and gold at trace levels.

In the second part, three different liquid phase microextraction methods, which deep eutectic solvents used, have been developed for the enrichment-separation of trace iron and Rhodamine B and speciation of chromium at trace level.

In the third part, the availability of the smart solvents, which polarity can be changed instantaneously (switchable solvents) as extraction solvents have been explored in the separation and enrichment of trace levels of cadmium. The analytical parameters that are effective on the method have been optimized.

In the fourth section, carboxyl group modified magnetic nanodiamond used for the separation-preconcentration of ziram by solid phase microextraction has been synthesized and characterized

The analytical parameters impact on the developed all methods has been optimized. The accuracy of the methods has been proved by certified reference materials analysis and addition-recovery studies for natural samples. The methods have been successfully applied to the separation and preconcentration of trace levels of analytes in real samples.

Keywords: Microextraction, trace species, supramolecular solvent, deep eutectic solvent, switchable solvent, magnetic solid phase microextraction, nanodiamond, flame atomic absorption spectrometer, UV-VIS spectrometer.

İÇİNDEKİLER

MİKROEKSTRAKSİYON İLE ESER TÜRLERİN AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TÜRLENDİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMA VE SİMGELER	xiv
TABLolar LİSTESİ	xvi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xix
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	4
1.1.1. Tarihçe	4
1.1.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları	5
1.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	6
1.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	15
1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve UV-VIS Spektrofotometresi İle	
Kantitatif Analiz	18
1.2.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	18

1.2.2. Standart Ekleme Yöntemi	19
1.3. Analitler ve Önemleri	19
1.3.1. Bakır	19
1.3.2. Altın	20
1.3.3. Demir	21
1.3.4. Kadmiyum.....	22
1.3.5. Krom.....	23
1.3.6. Zıram	25
1.3.7. Rodamin B.....	25
1.4. Eser Türler İçin Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	25
1.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (KFME).....	29
1.4.2. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu	31
1.4.3. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	32
1.5. Mikroekstraksiyon Çeşitleri.....	34
1.5.1. Tek Damla Mikroekstraksiyonu	34
1.5.2. Direkt Daldırmalı Tek Damla Mikroekstraksiyonu	34
1.5.3. Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu	35
1.5.4. Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu	35
1.5.5. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu.....	36
1.5.6. Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu	37
1.5.7. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu	38
1.5.8. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu.....	38
1.5.9. Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu.....	38
1.5.10. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu.....	40
1.5.11. Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	42
1.5.12. Ultrasonik Titreşim Enerjisinin Kullanımı Ekstraksiyon Çalışmalarında Kullanımı	45

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar.....	47
2.2. Kullanılan Reaktifler	48
2.3. Supramoleküler Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar	49
2.3.1. Eser Düzeydeki Bakırın Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	49
2.3.1.1. Yöntem.....	50
2.3.1.2. Gerçek Örnek Analizleri.....	51
2.3.2. Eser Düzeydeki Altının Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	52
2.3.2.1. Yöntem.....	53
2.3.2.2. Gerçek Örnek Analizleri.....	54
2.4. Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar.....	54
2.4.1. Hayvan Ciğerlerinde Bulunan Demirin Ultrasonik Titreşim Destekli Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	54
2.4.1.1. Derin Ötektik Çözücülerinin Hazırlanması	54
2.4.1.2. Yöntem.....	55
2.4.1.3. Gerçek örnek analizleri.....	55
2.4.2. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu İle Krom Türlendirilmesi	56
2.4.2.1. Derin Ötektik Çözücü Sentezi	57
2.4.2.2. Yöntem.....	57
2.4.2.3. Gerçek Örnek Analizleri.....	59
2.4.3. Rodamin B Boyar Maddesinin Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	59
2.4.3.1. Derin Ötektik Çözücü Sentezi	59
2.4.3.2. Yöntem.....	60
2.4.3.3. Gerçek Örnek Analizleri.....	61

2.5. Switchable Çözücüler Kullanılarak Yapılan DeneySEL Çalışmalar	61
2.5.1. Kadmiyumun Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	61
2.5.1.1. Switchable Çözücü Çiftinin Polar Formunun (Trietilamonyum bikarbonat) Sentezi.....	62
2.5.1.2. Yöntem.....	62
2.5.1.3. Gerçek Örnek Analizleri.....	63
2.6. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Yapılan DeneySEL Çalışmalar.....	64
2.6.1. Ziramın Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi	64
2.6.1.1. Karboksil Grubu Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoelmas Sentezi.....	64
2.6.1.2. Yöntem.....	65
2.6.1.3. Gerçek Örnek Analizleri.....	66

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Supramoleküler Çözücüler Kullanılarak Yapılan DeneySEL Çalışmalar	67
3.1.1. Eser Düzeydeki Bakırın Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	67
3.1.1.1. pH Etkisi.....	67
3.1.1.2. Supramoleküler Çözücü Türünün Etkisi	68
3.1.1.3. 1-dekanol Hacminin Etkisi.....	68
3.1.1.4. THF Hacminin Etkisi	69
3.1.1.5. Sodyum Dimetil Ditiyokarbamat Miktarının Etkisi.....	70
3.1.1.6. Ultrasonik Karıştırma Süresi ve Santrifüj Süresinin Optimizasyonu.	71
3.1.1.7. Örnek Hacminin Etkisi	71
3.1.1.8. Matriks Etkisi.....	72
3.1.1.9. Yöntemin Analitik Performansı	72
3.1.1.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması	73

3.1.2. Eser Düzeydeki Altının Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü	
Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	75
3.1.2.1. pH Etkisi	75
3.1.2.2. 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyol Miktarının Etkisi	76
3.1.2.3. 1-dekanol Hacminin Etkisi.....	77
3.1.2.4. THF Hacminin Etkisi	77
3.1.2.5. Örnek Hacminin Etkisi	78
3.1.2.6. Matriks Etkisi.....	78
3.1.2.7. Yöntemin Analitik Performansı	79
3.1.2.8. Gerçek Örnek Uygulaması.....	80
3.2. Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar	82
3.2.1. Hayvan Ciğerlerinde Bulunan Demirin Ultrasonik Titreşim Destekli Derin	
Ötektik Çözücü Sıvı Faz mikroekstraksiyonu	82
3.2.1.1. Derin Ötektik Çözücü Türü ve Derin Ötektik Çözücü Bileşenleri Mol	
Oranlarının Etkisi.....	82
3.2.1.2. Derin Ötektik Çözücü Hacminin Etkisi.....	83
3.2.1.3. Sertifikalı Referans Madde Miktarının Etkisi	85
3.2.1.4. Ultrasonik Karıştırma Süresinin Optimizasyonu	85
3.2.1.5. Yöntemin Analitik Performansı	86
3.2.1.6. Gerçek Örnek Uygulaması.....	86
3.2.2. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu İle Krom	
Türlendirilmesi	88
3.2.2.2. Sodyum Dietilditiyokarbamat Miktarının Etkisi	89
3.2.2.3. DÖÇ Türü ve Hacminin Etkisi.....	90
3.2.2.4. THF Hacminin Etkisi	91
3.2.2.5. Tuz Etkisi.....	92
3.2.2.6. Matriks Etkisi.....	93
3.2.2.7. Yöntemin Analitik Performansı	93
3.2.2.8. Gerçek Örnek Uygulaması.....	94

3.2.3. Rodamin B Boyar Maddesinin Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	96
3.2.3.1. pH Etkisi	96
3.2.3.2. DÖÇ Türü ve Hacminin Etkisi	97
3.2.3.5. Matriks Etkisi	99
3.2.3.6. Yöntemin Analitik Performansı	100
3.2.3.7. Gerçek Örnek Uygulaması	100
3.3. Switchable Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar	102
3.3.1. Kadmiyumun Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	102
3.3.1.1. Sentezlenen Switchable Çözücü Çiftinin Karakterizasyonu	102
3.3.1.2. pH Etkisi	105
3.3.1.3. Amonyum Pirolidinditiyokarbamat Miktarının Etkisi	106
3.3.1.4. Trietilamonyum Bikarbonat Hacminin Etkisi	107
3.3.1.5. NaOH Hacminin Etkisi	108
3.3.1.6. Örnek Hacminin Etkisi	109
3.3.1.7. Matriks Etkisi	109
3.3.1.8. Yöntemin Analitik Performansı	110
3.3.1.9. Gerçek Örnek Uygulaması	111
3.4. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar	114
3.4.1. Ziramın Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi	114
3.4.1.1. Sentezlenen Karboksil Grubu Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoelmasın Karakterizasyonu	114
3.4.1.3. Adsorban Miktarının Etkisi	118
3.4.1.4. Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi	119
3.4.1.5. Vorteks Süresi Etkisi	120
3.4.1.6. Örnek Hacminin Etkisi	120
3.4.1.7. Matriks Etkisi	121

3.4.1.8. Yöntemin Analitik Performansı	121
3.4.1.9. Gerçek Örnek Uygulaması.....	122

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Supramoleküler Çözücüler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	124
4.2. Derin Ötektik Çözücüler ile Yapılan Çalışmalar	130
4.3. Switchable Çözücüler ile Yapılan Çalışmalar	138
4.4. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi ile Yapılan Çalışmalar.....	141
KAYNAKLAR	146
ÖZGEÇMİŞ.....	171

KISALTMA VE SİMGELER

% R	: % Geri kazanma
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
BSS	: Bağlı Standart Sapma
dk	: Dakika
DÖÇ	: Derin Ötektik Çözücü
DSSME	: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GSA	: Gözlenebilme Sınırının Altında
KFME	: Katı Faz Mikroekstraksiyonu
L	: Litre
mA	: Mili Amper
MKFE	: Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu
N	: Çalışılan Paralel Sayısı
NE	: Nanoelmas
ng	: Nanogram
OF-SFME	: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu
OKL	: Oyuk Katot Lambası
ppb	: Milyarda Bir
ppm	: Milyonda Bir
Rh-B	: Rodamin B
s	: Standart sapma
SÇ	: Supramoleküler Çözücü
SwÇ	: Switchable Çözücü
SFME	: Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu
SSE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

TS	: Tayin Sınırı
TSA	: Tayin Sınırının Altında
YKOD-ME	: Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan alev türleri.	9
Tablo 2.1.	Kullanılan tampon çözeltilerin bileşenleri ve miktarları.	49
Tablo 2.2.	Hazırlanan DÖÇ türleri.	55
Tablo 3.1.	Bakırın geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi	72
Tablo 3.2.	Gerçek örneklerde bulunan bakır için ekleme-geri kazanma çalışması	74
Tablo 3.3.	Sertifikalı referans madde analiz sonuçları	74
Tablo 3.4.	Bazı su ve gıda örneklerinin analit içerikleri	74
Tablo 3.5.	Altının geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi (N=3).	79
Tablo 3.6.	Çevresel örnekler için ekleme-geri kazanma çalışması (N=5).	81
Tablo 3.7.	CDN-GS-3D Altın madeni sertifikalı referans madde analiz sonuçları.	81
Tablo 3.8.	Bazı maden ve kayaç örneklerinin analit içerikleri	81
Tablo 3.9.	NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesi miktarının geri kazanma değeri üzerine etkisi	86
Tablo 3.10.	Ciğer örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışması	87
Tablo 3.11.	Dana, koyun ve tavuk ciğeri örneklerinin demir içerikleri	87
Tablo 3.12.	Cr(VI) iyonunun geri kazanma değerine matriks iyonlarının etkisi	94
Tablo 3.13.	Farklı su örneklerinden Cr(III) ve Cr(VI) türlerini geri kazanma çalışması	95
Tablo 3.14.	Sertifikalı referans madde analiz sonuçları	96
Tablo 3.15.	DÖÇ Türü ve DÖÇ bileşenlerinin mol oranlarının Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine etkisi	98
Tablo 3.16.	Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine matriks İyonlarının etkisi	100
Tablo 3.17.	Farklı matriks ortamlarında Rodamin B için geri kazanma çalışması	101
Tablo 3.18.	Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi.	110
Tablo 3.19.	Gerçek örneklerden kadmiyumu geri kazanma çalışması.	112
Tablo 3.20.	Sertifikalı referans madde analiz sonuçları	113
Tablo 3.21.	Bazı gıda örneklerinin analit içerikleri.	113

Tablo 3.22. Ziramın geri kazanma değeri üzerine elüent türü ve hacminin etkisi	120
Tablo 3.23. Ziramın geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi.....	122
Tablo 3.24. Farklı matriks ortamlarında ziramı geri kazanma çalışması	123
Tablo 4.1. Bakırın supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının optimum deneysel parametreleri.....	125
Tablo 4.2. Bakırın supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.	126
Tablo 4.3. Bakırın supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yönteminin alevli AAS' nin kullanıldığı literatür çalışmaları ile karşılaştırılması.	127
Tablo 4.4. Altının supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.....	128
Tablo 4.5. Altının supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.	129
Tablo 4.6. Altının supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu yönteminin literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması.	130
Tablo 4.7. Hayvan ciğerlerinde bulunan demirin ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonuna ait elde edilen optimum deneysel parametreler.....	131
Tablo 4.8. Hayvan ciğerlerinde bulunan demirin ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonuna ait analitik performans değerleri. .	131
Tablo 4.9. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin literatürdeki diğer yöntemler ile karşılaştırılması.	132
Tablo 4.10. Cr(VI) iyonlarının derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının optimum deneysel parametreleri.....	133
Tablo 4.11. Derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile kromun zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.	134

Tablo 4.12. Derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile kromun zenginleştirilmesi yönteminin literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.	135
Tablo 4.13. Rodamin B boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.....	136
Tablo 4.14. Rodamin B boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.	137
Tablo 4.15. Rodamin-B boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması.	137
Tablo 4.16. Kadmiyumun switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının optimum deneysel parametreleri.....	139
Tablo 4.17. Kadmiyumun switchable çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.	140
Tablo 4.18. Kadmiyumun switchable çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin literatürdeki bazı çalışmalar ile karşılaştırılması.....	141
Tablo 4.19. Zıramın manyetik katı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.....	142
Tablo 4.20. Zıramın manyetik katı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performansı.....	143
Tablo 4.21. Manyetik katı faz mikroekstraksiyonu ile zıramın zenginleştirilmesi ve tayini yönteminin literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.....	143

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometresi blok diyagramı.	6
Şekil 1.2.	Bir oyuk katot lambasının şematik gösterimi.	7
Şekil 1.3.	AAS’ de atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları.	10
Şekil 1.4.	Bir laminar akışlı bek.	11
Şekil 1.5.	Grafit tüplü bir fırının basit şeması.	12
Şekil 1.6.	Sulu misel, ters misel ve kesecik türü supramoleküler çözücü oluşumuna ait ışık mikroskopu ve taramalı elektron mikroskopu görüntüleri	39
Şekil 1.7.	Derin ötektik çözücülerin oluşumu.....	41
Şekil 1.8.	Switchable çözücülerin sentez ve polar-apolar formlarının oluşum mekanizması.....	44
Şekil 2.1.	Sodyum dimetil ditiyokarbamatın kimyasal formülü.	50
Şekil 2.2.	Dimetil ditiyokarbamatın Cu (II) İle oluşturduğu kompleksin yapısı.	50
Şekil 2.3.	Bakırın supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yöntemine ait şematik gösterim.....	51
Şekil 2.4.	1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyolün kimyasal formülü.	52
Şekil 2.5.	1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyolün Au (III) ile oluşturduğu kompleksin muhtemel yapısı.	52
Şekil 2.6.	Altının supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yöntemine ait şematik gösterim.....	53
Şekil 2.7.	Demirin ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu yöntemine ait şematik gösterim.....	56
Şekil 2.8.	Sodyum dietil ditiyokarbamatın Cr (VI) ile oluşturduğu kompleksin yapısı	57
Şekil 2.9.	Doğal örneklerde bulunan Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin analizi için derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemine ait şematik gösterim	58
Şekil 2.10.	Rodamin B’ nin molekül yapısı.	59

Şekil 2.11. Farklı matrikslerdeki Rodamin B' nin mikroekstraksiyonu-UV-VIS spektrometresi kombinasyonu yöntemine ait şematik gösterim.	60
Şekil 2.12. Amonyum pirolidinditiyokarbamatın kimyasal formülü.	61
Şekil 2.13. Switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemine ait şematik gösterim.	63
Şekil 2.14. Karboksillenmiş manyetik nanoelmas sentezine ait şematik gösterim.	65
Şekil 2.15. Manyetik katı faz mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi	66
Şekil 3.1. Bakırın geri kazanma değeri üzerine pH etkisi	68
Şekil 3.2. Bakırın geri kazanma değeri üzerine supramoleküler çözücü türünün etkisi	69
Şekil 3.3. Bakırın geri kazanma değeri üzerine 1-dekanol hacminin etkisi	69
Şekil 3.4. Bakırın geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi.....	70
Şekil 3.5. Bakırın geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi	71
Şekil 3.6. Altının geri kazanma değeri üzerine pH etkisi.....	76
Şekil 3.7. Altının geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi	77
Şekil 3.8. Altının geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi	78
Şekil 3.9. Demirin NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesinden ekstraksiyon verimine DÖÇ türünün etkisi	84
Şekil 3.10. Demirin NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesinden ekstraksiyon verimine kolin klorür-laktik asit mol oranının etkisi.....	84
Şekil 3.11. Demirin NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesinden ekstraksiyon verimine DÖÇ hacminin etkisi	85
Şekil 3.12. Demire ait kalibrasyon doğrusu grafiği.....	87
Şekil 3.13. Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin geri kazanma değeri üzerine H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun etkisi	89
Şekil 3.14. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine ligand hacminin etkisi	90
Şekil 3.15. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine DÖÇ 1 hacminin etkisi.....	91
Şekil 3.16. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi.....	92
Şekil 3.17. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine NaCl miktarının etkisi.....	93

Şekil 3.18. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine pH etkisi	97
Şekil 3.19. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine DÖÇ hacminin etkisi.....	98
Şekil 3.20. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi.....	99
Şekil 3.21. Tri etil amin (A) ve Trietilamonyum bikarbonat (B) FT-IR Spektrumları.....	103
Şekil 3.22. Trietil amine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	104
Şekil 3.23. Trietilamonyum bikarbonata ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	104
Şekil 3.24. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine pH etkisi	106
Şekil 3.25. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi	107
Şekil 3.26. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine TEA-BC hacminin etkisi.....	108
Şekil 3.27. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine 10 M NaOH hacminin etkisi.	109
Şekil 3.28. Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmas (A) ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas (B) FT-IR spektrumları.	114
Şekil 3.29. Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmas (A) ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas (B) XRD spektrumları.....	115
Şekil 3.30. Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmas (A) ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas (B) SEM görüntüleri.	116
Şekil 3.31. Ziramın geri kazanma değeri üzerine pH etkisi.	118
Şekil 3.32. Ziramın geri kazanma değeri üzerine adsorban miktarı etkisi	119
Şekil 3.33. Ziramın geri kazanma değeri üzerine örnek hacminin etkisi	121

GİRİŞ

Çağdaş yaşamla birlikte ortaya çıkan ve hızla artmaya devam eden, günümüzde en çok gündeme getirilen, fakat en az çözüm yolu üretilebilen konulardan birisi olan çevre kirliliği, 16. yüzyıldan sonra başlamıştır. Bu tarihten sonra sağlık, endüstri ve tarım alanlarında görülen gelişmeler, doğrudan dünya nüfusunun ve kentleşmenin artmasına yol açmıştır. Artan nüfusun ve kentleşmenin ihtiyaçlarını karşılayabilmek için tarımda ve endüstride her geçen gün daha fazla üretim yapma zorunluluğu ortaya çıkmıştır [1, 2]. Daha çok üretim yapma isteği daha çok artık ve atık oluşmasına neden olmuş ve bunun sonucu olarak çevre kirlenmesi her geçen gün büyük bir hızla artmıştır [3, 4].

Türkiye gibi gelişmekte olan ülkeler ise kalkınmayı ve gelişmeyi hızlandırmak için uzun vadeli plan ve programlar yerine kısa vadeli plan ve programları tercih etmekte buda çevre kirlenmelerini dikkate almayan hızlı sanayileşmeye ve çarpık kentleşmelere neden olmaktadır. Örneğin, sanayinin yaşam alanlarının yakınlarında yoğunlaşması, hatta bazı küçük ve orta ölçekli kuruluşların kentsel alanlar içinde yer alması çevre kirliliğinin yarattığı olumsuzlukları daha da arttırmaktadır [4]. Dünyada geçen 150 yıl boyunca toksisite ya da ekotoksisite kavramlarına eğitim programlarında yer verilmemiştir. Üreticilere yeni ürünler ve prosesler bulma ve üretim kapasitelerinin geliştirilmesi konularında eğitilmiş ancak çalışmalarının yaratabileceği biyoakümülyasyon, endokrin bozulmaları gibi çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri hakkında bilgilendirilmemişlerdir.

1970' li yılların başında çevre kirlenmesi sadece hava, su ve toprağın kirlenmesi olarak tanımlanmış ve çevrenin her türlü atığı tolere edebileceği düşünülürken, bugün yargılar tamamen değişmiş, çevrenin de bir kaynak olduğu, kirlenmenin artmasıyla sonunun gelebileceği ve çevrenin bir atık deposu olarak kullanımının da insanlar için bir maliyetinin olduğu anlaşılmıştır.

Çevre kirliliği açısından bakıldığında, ağır metallerin, pestisitlerin ve toksik azo bileşiklerinin en önemli kirleticiler arasında olduğu görülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA, 2000) göre ağır mataller 129 tane öncelikli çevre kirleticiler arasında en önemli çevre kirleticiler gruplarından birini oluşturmaktadır.

Hassas dengeler üzerine kurulu canlı metabolizması, eser inorganik ve organik türlerin az veya çok miktarda olmasından etkilenmektedir. Eser türlerin canlı organizmalar içerisindeki miktarları çevresel şartlar ve besin türlerine göre değişmektedir. Bu nedenle, canlıların doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde bulunduğu su, gıda, doku, çevre gibi ortamlardaki eser inorganik ve organik türler sürekli tayin edilmeli ve kontrol edilmelidir [5-7].

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazma-atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), Ultraviyole-görünür bölge spektrometrisi (UV-VIS), yüksek performans sıvı kromatografisi- indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (HPLC-ICP-MS), kapiler elektroforez indüktif eşleşmiş plazma -kütle spektrometresi (CE-ICP-MS), nötron aktivasyon analizi (NAA), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) gibi enstrümantal teknikler eser analiz için yaygın olarak kullanılmaktadır [8-10].

Eser organik ve inorganik türlerin modern enstrümantal cihazlar ile doğrudan tayini, hem düşük derişimlerde bulunmasından hem de ortam bileşenlerinin girişimlerinden dolayı sınırlı duyarlılık ve seçiciliğe sahiptir. Bu yüzden, eser analitlerin analizden önce bir ayırma ve zenginleştirme işlemine tabii tutulması çok önemli bir gereksinimdir [11-13].

Kimya uygulamalarına yeni bir pencere açan yeşil kimya, kimyasal proseslerde çevre ve insan sağlığına zararlı olabilecek maddelerin kullanımını veya üretimini ortadan kaldırmak, proses kontrolünü sağlamak, ve bu proses sonunda zararlı kimyasalların oluşumunu engelleyici, önleyici yöntemlerin bulunması, planlanması ve geliştirilmesini hedeflemektedir. Kimyanın en önemli dallarından biri olan analitik kimya alanında, son

yıllarda yeşil kimyaya uygun yöntemler geliştirilmeye başlanmış ve bu alanada yeşil analitik kimya “Green analytical chemistry” adı verilmiştir [14-16].

Bu bağlamda eser organik ve inorganik türlerin matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi üzerine çalışmalar yapan bilim insanları yeşil kimyanın gereklerine uygun yöntemler geliştirmişlerdir. Klasik sıvı sıvı ekstraksiyon ve katı faz tekniğinden türetilmiş olan ve kimyasal sarfiyatının minimum seviyelere indirildiği mikroekstraksiyon (ME) ve manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemleri de yeni nesil tekniklerdendir. Bu yöntemler daha basit adımlarla daha az zararlı veya zararsız, maliyeti düşük, verimi yüksek, zamandan tasarruf eden, düşük riskli ve güvenilir, doğa dostu olan, doğal girdi, süreç ve sürdürülebilirliği ön planda tutan, canlı ve cansız çevreye dost olan yöntemlerdir [17-19].

Çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde bulunan bazı elementlerin, zıram pestisitinin ve Rodamin B’ nin farklı sıvı faz mikroekstraksiyonu ve manyetik katı faz mikroekstraksiyonu teknikleri kullanarak matriks ortamından ayrılmaları, zenginleştirilmeleri sonrası alevli atomik absorpsiyon ve UV-VIS spektrofotometreleri ile tayinleri için yöntemler geliştirilmiştir. Yeni nesil ekstraksiyon çözücülerin ve manyetik adsorbanların zenginleştirme fazı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Tayin edilecek türlerin etkili bir şekilde zenginleştirilebilmeleri için yöntemler üzerinde etkili olan önemli analitik parametrelerin etkileri araştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlar altında yöntemin performansını temsil eden analitik parametreler (kesinlik, gozlenebilme sınırı, tayin sınırı ve lineer aralık) hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemlerin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ve doğal örneklere yapılan ekleme-geri kazanma çalışmaları ile ispatlanmıştır. Geliştirilen yöntemler bazı çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinde bulunan analitlerin tayini için uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

1.1.1. Tarihçe

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçi bilim adamları tarafından geliştirilmeye başlanmış olup Walsh tarafından oyuk katot lambasının keşfi ile atomik absorpsiyon spektrofotometresi nicel analizlerde daha yoğun kullanılmaya başlanmıştır. Aynı yıl Hollanda' lı bilim adamları Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [20, 21]. İlk ve en yaygın kullanılan alev atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon spektrometreleridir. Daha hassas ölçümlere ihtiyaç duyulması farklı atomlaştırıcıların ve labmaların kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrometrelerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu gelişimler atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) tekniği seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan teknik haline gelmiştir.

1970' lerden itibaren gelişen teknoloji ile ve elektro termal atomik absorpsiyon spektrometreleri (GFAAS veya ETAAS) geliştirilmiştir. Bunun ardından soğuk buhar ve hidrür oluşturma yöntemleri (HGAAS) geliştirilmiş ve böylece pek çok örnekte ultra eser düzeyde bulunan elementlerin tayini mümkün olmuştur [22]. Son yıllara kadar atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi ile 70 kadar metal ve yarı metalin analizi yapılabiliyorken şimdilerde ametal analizinin mümkün olduğu cihazlar da geliştirilmiştir.

1.1.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları

Kuantum teorisine göre bir atom tarafından $h\nu$ enerjisine sahip foton absorbe edilirse atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha yüksek olan kararsız bir enerji seviyesine geçerek uyarılmış olur. Plank eşitliğine göre [21]:

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda$$

$$h = \text{Planck sabiti, } 6,626 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)}$$

$$\nu = \text{Absorbe edilen ışının frekansı}$$

$$E_o = \text{Elektronun temel seviyedeki enerjisi}$$

$$E_i = \text{Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi}$$

$$c = \text{Işın hızı}$$

$$\lambda = \text{Absorbe edilen ışının dalga boyu}$$

Yukarıdaki eşitliğe göre bir atomun absorpsiyon yapması için, uyarılmış ve temel enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına denk enerjiye sahip dalga boyu ışınla uyarıldıkları zaman absorpsiyon spektrumu elde edilebilir. Absorpsiyon olayında, homojen bir ortamda absorplanan ışının şiddeti Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

Buna göre;

$$A = \text{Absorbans} = \log I_0 / I = \epsilon \cdot b \cdot C$$

- ϵ = Absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)
- b = Işığın etkileştiği yol (cm)
- C = Konsantrasyon (mol/L)
- I_0 = Gelen ışının şiddeti
- I = Ortamı terkeden ışının şiddeti
- I/I_0 oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir.
- $I/I_0 = T = 10^{-\epsilon b C}$ ve $A = -\log T = 2 - \log \%T$
- $\% T = \% \text{ Geçirgenlik}$ adını alır.

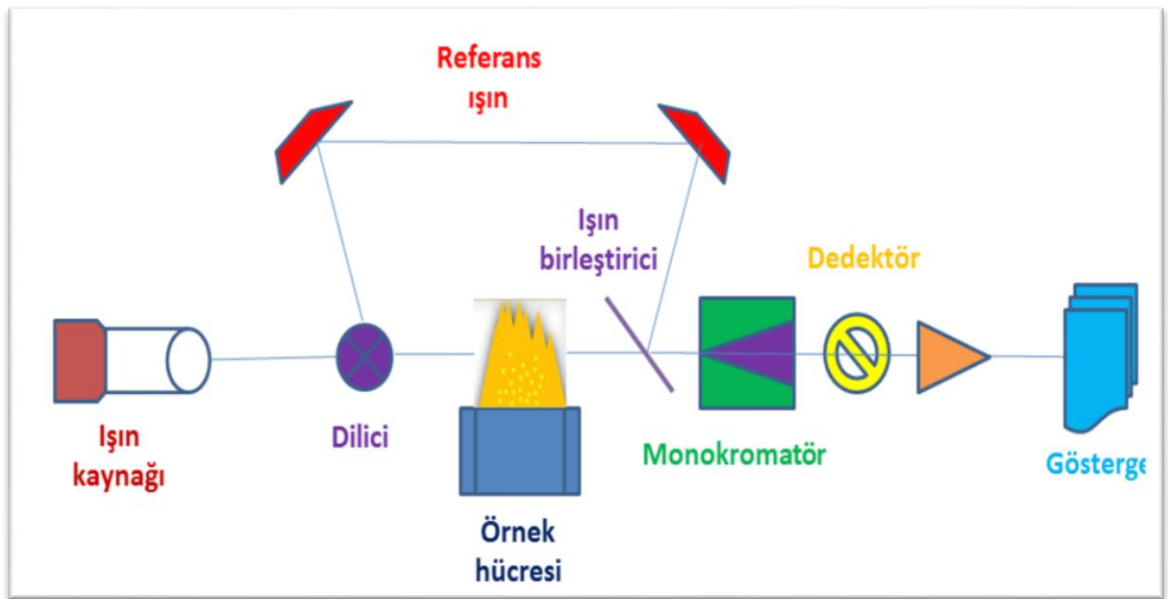
Absorbans, absorpsiyon yapan maddenin derişimine ve ışının geçtiğı tabakanın kalınlığına bağılı iken absorpsiyon katsayısı dalga boyuna ve absorpsiyon yapan maddenin cinsine bağılı bir sabittir [23].

1.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi metal, yarımetal ve ametallerin eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının temel enerji seviyesinde bulunan atomlar tarafından absorplanmasına dayanan bir metottur. Lambert-Beer eşitliğı temeline dayalı çalışan atomik absorpsiyon spektrometreleri aşağıdaki bileşenlere sahiptir.

1. Analiz elementinin absorplayabileceğı karakteristik dalga boylarında emisyon yapan dar hatlı bir ışın kaynağı.
2. Örnek çözeltisinde bulunan molekül veya iyonlardan temel haldeki atomik buharların oluşturulduğu atomlaştırıcı.
3. Çalışılan elementin analiz hattını diğer dalga boylarından ayıran monokromatör.
4. Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektör.
5. Absorpsiyon sonuçlarını veren elektronik devreler.

Şekil 1.1' de çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometresi görülmektedir.



Şekil 1.1. Çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometresi blok diyagramı.

Işın Kaynakları: Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışın kaynaklarının emisyon spektrumu tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğine eşit ya da daha dar olmalıdır. Dar hatlı ışın kaynaklarının kullanılması, sadece yüksek duyarlılık elde etmekle kalmaz aynı zamanda atomik absorpsiyon yöntemini spektral girişimin minimum olduğu çok spesifik bir analitik teknik haline getirir [24].

AAS’ de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Oyuk katot lambaları
2. Elektrotsuz boşalım lambaları
3. Yüksek ışımalı lambalar
4. Sürekli ışın kaynakları

Bu tez kapsamında en yaygın kullanılan oyuk katot lambaları hakkında bilgi verilmiştir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan ışın kaynağı olan oyuk katot lambaları pek çok element için mükemmel kararlığa ve şiddete sahip bir ışık hattı sağlar. Oyuk katot lambaları 1-5 torr basınçta argon veya neon ile doldurulmuş bir cam tüp içinde, bir tarafı spektrumu istenen metalden veya bu metalin bir tabakasını desteklemede kullanılan başka bir metalden yapılmış kapalı silindirik katot ve titan, tungsten, nikel veya tantal anottan ibarettir. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur (Şekil 1.2) [25].



Şekil 1.2. Bir oyuk katot lambasının fotoğrafı [25].

Eğer lambadaki anot ile katot arasına 100-400 voltluk ve 5-20 mA arasında bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları gerilim altında hızlanarak katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak uyarırlar. Uyarılmış atomlar temel enerji seviyelerine dönerlerken karakteristik (rezonans) ışınlarını yayarlar. Katottan ayrılan metal atomları tekrar katot yüzeyine veya cam yüzeyine dönerler. Oyuk katot lambalarının kullanılmasında en büyük dezavantaj analiz edilecek her element için o elemente özgü oyuk katot lambasının kullanılmasıdır. Bu dezavantajı gidermek için, son yıllarda çok elementli oyuk katot lambaları ve her element için tek lambanın kullanıldığı sürekli ışık kaynaklı cihazlar kullanılmaya başlanmıştır. Bu lambaların ışık şiddetinin tek elementli lambaların ışık şiddetinden daha düşük olması sinyal/gürültü oranının artmasına ve sonuçların kesinliğinin değişmesine neden olur.

Atomlaştırıcılar: Işık kaynağından yayılan tayin edilecek elementin emisyon spektrumu gaz halindeki tayin elementi atomlarının yer aldığı bir absorpsiyon ortamından geçer. Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekte bulunan iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel enerji seviyesinde atom buharı oluşturmaktır. Analiz duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan cihazın en önemli parçasıdır. Eser element analizlerinde en çok alevli atomik absorpsiyon spektrometreleri kullanılmaktadır [26].

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde genel olarak 4 farklı atomlaştırıcı kullanılır;

1. Alevli Atomlaştırıcı
2. Alevsiz Atomlaştırıcı
3. Hidrür Atomlaştırma
4. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

a- Alevli Atomlaştırıcılar: Örnekteki analiz elementini atomlaştırmak için uygun alev başlıklarıyla, çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz karışımlarının yakılmasıyla elde edilen alevin kullanıldığı atomlaştırıcılardır [27]. Örnek çözeltisi alev başlığına bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Atomlaşma olayı sırası ile aleve püskürtülen çözeltinin

çözücüsünün buharlaşması, buharlaşma sonucu kalan parçacıkların erimesi ve atomlaşmasını içeren üç basamaktan oluşmaktadır.

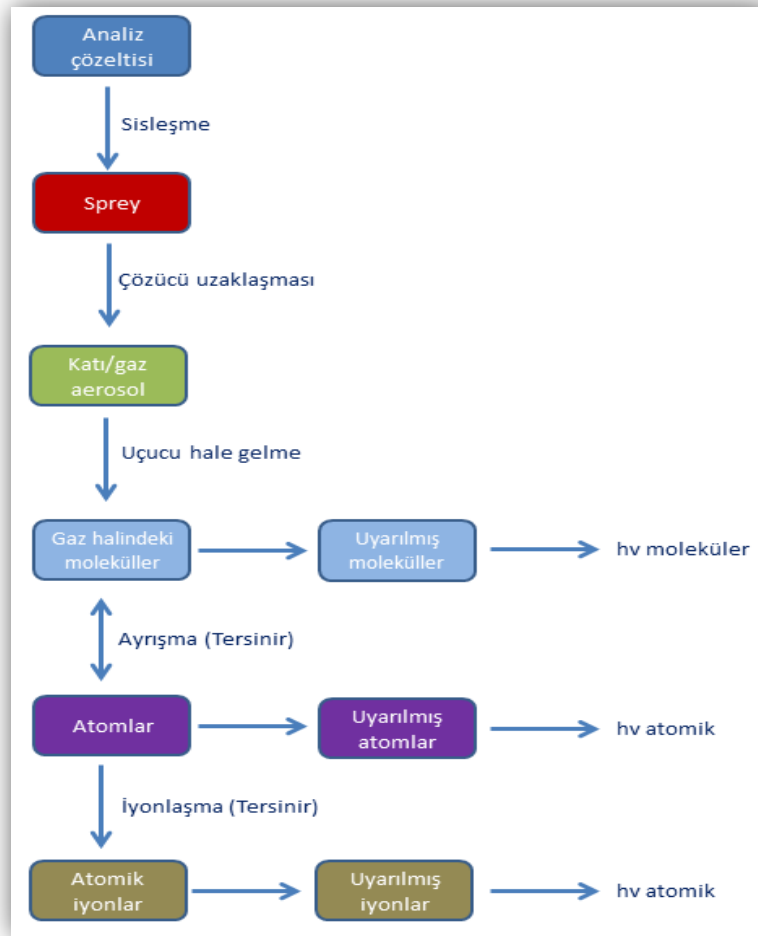
Çözücü türü ve damlacıkların büyüklüğü çözücünün buharlaşma hızını birinci dereceden etkilemektedir. Alevde organik türler yanarken inorganik türler buharlaşır veya birbirleri ile ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözücü buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar.

Genellikle alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinde yakıcı gaz olarak hava, oksijen ve diazot monoksit (N_2O), yanıcı gaz olarak da hidrojen (H_2), asetilen (C_2H_2) ve propan gazı kullanılır. Bazı alev türlerinin özellikleri Tablo 1.1’ de verilmiştir [26].

Tablo 1.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan alev türleri.

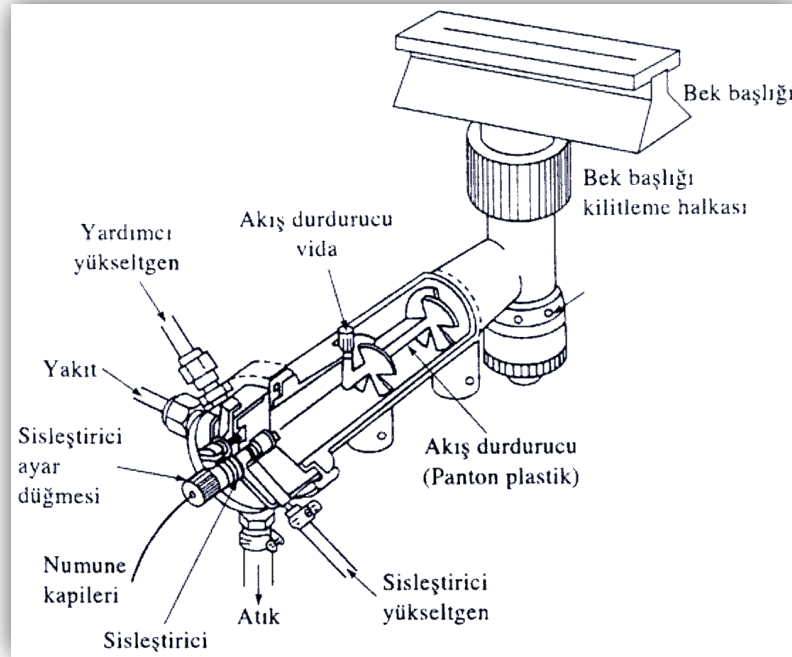
Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık, °C
Gaz	Hava	1700-1900
Gaz	O_2	2700-2800
H_2	Hava	2000-2100
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	O_2	3050-3150
Asetilen	N_2O	2600-2800

Alevdeki olaylar analiz elementinin atomlarından başka CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , H_2 , H , OH , NO , N_2 gibi birçok yanma ürünlerinin oluşmasından, alevin ısısıyla moleküller, atomlar ve iyonların uyarılmasından dolayı son derece karmaşıktır. Alevin ısısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur (Şekil 1.3). Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin duyarlılığını ve kesinliğini de bu basamak etkiler.



Şekil 1.3. AAS’ de atomlaştırma sırasında oluşan işlem basamakları.

İki tür alev başlığı bulunmaktadır. Ön-karıştırmaz alev başlıklarında örnek çözeltisi, yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleri ile temas etmeden ayrı ayrı taşınarak alev başlığın hemen çıkışında karşılaşır ki bu yöntem AAS’ de pek kullanılmaz. Ön-karıştırmalı alev başlıklarında ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisletirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Bu aerosol çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Damlacıklar sisletiriciden sonra püskürtme hücresine gelir. Bu hücrede damlacıklar alevde buharlaşabilecek küçük parçacıklar seçilip aleve gönderilir ve oksitleyici/yanıcı gazlarla aleve ulaşmadan önce iyice karışması sağlanır (Şekil 1.4). Bundan sonra uygun damlacıklar 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır daha büyük olanlar ise sistemden atılır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak yapılan analizlerin kolay ve hızlı olması, diğer atomlaştırıcı tekniklere göre ucuz olması en önemli avantajıdır.

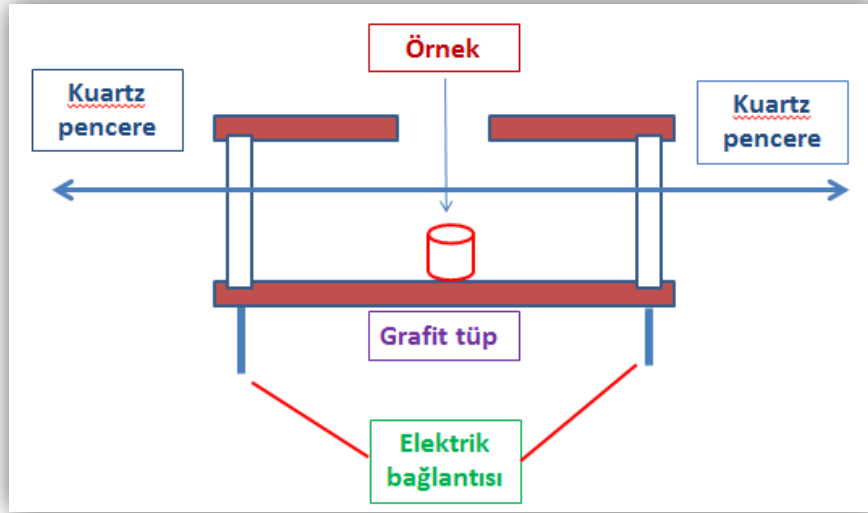


Şekil 1.4. Bir laminar akışlı bek [29].

Mikro Örneklemeli Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri: Son yıllarda alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinin nebulizör kısmına bir mikro örneklemme ünitesinin bağlanması ile bu dezavantaj aşılmıştır. 10-150 μL hacmindeki örnek çözeltisi bir mikropipet yardımıyla bu mikro örneklemme ünitesine enjekte edilmekte ve absorbans değerleri pik yüksekliği modunda okunmaktadır [18].

b- Elektrotermal Atomlaştırıcılar: Atomik absorpsiyonda en yaygın atomlaştırıcı alev olmakla birlikte, özellikle düşük konsantrasyona sahip analitlerin tayininde alev yetersiz kalır. Bu amaçla 1970' li yılların başlarında elektrotermal atomlaştırma tekniği geliştirilmiştir. Teknik, yüksek sıcaklıklara ısıtılabilen, küçük grafit tüp içerisinde tutulan örneklerden oluşan serbest atomların absorpsiyonuna dayanır [29].

Grafit fırınlar içi boş bir grafit tüpten oluşur. Grafit tüp, oyuk katot lambasından gelen ışının geçebildiği her iki tarafında birer kuvars pencere bulunan iki elektrot arasına yerleştirilmiştir (Şekil 1.5). Grafit fırınlı atomlaştırmada yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından dolayı grafit tüpün yanmaması yani okside olmaması için grafit tüpün iç ve dış kısmı inert gaz ortamıyla korunmaktadır. Atomik türlerin fırın duvarlarına difüzyonunu önlemek için grafit tüp genellikle pirolitik grafit ile kaplanır.



Şekil 1.5. Grafit tüplü bir fırının basit şeması.

Örnek, bir enjeksiyon deliğinden enjekte edilir. 5-10 μL mertebesinde örnek hacmi ile çalışılmaktadır. Fırın sıcaklığının programlanması bir güç kaynağı ile sağlanır. Örneğin enjeksiyonundan sonra grafit fırın sıcaklık programı farklı amaçlar için düzenlenmiş 5 basamak içermektedir:

- **Kurutma Basamağı:** Bu basamakta fırın kademeli olarak ısıtılır ve çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcakta çözücünün uzaklaştırılması sağlanır. Sulu çözeltiler için yaklaşık 30 saniye 100-110 °C' ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için bu basamakta sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.
- **Kül Etme Basamağı:** Piroliz basamağı olarak da adlandırılan kül etme basamağında analiz edilen analit dışında örnek içerisinde bulunan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamaktır. Bu basamakta örnekteki matriks bileşenleri parçalanır, organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır. Bu basamak örnek içindeki bütün uçucu bileşenlerin uzaklaştırmasına yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 200-1200 °C arasında değişir.
- **Atomlaşma Basamağı:** Bu basamakta ise tayin elementinin gaz atomları oluşur. Sıcaklık yaklaşık olarak 2000-3000 °C arasındadır. Grafit tüp yaklaşık 5 saniye bu sıcaklık aralığında tutulur. Tayin elementi bu basamakta absorpsiyon yapar ve analite ait absorpsiyon ölçümleri bu basamakta yapılır. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı azaltılır veya kesilir. Absorpsiyon sonrası

atomlar hızlıca ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Kantitatif analizlerde hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

- **Temizleme Basamağı:** Çok yüksek sıcaklıkta küvette kalan atıklar inert gaz geçirilerek temizlenir.
- **Soğutma Basamağı:** Bu basamakta oda sıcaklığına kadar grafit tüp soğutulur. Bu basamak grafit tüpün sonraki enjeksiyona hazırlanması basamağıdır.

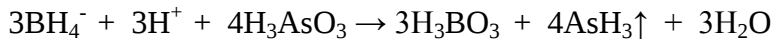
Elektrotermal atomlaştırıcı kullanılarak yapılan analizlerin zor ve pahalı olması, kullanımının uzmanlık gerektirmesi ve analiz süresinin uzun olması gibi dezavantajlarının olmasına karşılık elektrotermal atomlaştırıcılar diğer atomlaştırma tekniklerine göre aşağıda anlatılan farklı üstünlükler sunarlar [30, 31]:

- ✓ Küçük örnek hacimleri kullanılır (5-50 μ L).
- ✓ Viskoz sıvılarla çalışmak mümkündür.
- ✓ Vakum UV bölgeye düşen örneklerin analizi, oksijenin şiddetli absorpsiyonundan dolayı alevde mümkün değilken, elektrotermal atomlaştırıcılarla mümkündür.
- ✓ Düşük gözlenebilme sınırı elde edilir.
- ✓ Atomik buharın fiziksel ve kimyasal çevresi kontrol altına alınabilir.
- ✓ Atomik buharın ışın yolunda daha fazla kalması nedeniyle duyarlılıkta 10^4 - 10^5 mertebesinde artma olur.
- ✓ Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.
- ✓ Kullanıcının bulunmadığı ortamda oto-örnekleyici ile analiz yapılabilir.

c- Soğuk Buhar Yöntemi: Bu yöntem oda sıcaklığında buharlaşabilen civa için kullanılan bir yöntemdir. Çünkü civa, düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik elementtir. Bu teknikte civa, önce yükseltgen bir çözelti ile muamele edilerek Hg(II) haline dönüştürülür; sonra SnCl_2 ile metalik hale indirgenir. Elementel civa, olduğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla atomlaştırıcıya taşınır. Analiz, 253,7 nm' de absorbans ölçümü ile tamamlanır. Herhangi bir ısıtma işlemine gerek olmadan, çok düşük derişimlerdeki civanın tayini bu yöntem ile mümkündür. Bu amaç için farklı pompalar kullanılabilir [32].

d- Hidrür Yöntemi: Hidrür atomlaştırma teknikleri hidrür formları oluşturulabilen selenyum, civa, arsenik, kalay, bizmut ve antimon elementlerinin analizinde kullanılır. Analiz sırası ile bu elementlerin hidrür buharlarının oluşturulması, bu buharların Ar gazı ile alev başlığı ya da elektrik yoluyla ısıtılan fırın atomlaştırıcılarına sürüklenmesi, atomlaştırma ve analiz basamaklarını içermektedir [33].

Hidrür oluşumu akış enjeksiyon sistemi kullanılarak taşıyıcı reaktif (HCl), indirgen (NaBH_4 veya SnCl_2) ve analit çözeltisinin karışması sonucunda gerçekleşir. Örnek bir reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Monokromatörler: Monokromatörler spektrofotometrelerde numuneye gelen ve geçen ışığı spektral hatlarına ayırmak için veya analiz hattını diğer hatlardan ayırmak için kullanılan cihazlardır. Bu amaçla AAS cihazlarında monokromatör adı verilen ve prizma veya optik ağ içeren düzenekler kullanılmaktadır. Monokromatörlerin düz ve küresel aynaları, metal için karakteristik olan ve istenen dalga boyundaki ışığı diğer ışıklardan ayırarak dedektöre gönderir. Analitik yöntemler için aletin kalitesi, monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir. Çünkü oyuk katot lambalarından tek dalga boylu ışınlar gelmektedir. İncelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması monokromatörün görevidir. Ayırıcılığının büyük olması gerekmez [34].

Atomlaştırıcı ortamında birden fazla dalga boyunda ışınlar oluşmaktadır. monokromatörün ayarladığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini artırarak girişimde bulunurlar. Bundan dolayı bu girişimleri gidermek gerekmektedir.

Bu girişimleri gidermenin bir yolu kaynaktan gelen ışını modüle etmektir, yani şiddetini sabit frekansda periyodik olarak değiştirmektir. Bu durumda dedektöre kaynaktan gelen modüle edilmiş ışınlar ve atomlaştırıcıdan gelen sürekli ışınlar olmak üzere iki farklı ışın gelir ve iki farklı sinyal elde edilir. Bu sinyaller, karşılık gelecekleri elektriksel sinyallere dönüştürülür.

Kaynak modülasyonu için yeterli bir yol, ışın yolunda, kaynak ve atomlaştırıcı arasına, bir kesici veya dairesel metal disk koymaktır. Bu diskin çaprazındaki dörtte birlik parçalar ışının geçmesi için uzaklaştırılır. Sabit, bilinen bir hızda dönen disk istenen aralıklarla kesilen bir demet meydana getirir. Alternatif olarak, kaynağı besleyen güç, sabit frekansta açılıp kapanarak, ışın kaynağı modüle edilebilir.

Dedektörler: Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi için kullanılır ve ışık sinyalini elektrik sinyaline çevirirler [35]. Bu iş foto çoğaltıcı bir sistem tarafından gerçekleştirilir. Foto çoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, bir anot ve oluşan akımı artıran dinot adı verilen katottan daha pozitif gerilimde elektrotlardan oluşur.

Bu dedektörde, katot yüzeyine çarpan ışın tarafından koparılan bir fotoelektron birinci dinoda gelir ve gerilim farkı ile orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar. Bunun sonucunda birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar koparılır ve bu işlem diğer dinotlarda aynı şekilde birçok kez tekrarlanarak devam eder. Bu sayede elektronlar çoğaltılarak akım kuvvetlendirilmiş olur. Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilime bağlıdır. Kuvvetlendirme anotlar arası voltajla üstel olarak artar.

Kaliteli bir dedektörün aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir [35]:

- Kararlı olması
- Sinyal üretme süresinin kısa olması
- Işığa karşı duyarlı olması
- Işın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi
- Üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi

1.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Analizi yapılan örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ve örnek fazı içerisinde bulunan türlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarından kaynaklanan tayin elementi sinyalinin değişmesine “girişim” denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler fiziksel, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimi olmak üzere 5 temel grupta toplanmaktadır [22, 26].

Fiziksel Girişimler: Analiz sırasında örnek ve standart çözeltilerinin yoğunluk, yüzey gerilimi ve viskozite gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda; analiz süresince aleve taşınan çözelti hacmi, sisleşme verimi ve alevin sıcaklığı örnek ve standart çözeltileri için farklı olur. Bu farklılık, birim hacimde alevde elde edilen temel enerji seviyesindeki serbest atomların sayısının farklı olmasına neden olur. Bu nedenle doğru sonuçlar elde edilemez.

Fiziksel girişimlerin önlenmesinin en önemli yolu örnek ve standart ortamlarının benzetilmesinden geçmektedir. Bunun yanında analiz elementi sıvı faz ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme vb. metotlar kullanılarak bulunduğu ortamdan ayrılır ve fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama alınabilir ve bu şekilde fiziksel girişimler giderilebilir. Fiziksel girişimleri önlemenin en iyi yollarından birisi de standart ekleme tekniğini kullanarak analiz yapmaktır.

Kimyasal Girişimler: Atomlaştırıcı ortamında analiz elementinin atomlaşması esnasında analiz elementinin nicel olarak atomlaşmasını önleyen kimyasal tepkimeler sonucu absorpsiyon değerinin değişmesine neden olan girişimlere kimyasal girişimler denir. Alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortamın olması nedeniyle görülmez.

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; (1) Serbest atomların atomlaşma ortamında bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girmesi sonucu kolay buharlaşan bileşik oluşturması sonucu absorpsiyon için uygunluklarını kaybetmesi. (2) Zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşumuna bağlı olarak meydana gelen moleküllerin tam olarak ayrışamaması sonucu sinyallerde azalma meydana gelmesi.

Kimyasal girişimleri gidermenin yolları sırası ile şu şekildedir;

1. Atomlaşma sıcaklığının artırılması; Atomlaşma sıcaklığının artırılması ile zor atomlaşan bileşenler parçalanabilir ve düşük sıcaklıkta girişim oluşturan bileşenler yok edilebilir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda çalışmak iyonlaşma girişimini artırabileceğinden en uygun atomlaşma sıcaklığı seçilmelidir.
2. Ayırma yöntemleri; Analiz elementinin sıvı faz ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme vb. metotlar kullanılarak girişim yapan örnek ortamından ayrılması sonucu girişim oluşturan bileşenler yok edilir ve bu

şekilde örnek ve standart çözeltilerin ortamlarının (matrikslerinin) birbirine benzetilmesi.

3. Standart ekleme metodu; Kimyasal girişimleri önlemenin en iyi yollarından birisi de standart ekleme tekniğini kullanarak analiz yapmaktır.
4. Tayin elementinin serbest kalmasının sağlanması için girişim yapan iyonlarla daha kararlı bileşik oluşturan reaktiflerin ilave edilmesi.
5. Tayin elementinin atomlaşmasını engelleyen türlerden tayin elementini korumak için kompleks oluşturunca reaktiflerin katılması.

İyonlaşma Girişimi: Atomlaşma ortamının sıcaklığına bağlı olarak elementler iyonlaşabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda iyonlaşma meydana geldiğinden dolayı uygun atomlaşma sıcaklığı belirlenerek iyonlaşma girişimi bir ölçüde engellenebilir. Fakat düşük sıcaklıkta birçok element atomlaşmadığından dolayı bu tam bir çözüm değildir. Aynı zamanda düşük sıcaklıklarda önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir. İyonlaşma girişimini önlemenin diğer bir yolu ise, $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesini sola kaydırmaktır. Yani örnek ve standart çözeltilerine iyonlaşma enerjisi düşük olan (K^+ , Cs^+ gibi) başka bir iyonun ilave edilmesiyle ortamdaki elektron basıncının arttırılması ve böylece elementin iyonlaşması engellenebilir.

Spektral Girişimler: Spektral girişimler zemin girişimi ve çizgi girişimi olarak ikiye ayrılır.

a-) Zemin girişimi: Tayin elementinin absorpsiyon hattı ile ortamda bulunan moleküllerin ve radikallerin absorpsiyon hatlarının çakışması sonucunda ışığın bu moleküller ve radikaller tarafından absorplanması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasından kaynaklanmaktadır. Zemin girişimlerinin meydana gelmesi durumunda sinyallerde pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimleri özel teknikler kullanarak önlenir. Bu tekniklerde genellikle iki ölçüm yapılır; Birinci ölçüm analit elementine ait dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorpsansları toplamı ölçülür. İkinci ölçümde analit dalga boyuna yakın bir dalga boyunda, yalnızca zemin sinyaline ait absorpsans değeri ölçülür. İki ölçüm arasındaki fark, zemin girişimi düzeltilmiş analite ait absorpsans olur. Bu yöntemin yanı sıra,

atomlaştırıcıya ac veya dc magnet uygulayarak analitik dalga boyunda düzeltme yapılabilir. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler kullanılır.

- Sürekli ısın kaynağı yöntemi
- Çift hat yöntemi
- Zeeman yöntemi
- Smith-Hieftje yöntemi.

b-) Çizgi Girişimi: Çizgi girişimi, analiz elementi dışındaki elementlerin absorpsiyon veya emisyon hatlarının, tayin elementinin hattı ile üst üste çakışması veya monokromatorün ayıramayacağı kadar yakın olması halinde ortaya çıkar. AAS’ de Oyuk katot lambalarının emisyon hatlarının çizgisel olmasından ve dar slit aralıklarının kullanılmasından dolayı atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Bu girişim genellikle rezonans hatlarının 0,01 nm’ den daha yakın olması durumunda meydana gelir. Genel olarak spektral girişim varsa, tayin elementinin bir başka hattı seçilir.

1.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve UV-VIS Spektrofotometresi İle Kantitatif Analiz

Atomik absorpsiyon spektrometresi ve UV-VIS spektrofotometresi ile analitin derişimini belirlemek amacıyla iki farklı yöntem izlenir.

1.2.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS ve UV-VIS’ de kantitatif analiz absorbansın doğrudan derişimle orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bu yöntemler için en iyi çalışma şartları sağlandıktan sonra artan konsantrasyonda hazırlanan standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon doğrusu (lineer aralık) elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülerek elde edilen kalibrasyon doğrusu grafiği yardımıyla analiz elementinin derişimi bulunur. Örnek çözeltilerinin absorbans değerleri bu aralığın dışında ise, deriştirme veya seyreltme yolu ile bu aralığa çekilmelidir [37].

1.2.2. Standart Ekleme Yöntemi

Çok zengin bir matrikse sahip örnek çözeltisinin analizinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal girişimleri azaltmak ve doğru bir analiz yapabilmek için standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üç eşit hacme ayrılır. Birinci çözelti belli bir hacme kadar saf su ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü çözeltilere artan hacimde konsantrasyonu belli standart çözeltiden ilave yapılır ve tüm çözeltiler aynı hacime tamamlanır.

Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Doğrunun yatay ekseni kestiği noktanın orijine uzaklığı örnek çözeltisindeki element derişimini verir. Yapılan seyreltmeler göz önüne alınarak örnekteki element derişimi hesaplanır [38].

1.3. Analitler ve Önemleri

1.3.1. Bakır

Bakır, 29 atom numaralı ve 63,546 g mol⁻¹ kütleyle sahip, demir (Fe), çinko (Zn) ve selenyum (Se) gibi diğer gerekli 4. grup elementleri ile komşu olan ve doğal olarak oluşan bir metaldir [39]. Cu sadece iki kararlı izotop (⁶³Cu ve ⁶⁵Cu) ve iki radyoaktif izotop (çok kısa yarı ömürlü ⁵⁴Cu ve ⁶⁷Cu, sırasıyla 13 ve 62 saat) şeklinde bulunur. Toksik kinetik çalışmaların sınırları emme, salgılanma ve başka kinetik parametreler değerlendirilerek yapılabilir. Bakırın canlı hücreler için gerekli ya da toksik olması, değişen oksidasyon basamağına, Cu bakır (I) ve bakır (II) türleri arasında bir elektron verici ya da alıcı olarak oksidasyon durumunu değiştirme kabiliyetine bağlıdır [40]. US–Canadian Recommended Dietary Allowance kurumu tarafından yetişkin erkek ve kadınlar için önerilen günlük diyet miktarı 9 mg gün⁻¹ iken tolere edilebilir miktar 10 mg gün⁻¹ olarak belirlenmiştir [41].

Bakırın redoks çevrim yeteneği elektron transfer reaksiyonlarında önemli bir rol oynamasını sağlar. Ancak canlı metabolizmasına bakırın aşırı yüklenmesi durumunda, redoks çevrimi, hidroksil radikalleri ve oksidatif hasar üreten ya da metalloenzimlerin diğer temel metal kofaktörlerinin yerini alan serbest halde bulunan iyonik bakır üretilmesine yol açabilir. Bakır bir allosterik enzim bileşeni olarak, çok sayıda kritik

enzim reaksiyonlarında katalitik kofaktör olarak ve önemli bir rolü olan oksidant savunma sisteminde güçlü antioksidan olarak görev yapan gerekli bir metaldir [42, 43].

Canlı metabolizmasında bakır eksikliği temel bakır metabolizmasındaki genetik kusurların yanı sıra çok sayıda mekanizma yoluyla oluşabilir. Bakırın marjinal eksikliği, kardiyovasküler hastalık ve diyabet gibi bir dizi hastalığın gelişmesine ve ilerlemesine neden olduğunu bilinmektedir. Vücutta bakır eksikliği, bozulmuş enerji üretimi, anormal glukoz ve kolesterol metabolizması, artmış oksidatif hasar, kan ve bağışıklık hücrelerini anormal nöropeptid sentezi ve işlenmesi, anormal kalp elektrofizyoloji, bozulmuş miyokard kontraktile ve nöro davranışlar ve bağışıklık sistemi üzerinde kalıcı etkiler gibi hastalıklara ve dokular üzerinde etkilere neden olmaktadır [44-46]. Memeliler için Bakırın gerekliliği ilk defa Hart ve arkadaşları tarafından kurulmuştur [47]. Bakırın eritropoezde gerekli olduğu bildirilmiştir [48]. Yirmi yıl sonra, kuzularda ilerleyici miyelopati ve ataksi ile nörodejeneratif bozukluk etkisini gösterdiğinde buna hamilelikte bakır eksikliğinin sebep olduğu belirlenmiştir [48].

Literatürde Bakırın akut zehirlenme ve toksisitesi üzerine bir dizi vaka raporları vardır. Akut toksisitesi, bakır ile kontamine olmuş içeceklerin ve gıdaların tüketilmesi veya yüksek miktarlarda bakır tuzlarının yanlışlıkla veya kasıtlı alımından meydana geldiği rapor edilmiştir [49-50]. Yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı çevresel örneklerde bakır analizi önemlidir.

1.3.2. Altın

Antik çağlardan beri bilinen altın, korozyona dayanıklı yumuşak, dövülebilir, parlak sarı bir metaldir. Altın, atom kütlesi $196,97 \text{ g mol}^{-1}$, atom numarası 79 ve 14 tane izotopu bulunan bir elementtir [51, 52]. Altın, maden sahalarından madencilikle, alüvyon depozitlerinden toplanarak veya gümüş, bakır ve diğer metallerin cevherlerinden ayrıştırılarak elde edilmiştir. Çinliler millattan önce 2500 yıllarda altını para olarak ve tıbbi bir ajan olarak kullanmaya başlamışlardır. Mısırlılar altını abartılı takıların üretiminde, heykellerin, mezarların ve lahitlerin dekorasyonunda kullanmışlardır. Hatta kozmetik ürünü olarak kullanmışlardır [53]. Altın, dünyanın mutlak kütlesinin $10^{-9} - 10^{-8}$ lik kısmını ihtiva eden yaygın bir elementtir. Deniz suyu yaklaşık olarak 4 ng L^{-1} düzeyinde altın içermektedir [54].

Altın genellikle AuCl_4^- formunda olmakla birlikte aynı zamanda, kolloidal, iyonik, molekül, ve kompleks molekül formları ve muhtemel üç farklı yükseltgenme basamağında (Au (0), Au (I) ve Au (III)) bulunur. Bu üç ayrı oksidasyon basamağına sahip altının farmakolojik ve toksikolojik potansiyelleri farklıdır. Altın, biyolojik olarak gerekli olmayan metal ve iyonik halde kuvvetli bir oksitleyicidir ve bazı bakteriyel özellikler gösterir [55, 56].

Altın günümüzde sadece mücevher olarak kullanılmayıp daha da önemlisi teknolojik ürünlerde (roketlerin yapısında aşınmayı önlemek amacıyla, baskılı devre kartı üretilmesinde, denizaltılarında, sinyal aletlerinde ve cep telefonlarında), gıda sektöründe (böreklerde, çikolatalarda ve alkollü içeceklerde dekorasyon malzemesi olarak), tıp alanında (gen ve ilaç salınımında), ilaç sektöründe (ilaç etkin maddesi olarak) ve tıbbi cihaz üretiminde (protez malzemelerin üretiminde) önemli derecede kullanılmaktadır [57, 58].

1.3.3. Demir

Demir, 26 atom numaralı ve $55,847 \text{ g mol}^{-1}$ kütleyle sahip doğal olarak oluşan bir metaldir. Demir dört kararlı izotop (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe ve ^{58}Fe) ve beş yapay radyoaktif izotop (^{52}Fe , ^{53}Fe , ^{55}Fe , ^{59}Fe ve ^{61}Fe) şeklinde bulunur.

Demir hücrelerin büyümesini, gelişmesini ve uzun süre canlı kalmasını sağlayan, sınırlı biyoyararlanıma sahip bir besin ögesidir. Demir birçok metaloproteinin bir bileşenidir ve oksijen algılama ve ulaşım, elektron transferi ve kataliz gibi önemli biyokimyasal etkinliklerde önemli bir rol oynamaktadır. Bundan dolayı demir yaşam ve yaşamın devamlılığı için vazgeçilmez bir elementtir. Demirin biyolojik fonksiyonları, organik ligandlarla kompleks oluşturabilme kabiliyeti, Fe(II) ve Fe(III) türleri arasındaki yükseltgenme-indirgenme kabiliyeti gibi kimyasal özelliklerine bağlıdır [59-61].

İnsan vücudu yaklaşık olarak 4,5 gr demir içerir. Yetişkin kadınlar ve erkeklerin vücutları her bir kg için yaklaşık olarak 45-55 mg aralığında demir içerir. Vücut içerisindeki demirin (~ % 60-70) çoğunluğu kırmızı kan hücrelerinin dolaşımında görevli olan hemoglobinin içinde kullanılmakta iken % 10' luk kısmı miyogloblin, sitokromlar ve demir içeren enzimlerin bileşeni ve % 20 - % 30' luk kısmı demir depolama proteinleri, ferritin ve hemosiderine bağlıdır [62-64]. Sağlıklı bir birey günlük

15 mg demir içeren gıda tüketir ancak bu demirin sadece 1-2 mg' ı vücutta absorbe olur. Bu demir alımı nonspesifik deri ve bağırsak içerisindeki hücre kayıpları sonucu kaybedilen demir miktarını telafi eder. Buna ek olarak, adet gören kadınlar fizyolojik kandan demir kaybederler. Eritrosit oluşumu için vücut günlük 30 mg demire ihtiyaç duyar. Bu miktar retiküloendotelyal makrofajlar vasıtasıyla demirin geri dönüşümü ile sağlanır [65, 66].

Hem demir eksikliği hem de aşırı demir yüklenmesi tarafından üretilen potansiyel sağlık bozukluklarını önlemek için, memeliler, demir metabolizmasını düzenleyen çok sayıda entegre mekanizmalarla gelişmiştir. Demir eksikliği, tüm dünyada yaklaşık 500 milyon kişiyi etkileyen yaygın bir durumdur. Demir eksikliği sonucunda büyüyen çocuklarda anemi ve zeka geriliği gibi sağlık problemleri görülmektedir. Aşırı demir yükü daha az rastlanan bir durumdur, ancak dokularda demirin yüksek içeriği, karaciğer ve kalp hastalığı da dahil olmak üzere, kanser, diyabet, nörodejeneratif ve hormonal bozukluklar gibi çeşitli patolojik rahatsızlıklarla ilişkilendirilmiştir [67-69].

1.3.4. Kadmiyum

Kadmiyum atom numarası 48, bağıl atom kütlesi 112,40 g mol⁻¹ olan periyodik tabloda 2B grubunda yer alan toksik bir metaldir. Kadmiyum doğal ortamda meydana gelen, sanayi ve tarımsal kaynaklı olarak çevreye dağılan bir kirletici ağır metaldir. Kadmiyum sağlık riski oluşturan ve tüm dozlarında toksik olarak kabul edilen bir elementtir. Kadmiyum böbrek tübüler hasara neden olan bir nefrotoksiktir. Kadmiyumun sadece yüksek toksisiteye sahip olmayıp aynı zamanda biyolojik yarılanma süresinde (10-30 yıllık yarılanma süresi) oldukça uzun olduğu belirlenmiştir. Kadmiyum böbrek içinde tutulur ve konsantrasyon idrar miktarı ile doğru orantılıdır. Kadmiyum, renal işlev bozukluğunun bir sonucu olarak, kemik dokusu üzerinde doğrudan etki ile veya dolaylı olarak kemik hasarına neden olabilir. Uzun süreli ve/veya yüksek maruziyet sonrası böbrek yetmezliği, kanser gibi hastalıklara ve hatta ölümlere neden olmaktadır [70-72].

Vücutta çok büyük hasarlar oluşturan Itai-Itai hastalığına kadmiyumca kirlenen pirinç alımının neden olduğu sonucuna varılması sonrasında çevresel maruz kalma riskleri üzerinde durulmuştur [73]. Genel popülasyonda hatta sanayi dışı kadmiyum maruziyetinin bile sağlık üzerinde önemli etkilerinin olduğu bildirilmiştir. Kadmiyuma

maruz kalma ana kaynakları yiyecekler ve tütün ürünleridir. Ancak gıdalar, dünyanın birçok yerinde sigara içmeyenlerde çevresel kadmiyum maruziyetinin ana kaynağıdır. Havadaki kadmiyumun atmosferik birikmesi, madencilik faaliyetleri, kadmiyum içeren gübre kullanımı ve tarım arazisi bölgesinden kadmiyum içeren atık suların geçmesi toprakların kirlenmesine ve bu bölgelerde yetiştirilen bitkilerin ve sebzelerin tüketilmesiyle artan kadmiyum alımına yol açmaktadır [74, 75]. Kadmiyum alımının tahminine dayanarak, gıda kaynaklı kadmiyum alımının % 80' den fazlası tahıl, sebze ve patates tüketilmesiyle olur. Gıda yolu ile ortalama kadmiyum alımı genellikle günde 8 ila 25 μg arasında değişir. İçme suları yoluyla kadmiyum alımı toplam yüzdenin çok düşük miktarını oluşturmaktadır. Tütün ürünlerinin kullanımı kadmiyum maruziyetinin önemli bir kaynağıdır. Çünkü tütün yapraklarında çevresel şartlara bağlı olarak önemli derecede kadmiyum birikmektedir. Bir sigara ortalama 1-2 mikrogram kadmiyum içerebilir (Tip ve markaya bağlı olarak değişir). Günde 20 sigara içen bir kişinin vücudunda günde yaklaşık 1 μg kadmiyum biriktiği tahmin edilmektedir. Ortam havasındaki kadmiyum konsantrasyonu genelde düşüktür. Hava kaynaklı maruziyet, vücutta biriken toplam dozun % 1' lik kısmından daha azını oluşturur. Yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı gıda, tütün ve çevresel örneklerde kadmiyum analizi önem arz etmektedir [76-79].

1.3.5. Krom

Krom (Cr), kimya endüstrisinde (kimyasal sentez, katalizörler, pigmentler, metal kaplama ya da deri tabaklama vb.) farklı uygulamalar için yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Bu uygulamalar sonucunda çevreye (toprak, bitki, yüzey ve yer altı suları) salınan farklı krom türleri farklı mekanizmalar ile canlı metabolizmasına girmektedir [80]. Krom, 0 ve VI arasında yükseltgenme basamakları ile çeşitli kimyasal biçimlerde bulunabilir. Bununla birlikte, çevresel ortamda sadece III ve VI değerlikli krom stabil kalabilmektedir. Cr(III) insan beslenmesinde temel bir mikro besleyici olarak kabul edilir ve yaygın olarak insan ve hayvanlar için bir besin takviyesi olarak kullanılır. Düşük miktarlarda Cr(III) alımlarında egzama vakalarının ve hücre kültür sistemlerinde DNA hasarlarının meydana geldiğini göstermiştir [80]. Buna karşılık, Cr(VI) formu hem akut hem de kronik maruziyet açısından Cr(III) formuna göre çok daha zehirli ve onun bileşikleri Tehlikeli Maddeler Yönetmeliği (67/548 / EEC) ile düzenlenir [81].

Cr(VI) formuna solunum yoluyla ya da ağızdan direkt maruz kalınması durumunda, solunum sistemi, karaciğer, böbrek, mide-bağırsak sistemi, bağışıklık sistemi ve kan üzerindeki etkisi ile ilgili olarak son derece toksik olduğu bilinmektedir. Cr (VI) yüksek düzeyde toksik türdür ve EPA ve Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından insanlar için 1. derecede kanserojenik madde sınıfına konulmuştur [82].

Cr(III) ve Cr(VI) türlerindeki toksikolojik etki gösterme derecesi türlerin çevresel ortamdaki stabiliteleri, hareketlilikleri ve biyoalınabilirlikleri gibi kimyasal özellikleri bağlıdır. Sulu ortam içerisinde Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin özelliği, başlıca redoks potansiyeline ve pH' a bağlıdır. Asidik ortam içinde Cr(VI)/Cr(III) iyon çiftinin yüksek redoks potansiyeli Cr(III) iyonunun sabit kalması lehinedir. Bunun aksine, alkali koşullar altında redoks potansiyeli azalır, bu koşullar Cr(VI) iyonunun sabit kalması lehinedir [83].

Çevresel şartlarda krom türlerinin davranışı karmaşıktır. Kromun kimyasal formu onun hareketliliğini ve dolayısıyla biyoalınabilirliğini etkiler. Cr(III) formu nötr pH yakınlarında katı faz üzerinde adsorbe olan nispeten etkisiz çökelekler meydana getirirler. Bununla birlikte, Cr(III) organik ligandlar ile çözünür kompleksler oluşturur ve daha sonra bu şekilde doğal sulara karışmaktadır [83].

Cr(VI) farklı katyonlar ile birlikte genellikle katı minerallerin içerisinde bulunmaktadır. Topraklarda negatif yüklü kil mineralleri baskındır ve Cr(VI) iyonunun negatif yüklü bileşikler toprak parçacıklarının negatif yüklü anyonları tarafından itilir. Bu da Cr(VI) iyonuna oldukça hareketlilik kazandırmaktadır. Bu nedenle, Cr(VI) iyonunun toprak ve su sistemlerinde Cr(III) iyonundan daha mobil ve dolayısıyla daha fazla biyoalınabilir olduğu söylenebilir [83].

Altı değerli kromun tehlikeli etkilerinden ve yüksek mobiliteye sahip olmasından dolayı, Cr (VI) salınımını sınırlamak, kroma maruz kalan işçileri ve son tüketicileri korumak için Avrupa Komisyonu tarafından çeşitli direktifler kabul edilmiştir. Bu direktifler farklı yükseltgenme basamağına sahip krom türlerinin belirlenmesi dahil, Avrupa ve uluslararası düzeyde standart yöntemlerin geliştirilmesini teşvik etmektedir. Yani çevresel örneklerde bulunan Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının doğru analizinin yapılabildiği yöntemlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir [80].

1.3.6. Ziram

Ditiyokarbamatlar (DTC), inorganik türlere karşı güçlü bir şelat yeteneğine sahip küçük organik moleküllerdir ve seksen yıldır tarım sektöründe geniş yelpazede kullanılmaktadır. Ditiyokarbamatlar (DTC) yaygın antifungal aktiviteye sahiptirler ve 70' den fazla bitkide yaklaşık 400 patojeni kontrol etmek için kullanılırlar. Son yıllarda kendi uygulamaları sadece pestisit ve fungusit olarak kalmadı, aynı zamanda yaygın olarak lastik sektöründe vulkanizasyon hızlandırıcılar olarak kullanılmaktadır [84].

Ziram veya diğer adıyla çinko dimetilditiyokarbamatta bir karbamat fungusittir. Ziram tarımda mantar enfeksiyonları kontrol etmek için bitkilerin yaprağına sprey şeklinde uygulanır. Ayrıca, çimlenme olasılığını arttırmak için tohum tedavisi için kullanılabilir. Ziram maruz kalan bireylerde Parkinson hastalığına yakalanma olasılığının arttığı görülmüştür. Bundan dolayı çevresel örneklerde Ziram analizi analitik kimya açısından önem arz etmektedir [85].

1.3.7. Rodamin B

Rodamin 610 ve bazik mor 10 (basic violet) isimleriyle de anılan Rodamin B (Rh-B) molekülü floresans özellik gösteren ve suda çözünebilen bir boyar maddedir. Bazik özellik gösteren ve katyonik bir molekül olan Rh-B, tekstil, gıda ve ilaç endüstrilerinde, floresan izleyici olarak mikrobiyoloji çalışmalarında ve dye lazerlerde elektromanyetik ışımanın dalga boyunu ayarlama amacıyla kullanılır [86]. Ancak, insan ve hayvanlarda derinin, gözlerin ve solunum yolunun tahrişine neden olan zararlı bir moleküldür. Dolayısıyla gıda maddelerinde renklendirici olarak kullanımı yasaklanmıştır. Ancak, düşük fiyat ve parlak renkli nedeniyle, bazı ülkelerde gıda katkı maddesi olarak kullanılmaya devam edilmektedir [87].

1.4. Eser Türler İçin Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Matriks örneklerdeki (biyolojik, çevresel, gıda vb.) eser organik ve inorganik türlerin kantitatif tayinlerinde atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), indüktif eşleşmeli plazma-atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), indüktif eşleşmeli plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), Ultraviyole-görünür bölge spektrometrisi (UV-VIS), yüksek performans sıvı kromatografisi- indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (HPLC-

ICP-MS), kapiler elektroforez indüktif eşleşmiş plazma -kütle spektrometresi (CE-ICP-MS), nötron aktivasyon analizi (NAA), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) gibi yüksek hassasiyetli analitik cihazlar geliştirilmesine rağmen, bu analitik cihazlar ile karışık matrislerde bulunan analitlerin tayininde çoğunlukla başarısız olunmaktadır. Bu matrislerde yapılan direkt analizlerde genellikle düşük duyarlılık, seçicilik ve doğrulukta sonuçlar alınır. Bundan dolayı matristen analit/analitlerin kurtarılması (ayırılma) ve deriştirilmesi (zenginleştirme) için genellikle bir ön ayırma-zenginleştirme işlem uygulanması gerekmektedir. Eser organik ve inorganik türlerin tayin basamağından önce deriştirilmesi ve matris ortamından kurtarılması için sayısız ayırma ve zenginleştirme yönteminin geliştirildiği görülmektedir [88-91].

Analiz öncesi ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin kullanılması ile aşağıdaki üstünlükler sağlanır:

- ✓ Büyük miktarda örnek kullanıldığı için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
- ✓ Zenginleştirme işlemi sonunda analitin derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- ✓ Ayırma işlemi ile eser analitler bilinen ortam (matris) içinden alındığından, fiziksel, kimyasal ve zemin girişimleri azalır ve standartlar ile örnek ortamları birbirine benzetilir.
- ✓ Seçimlilik artar.

Birlikte çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyon ve bulutlanma noktası gibi klasik yöntemler öne çıkmaktadır. Ancak bu yöntemler aşağıda belirtilen dezavantajlara sahiptir:

- ❖ Düşük zenginleştirme faktörleri elde edilir.
- ❖ Otomasyon zorluğu bulunmaktadır.
- ❖ Prosedürler karmaşık ve zaman alıcıdır.
- ❖ Ekstraksiyon sonrası yüksek hacimde son çözelti elde edildiğinden dolayı yüksek hacimde ve miktarda örneklere ihtiyaç duyulur.

- ❖ Zararlı reaktiflerin aşırı miktarda kullanılmasının sonucunda çevre kirliliğinin meydana gelmesi, laboratuvar personelinde sağlık risklerinin oluşması, atık arıtma ve ilave işletme maliyetleri meydana gelir [89-94].

Yeni teknolojilerin gelişimine paralel olarak, ayırma-zenginleştirme prensiplerinin temel anlayışı değişmiştir. Bu değişme, örnek hazırlamada yeni yöntemlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Bunlar, mikroekstraksiyon, minyatürleştirme, analitik işlemlerde kullanılan örnekleme, ayırma ve zenginleştirme basamaklarının entegre edilmiş halidir. Bu yüzden ayırma-zenginleştirme işlemlerinde, klasik ekstraksiyon tekniklerinin yerini minyatürize edilmiş ekstraksiyon teknikleri ve manyetik ayırma temelli zenginleştirme yöntemleri almıştır [94-96].

Hızla gelişen teknoloji, ozon tabakasının incilmesi, küresel ısınma, baca gazları, asidifikasyon, ötrofikasyon, insan sağlığını tehdit eden kanserojenler, eko-toksisite, fosil yakıtların tükenmesi, aşırı toprak ve su kullanımı gibi bazı sorunları da beraberinde getirmiştir [97]. İnsanlığın karşı karşıya kaldığı enerji, ulaşım, ısınma, teknoloji, aydınlanma gibi pek çok problemin kaynağı kimya olmakla beraber, çözüm yolları da kimya biliminde saklıdır. Fakat enerji, zaman ve emek açısından ele alındığında, sorunu oluşturan etmenleri ortadan kaldırmak, sorunu çözmekten çok daha etkili bir yöntemdir.

1990 yılında U.S. Environmental Protection Agency (EPA) tarafından yeşil kimya yaklaşımı ortaya konulmuştur. Bu yaklaşımın temeli endüstriyel ya da kimyasal proses sonunda meydana gelebilecek kirliliği sonradan temizlemek yerine kirliliği kaynağında azaltmaya ya da bu kirliliği tamamen ortadan kaldırmaya dayanmaktadır [98, 99]. Kimyada yeni bir uygulaması olan yeşil kimya, kimyasal proseslerde çevre ve insan sağlığına zararlı olabilecek maddelerin kullanımını veya üretimini ortadan kaldırmak, proses kontrolünü sağlamak, ve bu proses sonunda zararlı kimyasalların oluşumunu engelleyici, önleyici yöntemlerin bulunması, planlanması ve geliştirilmesini hedeflemektedir. Yeşil kimya, kimyanın ve endüstrinin tüm alanlarına uygulandığı zaman insanlığın karşı karşıya kaldığı iklim değişiklikleri, sürdürülebilir tarım, enerji, toksikler, doğal kaynakların yok olması gibi evrensel sorunlara kalıcı çözümler getirebilecektir [99-102].

Kimyanın en önemli dallarından biri olan analitik kimya alanında, son yıllarda yeşil kimyaya uygun yöntemler geliştirilmeye başlanmış ve bu alanda yeşil analitik kimya (Green analytical chemistry) adı verilmiştir. Bu alanda geliştirilen bir yöntemin yeşil analitik kimyanın gereklerini yerine getirebilmesi için tüm akademik çevreler tarafından kabul gören şu kriterlere uyması gerekmektedir [99-102].

- ✓ **Atık önlemi** Bir analitik proses geliştirilirken, proses sonunda oluşabilecek atığın önlenmesi hedeflenmelidir. Çünkü atık oluşumunu engellemek atıkların çevreye bırakıldıktan sonra çevreyi temizlemek ve iyileştirmekten daha önemlidir.
- ✓ **Minyatür metotlar:** Minyatürize edilmiş mikro boyutta gerçekleşen yöntemlerin geliştirilmesi hedeflenmelidir.
- ✓ **Direkt Analizler:** Eğer mümkünse örnek hazırlama basamaklarının azaltıldığı ya da bu basamakları içermeyen analiz yöntemleri geliştirilmelidir.
- ✓ **Daha az zararlı kimyasal prosesler:** Mümkün oldukça çevre ve insan sağlığına etkisi çok az olan veya tehlikesiz maddelerin kullanımını içeren deneyler tasarlanmalıdır.
- ✓ **Güvenli kimyasalların tasarımı:** Tasarlanan deneyler, deneysel verimi düşürmeden toksik etkilerini en aza düşürecek şekilde tasarlanmalıdır.
- ✓ **Enerji verimliliği dizaynı:** Kimyasal işlemlerin gerektirdiği enerjinin çevresel ve ekonomik etkileri belirlenmeli ve bunlar en aza indirilmelidirler.
- ✓ **Güvenli çözücüler ve yardımcı maddeler kullanımı:** Deneyler esnasında yardımcı maddelerin (çözücüler, ayırma maddeleri vb.) mümkünse kullanılmaması veya kullanılmak zorunda kalınırsa en tehlikesizinin seçilmesi ya da sentezlenmesi gerekmektedir.
- ✓ **Yenilenebilir madde kullanımı:** Ekonomik ve kimyasal proses açısından mümkünse tükenen kaynaklar yerine yenilenebilir maddeler kullanılmalıdır.
- ✓ **Yan ürünlerin (türevlerin) azaltılması:** Gereksiz deney basamakları mümkün olduğunca azaltılmalı veya kullanılmamalıdır. Çünkü bu işlemlerin her birinde gereksiz kimyasal madde ve malzemeler kullanılır, buda ikinci bir atığa neden olur.

- ✓ **Kirliliği önlemenin izlenmesi ve çözülmesi:** Tehlikeli maddelerin oluşumundan önce kimyasal prosesin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılmalıdır.
- ✓ **Kazaların önlenmesi için daha güvenli kimya:** Bir analitik proseste kullanılacak madde, malzeme ve bunların fiziksel formu yangın, patlama veya sızıntı gibi kimyasal kaza risklerini en aza indirecek şekilde seçilmelidir.

Analitik kimyacılar yeşil analitik kimyanın gereklerini yerine getirmek için yukarıda anlatılan bu maddeleri göz önüne alarak yeni nesil ayırma-zenginleştirme yöntemleri geliştirmişlerdir [103-105]. Bu yöntemler manyetik katı faz ekstraksiyonu, katı faz mikroekstraksiyonu ve sıvı faz mikroekstraksiyonu olmak üzere üç temel başlıkta toplanabilir. Sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ise sırası ile dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME), tek damla mikroekstraksiyonu (TDME), yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu (YKODME) ve oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (OF-SFME) şeklinde uygulanabilir. Yukarıda anlatılan yeni nesil yöntemler daha basit adımlarla daha az zararlı veya zararsız, maliyeti düşük, verimi yüksek, zamandan tasarruf eden, düşük riskli ve güvenilir, doğa dostu olan, doğal girdi, süreç ve sürdürülebilirliği ön planda tutan, canlı ve cansız çevreye dost olan yöntemlerdir [106-109].

1.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (KFME)

Katı faz mikroekstraksiyon (KFME) yöntemi, çözeltide bulunan analit/analitleri, silika veya polimerik bir adsorban üzerine uygun fonksiyonel grupların bağlanması sonucu elde edilen sabit bir fazı üzerine ekstrakte eden hızlı, basit, duyarlı ve organik çözücüden bağımsız bir örnek hazırlama tekniğidir [110]. KFME yöntemi geleneksel katı-faz ekstraksiyon yöntemleriyle ilişkili işlem sürelerini ve reaktif tüketimini azaltmak amacıyla Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında tanıtılmıştır [111]. O zamandan beri, bu teknik (çevre ve gıda analizleri, biyo analizler, vs. gibi) farklı analitik alanlarda birçok uygulama bulmuştur. Bununla birlikte, son yıllarda, analiz kalitesini artırmak ya da yeni ve daha karmaşık uygulamalara KFME prosedürü uyarlamak için, KFME üzerinde çeşitli modifikasyonlar öne sürülmüştür [112, 113]. Katı faz mikroekstraksiyonunda, bir kaynaşık silika fiber durağan faz ile kaplanır. Örnek içerisindeki bir analit ile fiber üzerinde denge kurulana kadar fiber, sulu ya da gaz

halinde numune ile etkileştirilir. Adsorban üzerinde tutunan analit mikro hacimdeki bir elüent ya da yüksek sıcaklıkla desorbe edilir ve daha sonra analiz edilir. İlk deneyler, erimiş silika fiberler ve poliimid durağan fazı kaplanmış silika lifler kullanılarak yapılmıştır. Polidimetilsiloksan ve poliakrilat gibi sabit fazlar çoğunlukla kullanılmakta iken, son yıllarda Supelco (İsviçre) tarafından Carbowax-divinilbenzen ve polidimetilsiloksan-divinilbenzen temelli yeni fazlar tanıtılmıştır. Bu lifler bir tutucu üzerine monte edilir ve 100' den fazla ekstraksiyon için yeniden kullanılabilir. Katı faz mikroekstraksiyonu yönteminde sabit katı faz KFME enjektörünün içine yerleştirilmiştir. KFME enjektörü analiz edilecek örnek çözeltisine yerleştirildikten sonra piston aşağı doğru ittirilerek fiberin iğne ucundan çıkması sağlanır. Örnek içerisindeki analit ile fiber üzerinde denge kurulana kadar fiber, sulu örneğe maruz bırakılır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında fiber tekrar geri çekilir. Fiber üzerinde adsorbe olan analitler elüsyon işleminden sonra uygun bir spektroskopik ya da kromatografik yöntemle tayin edilir [114-116].

KFME yöntemi kullanmanın başlıca avantajları sırası ile şu şekildedir [116, 117]:

- Azaltılmış çözücü tüketimi sunar.
- Basit, etkili ve kullanım kolaylığı sunan bir adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemidir.
- Tek basamakta analiti matriks ortamından ayırabilen bir yöntemdir.
- Geniş bir derişim aralığında doğru ekstraksiyon sunabilen bir yöntemdir.
- Taşınabilir boyutlarda portatif hale getirilebilecek kadar küçük mekanizmalıdır.
- Hem spektroskopik hem de kromatografik yöntemlere kombine edilebilir.

Bu özellikler KFME yöntemini klasik tepe boşluklu veya termal-desorpsiyon örnekleme, katı-faz ekstraksiyon ve klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon için cazip bir alternatif haline getirmektedir. Geliştirildiğinden beri bu yöntem geniş bir örnek yelpazesinin (su, gıda, toprak ve biyolojik örnekler) analizlerinde fazla miktarda kullanım alanına sahiptir. Geleneksel KFME lifleri genellikle kompleks örneklere uygulandığında önemli bir matriks girişimine neden olan düşük seçiciliğe sahiptir. Aynı zamanda KFME aparatlarının kullanım sayısı sınırlıdır. Bu dezavantajlar KFME yönteminin kullanımını kısıtlamaktadır [118].

1.4.2. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu

Nano boyuttaki materyaller eski teknolojilere yeni bir soluk getirmesinin yanı sıra, daha önceden olanaksız gibi görülen teknolojilere ve araştırmalara bir yol gösterici olmuştur. Farklı bilim dallarının bir disiplinler arası oluşturdıkları ortak araştırmalar sonucunda birçok bilimsel ve teknolojik alanı etkisi altına almıştır. Kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı artar ve o malzemeye ait yeni özellikler ortaya çıkar. Nano yapıların en büyük avantajı, üzerindeki birçok doymamış atomun, diğer atomlar ile kolayca bağ yapabilmesi böylece maksimum düzeyde adsorpsiyon kapasitesine ulaşmalarıdır. Ayrıca adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bir adsorban partikülünün büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Yani adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmaktadır [119].

Nano partiküllerin büyük yüzey alanları adsorbsiyon proseslerinin basit, verimli ve hızlı olmasını sağlamaktadır. Ayrıca nanopartikülde alışılmadık biçimdeki büyük yüzey alanı araştırmacılar için çeşitli fırsatlar sunar. Nano boyuttaki adsorbanların yukarıda bahsedilen tüm bu avantajlarına rağmen çözücü ortamından ayrılmaları ve geri dönüştürülmeleri zordur. Geri dönüşüm ve ayırma problemlerini engellemek için, nanoadsorbanlara manyetik özellik kazandırmak (manyetik nano adsorbanlar sentezlemek) ve dıştan bir manyetik alan uygulayarak ayırmak büyük bir avantaj sağlamaktadır [119].

Manyetik katı faz mikroekstraksiyonunda, örnek içerisindeki bir analit ile manyetik adsorban üzerinde denge kurulana kadar manyetik adsorban örnek çözeltisine farklı çalkalama ve karıştırma yöntemleri ile etkileştirilir. Adsorban üzerinde tutunan analit mikro litre düzeyde bir elüent ile desorbe edilir ve daha sonra analiz edilir.

Manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi kullanmanın başlıca avantajları sırası ile şu şekildedir;

- Basit, etkili ve kullanım kolaylığı sunan bir adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemidir.
- Adsorban' ın çözeltiden hızlı bir şekilde ayrımı gerçekleştirilir.
- Nano boyutta adsorbanların kullanılması ile farklı polariteye sahip analitlerin zenginleştirilmesi mümkündür.

- Nano boyutta adsorbanların kullanılması zenginleştirilen analitler için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunar.
- Geniş bir derişim aralığında doğru ekstraksiyon sunabilen bir yöntemdir.
- Hem spektroskopik hem de kromatografik yöntemlere kombine edilebilir [120].

1.4.3. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

1996 yılında, Liu, Dasgupta ve Jeannot, Cantwell sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME) üzerine ilk çalışmaları yapmışlardır [121]. Daha sonra He, Lee ve Jager, Andrews de aynı yıllarda bu alandaki çalışmalarını literatüre kazandırmışlardır [122]. Tek damla olarak adlandırılan bu mikroekstraksiyon yöntemin temeli, su ile karışmayan çözücünün küçük bir miktarının ve ilgili analitleri ihtiva eden bir sulu faz arasında analitlerin dağılımına dayanmaktadır. Bu yöntemde su ile karışmayan mikro hacimdeki ekstraksiyon fazı farklı teknikler dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME), tek damla mikroekstraksiyonu (TDME), yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu (YKODME) ve oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (OF-SFME)) kullanılarak analiti içeren örnek çözelti fazı ile etkileştirilir ve bu sayede analitlerin su fazından ekstraksiyon fazına geçmesi sağlanır [103-109]. Tek damla mikroekstraksiyon yönteminin hızlı, basit, etkili ve organik çözücü kullanımını minimuma indirmesi gibi avantajları olmasına rağmen, bu damlanın kararsız olması ve ekstraksiyon sonrası ortamından alınması sırasında çözelti fazına tekrar dağılması gibi problemler ile karşılaşmıştır. Bu problemleri ortadan kaldırmak için 1999 yılında Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen içi boş fiber SFME (OF-SFME) olarak adlandırılan yeni bir SFME yöntemi geliştirmişlerdir [123]. Bu yöntemde, ekstraksiyon çözeltisi fazı, destekli sıvı zar oluşturan gözenekli hidrofobik, içi boş bir elyaf lümenin içine yerleştirilir. Ekstraksiyon, iki fazlı ve üç-fazlı numune modlarında yapılır. İki fazlı örnekleme modunda, analitler su fazından içi boş lif içerisine yerleştirilmiş organik ekstraksiyon fazına ekstrakte edilir. Üç fazlı örnekleme modunda, analitler bir destekli sıvı zar olarak hareketsiz organik çözücü içine ve daha sonra, içi boş fiber lümeninde içine yerleştirilen alıcı çözeltisi içine ekstrakte edilir. Yeni numune hazırlama teknikleri arayışı sona ermedi ve 2006 yılında Assadi ve arkadaşları üçlü bileşen çözücü sistemine dayanan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) olarak adlandırılan yeni bir mikroekstraksiyon yöntemi önerdiler [124]. Bu yöntemde, ekstraksiyon çözücüsü ve dağıtıcı çözücünün uygun bir karışımı analitleri ihtiva eden sulu numune üzerine hızlı

bir şekilde ilave edilir. Böylece, bulutumsu bir çözelti meydana gelir. Sulu faza dağıtılan ekstraksiyon çözücüsü damlalarının analit ile etkileşimi sağlanarak ekstraksiyon işlemi gerçekleşir. 2007 yılında, Halili Zanjani ve arkadaşları, katılaşmış yüzen organik damla oluşumuna dayanan yeni bir sıvı-sıvı mikroekstraksiyon metodunu rapor etmişlerdir [125]. Bu yöntemde erime noktası (10-30 °C) arasında olan bir organik damla örnek çözeltisinin yüzeyinde yüzdürülür. Bu esnada örnek çözeltisi fazındaki analit bu damla içerisine ekstrakte olur. Bu çözeltinin soğutulması ile katılan bu damla bir spatül ile alınır ve analiz edilir. SFME ekstraksiyon metodu organik analitlerin ayrılması-zenginleştirilmesi için sıklıkla kullanılırken, ancak son yıllarda inorganik analitlerin ekstraksiyonu için kullanımları artmıştır. İlk defa 2003 yılında, Chamsaz ve arkadaşları tarafından elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile toplam As ve As (III) türlerinin analizi öncesi mikroekstraksiyonunda kullanılmıştır [126].

Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu İçin Matematiksel Eşitlikler: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu çalışmalarında olduğu gibi, sıvı faz mikroekstraksiyon teknikleri için denge şartları altında ekstraksiyon aşamasında analit konsantrasyonu için denklem aşağıdaki gibi verilir [127].

$$C_d^{eks} = K C_d^n = \frac{K C_B^n}{1 + K \left(\frac{V_B}{V^n} \right)}$$

C_d^{eks} ve $K C_d^n$ sırasıyla ekstraksiyon ve numune fazındaki analitin denge konsantrasyonudur. C_B^n örnek çözeltisi içerisindeki analitin başlangıç konsantrasyonu, K ise dağılım katsayısıdır. Ekstraktant fazındaki analit konsantrasyonu, mikroekstraksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$C_d^{eks}(t) = C_d^{eks} (1 - e^{-kt})$$

k oran sabiti ise aşağıdaki eşitlik ile bulunur.

$$k = \frac{A}{V_{eks}} \beta \left(1 + K \frac{V^{eks}}{V^n} \right)$$

A ara yüzey alanı ve B^{eks} ekstraksiyon fazına göre toplam kütle transfer katsayısıdır. Bu yüzden analitin hızlı ekstraksiyonu için A ve B^{eks} maksimum değerde iken V^n minimum değerde olmalıdır.

1.5. Mikroekstraksiyon Çeşitleri

1.5.1. Tek Damla Mikroekstraksiyonu

Tek damla mikroekstraksiyonu (TDME), tek bir sıvı damla kaplanmış fiber yerine, ekstraksiyon fazı olarak tek bir damla ekstraksiyon çözücüsünün kullanıldığı en basit sıvı faz mikroekstraksiyon modudur [128]. Bir mikro şırınga ucundaki mikro hacimdeki damla ve bir sulu faz arasındaki analitlerin dağılımı prensibine dayanır. Ekstraksiyon işleminden sonra, mikro hacimdeki damla mikro enjektör içerisine geri çekilir ve daha sonra analiz için ETAAS, ICP-MS, GC-MS, GC ve HPLC gibi cihazlara analiz için enjekte edilir. Ekstraksiyon ortamı tek bir damla şeklinde olduğu için, bu tür bir mikroekstraksiyon yöntemleri tek damla olarak adlandırılır. Numune hacminin, organik faz hacmine oranının yüksek olması nedeniyle yüksek bir zenginleşme faktörü elde edilir. Tek damla mikroekstraksiyonu, direkt daldırmalı LFME, tepe boşluklu TDME ve sürekli akış TDME mikroekstraksiyonu olmak üzere üç farklı modda çeşitli analitik uygulamalar için geliştirilmiştir [128, 129].

1.5.2. Direkt Daldırmalı Tek Damla Mikroekstraksiyonu

1996 yılında He ve Lee dinamik sıvı faz mikroekstraksiyonu (direkt daldırmalı tek damla mikroekstraksiyonu) yöntemini geliştirmişlerdir. Dinamik SFME yönteminin, damla konfigürasyonu içermeyen bir TDME tekniği olduğunu belirtmek gerekir [122]. Bu yaklaşımda, bir enjektörün ucunda asılı halde bulunan organik bir damla beher içerisinde bulunan sulu örnek çözelti içerisine daldırılır. Bu çözelti alt kısımdan manyetik karıştırıcı ile yavaş bir şekilde karıştırılır. Bu sırada örnek çözelti fazındaki analit organik damla içerisine ekstrakte olur. Bu organik damla ince bir film tabakası gibi davranarak analitlerin sulu fazdan organik faza geçmesini sağlar. Ekstraksiyon sonrası organik damla enjektör içerisine çekilir ve uygun bir yöntem ile analiz edilir (Şekil 1.6). Bu yöntemde, analitlerin kütle transferi diğer yöntemlere göre daha hızlıdır ve daha yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edilir. Bu yöntemin basit, düşük maliyetli ve hızlı bir mikroekstraksiyon tekniği olmasına rağmen, temel sınırlaması karmaşık bir matriks ortamında ve yüksek karıştırma hızlarında damlacığın kararsız olmasıdır [127]. Dolayısıyla, dikkatli ve özenli işlemler gereklidir. Organik damla 1700 rpm' den daha yüksek bir hızda karıştırma hızına dayanabilecek olmasa da, bu sorun, 10 yerine 1 μL ' lik bir mikroyenjektör kullanılarak ve iğnenin ucunun modifikasyonu ile bir

ölçüde azaltılabilir. Ayrıca, karmaşık matriksler ile uğraşırken damla dayanıklılığını arttırmak için numune çözeltisi ilave bir filtrasyon adımı ile matriks ortamından uzaklaştırmak alternatif bir yoldur. Dahası, uzun süreli ekstraksiyon süreleri ve hızlı manyatik karıştırma, organik damlanın enjektörün ucundan kopup çözelti fazına karışmasına ve çözülmesine neden olabileceği için tavsiye edilmez. Buna ilaveten direkt daldırılmalı tek damla mikroekstraksiyonu yöntemlerin duyarlılık ve hassasiyetleri hala oldukça kötüdür ve bu yöntemin daha da geliştirilmesi gerekmektedir [127, 131, 132].

1.5.3. Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu

Uçucu, yarı-uçucu ve gaz haldeki analitler için kullanılan bu yöntemde ekstraksiyon damlası belirli bir süre ısıtılan sulu çözeltinin üzerinde şırınga ucunda, boşlukta asılı tutulur. Ekstraksiyon süresi boyunca mikro şırınga ucunda kalan damla mikro enjektör içerisine geri çekilir ve uygun bir yöntem ile analiz edilir [133].

Bu modda, analitler su örneği, tepe boşluğu ve organik damladan oluşan üç faz arasında dağıtılır. Sulu faz kütle transferi, bu ekstraksiyon yönteminin verimini belirleyen en önemli adımdır. Örnek çözeltisinin yüksek karıştırma hızı, kütle transferi ve ekstraksiyon oranını kolaylaştırır. Bu mikroekstraksiyon modu, çevre, ilaç, gıda ve adli örneklerin tayinlerinde uçucu bileşiklerin veya uçucu türlerin analizinde yüksek bir kullanılma potansiyeline sahiptir ve uçucu olmayan ve yüksek moleküler ağırlıklı matrikslerde tam bir ekstraksiyon sağlamasa bile bu ekstraksiyon ortamları için yüksek derecede temizleyici yöntem olarak kullanılabilir. Bu yöntemde, nispeten düşük buhar basıncına ve uygun viskoziteye sahip bir çözücü tercih edilir. Gerekli viskozite ve buhar basıncına sahip çözücülerin sınırlı olması bu yöntemin pratikte kullanımını sınırlamaktadır. Bu tekniğin tekrarlanabilirliğinin düşük olmasından dolayı bu tekniğin tekrarlanabilirliğini arttırmak için bu metot üzerine farklı araştırmaların yapılması gerekmektedir [133-135].

1.5.4. Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu

Sürekli akış mikroekstraksiyon yöntemi ilk olarak 2000 yılında Liu ve Lee tarafından geliştirilen, hızlı, basit, ucuz ve tehlikeli olmayan farklı bir numune hazırlama tekniğidir [136]. Bu yöntemde, 0,5 mL' lik bir camlı odada, organik damla sürekli akan örnek çözeltisine daldırılmış polietereterketon (PEEK) bağlantı tüpünün çıkış ucunda tutulur

ve sıvı dağıtım kanalı gibi ve bir çözücü tutucu olarak görev yapar. Ekstraksiyon damlası akan numune çözeltisi ile sürekli etkileşim içindedir ve bu esnada ekstraksiyon işlemi gerçekleşir. Mekanik kuvvetlerden kaynaklanan difüzyon ve moleküler ivme bu yöntemin etkinliğine katkıda bulunur. Organik damla numune çözeltisi ile tam ve sürekli temas yaptığı için bu yöntemle statik sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinden daha yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edilir. Sürekli akış mikroekstraksiyon yöntemi yüksek performans avantajına sahip olmasına rağmen yine de peristaltik pompa kullanımı gerektirir. Direkt daldırılmalı tek damla mikroekstraksiyonunda olduğu gibi karmaşık matrisler ile uğraşırken damla dayanıklılığını arttırmak için numune çözeltisi ilave bir filtrasyon adımı ile matris ortamından uzaklaştırılmalıdır. Pratik uygulamalar bu yöntemin atık su örneklerinden fenolik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analiz için uygun olduğunu göstermektedir [136, 137].

1.5.5. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen, düşük maliyetli ve tek kullanımlık polipropilenden yapılmış gözenekli içi oyuk fiberin kullanıldığı alternatif bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [123]. Bu sistemde, mikro hacimdeki ekstraksiyon çözücüsü numune çözeltisi ile doğrudan temas içinde olmadığı gözenekli içi oyuk fiberin lümeninde bulunur. Ekstraksiyon damlası mekanik olarak korunduğu için, bu tekniğin en önemli avantajı ekstraksiyon çözücüsü kaybı olmaksızın örnek çözeltisinin karıştırılabilmesi ya da kuvvetli bir şekilde titreşim edilebilmesidir. Bu yöntemde, ekstraksiyon öncesi içi oyuk fiber gözenekleri suyla karışmayan organik çözücü immobilizasyonu ile sonuçlanan bir organik çözücü ile ıslatılır. 10-20 µL hacmindeki organik çözücü, içi boş bir fiber çeperi içinde ince bir tabaka oluşturur. İçi oyuk fiber, daha sonra analiti içeren örnek çözeltisi içerisine dikkatli bir şekilde yerleştirilir. Ekstraksiyonu hızlandırmak için, numune yoğun çalkalanır veya karıştırılır. Analitler önce sulu numuneden içi boş fiber gözeneklerin içerisindeki organik faza ve daha sonra da akseptör çözücüsü içeren lümen içerisine geçmektedir. Oyuk fiberin bozulabilir doğası, üzerinde örnek taşıma özelliğini ve yüksek tekrarlanabilirliği ortadan kaldırmaktadır. Oyuk fiber duvarlarının içindeki boşluklar yüksek molekül ağırlıklı malzemelerin ekstraksiyonunu önleyerek bir miktar seçicilik sağlamaktadır. Bu yöntem ikili ve üçlü faz mikroekstraksiyonu olmak üzere iki farklı modda uygulanabilmektedir. İkili faz mikroekstraksiyon sisteminde, alıcı çözeltisi gözenekler içerisine immobilize olmuş

organik çözücü olup, analitler bu organik faz içerisinde toplanır. Üçlü faz mikroekstraksiyon sisteminde ise analitler sulu bir faz üzerinde ince film oluşturan organik çözücü üzerinden başka bir sulu faza ekstrakte olur. Ekstraksiyon fazı sulu bir faz olduğu için analiz basamağında bu yöntem birçok spektroskopik ve kromatografik teknik ile kombine edilebilmektedir [123].

1.5.6. Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) yöntemi 2006 yılında Rezaee ve arkadaşları tarafından geliştirilen başka bir yeni tekniktir [124]. Bu yöntemin temeli, analiti içeren bir sulu faz, bir polar olmayan yani suyla karışmayan bir çözücü (ekstraksiyon çözücüsü) ve bir polar yani su ile karışabilen bir çözücü (dağıtıcı çözücü) içeren üçlü bir çözücü bileşen sistemine dayanmaktadır. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücülerinin uygun karışımı örnek çözeltisi üzerine enjekte edildiğinde ekstraksiyon çözücüsü küçük damlacıklar halinde sulu faza dağılır. Karıştırmanın ardından, bulanık çözelti meydana gelir, daha sonra santrifüj ya da soğutma ve katılaşma gibi basamaklar takip etmektedir. Daha sonra hedef analitleri içeren küçük ekstraksiyon çözücüsü damlaları sulu fazdan ayrılır.

Bu yöntem ile büyük geri kazanma ve büyük zenginleşme faktörü elde edilebilir ve ekstraksiyon süresi diğer yöntemlere göre nispeten kısadır. Üç bileşenin karıştırılmasıyla küçük damlalar halindeki ekstraksiyon fazı ile sulu faz arasında hızlı dengeye ulaşılmasını ve dolayısıyla ekstraksiyon işleminin hızlı tamamlanması sağlayan büyük bir ara yüz elde edilir. Bundan dolayı dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon tekniği çoklu damla mikroekstraksiyon yöntemi olarak düşünülür. Bu yöntemin karışık matrisler için uygulanabilirliğinin zor olması, seçiciliğin düşük olması ve üçüncü bir çözücü kullanımı nedeniyle analitin dağılım katsayısının düşmesi yöntemin dezavantajlarıdır. Bu yöntemde ekstraksiyon çözücüsü olarak su ile karışmayan klorobenzen, kloroform, karbon disülfid, karbon tetraklorür, 1-dekanol, 1-Undekanol ve iyonik sıvılar gibi çözücüler kullanılırken, dağıtıcı çözücü olarak su ile karışabilen metanol, etanol, aseton ve asetonitril gibi organik çözücüler kullanılmaktadır [124, 138, 139].

1.5.7. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu

Bu yöntemde mikro hacimdeki ekstraksiyon çözücüsü alt kısımdan bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılan örnek çözeltisinin yüzeyine bırakılır. Bir süre sonra bu damla bir enjektör ya da mikropipet ile alınarak analiz edilir. Ekstraksiyon sonrası mikro hacimdeki ekstraksiyon damlasının su fazına dağılmadan alınabilmesinin çok zor olması bu yöntemin en önemli dezavantajıdır [140].

1.5.8. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu

Doğrudan askıda damla mikroekstraksiyonu yönteminde organik damlanın su fazından alınması sırasında meydana gelen problemleri aşmak için katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde erime noktası yaklaşık oda sıcaklığında (10-30 °C) olan 1-undekanol, 1-dodekanol, 2-dodekan ve n-heksadekan gibi ekstraksiyon çözücülerinin kullanılması gerekmektedir. Bu yöntemde mikro hacimdeki ekstraksiyon çözücüsü alt kısımdan bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılan örnek çözeltisinin yüzeyine bırakılır. Bir süre karıştırma işleminden sonra örnek çözeltisi bir buz banyosu içerisine transfer edilir ve ekstraksiyon çözücüsü katılaştır. Bu katılaştıran mikro hacimdeki damla bir spatül ile örnek çözeltisinin yüzeyinden başka bir tüp içerisine alınır. Oda sıcaklığında bu katı tekrar erir ve bu şekilde analiz edilir. Bu yeni teknik, düşük maliyetli ve neredeyse organik çözücü kullanımını minimuma indirebildiğini kanıtlamıştır [141-144]. Bu yöntem yüksek zenginleştirme faktörü sağlayabilir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı erime noktası oda sıcaklığına yakın organik çözücülerin sayısının kısıtlı olmasıdır.

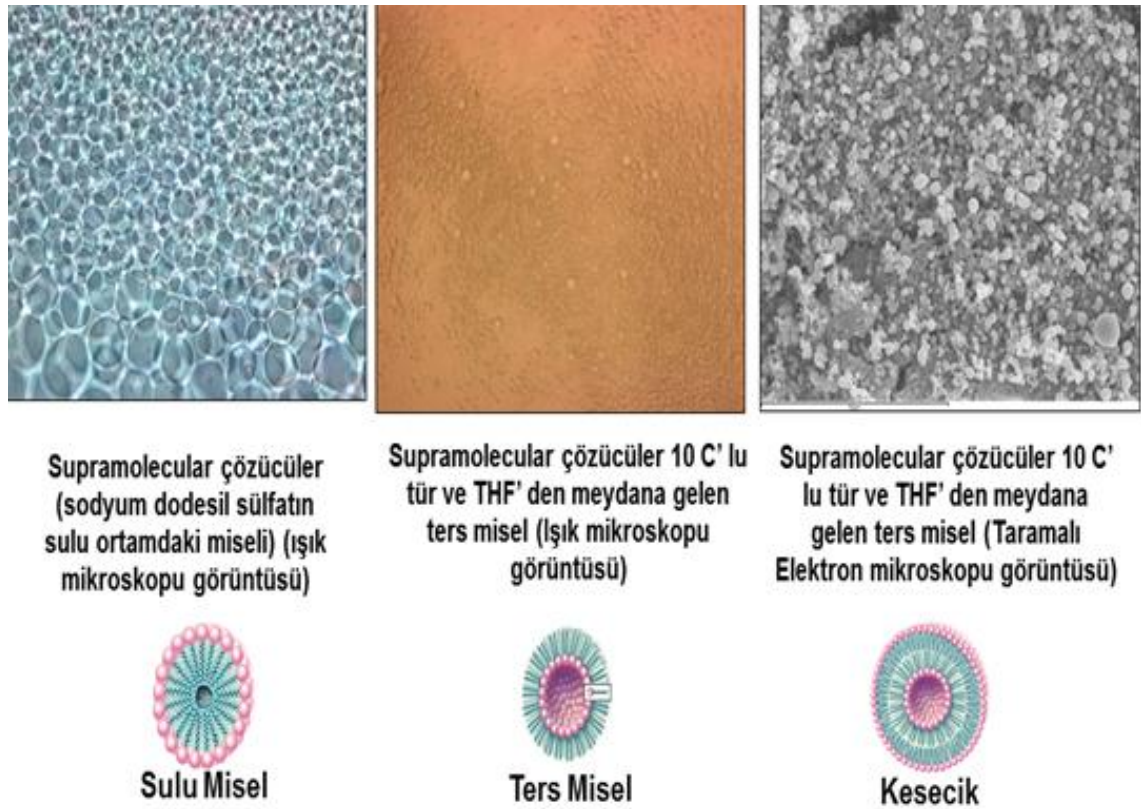
1.5.9. Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Supramoleküler çözücüler, ekstraksiyon çalışmalarında, organik çözücülere alternatif olarak meydana çıkan çevre dostu yeni nesil çözücü sistemleridir [145]. Bunlar pH, sıcaklık ve elektrolit etki gibi etkilerle yüzey aktif madde kümelerinin kolloidal çözeltiilerinden meydana gelen, sürekli bir faz içinde dağılmış su ile karışmayan çözücülerdir. [146]. Supramoleküler çözücüler, iyi tanımlanmış bir birleşme prosesi ile meydana gelen polar ve apolar kısımlardan meydana gelmiş nano ve moleküler boyuttadırlar [144-146]. Supramoleküler çözücüler analitler için birçok etkileşim yapabilecek çeşitli polaritede bölgelere sahiptir. Bu tip etkileşimler amfifilik grupların

hidrofobikliği ve polaritesi değiştirilerek ayarlanabilir [148, 149]. Ekstraksiyon çalışmalarında, yüksek derişimde amfifilik yani bağlayıcı grubu içeren supramoleküler çözücülerin, çok küçük hacimde (50-1000 μL) ilave edilmesiyle yüksek ekstraksiyon verimi elde edilir.

Supramoleküler çözücü oluşumuna dayanan ekstraksiyon çalışmalarının uygulanış mekanizmasının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile benzer şekilde olduğu görülmektedir [151]. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda misel oluşumunda kullanılan bileşenlerin supramoleküler çözücülerin oluşumunda da kullanıldığı göze çarpmaktadır [151]. Supramoleküler çözücüler yapısında hidroksil (OH) ve karboksilik asit (COOH) grubu bulunan uzun karbon zincirine sahip türlerle Tetrahidrofuran, tetrabutyl amonyum gibi türlerin karıştırılması ile elde edilir [152].

Supramoleküler çözücü oluşumu sulu misel, ters misel ve kesecik oluşumu şeklinde ifade edilen 3 farklı mekanizma üzerinden yürümektedir. Bu oluşum mekanizmalarına ait ışık mikroskopi ve taramalı elektron mikroskopi görüntüleri Şekil 1.6' da gösterilmiştir [152].



Şekil 1.6. Sulu misel, ters misel ve kesecik türü supramoleküler çözücü oluşumuna ait ışık mikroskopi ve taramalı elektron mikroskopi görüntüleri [152].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışmaları ile karşılaştırıldığı zaman supramoleküler çözücü oluşumuna dayanan mikroekstraksiyon yöntemlerinin en önemli özellikleri kullanılan organik çözücülerin miktarının minimuma indirmesi, bulutlanma noktası çalışmalarında misel oluşturmak için kullanılan farklı sıcaklıklara supramoleküler çözücü oluşumunda gerek duyulmaması ve en önemlisi de supramoleküler çözücü ortamının nano boyutta misellerden meydana gelmesidir. Bu nano boyutta miseller normal misellere göre yüzey alanlarının daha büyük olması nedeniyle analit ile daha fazla etkileşirler ve sonuçta yüksek ekstraksiyon verimi elde edilir. Supramolekül oluşumuna dayanan mikroekstraksiyon çalışmalarının ilk uygulamaları organik türlerin analizi üzerinedir [146-153]. Aşağıda supramoleküler çözücülerin kullanıldığı literatür çalışmaları verilmiştir.

Gomez ve arkadaşları, sıvı gıdalardaki kirleticilerin ekstraksiyonu için supramoleküler çözücülerini kullanmışlardır [145]. Rezaei ve arkadaşları, su, meyve suları, idrar ve kan plazması, örneklerindeki beş adet benzodiazepin ilaçlarının tayini için supramoleküler çözücü oyuk fiber mikroekstraksiyonu yöntemini geliştirmişlerdir [146].

Moral ve arkadaşları, su örneklerinden benzimidazolik fungusitlerin, sıvı kromatografisi/florimetrik analizleri öncesi supramoleküler ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir [147]. Fonseca ve arkadaşları, Buğday örneklerindeki okratoksinin analizi için supramoleküler mikroekstraksiyonu tekniğini ve sıvı kromatografisi/floresans yöntemini kullanmışlardır [148].

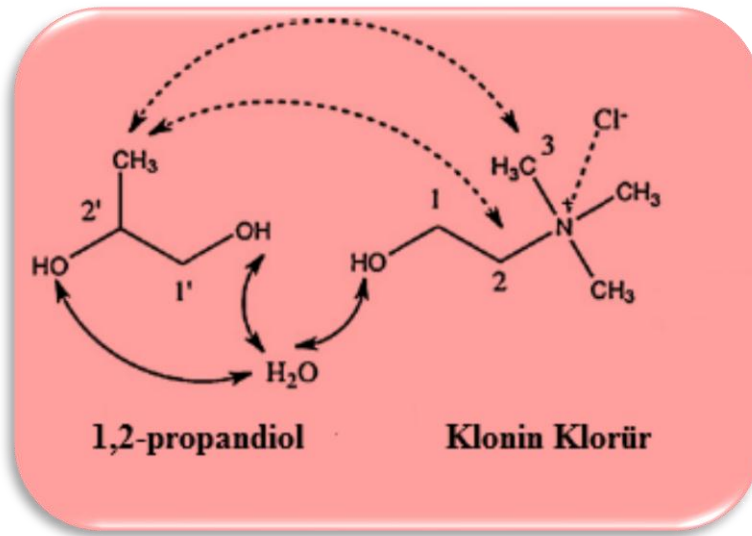
Costi ve arkadaşları, et örneklerindeki sülfonamidlerin çoklu kalıntı analizleri için, supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonu tekniğini kullanmışlardır [149]. Jiménez ve arkadaşları, gıda katkısı içeren biber örneklerinden sudan boyalarının fotodiyot-sıralı-sıvı kromatografisi ile analizleri öncesinde supramoleküler çözücü mikroekstraksiyon çalışmasını yapmışlardır [150].

1.5.10. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Derin Ötektik çözücüler iki ya da üç adet bileşenin karıştırılması ile elde edilen yeni nesil bir çözücü sistemidir [154]. Bu bileşenler arasında hidrojen bağı etkileşimi sonucunda bir ötektik çözücü sistemi elde edilir [154, 155]. Elde edilen bu ötektik

çözücü sisteminin erime noktası onu oluşturan bileşenlerinkinden daha düşüktür [153-156].

Bir DÖÇ, kuaterner amonyum tuzlarının, metal tuzları ya da bir hidrojen bağı donörüne sahip türlerle karıştırılmasıyla elde edilir. Bu donör kuaterner amonyum tuzunun halojeni le hidrojen bağına sahip tür arasında bir kompleks oluşumuna benzer etkileşim söz konusudur (Şekil 1.7) [157-162].



Şekil 1.7. Derin ötektik çözücülerin oluşumu [153].

DÖÇ' lerin en önemli özelliği çok düşük donma noktalarına sahip olmaları ve 150 °C altında sıvı olmalarıdır. DÖÇ' lerin çoğu oda sıcaklığı ile 70 derece arasında sıvıdır [153-159]. Ucuz, biyodayanıklı ve düşük toksisiteye sahip oluşundan dolayı kolin klorür (Vitamin B4) bir organik tuz olarak üre, gliserol, karbonhidrat ve karboksilik asit gibi hidrojen verici gruplarla yeni nesil DÖÇ hazırlamada kullanılmaktadır. Rutin olarak tüm kimyasal işlemlerde kullanılan imidazolyum içeren iyonik sıvıların sahip oldukları tüm fizikokimyasal özellikler sahip olan DÖÇ' ler yeni nesil çözücüler olarak iyonik sıvıların yerini almaktadır [154-160].

Yaygın olarak kullanılan organik çözücülerinde birçok uygulamada yerini alan DÖÇ' ler organik çözücülerin pahalı, yanıcı ve toksik etkiye sahip olma gibi dezavantajlarını ortadan kaldırmaktadır [159, 161]. DÖÇ' ler suya karşı inerttirler, çevre dostudurlar ve en önemlisi de laboratuvar şartlarında her hangi bir özel cihaz veya tekniğe gerek duyulmadan hazırlanabilmeleridir [159]. DÖÇ' ler elektrokimyada, kataliz işlemlerinde,

yeni materyallerin hazırlanmasında organik kimya ve biyokimya alanlarında yeni nesil çözücüler olarak kullanılmaya başlanmıştır [159]. Yüzlerce çeşit kombinasyon kullanılarak farklı pH, donma noktası, viskozite, iletkenlik vb. gibi farklı fizikokimyasal özelliklere sahip DÖÇ' leri hazırlamak mümkündür.

Derin ötektik çözücüler analitler için birçok etkileşim yapabilecek çeşitli polaritede bölgelere sahiptir Bu tip etkileşimler istenilen polaritede DÖÇ hazırlanarak ayarlanabilir [157, 159]. Ekstraksiyon çalışmalarında, hidroksit ve amin gibi fonksiyonel bölgeler içeren derin ötektik çözücülerin, katı ve sıvı örneklerin üzerine ilave edilmesi ve ultrasonik titreşim, vorteks ile karıştırma ya da çalkalama gibi işlemler ile analitlerin DÖÇ fazına ekstrakte edilmesi gerçekleştirilebilir. DÖÇ' lerin analitik kimya uygulamalarının son zamanlarda popülerlik kazanmaya başladığı görülmektedir. Literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıda anlatılmıştır.

Habibi ve arkadaşları, balık örneklerinde bulunan bakır, demir ve çinkonun analizi için kolin klorür-okzalik asit derin ötektik çözücü temelli bir çözünürleştirme metodu geliştirmişlerdir [154]. Bi ve arkadaşları, bitkilerden flavonoidlerin ekstraksiyonu için alkol temelli derin ötektik çözücü ekstraksiyonu yöntemini geliştirmişlerdir [155].

Maugeri ve arkadaşları, alkol-ester karışımların ayrılması için derin ötektik çözücü temelli ayırma tekniği geliştirmişlerdir [156]. Fattah ve Mahmoud, bir derin ötektik çözücü bileşeni olan kolin klorürü silikajel üzerine bağlamışlar ve ağır metal oksianyonlarının ve katyonlarının seçici ekstraksiyonu için bu adsorbanı kullanmışlardır [157].

Kareem ve arkadaşları, tolüen-heptan karışımından tolüenin ekstraksiyonu için tetrabutylfosforyum temelli derin ötektik çözücü kullanmışlardır [158]. Zhang ve arkadaşları karides ürünlerinden astaksantin ekstraksiyonu için ultrasonik titreşim temelli derin ötektik çözücü ekstraksiyonu kullanmışlardır [160].

1.5.11. Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

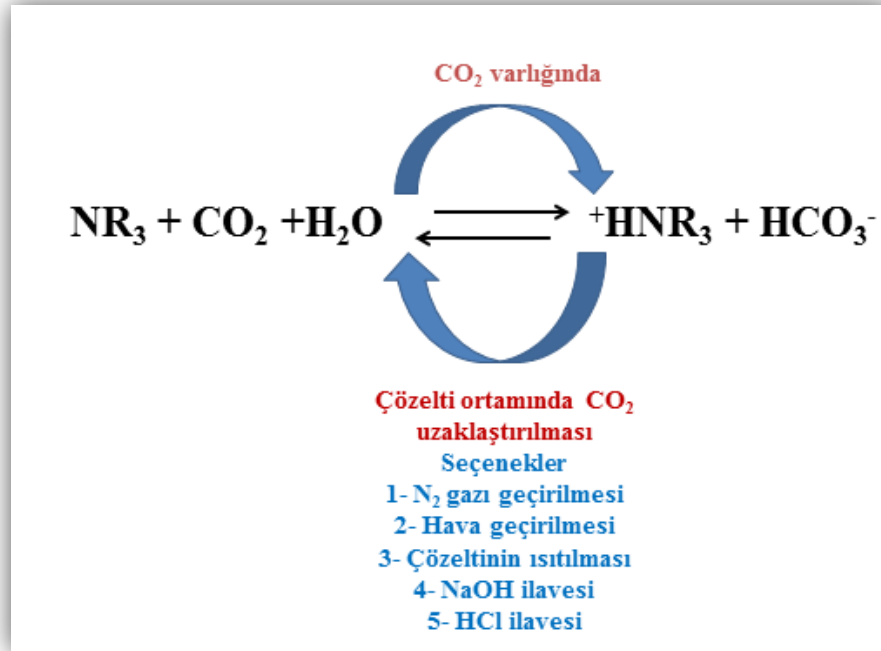
Mikroekstraksiyon esaslı bir ayırma-zenginleştirme yönteminin yeşil analitik kimyanın gerekliliklerini yerine getirmesinin yanında, analiti gerçek örnek ortamından yüksek verimde ekstrakte etmesi, etkin bir ayırma yapabilmesi, ekstrakte edilecek analite karşı

seçici olması ve gerçek örnek ortamında bulunan matriks bileşenlerinden etkilenmemesi gerekmektedir. Mikroekstraksiyon teknikleri birden fazla basamak içermektedir. Her basamakta farklı polariteye sahip çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Örnek olarak ekstraksiyonun birinci adımı polar bir çözücü kullanımını gerektirirken ikinci adımı apolar bir çözücünün kullanımını gerektirebilir. Bu da geliştirilen yöntem için fazla çözücünün kullanılması dolayısıyla ikinci bir atığın oluşması ve maliyetin artması gibi dezavantajları doğurmaktadır. Bu problemi çözmek için kendi kendine bazı fiziksel özelliklerini değiştirerek bir prosesin farklı adımlarında kullanılabilen çözeltilere ihtiyaç vardır. Bu bir bilim kurgu değil. İlk bakışta bu çözücülerin maliyetinin yüksek, hazırlanmalarının zor olduğu düşünülebilir fakat bu alanda ön yargıları tamamen ortadan kaldıran yeşil kimyanın gereklerini yerine getiren yeni nesil bir çözücü sistemi geliştirilmiş ve bu çözücülere switchable çözücüler (polaritesi anlık değiştirilebilir) adı verilmiştir [163, 164].

Switchable çözücüler, polar ve apolar olmak üzere fiziksel özellikleri açısından farklılık gösteren iki forma sahip yeni nesil çözücülerdir. Switchable çözücülerin polar formundan apolar formuna ya da apolar formundan polar formuna geçişi basit, hızlı, anlık tersine çevrilebilir ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Switchable çözücülerin bu özelliği aslında günlük hayatta kullandığımız aletleri kontrol edebilmeye benzemektedir. Bir lambayı açmak için “aç” ya da “kapat” düğmesinin kullanılması, bir klimanın ısıtma ya da soğutma özelliğini kullanabilmek için “ısıt” ya da “soğut” seçeneklerinin kullanılması verilebilecek örneklerdir [164-167].

Switchable çözücüler apolar özellikteki ikincil, üçüncül aminlerin, 1 atmosfer basınçta CO_2 varlığında su ile protonlanmış amin bikarbonat ya da alkil karbonat tuzları oluşturmaya dayanır. Bu reaksiyonun temeli aminlerin protonlanmasına dayanır ve ekzotermiktir. Reaksiyon sonunda oluşan amonyum bikarbonat ve alkil karbonat çözücülerini switchable çözücülerin polar yani su ile karışabilen formudur [164-168]. Polar formdaki bu switchable çözücü ortamından azot gazı (N_2) ve/veya hava geçirilirse, bu çözücü ısıtılırsa, bu çözücüye NaOH gibi bir baz ya da HCl gibi bir asit ilave edilirse, ortamdaki CO_2 tekrar uzaklaşır. CO_2 uzaklaştırıldığı zaman switchable çözücü tekrar apolar formuna dönüşmektedir [169-171]. Bu dönüşüme ait örnek reaksiyon Şekil 1.8’ de gösterilmiştir. Bu reaksiyonun polaritesinin anlık değiştirilebilir olmasının yanında, reaksiyona giren tüm bileşenlerin kolay bulunabilir, ucuz olmaları

ve toksik olmamaları bu çözücülerin kullanılmasının diğer önemli avantajlarıdır. Switchable çözücülerin kullanım alanlarına ait bazı literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 1.8. Switchable çözücülerin sentez ve polar-apolar formlarının oluşum mekanizması.

Guo ve arkadaşları (2012), switchable çözücüler kullanarak akıllı karbon nanotüpler sentezlemişlerdir [166]. Samori ve arkadaşları (2010), mikroalglerden hidrokarbonların ekstraksiyonu için switchable çözücüler sentezlemiş ve kullanmışlardır [167]. Donaldson ve arkadaşları (2009), switchable çözücüler kataliz reaksiyonlarında çözücü olarak kullanmışlardır [168].

Xu ve Rudkevich (2004), switchable çözücüler supramoleküler polimerlerin sentezinde kullanmışlardır [169]. Stastny ve arkadaşları (2006), liysin peptitlerinin polimerleşmesi reaksiyonlarında switchable çözücüler kullanmışlardır [170]. Blasuccia ve arkadaşları (2010), ayırma işlemlerinde kullanılabilecek switchable çözücüler sentezlemişlerdir [171]. Liu ve arkadaşları (2006), switchable özellik gösteren yüzey aktif maddeler sentezlemişlerdir [172].

Anugwom ve arkadaşları (2012), ladin çam ağaçlarından hemiselülozun ekstraksiyonu için switchable çözücülerini kullanmışlardır [173]. Holland ve arkadaşları (2012), petrol ürünleri içeren topraklardan petrol ürünlerinin ekstraksiyonu için switchable çözücülerini kullanmışlardır [174].

Ma ve arkadaşları (2011), anyonik ve katyonik değiştirilebilir monodisper mezopor silika nanopartikülleri sentezlemişlerdir [175]. Zhang ve arkadaşları (2013), mikrokristal selülozların switchable çözücüler içerisinde aktivasyonunu incelemişlerdir [176]. Saliu ve Orlandi (2013), sebze yağlarının gaz kromatografisi ile analizi için switchable çözücülerini kullanmışlardır [177].

Tez kapsamında sentezlenen farklı özellikte switchable çözücüler (akıl çözücüler) atık asfalttan bitümün geri kazanılması, zeytinden zeytinyağı eldesi ve atık polistirenin geri kazanılması gibi farklı endüstriyel amaçlar için de kullanılmıştır. Bu çözücülerin endüstriyel uygulamasına yönelik yapılan çalışmalar “Akıllı Çözücü Sistemlerinin Geliştirilmesi ve Bu Çözücülerin Endüstriyel Ölçekte Kullanılması” başlıklı proje ile 25 Ağustos 2016 tarihinde İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü tarafından yapılan “Ne Üretelim” proje yarışmasında lisans üstü projeler kategorisinde en iyi proje olarak seçilmiştir [178].

1.5.12. Ultrasonik Titreşim Enerjisinin Kullanımı Ekstraksiyon Çalışmalarında Kullanımı

Ultrasonik titreşim enerjisinin analitlerin ekstraksiyonunda kullanılabilecek önemli bir kaynak olduğu görülmektedir. Ultrasonik enerji birçok analitik uygulamada kullanılmaktadır. Kimyasal olarak analit ve matriksi değiştirmeden analitin ekstraksiyonu sağlamak ve analiti türleştirmek başlıca kullanım alanlarındandır.

Genel tanımıyla ultrases, ses dalgalarının saniyede 20,000 veya daha fazla titreşimleri sonucunda üretilen bir enerjidir. Ultrasonik özellik gösteren ses dalgalarını üreten cihazlar, alternatif akımı, mekanik titreşime dönüştürmektedir. Mekanik titreşimler mekanik basınç dalgalarına dönüşerek ekstraksiyon ortamına iletilmektedir. Ultrasonik dalgalar bir ortamdan geçerken analit transferini kolaylaştırıcı bir seri etkide bulunmaktadır. Yüksek şiddetli ultrason sıvı içinde karıştırma uygulamasıyla bir fazdan diğer faza analit transferine dış direnci düşürmektedir. Bu karıştırma işlemi ultrasonik

dalgaların sebep olduğu ses rüzgarı etkisiyle ortaya çıkmakta, bu şekilde iki farklı fazın ara yüzeyinde ultrason etkisiyle mikro düzeyde karışma sağlanmaktadır.

Ultrason enerjisinin ekstraksiyon yöntemlerindeki etkisi, temel olarak misel oluşturma işlemine dayanır. Bu terim, birbiri içinde karışmayan iki sıvıdan birinin uygulanan ultrasonik enerji etkisiyle mikro ve nano boyutta damlacıklara ayrılarak diğeri içinde homojen dağılmasıyla ekstraksiyon için maksimum yüzey alanı sağlanmasını ifade eder [54]. Ultrasonik enerji; temiz bir enerji olması, uygulamanın operasyonel kolaylığı, enerji tasarrufu sağlaması, ekstraksiyon süresini kısaltması ve verimi arttırması gibi avantajlarından dolayı sıvı faz ekstraksiyon tekniklerinde yardımcı bir yöntem olarak son yıllarda popülerlik kazanmıştır. Bizim geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yöntemlerindedir bu enerjiden yararlanılmıştır. Ancak daha önce de belirtildiği gibi ultrasonik enerjinin deneysel işlem süresini büyük oranda azaltması nedeniyle bu husus önemini kaybetmemektedir.

İlk kez 1927 yılında Wood ve Loomis tarafından tanımlanan [59] ultrason destekli emülsifikasyon (USAE) tekniğinin mikroekstraksiyon alanında uygulaması ilk olarak 2006 yılında Huang ve arkadaşları tarafından ortaya koyulmuştur [60]. USAE bu zamandan itibaren, birçok mikroekstraksiyon tekniğine uygulanmıştır. USAE ve SFODME tekniklerinin birleştirilmesi ise ilk olarak 2009 yılında gerçekleşmiştir [61]. Bağlı olarak yeni bir teknik olan USAE-SFODME tekniği, gelecekte araştırmaya açık, uygulama alanında birçok yenilik sağlayan ve yeşil kimya yaklaşımına uygun bir tekniktir.

2. BÖLÜM

GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli atomik absorpsiyon spektrometre: Geliştirilen zenginleştirme yöntemleri sonrası analitler Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında bulunan Perkin Elmer marka An Analyst 300 model ve Perkin Elmer marka 3110 model alevli atomik absorpsiyon spektrometreleri ile tayin edilmiştir. Alevde yakıcı ve yanıcı olarak Hava/Asetilen gazları karışımı kullanılmıştır. Analizlerde alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin nebulizör kısmına direkt bağlı olan mikroenjeksiyon örnekleme sistemi kullanılmıştır. Bu sistem, mikroenjeksiyonun yapıldığı teflon bir yüzey ve örnekleme sistemini nebulizöre bağlayan kapiler bir borudan oluşmaktadır. Absorbans ölçümü şu şekilde yapılmaktadır; Ekstraksiyon sonrası ekstraksiyon fazından bir mikropipet vasıtasıyla 100 µL alınıp bu sisteme enjekte edilir. Bu çözelti kapiler boru vasıtasıyla alevli AAS' nin nebulizör kısmına ve oradanda gerekli işlemlerden sonra aleve ulaşır. Absorbans ölçümleri cihazın sürekli okuma modunda pik yüksekliğinin ölçülmesiyle yapılır.

UV-VIS spektrofotometre: Rodamin B' nin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesi sonrası son hacimdeki derişiminin tayini için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Hitachi marka UH 5300 model UV-VIS spektrofotometresi kullanılmıştır.

FT-IR spektrometre: Sentezlenen switchable çözücülerin ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmasın karakterizasyonunda Erciyes Üniversitesi Teknoloji

Araştırma ve Uygulama Merkezi' nde bulunan Perkin–Elmer marka 400 model FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

¹H-NMR spektrometre: Sentezlenen switchable çözücülerin karakterizasyonunda Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker marka 400 model ¹H-NMR spektrometresi kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Nanoelmas ve manyetik nanoelmasın yüzey analizlerinde Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan LEO 440 marka taramalı elektron mikroskopu cihazı kullanılmıştır

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

Analitik terazi: Tartım işlemleri 1 mg duyarlılıktaki OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazi ve 10⁻³ mg hassasiyette tartım yapabilen “Sartorius-Micro” marka hassas terazi kullanılmıştır.

pH metre: Çözeltilerin pH' ı Sartorius marka PT–10 model pH metresi ile ölçülmüştür.

Saf su cihazı: Saf su elde edilmesinde Milli-Q-Direct 18 marka saf su cihazı kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler

Stok ve ara stok çözeltileri: Bakır, altın, demir, kadmiyum ve krom tayininde kullanılan çözeltiler 1000 mg L⁻¹ stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak kullanılmıştır. Altın hariç diğer stok çözeltiler tayin edilecek metallerin çeşitli tuzlarından hazırlanmıştır. 1000 mg L⁻¹ konsantrasyona sahip altın stok çözeltisi AuCl₄⁻ formunda satın alınmıştır (Merck). 200 mg L⁻¹ zıram stok çözeltisi asetonitril içerisinde günlük olarak hazırlanarak kullanılmıştır. 1x10⁻⁵ M Rodamin B stok çözeltisi etanol-su karışımı içerisinde günlük olarak hazırlanarak kullanılmıştır.

Tampon çözeltiler: Kullanılan tampon çözeltilerden 1 L hazırlamak için Tablo 2.1’ de gösterilen tuz ve/veya çözeltilerden belirtilen miktarlarda alınıp karıştırılır, bileşenlerin belirli hacimde saf suda tamamen çözülmesi sağlanır ve son hacim 1 L’ ye tamamlanır.

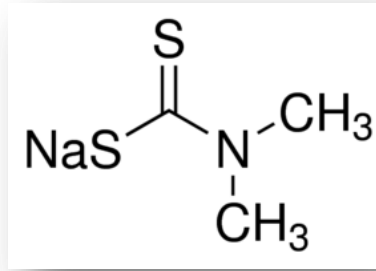
Tablo 2.1. Kullanılan tampon çözeltilerin bileşenleri ve miktarları.

Tampon çözelti pH’ ı	Gerekli kimyasallar ve miktarları		Son hacim
2,0	2,45 mL % 85 H ₃ PO ₄	23,98 g NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1 L
3,0	1,35 mL % 85 H ₃ PO ₄	23,98 g NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1 L
4,0	576 mL der. CH ₃ COOH	154 g CH ₃ COONH ₄	1 L
5,05	29,63 g NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0,81 g Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	1 L
5,5	19,3 g NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	6,97 g Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	1 L
6,0	21,09 g NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	7,61g Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	1 L
6,0	5,0 mL der. CH ₃ COOH	117 g CH ₃ COONH ₄	1 L
7,0	12,44 g NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	10,67 g Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	1 L
8,0	107 g NH ₄ Cl	8,0 mL der. NH ₃	1 L

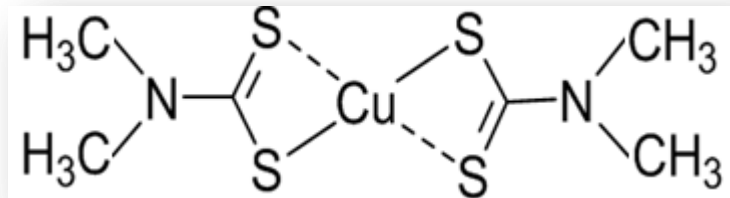
2.3. Supramoleküler Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

2.3.1. Eser Düzeydeki Bakırın Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Cu(II) iyonunun hidrofobik ve daha büyük bir yapıya dönüştürülmesi yani supramolekül ile Cu(II) arasındaki etkileşimleri arttırmak için etil alkol içerisinde hazırlanmış % 0,1’ lik dimetil ditiyokarbamat (DMDC) (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) kompleksleştirici (Şekil 2.1) olarak kullanılmıştır. DMDC ile Cu(II) nin oluşturduğu kompleks yapı Şekil 2.2’ de verilmiştir. Supramoleküler çözücü oluşturulmasında kullanılan 1-dekanol, undekanol ve tetrahidrofuran Merck (Darmstadt, Germany) firmasından, dekanoik asit ise Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir.



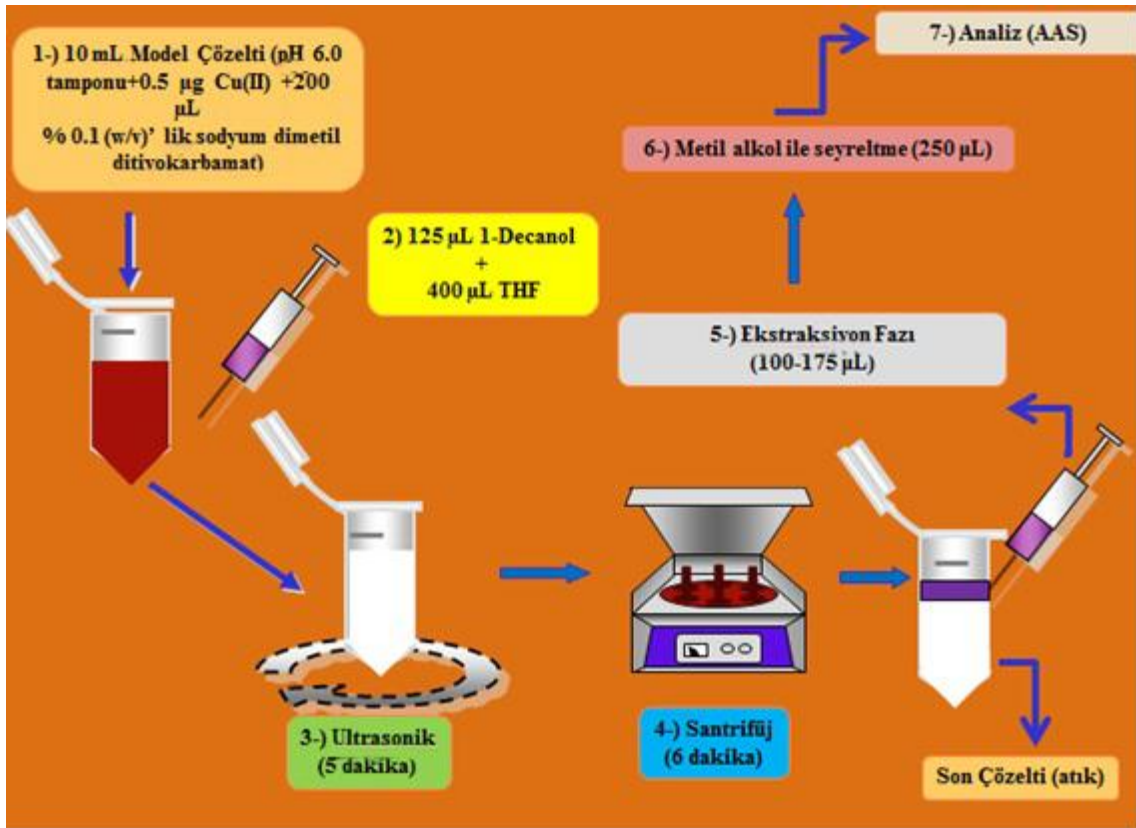
Şekil 2.1. Sodyum dimetil ditiyokarbamatın kimyasal formülü.



Şekil 2.2. Dimetil ditiyokarbamatın Cu (II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı.

2.3.1.1. Yöntem

Yöntemin optimizasyonu çalışmaları, 0,25 µg Cu(II) içeren 10 mL' lik model çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. 0,25 µg Cu(II) ve 7 mL ultra saf su içeren 50 mL' lik santrifüj tüplerinin içerisine sırası ile etanolde hazırlanmış % 0,1' lik (w/v) sodyum dimetil ditiyokarbamattan 200 µL (0,2 mg) ve pH 6,0 asetat tamponundan 2 mL ilave edilmiştir. Kompleks oluşumu için 5 dakika kadar bekledikten sonra 125 µL 1-dekanol ve 400 µL tetrahidrofurandan oluşan ekstraksiyon çözücüsünden enjekte edilmiştir. Elde edilen karışım 5 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve bulanık bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti 4000 rpm' de 6 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında yoğunluğu sudan daha düşük olan supramoleküler çözücü çözeltinin üst kısmında bir faz oluşturmuştur. Alttaki su fazı bir pipet yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı metil alkol ile 250 µL' ye tamamlanmış ve bakır derişimi mikro injeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kör çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır. Deney basamaklarına ait şematik diyagram Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Bakırın supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yöntemine ait şematik gösterim.

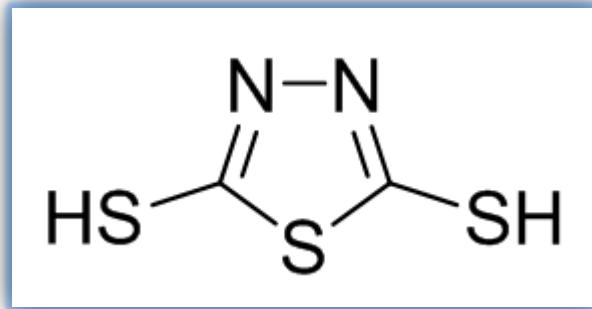
2.3.1.2. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem Kayseri marketlerinde satılan kırmızı pul biber, karabiber, bulgur, tel şehriye, beyaz kuru fasulye, nohut, kırmızı mercimek ve aromalı mineral suyu örneklerine, TMDA-64.2 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su), SRM 1568A Rice Flour (Pirinç unu) ve 8433 Corn Bran (Mısır kepeği) sertifikalı referans maddelerine uygulanmıştır. Alınan örnekler 24 saat boyunca 90 °C’ de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. 0,25 gram gıda örneklerinden ve 0,15 gram sertifikalı referans maddelerinden 5 paralel olacak şekilde beherlere alındıktan sonra üzerlerine 10 mL HNO₃ eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C’ de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örneklerin üzerine tekrar 5 mL HNO₃ ve 5 mL H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C’ de tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak örnek bir miktar saf su ve pH 6,0 asetat tamponu ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzildükten sonra saf su ile 10 mL’ ye tamamlanıp geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Mineral

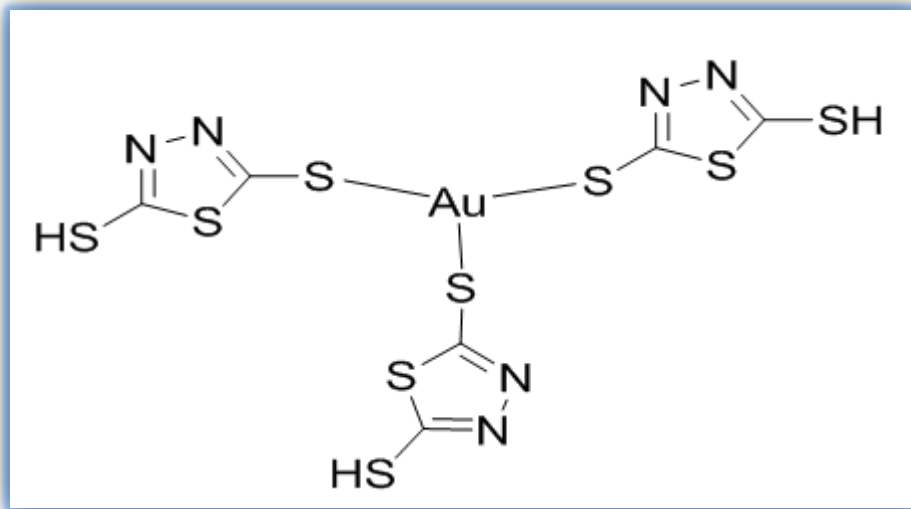
sularının içerisindeki karbondioksit gazının uçurulması için örnekler 2 saat boyunca yaklaşık 80 °C’ de ısıtıcı tabla üzerinde ısıtılmıştır.

2.3.2. Eser Düzeydeki Altının Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Au(III) iyonlarının nötür-hidrofobik komplekslerini oluşturmak için etanolde hazırlanmış % 0,1’ lik (w/v) 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyol (Aldrich, USA) (Şekil 2.4) ligand olarak kullanılmıştır. Ligandın Au(III) iyonu ile oluşturduğu muhtemel kompleks Şekil 2.5’ de gösterilmiştir.



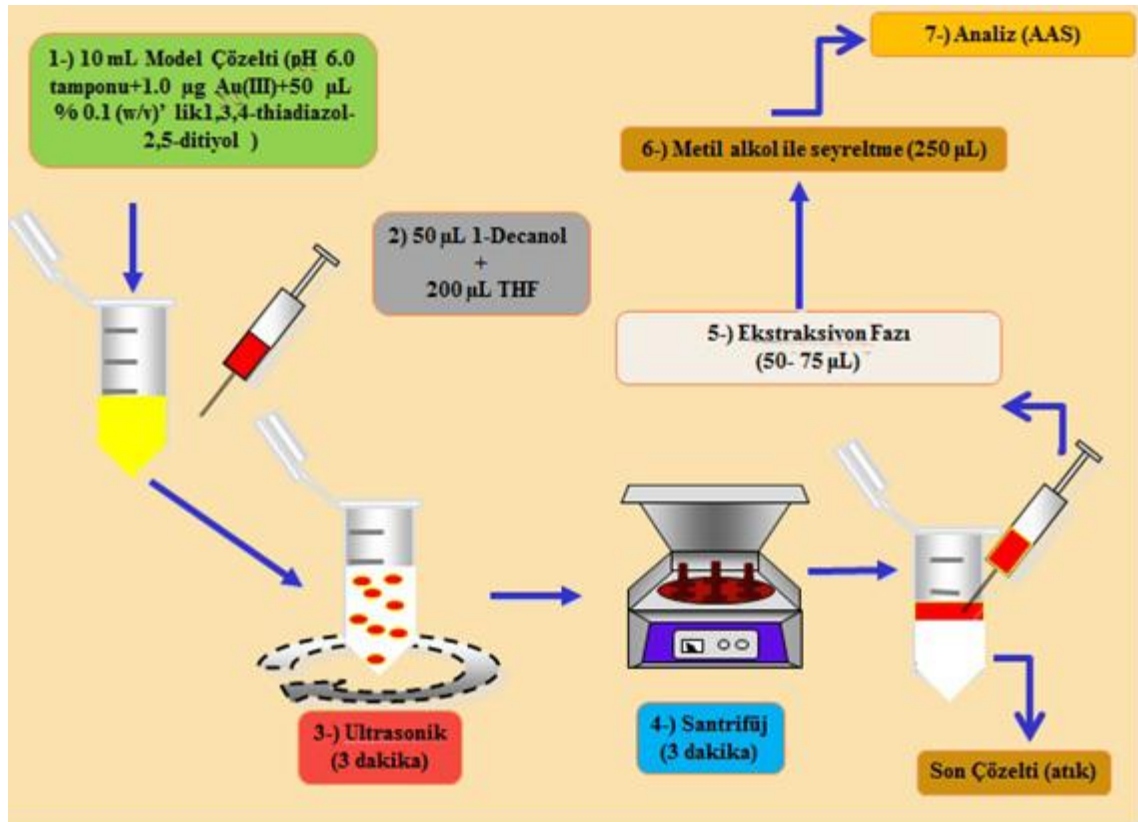
Şekil 2.4. 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyolün kimyasal formülü.



Şekil 2.5. 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyolün Au (III) ile oluşturduğu kompleksin muhtemel yapısı.

2.3.2.1. Yöntem

Çalışmalar öncelikle 50 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde 0,5 µg Au(III) içeren pH' ı 6,0' ya tamponlanmış, 10 mL' lik model çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Model çözeltilere, etanolde hazırlanmış % 0,1' lik 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyol çözeltilisinden 50 µL (0,05 mg) ilave edilmiştir. Kompleks oluşumu için 5 dakika beklendikten sonra bu çözeltinin içerisine 50 µL 1-dekanol ve 200 µL tetrahidrofurandan oluşan ekstraksiyon çözücüsünden hızlı bir şekilde enjekte edilmiştir. Elde edilen karışım 3 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve bu esnada bulanık bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti 4000 rpm' de 3 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında iki faz meydana gelmiştir. Alttaki su fazı bir pipet yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı metil alkol ile 250 µL' ye tamamlanmış ve altına ait absorbans sinyalleri alevli AAS ile ölçülmüştür. Kör çözeltiler için de aynı işlem uygulanmıştır. Deney basamaklarına ait şematik diyagram Şekil 2.6' da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Altının supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yöntemine ait şematik gösterim.

2.3.2.2. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem Samsun, Ordu ve Niğde illerinden temin edilen maden örneklerine, Erzincan’ dan alınan 3 adet kayaç örneğine, Çanakkale ili içme suyu, Sivas ili kuyu suyu örneklerine ve CDN-GS-3D altın madeni sertifikalı referans maddesine uygulanmıştır. Alınan örnekler 24 saat boyunca 90 °C’ de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. 0,1 gram maden örneklerinden ve kayaç örneklerinden ve 0,15 gram sertifikalı referans maddesinden 5 paralel olacak şekilde beherlere alındıktan sonra üzerlerine 1 gram NH_4Cl ve 30 mL kral suyu ilave edilmiştir. Örnekler ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 150 °C’ de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örneklerin üzerine tekrar 30 mL kral suyu ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 150 °C’ de tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak örnek bir miktar saf su ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzildikten sonra matriks etkisi gösteren türlerin maskelenmesi için 75 mg NH_4F ve 25 mg EDTA ilave edilmiştir. Çözeltilerin pH’ ının ayarlanmasından sonra geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Su örnekleri 0,45 μm ’ lik selüloz membran filtreden süzildikten sonra kullanılmıştır.

2.4. Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

2.4.1. Hayvan Ciğerlerinde Bulunan Demirin Ultrasonik Titreşim Destekli Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

2.4.1.1. Derin Ötektik Çözücülerinin Hazırlanması

Derin ötektik çözücülerin basit laboratuvar koşullarında ve her hangi bir özel cihaz ya da reaksiyon kullanılmadan hazırlanabilmeleri en önemli özellikleridir. Çalışma kapsamında 7 adet DÖÇ çözücüsü hazırlanmıştır. 50 mL DÖÇ hazırlamak için Tablo 5’ de mol oranları gösterilen kolin klorür (Aldrich, USA) ve hidrojen bağı yapıcı gruplardan (Okzalik asit, etilen glikol, gliserol ve laktik asit) uygun miktarlarda alınıp karıştırılmıştır. Bu karışım saf suda çözünüp hacmi saf su ile 50 mL’ ye tamamlanmıştır. Bu çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde 80 °C’ de homojen bir karışım elde edilene kadar (yaklaşık iki saat) karıştırılmış ve bu işlem sonunda Tablo 2.2’ de gösterilen DÖÇ’ ler elde edilmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan DÖÇ türleri.

DES Türü	Tuz	Hidrojen bağı yapıcı grup	Tuz/Hidrojen bağı yapıcı grup (Mol oranı)
DÖÇ-1		Okzalik asit	
DÖÇ-2		Etilen glikol	1:1
DÖÇ-3		Gliserol	
DÖÇ-4	Kolin Klorür	Laktik asit	
DÖÇ-5		Laktik asit	1:1,5
DÖÇ-6		Laktik asit	1:2
DÖÇ-7		Laktik asit	2:1

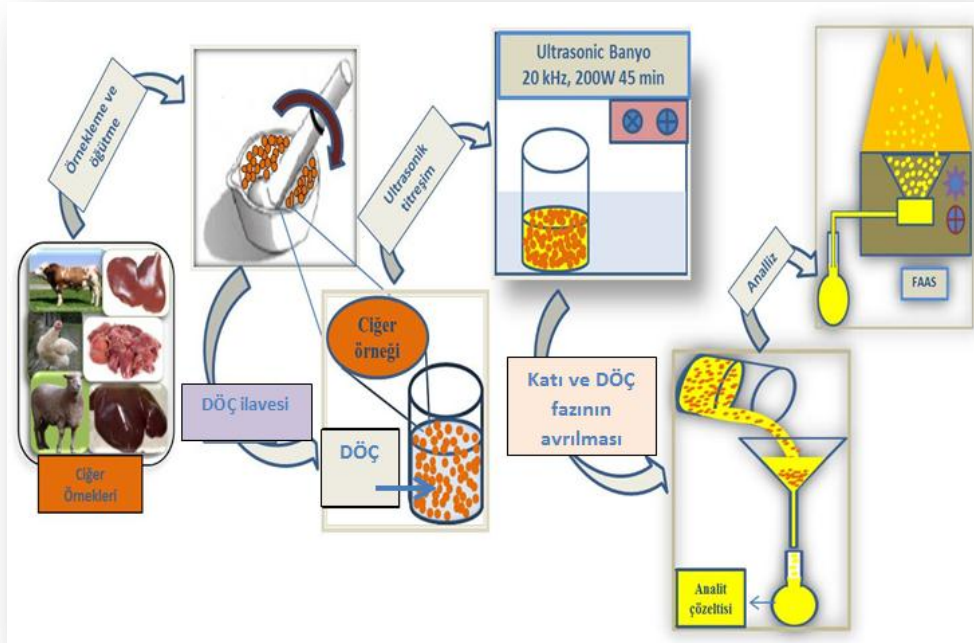
2.4.1.2. Yöntem

Yöntemin optimizasyonu çalışmaları, NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1,2-1,7 mg sertifikalı referans maddesi üzerine 0,75 mL kolin klorür-Laktik asit (1:1) derin ötektik çözücüsü ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 45 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve sarı renkte bulanık bir karışım elde edilmiştir. Katı parçacıkların vialin dibinde toplanması için 10 dakika beklenmiştir. Katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılmasından sonra son çözeltideki demir derişimi mikroenjeksiyon yöntemi kullanarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Tayinlerde artan konsantrasyonlarda Fe(III) iyonu içeren standart çözeltiler kullanılarak oluşturulan kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır. Kalibrasyon doğrusu oluşturmada kullanılan standart çözeltiler kolin klorür-laktik asit derin ötektik çözücüsü içerisinde hazırlanmıştır. Kör çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır. Deney basamaklarına ait şematik diyagram Şekil 2.7’ de gösterilmiştir. Geri kazanma değerleri sertifika değeri kullanılarak hesaplanmıştır.

2.4.1.3. Gerçek örnek analizleri

Geliştirilen yöntem Kayseri marketlerinde satılan dana, koyun ve tavuk ciğerleri örneklerine uygulanmıştır. Alınan örnekler 24 saat boyunca 90 °C’ de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. 1,2-1,7 mg gram arasında değişen ciğer örneklerinden

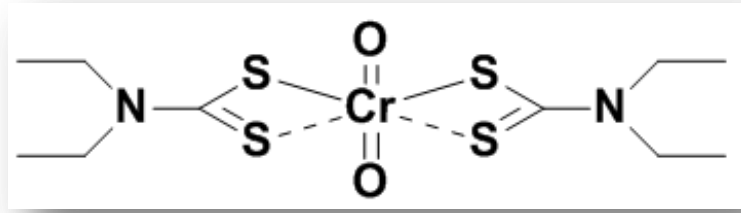
HPLC vialleri içerisine alındıktan sonra üzerlerine 0,75 mL kolin klorür-Laktik asit (1:1) DÖÇ çözücüsü ilave edilmiş ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır.



Şekil 2.7. Demirin ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu yöntemine ait şematik gösterim.

2.4.2. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu İle Krom Türleştirilmesi

Etanolde hazırlanmış % 0,125' lik (w/v) sodyum dietil ditiyokarbamat (DDTC) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) ligand olarak kullanılmıştır. Dietil ditiyokarbamatın Cr(VI) iyonu ile oluşturduğu kompleksin yapısı Şekil 2.8' de gösterilmiştir. Derin ötektik çözücü hazırlanmasında kullanılan kolin klorür, Merck (Darmstadt, Germany) firmasından, metil trioktil amonyum klorür, ve dekanolik asit Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), firmasından temin edilmiştir.



Şekil 2.8. Sodyum dietil ditiyokarbamatın Cr (VI) ile oluşturduğu kompleksin yapısı.

2.4.2.1. Derin Ötektik Çözücü Sentezi

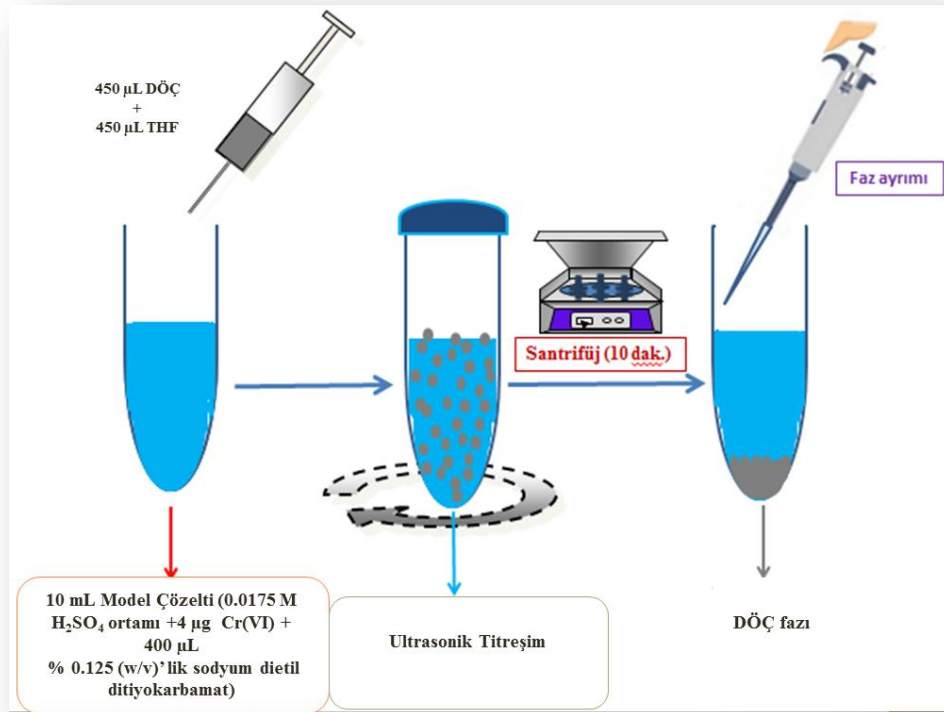
Deep Eutectic çözücülerin basit laboratuvar koşullarında ve her hangi bir özel cihaz ya da reaksiyon kullanılmadan hazırlanabilmeleri en önemli özellikleridir. Bu çalışmada farklı mol oranlarında 3 adet DÖÇ (DÖÇ-1:Kolin klorür-fenol, DÖÇ-2: Metil trioktil amonyum klorür-dekanoik asit ve DÖÇ-3: Tetrabutyl amonyum klorür-dekanoik asit) hazırlanmıştır. Katı halde bulunan DÖÇ bileşenlerinden uygun miktarlarda alınıp bir beher içerisinde karıştırılmıştır. Bu karışım manyetik karıştırıcı üzerinde 25 °C’ de homojen bir çözelti elde edilene kadar (yaklaşık 5 dakika) karıştırılmış ve DÖÇ-1 ve DÖÇ-2 çözücülerini elde edilmiştir.

2.4.2.2. Yöntem

Yöntem optimizasyonu çalışmaları, 15 mL’ lik santrifüj tüpleri içerisinde 0,0175 M H₂SO₄ çözeltisi ortamında 4 µg Cr(VI) ve % 0,125 (w/v)’ lik dietil ditiyokarbamatın 400 µL içeren, 10 mL’ lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Kompleks oluşumundan sonra bu çözelti içerisine 450 µL kolin klorür-fenol derin ötektik çözücüsünden ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde etmek için bu çözelti yaklaşık 5 saniye çalkalanmıştır. Daha sonra bu çözeltiye 450 µL THF ilave edilmiş ve bu karışım 2 dakika kadar ultrasonik su banyosuna konulmuştur. Ultrasonik titreşim ile çözelti içerisinde bulutumsu renkte nano ve moleküler boyutta misellerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu sırada Cr(VI)-DDTC kompleksinin su fazından ekstraksiyon fazına ekstrete olduğu görülmüştür. Daha iyi bir faz ayrımının yapılması ve faz ayrımının hızlandırılması için bu çözelti 4000 rpm’ de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında yoğunluğu sudan daha yüksek olan ekstraksiyon fazı, santrifüj tüpünün dip kısmında bir faz oluşturmuştur. Üstteki su fazı bir enjektör yardımı ile

alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı etil alkol ile 0,75 mL' ye tamamlanmış ve son hacimdeki krom derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir (Şekil 2.9). K r   zelti ler için de aynı işlemler uygulanmıştır.

Yöntemin temeli Cr(III) iyonlarının ekstrakte edilemediği yani geri kazanma değerinin % 5' in altında olduğu şartlarda Cr(VI) iyonlarının kantitatif olarak ekstrakte edilmesine dayanmaktadır. 10 mL örnek çözeltisi içerisinde bulunan Cr (III) iyonlarının Cr(VI)' ya yükseltgenmesi için bu çözeltiye 0,5 M' lık sülfürik asit çözeltisinden 0,5 mL, 0,02 M' lık KMnO₄ çözeltisinden 4-5 damla ilave edilmiş ve bu çözelti su banyosu içerisinde yaklaşık 60  C' de 25 dakika bekletilmiştir. Cr(III) iyonlarının tamamının Cr(VI)' ya yükseltgenmesi sonunda bu çözeltiye geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Bu şekilde örnek içerisinde bulunan toplam Cr miktarı tayin edilmiştir. Toplam Cr miktarından örnek içerisinde bulunan Cr(VI) miktarının çıkartılmasıyla Cr(III) miktarı hesaplanmıştır.



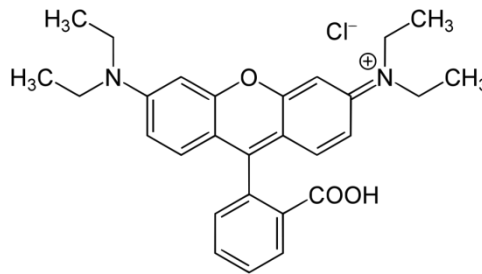
Şekil 2.9. Doğal örneklerde bulunan Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin analizi için derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemine ait şematik gösterim.

2.4.2.3. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem Kayseri’ den toplanan içme suyu, iki adet krom kaplama fabrikası atık suyu, Van gölü suyu su örneklerine, TMDA-53.3 fortified environmental water (metal ilavesi yapılmış çevresel su) ve TMDA-54.4 Fortified lake water (metal ilavesi yapılmış göl suyu) sertifikalı referans maddelerine uygulanmıştır. Toplanan su örnekleri 0,45 µm’ lik selüloz membran filtreden süzildükten sonra kullanılmıştır.

2.4.3. Rodamin B Boyar Maddesinin Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Derin ötektik çözücü hazırlanmasında kullanılan kolin klorür ve Rodamin B Merck (Darmstadt, Germany) firmasından, metil trioktil amonyum klorür, tetrabutil amonyum klorür ve dekanolik asit Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA), firmasından temin edilmiştir.



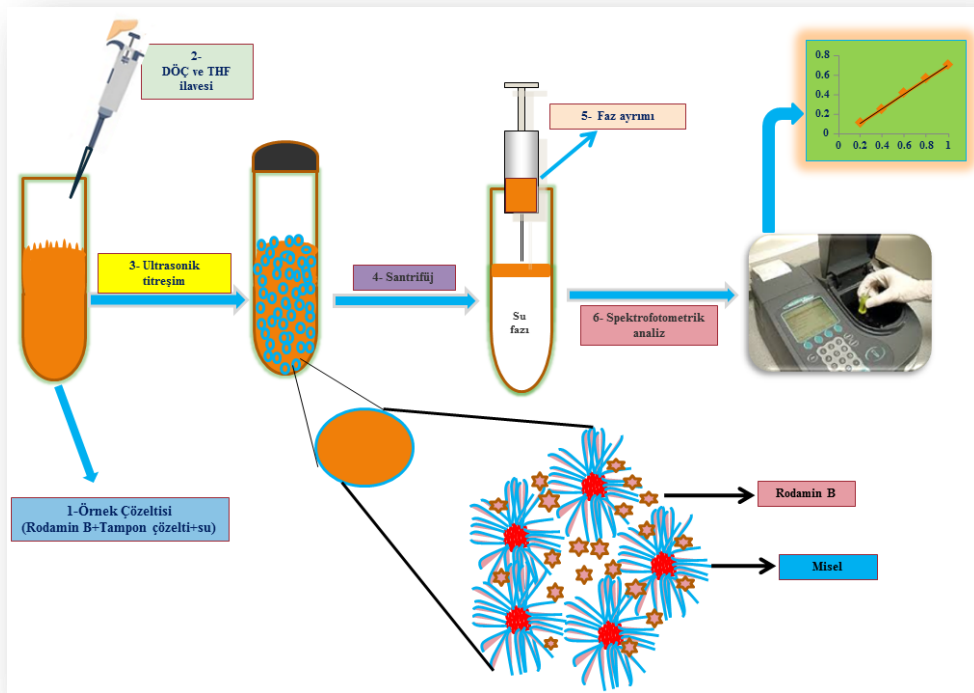
Şekil 2.10. Rodamin B’ nin molekül yapısı.

2.4.3.1. Derin Ötektik Çözücü Sentezi

Çalışma kapsamında farklı mol oranlarında 3 adet DÖÇ çözücüsü (DÖÇ-1:Kolin klorür-fenol, DÖÇ-2: metil trioktil amonyum klorür-dekanoik asit, DÖÇ-3: tetrabutil amonyum klorür-dekanoik asit) hazırlanmıştır. Katı halde bulunan DÖÇ bileşenlerinden uygun miktarlarda alınıp bir beher içerisinde karıştırılmıştır. Bu karışım manyetik karıştırıcı üzerinde 25 °C’ de homojen bir çözelti elde edilene kadar (yaklaşık 5 dakika) karıştırılmış ve DÖÇ-1, DÖÇ-2 ve DÖÇ-3 çözücüleri elde edilmiştir.

2.4.3.2. Yöntem

Yöntem optimizasyonu çalışmaları, 15 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde 1×10^{-5} M Rodamin B içeren, pH' ı 3 olan 10 mL' lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. DÖÇ-3 (Tetrabutyl amonyum klorür-dekanoik asit (1:2)) derin ötektik çözücüsünden ve THF' den 300 μ L ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışım 2 dakika kadar ultrasonik su banyosuna konulmuştur. Ultrasonik titreşim ile çözelti içerisinde bulutumsu renkte nano ve moleküler boyutta misellerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu sırada su fazındaki Rodamin B' nin ekstraksiyon fazına ekstrakte olduğu görülmüştür. Daha iyi bir faz ayrımının yapılması ve faz ayrımının hızlandırılması için bu çözelti 4000 rpm' de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında yoğunluğu sudan daha düşük olan ekstraksiyon fazı, su fazının üst kısmında bir faz oluşturmuştur. Alttaki su fazı bir enjektör yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı metil alkol ile 0,6 mL' ye tamamlanmış ve son hacimdeki Rodamin B derişimi UV-VIS spektrofotometrede 550 nm dalga boyunda tayin edilmiştir (Şekil 2.11). Kır çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır.



Şekil 2.11. Farklı matrislerdeki Rodamin B' nin mikroekstraksiyonu-UV-VIS spektrofotometresi kombinasyonu yöntemine ait şematik gösterim.

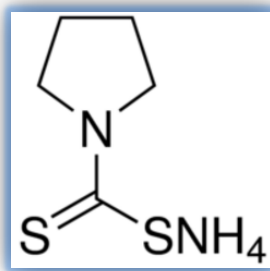
2.4.3.3. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem İstanbul ili deniz suyu, Kayseri ili ırmak suyu örneklerine ve Kayseri’ de hizmet veren kozmetik marketlerinden toplanan 2 adet ruj, 1 adet kolonya ve 1 adet aseton içeren oje temizleme çözeltisine uygulanmıştır. Toplanan su örnekleri 0,45 µm’ lik selüloz membran filtreden süzildükten sonra kullanılmıştır. Ruj örneklerinin hazırlanması için 5 gram ruj örneklerinden alınmış ve bu ruj örnekleri üzerine 10 mL etil alkol ilave edilmiştir. Elde edilen karışım çalkalama banyosunda 1 saat çalkalanmıştır. Bu sayede ruj örnekleri içerisindeki rodamine-B etil alkol fazına geçmiştir. Bu karışım santrifüj edildiğinde alt kısımda etil alkolde çözünmeyen katı kısım ve üst kısımda rodamine-B çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözelti kısmından 0,25 mL alınarak geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kolonya ve oje temizleme çözeltilerinden 10 mL alınmış ve bu çözeltilerdeki aseton ve alkol sıcak su banyosu içerisinde (~50 °C) uzaklaştırılmıştır. Elde edilen yaklaşık 0,5 mL kalıntının hacmi 10 mL’ ye etil alkol ve su ile tamamlanmış ve bu örneklerden alınan 1 mL’ lik kısımlara geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

2.5. Switchable Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

2.5.1. Kadmiyumun Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Cd(II) iyonlarının nötür-hidrofobik komplekslerini oluşturmak için etanolde hazırlanmış % 0,1’ lik (w/v) amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) Sigma–Aldrich (St. Loius, MO, USA) (Şekil 2.12) ligand olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan trietil amin Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir.

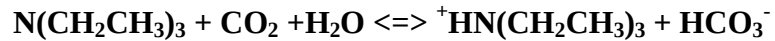


Şekil 2.12. Amonyum pirolidinditiyokarbamatın kimyasal formülü.

2.5.1.1. Switchable Çözücü Çiftinin Polar Formunun (Trietilamonyum bikarbonat) Sentezi

Switchable çözücülerin su ile karışabilen polar formunun sentezi apolar özellikteki ikincil ve üçüncül aminlerin (Trietil amin, Tripropil amin, N,N-diethylsikloheksil amin, N,N-diizopropiletil amin, N,N-diizopropiletanol amin, N,N-dimethylbenzil amin, N,N-dimethylsikloheksil amin) 1 atmosfer basınçta CO₂ varlığında su ile protonlanmış amin bikarbonat ya da alkil karbonat tuzları oluşturmaya dayanır. Bunun için aynı hacimde amin ve su içeren iki fazdan meydana gelen karışıma, tek faz (polar switchable çözücü) elde edilene kadar dışarıdan sürekli olarak kuru buz (CO₂) ilave edilmektedir.

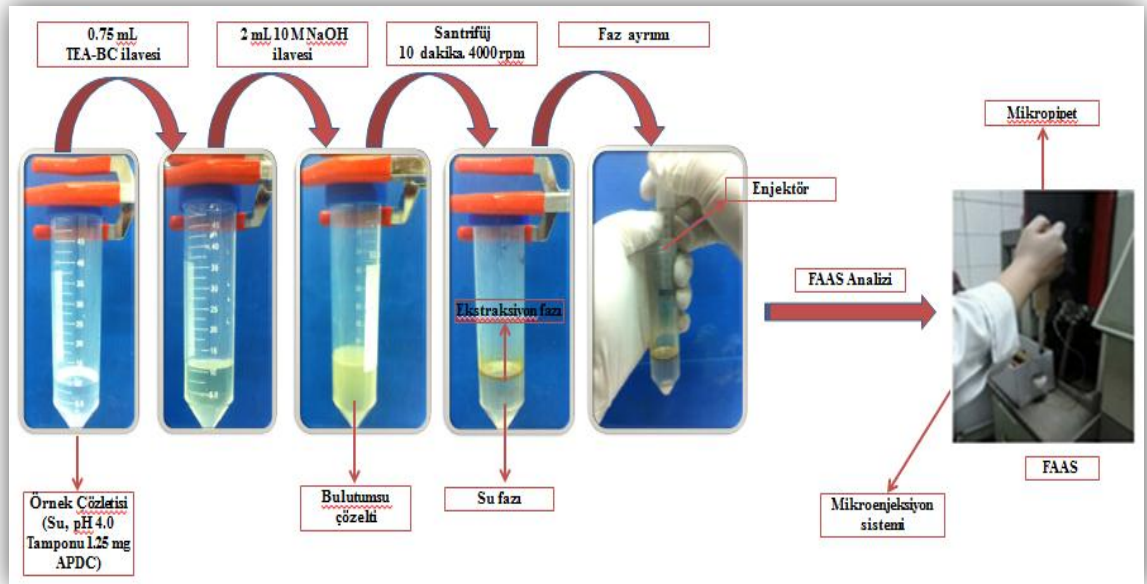
Ekstraksiyon çözücüsü olarak trietil amin (TEA, apolar form)-trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC, polar form) switchable çözücü çifti kullanılmıştır. Switchable çözücünün polar formunun (Trietilamonyum bikarbonat) sentezi için 1 litre' lik beher içerisine 200 mL trietil amin ve 200 mL saf su ilave edilmiş ve iki fazlı bir sistem elde edilmiştir. Bu karışım üzerine Ateş şirketler grubundan (Kahramanmaraş, Türkiye) temin edilen kuru buz ilave edilmiş (CO₂) ve bu karışım manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Tek faz trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) elde edilene kadar kuru buz ilavesine ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu işlem sonunda yaklaşık olarak 400 mL ekstraksiyon çözücüsü yani trietilamonyum bikarbonat elde edilmiştir. Trietilamonyum bikarbonat sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



2.5.1.2. Yöntem

Yöntemin optimizasyonu çalışmaları, 50 mL' lik santrifüj tüpleri içerisinde pH' ı 4,0' a tamponlanmış, 0,25 µg Cd(II) ve % 0,1 (w/v)' lik amonyum pirolidinditiyokarbamattan 1250 µL (1,25 mg) içeren, 10 mL' lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Kompleks oluşumundan sonra bu çözelti içerisine 750 µL trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) ilave edilmiş ve homojen bir çözelti elde etmek için bu çözelti yaklaşık 5 saniye çalkalanmıştır. Daha sonra polar trietilamonyum bikarbonattan mikro hacimde apolar trietil amin fazı oluşturmak ve Cd(II)-APDC kompleksini bu faza ekstrakte etmek için ortama 10 M' lık NaOH çözeltisinden 2 mL ilave edilmiştir. Bu sırada damlalar halinde trietil amin fazı oluşmuş ve Cd(II)-APDC kompleksinin su fazından trietil amin fazına

ekstrakte olduğu görülmüştür. Daha iyi bir faz ayrımının yapılması ve faz ayrımının hızlandırılması için bu çözelti 4000 rpm’ de 6 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonrasında yoğunluğu sudan daha düşük olan trietil amin, çözeltinin üst kısmında bir faz oluşturmuştur. Alttaki su fazı bir enjektör yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı derişik nitrik asit ile parçalanmış ve hacmi 500 μL ’ ye tamamlanmıştır. Son hacimdeki kadmiyum derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. K r  z ltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır. Deneye ait akış şeması  ekil 2.13’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Switchable   z c  esaslı sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemine ait şematik gösterim.

2.5.1.3. Gerçek  rnek Analizleri

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

Alınan katı örnekler 24 saat boyunca 90 °C’ de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. 0,25 gram gıda ve sigara örneklerinden ve 0,10 gram sertifikalı referans maddelerinden 3 paralel olacak şekilde beherlere alındıktan sonra üzerlerine 10 mL HNO₃ eklenerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C’ de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Daha sonra örneklerin üzerine tekrar 15 mL HNO₃ ve 5 mL H₂O₂ ilave edilerek ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık 100 °C’ de tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Son olarak örnek bir miktar saf su ve pH 4,0 tamponu ile alınıp, mavi band süzgeç kağıdından süzildükten sonra gerekli reaktifler ilave edilmiş ve saf su ile 10 mL’ ye tamamlanıp geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

2.6. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

2.6.1. Ziramın Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi

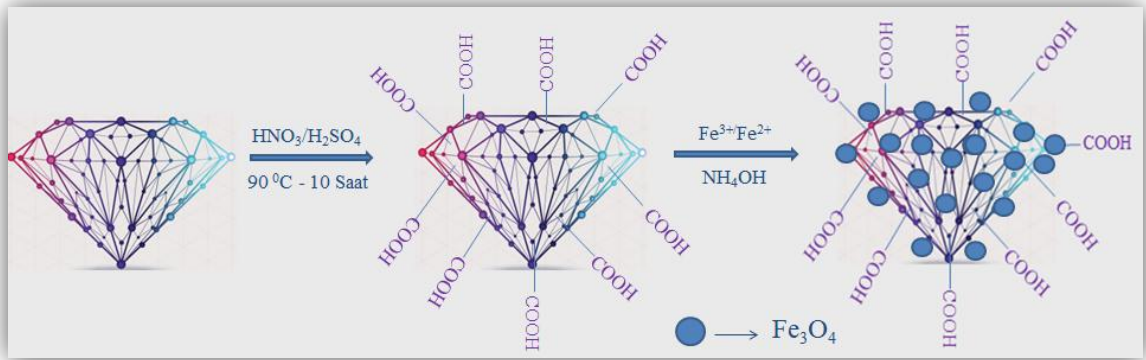
2.6.1.1. Karboksil Grubu Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoelmas Sentezi

Karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas sentezinin ilk basamağı saf olarak temin edilen nanoelmasın (Sigma Aldrich) asidik ortamda karboksillenmesidir. Bunun için 0,5 gram nanoelmas üzerine 45 mL % 98’ lik H₂SO₄ ve 15 mL % 70’ lik HNO₃ ilave edilmiş ve bu karışım yaklaşık 2 saat ultrasonik banyoda titreşime maruz bırakılmıştır. Bu karışım 50 mL saf su içerisine ilave edilmiş ve yaklaşık 90 °C’ de geri soğutucu altında sürekli karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım membran filtre üzerinden süzölmüş, elde edilen karboksillenmiş nanoelmas saf su ve alkol ile yıkanmış ve etüv içerisinde 80 °C’ de kurutulmuştur.

Elde edilen materyalin manyetik hale getirilmesinde kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem çöktürme işlemi, kolaylığı ve yüksek hacim kabiliyeti nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem suda çözünmüş olan Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının inert ortamda baz eklenerek birlikte çöktürülmesine dayanır. Sentez basamaklarına ait şematik gösterim Şekil 2.14’ de gösterilmiştir.

Başlangıçta Fe³⁺:Fe²⁺ molar oranı 2:1 olacak şekilde 0,383 gram FeCl₃.6H₂O ve 0,745 gram FeSO₄.4H₂O tuzlarını içeren 50 mL’ lik bir çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltisi

içerisine 0,5 gram karboksillenmiş nanoelmas ilave edilmiş ve bu karışım Ar atmosferi altında yaklaşık 75 °C’ de, manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım içerisine 20 mL % 30’ luk NH_3 çözeltisinden damla damla ilave edilmiştir. Karıştırma işlemine argon atmosferi altında yaklaşık 30 dakika devam edilmiştir. Bu esnada koyu siyah renkli çökelti oluşumu gözlenmiştir. Elde edilen karboksillenmiş manyetik nanoelmas neodiyum mıknatıs yardımı ile ortamdan ayrılmıştır. Elde edilen manyetik materyal saf su ve etil alkol ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.



Şekil 2.14. Karboksillenmiş manyetik nanoelmas sentezine ait şematik gösterim.

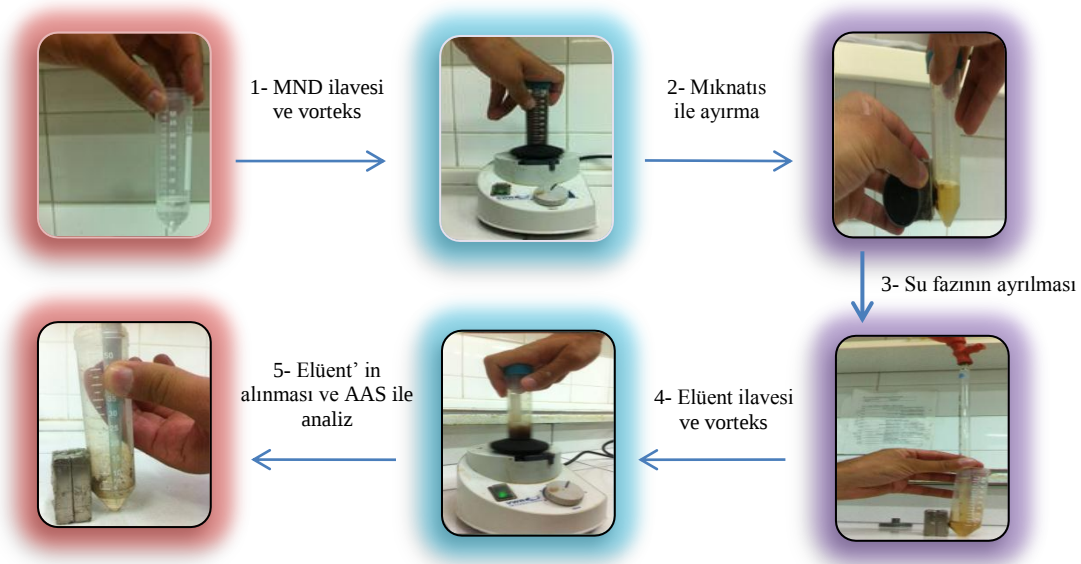
2.6.1.2. Yöntem

Yöntemin optimizasyonu çalışmaları, 50 mL’ lik santrifüj tüpleri içerisinde pH’ ı 6,0’ a tamponlanmış, belirli miktarda ziram içeren 10 mL’ lik model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bu çözelti içerisine 25 mg manyetik adsorban ilave edilmiş ve ortamda bulunan ziramın adsorban üzerinde adsorpsiyonu için bu karışım 2 dakika vorteks ile karıştırılmıştır. Manyetik adsorbanın çözelti fazından izolasyonu için santrifüj tüpünün dip kısmına neodiyum mıknatıs tutulmuş ve manyetik adsorbanın tamamı santrifüj tüpünün dip kısmında toplanmıştır. Geride kalan atık su fazı bir cam pipet yardımı ile alınmış ve atılmıştır. Adsorban üzerinde tutunan analit iyonlarının elüsyonu için adsorban üzerine 1 mL asetonda hazırlanmış 0,25 M HNO_3 çözeltisi ilave edilmiş ve karışım 1 dakika vorteks kullanarak karıştırılmıştır. Manyetik adsorbanın çözelti fazından ayrılması için santrifüj tüpünün dip kısmına neodiyum mıknatıs tekrar tutulmuştur. Elüsyon çözeltisi bir pipet yardımı ile alınmış başka tüpe aktarılmıştır. Çözelti içerisindeki aseton su banyosu içerisinde uçurulmuş ve son hacim 0,25 mL’ ye

saf su ile tamamlanmıştır. Son hacimdeki zıram derişimi mikro enjeksiyon yöntemi kullanılarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kör çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır. Deneye ait akış şeması Şekil 2.15’ de gösterilmiştir.

2.6.1.3. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem Kayseri’ den toplanan içme ve göl sularına, pirinç ve bulgur örneklerine ve farklı pestisitleri içeren sentetik örneklere uygulanmıştır. Toplanan su örnekleri 0,45 μm ’ lik selüloz membran filtreden süzöldükten sonra kullanılmıştır.



Şekil 2.15. Manyetik katı faz mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi

3. BÖLÜM

BULGULAR

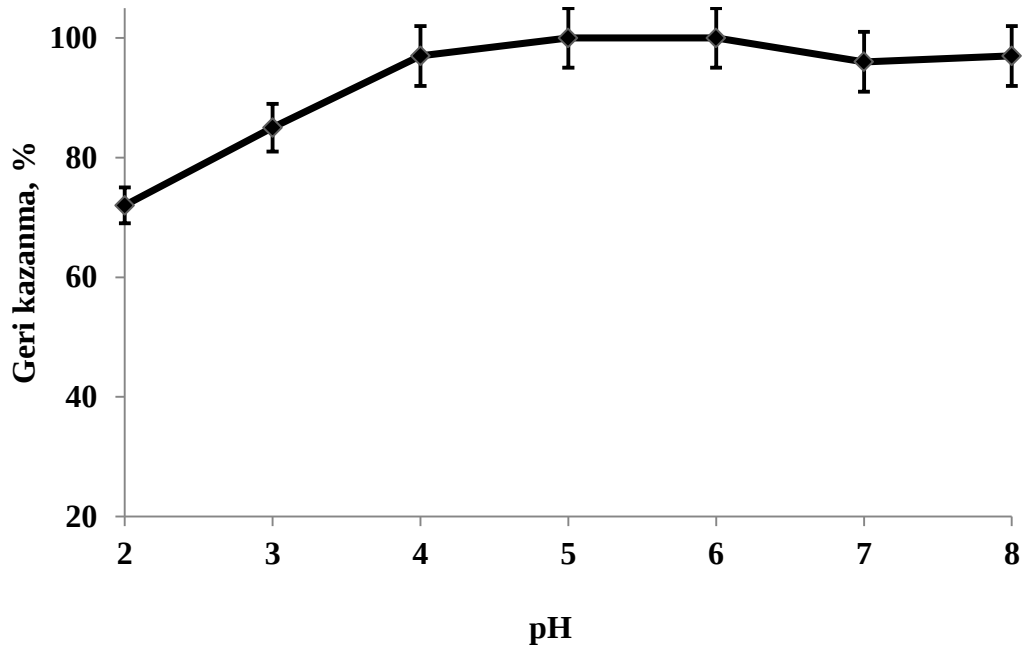
3.1. Supramoleküler Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

3.1.1. Eser Düzeydeki Bakırın Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Eser düzeydeki Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine etki eden pH, kompleksleştirici miktarı, supramoleküler çözücüsünün cinsi, 1-dekanol ve tetrahidrofuran hacmi, model çözeltilerin ultrasonik banyoda kalma süresi, faz oluşumunda etkili olan santrifüj hızı ve süresi, örnek hacmi ve matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimizasyon sonrası geliştirilen yöntem su ve gıda örneklerinin bakır içeriklerinin analizine uygulanmıştır.

3.1.1.1. pH Etkisi

Ekstraksiyon çalışmalarında eser metal iyonlarının uygun bir kompleksleştirici ile kompleks oluşturması ve su fazından ekstraksiyon fazına geçmesi ortamın pH değerine bağlı olduğundan, Cu(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla tampon çözelti yardımı ile farklı pH değerlerinde (2,0-8,0) model çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin uygulandığı örneklerin absorbanları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Şekil 3.1 incelendiğinde pH 4,0-8,0 arasında elde edilen tüm sonuçların kantitatif olduğu ve en yüksek geri kazanma değerinin pH 6,0' da elde edildiği görülmüştür. Optimum örnek çözelti pH' ı 6,0 olarak seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalara bu pH' da devam edilmiştir.



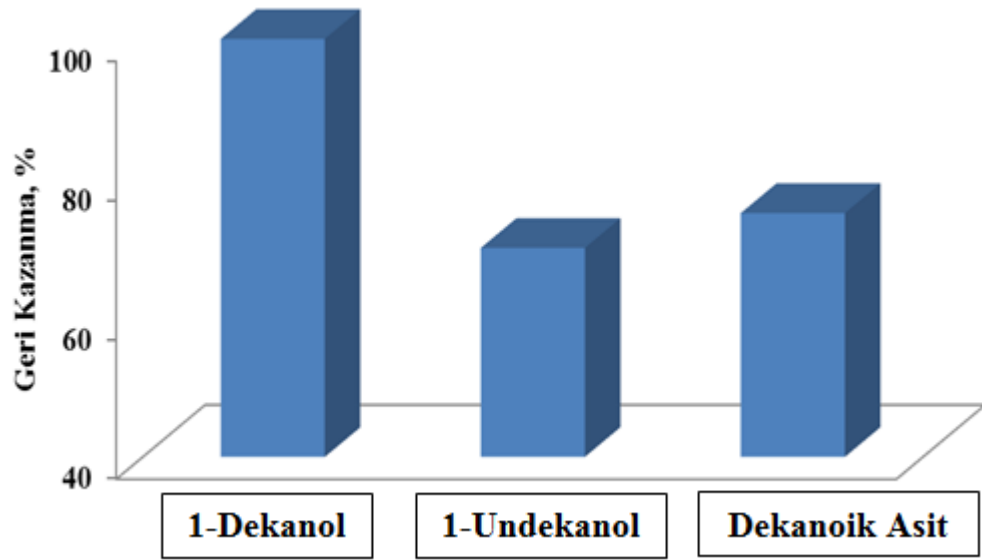
Şekil 3.1. Bakırın geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

3.1.1.2. Supramoleküler Çözücü Türünün Etkisi

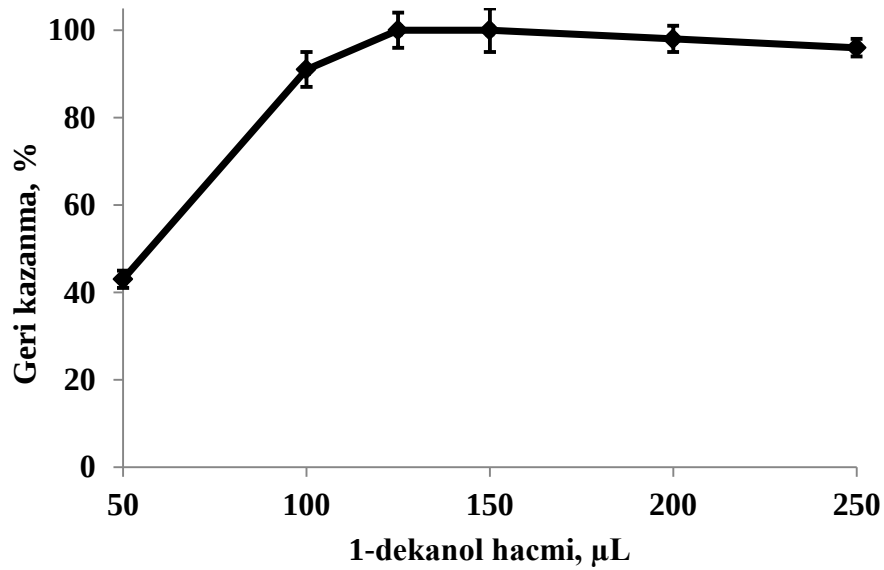
Mikroekstraksiyona dayalı ayırma-zenginleştirme çalışmaları incelendiğinde, ekstraksiyon fazını oluşturan bileşenlerin türü ve miktarları önemli ve optimize edilmesi gereken parametrelerdir. Bunun için tetrahidrofuran ile supramoleküler çözücü oluşturan 1-dekanol, undekanol ve dekanolik asit gibi su ile karışmayan ve misel oluşturan organik çözücülerin Bakırın geri kazanma değeri üzerine etkileri incelenmiştir. Şekil 3.2’ de görüldüğü gibi sadece 1-dekanol kullanıldığı zaman kantitatif (> 95) sonuçlar elde edilmiştir. Bunun için 1-dekanol supramoleküler çözücü oluşturmak için tercih edilmiştir.

3.1.1.3. 1-dekanol Hacminin Etkisi

Supramoleküler çözücü içerisinde bulunması gereken optimum 1-dekanol hacmini belirlemek için farklı hacimlerde 1-dekanol (50 μ L–250 μ L) içeren ekstraksiyon çözücülerini hazırlanmıştır. Tetrahidrofuran hacmi 0,4 mL’ de sabit tutulmuştur. 1-dekanol hacmi 100 μ L-250 μ L arasında olduğu zaman Bakırın geri kazanma değeri için tüm sonuçların kantitatif olduğu görülmektedir (Şekil 3.3). Bundan dolayı optimum 1-dekanol hacmi 125 μ L olarak seçilmiştir.



Şekil 3.2. Bakırın geri kazanma değeri üzerine supramoleküler çözücü türünün etkisi (N: 3).

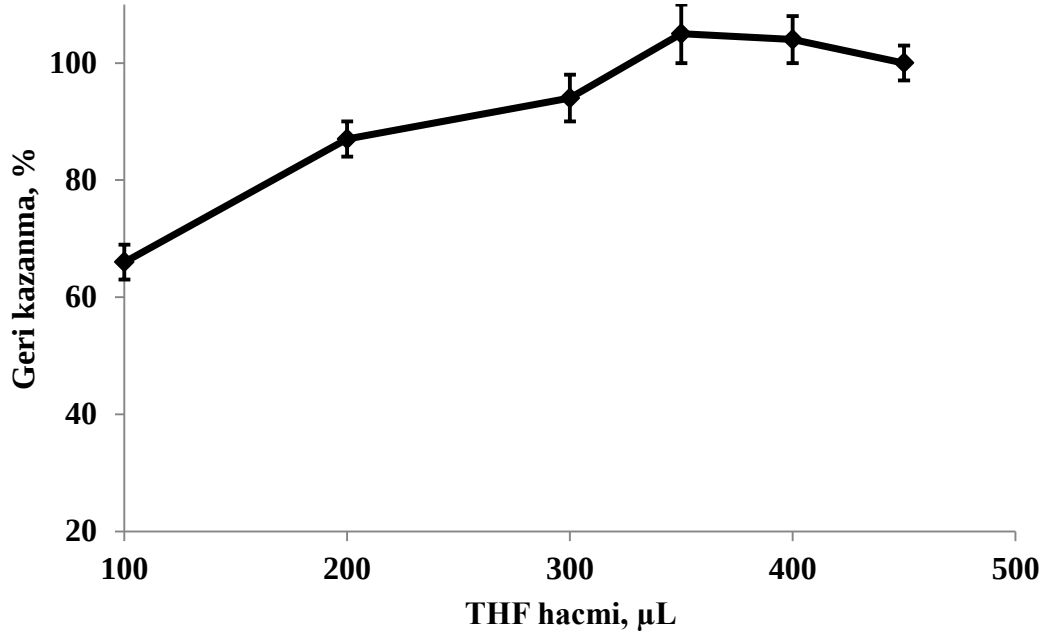


Şekil 3.3. Bakırın geri kazanma değeri üzerine 1-dekanol hacminin etkisi (N: 3).

3.1.1.4. THF Hacminin Etkisi

Bakırın geri kazanma verimi üzerine, supramoleküler çözücünün içerisinde bulunması gereken THF' in hacminin etkisi incelenmiştir. Bunun için 1-dekanol hacminin 125 µL' ye sabitlendiği THF hacminin değiştiği supramoleküler çözücüler oluşturulmuştur. THF hacmi 350 µL-450 µL arasında olduğu zaman kantitatif geri kazanma değerleri elde

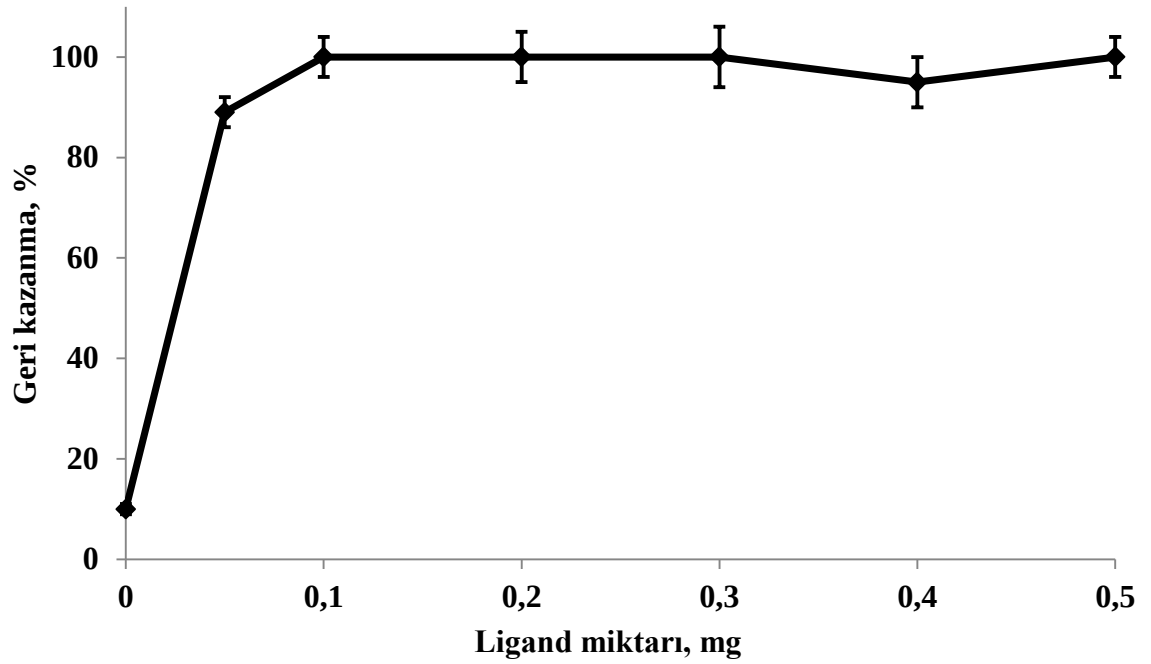
edilmiştir. Optimum THF hacmi 400 μL olarak seçilmiştir. THF hacmi taraması sonuçları Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4. Bakırın geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi (N: 3).

3.1.1.5. Sodyum Dimetil Ditiyokarbamat Miktarının Etkisi

Supramoleküler çözücü fazına bir analitin geçebilmesi için supramoleküler çözücü ile analit arasında hidrojen bağı ve van der Waals etkileşimi gibi etkileşimler olması gerekmektedir. Bu etkileşimleri sağlamak ve ekstraksiyon verimini arttırmak için sodyum dimetil ditiyokarbamat (DMDC) kompleksleştirici (Şekil 3.5) olarak kullanılmıştır. Optimum ligand miktarını belirlemek için farklı miktarlarda sodyum dimetil ditiyokarbamat çözeltisi (% 0,1, w/v) ilave edilmiştir. Ligandsız ortamda geri kazanma değerinin kantitatif olmadığı ve 0,1 mg ligand ilavesinden sonra kantitatif sonuçların elde edildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum ligand miktarı 0,2 mg (200 μL) olarak seçilmiştir. Ligand miktarı taraması sonuçları Şekil 3.5' de verilmiştir.



Şekil 3.5. Bakırın geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi (N: 3).

3.1.1.6. Ultrasonik Karıştırma Süresi ve Santrifüj Süresinin Optimizasyonu

Ekstraksiyon çözücüsünün enjekte edilmesinden sonra ultrasonik titreşim ile misel oluşumunu sağlamak için karışımlar 2 dakika ile 5 dakika arasında ultrasonik banyo içerisine bırakılmıştır. Ultrasonik banyoda kalma süresi arttıkça karışımlarda daha fazla bulanma olmuştur. Bu da nano ya da moleküler boyuttaki ekstraksiyon damlalarının ortamda daha fazla dağıldığını göstermektedir. Bu gözlemin yanında buna paralel olarak da en yüksek ve kantitatif geri kazanım değeri 5 dakikada elde edilmiştir. Supramoleküler ekstraksiyon fazının su fazından ayrılması için karışımlara, 4000 rpm’ de 2-6 dakika arasında santrifüj işlemi uygulanmıştır. 6 dakika santrifüj işlemi ile belirgin bir faz ayrımının olduğu ve kantitatif sonuçların elde edildiği görülmüştür.

3.1.1.7. Örnek Hacminin Etkisi

Optimum şartlar altında, 10 ile 50 mL arasında değişen hacimlerde hazırlanan model çözeltilere geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanarak örnek hacminin bakır (II) iyonlarının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. 15 mL örnek hacmine kadar

elde edilen tüm sonuçlar kantitatifdir. Son hacim 0,25 mL olduğu için 60 katlık bir zenginleştirme elde edilmiştir.

3.1.1.8. Matriks Etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması aşamasında, gerçek örnek ortamında bulunan ve yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.1' de verilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda elde edilen sonuçların kantitatif olduğu görülmektedir.

Tablo 3.1. Bakırın geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi (N=3).

İyon	Eklendiği madde	Eklenen derişim, mg L ⁻¹	Geri kazanma, %
Na ⁺	NaNO ₃	2500	103±1
K ⁺	KCl	2500	98±1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2000	100±3
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	2000	100±0
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	20	97±1
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	20	95±3
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	20	102±6
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	20	102±3
Cl ⁻	KCl	2500	98±1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2000	101±1

3.1.1.9. Yöntemin Analitik Performansı

Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 10 paralel 15 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edilmiştir. Derişim değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, derişim değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 60 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alınmıştır. Bakır için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile 0,52 µg L⁻¹ ve 1,71 µg L⁻¹ dir. 25 µg L⁻¹ Cu(II) iyonu içeren 7

model çözeltiye geliştirilen yöntem uygulanmış ve bağıl standart sapma % 2,6 olarak bulunmuştur. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,998 tayin katsayısı (R^2) ile $y=0,0017x+5 \times 10^{-5}$ şeklindedir. Kalibrasyon doğrusu denklemi 60 katlık zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. (y = Alevli AAS’ den ölçülen absorbans değeri, x = Konsantrasyon).

3.1.1.10. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen yöntem Kayseri marketlerinde satılan kırmızı pul biber, karabiber, bulgur, tel şehriye, beyaz kuru fasulye, nohut ve kırmızı mercimek örneklerine, aromalı mineral suyu örneklerine, TMDA-64.2 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su), SRM 1568A Rice Flour (Pirinç unu) ve 8433 Corn Bran (Mısır kepeği) sertifikalı referans maddelerine uygulanmıştır. Bölüm 2.3.1.2’ de anlatıldığı gibi hazırlanan örnekler ekleme-geri kazanma çalışmalarında, sertifikalı referans madde analizlerinde ve yöntemin gerçek örnek uygulamalarında kullanılmıştır.

Ekleme-geri kazanma çalışmaları için Kayseri marketlerinde satılan 3 farklı aromalı mineralli su örnekleri, kırmızı pul biber, karabiber ve bulgur örnekleri kullanılmıştır. Bu örneklerle Tablo 3.2’ de gösterilen miktarlarda analit ilavesi yapıp geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.2’ de verilmektedir. Ekleme ve geri kazanma çalışmaları için elde edilen sonuçların tamamının kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, aynı zamanda geliştirilen yöntem TMDA-64.2 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su), SRM 1568A Rice Flour (Pirinç unu) ve 8433 Corn Bran (Mısır kepeği) standart referans maddelerinin bakır konsantrasyonunun analizi için kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.3’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçların sertifikalı referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumlu olduğu görülmektedir.

Geliştirilen yöntem, bazı aroma içeren mineralli su ve katı gıdaların bakır içeriğinin belirlenmesinde Kayseri marketlerinde satılan aroma içeren mineralli üç farklı su örneğine, tel şehriye, beyaz kuru fasulye, nohut ve kırmızı mercimek örneklerine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.4’ de verilmiştir.

Tablo 3.2. Gerçek örneklerde bulunan bakır için ekleme-geri kazanma çalışması (N=5).

Sade mineralli su			Karışık aromalı mineralli su			Elma aromalı mineralli su		
Eklenen	Bulunan	%	Eklenen	Bulunan	%	Eklenen	Bulunan	%
μg	μg	R	μg	μg	R	μg	μg	R
0,0	0,04±0,000 ^a	-	0,0	0,07±0,004	-	0,0	TSA ^b	-
0,1	0,14±0,01	100	0,1	0,17±0,03	100	0,1	0,10±0,01	97
0,25	0,29±0,02	100	0,25	0,30±0,02	94	0,5	0,51±0,02	102
0,5	0,52±0,003	96	0,5	0,57±0,02	100	1,0	1,02±0,05	102
Bulgur			Kırmızı pul biber			Kara biber		
Eklenen	Bulunan	%	Eklenen	Bulunan	%	Eklenen	Bulunan	%
μg	μg	R	μg	μg	R	μg	μg	R
0,0	0,29±0,004	-	0,0	1,18±0,06	-	0,0	1,82±0,04	-
0,25	0,55±0,04	102	0,5	1,68±0,13	100	0,5	2,38±0,08	103
0,5	0,77±0,02	97	1,0	2,16±0,02	99	1,0	2,85±0,12	101

^bTSA: Tayin sınırının altında^aX_{ort} ± s (X_{ort}: Bulunan ortalama değer, s: Analiz sonuçlarının standart sapması)

% R: % Geri kazanma değeri

Tablo 3.3. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N=5).

Sertifikalı Referans Maddeler								
TMDA-64.2 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su)			SRM 1568A Rice flour (Pirinç yaprağı)			8433 Corn bran (Mısır kepeği)		
Sertifika değeri	Bulunan değer	Geri kazanma	Sertifika değeri	Bulunan değer	Geri kazanma	Sertifika değeri	Bulunan değer	Geri kazanma
$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	%
274	278±8 ^a	101	2,4	2,3±0,2	96	2,4±0,1	2,4±0,1	100

^aX_{ort} ± s (X_{ort}: Bulunan ortalama değer, s: Analiz sonuçlarının standart sapması)

% R: % Geri kazanma değeri

Tablo 3.4. Bazı su ve gıda örneklerinin analit içerikleri (N=5).

Örnek	Bakır konsantrasyonu, $\mu\text{g L}^{-1}$
Çilek aromalı mineralli su	15,0 $\pm$ 0,2 ^a
Karpuz aromalı mineralli su	9,0 $\pm$ 0,1
Nar aromalı mineralli su	14,0 $\pm$ 0,1
Örnek	Bakır konsantrasyonu, $\mu\text{g g}^{-1}$
Tel şehriye	2,0 $\pm$ 0,2
Kuru fasülye	3,7 $\pm$ 0,2
Nohut	5,8 $\pm$ 0,1
Kırmızı mercimek	4,5 $\pm$ 0,1

^a $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Bulunan ortalama değer, s : Analiz sonuçlarının standart sapması)

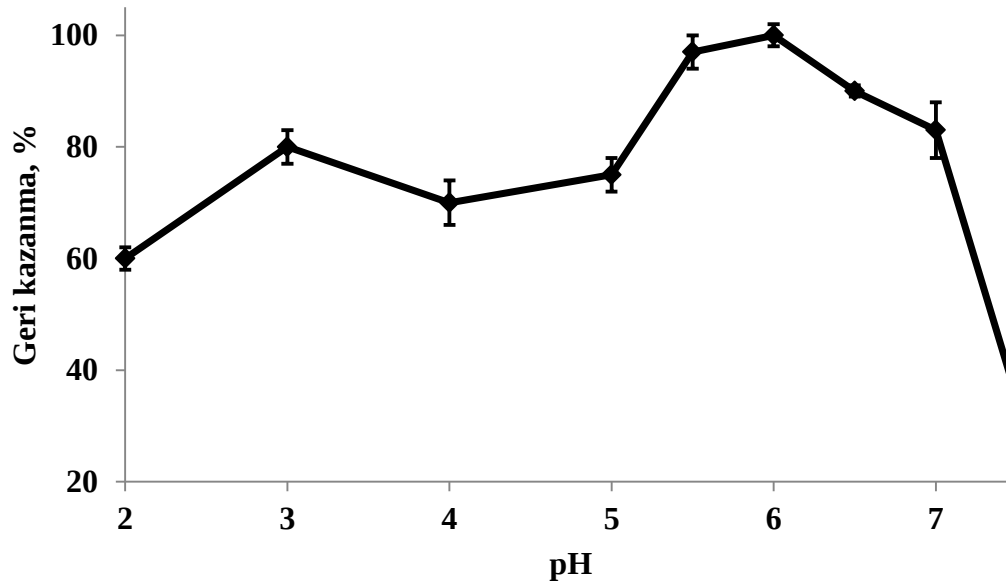
% R: % Geri kazanma değeri

3.1.2. Eser Düzeydeki Altının Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Supramoleküler ekstraksiyon çözücüsünün dağıtılmasında yani misel oluşumunu sağlamak için ultrasonik banyo kullanılmıştır. Altının zenginleştirilmesi üzerine etki eden pH, ligand miktarı, supramoleküler çözücüsünün cinsi, 1-dekanol ve tetrahidrofur hacmi, model çözeltilerin ultrasonik banyoda kalma süresi, faz oluşumunda etkili olan santrifüj hızı ve süresi, örnek hacmi ve yabancı iyonların etkisi gibi önemli analitik parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında geliştirilen yöntem çevresel örneklerin altın içeriğinin analizine uygulanmıştır.

3.1.2.1. pH Etkisi

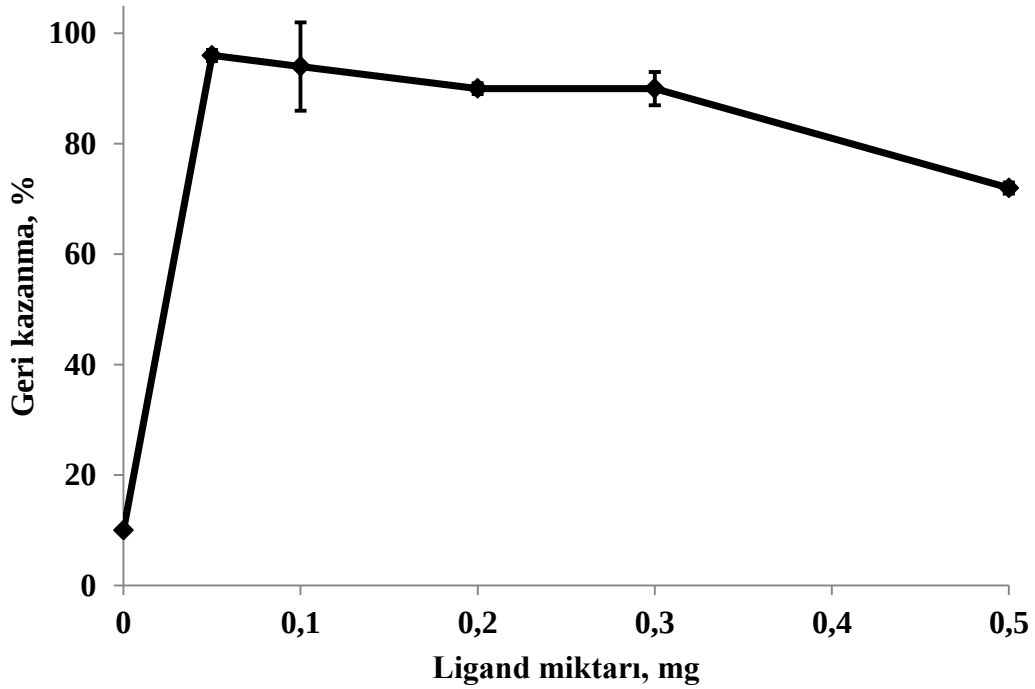
Au(III) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonunda optimum pH aralıklarını saptamak için tampon çözelti yardımı ile farklı pH değerlerinde (2,0-7,5) model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda pH 5,5, 6,0 ve 6,5' da altın için elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür (Şekil 3.6). Optimum geri kazanma değeri pH 6,0 olarak seçilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 6,0' da devam edilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 3.6. Altının geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

3.1.2.2. 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyol Miktarının Etkisi

Au(III) iyonlarının supramoleküler ekstraksiyon çözücüsü fazına geçebilmesi için uygun bir ligandın belirli miktarı ile kompleks oluşturması gerekmektedir. Bu amaçla pH' ı 6,0 olan 10 mL hacmindeki model çözeltilere 0 mg ile 0,5 mg (500 μ L) arasında değişen miktarlarda ligand olarak % 0,1' lik (w/v) 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyol çözeltisi ilave edilmiştir. 0,05 ve 0,1 mg ligand ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği ancak en yüksek geri kazanmanın 0,05 mg ligand ilavesi ile elde edildiği görülmüştür (Şekil 3.7). Bundan dolayı bu ligand miktarı optimum değer olarak seçilmiştir. Ligand miktarı arttıkça geri kazanma değerlerindeki düşüşün nedeninin, kompleks yapmadan kalan ligandın fazlasının tek başına ekstraksiyon fazına geçmesi sonucu ekstraksiyon fazının doyması ve ekstrakte etme kapasitesinin düşmesi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir.



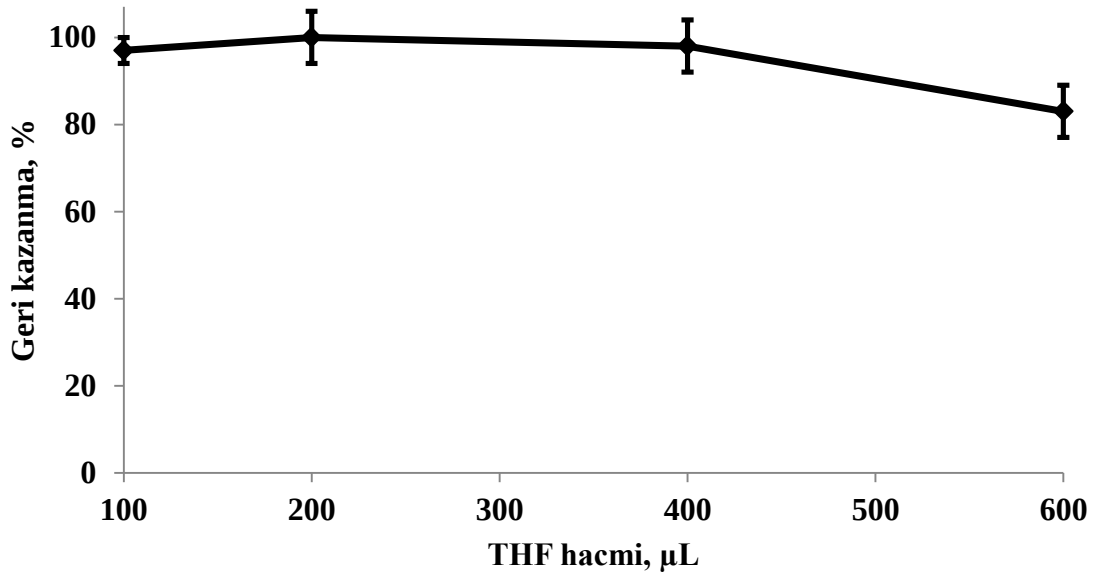
Şekil 3.7. Altının geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi (N: 3).

3.1.2.3. 1-dekanol Hacminin Etkisi

Supramoleküler çözücü içerisinde bulunması gereken optimum 1-dekanol hacmini belirlemek için farklı hacimlerde 1-dekanol (50 μ L–300 μ L) içeren ekstraksiyon çözücülerini hazırlanmış ve pH' ı 6,0 olan, 0,05 mg ligand içeren 10 mL' lik model çözeltilere enjekte edilmiştir. Altının kantitatif olarak supramoleküler ekstraksiyon fazına ekstrakte edilebilmesi için 50 μ L 1-dekanolün yeterli olduğu görülmüştür. Bundan sonraki 50 μ L 1-dekanol kullanılmıştır.

3.1.2.4. THF Hacminin Etkisi

pH' ı 6,0 olan, 0,05 mg ligand içeren 10 mL' lik model çözeltilere, 50 μ L 1-dekanol ve artan hacimlerde (100 μ L–800 μ L) THF içeren ekstraksiyon çözücüsünden enjekte edilmiştir. Ultrasonik ile karıştırma ve santrifüj işleminden sonra son hacimdeki altın konsantrasyonu AAS ile tayin edilmiştir. Tüm sonuçlar Şekil 3.8' de görüldüğü gibi kantitatifdir. Bundan sonraki çalışmalarda supramoleküler ekstraksiyon çözücüsünün hazırlanmasında 50 μ L 1-dekanol ve 200 μ L THF kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Altının geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi (N: 3).

3.1.2.5. Örnek Hacminin Etkisi

Optimum şartlar altında altının geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi incelenmiştir. Bunun için hacmi 10-40 mL arasında değişen model çözeltiler hazırlanıp geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 15 mL örnek hacmine kadar sonuçların kantitatif olduğu görülmüştür.

3.1.2.6. Matriks Etkisi

Gerçek örnek ortamında bulunan ve yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi üzerine etkileri incelenmiş sonuçlar Tablo 3.5’ de verilmiştir. Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının yüksek konsantrasyonlarda yöntem üzerinde bozucu etki gösterdiği görülmüştür. Bundan dolayı Fe^{3+} iyonunun matriks etkisini maskelemek için 75 mg NH_4F , Cu^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının matriks etkisini maskelemek için 25 mg EDTA ilave edilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda elde edilen sonuçların kantitatif olduğu görülmektedir (Tablo 3.5).

Tablo 3.5. Altının geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi (N=3).

İyon	Eklenen madde	Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Geri kazanma, %
Na ⁺	NaNO ₃	50000	97±5
K ⁺	KCl	50000	99±5
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	500	103±4
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	500	95±5
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	5	100±3
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	10	96±3
Pd ²⁺	Pd(NO ₃) ₂	2,5	97±1
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2,5	99±4
Cl ⁻	NaCl	77000	97±5
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	100	95±0
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	50	99±2
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	50	98±0
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	100±1

3.1.2.7. Yöntemin Analitik Performansı

Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 11 paralel 15 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Standartlara karşı alevli AAS ile altına ait derişim değerleri tayin edilmiştir. Derişim değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusuna eğiminden (B) gözlenebilme sınırı değeri, gözlenebilme sınırının 3,3 ile çarpılması ile de tayin sınırı değeri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 60 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alınmıştır. Altın için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile 1,5 µg L⁻¹ ve 4,95 µg L⁻¹’ dir. 50 µg L⁻¹ Au(III) iyonu içeren 10 adet model çözeltiye geliştirilen yöntemin uygulanması ile elde edilen bağıl standart sapma değeri % 4,2 olarak bulunmuştur. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,996 tayin katsayısı (R²) ile $y = 0,07 \times 10^{-4} + 2,4 \times 10^{-4}x$ şeklindedir. Kalibrasyon doğrusu denklemi 60 katlık zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. (y= Alevli AAS’ den ölçülen Absorbans Değeri, x= Derişim)

3.1.2.8. Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirilen yöntem Samsun, Niğde ve Ordu illerinden temin edilen maden örneklerine, Erzincan’ dan alınan 3 adet kayaç örneğine, Çanakkale ili içme suyu, Sivas ili kuyu suyu örneklerine ve CDN-GS-3D altın madeni sertifikalı referans maddesine uygulanmıştır. Bölüm 2.3.2.2’ de anlatıldığı gibi hazırlanan örnekler ekleme-geri kazanma çalışmalarında, sertifikalı referans madde analizlerinde ve yöntemin gerçek örnek uygulamalarında kullanılmıştır.

Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapıp geri kazanabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak Çanakkale ili içme suyu, Sivas ili kuyu suyu, Samsun ve Ordu illerinden elde edilen maden örnekleri kullanılmıştır. Yöntem her bir örnek için 5 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de mikroyenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.6’ da verilmiştir. Tablo 3.6 incelendiğinde tüm sonuçların kantitatif olduğu görülmüştür.

Geliştirilen yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, aynı zamanda geliştirilen yöntem CDN-GS-3D altın madeni sertifikalı referans maddesindeki altın derişiminin analizi için kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.7’ de verilmiştir. Sertifikalı referans madde içeriği ile karşılaştırdığı zaman elde edilen sonuçların sertifika değeri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Ekleme-geri kazanma çalışmalarından ve sertifikalı referans madde analizinden elde edilen sonuçlar uygulanan örnekler için yöntemin doğruluğunu ispatlamaktadır.

Geliştirilen yöntem Niğde’ den alınan iki adet maden örneğine ve Erzincan’ dan alınan 3 adet kayaç örneğine uygulanmıştır. Bu örneklerin içerdiği altın miktarları Tablo 3.8’ de verilmiştir.

Tablo 3.6. Çevresel örnekler için ekleme-geri kazanma çalışması (N=5).

Örnekler	Eklenen, μg	Bulunan, μg	Geri kazanma
İçme suyu Çanakkale	0,0	^a TSA	-
	2,0	2,08±0,00 ^b	104
	4,0	4,04±0,18	100
Kuyu suyu Sivas	0,0	TSA	-
	0,75	0,77±0,05	102
	1,5	1,47±0,08	98
Maden örneği-1 Ordu	0,0	TSA	-
	0,75	0,78±0,07	103
	1,5	1,48±0,07	99
Maden örneği-2 Samsun	0,0	TSA	-
	1,0	1,04±0,03	104
	2,0	1,90±0,03	95
Maden örneği-3 Ordu	0,0	TSA	-
	0,75	0,72±0,02	96
	1,5	1,51±0,10	100

^aTSA: Tayin sınırının altında^bX_{ort} ± s (X_{ort}: Bulunan ortalama değer, s: Analiz sonuçlarının standart sapması)**Tablo 3.7.** CDN-GS-3D Altın madeni sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N=5).

Sertifika değeri, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri kazanma, %
3,41±0,25	3,38±0,20 ^a	99

^aX_{ort} ± s (X_{ort}: Bulunan ortalama değer, s: Analiz sonuçlarının standart sapması)

Tablo 3.8. Bazı maden ve kayaç örneklerinin analit içerikleri (N=5).

Örnek	Konsantrasyon, $\mu\text{g g}^{-1}$
Niğde maden örneği-I	1,73 $\pm$ 0,16 ^a
Niğde maden örneği-II	3,35 $\pm$ 0,25
Erzincan kayaç örneği-I	0,35 $\pm$ 0,06
Erzincan kayaç örneği-II	TSA ^b
Erzincan kayaç örneği-III	TSA

^a $\bar{X}_{\text{ort}} \pm s$ ($\bar{X}_{\text{ort}}$: Bulunan ortalama değer, s: Analiz sonuçlarının standart sapması)

^bTSA: Tayin sınırının altında.

3.2. Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Hayvan Ciğerlerinde Bulunan Demirin Ultrasonik Titreşim Destekli Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz mikroekstraksiyonu

Bu çalışmada hayvan ciğerlerinde bulunan demirin derin ötektik çözücüsü kullanılarak sıvı faz mikroekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin tüm optimizasyon basamaklarında NIST SRM 1577b dana hayvan ciğeri sertifikalı referans maddesi kullanılmıştır. Mikroekstraksiyon optimizasyon çalışmaları 1,5 mL' lik HPLC örnekleme vialleri içerisinde gerçekleştirilmiştir. Katı örnekten demirin DÖÇ fazına ekstraksiyonu üzerine etki eden DÖÇ türü, DÖÇ' i oluşturan bileşenlerin mol oranı, DÖÇ hacmi, katı örnek miktarı, örneklerin ultrasonik banyoda kalma süresi gibi önemli analitik parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimum şartlar altında geliştirilen yöntem hayvan ciğer örneklerinin demir içeriğinin analizine uygulanmıştır.

3.2.1.1. Derin Ötektik Çözücü Türü ve Derin Ötektik Çözücü Bileşenleri Mol Oranlarının Etkisi

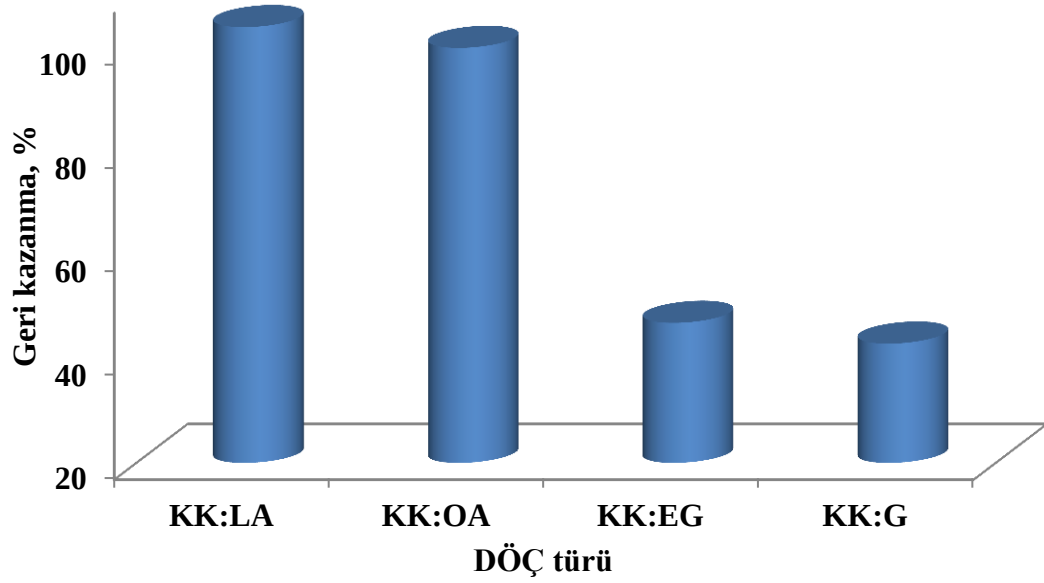
Farklı bileşenlerden hazırlanan DÖÇ' lerin analit ile etkileşim gücü farklı olacağından dolayı sertifikalı referans maddesinden demirin kantitatif ekstraksiyonu için Tablo 2.3' de gösterilen 7 farklı türde DÖÇ hazırlanmıştır.

Hazırlanan bu DÖÇ' ler 3 paralel, 1,5 mg sertifikalı referans maddesinin üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra geliştirilen ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi bu örneklerle uygulanmıştır. Ekstraksiyon sonrası DÖÇ

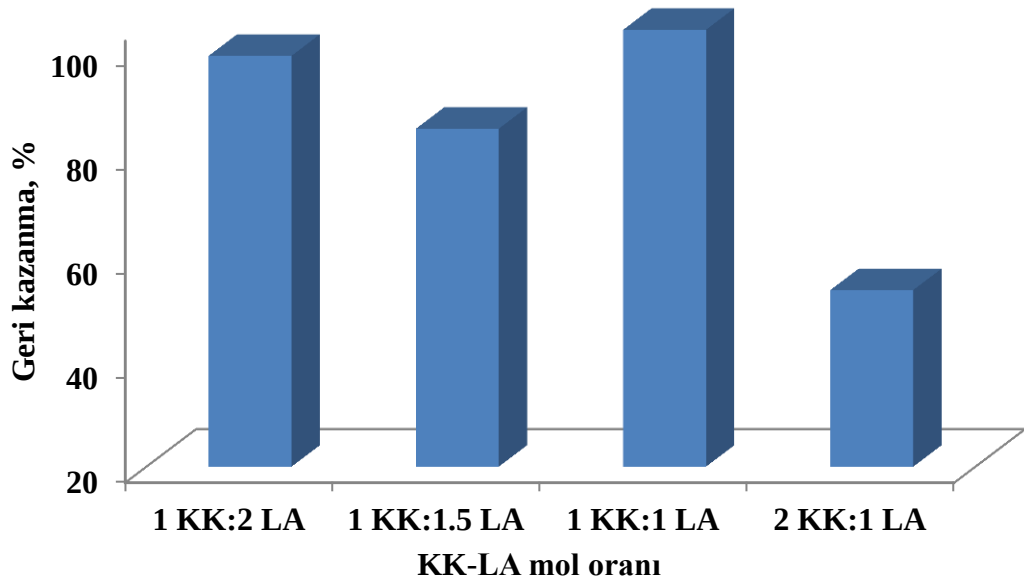
fazında bulunan demir derişimi alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kolin klorür (KK)-laktik asit (LA) ve kolin klorür (KK)-okzalik asit (OA) derin ötektik çözücülerini kullandığında tüm sonuçların kantitatif olduğu ve en yüksek geri kazanma değerinin kolin klorür-Laktik asit derin ötektik çözücüsü ile elde edildiği görölmüştür (Şekil 3.9). Bundan sonraki çalışmalara kolin klorür-Laktik asit derin ötektik çözücüsü ile devam edilmiştir. DÖÇ temelli sıvı faz ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan DÖÇ' leri oluşturan bileşenlerin mol oranları önemlidir. Bunun için çeşitli mol oranlarında kolin klorür-Laktik asit (1:2, 1:1,5, 1:1 ve 2:1) DÖÇ' leri hazırlanmıştır. En yüksek geri kazanma değeri kolin klorür-Laktik asit (1:1) mol oranı ile elde edilmiştir (Şekil 3.10). Bundan sonraki çalışmalarda da bu mol oranında DÖÇ kullanılmıştır.

3.2.1.2. Derin Ötektik Çözücü Hacminin Etkisi

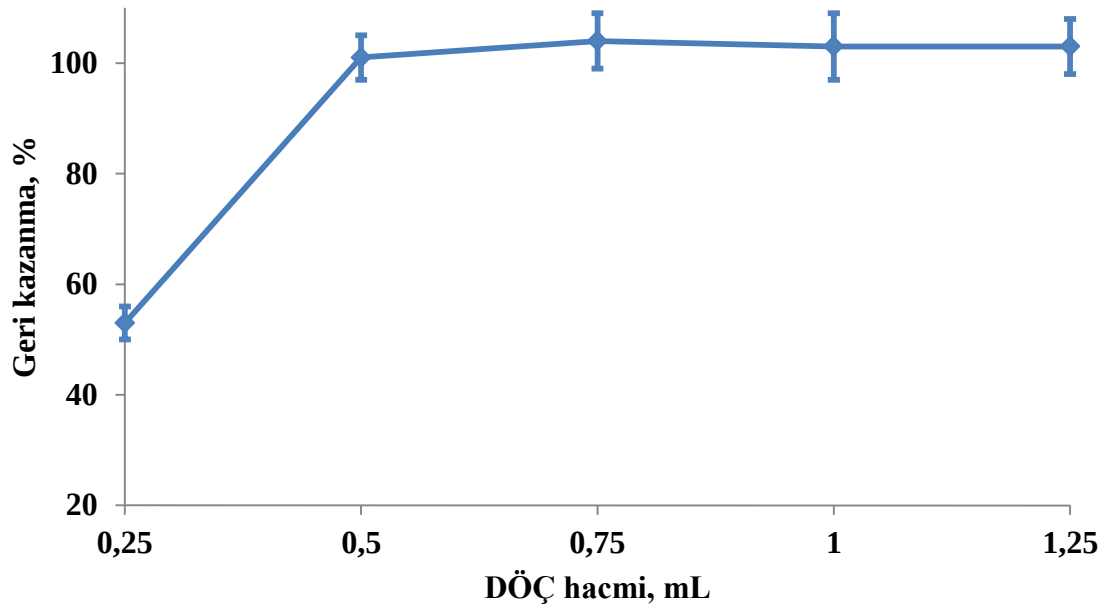
1,2-1,3 mg arasında tartılan NIST SRM 1577b dana hayvan ciğeri sertifikalı referans maddesinin üzerine derin ötektik ekstraksiyon çözücüsünden (kolin klorür-laktik asit (1:1)) 3 paralel olacak şekilde 0,25 mL, 0,5 mL, 0,75 mL, 1,0 ve 1,25 mL ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 45 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve sarı renkte bulanık bir karışım elde edilmiştir. Katı parçacıkların vialin dibinde toplanması için 10 dakika beklenmiştir. Katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılmasından sonra son çözeltideki demir derişimi mikroenjeksiyon yöntemi kullanarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kör çözeltiler için de aynı işlemler uygulanmıştır. Geri kazanma değerleri sertifika değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.10' da verilmiştir. Bu sonuçlara göre 0,5 mL DÖÇ ilavesinden sonra kantitatif sonuçların elde edildiği görölmüştür. Optimum DÖÇ hacmi 0,75 mL olarak seçilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.9. Demirin NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesinden ekstraksiyon verimine DÖÇ türünün etkisi (N=3).



Şekil 3.10. Demirin NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesinden ekstraksiyon verimine kolın klorür-laktik asit mol oranının etkisi (N=3).



Şekil 3.11. Demirin NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesinden ekstraksiyon verimine DÖÇ hacminin etkisi (N=3).

3.2.1.3. Sertifikalı Referans Madde Miktarının Etkisi

Optimum şartlar altında, 1,3 ile 5,0 mg arasında değişen NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesinden alınıp 0,75 mL DÖÇ ekstraksiyon çözücüsünün ilavesinden sonra elde edilen karışıma geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 3.9’ da verilmiştir. Bu sonuçlara göre 1,3-1,7 mg arasında değişen örnek miktarları kullanıldığı zaman elde edilen tüm sonuçların kantitatif olduğu görülmüştür.

3.2.1.4. Ultrasonik Karıştırma Süresinin Optimizasyonu

1,5 mg sertifikalı referans maddesi üzerine 0,75 mL kolin klorür-laktik asit (1:1) DÖÇ ekstraksiyon çözücüsünün enjekte edilmesinden sonra ultrasonik titreşim ile demirin mikroekstraksiyonu için örnekler 15 dakika ile 90 dakika arasında ultrasonik banyo içerisine bırakılmıştır. Ultrasonik banyoda kalma süresi arttıkça derin ötektik çözücüsünün renginin daha fazla sarardığı görülmüştür. Bu gözlemin yanında buna paralel olarak da en yüksek ve kantitatif geri kazanma değerleri 45 dakikadan sonra elde

edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda örnekler 45 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur.

Tablo 3.9. NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesi miktarının geri kazanma değeri üzerine etkisi (N=3).

SRM miktarı, mg	Geri Kazanma, %
1,3	101±2
1,4	104±5
1,5	103±7
1,6	103±8
1,7	103±8
2,5	81±2
5,0	40±2

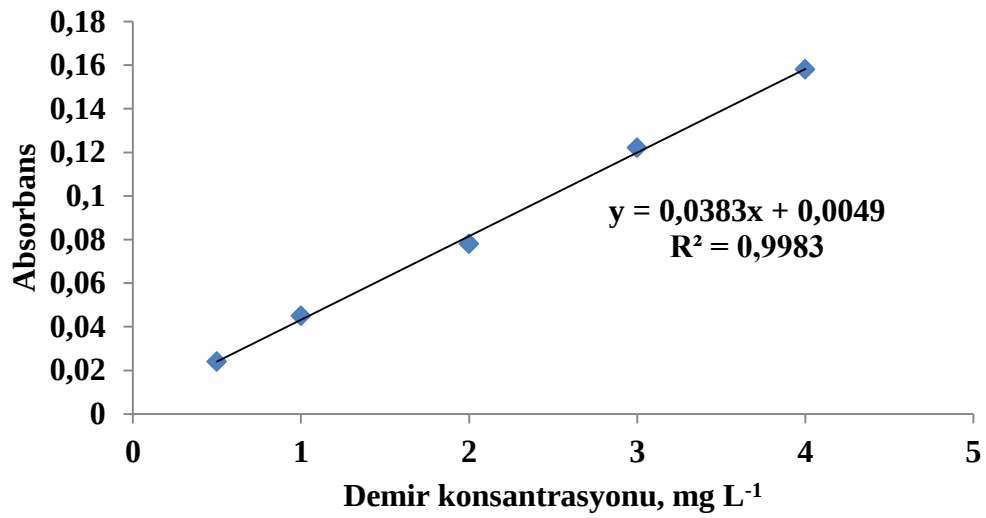
3.2.1.5. Yöntemin Analitik Performansı

Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 10 paralel 0,75 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Demir için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile $0,026 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,085 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,998 tayin katsayısı (R^2) ile $[y = 0,0383x + 0,0049]$ şeklindedir (Şekil 3.12). (y = Alevli AAS' den ölçülen Absorbans Değeri, x = Konsantrasyon). Yöntem için elde edilen % Bağıl standart sapma değeri 1,4 % olarak bulunmuştur.

3.2.1.6. Gerçek Örnek Uygulaması

Derin ötektik çözücü ekstraksiyon çalışmasının doğruluğunu test etmek için NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesine ve kuzu ciğeri örneğine ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son

hacimde bulunan demir derişimi AAS' de ölçölmüştür. Sonuçlar Tablo 3.10' da verilmiştir. Ekleme ve geri kazanma çalışmaları için elde edilen sonuçların tamamının kabul edilebilir düzeyde olduğu görölmektedir. Geliştirilen yöntem Kayseri marketlerinde satılan dana, koyun ve tavuk ciğerleri örneklerine uygulanmıştır. Alınan örnekler 24 saat boyunca 90 °C' de etüvde kurutulmuş ve öğütölmüştür. 1,5 mg gram ciğer örneğinde beherlere alındıktan sonra üzerine 0,75 mL kolin klorür-laktik asit (1:1) Derin ötektik çözöcüsü ilave edilmiş ve geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.11' de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Demire ait kalibrasyon doğrusu grafiği.

Tablo 3.10. Ciğer örnekleri için ekleme-geri kazanma çalışması (N=3).

NIST SRM 1577b Dana ciğeri			Kuzu ciğeri		
sertifikalı referans maddesi					
Eklenen	Bulunan	Geri	Eklenen	Bulunan	Geri
µg g ⁻¹	µg g ⁻¹	kazanma	µg g ⁻¹	µg g ⁻¹	kazanma %
		%			
0,0	173,6±0,2 ^a	-	0,0	343,6±0,0	-
10,0	183,6±0,7	100	15,0	359,8±1,0	100
20,0	193,4±0,0	100	30,0	372,8±0,3	100

^aX_{ort} ± s (X_{ort}: Bulunan ortalama değeri, s: Analiz sonuçlarının standart sapması)

Tablo 3.11. Dana, koyun ve tavuk ciğeri örneklerinin demir içerikleri (N=5).

Örnek	Demir miktarı, $\mu\text{g g}^{-1}$
Dana ciğeri -I	194 $\pm$ 21 ^a
Dana ciğeri -II	331 $\pm$ 6
Koyun ciğeri -I	308 $\pm$ 0
Koyun ciğeri -II	111 $\pm$ 6
Tavuk ciğeri	253 $\pm$ 6

^a $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Bulunan ortalama değer, s : Analiz sonuçlarının standart sapması).

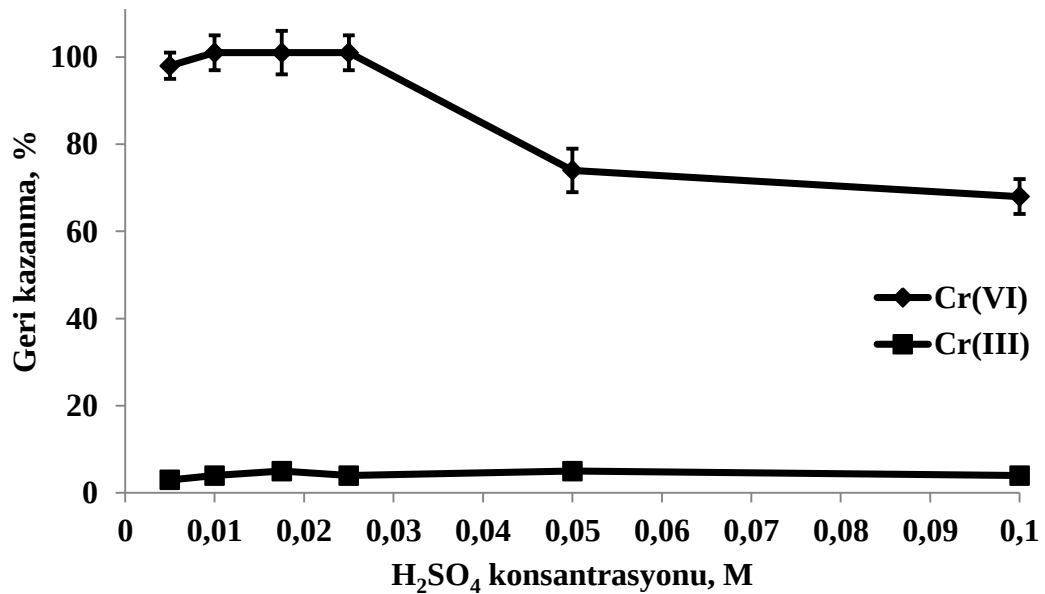
3.2.2. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu İle Krom Türleştirilmesi

Cr(VI) iyonlarının hidrofobik bir yapıya dönüştürülüp derin ötektik çözücü fazına ekstraksiyonu için sodyum dietil ditiyokarbamat (DDTC) kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Eser düzeyde bulunan Cr(VI) iyonlarının mikroekstraksiyonu üzerine etki eden H_2SO_4 konsantrasyonu, DDTC miktarı, DÖÇ türü ve hacmi, tetrahidrofuran (THF) hacmi, tuz etkisi ve matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler optimize edilmiştir. Optimizasyon sonrası geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ve ekleme-geri kazanma çalışmaları ile ispatlanmıştır.

3.2.2.1. H_2SO_4 Konsantrasyonunun Etkisi

Sıvı faz mikroekstraksiyonu ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde asidik ortamda Dietil ditiyokarbamatın Cr(VI) iyonu ile nötr kompleks oluşturduğu ancak Cr(III) iyonu ile kompleks oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bundan dolayı mikroekstraksiyon çalışması H_2SO_4 çözeltisi ortamında gerçekleştirilmiştir. Maksimum ekstraksiyon verimi için geçerli olan optimum H_2SO_4 aralıklarını saptamak amacıyla 4,0 μg Cr(VI) iyonu ve DDTC içeren H_2SO_4 konsantrasyonu 0,005-0,1 M arasında değişen model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. 0,005-0,0250 M arasında kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Bu konsantrasyon aralığında kantitatif sonuçların elde edilmesi, daha yüksek konsantrasyonda geri kazanma değerlerinin kantitatif olmamasının nedeni H_2SO_4

konsantrasyonu arttıkça su fazı ile ekstraksiyon fazının tam olarak ayrılamamasındandır. Faz ayrımının tam olmayışı su fazının tüp içerisinden alınıp atılması sırasında ekstraksiyon çözelti damlalarında su fazı ile birlikte atılmasına neden olmaktadır. Buda geri kazanma değerlerinde düşüşe neden olmaktadır. Belirtilen asit konsantrasyonu aralığında Cr(III) iyonu için geri kazanma değerlerinin % 5' den daha düşük olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar bu çalışmanın Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrı ayrı analizine olanak verdiğini göstermektedir. Sonuç olarak bu çalışmada optimum H_2SO_4 konsantrasyonu 0,0175 M olarak seçilmiştir. Geri kazanma verimlerinin H_2SO_4 konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3.13' de gösterilmiştir.

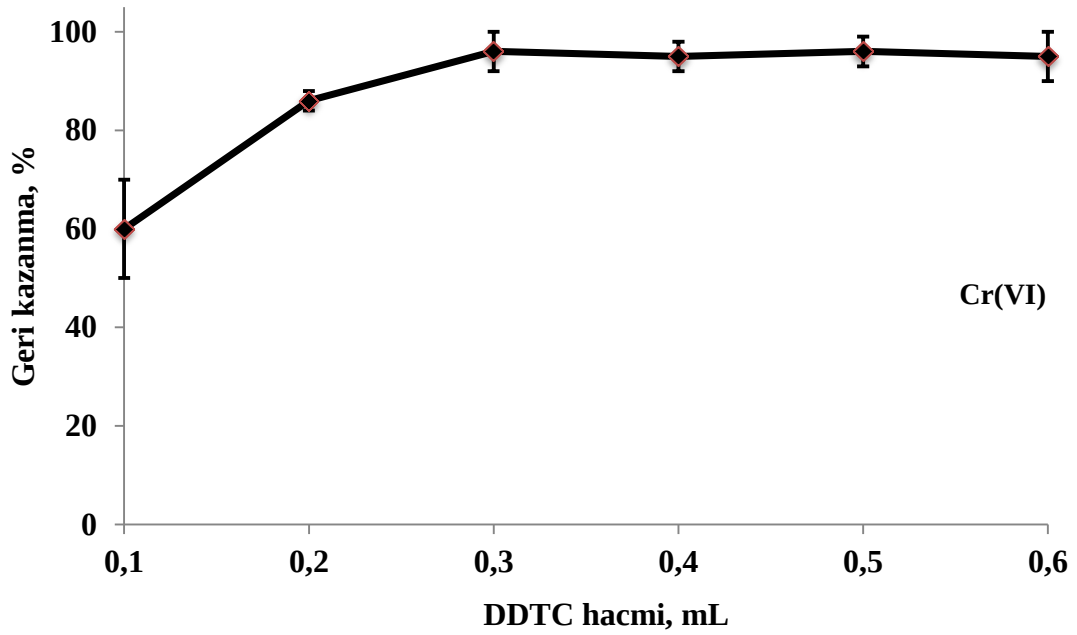


Şekil 3.13. Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin geri kazanma değeri üzerine H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisi (N: 3).

3.2.2.2. Sodyum Dietilditiyokarbamat Miktarının Etkisi

Ekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon çözücüsü olarak nötr çözücüler kullanılmaktadır. Bundan dolayı metal iyonlarının ekstraksiyon çözücüsü fazına geçebilmesi için uygun bir ligandın belirli miktarı ile hidrofobik nötr kompleks oluşturması gerekmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada asidik ortamda Cr(VI) iyonu ile nötr kompleks oluşturabilen sodyum dietilditiyokarbamat (DDTC) ligand (kompleksleştirici) olarak seçilmiştir. Bu amaçla H_2SO_4 konsantrasyonu 0,0175 M olan 10 mL hacmindeki model çözeltilere % 0,125 (w/v)' lik sodyum dietilditiyokarbamattan

0,1 mL ile 0,6 mL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiştir (Şekil 3.14). Şekil 3.14 incelendiğinde artan ligand miktarı ile geri kazanma değerlerinin arttığı ve 0,3-0,6 mL ligand ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 3.14). 0,3 mL kantitatif geri kazanmalar için kritik nokta olabilir. Bundan dolayı optimum ligand hacmi 0,4 mL olarak seçilmiştir.

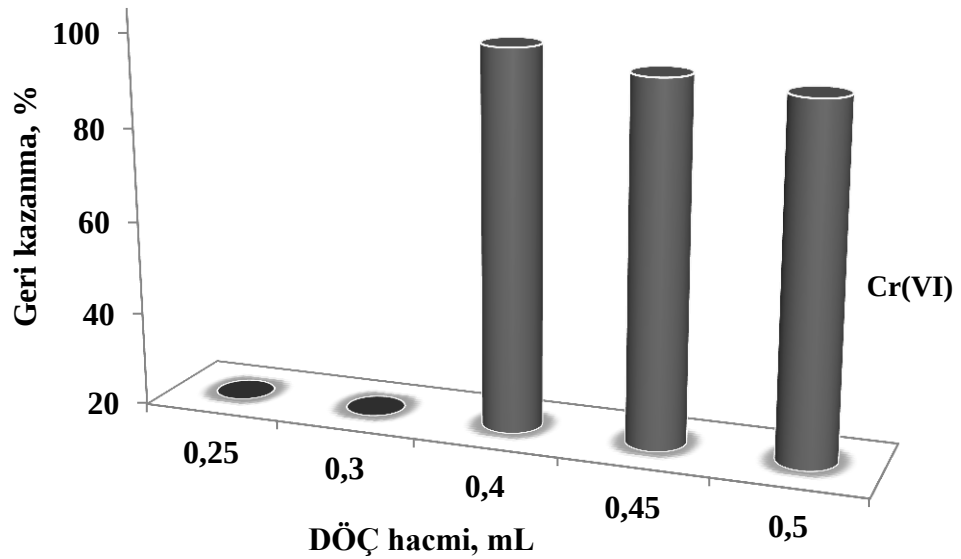


Şekil 3.14. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine ligand hacminin etkisi (N: 3).

3.2.2.3. DÖÇ Türü ve Hacminin Etkisi

Mikroekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon fazını oluşturan bileşenlerin türü ve miktarları önemli ve optimize edilmesi gereken parametrelerdir. Bunun için tetrahidrofuran ilavesiyle suyla karışmayan misel oluşturan 3 farklı derin ötektik çözücüsünün (DÖÇ-1: Kolin klorür-fenol, DÖÇ-2: Metil trioktil amonyum klorür-dekanoik asit ve DÖÇ-3: Tetrabutil amonyum klorür-dekanoik asit) Cr(VI)'nın geri kazanma verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Kolin klorür-fenol derin ötektik çözücüsü kullanıldığı durumda kantitatif sonuçlar elde edilirken metil trioktil amonyum klorür-dekanoik asit ve tetrabutil amonyum klorür-dekanoik asit derin ötektik çözücülerini kullanıldığı durumda 67 ± 5 ve 20 ± 2 geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Bundan dolayı tüm çalışma boyunca ekstraksiyon çözücüsü olarak DÖÇ-1 kullanılmıştır.

Cr(VI) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için gereken optimum DÖÇ-1 hacminin belirlenmesinde farklı hacimlerde DÖÇ-1 (0,25 mL–0,5 mL) ekstraksiyon çözücüsü içeren çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen yöntem uygulanmıştır. DÖÇ-1 su ile karışabilen bir derin ötektik çözücüdür. Ancak THF ilavesi ile su ile karışmayan misel oluşturmaktadır. Bundan dolayı tüm çözeltilere 0,5 mL THF ilave edilmiştir. 0,25 ve 0,3 mL DÖÇ-1 ilavesinde santrifüj işlemi sonrası tam bir faz ayrımı elde edilememiştir. 0,4, 0,45 ve 0,5 mL ilavelerinde ise net bir faz ayrımının olduğu ve kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 3.15). Bundan dolayı optimum DÖÇ-1 hacmi 450 µL olarak seçilmiştir. Çalışmanın ilerleyen basamaklarında ortama 450 µL DÖÇ-1 ilavesi yapılmıştır.

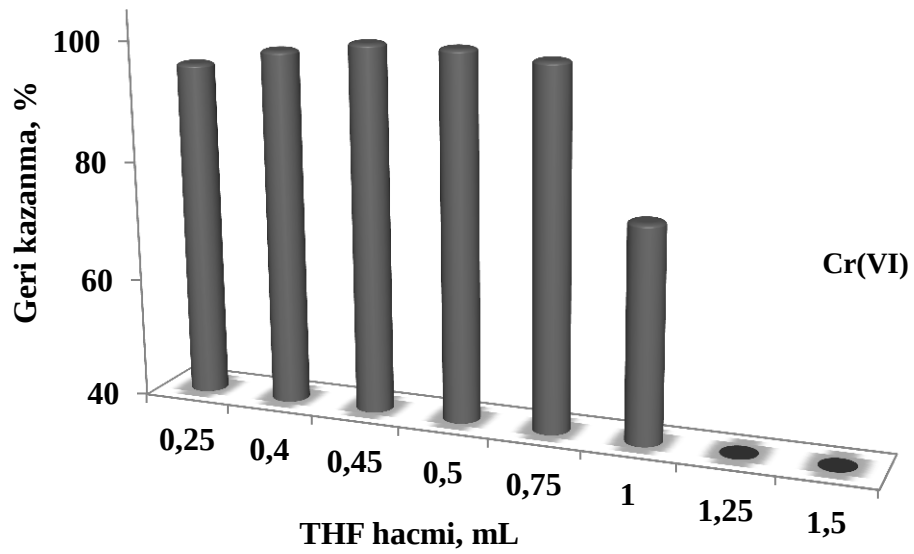


Şekil 3.15. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine DÖÇ-1 hacminin etkisi (N: 3).

3.2.2.4. THF Hacminin Etkisi

Literatür çalışmaları incelendiğinde mikroekstraksiyon çalışmalarında özellikle nano ve moleküler boyutta misel oluşumuna dayanan mikroekstraksiyon çalışmalarında THF' in misel oluşturuca ajan olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada su içerisinde hızlı ve kolay bir şekilde misel fazı oluşturduğu için THF misel oluşturuca ajan olarak kullanılmıştır. Bunun için 0,45 mL DÖÇ-1 içeren model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde THF' den 0,25-1,25 mL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiştir. 0,25-0,75

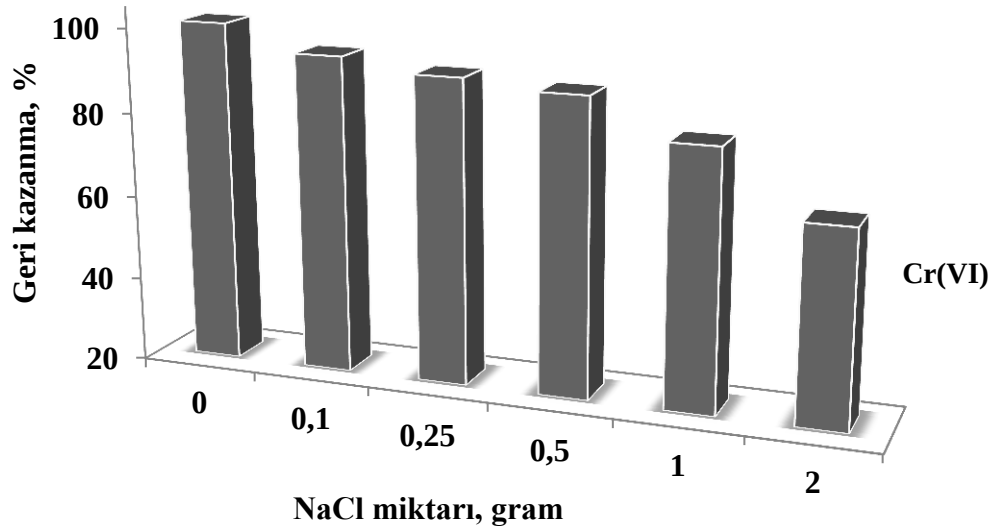
mL THF ilavelerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 3.16). 0,25 mL, 0,4 mL 0,75 mL THF ilavelerinde kantitatif sonuçlar ilave elde edilmesine rağmen santrifüj işlemi sonrası su fazında hala bulanıklığın olduğu buna bağlı olarakta faz ayrımı işleminin zorlaştığı görülmüştür. Ancak 0,45 mL ve 0,5 mL THF ilavelerinde net bir faz ayrımının olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar ortama ilave edilen DÖÇ-1 hacminin yaklaşık olarak THF hacmine eşit olması gerektiğini göstermektedir. Bundan dolayı optimum THF hacmi 0,45 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 3.16. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi (N: 3).

3.2.2.5. Tuz Etkisi

Sıvı temelli mikroekstraksiyon çalışmalarında ortama ilave edilen NaCl ve KCl gibi tuzların ekstraksiyon verimini ve ekstraksiyon sonrası oluşan fazın hacmini etkilediği bilinmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada 10 mL' lik model çözeltilere 0-2,0 gram arasında değişen miktarlarda NaCl ilave edilmiş ve bu çözeltilere geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.17' de gösterilmiştir. Artan tuz miktarları ile geri kazanma değerlerinin düştüğü 0,25 gram tuz ilavesinden sonra sonuçların kantitatif olmadığı ve artan tuz miktarı ile ekstraksiyon fazı hacminin arttığı görülmüştür. Son hacmin (ekstraktant hacmi) artması zenginleştirme faktörünü düşüreceği için bundan sonraki deney basamakları için tuz ilavesi yapılmamıştır.



Şekil 3.17. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değeri üzerine NaCl miktarının etkisi (N: 3).

3.2.2.6. Matriks Etkisi

Yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve anyonların geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi üzerinde bozucu etki yapma ihtimali de vardır. Uygulanan metodun seçiciliğini yabancı iyonların varlığında test etmek amacıyla yapılan çalışmalarda 4 µg Cr(VI) iyonu içeren 10 mL' lik çözeltilere farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklendikten sonra bu çözeltilere optimum şartlarda geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 3.12' de verilmiştir.

3.2.2.7. Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen yöntem için örnek çözelti hacminin (15 mL) son hacme (0,75) bölünmesi ile 20 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 7 paralel 15 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin

sınırı hesaplanmıştır. Krom için gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırı sırası ile $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $18,2 \mu\text{g L}^{-1}$ dir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi için % bağıl standart sapma değeri (% BSS) % 6,0 olarak bulunmuştur. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,997 tayin katsayısı (R^2) ile $[y=8,2 \times 10^{-5} + 7,4 \times 10^{-4}x]$ şeklindedir. Kalibrasyon doğrusu denklemi 20 katlık zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. (y = Alevli AAS’ den ölçülen absorbans değeri, x = Konsantrasyon).

Tablo 3.12. Cr(VI) iyonunun geri kazanma değerine matriks iyonlarının etkisi (N=3).

İyon	Eklenen tuz	Derişim, mg L^{-1}	Matriks iyonu/Cr(VI)	Geri kazanma, %
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	1250	98 ± 10
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500	1250	20 ± 0
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	12,5	100 ± 0
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	12,5	104 ± 4
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	12,5	80 ± 0
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	2500	91 ± 0

3.2.2.8. Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirilen yöntem Kayseri’ den toplanan içme suyu, iki adet krom kaplama fabrikası atık suyu, Van gölü suyu örneklerine, TMDA-53.3 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su) ve TMDA-54.4 Fortified Lake Water (Metal ilavesi yapılmış göl suyu) sertifikalı referans maddelerine uygulanmıştır. Bu örnekler bölüm 2.4.2.3’ de anlatıldığı gibi mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklerle analit ilavesi yapıp geri kazanabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak Kayseri’ den toplanan içme suyu, iki adet krom kaplama fabrikası atık suyu ve Van gölü suyu örnekleri kullanılmıştır. Bu örneklerle Tablo 3.13’ de belirtilen miktarlarda Cr(III) ve Cr(VI) standart çözeltilerinden ilave edilmiştir. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri alevli AAS’ de mikroyenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.13’ de verilmiştir. Tüm eklemeler için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmektedir.

Tablo 3.13. Farklı su örneklerinden Cr(III) ve Cr(VI) türlerini geri kazanma çalışması (N: 3).

Çeşme suyu						
Eklenen, µg		Bulunan, µg		Hesaplanan, µg	Geri kazanma, %	
Cr(III)	Cr(VI)	Cr(VI)	Total Cr	Cr(III)	Cr(III)	Cr(VI)
0	0	TSA ^a	TSA	TSA	-	-
1,5	1,5	1,6±0,1 ^b	3,1±0,2	1,5	100	107
3,0	3,0	3,0±0,2	6,2±0,1	3,2	107	100
Van gölü suyu						
0	0	TSA	TSA	TSA	-	-
1,25	1,25	1,2±0,2	2,6±0,1	1,3	108	96
1,0	1,5	1,5±0,1	2,6±0,1	1,0	100	103
Fabrika atık suyu-I						
0	0	0,3±0,1	0,3±0,1	TSA	-	-
1,5	1,0	1,3±0,3	2,8±0,1	1,5	100	100
1,5	1,5	1,8±0,3	3,2±0,1	1,7	93	100
Fabrika atık suyu -II						
0	0	0,4±0,1	0,4±0,1	TSA	-	-
1,0	1,0	1,5±0,2	2,6±0,1	1,1	110	107
2,0	2,0	2,5±0,6	4,4±0,2	1,9	95	104

^aTSA: Tayin sınırının altında,^bX_{ort} ± s (X_{ort}: Bulunan ortalama değer, s: Analiz sonuçlarının standart sapması)

Optimize edilen bir analitik metodun doğruluğunu test etmenin en önemli yolu sertifikalı referans madde analizleridir. Bundan dolayı geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla geliştirilen yöntem TMDA-53.3 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su) ve TMDA-54.4 Fortified Lake Water (Metal ilavesi yapılmış göl suyu) sertifikalı referans maddelerine uygulanmıştır. Elde edilen Sonuçlar Tablo 3.14’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçların sertifikalı referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3.14. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N: 3).

Sertifikalı referans madde	Sertifika değeri $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g L}^{-1}$	Geri kazanma %
TMDA-54.4 Fortified Lake Water (Metal ilavesi yapılmış göl suyu)	438	413±15 ^a	94
TMDA-53.3 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su)	344	319±20	93

^a $\bar{X}_{\text{ort}} \pm s$ ($\bar{X}_{\text{ort}}$: Bulunan ortalama değer s : standart sapma)

3.2.3. Rodamin B Boyar Maddesinin Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

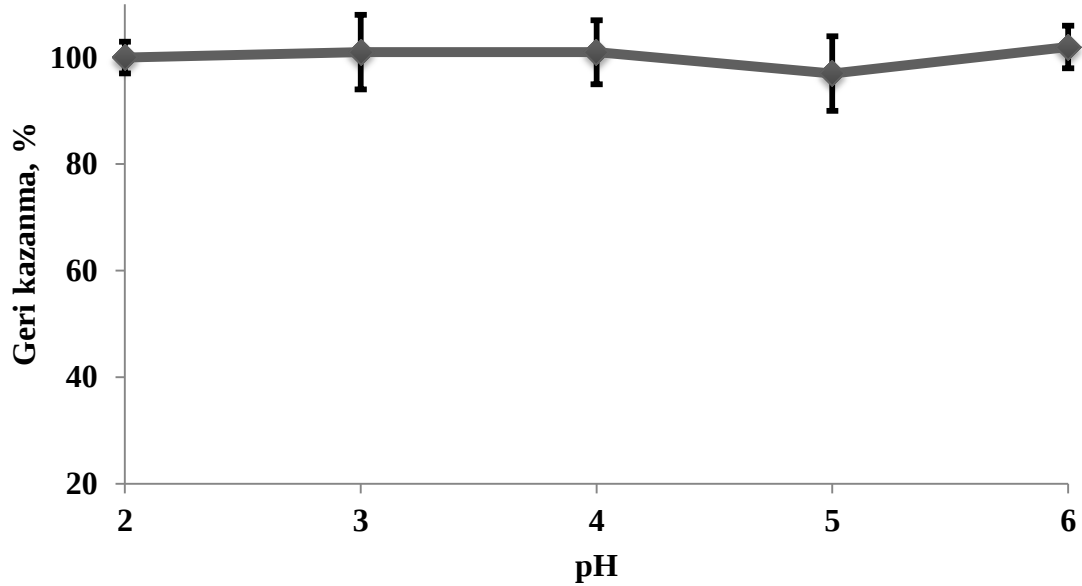
Apolar özellikte yeni derin ötektik çözücüler hazırlanmış ve bu çözücüler sıvı fazda bulunan Rodamin B' nin sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.

Eser düzeyde bulunan Rodamin B' nin zenginleştirilmesi ve tayini üzerine etki eden pH, DÖÇ türü ve hacmi, dispersif çözücü türü ve hacmi, ultrasonik titreşim süresi, faz oluşumunda etkili olan santrifüj hızı ve süresi, örnek hacmi, matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler optimize edilmiştir.

3.2.3.1. pH Etkisi

Rodamin B' nin sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesinde maksimum ekstraksiyon verimi için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla 1×10^{-5} M Rh-B içeren pH' ı 2,0-6,0 arasında değişen model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.18' de gösterilmiştir. pH 2,0-6,0 arasında kantitatif sonuçların elde edildiği görülmektedir. Yani yöntem veriminin örnek çözelti pH' ından etkilenmediği görülmektedir. Bunun nedeni Rh-B yapısında karboksil grubu bulunduran bir organik yapıya sahiptir. Asidik bölgede bu karboksil grubu iyonlaşmamakta ve molekül dışı karşı nötr olmaktadır. Dekanoik asit fazında nötr

olmasından dolayı Rh-B su fazından kolayca ekstraksiyon fazına geçmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada optimum pH 3,0 olarak seçilmiştir.



Şekil 3.18. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

3.2.3.2. DÖÇ Türü ve Hacminin Etkisi

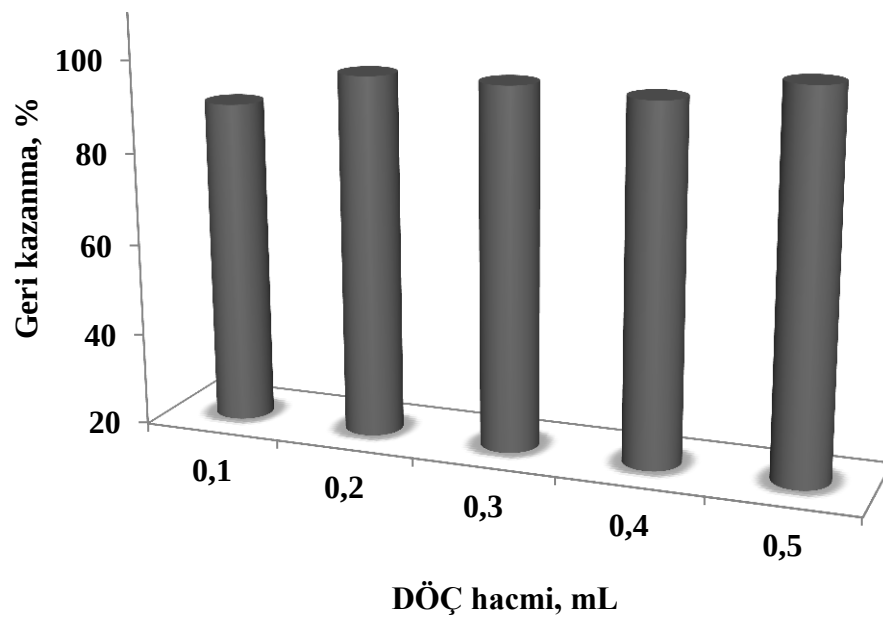
Bu çalışmada mol oranları 1:2 olan 3 farklı derin ötektik çözücüsünün (DÖÇ-1:Kolin klorür-fenol, DÖÇ-2: Metil trioktil amonyum klorür-dekanoik asit, DÖÇ-3: Tetrabutil amonyum klorür-dekanoik asit) Rh-B' nin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Tüm derin ötektik çözücüler için kantitatif sonuçların elde edildiği görülmüştür (Tablo 3.15). Tetrabutil amonyum klorür ve dekanoik asitten oluşan derin ötektik çözücüsü toksisitesinin düşük olması ve kolay bir faz ayrımı sağlaması nedeniyle tercih edilmiştir.

Derin ötektik çözücülerini oluşturan bileşenlerin mol oranları hem ekstraksiyon verimi hemde ekstraksiyon işlemi sonrası kolay faz ayrımının sağlanabilmesi açısından önemli ve optimize edilmesi gereken bir parametredir. Bundan dolayı farklı mol oranlarında (1:2, 1:3 ve 1:4) tetrabutil amonyum klorür ve dekanoik asitin karıştırılmasıyla DÖÇ' ler hazırlanmış ve ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. 1:2 mol oranında kantitatif ve en yüksek geri kazanma değerinin elde edildiği görülmüştür. Bundan

dolayı optimum mol oranı 1:2 olarak seçilmiştir (Tablo 3.15). Rh-B' nin kantitatif ekstraksiyonu için gereken optimum DÖÇ hacminin belirlenmesinde farklı hacimlerde DÖÇ (0,1 mL–0,5 mL) ekstraksiyon çözücüsü içeren çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen yöntem uygulanmıştır. 0,2-0,5 mL DÖÇ ilavelerinde kantitatif sonuçların elde edildiği ancak 0,2 mL ilavesinde santrifüj işlemi sonrası tam bir faz ayrımı elde edilememiştir (Şekil 3.19). Bundan dolayı optimum DÖÇ hacmi 300 µL olarak seçilmiştir. Çalışmanın ilerleyen basamaklarında ortama 300 µL DÖÇ-1 ilavesi yapılmıştır.

Tablo 3.15. DÖÇ Türü ve DÖÇ bileşenlerinin mol oranlarının Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine etkisi (N: 3).

DÖÇ Türü	Tuz	Hidrojen bağı yapıcı grup	Tuz/Hidrojen bağı yapıcı grup (Mol oranı)	Geri kazanma %
DÖÇ-1	Kolin klorür	Fenol	1:2	100±1
DÖÇ-2	Metil trioktil amonyum klorür	Dekanoik asit	1:2	95±2
DÖÇ-3	Tetrabutil amonyum klorür	Dekanoik asit	1:2	98±1
DÖÇ-4	Tetrabutil amonyum klorür	Dekanoik asit	1:3	99±3
DÖÇ-5	Tetrabutil amonyum klorür	Dekanoik asit	1:4	95±4



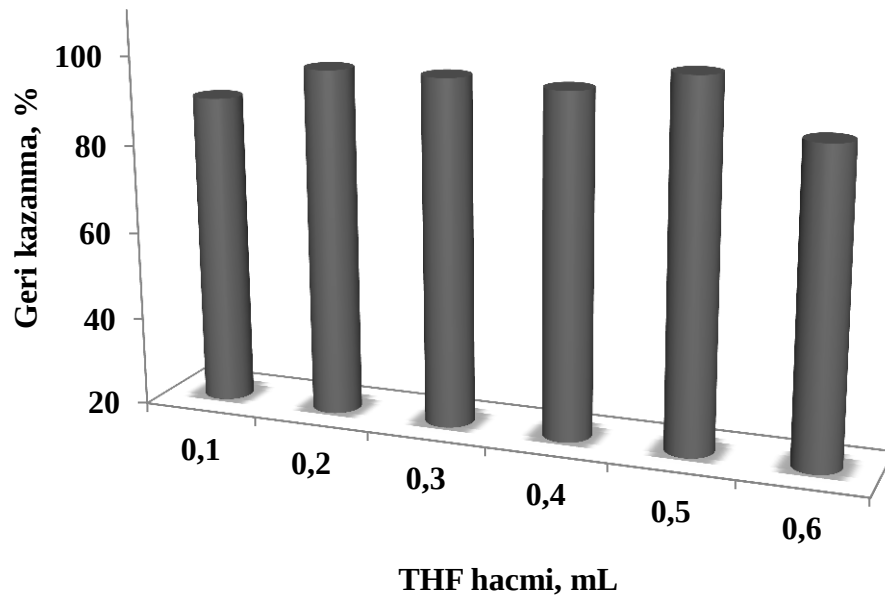
Şekil 3.19. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine DÖÇ hacminin etkisi (N: 3).

3.2.3.3. THF Hacminin Etkisi

Sıvı faz temelli mikroekstraksiyon yöntemleri incelendiğinde ekstraksiyon fazının örnek çözelti fazına iyi bir şekilde dağıtılarak nano ve/veya mikro boyuta parçalanması su fazındaki analit için yüksek yüzey alanı oluşturduğundan ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. Bu nedenle THF hem apolar özellikte derin ötetkik çözücüsünün su fazına dağıtılması hemde su fazında nano ve mikro boyutta misel oluşturulması için kullanılmıştır. Bunun için 0,3 mL DÖÇ içeren model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde THF' den 0-0,6 mL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiştir. 0,2-0,5 mL THF ilavelerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. (Şekil 3.20). Elde edilen sonuçlar ortama ilave edilen DÖÇ hacminin yaklaşık olarak THF hacmine eşit olması gerektiğini göstermektedir. Bundan dolayı optimum THF hacmi 0,3 mL olarak seçilmiştir.

3.2.3.5. Matriks Etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması aşamasında, gerçek örnek ortamında bulunan ve yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar Tablo 3.16' da verilmiştir. İncelenen tüm matriks iyonları için belirtilen konsantrasyonlarda elde edilen sonuçların kantitatif olduğu görülmektedir.



Şekil 3.20. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi (N: 3).

Tablo 3.16. Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine matriks İyonlarının etkisi (N=3).

İyon	Eklenen	Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Geri Kazanma, %
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O		106±2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		103±0
K ⁺	KCl		99±1
Na ⁺	NaNO ₃		96±2
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O		99±2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O		106±3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄		105±1
Cl ⁻	KCl		96±2

3.2.3.6. Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen yöntem için örnek çözelti hacminin (15 mL) son hacme (0,6) bölünmesi ile 25 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 10 paralel 15 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Rodamin B için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile 2,2 µg L⁻¹ ve 7,3 µg L⁻¹ dir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi için % bağıl standart sapma değeri (% BSS) % 2,3 olarak bulunmuştur. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,998 tayin katsayısı (R²) ile $[y = 0,0037x + 6,3 \times 10^{-4}]$ şeklindedir. Kalibrasyon doğrusu denklemi 25 katlık zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. (y= UV-VIS spektrofotometresin' den ölçülen absorbans değeri, x= Konsantrasyon).

3.2.3.7. Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirilen yöntem İstanbul ili deniz suyu, Kayseri ili ırmak suyu örneklerine ve Kayseri' de hizmet veren kozmetik marketlerinden toplanan 2 adet ruj, 1 adet kolonya ve 1 adet oje temizleme çözeltisine uygulanmıştır. Bu örnekler bölüm 2.4.3.3' de anlatıldığı gibi mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklerle analit ilavesi yapıp geri kazanabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak Kayseri ili ırmak suyu örneklerine ve Kayseri’ de hizmet veren kozmetik marketlerinden toplanan 2 adet ruj, 1 adet kolonya ve 1 adet oje temizleme çözeltisi kullanılmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan Rh-B derişimi mikro örneklemeli UV-VIS spektrofotometresi ile kalibrasyon doğrusu oluşturma yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.17’ de verilmiştir. Tüm eklemeler için kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar geliştirdiğimiz derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin uygulanan matriks ortamlarında etkili bir şekilde çalıştığını ispatlamaktadır.

Tablo 3.17. Farklı matriks ortamlarında Rodamin B için geri kazanma çalışması (N: 3).

Örnek	Eklenen $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g mL}^{-1}$	Geri Kazanma %		Eklenen $\mu\text{g mL}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g mL}^{-1}$	Geri Kazanma %
Irmak suyu	0,0	TSA ^a	-	Deniz suyu	0,0	TSA	-
	3,0	3,1 $\pm$ 0,1 ^b	103		4,5	4,4 $\pm$ 0,1	98
	6,0	6,1 $\pm$ 0,2	102		9,0	9,0 $\pm$ 0,2	100
Kolonya	0,0	1,25 $\pm$ 0,40	-	Aseton	0,0	0,3 $\pm$ 0,02	-
	4,5	5,9 $\pm$ 0,1	102		4,5	4,9 $\pm$ 0,02	102
	9,0	10,5 $\pm$ 0,3	102		9,0	10,2 $\pm$ 0,03	110
Örnek	Eklenen $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri Kazanma %		Eklenen $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri Kazanma %
Ruj-I	0,0	9,3 $\pm$ 0,40	-	Ruj-II	0,0	11,6 $\pm$ 1,0	-
	6,0	16,1 $\pm$ 0,1	105		6,0	17,3 $\pm$ 0,3	98
	9,0	17,8 $\pm$ 0,3	97		9,0	20,5 $\pm$ 1,1	100

^aTSA: Tayin sınırının altında,

^b $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Bulunan ortalama değer, s : Analiz sonuçlarının standart sapması).

3.3. Switchable Çözücüler Kullanılarak Yapılan DeneySEL Çalışmalar

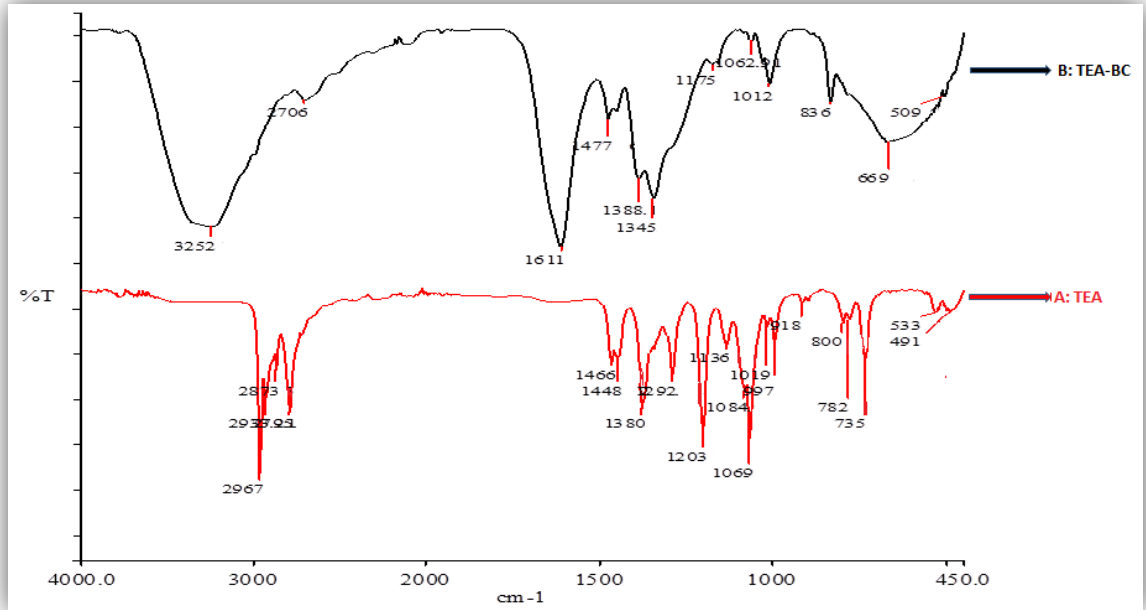
3.3.1. Kadmiyumun Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

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

Cd(II) iyonlarının hidrofobik bir yapıya dönüştürölüp apolar trietil amin fazına ekstraksiyonu için amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Eser düzeyde bulunan Cd(II) iyonlarının mikroekstraksiyonu üzerine etki eden pH, APDC miktarı, trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC) hacmi, NaOH hacmi, faz oluşumunda etkili olan santrifüj hızı ve süresi, örnek hacmi, matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler optimize edilmiştir.

3.3.1.1. Sentezlenen Switchable Çözücü Çiftinin Karakterizasyonu

Ekstraksiyon çözücüsü olarak trietil amin (TEA, apolar form)-triethylamonyum bikarbonat (TEA-BC, polar form) switchable çözücü çifti kullanılmıştır. Trietil amin den triethylamonyum bikarbonat sentezlenmiş ve bu çözücü çifti FT-IR ve ¹H-NMR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. TEA ve TEA-BC çözücü çiftine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.21' de gösterilmiştir.

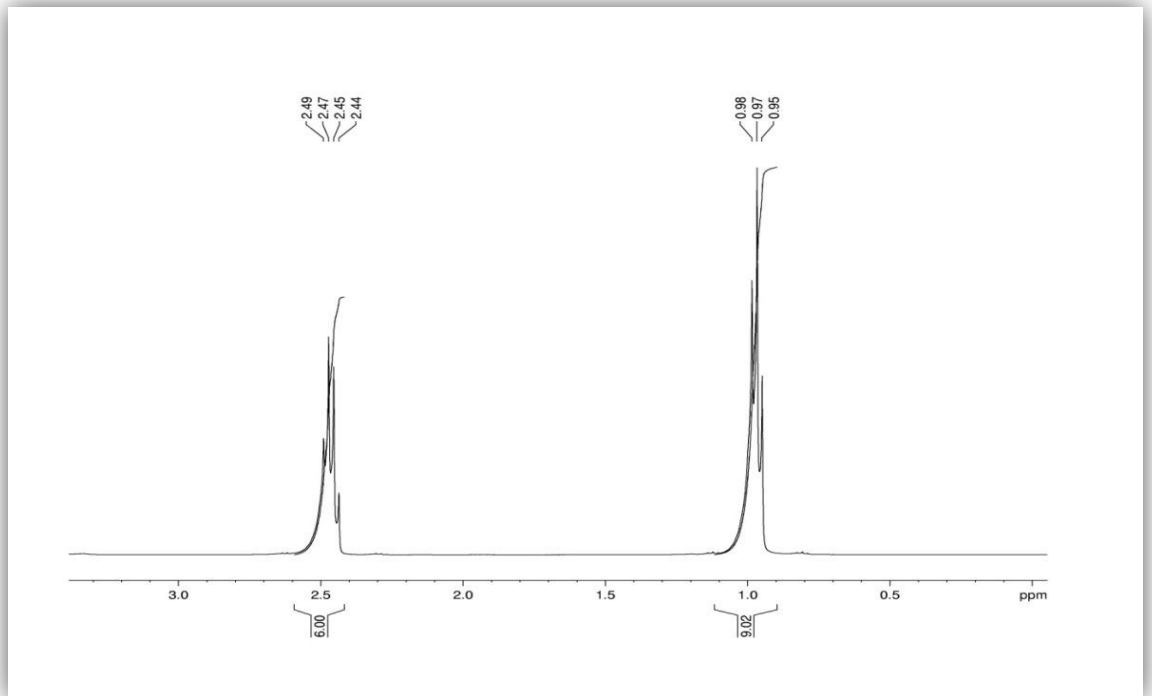


Şekil 3.21. Tri etil amin (A) ve Trietilamonyum bikarbonat (B) FT-IR Spektrumları.

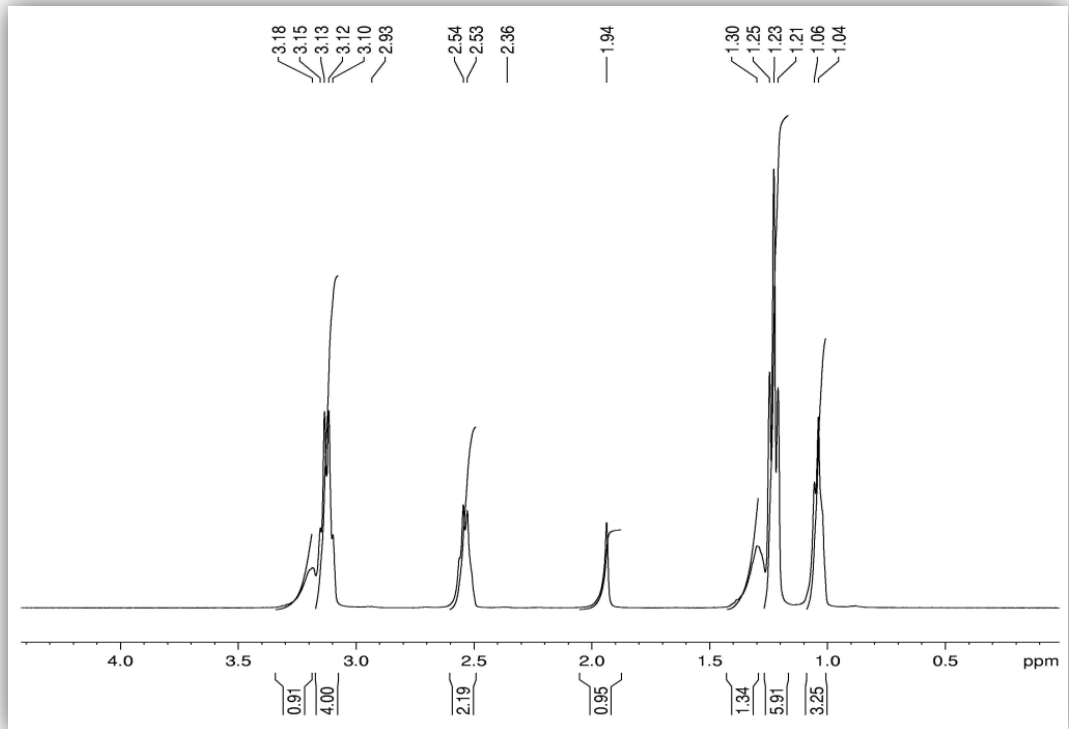
Şekil 3.21 (A) incelendiğinde Trietil amine ait 2968 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} , 2874 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} ve 1345 cm^{-1} dalga sayılarında CH_2 -asimetrik titreşim hareketi, $-\text{CH}_2$ -simetrik titreşim hareketi ve C-N gerilme titreşim hareketine ait 5 adet spesifik pik görülmektedir. Bu pikler trietil amine ait karakteristik piklerdir.

Trietilamonyum bikarbonata ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3252 cm^{-1} ve 1611 cm^{-1} dalga sayılarında N-H gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine ait iki adet spesifik pik görülmektedir (Şekil 3.21 (B)). Bu pikler trietil amin kısmının protonlandığını göstermektedir. 1175 cm^{-1} , 1063 cm^{-1} ve 1012 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler C-N titreşim hareketinden kaynaklanmaktadır.

TEA ve TEA-BC çözücü çiftine ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.22 ve Şekil 3.23' de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. Trietil amine ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.



Şekil 3.23. Trietilamonyum bikarbonata ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

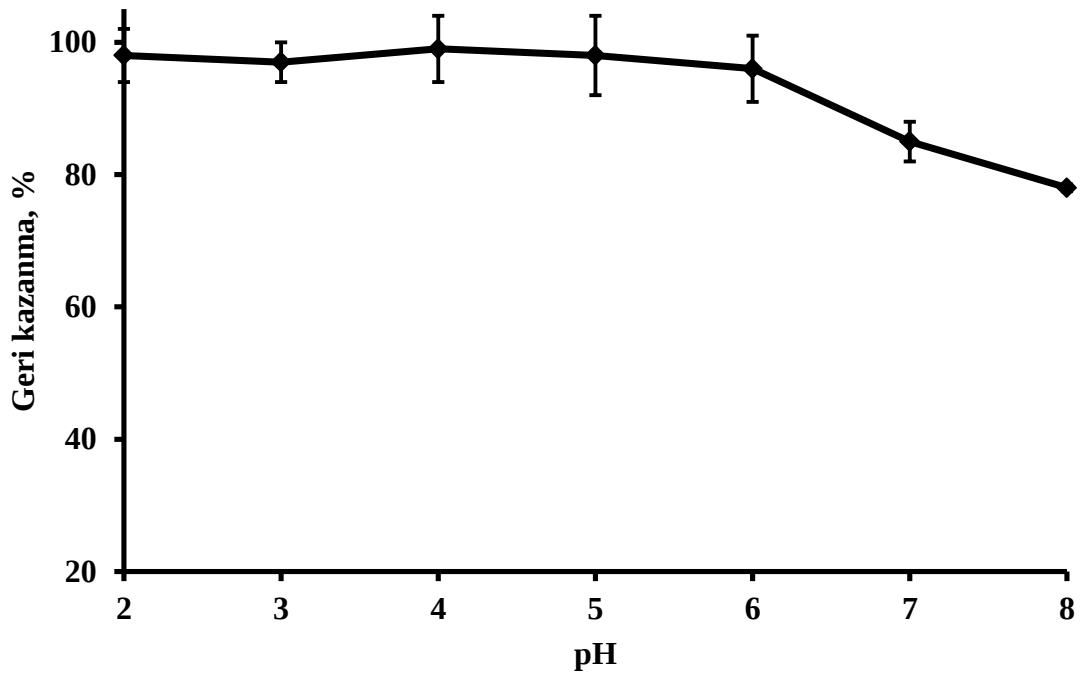
Trietil amine ait ^1H -NMR yorumu (CDCl_3 , δ , ppm): 0,95-0,98 (9H, $3\times\text{CH}_3$), 2,44-2,49 (6H, $3\times\text{CH}_2$) (Şekil 3.22). Elde edilen bu pikler trietil amine ait spesifik piklerdir.

Trietilamonyum bikarbonata ait ^1H -NMR yorumu (CDCl_3 , δ , ppm): 1,04-1,06 (3H, CH_3), 1,21-1,30 (6H, $2\times\text{CH}_3$), 1,29 (2H, -OH), 1,94 (s, 1H, -NH), 2,36-2,54 (2H, CH_2), 2,93-3,15 (4H, $2\times\text{CH}_2$) ve 3,18 (2H, -OH) şeklindedir. ^1H -NMR spektrumunda görünen NH ve OH gruplarına ait pikler trietil aminden trietilamonyum bikarbonat' ın oluştuğunu ispatlamaktadır (Şekil 3.23).

FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları trietil aminden trietilamonyum bikarbonat' ın sentezlendiğini ispatlamaktadır.

3.3.1.2. pH Etkisi

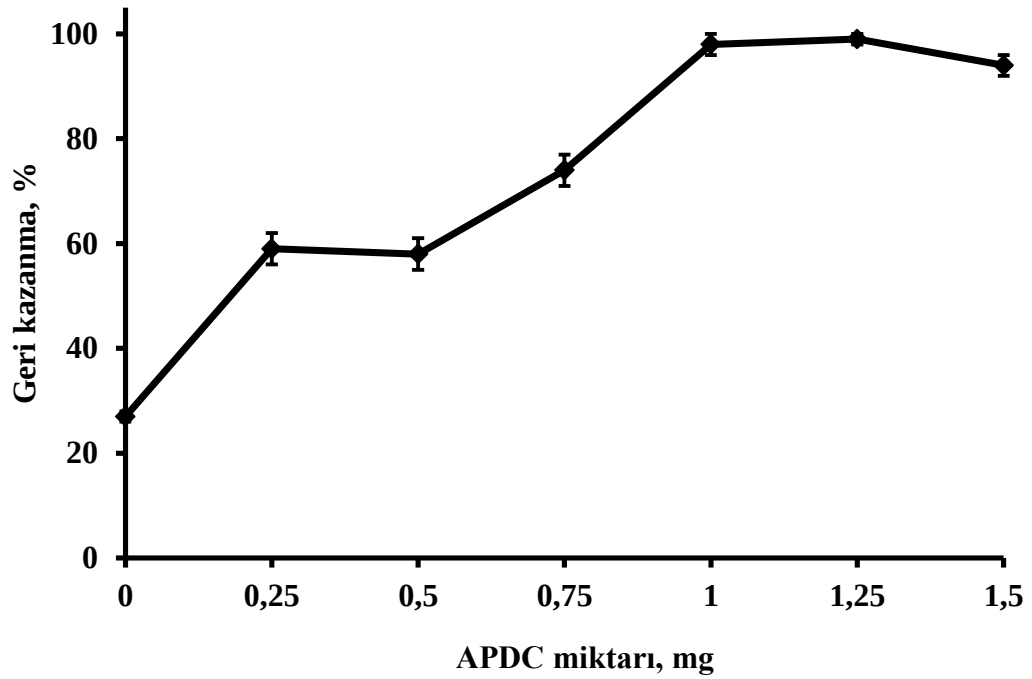
Eser metal türlerin sıvı faz mikroekstraksiyonu kullanılarak zenginleştirildiği literatür çalışmaları incelendiğinde hidrofobik metal komplekslerin oluşumu ve bu komplekslerin apolar ekstraksiyon fazına ekstrakte edilmesi için ortam pH' ının en önemli ve optimize edilmesi gereken parametre olduğu görülmektedir. Maksimum ekstraksiyon verimi için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla 0,25 μg Cd(II) iyonu ve 1,25 mg APDC içeren pH' ı 2,0-8,0 arasında değişen model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.24' de gösterilmiştir. pH 2,0-6,0 arasında kantitatif sonuçlar elde edilmiş ve pH 4,0' da geri kazanma değeri maksimuma ulaşmıştır. Bu pH aralığında kantitatif sonuçların elde edilmesi, bazik bölgede geri kazanma değerlerinin kantitatif olmaması literatür çalışmaları ile uyumludur ve bunun iki önemli nedeni vardır: (1) Trietil amin bazik bir çözücüdür. Bazik özellik gösteren aminlerin ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldığında ortamın asidik olması durumunda ekstraksiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. (2) Amonyum pirolidinditiyokarbamatın kompleksleştirici olarak kullanıldığı literatür çalışmaları incelendiğinde yaklaşık olarak pH 2,0-6,0 arasında kompleks oluşturduğu bazik bölgede bu kompleksin oluşmadığı bildirilmiştir. Bu da ekstraksiyon veriminde düşmeye neden olmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada optimum pH 4,0 olarak seçilmiştir [180].



Şekil 3.24. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

3.3.1.3. Amonyum Pirolidinditiyokarbamat Miktarının Etkisi

Cd(II) iyonlarının ekstraksiyon çözücüsü fazına geçebilmesi için uygun bir ligandın belirli miktarı ile kompleks oluşturması gerekmektedir. Asidik ortamda karbamat türevlerinin geçiş metalleri ile sağlam ve hidrofobik kompleksler oluşturduğu bilinmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ligand olarak seçilmiştir. Bu amaçla pH' ı 4,0 olan 10 mL hacmindeki model çözeltilere % 0,1 (w/v)' lik amonyum pirolidinditiyokarbamattan 0 μ L ile 1500 μ L (0-1,5 mg) arasında değişen ligand ilavesi yapılmıştır. Ligand' sız ortamda geri kazanma değerinin % 25 olduğu artan ligand miktarı ile geri kazanma değerlerinin arttığı ve 1,0-1,5 mg ligand ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 3.25). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum ligand miktarı 1,25 mg olarak seçilmiştir.

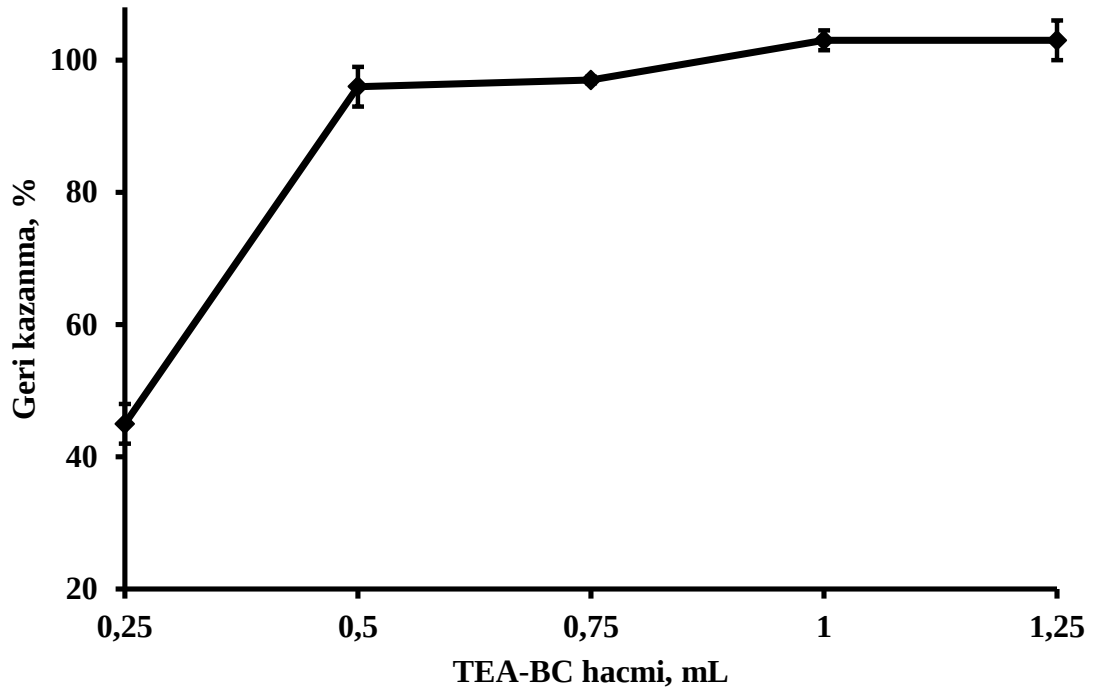


Şekil 3.25. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi (N: 3).

3.3.1.4. Trietilamonyum Bikarbonat Hacminin Etkisi

Trietilamonyum bikarbonat (polar)-trietil amin (apolar) switchable çözücü sistemi kullanılmıştır. Apolar trietil aminden polar trietilamonyum bikarbonat elde etmek için CO_2 , trietilamonyum bikarbonattan tekrar trietil amin elde etmek için NaOH kullanılmıştır.

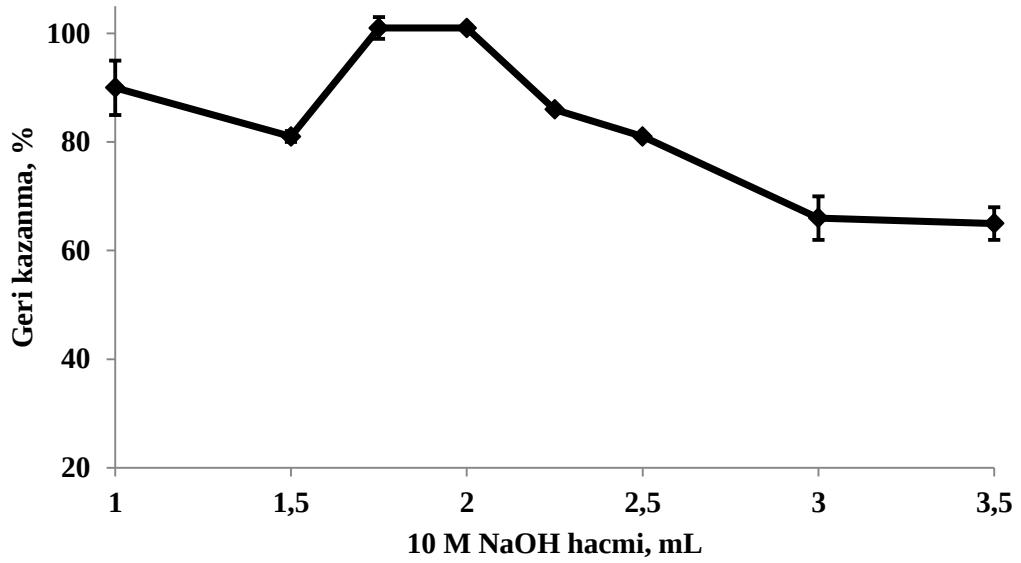
Cd(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için gereken optimum trietilamonyum bikarbonat hacmini belirlemek için farklı hacimlerde trietilamonyum bikarbonat (250 μL –1250 μL) ekstraksiyon çözücülerini içeren çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Polar trietilamonyum bikarbonattan, apolar ekstraksiyon çözücü (trietil amin) fazı oluşturmak için tüm çözeltilere 10 M NaOH' ten 2,0 mL ilave edilmiştir. 500 μL –1250 μL ilavelerinde kantitatif geri kazanmaların elde edildiği görülmüştür (Şekil 3.26). Optimum trietilamonyum bikarbonat hacmi 750 μL olarak seçilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda örnek ortamıma 750 μL trietilamonyum bikarbonat ilave edilmiştir.



Şekil 3.26. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine TEA-BC hacminin etkisi (N: 3).

3.3.1.5. NaOH Hacminin Etkisi

Polar özellikteki trietilamonyum bikarbonattan, apolar özellikte trietil amin elde etmek için ortamdaki CO_2 ' in uzaklaştırılması yani amonyum ve/veya bikarbonat grupları üzerindeki hidrojenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için ortama NaOH ve HCl ilavesi, çözeltinin ısıtılması, çözeltinin içerisinden N_2 gazı geçirilmesi ve bu çözeltinin ultrasonik titreşim ile degaze edilmesi gibi birçok alternatif bulunmaktadır. Bu çalışmada hızlı ve kolay bir şekilde trietil amin fazı oluşturduğu, kolay bulunabilir ve ucuz olduğu için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için 750 μL trietilamonyum bikarbonat içeren model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde 10 M' lık NaOH çözeltisinden 1,0-3,5 mL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiştir. 1,75-2,0 mL NaOH çözeltisinin ilavesinde kantitatif sonuçlar elde edilmiş daha düşük ve daha yüksek hacimlerde sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür (Şekil 3.27). Optimum NaOH hacmi 2,0 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 3.27. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine 10 M NaOH hacminin etkisi (N: 3).

3.3.1.6. Örnek Hacminin Etkisi

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

3.3.1.7. Matriks Etkisi

Yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve anyonların geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi üzerinde bozucu etki yapma ihtimali de vardır. Uygulanan metodun seçiciliğini yabancı iyonların varlığında test etmek amacıyla yapılan çalışmalarda 0,067 µg/mL Cd(II) iyonu içeren 10 mL' lik çözeltilere farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklendikten sonra bu çözeltilere optimum şartlarda geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 3.18' de verilmiştir. Bu sonuçlar, sulu ortamda Tablo 3.18' de belirtilen koşullarda geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin eser miktardaki kadmiyumun zenginleştirilmesinde engelleme olmadan tayininin mümkün olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.18. Kadmiyumun geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi (N: 3).

İyon	Eklenen tuz	Eklenen derişimler mg L ⁻¹	Matriks iyonu/Cd(II)	Geri kazanma, %
Na ⁺	NaNO ₃	5000	75000	101±4
K ⁺	KCl	1000	15000	95±4
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	500	7500	99±7
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	500	7500	99±1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	2,5	37,5	99±1
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	5	75	100±7
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	150	101±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	5	75	97±4
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	10	150	99±1
Cl ⁻	KCl	1000	15000	95±4
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	15000	93±0
F ⁻	NaF	1000	15000	96±0

3.3.1.8. Yöntemin Analitik Performansı

Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 7 paralel 15 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Kadmiyum için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile 0,16 µg L⁻¹ ve 0,53 µg L⁻¹ dir. Optimum şartlar altında geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi 20 µg L⁻¹ Cd(II) iyonu içeren çözeltilere uygulanmış ve son hacimdeki kadmiyum derişimi alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi için % bağıl standart sapma değeri (% BSS) ve zenginleştirme faktörü sırası ile % 5,4 ve 30 olarak bulunmuştur. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,999 tayin katsayısı (R²) ile [y=0,05x10⁻⁴+0,0075x], şeklindedir. Kalibrasyon doğrusu denklemi 30 katlık zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır. (y= Alevli AAS' den ölçülen

Absorbans Değeri, x = Konsantrasyon). Yöntem için frekans değeri 24 örnek/saat olarak bulunmuştur.

3.3.1.9. Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirilen yöntem Kayseri’ den toplanan su örneklerine (Baraj suyu ve kuyu suyu), TMDA-51.3 Lake Ontario Water (Ontario gölü suyu), TMDA-53.3 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), SPS-WW2 Waste water (Atık su), (INCT-OBTL-5) Oriental BasmaTobacco Leaves (Tütün yaprağı), 1573a Tomato Leaves (Domates yaprağı) sertifikalı referans maddelerine ve Kayseri marketlerinde satılan domates, şeftali, yeşil biber, maydanoz, marul, kabak, patlıcan, kekik ve çeşitli markalardaki sigara örneklerine uygulanmıştır. Bu örnekler bölüm 2.5.1.3’ de açıklandığı gibi mikroekstraksiyon yöntemini uygulamaya hazır hale getirilmiştir.

Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için gerçek örneklere analit ilavesi yapıp geri kazanabilirliği test edilmiştir. Gerçek örnek olarak Kayseri ili Baraj ve kuyu suyu Kayseri marketlerinde satılan domates, şeftali, yeşilbiber, maydanoz ve iki farklı sigara örnekleri kullanılmıştır. Bölüm 2.5.1.3’ de anlatıldığı şekilde hazırlanan örneklere Tablo 3.19’ da belirtilen miktarlarda kadmiyum standardı ilave edilmiştir. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimi AAS’ de mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.19’ da verilmiştir. % 94 - % 105 arasında geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Optimize edilen bir analitik metodun doğruluğunu test etmenin en önemli yolu sertifikalı referans madde analizleridir. Bundan dolayı geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla geliştirilen yöntem TMDA-51.3 Lake Ontario Water (Ontario gölü suyu), TMDA-53.3 fortified water (Metal eklemesi yapılmış su), SPS-WW2 Waste water (Atık su), Oriental BasmaTobacco Leaves (INCT-OBTL-5) (Tütün yaprağı), 1573a Tomato Leaves (Domates yaprağı) sertifikalı referans maddelerindeki kadmiyum derişiminin analizi için kullanılmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS’ de mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.20’ de verilmiştir. Elde edilen sonuçların sertifikalı referans madde içerikleri ile karşılaştırdığı zaman uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3.19. Gerçek örneklerden kadmiyumu geri kazanma çalışması (N: 3).

Örnek	Eklenen µg	Bulunan µg	Geri kazanma %	Örnek	Eklenen µg	Bulunan µg	Geri kazanma %
Baraj suyu	0,00	TSA ^a	-	Kuyu suyu	0,00	TSA	
	0,15	0,151±0,002 ^b	101		0,25	0,254±0,006	102
	0,30	0,306±0,006	102		0,50	0,516±0,006	103
Domates	0,0	0,030±0,002	-	Şeftali	0,00	TSA	
	0,15	0,179±0,009	99		0,20	0,197±0,000	99
	0,30	0,346±0,004	105		0,40	0,387±0,015	97
Yeşil biber	0,00	TSA	-	Maydanoz	0,00	0,036±0,003	
	0,25	0,251±0,010	100		0,25	0,280±0,017	98
	0,50	0,501±0,006	100		0,50	0,502±0,009	94
Sigara-I	0,00	0,043±0,002	-	Sigara-II	0,00	0,074±0,006	
	0,20	0,254±0,009	104		0,25	0,333±0,007	102
	0,40	0,439±0,009	99		0,50	0,589±0,016	103

^aTSA: Tayin sınırının altında,^bX_{ort} ± s (X_{ort}: Bulunan ortalama değer, s: Analiz sonuçlarının standart sapması).

Ekleme-geri kazanma çalışmaları ve sertifikalı referans madde analizleri ile yapılan yöntem doğruluğu çalışmaları, geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yönteminin çeşitli su, gıda ve sigara örneklerinin kadmiyum içeriklerinin matriks ortamından etkilenmeden doğru bir şekilde analiz edilebileceğini göstermektedir. Bundan dolayı mikroekstraksiyon yöntemi son olarak Kayseri marketlerinde satılan marul, kabak, patlıcan, kekik ve dört farklı sigara örneğinin kadmiyum içeriklerinin analizi için uygulanmıştır. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimleri AAS' de mikroenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.21' de verilmiştir.

Tablo 3.20. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N: 3).

Sertifikalı referans madde	Sertifika değeri, $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan, $\mu\text{g L}^{-1}$	Geri kazanma, %
TMDA-51.3 Lake Ontario water (Ontario göl suyu)	25,9	24,2±0,8 ^a	93
TMDA-53.3 fortified water (Metal ilavesi yapılmış su)	118	118±4	100
SPS-WW2 Waste water (Atık suyu)	100±0,5	97±6	97
Sertifikalı referans madde	Sertifika değeri $\mu\text{g g}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g g}^{-1}$	Geri kazanma %
1573a Tomato leaves (Domates yaprağı)	1,52±0,04	1,41±0,003	93
INCT-OBTL-5 Oriental basma tobacco leaves (Tütün yaprağı)	2,64±0,14	2,62±0,04	99

^a $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Bulunan ortalama değer s: standart sapma)

Tablo 3.21. Bazı gıda örneklerinin analit içerikleri (N: 3).

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

^aTSA: Tayin sınırının altında,

^b $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Bulunan ortalama değer, s: standart sapma).

3.4. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

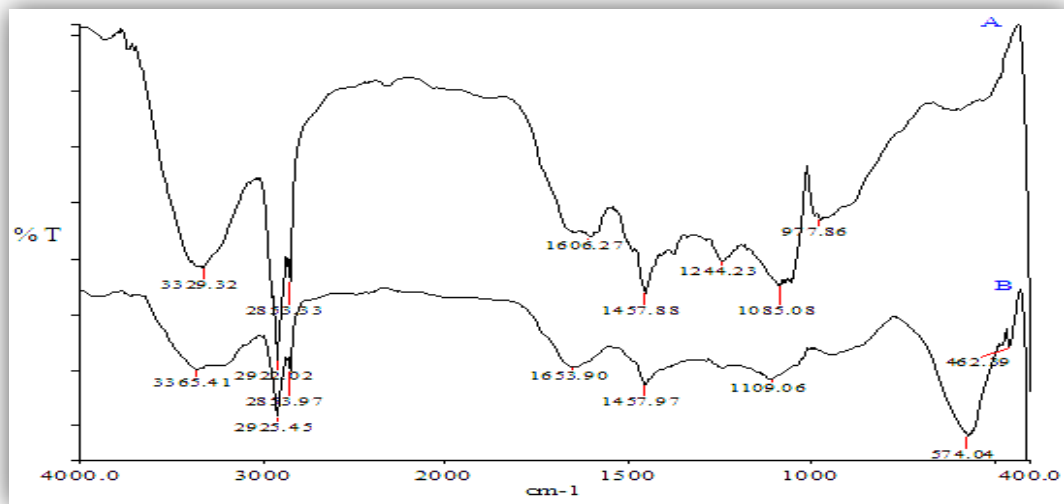
3.4.1. Ziramın Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi

Bu çalışmada karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bu yeni materyal su, gıda ve sentetik örneklerde eser düzeyde bulunan ziramın (çinko dimetilditiyokarbamat) manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ile matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için adsorban olarak kullanılmıştır.

Ziramın manyetik adsorban üzerinde zenginleştirilmesi üzerine etki eden pH, adsorban miktarı, karıştırma süresi, elüent türü ve hacmi, matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler optimize edilmiştir.

3.4.1.1. Sentezlenen Karboksil Grubu Modifiye Edilmiş Manyetik Nanoelmasın Karakterizasyonu

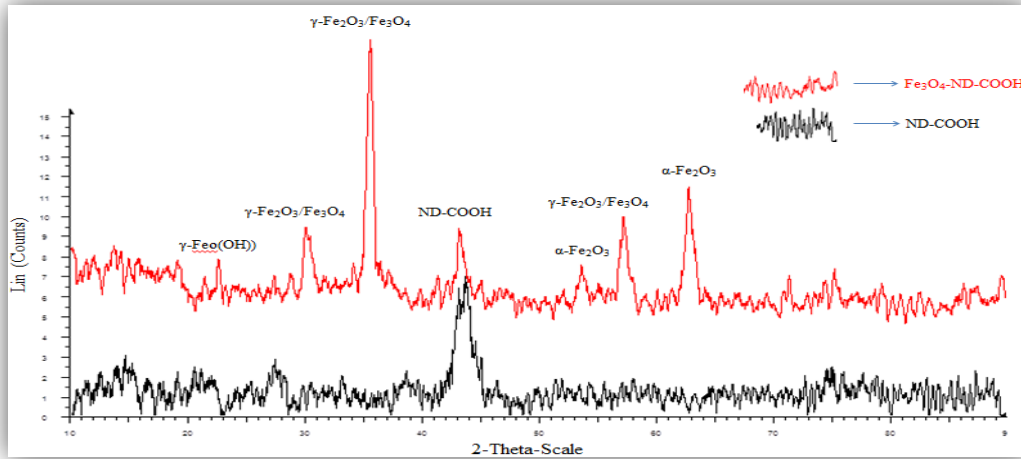
Nanoelmastan karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas sentezlenmiş ve bu yeni materyal FT-IR, SEM ve XRD yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Saf nanoelmasın karboksil grubu şeklinde modifiye edilmesine ve bu materyalin manyetikleştirilmesine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.28’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.28. Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmas (A) ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas (B) FT-IR spektrumları.

Şekil 3.28 (A) incelendiğinde karboksil grubuna ait 3329 cm^{-1} dalga sayısında OH-titreşim hareketi ve 1606 cm^{-1} dalga sayısında C=O titreşim hareketine ait 2 adet spesifik pik görülmektedir. Bu pikler karboksil grubuna ait karakteristik piklerdir.

Karboksil modifiye edilmiş manyetik nanoelmasa ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 574 cm^{-1} ve 462 cm^{-1} dalga sayılarında iki adet yeni pik görülmektedir (Şekil 3.28 (B)). Bu pikler Fe-O titreşim hareketine ait spesifik piklerdir. Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmasa ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmasa ait XRD spektrumları Şekil 3.29’ da gösterilmiştir.

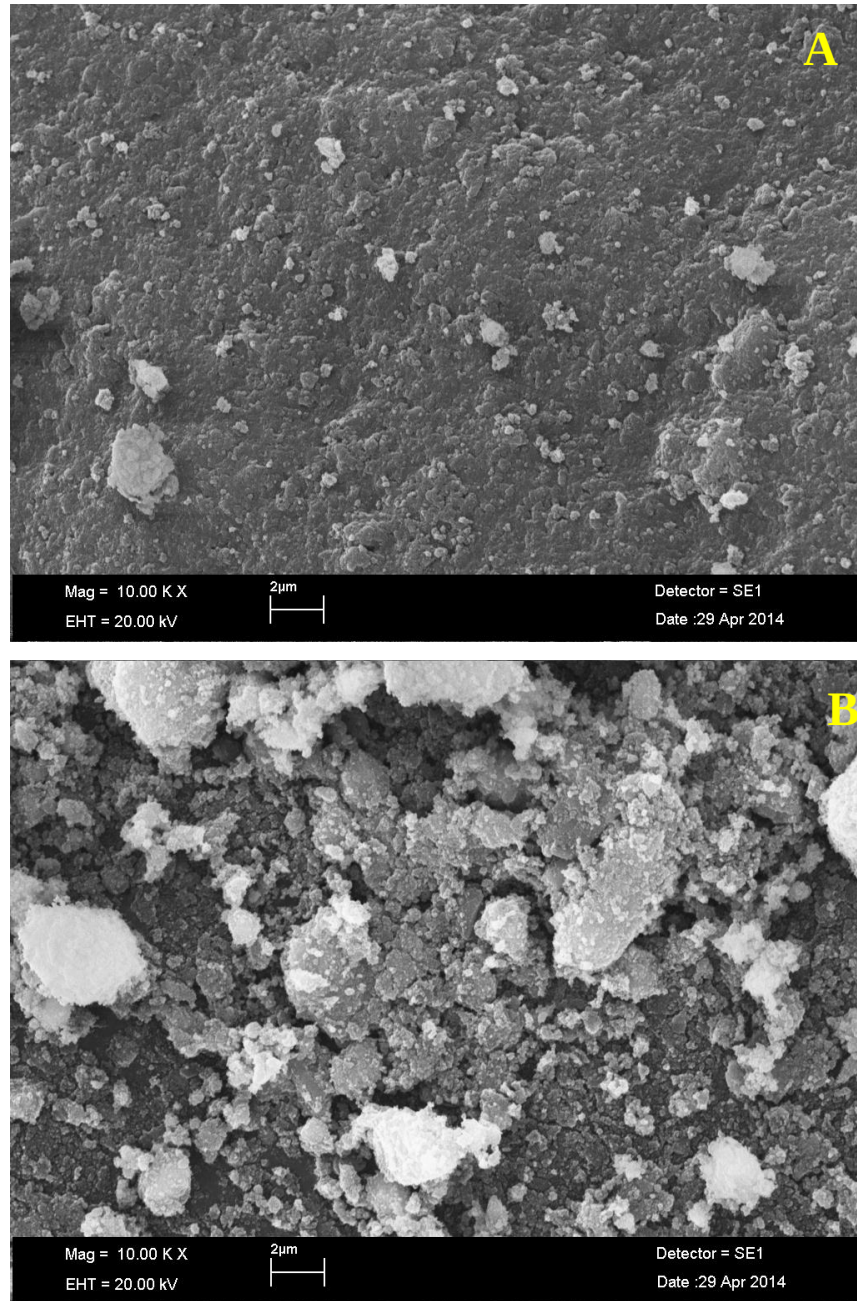


Şekil 3.29. Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmas (A) ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas (B) XRD spektrumları.

Karboksil modifiye edilmiş manyetik nanoelmasa ait XRD spektrumu incelendiğinde $43,8^\circ$ lik 2θ açısına denk gelen pikin nanoelmasa ait spesifik pik olduğu bununda literatürle uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 3.29 (A)). Bu çalışmada nanoelmasın manyetikleştirilmesi demir oksit oluşumu üzerinden olmaktadır. Bu süreçte magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve goetit (FeO(OH))’ ten oluşan dört farklı demir oksit bileşiği meydana gelir. Manyetik nanoelmasa ait XRD spektrumu incelendiğinde 3 temel pikin ($2\theta = 30,3^\circ$; $35,5^\circ$ ve $57,2^\circ$) maghemite veya magnetite ve 2 temel pikin ($2\theta = 54,0^\circ$ ve $63,1^\circ$) hematite ait olduğu görülmektedir (Şekil 3.29 (B)).

Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmasa ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmasa ait SEM görüntüleri Şekil 3.30 (A) ve Şekil 3.30 (B)' de gösterilmiştir.

İki SEM görüntüsü arasında çok belirgin farkların olduğu ve nanoelmas yüzeyinde demir oksit nano partiküllerinin olduğu gözlenmektedir



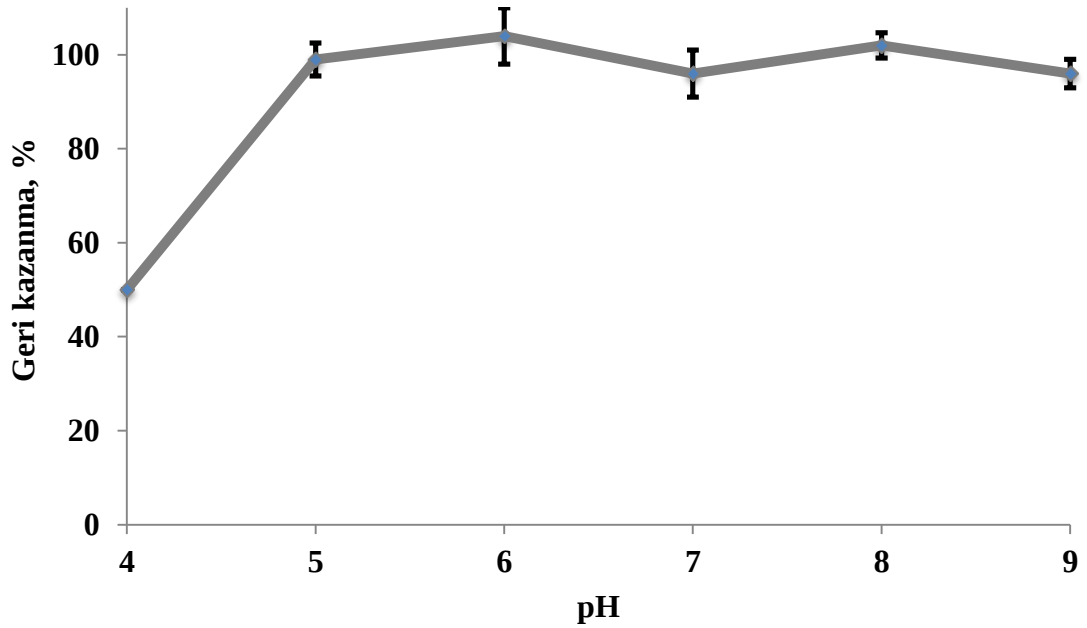
Şekil 3.30. Karboksil grubu modifiye edilmiş nanoelmas (A) ve karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas (B) SEM görüntüleri.

Sentezlenen materyale ait elde edilen tüm karakterizasyon verileri nanoelmas üzerinde karboksil gruplarının oluştuğunu ve elde edilen materyalin manyetik özellik taşıdığını ispatlamaktadır.

3.4.1.2. pH Etkisi

Eser türlerin uygun bir adsorban üzerinde tutunarak zenginleştirildiği literatür çalışmaları incelendiğinde adsorban üzerinde gerekli yük gruplarının oluşması ve bu sayede analitin adsorpsiyonunun gerçekleşmesi için ortam pH' ının en önemli ve optimize edilmesi gereken parametre olduğu görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon verimi için geçerli olan optimum pH aralıklarını saptamak amacıyla pH' ı 4,0-9,0 arasında değişen model çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 3.31' de gösterilmiştir. pH 5,0-9,0 arasında kantitatif sonuçlar elde edilmiş ve pH 4,0' ın altında geri kazanma değerinin kantitatif olmadığı görülmektedir.

Bu pH aralığında kantitatif sonuçların elde edilmesi, asidik bölgelere inildikçe geri kazanma değerlerinin kantitatif olmamasının en önemli neden zıram ile adsorban arasındaki yük etkileşimidir. Bazik bölgelere gidildikçe nanoelmas üzerinde bulunan karboksil grubu hidrojeni kaybetmekte ve (-) yük kazanmaktadır. Bu durumda zıram merkezinde bulunan Zn^{2+} iyonları ile adsorban arasında elektrostatik etkileşim artmakta ve dolayısıyla adsorpsiyon artmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada optimum pH 6,0 olarak seçilmiştir.

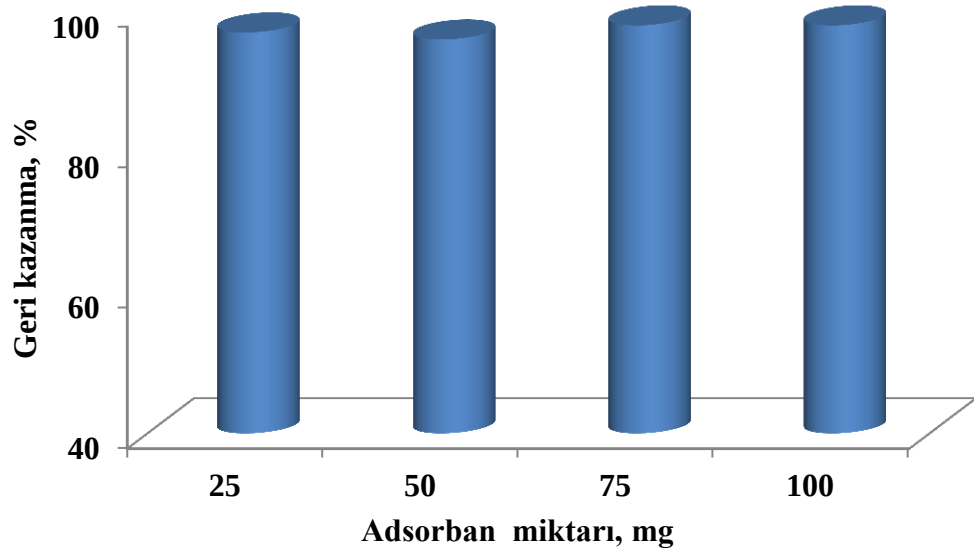


Şekil 3.31. Ziramın geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

3.4.1.3. Adsorban Miktarının Etkisi

Organik ve/veya inorganik analitlerin uygun bir adsorban üzerinde adsorpsiyonu adsorban miktarı ile direkt ilişkilidir. Çözelti ile etkileşimde olan adsorban miktarı hem adsorbe olan analit miktarını hemde adsorpsiyon kinetiğini etkilemektedir. Bundan dolayı adsorpsiyon temelli zenginleştirme çalışmalarında adsorban miktarı optimize edilmesi gereken bir parametredir.

Adsorban miktarının ziramın geri kazanma verimi üzerine etkisini incelemek için pH' ı 6 olan model çözeltilere 25-100 mg arasında değişen miktarlarda adsorban ilavesi yapılmış ve bu karışımlara geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Geri kazanma değerlerinin adsorban miktarı ile değişimi Şekil 3.32' de verilmiştir. Şekil 3.32 incelendiğinde ziramın 25-100 mg aralığında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. Optimum adsorban miktarı 25 mg olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.32. Ziramın geri kazanma değeri üzerine adsorban miktarı etkisi (N: 3).

3.4.1.4. Elüent Türü, Derişimi ve Hacminin Etkisi

Elüsyon işlemini gerçekleştirmek için Tablo 3.19’ da belirtilen elüentlerin geri kazanma verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Geri kazanma değerleri incelendiğinde asetonda hazırlanmış 0,25 M ve 0,5 M HNO_3 çözeltileri kullanıldığı zaman kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği ancak su ortamında hazırlanmış 0,25 M ve 0,5 M HNO_3 çözeltileri ve organik çözücülerin elüent olarak kullanıldığı durumlarda sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür. Ziram temelde bir metal ligand kompleksi yapısındadır. Metal-ligand komplekslerinin çözünürlüğü organik ve sulu ortamlara kıyasla asidik organik çözücülerde artmaktadır. Bu durum elüasyon veriminin artmasını ve dolayısıyla kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır. Yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı bu çalışmada asetonda hazırlanmış 0,25 M HNO_3 çözeltisi elüent olarak kullanılmıştır. Adsorban üzerinde tutunan ziramın kantitatif olarak elüe edilmesinde gerekli olan minimum ve uygun elüent hacmini bulmak için hacmi 1-3 mL arasında değişen asetonda hazırlanmış 0,25 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. 1 mL elüentin kantitatif sonuçlar elde etmek için yeterli olduğu görülmüştür (Tablo 3.22).

Tablo 3.22. Ziramın geri kazanma değeri üzerine elüent türü ve hacminin etkisi (N: 3).

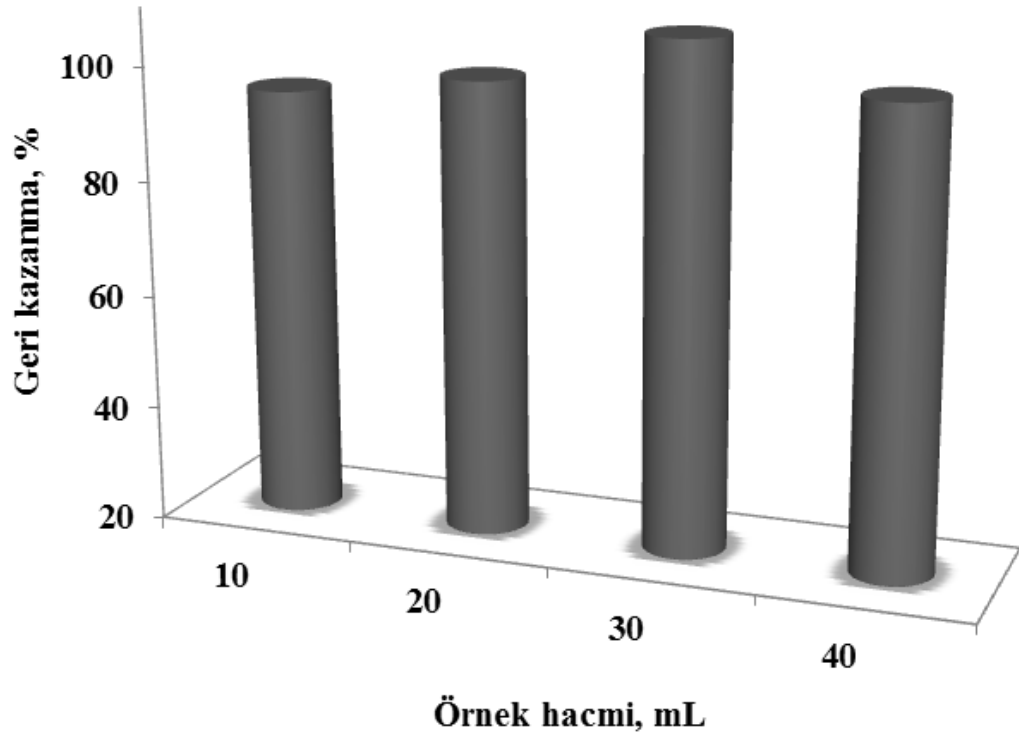
Elüent	Geri kazanma, %
Metanol	<10
Etanol	<10
Aseton	<10
0,5 M HNO ₃	77±1
Asetonlu 0,5 M HNO ₃	100±1
1 mL Asetonlu 0,25 M HNO ₃	97±4
2 mL Asetonlu 0,25 M HNO ₃	109±4
3 mL Asetonlu 0,25 M HNO ₃	96±1

3.4.1.5. Vorteks Süresi Etkisi

Ziramın adsorpsiyonu ve adsorbe olmuş ziramın tekrar desorpsiyonu için vorteks ile karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi elde etmek için için geliştirilen yöntem pH' ı 6 olan model çözeltilere uygulanmıştır. Bu model çözeltilerin üzerine 25 mg adsorban ilave edilmiş ve 1-4 dakika aralığında vorteks ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 2 dk. vorteks süresinde ziram için kantitatif sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Optimum vorteks çalkalama süresi 2 dk. olarak belirlenmiştir. Adsorban üzerinde tutunan ziramın desorpsiyonu için vorteks karıştırma süresinin etkisi 1-4 dk. aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar 1 dk. vorteks karıştırma süresinin desorpsiyon için yeterli olduğunu göstermiştir. Optimum vorteks çalkalama süresi 1 dk. olarak belirlenmiştir. Hem adsorpsiyon hemde desorpsiyon süreleri için elde edilen sonuçlar kullanılan adsorbanın yüzey alanının yüksek olmasından dolayı adsorban ile çözelti fazları arasında kütle transferinin hızlı olduğunu göstermektedir. Bu da yöntemin en önemli avantajlarından birisidir.

3.4.1.6. Örnek Hacminin Etkisi

Optimum şartlar altında, 10 ile 40 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltilere uygulanmış ve elde edilen sonuçlardan geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. 10-40 mL örnek hacmi aralığında elde edilen tüm sonuçlar kantitatifdir (Şekil 3.33). Son hacim 0,25 mL olduğu için 160 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.



Şekil 3.33. Ziramın geri kazanma değeri üzerine örnek hacminin etkisi (N: 3).

3.4.1.7. Matriks Etkisi

Yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve anyonların geliştirilen manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi üzerindeki bozucu etkileri araştırılmıştır. Uygulanan metodun seçiciliğini yabancı iyonların varlığında test etmek amacıyla yapılan çalışmalarda 0,5 µg/mL ziram içeren 10 mL' lik model çözeltilere farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklendikten sonra bu çözeltilere yöntem uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 3.23' de verilmiştir. Bu sonuçlar, belirtilen matriks ortamında geliştirilen manyetik katı faz ekstraksiyonu yönteminin sorunsuz bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

3.4.1.8. Yöntemin Analitik Performansı

Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 11 paralel 40 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun

eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Ziram için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile $5,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $17,5 \mu\text{g L}^{-1}$ dir. Optimum şartlar altında yöntem $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ziram içeren çözeltilere uygulanmış ve yöntem için % bağıl standart sapma değeri (% BSS) ve zenginleştirme faktörü sırası ile % 7,0 ve 160 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.23. Ziramın geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi (N: 3).

İyon	Eklenen	Konsantrasyon, mg L^{-1}	Geri Kazanma, %
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1000	101±4
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1000	94±7
K^+	KCl	1000	100±3
Na^+	NaNO_3	1000	99±3
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20	100±3
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	99±2
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20	92±2
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	20	97±1
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	99±1
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20	95±4
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	94±6
Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	20	99±1
Cl^-	KCl	1000	100±3

3.4.1.9. Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirilen yöntem Kayseri’ den toplanan su örneklerine (içme suyu ve göl suyu), Kayseri marketlerinde satılan pirinç ve bulgur örneklerine ve farklı pestisitleri içeren sentetik çözeltilere uygulanmıştır. Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için bu örnekler analit ilavesi yapıp geri kazanabilirliği test edilmiştir. Ekleme geri kazanma çalışmaları literatürde anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir [179].

Alınan katı örnekler 24 saat boyunca 90°C ’ de etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. 1 gram pirinç ve bulgur örneklerinden 3 paralel olacak şekilde beherlere alındıktan sonra üzerlerine Tablo 3.24’ de belirtilen miktarlarda asetonitril içerisinde hazırlanmış ziram standartlarından ilave edilmiş ve bu karışım bir öğütücüde karıştırılarak ziramın örnekler ile homojen karışması sağlanmıştır. Daha sonra bu örnekler 15 mL asetonitril ile alınıp 1 saat boyunca mekanik çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Bu yöntem ile katı örnekler içerisindeki ziramın asetonitril fazına ekstrakte olması sağlanır. Daha sonra bu örnekler mavi band süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzgeç kağıdı 10 mL asetonitril ile

tekrar yıkanmıştır. Elde edilen çözelti sıcak su banyosunda (70-90 °C) 2 mL' ye kadar buharlaştırılmıştır. Bu çözelti kuruluğa kadar her hangi bir ısı işlem uygulanmadan kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Santrifüj tüpü dibinde katılaştıran ziram NaOH çözeltisi ile çözülmüş, gerekli seyreltme işlemi ve pH ayarlamasından sonra bu örnekler geliştirilen yöntem uygulanmıştır.

Bölüm 2.6.1.3' de anlatıldığı şekilde hazırlanan içme suyu ve göl suyu örneklerine ve farklı miktarlarda pestisit içeren çözeltilere Tablo 3.24' de belirtilen miktarlarda ziram standardı ilave edilmiştir. Yöntem her bir örnek için 3 paralel uygulanmış ve son hacimde bulunan analit derişimi AAS' de mikroyenjeksiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.24' de verilmiştir. % 93 - % 101 arasında geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Tablo 3.24. Farklı matriks ortamlarında ziramı geri kazanma çalışması (N: 3).

Örnek	Eklenen, μg	Bulunan, μg	Geri Kazanma, %
Çeşme suyu	0	TSA ^a	-
	3	2,92±0,09 ^b	97
	6	6,05±0,07	101
Göl suyu	0	TSA	-
	2	1,96±0,11	98
	4	3,89±0,04	97
Pirinç	0	TSA	-
	3	3,0±0,3	100
Bulgur	0	TSA	-
	2	2,1±0,4	101
Sentetik karışımlar	Eklenen, μg	Bulunan, μg	Geri Kazanma, %
<u>Karışım-I</u>			
Ziram	15	13,9 ± 0,5	93
Ferbam (300 μg)			
Diethilditiyokarbamat (300 μg)			
Dimethilditiyokarbamat (300 μg)			
<u>Karışım-II</u>			
Ziram	15	14,3 ± 0,2	95
Ferbam (600 μg)			
Diethilditiyokarbamat (600 μg)			
Dimethilditiyokarbamat (600 μg)			

^aTSA: Tayin sınırının altında,

^b $\bar{X}_{\text{ort}} \pm s$ ($\bar{X}_{\text{ort}}$: Bulunan ortalama değer, s : Analiz sonuçlarının standart sapması)

4. BÖLÜM

TARTIŞMA – SONUÇ VE ÖNERİLER

Bazı çevre, biyolojik ve gıda örneklerinde bulunan Cu, Au, Fe, Cd ve Cr elementlerinin, ziram pestisidinin ve Rodamin B' nin yeni nesil çevre dostu çözücüler kullanılan sıvı faz mikroekstraksiyonu ve manyetik katı faz ekstraksiyonu çalışmaları ile ayrılmaları, zenginleştirilmeleri sonrası tayinleri için yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmalar; yöntem optimizasyonu, yönteme ait analitik performans göstergelerinin hesaplanması, ve gerçek örnek uygulaması gibi basamaklardan oluşmaktadır.

4.1. Supramoleküler Çözücüler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

a- Bakırın Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Bu çalışmada çeşitli su ve gıda örneklerinde bulunan Bakırın matriks ortamından ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini için supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kombinasyonunu içeren yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Cu(II) iyonunun, dimetil ditiyokarbamat ile kompleksi oluşturmuş ve bu kompleksin 1-dekanol-THF' den oluşan supramoleküler çözücü fazına ekstrakte edilebilmesinde etkili olan analitik parametreler optimize edilmiştir. Optimum deneysel parametreler Tablo 4.1' de verilmektedir.

Tablo 4.1 değerlendirildiğinde; pH: 6,0' a tamponlanmış 15 mL hacmindeki model çözeltide bulunan Cu(II) iyonları, 0,2 mg DMDC ilavesi ile hidrofobik kompleks oluşturmuş ve bu Cu(II)-DMDC kompleksi 125 µL 1-dekanol, 400 µL THF' den oluşan supramoleküler çözücü vasıtasıyla 5 dakika ultrasonik banyoda tutularak 1-dekanol fazına ekstrakte edilmiştir. Bu işlemler sonunda Cu(II) iyonu kantitatif olarak geri kazanılmaktadır.

Gerçek örnek ortamında bulunan ve yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının Bakırın geri kazanma verimi üzerine etkisi geliştirilen yöntemin performansını etkileyen parametrelerden birisidir. Tablo 4.1’ de görüldüğü gibi yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek iyonların yüksek konsantrasyonda olması durumunda bile kantitatif sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Bakırın supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının optimum deneysel parametreleri.

Parametre	Optimum değer
pH	6,0
1-dekanol hacmi, μL	125
THF hacmi, μL	400
DMDC miktarı, mg	0,2
Ultrasonik titreşim süresi, dk.	5
Santrifüj süresi, dk.	6
Örnek hacmi, mL	15
Son hacim, μL	250

Yöntem optimizasyonu sonrasında, yöntemle ait analitik performans değerleri belirlenmiştir (Tablo 4.2).

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için farklı mineralli su örneklerine ve gıda örneklerine ekleme geri kazanma çalışması yapılmıştır. Örneklerle ilave edilen analit miktarları ile geri kazanılan analit miktarları arasında önemli bir fark görülmemiştir (Tablo 3.2).

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, aynı zamanda geliştirilen yöntem TMDA-64.2 Water-Trace Elements (su), SRM 1568A Rice Flour (Pirinç unu) ve 8433 Corn Bran (Mısır kepeği) standart referans maddelerinin bakır içeriğinin analizine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçların sertifika değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 3.3).

Yöntem optimizasyonunun tamamlanması ve doğruluğunun ispatı sonrasında, geliştirilen yöntem Kayseri marketlerinde satılan üç farklı meyve aromalı mineralli su

örneğine, tel şehriye, beyaz kuru fasülye, nohut ve kırmızı mercimek örneklerinin bakır içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır (Tablo 3.4).

Tablo 4.2. Bakırın supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.

Parametre	Optimum değer
Zenginleştirme faktörü	60
Gözlenebilme sınırı, 3s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,52
Tayin sınırı, 10s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	1,71
Bağıl standart sapma, %	2,6
Ortalama geri kazanma, %	98,9
Kalibrasyon doğrusu denklemi (Zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır).	$y=0,0017x+5 \times 10^{-5}$
Tayin katsayısı, R^2	0,989

Geliştirilen yöntemin, zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma değerleri açısından alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin kullanıldığı literatür çalışmaları ile karşılaştırması Tablo 4.3’ de verilmektedir. Geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yönteminin zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma değerleri bakımından literatürdeki yöntemlerden daha üstün ve/veya karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. Bu da su ve gıda örneklerinde düşük konsantrasyonda bulunan bakırın tekrarlanabilir sonuçlar ile tayini için literatüre yeni bir zenginleştirme çalışması kazandırılması bakımından önemlidir.

Geliştirilen bu yöntem;

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

Tablo 4.3. Bakırın supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yönteminin alevli AAS' nin kullanıldığı literatür çalışmaları ile karşılaştırılması.

Yöntem	ZF	GS $\mu\text{g L}^{-1}$	BSS %	Referans
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu	136,6	0,45	3,3	181
İyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu	56	1,9	3,8	182
Oyuk fiber destekli sıvı membran mikroekstraksiyonu	551	4	6	183
Katı faz ekstraksiyonu	41	0,56	1,6	184
Akış enjeksiyon bulutlanma noktası ekstraksiyonu	99	0,57	2,3	185
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu	48	3	5,1	186
Supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu	60	0,52	2,6	Bu çalışma

b- Altının Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Bu çalışmada çevresel örneklerde bulunan altının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için supramoleküler çözücü oluşumuna dayanan yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Yöntemin temeli Au(II) iyonlarının, 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyol ile oluşturduğu kompleksin 1-dekanol-THF' den oluşan supramoleküler çözücü fazına ekstraksiyonuna dayanır. Bu ekstraksiyonun verimli bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olan analitik parametreler optimize edilmiştir. Optimum deneysel parametreler Tablo 4.4' de verilmektedir.

Tablo 4.4. Altının supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.

Parametre	Optimum değer
pH	6,0
1-dekanol hacmi, μL	50
THF hacmi, μL	200
DMDC miktarı, mg	0,05
Ultrasonik titreşim süresi, dk.	3
Santrifüj süresi, dk.	3
Örnek hacmi, mL	15
Son hacim, μL	250

Tablo 4.4 değerlendirildiğinde; pH: 6,0' a tamponlanmış, 0,05 mg 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiyol içeren 15 mL hacmindeki model çözeltide bulunan Au(III) iyonları, 50 μL 1-dekanol ve 200 μL THF kullanıldığında, elde edilen karışım 3 dakika ultrasonik titreşime maruz bırakıldığında kantitatif olarak geri kazanılmaktadır.

Matriks iyonlarının yöntemin bazı gerçek örneklerle uygulanması esnasında girişim yaptığı ve geri kazanma değeri üzerine etki ettiği bilinmektedir. Bu nedenle Tablo 3.5' de gösterilen iyonların altının geri kazanma değerine etkisi araştırılmıştır. Yüksek konsantrasyonlu tuz içeriğinde kantitatif sonuçların elde edildiği ancak Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının düşük konsantrasyonlarında dahi sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür. Fe^{3+} iyonunun matriks etkisini maskelemek için 75 mg NH_4F , Cu^{2+} , Mn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının matriks etkisini maskelemek için ise 25 mg EDTA ortama ilave edilmiştir (Tablo 3.5). Yöntem optimizasyonu sonrasında, yöntemin analitik performansını temsil eden parametreler belirlenmiştir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. Altının supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.

Parametre	Bulunan değer
Zenginleştirme faktörü	60
Gözlenebilme sınırı, 3s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	1,5
Tayin sınırı, 10s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	4,95
Bağıl standart sapma, %	4,2
Ortalama geri kazanma, %	98,0
Kalibrasyon doğrusu denklemi (Zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır).	$y = 0,07 \times 10^{-4} + 2,4 \times 10^{-4} x$
Tayin katsayısı, R^2	0,996

Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde analizi (Tablo 3.6) ve çevresel örneklerle yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları (Tablo 3.7) ile kontrol edilmiştir. Elde edilen veriler geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin su, maden, toprak ve kayaç örneklerinin altın içeriğinin analizinde doğru ve güvenilir şekilde çalıştığını ispatlamıştır.

Elde edilen bu memnun edici sonuçlar doğrultusunda geliştirilen yöntem, Niğde ve Erzincan’ dan toplanan kayaç ve maden örneklerinin altın içeriğinin analizine uygulanmıştır (Tablo 3.8).

Geliştirilen supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi analiz basamağında alevli AAS’ nin kullanıldığı literatürdeki diğer ayırma-zenginleştirme çalışmaları ile analitik performans açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 4.6).

Geliştirilen bu supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi aşağıdaki avantajlara sahiptir;

- ✓ Çok düşük konsantrasyonda analit içeriğini tayin edebilecek gözlenebilme sınırına sahiptir.
- ✓ Bu yöntem yüksek tekrarlanabilirliğe sahiptir.
- ✓ Bu yöntem yüksek ekstraksiyon verimi sunmaktadır.

- ✓ Bu yöntem ile yaklaşık 15-17 dakika içerisinde bir örnek içerisinde bulunan analitin tayini mümkündür.
- ✓ Organik çözücü kullanımı minimum düzeydedir.
- ✓ Bu yöntemde düşük miktarda gerçek örnek kullanımı ile doğru analizler mümkündür.
- ✓ Geliştirilen yöntem farklı matrikse sahip örneklerle uygulanabilmektedir.
- ✓ Mikro örnekleme ile analize uygundur.

Tablo 4.6. Altının supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu yönteminin literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması.

Yöntem	ZF	GS, $\mu\text{g L}^{-1}$	Örnek	Referans
Katı faz ekstraksiyonu	31	1,61	Su, toprak, sediment	[187]
Katı faz ekstraksiyonu	200	16,6	Su, toprak, maden	[188]
İyonik sıvı temelli sıvı faz mikroekstraksiyonu	40	3,4	Su, toprak	[189]
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	16	3,8	maden	[190]
Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu	34,8	0,45	İlaç, su	[191]
Supramoleküler çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu	60	1,5	Su, maden, kayaç	Bu çalışma

4.2. Derin Ötektik Çözücüler ile Yapılan Çalışmalar

a- Demirin Ultrasonik Titreşim Destekli Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz mikroekstraksiyonu

Bu çalışmada hayvan ciğeri örneklerinde bulunan demirin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi her hangi bir ara basamak olmaksızın direkt derin ötektik çözücü fazına ekstrakte edilebildiği ultrasonik titreşim destekli yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Bu ekstraksiyonun verimli bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olan analitik parametreler NIST SRM 1577b dana ciğeri sertifikalı referans maddesi kullanılarak optimize edilmiştir.

Tablo 4.7. Hayvan ciğerlerinde bulunan demirin ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonuna ait elde edilen optimum deneysel parametreler.

Parametre	Optimum değer
Ciğer örneği miktarı, mg	1,3-1,7
KK:LA mol oranları	1:1
DÖÇ hacmi, µL	750
Ultrasonik titreşim süresi, dk.	45
Son hacim, µL	750

Tablo 4.7 değerlendirildiğinde; 1,3-1,7 mg arasında alınan ciğer örneklerinin üzerine mol oranları 1:1 olan (Kolin klorür-Laktik asit) derin ötektik çözücüsünden 750 mikrolitre ilave edildiğinde ve elde edilen karışım 45 dakika ultrasonik titreşime maruz bırakıldığında ciğer örnekleri içerisinde bulunan demirin verimli ($\% > 95$) bir şekilde DÖÇ fazına ekstrakte edildiği görülmektedir.

Yöntem optimizasyonu sonrasında, yöntemin analitik performansını temsil eden parametreler belirlenmiştir (Tablo 4.8).

Tablo 4.8. Hayvan ciğerlerinde bulunan demirin ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonuna ait analitik performans değerleri.

Parametre	Bulunan değer
Gözlenebilme sınırı, (3s/m, µg mL ⁻¹)	0,026
Tayin sınırı (10s/m, µg mL ⁻¹)	0,085
Bağıl standart sapma (%)	1,4
Ortalama geri kazanma (%)	99,9
Kalibrasyon doğrusu denklemi	$y = 4,07 \times 10^{-3} + 0,039x$
Tayin katsayısı, R ²	0,998

Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde analizi ve ciğer örneklerine yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları ile ispatlanmıştır (Tablo 3.10). Yöntem doğruluğunun ispatı sonrasında geliştirilen bu ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu yöntemi farklı hayvan ciğeri örneklerinin demir içeriğinin

analizine başarı ile uygulanmıştır (Tablo 3.11). Geliştirilen ultrasonik titreşim destekli derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu literatürdeki diğer yöntemler ile analitik performans açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 4.9).

Tablo 4.9. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin literatürdeki diğer yöntemler ile karşılaştırılması.

Örnek	Yöntem	Ortalama demir konsantrasyonu mg kg ⁻¹	Gözlenebilme Sınırı µg L ⁻¹	Referans
Tavuk ciğeri	Mikrodalga çözünürleştirme-AAS	32,0±3,1	0,019	[192]
Keçi ciğeri		48,7±4,7		
Kuzu ciğeri		64,5±5,9		
Dana ciğeri		32,0 ±3,1		
Tavuk ciğeri	Mikrodalga çözünürleştirme-AAS	155±15	13	[193]
NBS dana ciğeri (1577)	ICP-OES	305±33	-	[194]
Domuz ciğeri	Yaş çözünürleştirme- ICP-MS	195	-	[195]
Kuzu ciğeri	Ultrasonik titreşim destekli derin ötektik	111±6-308±0	26	Bu çalışma
Dana ciğeri	çözücü	194±21-331±6		
Tavuk ciğeri	mikroekstraksiyonu- AAS	253±6		

Geliştirilen bu mikroekstraksiyon yöntemi;

- ✓ Katı örneklerden direkt DÖÇ fazına inorganik türlerin ekstraksiyonunda literatürde yapılan ilk çalışmalardan olması,
- ✓ Miligram düzeyinde örneklerin kullanılmasında dahi doğru analizlere imkan vermesi,
- ✓ Herhangi bir ara basamak olmaksızın katı fazdan direkt DÖÇ fazına ekstraksiyonun mümkün olması,

- ✓ Düşük gözlenebilme ve tayin sınırı sunması,
- ✓ Elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin yüksek olması,
- ✓ Ekstraksiyon veriminin yüksek olması,
- ✓ Her hangi bir toksik çözücünün kullanılmıyor olması,
- ✓ Mikro örnekleme ile analize uygun olması gibi birçok avantaja sahiptir.

b- Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu İle Krom Türlendirilmesi

Bu çalışmada çeşitli su örneklerinde bulunan Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlendirme yöntemi ile tayinleri için derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kombinasyonunu içeren yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde Cr(VI) iyonlarının dietil ditiyokarbamat ile kompleksi oluşturmuş ve bu kompleks kolin klorür-fenolden oluşan derin ötektik çözücü fazına ekstrakte edilmiştir. Cr(VI) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığı ancak Cr(III) iyonlarının geri kazanma değerinin % 5' in altında olduğu şartlar belirlenmiş ve bu şartlar için yöntem optimizasyonu yapılmıştır. Optimum deneysel parametreler Tablo 4.10' da verilmektedir.

Tablo 4.10. Cr(VI) iyonlarının derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının optimum deneysel parametreleri.

Parametre	Optimum değer
H ₂ SO ₄ konsantrasyonu, M	0,0175
DÖÇ hacmi, µL	450
THF hacmi, µL	450
DDTC miktarı, mg	0,5
Ultrasonik titreşim süresi, dk.	2
Santrifüj süresi, dk.	10
Örnek hacmi, mL	15
Son hacim, µL	750

Optimum şartlar altında alkali, toprak alkali, geçiş metali ve anyon iyonlarının yöntem üzerine gösterdikleri etkiler incelenmiştir. Tablo 3.12' de görüldüğü üzere çalışılan su örneklerinde muhtemel bulunabilecek iyonlar belirtilen konsantrasyonlarda yöntem üzerinde bozucu etki göstermemektedirler. Optimum şartlarda yönteme ait analitik performans göstergeleri belirlenmiştir (Tablo 4.11).

Tablo 4.11. Derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile kromun zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.

Parametre	Optimum değer
Zenginleştirme faktörü	20
Gözlenebilme sınırı, 3s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	5,5
Tayin sınırı, 10s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	18,2
Bağıl standart sapma, %	6,0
Ortalama geri kazanma, %	96,0
Kalibrasyon doğrusu denklemi (Zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır).	$y=8,2 \times 10^{-5} + 7,4 \times 10^{-4}x$
Tayin katsayısı, R^2	0,997

Geliştirilen yöntemin doğruluğu farklı standart referans madde analizleri ve ekleme geri kazanma çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Yapılan tüm çalışmalar için elde edilen geri kazanma değerlerinin % 93-107 arasında olduğu görülmüştür (Tablo 3.13-Tablo 3.14).

Geliştirilen yöntem, zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma değerleri açısından literatürde var olan diğer zenginleştirme ve tayin yöntemleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.12). Geliştirdiğimiz derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi yönteminin zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma değerleri bakımından literatürdeki yöntemlerden daha üstün ve/veya karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. Elde edilen tüm sonuçlar geliştirilen yöntemin su örneklerinde düşük konsantrasyonda bulunan Cr(III) ve Cr(III) türlerinin tekrarlanabilir sonuçlar ile tayininin mümkün olduğunu göstermektedir. Bu da literatüre yeni bir türleme-zenginleştirme çalışması kazandırılması bakımından önemlidir.

Tablo 4.12. Derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile kromun zenginleştirilmesi yönteminin literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.

Yöntem	ZF	GS $\mu\text{g L}^{-1}$	BSS %	Referans
Birlikte çöktürme-Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	40	1,17	7,7	196
Katı faz ekstraksiyonu-Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	25	45	-	197
Sıvı sıvı ekstraksiyonu-UV VIS spektrofotometresi	5	7,5	75	198
Bulutlanma noktası-Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	19	5,2	1,0	199
Katı faz ekstraksiyonu-Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	30	4,08	-	200
Katı faz ekstraksiyonu-Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	75	7,7	5,7	201
Katı faz ekstraksiyonu-Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	-	2	7	202
Sıvı faz mikroekstraksiyonu- -Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	20	5,5	6,0	Bu çalışma

Geliştirilen bu yöntem;

- ✓ Su örneklerinde Cr(VI) ve Cr(III) türlerinin analiz edilebiliyor olması,
- ✓ Asidik ortamda çalışıldığı için kromun çökmesinin muhtemel olmaması,
- ✓ Ekstraksiyon verimi, gözelenebilme sınırı, tayin sınırı ve tekrarlanabilirlik açısından iyi bir analitik performans göstermesi,
- ✓ Yaklaşık 15-20 dakika içerisinde mikroekstraksiyon ve analiz basamaklarının tamamlanıyor olması,
- ✓ Organik çözücü kullanımının minimum düzeyde olması,
- ✓ Düşük hacimde gerçek örnek kullanılması,
- ✓ Mikro örnekleme ile analize uygun olması gibi birçok avantaja sahiptir.

c- Rodamin B' nin Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Bu çalışmada bazı su ve kozmetik örneklerindeki Rodamin-B boyar maddesinin zenginleştirilmesi ve tayini için derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu-UV-VIS spektrofotometresi kombinasyonunu içeren bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemin temeli rodamin-B boyar maddesinin Tetrabutyl amonyum klorür-dekanoik asitten oluşan derin ötektik çözücü fazına ekstraksiyonuna dayanır. Bu ekstraksiyonun verimli bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olan analitik parametreler optimize edilmiştir. Optimum deneysel parametreler Tablo 4.13' de verilmektedir.

Tablo 4.13. Rodamin B boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.

Parametre	Optimum değer
pH	3,0
Tetrabutyl amonyum klorür/dekanoik asit oranı	1/2
DÖÇ hacmi, µL	300
THF hacmi, µL	300
Ultrasonik titreşim süresi, dk.	2
Santrifüj süresi, dk.	10
Örnek hacmi, mL	15
Son hacim, µL	600

Tablo 4.13 değerlendirildiğinde; pH: 3,0' a tamponlanmış, 15 mL hacmindeki model çözeltide bulunan rodamin-B, 300 µL DÖÇ ve 300 µL THF kullanıldığında, elde edilen karışım 2 dakika ultrasonik titreşime maruz bırakıldığında kantitatif olarak geri kazanılmaktadır.

Tablo 3.16' da gösterilen matriks iyonlarının Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine etkisi araştırılmıştır. Tablo 3.16' da görüldüğü üzere çalışılan örneklerde muhtemel bulunabilecek iyonlar belirtilen konsantrasyonlarda yöntem üzerinde bozucu etki göstermemektedirler.

Yöntem optimizasyonu sonrasında, yöntemin analitik performansını temsil eden parametreler belirlenmiştir (Tablo 4.14).

Tablo 4.14. Rodamin B boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.

Parametre	Bulunan değer
Zenginleştirme faktörü	25
Gözlenebilme sınırı, 3s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	2,2
Tayin sınırı, 10s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	7,3
Bağıl standart sapma, %	2,3
Ortalama geri kazanma, %	100
Kalibrasyon doğrusu denklemi (Zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır).	$y = 0,0037x + 6,3 \times 10^{-4}$
Tayin katsayısı, R^2	0,998

Geliştirilen yöntemin doğruluğu farklı su ve kozmetik örneklerine yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları ile kontrol edilmiştir (Tablo 3.17). Elde edilen veriler geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin farklı su ve kozmetik örneklerinin analit içeriğinin analizinde doğru ve güvenilir şekilde çalıştığını ispatlamıştır.

Geliştirilen yöntem literatürdeki diğer ayırma-zenginleştirme çalışmaları ile analitik performans açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 4.15).

Tablo 4.15. Rodamin-B boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılması.

Yöntem	ZF	GS, $\mu\text{g L}^{-1}$	Örnek	Referans
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu	65,5	1,05	Su, sabun, ruj ve boya	[203]
Katı faz ekstraksiyonu	40	3,14	Su ve ruj	[204]
Katı faz ekstraksiyonu	-	15	-	[205]
Manyetik Katı faz ekstraksiyonu	100	2,1	Meşrubat	[206]
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu	48	1,15	Su, meşrubat ve kozmetik	[207]
DÖÇ sıvı faz mikroekstraksiyonu	25	2,2	Su, kozmetik ürünler	Bu çalışma

Geliştirilen bu derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu-UV-VIS spektrofotometresi kombinasyonu yöntemi aşağıdaki avantajlara sahiptir;

- ✓ Rodamin B tayininde kullanılna HPLC, LC-MS gibi pahalı cihazlar yerine ucuz ve kullanımı kolay olan UV-VIS spektrofotometresi ile tayin mümkündür.
- ✓ Mikro örnekleme ile spektrofotometrik analize uygundur.
- ✓ Düşük gözlenebilme ve tayin sınırına sahiptir.
- ✓ Bu yöntem yüksek tekrarlanabilirliğe ve ekstraksiyon verimine sahiptir.
- ✓ Organik çözücü kullanımı minimum düzeydedir.
- ✓ Bu yöntemde düşük miktarda gerçek örnek kullanımı ile doğru analizler mümkündür.
- ✓ Geliştirilen yöntem su ve kozmetik ürünleri gibi farklı matrikse sahip örneklerle uygulanabilmektedir.

4.3. Switchable Çözücüler ile Yapılan Çalışmalar

a- Kadmiyumun Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Polaritesi anlık olarak değiştirilebilen yeni nesil (switchable) çözücüler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bu çözücüler çevresel örneklerde eser düzeyde bulunan kadmiyumun matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesinde ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada, su ile karışmayan trietil aminden (apolar form) su ile karışabilen trietilamonyum bikarbonat (polar) sentezlenmiş ve elde edilen yeni çözücü FT-IR ve ¹H-NMR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, trietil aminin tamamının trietilamonyum bikarbonata dönüştüğünü göstermiştir (Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.23).

Cd(II) iyonlarının amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ile hidrofobik kompleksi oluşturulmuş ve bu kompleks switchable çözücü çiftinin polar trietilamonyum bikarbonat formunun, apolar trietil amin fazına dönüşümü sırasında ekstrakte edilmiştir. Bu ekstraksiyonun verimli bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olan analitik parametreler model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Optimum deneysel parametreler Tablo 4.16’ da verilmektedir.

Tablo 4.16. Kadmiyumun switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasının optimum deneysel parametreleri.

Parametre	Optimum değer
pH	4,0
TEA-BC hacmi, μL	750
10 M NaOH hacmi, mL	2,0
APDC miktarı, mg	1,25
Santrifüj süresi, dk.	6
Örnek hacmi, mL	15
Son hacim, μL	500

Tablo 4.16 değerlendirildiğinde; pH: 4,0' a tamponlanmış, 1,25 mg APDC ve 750 μL TEA-BC içeren 15 mL hacmindeki model çözeltide bulunan Cd(II) iyonları, 10 M NaOH' in 2,0 mL ilavesiyle TEA fazına ekstrakte edilmiştir. Bu işlemler sonunda Cd(II) iyonu kantitatif olarak geri kazanılmaktadır.

Gerçek örnek ortamında bulunan ve yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek matriks iyonlarının kadmiyumun geri kazanma verimi üzerine etkisi geliştirilen yöntemin performansını etkileyen parametrelerden birisidir. Bu matriks iyonlarının Tablo 3.18' de verilen konsantrasyonlarının bulunması durumunda yöntem üzerinde bozucu etki göstermedikleri görülmüştür.

Tüm analitik değişkenler optimize edildikten sonra yöntem doğruluğu çevresel örneklerle yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları (Tablo 3.19) ve sertifikalı referans madde analizleri (Tablo 3.20) ile kontrol edilmiştir. Elde edilen veriler geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin, su, gıda ve sigara örneklerinin kadmiyum içeriğinin analizinde doğru ve güvenilir şekilde çalıştığını ispatlamıştır. Çalışmada gerçek örnek olarak bazı gıda ve sigara numuneleri kullanılmıştır (Tablo 3.21).

Yönteme ait analitik performans değerleri Tablo 4.17' de belirlenmiştir.

Tablo 4.17. Kadmiyumun switchable çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performans değerleri.

Parametre	Bulunan değer
Zenginleştirme faktörü	30
Gözlenebilme sınırı, 3s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,16
Tayin sınırı, 10s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,53
Bağıl standart sapma, %	5,4
Ortalama geri kazanma, %	97,8
Kalibrasyon doğrusu denklemi (Zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır).	$y=0,05 \times 10^{-4} + 0,0075x$
Lineer aralık, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,53-157
Tayin katsayısı, R^2	0,999

Geliştirilen switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi analiz basamağında alevli AAS' nin kullanıldığı literatürdeki diğer ayırma-zenginleştirme çalışmaları ile analitik performans açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 4.18).

Geliştirilen bu mikroekstraksiyon yöntemi;

- ✓ Farklı matrikse sahip örneklerin kadmiyum içeriğinin analizine uygulanabiliyor olması,
- ✓ Özel laboratuvar ekipmanlarına gereksinimin olmaması,
- ✓ Düşük gözlenebilme ve tayin sınırı sunması,
- ✓ Elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin yüksek olması,
- ✓ Ekstraksiyon veriminin yüksek olması,
- ✓ Organik çözücü kullanımının minimum düzeyde olması,
- ✓ Yaklaşık 10-12 dakika içerisinde mikroekstraksiyon ve analiz basamaklarının tamamlanıyor olması,
- ✓ Düşük miktarda gerçek örnek kullanılması,
- ✓ Mikro örnekleme ile analize uygun olması gibi birçok avantaja sahiptir

Tablo 4.18. Kadmiyumun switchable çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin literatürdeki bazı çalışmaları ile karşılaştırılması.

Yöntem	GS, $\mu\text{g L}^{-1}$	ZF	Örnekler	Referans
Katı faz ekstraksiyonu	2,8	15	Gıda	[208]
Katı faz ekstraksiyonu	0,45	80	Su, toprak, maden	[209]
Sıvı faz mikroekstraksiyonu	0,07	78	Su, yemeklik tuz	[210]
Oyuk fiber yenilenebilir membran ekstraksiyonu	1,3	120	Su	[211]
Ultrasonik temelli emülsiyon oluşum mikroekstraksiyonu	0,91	13,4	Su	[212]
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	0,099	57,7	Su	[213]
Birlikte çöktürme	0,27	25	Su, gıda	[214]
Switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyonu	0,16	30	Su, sebze, meyve, sigara	Bu çalışma

4.4. Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi ile Yapılan Çalışmalar

a. Ziramın Manyetik Katı Faz Mikroekstraksiyonu Yöntemi ile Zenginleştirilmesi

Bu çalışmada karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nanoelmas sentezlenmiş ve bu yeni materyal ziramın (çinko dimetilditiyokarbamat) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile indirekt tayini öncesi manyetik katı faz mikroekstraksiyonu kullanarak matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için adsorban olarak kullanılmıştır.

Nanoelmasın karboksil grubu ile modifikasyonu ve manyetik özellik kazandırılması sonucu elde edilen yeni materyalin karakterizasyonunda kullanılan FT-IR, SEM, XRD analizleri karboksil grubu modifiye edilmiş manyetik nano elmas sentezinin başarı ile tamamlandığını kanıtlamaktadır (Şekil 3.28, Şekil 3.29, Şekil 3.30).

Ziram uygun pH ortamında sentezlenen adsorban üzerinde adsorbe olmuş ve adsorbe olan ziram 1 mL asetonda hazırlanmış 0,25 M HNO_3 çözeltisinin ilavesiyle elüe edilerek zenginleştirilmiştir. Bu zenginleştirme yönteminin verimli bir şekilde

gerçekleştirilmesinde etkili olan analitik parametreler model çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Optimum deneysel parametreler Tablo 4.19’ da gösterilmiştir. Tablo 4.19’ da gösterilen optimum parametreler kullanıldığında ziram kantitatif olarak geri kazanılmaktadır.

Tablo 4.19. Ziramın manyetik katı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.

Parametre	Optimum değer
pH	6,0
Adsorban miktarı, μL	25
Elüent	1 mL asetonda hazırlanmış 0,25 M HNO_3
Adsorpsiyon için gerekli karıştırma süresi, dk.	2
Elüasyon için gerekli karıştırma süresi, dk.	1
Örnek hacmi, mL	40
Son hacim, μL	250

Gerçek örnek ortamında bulunan ve yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek matriks iyonlarının ziramın zenginleştirilmesi üzerine etkisi geliştirilen yöntemin performansını etkileyen parametrelerden birisidir. Matriks iyonlarının Tablo 3.23’ de verilen konsantrasyonlarının bulunması durumunda yöntem üzerinde bozucu etki göstermedikleri görülmüştür.

Optimum şartlar altında yöntemin analitik performansını temsil eden bazı parametrelerin değerleri saptanmıştır. Yönteme ait analitik performans değerleri Tablo 4.20’ de gösterilmiştir.

Yöntem doğruluğu çevresel ve sentetik örneklere yapılan ekleme geri kazanma çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Elde edilen veriler geliştirilen manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yönteminin çeşitli gıda, su ve sentetik örneklerin ziram içeriğinin analizinde doğru ve güvenilir şekilde çalıştığını ispatlamıştır (Tablo 3.24).

Geliştirilen manyetik katı faz mikroekstraksiyon yöntemi literatürdeki diğer zenginleştirme ve tayin yöntemlerinin gözlenebilme sınırı değerleri açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 4.21).

Tablo 4.20. Ziramın manyetik katı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasına ait analitik performansı

Parametre	Bulunan değer
Zenginleştirme faktörü	160
Gözlenebilme sınırı, 3s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	5,3
Tayin sınırı, 10s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	17,5
Bağıl standart sapma, %	7,0
Ortalama geri kazanma, %	98,0
Kalibrasyon doğrusu denklemi (Zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır).	$y=0,406x-0,051$
Lineer aralık, $\mu\text{g L}^{-1}$	8-128
Tayin katsayısı, R^2	0,9949

Tablo 4.21. Manyetik katı faz mikroekstraksiyonu ile ziramın zenginleştirilmesi ve tayini yönteminin literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.

Yöntem	GS $\mu\text{g L}^{-1}$	Referans
Voltametri	14	[215]
Sıvı sıvı ekstraksiyonu-UV-VIS spektrofotometresi		
sıvı sıvı ekstraksiyonu-alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	145	[216]
Katı faz ekstraksiyonu-UV-VIS spektrofotometresi	80	[217]
Voltametri	7,2	[84]
Elektroforez	570	[85]
Manyetik katı faz mikroekstraksiyonu	5,3	Bu çalışma

Geliştirilen bu yöntemin en önemli dezavantajı ziram dışında çinko türleri içeren su örneklerine uygulanamıyor olmasıdır. Fakat alevli atomik absorpsiyon spektrometresi dışında başka bir analiz yönteminin kullanılması durumunda geliştirilen manyetik katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi tüm doğal örnekler için uygulanabilir.

Geliştirilen bu yöntem;

- ✓ Kullanılan adsorbanın manyetik özelliğe sahip olmasından dolayı adsorpsiyon ve desorpsiyon sonrası faz ayrımlarının her hangi bir cihaza gerek kalmadan çok kolay bir şekilde yapılabiliyor olması,
- ✓ Yaklaşık 5-10 dakika içerisinde zenginleştirme ve analiz basamaklarının tamamlanıyor olması,
- ✓ Normal katı faz ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla çok daha hızlı olması,
- ✓ Miligram düzeyinde adsorban ile etkili bir zenginleştirme yapılabiliyor olması,
- ✓ Analizlerin her hangi bir pahalı cihaza gerek duyulmadan alevli AAS gibi kullanımı kolay ve ucuz bir cihaz ile yapılabiliyor olması,
- ✓ Zenginleştirme verimi, gözelenebilme sınırı, tayin sınırı ve tekrarlanabilirlik açısından iyi bir analitik performans göstermesi gibi birçok avantaja sahiptir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıdaki dergilerde yayınlanmıştır.

1. E. Yilmaz, M. Soylak, Development a Novel Supramolecular Solvent Microextraction Prcedure for Copper in Environmental Samples and its Determination by Microsampling Flame Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 126, 191-195 (2014).
2. E. Yilmaz, M. Soylak, Supramolecular Solvent Microextraction of Gold prior to its Determination by Microsample Injection System Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry, RSC Advances, 4, 47396-47401 (2014).
3. E. Yilmaz, M. Soylak, Ultrasound Assisted-Deep Eutectic Solvent Extraction of Iron from Sheep, Bovine and Chicken Liver Samples, Talanta, 136, 170-173 (2015).
4. E. Yilmaz, M. Soylak, Switchable polarity solvent for liquid phase microextraction of Cd(II) as pyrrolidinedithiocarbamate chelates from environmental samples, Analytica Chimica Acta, 886, 75-82 (2015).
5. E. Yilmaz, M. Soylak, 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, 160, 680-685 (2016).

6. E. Yilmaz, M. Soylak, Preparation and characterization of magnetic carboxylated nanodiamonds for vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of ziram in food and water samples, *Talanta*, 158 152-158 (2016).

7. “Rodamin B Boyar Maddesinin Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu” başlıklı çalışma “*Talanta*” dergisine gönderilmek üzere hazırlanmaktadır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında gerçekleştirilen mikroekstraksiyon çalışmalarında kullanılan yeni nesil çözücüler eser düzeydeki analitlerin zenginleştirilmesinde ilk defa kullanılmıştır. Bu alanda önemli yenilikler getirmiştir.

KAYNAKLAR

1. Butun, M., (2006). Sulardaki kursun iyonunun dolgulu kolonda at kestenesi ile adsorpsiyonu, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri,147 s.
2. Spehar, R. L., Fiandt, J. T., Anderson, R. L., & DeFoe, D. L. (1980). Comparative toxicity of arsenic compounds and their accumulation in invertebrates and fish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, **9**(1), 53-63.
3. Soylak, M., Tuzen, M., & Narin, I. (2006). Solid phase extraction of iron and lead in environmental matrices on amberlite XAD-1180/PV. **Química Nova**, **29**(2), 203-207.
4. Aydın, Z., 2003. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metallerin Alevli AAS ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile Tayini, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, Kayseri, 1-2 s.
5. Tuzen, M., & Soylak, M. (2007). Determination of trace metals in canned fish marketed in Turkey. **Food Chemistry**, **101**(4), 1378-1382.
6. Davis, A. C., Wu, P., Zhang, X., Hou, X., & Jones, B. T. (2006). Determination of cadmium in biological samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, **41**(1), 35-75.
7. A Chahid, A., Hilali, M., Benlhachimi, A., & Bouzid, T. (2014). Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, **147**, 357-360.
8. Ferreira, S. L., de Andrade, J. B., Maria das Graças, A. K., Pereira, M. D. G., Lemos, V. A., dos Santos, W. N., & da Silva, E. G. (2007). Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. **Journal of Hazardous Materials**, **145**(3), 358-367.

9. Khairy, M., El-Safty, S. A., & Shenashen, M. A. (2014). Environmental remediation and monitoring of cadmium. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **62**, 56-68.
10. Pyrzynska, K., & Kilian, K. (2007). On-line sorption-based systems for determination of cadmium with atomic spectrometry detectors. **Water Research**, **41**(13), 2839-2851.
11. ALOthman, Z. A., Habila, M., Yilmaz, E., & Soylak, M. (2012). Solid phase extraction of Cd (II), Pb (II), Zn (II) and Ni (II) from food samples using multiwalled carbon nanotubes impregnated with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol. **Microchimica Acta**, **177**(3-4), 397-403.
12. Tokay, F., & Bağdat, S. (2015). Determination of Iron and Copper in Edible Oils by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Liquid-Liquid Extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **92**(3), 317-322.
13. Soylak, M., Yilmaz, E., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., & Sheibani, M. (2012). Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry determination of lead (II) in environmental and food samples. **Journal of AOAC International**, **95**(6), 1797-1802.
14. Johnson, S. M. (1992). From Reaction to Proaction: The 1990 Pollution Prevention Act. **Colum. J. Env'tl. L.**, **17**, 153.
15. Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, **35**(9), 686-694.
16. Jessop, P. G., Heldebrant, D. J., Li, X., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2005). Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent. **Nature**, **436**(7054), 1102-1102.
17. Yilmaz, E., & Soylak, M. (2013). Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead (II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination. **Talanta**, **116**, 882-886.

18. Elçi L., Kartal Ş., Ülgen A., Doğan M., & Doğan P. (1990). Enjeksiyon yöntemi kullanılarak mikronumunelerin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini. **Turkish Journal of Chemistry**, 294-302.
19. Rezaei, F., Yamini, Y., Moradi, M., & Daraei, B. (2013). Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phase microextraction of benzodiazepines. **Analytica Chimica Acta**, **804**, 135-142.
20. Demir, S., (2011). Doğrudan Katı Örneklemeli Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işık Kaynaklı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Camlarda Kurşun Analizi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 61 s.
21. Skoog, D.A., (1985). Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Sounders College Publishing, Philadelphia.
22. Welz, B., & Sperling, M., (2008). Atomic absorption spectrometry. John Wiley & Sons.
23. Kayaalp, Y., (2012). Saroz Körfezi Bazı Balık Türlerinde Selenyumun Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometre İle Tayini, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 100 s.
24. Elçi, L., (1983). Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 96 s.
25. Anılan, B., (2009). Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Onderistirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Eskişehir, 113 s.
26. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A., (1998). Principios de análisis instrumental. Ed. McGraw Hill, 5ta Edición, 2001, ISBN, 217660172.
27. Ghaedi, M., Niknam, K., Taheri, K., Hossainian, H., & Soylak, M. (2010). Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, zinc and manganese after solid-phase extraction using 2, 6-dichlorophenyl-3, 3-bis (indolyl) methane loaded on Amberlite XAD-16. **Food and Chemical Toxicology**, **48**(3), 891-897.

28. Xiaowei, G. (1991). Atomic Absorption, Atomic Fluorescence Spectrometry and Flame Emission Spectrometry. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**, **4**, 003.
29. Bendicho, C., & de Loos-Vollebregt, M. T. (1991). Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **6**(5), 353-374.
30. Cal-Prieto, M. J., Felipe-Sotelo, M., Carlosena, A., Andrade, J. M., López-Mahía, P., Muniategui, S., & Prada, D. (2002). Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. **Talanta**, **56**(1), 1-51.
31. Vale, M. G. R., Oleszczuk, N., & Dos Santos, W. N. (2006). Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry—a critical review of the development between 1995 and 2005. **Applied Spectroscopy Reviews**, **41**(4), 377-400.
32. Horvat, M., Lupšina, V., & Pihlar, B. (1991). Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **243**, 71-79.
33. Samanta, G., Chowdhury, T. R., Mandal, B. K., Biswas, B. K., Chowdhury, U. K., Basu, G. K., & Chakraborti, D. (1999). Flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of arsenic in water and biological samples from arsenic-affected districts of West Bengal, India, and Bangladesh. **Microchemical Journal**, **62**(1), 174-191.
34. Elçi, L., Kartal, S., & Ülgen, A. (1998). Enstrümantal Analiz Ders Notları, Kayseri
35. Yalçınkaya, Ö., (2010). Bazı Eser Elementlerin Aluminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon NaNotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeleri Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği İle Zenginleştirilmesi ve Tayini, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 157 s.
36. Yıldız, A., Genç, Ö., & Bektaş, S. (1993). Enstrümantel Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A.64, Ankara

37. Tokman, N. (2015). Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 112 s.
38. Coşkun, N. (2015). Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Katıların Doğrudan Analizi için Yöntem Geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 70 s.
39. Olivares, M., Araya, M., & Uauy, R. (2000). Copper homeostasis in infant nutrition: deficit and excess. **Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition**, **31**(2), 102-111.
40. McArdle, H. J., & Ralph, A. (2001). Copper metabolism and requirements in the pregnant mother, her fetus, and children. International Copper Association, New York.
41. Trumbo, P., Yates, A. A., Schlicker, S., & Poos, M. (2001). Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. **Journal of The American Dietetic Association**, **101**(3), 294-301.
42. Letelier, M. E., Lepe, A. M., Faúndez, M., Salazar, J., Marín, R., Aracena, P., & Speisky, H. (2005). Possible mechanisms underlying copper-induced damage in biological membranes leading to cellular toxicity. **Chemico-Biological Interactions**, **151**(2), 71-82.
43. Bertinato, J., & L'Abbé, M. R. (2004). Maintaining copper homeostasis: regulation of copper-trafficking proteins in response to copper deficiency or overload. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, **15**(6), 316-322.
44. Mertz, W. (1998). A perspective on mineral standards. **The Journal of Nutrition**, **128**(2), 375S-378S.
45. World Health Organization. (2002). Cervical cancer screening in developing countries: report of a WHO consultation. World Health Organization.
46. Hawk, S. N., Lanoue, L., Keen, C. L., Kwik-Urbe, C. L., Rucker, R. B., & Uriu-Adams, J. Y. (2003). Copper-deficient rat embryos are characterized by low superoxide dismutase activity and elevated superoxide anions. **Biology of Reproduction**, **68**(3), 896-903.

47. Beckman, J. S., & Koppenol, W. H. (1996). Nitric oxide, superoxide, and peroxynitrite: the good, the bad, and ugly. **American Journal of Physiology-Cell Physiology**, **271**(5), C1424-C1437.
48. Hart, E. B., Steenbock, H., Waddell, J., & Elvehjem, C. A. (2002). Iron in nutrition. VII. Copper as a supplement to iron for hemoglobin building in the rat. 1928. **The Journal of Biological Chemistry**, **277**(34), e22.
49. Duffy, S. J. (2011). Environmental chemistry: a global perspective. Oxford university press.
50. Kolachi, N. F., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Kazi, N., Kandhro, G. A., Shah, A. Q., ... & Jamali, M. K. (2011). Distribution of copper, iron, and zinc in biological samples (scalp hair, serum, blood, and urine) of Pakistani viral hepatitis (A–E) patients and controls. **Biological Trace Element Research**, **143**(1), 116-130.
51. Brown, D. H., Smith, W. E., Fox, P., & Sturrock, R. D. (1982). The reactions of gold (0) with amino acids and the significance of these reactions in the biochemistry of gold. **Inorganica Chimica Acta**, **67**, 27-30.
52. Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, **85**(22), 3533-3539.
53. Lewis, A. J., & Walz, D. T. (1982). Immunopharmacology of Gold. **Progress In Medicinal Chemistry**, **19**, 1-58.
54. Horn, R. (1972). Sea Chemistry (Structure of Water and Chemistry of Hydrosphere). Mir, Moscow, 399.
55. Fuxin, Z., & Jing, Z. (2003). Geological-geochemical characteristics of Carlin-and Carlin-like-type gold deposits in South Qinling mountains. **Chinese Journal of Geochemistry**, **22**(1), 11-22.
56. Nechaev, E. A., & Zvonareva, G. V. (1983). Adsorption of chloride complexes of gold (III) on goethite. **Colloid Journal of The USSR**, **45**(5), 808-811.
57. Merchant, B. (1998). Gold, the noble metal and the paradoxes of its toxicology. **Biologicals**, **26**(1), 49-59.

58. Antonovych, T. T. (1981). Gold nephropathy. **Annals of Clinical & Laboratory Science**, **11**(5), 386-391.
59. Aleixo, P. C., & Nobrega, J. A. (2003). Direct determination of iron and selenium in bovine milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, **83**(3), 457-462.
60. Puntarulo, S. (2005). Iron, oxidative stress and human health. **Molecular Aspects of Medicine**, **26**(4), 299-312.
61. Lieu, P. T., Heiskala, M., Peterson, P. A., & Yang, Y. (2001). The roles of iron in health and disease. **Molecular Aspects of Medicine**, **22**(1), 1-87.
62. Fraga, C. G., & Oteiza, P. I. (2002). Iron toxicity and antioxidant nutrients. **Toxicology**, **180**(1), 23-32.
63. Andrews, N. C. (2000). Iron homeostasis: insights from genetics and animal models. **Nature Reviews Genetics**, **1**(3), 208-217.
64. Ponka, P. (1997). Tissue-specific regulation of iron metabolism and heme synthesis: distinct control mechanisms in erythroid cells. **Blood**, **89**(1), 1-25.
65. Papanikolaou, G., & Pantopoulos, K. (2005). Iron metabolism and toxicity. **Toxicology And Applied Pharmacology**, **202**(2), 199-211.
66. McKie, A. T., Marciani, P., Rolfs, A., Brennan, K., Wehr, K., Barrow, D., & Hediger, M. A. (2000). A novel duodenal iron-regulated transporter, IREG1, implicated in the basolateral transfer of iron to the circulation. **Molecular Cell**, **5**(2), 299-309.
67. Soylak, M., Elci, L., & Dogan, M. (1999). Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, cobalt, copper, lead and nickel in chemical grade potassium salts after an enrichment and separation prceedure. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, **17**(2), 149-156.
68. Baytak, S., & Türker, A. R. (2005). The use of Agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (III), cobalt (II), manganese (II) and chromium (III). **Talanta**, **65**(4), 938-945.

69. Limdi, J. K., & Crampton, J. R. (2004). Hereditary haemochromatosis. **Qjm**, **97**(6), 315-324.
70. Joe, M. H., Im, S. H., Song, H. P., & Kim, D. H. (2011). Genome-wide response of *Deinococcus radiodurans* on cadmium toxicity. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, **21**(4), 438-447.
71. Chahid, A., Hilali, M., Benlhachimi, A., & Bouzid, T. (2014). Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, **147**, 357-360.
72. Vural, A., Narin, I., Erkan, M. E., & Soylak, M. (2008). Trace metal levels and some chemical parameters in herby cheese collected from south eastern Anatolia-Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, **139**(1-3), 27-33.
73. Aoshima, K. (2011). Itai-itai disease: cadmium-induced renal tubular osteomalacia. *Nihon eiseigaku zasshi*. **Japanese Journal Of Hygiene**, **67**(4), 455-463.
74. Järup, L., & Åkesson, A. (2009). Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicology and Applied Pharmacology**, **238**(3), 201-208.
75. Olsson, M., Bensryd, I., Lundh, T., Ottosson, H., Skerfving, S., & Oskarsson, A. (2002). Cadmium in blood and urine--impact of sex, age, dietary intake, iron status, and former smoking--association of renal effects. **Environmental Health Perspectives**, **110**(12), 1185.
76. Berglund, M., Akesson, A., Nermell, B., & Vahter, M. (1994). Intestinal absorption of dietary cadmium in women depends on body iron stores and fiber intake. **Environmental Health Perspectives**, **102**(12), 1058
77. Larsen, E. H., Andersen, N. L., Møller, A., Petersen, A., Mortensen, G. K., & Petersen, J. (2002). Monitoring the content and intake of trace elements from food in Denmark. **Food Additives & Contaminants**, **19**(1), 33-46.

78. Egan, S. K., Bolger, P. M., & Carrington, C. D. (2007). Update of US FDA's Total Diet Study food list and diets. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, **17**(6), 573-582.
79. Llobet, J. M., Falco, G., Casas, C., Teixido, A., & Domingo, J. L. (2003). Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **51**(3), 838-842.
80. Hansen, M. B., Johansen, J. D., & Menne, T. (2003). Chromium allergy: significance of both Cr (III) and Cr (VI). **Contact Dermatitis**, **49**(4), 206-212.
81. US Department of Health and Human Services. (1999). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Asbestos. Update. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
82. EPA, U. (1998). Toxicological Review of Hexavalent Chromium. Washington, DC: U.
83. Hayes, R. B. (1997). The carcinogenicity of metals in humans. **Cancer Causes & Control**, **8**(3), 371-385.
84. Qiu, P., & Ni, Y. N. (2008). Determination of ziram in vegetable samples by square wave voltammetry. **Chinese Chemical Letters**, **19**(11), 1337-1340.
85. Malik, A. K., & Faubel, W. (2000). Capillary electrophoretic determination of zinc dimethyldithiocarbamate (Ziram) and zinc ethylenebisdithiocarbamate (Zineb). **Talanta**, **52**(2), 341-346.
86. Wilhelm, P., & Stephan, D. (2007). Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **185**(1), 19-25.
87. Watanabe, T., Takizawa, T., & Honda, K. (1977). Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide. **The Journal of Physical Chemistry**, **81**(19), 1845-1851.

88. Khan, S., Soylak, M., & Kazi, T. G. (2013). Room temperature ionic liquid-based dispersive liquid phase microextraction for the separation/preconcentration of trace Cd^{2+} as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) complex from environmental and biological samples and determined by FAAS. **Biological Trace Element Research**, **156**(1-3), 49-55.
89. Hu, X., Zhu, K., Guo, Q., Liu, Y., Ye, M., & Sun, Q. (2014). Ligand displacement-induced fluorescence switch of quantum dots for ultrasensitive detection of cadmium ions. **Analytica Chimica Acta**, **812**, 191-198.
90. Pyrzynska, K., & Kilian, K. (2007). On-line sorption-based systems for determination of cadmium with atomic spectrometry detectors. **Water Research**, **41**(13), 2839-2851.
91. Tokay, F., & Bağdat, S. (2015). Determination of Iron and Copper in Edible Oils by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Liquid–Liquid Extraction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, **92**(3), 317-322.
92. Soylak, M., Yilmaz, E., Ghaedi, M., Montazerzohori, M., & Sheibani, M. (2012). Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry determination of Lead(II) in environmental and food samples, **Journal Of AOAC International**, **95**, 1797-1802.
93. Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A., Farastelis, C. G., & Stratis, J. A. (2004). 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**, **62**(3), 437-443.
94. Khani, R., Shemirani, F., & Majidi, B. (2011). Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. **Desalination**, **266**(1), 238-243.
95. Alothman, Z. A., Yilmaz, E., Habila, M., Shabaka, A., & Soylak, M. (2013). Ligandless temperature-controlled ionic liquid-phase microextraction of lead (II) ion prior to its determination by FAAS. **Microchimica Acta**, **180**(7-8), 669-674.

96. Han, D., & Row, K. H. (2012). Trends in liquid-phase microextraction, and its application to environmental and biological samples. **Microchimica Acta**, **176**(1-2), 1-22.
97. Bare, J. (2011). TRACI 2.0: the tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts 2.0. **Clean Technologies and Environmental Policy**, **13**(5), 687-696.
98. Spietelun, A., Marcinkowski, Ł., de la Guardia, M., & Namieśnik, J. (2013). Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. **Journal of Chromatography A**, **1321**, 1-13.
99. Namieśnik, J. (2001). Green analytical chemistry—some remarks. **Journal of Separation Science**, **24**(2), 151-153.
100. Tobiszewski, M., Mechlińska, A., Zygmunt, B., & Namieśnik, J. (2009). Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **28**(8), 943-951.
101. Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. **Accounts of Chemical Research**, **35**(9), 686-694.
102. Jessop, P. G., Heldebrant, D. J., Li, X., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2005). Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent. **Nature**, **436**(7054), 1102-1102.
103. Yilmaz, E., & Soylak, M. (2013). Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead (II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination. **Talanta**, **116**, 882-886.
104. Khan, S., Yilmaz, E., Kazi, T. G., & Soylak, M. (2014). Vortex Assisted Liquid-Liquid Microextraction Using Triton X-114 for Ultratrace Cadmium Prior to Analysis. **Clean-Soil, Air, Water**, **42**(8), 1083-1088.

105. Rezaei, F., Yamini, Y., Moradi, M., & Daraei, B. (2013). Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phase microextraction of benzodiazepines. **Analytica Chimica Acta**, **804**, 135-142.
106. Jiang, H., Qin, Y., & Hu, B. (2008). Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples. **Talanta**, **74**(5), 1160-1165.
107. Najafi, N. M., Tavakoli, H., Alizadeh, R., & Seidi, S. (2010). Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **670**(1), 18-23.
108. Gao, Z., & Ma, X. (2011). Speciation analysis of mercury in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, **702**(1), 50-55.
109. Pena-Pereira, F., Cabaleiro, N., De la Calle, I., Costas, M., Gil, S., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2011). Directly suspended droplet microextraction in combination with microvolume UV-vis spectrophotometry for determination of phosphate. **Talanta**, **85**(2), 1100-1104.
110. Prosen, H., & Zupančič-Kralj, L. (1999). Solid-phase microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **18**(4), 272-282.
111. Arthur, C. L., & Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, **62**(19), 2145-2148.
112. Louch, D., Motlagh, S., & Pawliszyn, J. (1992). Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers. **Analytical Chemistry**, **64**(10), 1187-1199.
113. Arthur, C. L., Killam, L. M., Buchholz, K. D., Pawliszyn, J., & Berg, J. R. (1992). Automation and optimization of solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, **64**(17), 1960-1966.

114. Zhang, Z., & Pawliszyn, J. (1993). Headspace solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, **65**(14), 1843-1852.
115. Liu, Y., Shen, Y., & Lee, M. L. (1997). Porous layer solid phase microextraction using silica bonded phases. **Analytical Chemistry**, **69**(2), 190-195.
116. Fromberg, A., Nilsson, T., Larsen, B. R., Montanarella, L., Facchetti, S., & Madsen, J. Ø. (1996). Analysis of chloro- and nitroanilines and benzenes in soils by headspace solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, **746**(1), 71-81.
117. Boyd-Boland, A. A., & Pawliszyn, J. B. (1995). Solid-phase microextraction of nitrogen-containing herbicides. **Journal of Chromatography A**, **704**(1), 163-172.
118. Daimon, H., & Pawliszyn, J. (1996). High temperature water extraction combined with solid phase microextraction. **Analytical Communications**, **33**(12), 421-424.
119. Huang, S. H., & Juang, R. S. (2011). Biochemical and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles: a review. **Journal of Nanoparticle Research**, **13**(10), 4411-4430.
120. Wang, Y., Luo, X., Tang, J., Hu, X., Xu, Q., & Yang, C. (2012). Extraction and preconcentration of trace levels of cobalt using functionalized magnetic nanoparticles in a sequential injection lab-on-valve system with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **713**, 92-96.
121. Liu, H., & Dasgupta, P. K. (1996). Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop. **Analytical Chemistry**, **68**(11), 1817-1821.
122. He, Y., & Lee, H. K. (1997). Liquid-phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe. **Analytical Chemistry**, **69**(22), 4634-4640.

123. Pedersen-Bjergaard, S., & Rasmussen, K. E. (1999). Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, **71**(14), 2650-2656.
124. Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F., & Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, **1116**(1), 1-9.
125. Zanjani, M. R. K., Yamini, Y., Shariati, S., & Jönsson, J. Å. (2007). A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. **Analytica Chimica Acta**, **585**(2), 286-293.
126. Chamsaz, M., Arbab-Zavar, M. H., & Nazari, S. (2003). Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after in situ hydride generation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **18**(10), 1279-1282.
127. Jeannot, M. A., & Cantwell, F. F. (1996). Solvent microextraction into a single drop. **Analytical Chemistry**, **68**(13), 2236-2240.
128. Yilmaz, E., & Soylak, M. (2016). Latest trends, green aspects, and innovations in liquid-phase-based microextraction techniques: a review. **Turkish Journal Of Chemistry**, doi:10.3906/kim-1605-26.
129. Sharma, N., Jain, A., Singh, V. K., & Verma, K. K. (2011). Solid-phase extraction combined with headspace single-drop microextraction of chlorophenols as their methyl ethers and analysis by high-performance liquid chromatography-diode array detection. **Talanta**, **83**(3), 994-999.
130. Saraji, M., & Bidgoli, A. A. H. (2009). Single-drop microextraction with in-microvial derivatization for the determination of haloacetic acids in water sample by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, **1216**(7), 1059-1066.
131. Lambropoulou, D. A., Psillakis, E., Albanis, T. A., & Kalogerakis, N. (2004). Single-drop microextraction for the analysis of organophosphorous insecticides in water. **Analytica Chimica Acta**, **516**(1), 205-211.

132. Ruiz-Palomero, C., Soriano, M. L., & Valcárcel, M. (2014). Ternary composites of nanocellulose, carbonanotubes and ionic liquids as new extractants for direct immersion single drop microextraction. **Talanta**, **125**, 72-77.
133. Sarafray-Yazdi, A., Khaleghi-Miran, S. H., & Es'haghi, Z. (2010). Comparative study of direct immersion and headspace single drop microextraction techniques for BTEX determination in water samples using GC-FID. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, **90**(14-15), 1036-1047.
134. He, Y., Vargas, A., & Kang, Y. J. (2007). Headspace liquid-phase microextraction of methamphetamine and amphetamine in urine by an aqueous drop. **Analytica Chimica Acta**, **589**(2), 225-230.
135. Peng, J. F., Liu, J. F., Jiang, G. B., Tai, C., & Huang, M. J. (2005). Ionic liquid for high temperature headspace liquid-phase microextraction of chlorinated anilines in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, **1072**(1), 3-6.
136. Liu, W., & Lee, H. K. (2000). Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes. **Analytical Chemistry**, **72**(18), 4462-4467.
137. Li, Y., Zhang, T., & Liang, P. (2005). Application of continuous-flow liquid-phase microextraction to the analysis of volatile halohydrocarbons in water. **Analytica Chimica Acta**, **536**(1), 245-249.
138. Wu, C. X., Wu, Q. H., Wang, C., & Wang, Z. (2011). A novel method for the determination of trace copper in cereals by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop coupled with flame atomic absorption spectrometry. **Chinese Chemical Letters**, **22**(4), 473-476.
139. Zarei, A. R., & Gholamian, F. (2011). Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for spectrophotometric determination of barbituric acid in pharmaceutical formulation and biological samples. **Analytical Biochemistry**, **412**(2), 224-228.

140. Sarafray-Yazdi, A., Raouf-Yazdinejad, S., & Es'haghi, Z. (2007). Directly suspended droplet microextraction and analysis of amitriptyline and nortriptyline by GC. **Chromatographia**, **66**(7-8), 613-617.
141. Mirzaei, M., Behzadi, M., Abadi, N. M., & Beizaei, A. (2011). Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, **186**(2), 1739-1743.
142. Gao, Y., Zeng, Y., Zheng, L., & Li, L. (2009). Determination of triazine herbicides in aqueous samples using solidification of a floating drop for liquid-phase microextraction with liquid chromatography. **Analytical Letters**, **42**(11), 1620-1631.
143. Han, D., & Row, K. H. (2012). Trends in liquid-phase microextraction, and its application to environmental and biological samples. **Microchimica Acta**, **176**(1-2), 1-22.
144. Zheng, C., Zhao, J., Bao, P., Gao, J., & He, J. (2011). Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection and liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and 2, 4-dichlorophenol in water samples. **Journal of Chromatography A**, **1218**(25), 3830-3836.
145. Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S., & Pérez-Bendito, D. (2009). Potential of supramolecular solvents for the extraction of contaminants in liquid foods. **Journal of Chromatography A**, **1216**(3), 530-539.
146. Rezaei, F., Yamini, Y., Moradi, M., & Daraei, B. (2013). Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phase microextraction of benzodiazepines. **Analytica Chimica Acta**, **804**, 135-142.
147. Moral, A., Sicilia, M. D., & Rubio, S. (2009). Supramolecular solvent-based extraction of benzimidazolic fungicides from natural waters prior to their liquid chromatographic/fluorimetric determination. **Journal of Chromatography A**, **1216**(18), 3740-3745.

148. García-Fonseca, S., Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S., & Pérez-Bendito, D. (2010). Supramolecular solvent-based microextraction of ochratoxin A in raw wheat prior to liquid chromatography-fluorescence determination. **Journal of Chromatography A**, **1217**(16), 2376-2382.
149. Costi, E. M., Sicilia, M. D., & Rubio, S. (2010). Multiresidue analysis of sulfonamides in meat by supramolecular solvent microextraction, liquid chromatography and fluorescence detection and method validation according to the 2002/657/EC decision. **Journal of Chromatography A**, **1217**(40), 6250-6257.
150. López-Jiménez, F. J., Rubio, S., & Pérez-Bendito, D. (2010). Supramolecular solvent-based microextraction of Sudan dyes in chilli-containing foodstuffs prior to their liquid chromatography-photodiode array determination. **Food Chemistry**, **121**(3), 763-769.
151. Moral, A., Sicilia, M. D., & Rubio, S. (2009). Determination of benzimidazolic fungicides in fruits and vegetables by supramolecular solvent-based microextraction/liquid chromatography/fluorescence detection. **Analytica Chimica Acta**, **650**(2), 207-213.
152. Ballesteros-Gómez, A., Sicilia, M. D., & Rubio, S. (2010). Supramolecular solvents in the extraction of organic compounds. A review. **Analytica Chimica Acta**, **677**(2), 108-130.
153. Ballesteros-Gómez, A., & Rubio, S. (2011). Environment-responsive alkanol-based supramolecular solvents: Characterization and potential as restricted access property and mixed-mode extractants. **Analytical Chemistry**, **84**(1), 342-349.
154. Habibi, E., Ghanemi, K., Fallah-Mehrjardi, M., & Dadolahi-Sohrab, A. (2013). 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**, **762**, 61-67.

155. Bi, W., Tian, M., & Row, K. H. (2013). Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization. **Journal of Chromatography A**, **1285**, 22-30.
156. Maugeri, Z., Leitner, W., & de María, P. D. (2012). Practical separation of alcohol–ester mixtures using deep-eutectic-solvents. **Tetrahedron Letters**, **53**(51), 6968-6971.
157. Abdel-Fattah, T. M., & Mahmoud, M. E. (2011). Selective extraction of toxic heavy metal oxyanions and cations by a novel silica gel phase functionalized by vitamin B4. **Chemical Engineering Journal**, **172**(1), 177-183.
158. Kareem, M. A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., Hadj-Kali, M. K., Bagh, F. S. G., & Alnashef, I. M. (2012). Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha. **Fluid Phase Equilibria**, **333**, 47-54.
159. Arain, M. B., Yilmaz, E., & Soylak, M. (2016). Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt. **Journal of Molecular Liquids**, **224**, 538-543.
160. Zhang, H., Tang, B., & Row, K. H. (2014). A green deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted method to extract astaxanthin from shrimp byproducts. **Analytical Letters**, **47**(5), 742-749.
161. Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, **41**(21), 7108-7146.
162. Mota-Morales, J. D., Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., Sanchez, I. C., Elizalde-Peña, E. A., Pojman, J. A., ... & Luna-Bárcenas, G. (2013). Deep eutectic solvents as both active fillers and monomers for frontal polymerization. **Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, **51**(8), 1767-1773.

163. Jessop, P. G., Heldebrant, D. J., Li, X., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2005). Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent. **Nature**, **436**(7054), 1102-1102.
164. Vanderveen, J. R., Durelle, J., & Jessop, P. G. (2014). Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents. **Green Chemistry**, **16**(3), 1187-1197.
165. Mercer, S. M., Robert, T., Dixon, D. V., Chen, C. S., Ghoshouni, Z., Harjani, J. R., ... & Jessop, P. G. (2012). Design, synthesis, and solution behaviour of small polyamines as switchable water additives. **Green Chemistry**, **14**(3), 832-839.
166. Guo, Z., Feng, Y., He, S., Qu, M., Chen, H., Liu, H., Wu., Y., & Wang, Y. (2013). CO₂-Responsive “Smart” Single-Walled Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, **25**(4), 584-590.
167. Samori, C., Torri, C., Samorì, G., Fabbri, D., Galletti, P., Guerrini, F., Pistocchi, R., Tagliavini, E. (2010). Extraction of hydrocarbons from microalga *Botryococcus braunii* with switchable solvents. **Bioresource Technology**, **101**(9), 3274-3279.
168. Donaldson, M. E., Mestre, V. L., Vinci, D., Liotta, C. L., & Eckert, C. A. (2009). Switchable solvents for in-situ acid-catalyzed hydrolysis of β -pinene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **48**(5), 2542-2547.
169. Xu, H., & Rudkevich, D. M. (2004). CO₂ in supramolecular chemistry: Preparation of switchable supramolecular polymers. **Chemistry–A European Journal**, **10**(21), 5432-5442.
170. Stastny, V., Anderson, A., & Rudkevich, D. M. (2006). Supramolecular structures from lysine peptides and carbon dioxide. **The Journal of Organic Chemistry**, **71**(23), 8696-8705.
171. Blasucci, V. M., Hart, R., Pollet, P., Liotta, C. L., & Eckert, C. A. (2010). Reversible ionic liquids designed for facile separations. **Fluid Phase Equilibria**, **294**(1), 1-6.–6.
172. Liu, Y., Jessop, P. G., Cunningham, M., Eckert, C. A., & Liotta, C. L. (2006). Switchable surfactants. **Science**, **313**(5789), 958-960.

173. Anugwom, I., Mäki-Arvela, P., Virtanen, P., Willför, S., Sjöholm, R., & Mikkola, J. P. (2012). Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids. **Carbohydrate Polymers**, **87**(3), 2005-2011.
174. Holland, A., Wechsler, D., Patel, A., Molloy, B. M., Boyd, A. R., & Jessop, P. G. (2012). Separation of bitumen from oil sands using a switchable hydrophilicity solvent. **Canadian Journal of Chemistry**, **90**(10), 805-810.
175. Ma, Y., Xing, L., Zheng, H., & Che, S. (2010). Anionic– cationic switchable amphoteric monodisperse mesoporous silica nanoparticles. **Langmuir**, **27**(2), 517-520.
176. Zhang, Q., Oztekin, N. S., Barrault, J., De Oliveira Vigier, K., & Jérôme, F. (2013). Activation of Microcrystalline Cellulose in a CO₂-Based switchable System. **ChemSusChem**, **6**(4), 593-596.
177. Saliu, F., & Orlandi, M. (2013). In situ alcoholysis of triacylglycerols by application of switchable-polarity solvents. A new derivatization procedure for the gas-chromatographic analysis of vegetable oils. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, **405**(26), 8677-8684.
178. <http://www.neuretelim.com/metin.aspx?P=130045439363049751>
179. Kaur, M., Kaur, V., Malik, A. K., Verma, N., Singh, B., & Rao, A. L. J. (2009). Development of a derivative spectrophotometric method for the determination of fungicide zinc ethylenebisdithiocarbamate using sodium molybdate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, **20**(5), 993-998.
180. Eyal, A. M., & Canari, R. (1995). pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractants: effects of pK_a, amine basicity, and diluent properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **34**(5), 1789-1798.
181. Khani, R., Shemirani, F., & Majidi, B. (2011). Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. **Desalination**, **266**(1), 238-243.

182. Rajabi, M., Asemipour, S., Barfi, B., Jamali, M. R., & Behzad, M. (2014). Ultrasound-assisted ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry of cobalt, copper, and zinc in environmental water samples. **Journal of Molecular Liquids**, **194**, 166-171.
183. Es'haghi, Z., & Azmoodeh, R. (2010). Hollow fiber supported liquid membrane microextraction of Cu 2+ followed by flame atomic absorption spectroscopy determination. **Arabian Journal of Chemistry**, **3**(1), 21-26.
184. Chamjangali, M. A., Bagherian, G., Mokhlesian, A., & Bahramian, B. (2011). Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1, 2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by FAAS. **Journal of Hazardous Materials**, **192**(3), 1641-1649.
185. Durukan, İ., Şahin, Ç. A., Şatıroğlu, N., & Bektaş, S. (2011). Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, **99**(1), 159-163.
186. Farajzadeh, M. A., Bahram, M., Mehr, B. G., & Jönsson, J. Å. (2008). Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples. **Talanta**, **75**(3), 832-840.
187. Tuzen, M., Saygi, K. O., & Soylak, M. (2008). Novel solid phase extraction procedure for gold (III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Hazardous Materials**, **156**(1), 591-595.
188. Senturk, H. B., Gundogdu, A., Bulut, V. N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L., & Tufekci, M. (2007). Separation and enrichment of gold (III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. **Journal of Hazardous Materials**, **149**(2), 317-323.

189. Soylak, M., & Yilmaz, E. (2013). Ionic liquid-based method for microextraction/enrichment of gold from real samples and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, **34**(1), 15-19.
190. Tong, S., Jia, Q., Song, N., Zhou, W., Duan, T., & Bao, C. (2011). Determination of gold (III) and palladium (II) in mine samples by cloud point extraction preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, **172**(1-2), 95-102.
191. Tajik, S., & Taher, M. A. (2011). New method for microextraction of ultra trace quantities of gold in real samples using ultrasound-assisted emulsification of solidified floating organic drops. **Microchimica Acta**, **173**(1-2), 249-257.
192. Mendil, D., & Tuzen, M. (2011). Assessment of trace elements in animal tissues from Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, **182**(1-4), 423-430.
193. Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D., & Soylak, M. (2009). Assessment of trace element contents of chicken products from Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, **163**(2), 982-987.
194. Blakemore, W. M., Casey, P. H., & Collie, W. R. (1984). Simultaneous determination of 10 elements in waste water, plasma, and bovine liver by inductively coupled plasma emission spectrometry with electrothermal atomization. **Analytical Chemistry**, **56**(8), 1376-1379.
195. López-Alonso, M., Miranda, M., Castillo, C., Hernández, J., García-Vaquero, M., & Benedito, J. L. (2007). Toxic and essential metals in liver, kidney and muscle of pigs at slaughter in Galicia, north-west Spain. **Food Additives and Contaminants**, **24**(9), 943-954.
196. Saracoglu, S., Yilmaz, E., & Soylak, M. (2012). Speciation of chromium after coprecipitation with cu-violuric acid and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Current Analytical Chemistry**, **8**(3), 358-364.

197. Tunçeli, A., & Türker, A. R. (2002). Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in water after preconcentration of its 1, 5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS. **Talanta**, **57**(6), 1199-1204.
198. Chen, W., Zhong, G., Zhou, Z., WU, P., & HOU, X. (2005). Automation of liquid-liquid extraction-spectrophotometry using prolonged pseudo-liquid drops and handheld CCD for speciation of Cr (VI) and Cr (III) in water samples. **Analytical Sciences**, **21**(10), 1189-1193.
199. Tang, A. N., Jiang, D. Q., Jiang, Y., Wang, S. W., & Yan, X. P. (2004). Cloud point extraction for high-performance liquid chromatographic speciation of Cr (III) and Cr (VI) in aqueous solutions. **Journal of Chromatography A**, **1036**(2), 183-188.
200. Soylak, M., & Unsal, Y. E. (2010). Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk. **Food and Chemical Toxicology**, **48**(6), 1511-1515.
201. Narin, I., Kars, A., & Soylak, M. (2008). A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr (III), Cr (VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples. **Journal of Hazardous Materials**, **150**(2), 453-458.
202. Ding, T. H., Lin, H. H., & Whang, C. W. (2005). Determination of chromium (III) in water by solid-phase microextraction with a polyimide-coated fiber and gas chromatography-flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, **1062**(1), 49-55.
203. Taziki, M., Shemirani, F., & Majidi, B. (2012). Robust ionic liquid against high concentration of salt for preconcentration and determination of rhodamine B. **Separation and Purification Technology**, **97**, 216-220.
204. Soylak, M., Unsal, Y. E., Yilmaz, E., & Tuzen, M. (2011). Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and Chemical Toxicology**, **49**(8), 1796-1799.

205. Xu, J. S., Zhang, J., Sun, X. H., Cui, Y., Zhang, F., & Yuan, D. C. (2014). Determination of rhodamine b in beverage by a solid phase extraction-high performance liquid chromatography, **Chemical Research and Application** **26**, 741–743.
206. Yu, Y., & Fan, Z. (2016). Determination of Rhodamine B in Beverages Using a Polystyrene-Coated Magnetite Nanocomposite for Magnetic Solid Phase Extraction. *Analytical Letters*, (just-accepted).
207. Ranjbari, E., & Hadjmohammadi, M. R. (2015). Optimization of magnetic stirring assisted dispersive liquid–liquid microextraction of rhodamine B and rhodamine 6G by response surface methodology: Application in water samples, soft drink, and cosmetic products. **Talanta**, **139**, 216-225.
208. ALOthman, Z. A., Habila, M., Yilmaz, E., & Soylak, M. (2012). Solid phase extraction of Cd (II), Pb (II), Zn (II) and Ni (II) from food samples using multiwalled carbon nanotubes impregnated with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol. **Microchimica Acta**, **177**(3-4), 397-403.
209. Tuzen, M., Saygi, K. O., & Soylak, M. (2008). Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, **152**(2), 632-639.
210. Mahpishanian, S., & Shemirani, F. (2010). Preconcentration procedure using in situ solvent formation microextraction in the presence of ionic liquid for cadmium determination in saline samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, **82**(2), 471-476.
211. Carletto, J. S., Luciano, R. M., Bedendo, G. C., & Carasek, E. (2009). Simple hollow fiber renewal liquid membrane extraction method for pre-concentration of Cd (II) in environmental samples and detection by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **638**(1), 45-50.
212. Ma, J. J., Du, X., Zhang, J. W., Li, J. C., & Wang, L. Z. (2009). Ultrasound-assisted emulsification–microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples. **Talanta**, **80**(2), 980-984.

213. Chen, J., & Teo, K. C. (2001). Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. **Analytica Chimica Acta**, **450**(1), 215-222.
214. Citak, D., Tuzen, M., & Soylak, M. (2009). Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium (IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. **Food and Chemical Toxicology**, **47**(9), 2302-2307.
215. Amorello, D., & Orecchio, S. (2013). Micro-determination of dithiocarbamates in pesticide formulations using voltammetry. **Microchemical Journal**, **110**, 334-339.
216. Agarwal, S., Aggarwal, S. G., & Singh, P. (2005). Quantification of ziram and zineb residues in fog-water samples. **Talanta**, **65**(1), 104-110.
217. Saini, S. S., Sharma, V., Malik, A. K., & Rao, A. L. J. (2012). Spectrophotometric Determination of Ziram and Zineb in Commercial Samples and Food-Stuffs Using PAR-Naphthalene as Column Adsorbate for Preconcentration. **Journal of Applicable Chemistry**, **1**(2), 239-249.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı-Soyadı: Erkan YILMAZ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi: 15/09/ 1986

Doğum Yeri: Çankaya/Ankara

E-Posta Adresi : erkanyilmaz@erciyes.edu.tr

Yazışma Adresi: Mevlana Mah. Anayurt Cad. 44/21 Talas /KAYSERİ

EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen-Edebiyat Fakültesi	2008
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2012

YAPTIĞI TEZLER

Yüksek Lisans, "KARBON NANOTÜP ÜZERİNDE BAZI METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ"

SCI, SSCI, AHCI INDEXLERİNE GİREN DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

1. **Yilmaz E.**, Öçsoy I., Özdemir N., Soylak M., "Bovine serum albumin-Cu(II) hybrid nanoflowers: An effective adsorbent for solid phase extraction and slurry sampling flame atomic absorption spectrometric analysis of cadmium and lead in water, hair, food and cigarette samples", ANALYTICA CHIMICA ACTA, vol.906, pp.110-117, 2016.
2. Muhammad Balal Arain, **Erkan Yilmaz**, Mustafa Soylak, "Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt", JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS Part A, Vol. 224, pp. 538-543, 2016.
3. Khan M., **Yilmaz E.**, Sevinc B., Şahmetlioğlu E., Shah J., Jan M.R., et al., "Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions", TALANTA, vol.146, pp.130-137, 2016.
4. Habila M.A., **Yilmaz E.**, Alothman Z.A., Soylak M., "Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and multivariate optimization for separation-enrichment of traces lead by flame atomic absorption spectrometry" JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, vol.37, pp.306-311, 2016.
5. Soylak M., Khan M., **Yilmaz E.**, "Switchable solvent based liquid phase microextraction of uranium in environmental samples: a green approach", ANALYTICAL METHODS, vol.8, pp.979-986, 2016.
6. Mansoor Khan, **Erkan Yilmaz**, Mustafa Soylak, "Vortex assisted magnetic solid phase extraction of lead(II) and cobalt(II) on silica coated magnetic multiwalled carbon nanotubes impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol", JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS Part A, vol. 224, pp 639-647, 2016.

7. **Erkan YILMAZ**, Mustafa SOYLAK, Latest trends, green aspects, and innovations in liquid-phase-based microextraction techniques: a review, TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY, doi:10.3906/kim-1605-26, 2016.
8. **Yilmaz E.**, Soylak M., "Switchable solvent-based liquid phase microextraction of copper(II): optimization and application to environmental samples", JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, vol.30, pp.1629-1635, 2015.
9. Aydın F., **Yilmaz E.**, Soylak M., "Supramolecular solvent-based microextraction method for cobalt traces in food samples with optimization Plackett–Burman and central composite experimental design", RSC ADVANCES, vol.5, pp.94879-94886, 2015.
10. **Yilmaz E.**, Soylak M., Alosmanov R., "Magnetic solid phase extraction of lead(II) and cadmium(II) on a magnetic phosphorus-containing polymer (M-PhCP) for their microsampling flame atomic absorption spectrometric determinations", RSC ADVANCES, vol.5, pp.33801-33808, 2015.
11. Aydın F., **Yilmaz E.**, Soylak M., "Supramolecular solvent-based dispersive liquid–liquid microextraction of copper from water and hair samples", RSC ADVANCES, vol.50, pp.40422-40428, 2015.
12. Khan S., **Yilmaz E.**, Kazi T.G., Soylak M., "Vortex Assisted Liquid-Liquid Microextraction Using Triton X-114 for Ultra trace Cadmium Prior to Analysis", CLEAN-SOIL AIR WATER, vol.42, pp.1083-1088, 2014.
13. Şahmetlioğlu E., **Yilmaz E.**, Aktaş E., Soylak M., "Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for the solid phase extraction of lead(II) in water samples", TALANTA, vol.119, pp.447-451, 2014.
14. Habila M., **Yilmaz E.**, Soylak M., Alothman Z.A., "Flame atomic absorption spectrometric determination of Cd, Pb, and Cu in food samples after pre-concentration using 4-(2-thiazolylazo) resorcinol-modified activated carbon", JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, vol.20, pp.3989-3993, 2014.

15. **Yilmaz E.**, Soylak M., "Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead(II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination", *TALANTA*, vol.116, pp.882-886, 2013.
16. Al-Othman Z., **Yilmaz E.**, Habila M., Shabaka A., Soylak M., "Ligandless temperature-controlled ionic liquid-phase microextraction of lead(II) ion prior to its determination by FAAS", *MICROCHIMICA ACTA*, vol.180, pp.669-674, 2013.
17. Allothman Z.A., Habila M., **Yilmaz E.**, Soylak M., "Solid Phase Extraction of Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Ni(II) from Food Samples Using Multiwalled Carbon Nanotubes Impregnated with 4-(2-Thiazolylazo) Resorcinol", *MICROCHIMICA ACTA*, vol.177, pp.397-403, 2012.
18. Soylak M., Ünsal Y.E., **Yilmaz E.**, Tüzen M., "Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction", *FOOD AND CHEMICAL TOXICOLOGY*, vol.49, pp.1796-1799, 2011.
19. Soylak M., **Yilmaz E.**, "Ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination", *DESALINATION*, vol.275, pp.297-301, 2011.
20. 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", *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, vol.182, pp.704-709, 2009.