



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**AĞIR METAL ANALİZLERİ İÇİN ÇEVRE DOSTU
YEŞİL BİR ÖN ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ
GELİŞTİRİLMESİ**

ESRA DUYGU ARACIER BALIKÇI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU

İSTANBUL, 2021



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**AĞIR METAL ANALİZLERİ İÇİN ÇEVRE DOSTU
YEŞİL BİR ÖN ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ
GELİŞTİRİLMESİ**

ESRA DUYGU ARACIER BALIKÇI
520418001

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU

İSTANBUL, 2021

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman desteğini hissettiğim, her konuda yol gösteren ve hiç bitmeyen enerjisi ile teşvik eden saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim,

Lisans eğitimimin ilk yıllarından beri hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, sürekli yanımda olduğunu hissettiğim, her zaman bana inanan; artık ailemden olduğuna inandığım bir tanecik hocam Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU'ya çok teşekkür ederim.

Oya Hocam ile birlikte her anımıza şahit olan, desteklerini her zaman hissettiren hiçbir sorumu cevapsız bırakmayan sevgili hocalarım Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI ve Arş. Gör. Dr. Hatice BİRTANE'ye çok teşekkür ederim.

Tez hazırlık sürecimde her zaman anlayış gösteren üzerimdeki yükü hafifletmeye çalışan, sürekli destekleyen ve uzun uzun dinleyen yöneticiden çok abla, arkadaş samimiyeti ile yaklaşan Dr. Aslı Özge AVCI TUNA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Tez yazım sürecimde her türlü nazımı çeken ve bilgisayar başındayken çayımı kahvemi eksik etmeyen eşim Emir BALIKÇI'ya çok teşekkür ederim.

Şubat 2021

Esra Duygu ARACIER BALIKÇI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
YENİLİK BEYANI	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Ağır Metaller ve Analiz Yöntemleri	2
2.1.1. Ağır Metallerin Etkileri	3
2.1.2. Ağır Metallerin Bulundukları Ortamlardaki Etkileri	3
2.1.3. Ağır Metallerin Toprak Üzerindeki Etkisi.....	3
2.1.4. Ağır Metallerin Sudaki Etkileri	4
2.1.5. Ağır Metallerin İnsanlar Üzerindeki Etkisi	4
2.2. Kurşun Ağır Metalinin Genel Özellikleri	5
2.2.1. Kurşun Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.2.2. Kurşunun Endüstriyel Alanda Kullanımı.....	6
2.2.3. Kurşunun Canlılar Üzerindeki Etkileri	6
2.2.4. Kurşun Elementinin Analizi	7
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	7
2.3.1. Atomlaştırıcı	8
2.3.1.1. Alevli atomlaştırıcılar.....	9
2.3.1.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar.....	10
2.3.2. Diğer Atomlaştırma Türleri	12
2.3.2.1. Hidrür Atomlaştırma	12
2.3.3. Işın Kaynakları.....	12
2.3.3.1. Oyuk katot lambaları	12

2.3.3.2. Elektrotsuz boşalım lambaları	14
2.4. Ön Zenginleştirme Yöntemleri	15
2.4.1. Ekstraksiyon (Özütleme)	16
2.4.1.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (Özütlemesi)	16
2.4.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (Özütlemesi)	17
2.4.2. İyon Değişirme	17
2.4.3. Birlikte Çöktürme	18
2.5. Mikroekstraksiyon Yöntemleri	18
2.5.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)	19
2.5.2. Tek Damla Mikroekstraksiyonu (SDME).....	19
2.5.3. Oyuk (Hollow) Fiber – Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF – LPME).....	19
2.5.4. Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu	20
2.5.5. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi (DLLME)	20
2.5.6. Derin Ötektik Çözücü Mikroekstraksiyonu	21
3. TEZ ÇALIŞMALARI.....	24
3.1. Tez Çalışmaları Materyal ve Yöntem	24
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler	24
3.2. Kullanılan Reaktifler	25
3.2.1. Tampon Çözeltilerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar	25
3.2.2. Ekstraksiyon Sonrasında Elde Edilen Organik Fazın Çözünmesi	25
3.2.3. Yabancı İyon Etkisini Araştırmak Amacı İle Kullanılan Kimyasallar	25
3.2.4. Tetrahidrofuran (Emülsifiye Edici)	26
3.2.5. Ligand reaktifi.....	26
3.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	26
3.3.1. Metal Standartlarının Hazırlanması	26
3.3.2. Ekstraksiyon Çözeltisinin Hazırlanması	26
3.3.3. Seyreltme Çözeltisi	26
3.3.4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	27
3.3.5. (5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol çözeltisinin hazırlanması	27

3.4. Genel Prosedür.....	27
3.4.1. Ekstraksiyon Şartlarının Optimize Edilerek Belirlenmesi.....	28
3.4.1.1. Uygun pH belirlenmesi	28
3.4.1.2. Ligand derişiminin etkisi.....	29
3.4.1.3. DÖÇ çözeltisinin belirlenmesi	29
3.4.1.4. DÖÇ çözeltisinin hacminin belirlenmesi.....	29
3.4.1.5. Emülsifiye Edici Çözeltisinin Hacminin Belirlenmesi.....	30
3.4.1.6. Yabancı iyon etkisi.....	30
3.4.1.7. Hacim değişiminin etkisi.....	31
3.4.1.8. LOD ve LOQ tespiti	31
3.4.2. Örnek Analizleri	31
3.4.3. Sonuçlar ve Tartışma	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Pb(II) Ön Zenginleştirilmesinde pH Etkisi	32
4.2. Pb(II) Ön Zenginleştirilmesinde Ligand Konsantrasyonunun Etkisi.....	32
4.3. Pb(II) Ön Zenginleştirmesinde DÖÇ Etkisi.....	33
4.4. Pb(II) Ön Zenginleştirmesinde DÖÇ Hacminin Etkisi	34
4.5. Pb(II) Ön Zenginleştirilmesinde THF Hacminin Etkisi	34
4.6. Yabancı İyon Varlığının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi.....	35
4.7. Hacim Değişiminin Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi	35
4.8. Analiz Metotlarının Geçerli Kılınması	35
4.8.1. Doğrusallık	35
4.8.2. LOD, LOQ Tayini.....	36
4.9. Yöntemin Doğruluğunun Değerlendirilmesi	36
4.9.1. Örnek Analizlerinin Sonuçları	36
4.9.2. Dere Suyu ve Göl Suyu Analizinin Sonucu.....	37
4.9.3. SPS-SW1 maddesinin analizinin sonucu	37
5. SON DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	47

ÖZET

AĞIR METAL ANALİZLERİ İÇİN ÇEVRE DOSTU YEŞİL BİR ÖN ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

Matris etkisi ve eser miktarda metallerin ölçüm duyarlılığının az olması sebebi ile ağır metallerin çevre örneklerinden analizi AAS ile oldukça zordur. Bu zorluğu aşmak adına ön zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde analizi istenen metal iyonu, örnekten ayrılır ve ayrı bir faz içinde derişik hale getirilip analiz edilir.

Son yıllarda birçok mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinden farklı olarak bu yeni geliştiren mikroekstraksiyon yöntemleri çözücü atığı oluşturmadiğından, daha doğal kimyasallar kullanıldığından yeşil kimya olarak adlandırılan yeni çalışmalara da katkı sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntemlerin hızlı uygulanabilir ve pratik olması da analizi gerçekleştiren kişi açısından zaman kaybını azaltmaktadır. Aynı zamanda az çözücü kullanıldığından ekonomik olmaları da çok büyük avantajdır.

Bu çalışmada yeni geliştirilen Derin Ötektik Çözücü Mikroekstraksiyon yöntemi ile Pb(II) iyonlarının tayini gerçekleştirilmiştir. Pb(II) iyonlarının analizi oldukça hassas bir yöntem olan Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile yapılmıştır. Yönteme ait tüm analitik parametreler (pH, ligand, ekstraksiyon çözeltisi miktarı, THF miktarı) optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalara göre; gözlenebilme limiti $0,071 \mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı ise; $0,236 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin validasyonu SPS-SW1 standart referans maddesinin analiziyle kontrol edildi. Bunun yanında geliştirilen önzenginleştirme yöntemi, kurşun iyonlarının tayini için göl ve dere sularına başarı ile uygulanmıştır.

Geliştirilen bu yöntem ile farklı su örneklerindeki Pb(II) iyonlarının analizi oldukça hızlı ve kolay gerçekleşmektedir.

Şubat 2021

Esra Duygu ARACIER BALIKÇI

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW GREEN METHOD FOR ANALYSIS OF HEAVY METALS

Determination of Pb(II) ions was carried out with this newly developed Deep Eutectic Solvent Microextraction method. All analytical parameters of the method have been optimized. Thanks to this method, analysis of heavy metals in different environmental and water samples is very fast and easy. Analysis of heavy metals from environmental samples is quite difficult with AAS due to matrix effect. Preconcentration methods have been developed to overcome this difficulty. In these methods, the metal ion desired to be analysed is separated from the sample and analyzed by being concentrated in a separate phase.

Many types of microextraction methods have been developed in recent years. Unlike traditional extraction methods, these newly developed micro-extraction types also contribute to new studies called green chemistry, since more natural chemicals are used, since they do not generate solvent waste. In addition, the fact that these methods can be applied quickly and practically prevents the loss of time for the person performing the analysis. One of the great advantages of these methods is that they are economical because very little solvent is used.

In this study, a new micro-extraction method aimed at separation and preconcentration of Pb(II) ions with Electrothermal Atomic Absorption Spectrophotometer (ETAAS) was developed. The method has been applied to various environmental and water samples and all analytical parameters (pH, ligand, extraction solution amount, THF amount) have been optimized.

According to the studies limit of detection and limit of quantification were found $0.071 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.236 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively.

The validation of the method was checked by analysis of the SPS-SW1 reference material. In addition, the current preconcentration method has been successfully applied to lake and stream waters for the determination of lead ions.

February 2021

Esra Duygu ARACIER BALIKÇI

YENİLİK BEYANI

AĞIR METAL ANALİZLERİ İÇİN ÇEVRE DOSTU YEŞİL BİR ÖN ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

Bu tez çalışmasında çeşitli su örneklerindeki Pb(II) iyonlarının analizi için yeni bir ön zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Yöntemde ekstraksiyon metodu olarak Derin Ötektik Çözücü Mikroekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Geliştirilen bu yeni yöntemde ligand olarak (5-Bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözeltisi olarak doğal bir yağ asidi olan Laurik Asit ve kuarterner amonyum tuzu olan Tetrabutil Amonyum Boromür karışımı kullanılmıştır. Ekstraksiyonun verimini arttırmak amacı ile emülsifiye edici çözelti olarak THF kullanılmıştır.

Geliştirilen yöntemin temel parametreleri olan pH, tuz oranı, ligand madde miktarı, organik çözücülerin hacmi, yabancı iyon etkisi incelenmiş ve en uygun miktarları belirlenmiştir. Geliştirilen bu yeni mikroekstraksiyon yöntemi atık su standart referans maddesi ve gerçek su numunelerine uygulanmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

Eş DANIŞMAN

Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU

Şubat, 2021

Esra Duygu ARACIER BALIKÇI

SEMBOL LİSTESİ

µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
Ag	: Gümüş
As	: Arsenik
Ba	: Baryum
Bi	: Bizmut
°C	: Santigrat derece
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Hg	: Civa
K	: Potasyum
kg	: Kilogram
L	: Litre
M	: Molarite
Mg	: Magnezyum
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
nm	: Nanometre
Pb	: Kurşun
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
Sb	: Antimon
Se	: Selenyum
Sn	: Kalay
Zn	: Çinko

KISALTMALAR

5-Br-PADAP	: (5-Bromo-2-piridilazo)-5- (dietilamino)fenol
AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
Abs	: Absorbans
ChCl	: Kolin Klorür
CPME	: Bulutlanma noktası mikroekstraksiyonu
DA	: Dodekanoik Asit
DES	: Derin Ötektik Çözücü
DLLME	: Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GFAAS	: Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi
HF-LPME	: Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyonu
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazmatomik emisyon spektroskopisi
LA	: Laurik Asit
LOD	: Limit of Dedection (Gözlenebilme Sınırı)
LOQ	: Limit of Quantitation (Tayin Sınırı)
NaBH₄	: Sodyum bor hidrür
RSD	: Relatif Standart Sapma
SDME	: Tek damla mikroekstraksiyonu
SFODME	: Yüzen katılaşmış organik damla mikroekstraksiyonu
TBAB	: Tetrabütil Amonyum Bromür
TBACl	: Tetrabütil Amonyum Klorür
WHO	: Dünya sağlık örgütü
Z.F	: Zenginleştirme Faktörü

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Atomlaştırıcı Ünitesi.....	8
Şekil 2.2.	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Çalışma Prensibi	9
Şekil 2.3.	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Çalışma Prensibi	11
Şekil 2.4.	Oyuk Katot Lambası.....	13
Şekil 2.5.	AAS’de Lamba Kompartmanı ve OKL.....	14
Şekil 2.6.	A Elektrotsuz Boşalım Lambası	15
Şekil 2.7.	DÖÇ Oluşum Mekanizması.....	22
Şekil 3.1.	Derin Ötektik Çözücü Ekstraksiyonu Yönteminin Şematik Gösterilmesi ..	28
Şekil 4.1.	Pb(II) Ön zenginleştirilmesinde pH Etkisi (N:3).....	32
Şekil 4.2.	Pb(II) Ön zenginleştirilmesinde Ligand Miktarının Etkisi (N=3).....	33
Şekil 4.3.	Pb(II) Ön zenginleştirilmesinde DÖÇ Etkisi (N:3)	33
Şekil 4.4.	Pb(II) Ön zenginleştirmesinde DÖÇ Miktarının Etkisi. (N:3)	34
Şekil 4.5.	Pb(II) Ön zenginleştirmesinde THF Miktarının Etkisi (N:3)	34
Şekil 4.6.	Geliştirilen Yönteme Ait Kalibrasyon Grafiği (N:3).....	36

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Endüstride kullanılan ağır metaller.....	2
Tablo 2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Avantajları ve Dezavantajları	14
Tablo 3.1. Yabancı İyon Etkisinin Belirlenmesinde Kullanılan Metal Tuzları	25
Tablo 4.1. Yabancı İyon Etkisi (N:3).....	35
Tablo 5.1. Çalışmamızın benzer çalışmalarla karşılaştırılması.....	40



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Eski çağlardan beri metaller insanlar tarafından kullanılmaktadır. Metalin işlenmesine bağlı olarak kullanımının artmasıyla birlikte çevre kirliliği de hızla artmış ve atmosfere, toprağa, suya yayılmıştır. Bu sebeple geçmişten bugüne ağır metal kirliliği büyük sorunlara yol açmaktadır.

İnsanlar metallerin kirlletici ve zararlı etkilerini bilmeden onları boya, kozmetik, elektronik, su borusu, yiyecek, ev eşyalar vb. birçok alanda kullanmıştır. Sanayileşme ile birlikte de bu kullanım çok daha yüksek oranda artmıştır [1].

Ağır metal zehirlenmeleri ilk olarak Japonya’da meydana çıkmıştır. 1932 yılından itibaren Japonya’da Chissos kimyasalları tarafından civa içeren lağım, Minimata sahilinde serbest bırakılmıştır. Bunun sonucu olarak deniz suyu ve deniz ürünlerinde civa ağır metali birikmiştir. Civa ağır metal zehirlenmesinin ilk kanıtı ise 1952 yılında Minimata nüfusuyla ortaya çıkmıştır. Buna sebep olarak civa ile kirlenmiş olan balık tüketimi gösterilmiştir. 1950’li yıllarda toplam 500 ölüm vakası kayıtlara geçmiştir ve ortaya çıkan hastalık da Minimata sendromu olarak adlandırılmıştır [2]. Sonrasında tüm dünyada ağır metal kirliliği vakaları görülmüştür.

Çevresel numunelerde bulunan ağır metal miktarlarının analizlerinin yapılabilmesi için miktarlarının belli bir konsantrasyonunun üzerinde olması ve matris ortamından ayrılması gerekmektedir. Eser miktardaki metallerin spektroskopik duyarlılığı düşük olduğundan direk olarak analiz edilmesi de oldukça zordur. Bu sebeple duyarlılığı arttırmak ve analitin matris ortamından ayırmak için ön zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir.

Derin Ötektik Çözücü Mikroekstraksiyon yöntemi de son yıllarda sıklıkla kullanılan, üzerinde çalışılan ve verimli sonuçlar alınan bir ön zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntemde metal iyonları su fazından başka çok küçük miktarda organik faza ekstrakte edilir ve bu şekilde derişik hale gelir. Bu çalışmanın amacı; çeşitli su örneklerinde eser miktarlarda bulunan Pb(II) iyonlarının Derin Ötektik Çözücü Mikroekstraksiyon işlemleri uygulanarak daha derişik hale getirilmesi ve matris etkisinden de ayrılmasını sağlamaktır.

Bu sebeple su ve çevre örneklerinde bulunan Pb(II) iyonlarının, uygun bir ligand olan 5-Br-PADAP ile kompleks oluşturması sağlanmış sonrasında oluşan bu kompleks çok az miktarda bir organik çözücü içerisine ekstrakte edilmiştir. Bu sayede metal iyonları, bulunduğu ortamdan ayrılarak, daha uygun ikinci faz içerisine alınmış ve daha derişik hale geldiğinden, ölçüm sinyallerinin alınabilmesi kolaylaşmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller ve Analiz Yöntemleri

Ağır metaller, yüksek atom ağırlığına ve sudan en az 5 kat daha fazla yoğunluğa sahip, doğal olarak oluşan elementlerdir. Yerkabuğunda kendiliğinden bulunurlar ve bozunmaya uğramazlar. Çoklu endüstriyel, evsel, tarımsal, tıbbi ve teknolojik uygulamaları çevrede geniş dağılıma yol açar. Toksisiteleri, maruz kalma şekli, dozu ve kimyasal türlerin yanı sıra maruz kalan kişinin yaşı, cinsiyeti, genetik yatkınlığı ve beslenme biçimi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [3].

Her ağır metal toksik etki göstermez. Demir, çinko gibi eser elementlerden bazıları canlı organizmasının metabolik faaliyetlerini devam ettirmeleri için gereklidir. Demir metali Fe(II) iyonu halindeyken vücut tarafından absorplanır. Eğer Fe(II)'nin vücuda giren miktarı belli bir konsantrasyonun üzerinde ise birikime yol açar ve farklı doku ve bölgelerde birikebilirler. Yüksek toksisiteleri sebebi ile arsenik, krom, kurşun, kadmiyum ve cıva, halk sağlığı açısından önemli metaller arasında yer almaktadır. Bu metaller, daha düşük maruziyet seviyelerinde bile çoklu organ hasarına neden olduğu bilinen toksik kimyasallar olarak kabul edilir. Ayrıca ABD Çevre Koruma Ajansı ve Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı'na göre insan kanserojenleri (bilinen veya muhtemel) olarak sınıflandırılırlar [3].

Sanayi, endüstri ve teknolojideki gelişmelerin son 50 yılda hız kazanmasıyla ağır metallerin çevre ve insan üzerindeki etkileri kritik seviyelere ulaşmıştır. Özellikle sanayi kuruluşları fabrikalar bu ağır metallerin doğaya karışmasının en büyük etkenidir [4]. **Tablo 2.1'**de farklı sektörlerin doğaya yaydığı ağır metaller gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Endüstride kullanılan ağır metaller

ENDÜSTRİ DALI	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kâğıt ve Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya Organik kimyasallar	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali üretimi ve inorganik kimyasallar	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Endüstrisi	+	+	+	+	+	+	+	+

2.1.1. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller yeryüzünde doğal olarak bulunur. İnsan kaynaklı faaliyetlerin bir sonucu olarak konsantre hale gelirler ve inhalasyon, diyet ve elle kullanım yoluyla hayvan, bitki insan gibi canlı dokularına girebilirler.

2.1.2. Ağır Metallerin Bulundukları Ortamlardaki Etkileri

Ağır metaller etkilerine göre 3 farklı şekilde sınıflandırılır;

- Biyolojik süreçlere katılma derecesi
- Yaşamsal etkiler
- Yaşamsal olmayan etkilerdir.

Yaşamsal olarak önemli olan ağır metaller organizmada çok düşük konsantrasyonlarda bulunur bu elementlerin optimum konsantrasyonu aşmaması gerekmektedir.

Yaşamsal olmayan metaller ise çok büyük sağlık problemlerine yol açarlar. Psikolojik sorunlara bile yol açan bu metaller vücutta birikerek kronik zehirlenmelere yol açarlar.

2.1.3. Ağır Metallerin Toprak Üzerindeki Etkisi

Ağır metallerin neden olduğu toprak kirliliği en çok sanayileşmenin olduğu bölgelerde görülmektedir [5]. Ağır metal kirliliği topraktaki mikrobiyal topluluğun bileşimini etkiler ve topraktan gelen verimin azalmasına sebep olur [6]. Ağır metaller toprak kirliliğinin en temel sebeplerinden biri olarak kabul edilir. Özellikle Cu, Ni, Zn, Pb toprak kirliliğine sebep olan başlıca ağır metallere aittir.

Ağır metaller toprak enzimatiğini dolaylı olarak etkilerler, mikrobiyatayı değiştirir ve salgılanan enzimleri etkilerler [7]. Ayrıca uzun vadeli ağır metal maruziyeti bakteri topluluğunun toleransını arttırabilir [8].

Toprak mikrobiyatasının çeşitliliği ve etkinliği besin maddelerinin geri dönüşümünde önemli rol oynar. Toprak yapısının bakımı zararlıların detoksifikasyonu kimyasallar ve bitkilerin büyümesi toprak kalitesini gösteren en önemli etkenlerdir.

Genel olarak metal konsantrasyonundaki bir artış toprağın mikrobiyal özelliklerini olumsuz etkiler mikrobiyatanın enzim aktivitesi, solunum hızlarının değişmesi toprak

kirliliğinin en faydalı göstergelerindendir. Pb(II) ile yapılan bir çalışmada toprak kurşun iyonları ile kirlenmiştir ve toprağın mikrobiyatasında değişiklikler olduğu gözlenmiştir.

2.1.4. Ağır Metallerin Sudaki Etkileri

Ağır metaller son derece kalıcı ve eser miktarlarda oldukça zehirlidir. Ayrıca suda yaşayan organizmalarda oksidatif strese yol açarlar bu sebeple sulardaki ağır metal kirlilikleri ekotoksikoloji için son derece önemlidir. Bir akarsuyun ağır metal ile kirlenmesi sudaki ekolojik denge üzerinde yıkıcı etkilere sebep olur ve suda yaşayan organizmaların çeşitliliğini ve sayısını sınırlayıcı etki gösterir.

Su sistemine salınan ağır metaller genelde partiküllere bağlanırlar bu nedenle yüzey tortusu en çok ağır metal ve su kirleticilerini bulunduran kısımdır. Tortuya bağlı metaller ve diğer kirleticiler suda yaşayan organizmalar tarafından alınabilir. Diatom topluluk yapısı yüksek seviyelerde etkilenebilir.

Ağır metaller suda yaşayan organizmalarda birikebilir ve besin zincirlerinin üst basamaklarına aktarılırlar. Etçiller dâhil olmak üzere gıda zincirinin tepesindeki insanlar da balıklar ile ağır metale maruz kalırlar. Ağır metaller ve diğer kirleticiler sudaki reaktif oksijen üretimini tetiklerler ve balıklara ve diğer canlılara zarar verebilir [9].

2.1.5. Ağır Metallerin İnsanlar Üzerindeki Etkisi

Ağır metaller besin zinciri ile bitkilerden ve balıklardan insan vücuduna girebilir. Vücuda giren ağır metaller vücut tarafından metabolize edilmediklerinde toksiktir ve yumuşak dokularda birikir [3]. Toksik metallerin vücutta birikmesi kronik etki gösterir ve ancak birkaç yıl sonra etkileri algılanabilir. Belirli ağır metal ve metal grupları insan sağlığı üzerinde toksik etki gösterirken bazıları da insan sağlığı açısından vazgeçilmezdir [10]. Örneğin demir (Fe) vücuttaki kansızlığı önlerken çinko (Zn) yüksek miktarda enzim reaksiyonuna katılır ve büyümeye destek olur [11]. Ayrıca çinkonun dokularda belirli miktar üzerinde birikmesi nörolojik bozukluklara ve siroza neden olabilir. Magnezyumun fazla miktarda alınması ise kas ve sinir sistemi duyarsızlıklarına neden olarak nörolojik sorunları ortaya çıkarabilir.

2.2. Kurşun Ağır Metalinin Genel Özellikleri

Kurşun periyodik cetvelin 14. Grubunda (IVA) bulunan atom numarası 82 ve atom ağırlığı $207,19 \text{ g mol}^{-1}$ olan bir elementtir. Kurşun çok yumuşak, yoğun ve zayıf iletken bir maddedir. Antik çağdan beri sıklıkla kullan kurşun yüksek dayanıklılığa sahiptir ve korozyona uğramaz. Ayrıca yüksek kullanım kolaylığına sahiptir.

Düşük erime noktasına sahip olan kurşun kolayca sıvı hale getirilebilir ve istenilen şekil verilebilir. Ayrıca yumuşak ve dövülebilir olduğundan şekil vermesi oldukça kolaydır. Farklı metaller ile alaşım oluşturur [9].

Kurşun ve bileşikleri oldukça toksiktir ve vücut tarafından tutulur ve birikir. Kümülatif olarak gerçekleşen bu birikme zehirlenmeye sebep olur ve ölümle sonuçlanabilir. Kurşun bileşiklerinin toksisitesi çözünürlükleri arttıkça artar. Çocuklarda kurşun birikmesi bilişsel bozukluklara neden olurken yetişkinlerde ilerleyici böbrek hastalıklarına neden olabilir. Kurşun zehirlenme belirtileri arasında karın ağrısı, bulantı, kusma, ishal sonrası kabızlık, baş dönmesi ve halsizlik yer alır. Bir elektrot kaynağı ile teması kaldırmak normalde iyi bir iyileştirme sağlamak için yeterlidir [9].

2.2.1. Kurşun Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Saf kurşun yumuşak metal grubuna dâhildir ve mavi-gri kolaylıkla kesilebilen bir yapıya sahiptir. Kesildiğinde canlı metal-parlak bir görünüme sahip olur. Doğada kurşun PbO tabakası ve hidrokarbonat tabakası ile kaplandığından kararır. Son derece yumuşak olduğundan şekil verilmesi oldukça basittir. Kurşun normal basınç altında 327°C erir ve 1755°C kaynar, X ve Y ışınları iyi şekilde soğurduğu için bu ışınlardan korunmak amacı ile kullanılır.

Kurşun oluşturduğu bileşiklerde II ve IV değerlikte bulunur. IV değerlikli olan kurşun kararsızdır bu nedenle oluşturduğu bileşikler yükseltgendir. Kurşun monoksit (PbO) iki çeşit bulunur. Sarı toz hali masiko ve kırmızı pul yapısındaki hali mürdesenk olarak adlandırılır [12]. Ayrıca kurşun klordan oldukça etkilenir, klor ile birlikte kurşun klorür (PbCl_2) bileşiğini oluşturur. PbCl_2 soğuk suda az çözünürken sıcak suda oldukça iyi çözünür.

2.2.2. Kurşunun Endüstriyel Alanda Kullanımı

Kurşunun endüstriyel alanda kullanımı büyük hacim kapsamaktadır. 20.yy'da kurşun boyalarda oksitlenme önleyici olarak kullanılmıştır. Kurşun oksitin tadının hafif tatlı olmasından dolayı çocuklar boya döküntülerini yemeye başlamış ve ciddi problemler ortaya çıkmıştır. Daha sonrasında 1971 yılında yemek kaplarında kurşun kullanımı ile ilgili yasalar ortaya çıkmıştır. Kurşunun kullanıldığı diğer önemli alanlar teneke kutu kapakları alaşımlı kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları ve akülerdir [13].

2.2.3. Kurşunun Canlılar Üzerindeki Etkileri

Kurşun partiküllerinin solunması yutulması ve emilmesi farketmez, kurşunun etkileri insan vücudunda değişmez. İnsan vücudunda kurşun kemiklerde, kanda ve dokuda depolanır. Oralarda kalıcı olarak kalmaz ve yaşlandıkça demineralize olan kemik yapısına girer. Menopoza giren kadınlarda kurşunun kemikten harekete geçebileceği endişesi bulunur. Menopoz sonrasında kadınlarda bulunan kurşun miktarı menopoz öncesine göre daha fazladır.

Kısa süreli kurşun maruziyetlerinde karın ağrısı, kabızlık, yorgunluk, baş ağrısı, hafıza kaybı gibi belirtiler gözlemlenebilir. Bu semptomlar yavaş ortaya çıkabileceğinden veya başka şeylerden kaynaklanabileceğinden kurşun zehirlenmeleri kolaylıkla gözden kaçabilir. Yüksek düzeyde kurşun maruziyeti kansızlığa, halsizliğe, böbrek ve beyin hasarına neden olabilir. Çok yüksek kurşun maruziyeti ölüme neden olabilir.

Kurşun plasenta bariyerini geçebilir ve bu da kurşuna maruz kalan hamile kadınların doğmamış çocuklarını da etkileyeceği anlamına gelebilir. Gelişmekte olan bebeklerde düşük seviyeli kurşun maruziyetlerinin bile davranış ve zekâyı etkilediği bulunmuştur. Kurşuna maruz kalma, düşük, ölü doğum ve kısırlığa (hem erkeklerde hem de kadınlarda) neden olabilir. Genel olarak kurşun, çocukları yetişkinlerden daha fazla etkiler. Çocuklar, yetişkinlere göre daha düşük seviyelerde ciddi kurşun toksisitesi belirtileri gösterme eğilimindedir. Ebeveynleri işle ilgili kurşun maruziyetine sahip olabilecek çocuklarda nörolojik etkiler ve zihinsel engellilik de meydana gelmiştir.

Uzun süreli maruziyetlerde de görülen belirtiler kısa süreli belirtiler ile benzerlik gösterir. Fakat kurşunun uzun süreli maruziyetlerde nörolojik sistemi etkilediği de bilinmektedir. Kurşuna maruz kalan kişilerde yüksek tansiyon, kalp hastalığı ve düşük

doğurganlık riski de gözlemlenebilir. Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığı (DHHS), Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından, kurşunun muhtemelen insanlarda kansere neden olduğu belirlenmiştir [14].

2.2.4. Kurşun Elementinin Analizi

Teknolojinin ve endüstrinin hızlı bir şekilde gelişmesi ile birlikte eser element analizleri için kullanılan cihazlar ve yöntemler de gelişmiştir. Kurşun da en önemli eser elementlerden biridir. Kurşunun biyolojik örneklerden, çevre örneklerinden gıda vs. örneklerinden analizi büyük önem taşımaktadır. Kurşun boya, su, toprak, gıda vb. birçok yerde bulunmaktadır ve kimyasal yöntemler ile analiz edilmektedir.

Kurşun elementi çok seyreltik konsantrasyonlarda bulunduğundan sadece aletli analiz yöntemleri ile tayin edilirler. Ayrıca bulunduğu ortamda matris etkisi olabileceğinden kurşun iyonunun analizleri için ön zenginleştirme yöntemleri büyük önem taşımaktadır.

Kurşun analizlerinde doğru, duyarlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için örneğin kimyasal özellikleri, seçilen ligandın şelatlaşma oranı, cihazın istenen hassasiyete sahip olması çok önemlidir. Örneğin AAS ile mg L^{-1} (ppm) düzeyinde analizler yapılabilirken ETAAS ile $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) seviyesine kadar inilebilir;

- Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)
- UV – Görünür Bölge Spektrometresi
- İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP – MS)
- İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP – OES)
- Voltametri
- Moleküler Floresans Spektrometresi Şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada kurşun iyonunun çevresel örneklerden analizi için ETAAS cihazına başvurulmuştur.

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi geçtiğimiz 50 yıl boyunca en sık kullanılan eser element tayin yöntemidir. İkinci sırayı atomik floresans spektroskopisi alır [15]. Atomik

absorpsiyon spektrofotometresi 1960lı yılların ortasında geliştirilmiştir. Atom halindeki elementler buhar fazında kendine özgü farklı dalga boylarında olan ışınları absorplarlar. Bu ışıma elektromanyetik radyasyon bu olaya da atomik absorpsiyon denir. Bu ışımlar genelde görünür alan ve UV alan ışımlarıdır [16]. Metal iyonları içeren çözelti uygun koşul ve sıcaklıktaki bir ortama püskürtüldüğünde ilk olarak çözücü gaz hale geçer. Sıcakta kararlı atom haldeki bu metale kendine özgü dalga boylarında ışıma gönderildiğinde bu ışımının bir kısmı metal tarafından absorplanır. AAS 'de element alevle veya elektrotermal yoldan atom buharına dönüştürülür. Analizlenen elementten yapılmış bir çizgisel ışık kaynağı olan OKL tarafından belirli dalga boylarında çıkan ışın atomlar tarafından absorplanır daha sonra absorplanan bu ışın monokromatörden geçerek şiddeti azalır. Bu seklide ölçülen absorbandan maddenin gerçek konsantrasyonuna erişilir [17].

2.3.1. Atomlaştırıcı

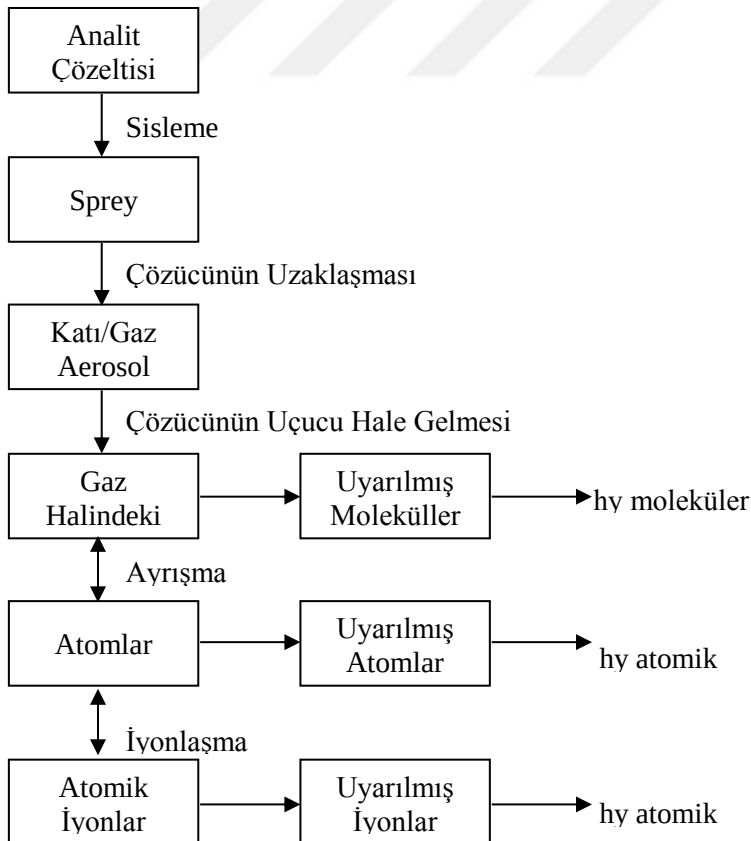
Atomlaştırıcının görevi analiz edilecek numunedeki metal molekülü veya iyonlarından temel halde bulunan atom buharları oluşturmaktır. Analizin başarısını etkileyen en önemli etkidir. Tayinin duyarlılığı atomlaşma ile doğru orantılıdır. Alevli ve alevsiz olmak üzere iki tip atomlaştırıcı bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Atomlaştırıcı Ünitesi

2.3.1.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcıda analit çözeltisi alev havalı (pnömatik) bir sisletirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti alev püskürtüldüğü zaman ilk olay damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu olan katı tanecikler, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganik bileşikler buharlaşır veya birbirleriyle ya da alev gazı ile reaksiyona girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra gaz molekülleri de ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içerisinde analiz edilen elementten başka birçok da gaz bulunur. FAAS de alevin oluşturduğu iki tür yakıcı bulunur. Ön karıştırmasız yakıcılarda analit, yanıcı ve yakıcı gazlar birbirleri ile temas etmeden ayrı ayrı taşınırlar. Yakıcı başlığında karşılaşırlar. Ön karıştırmalı yakıcılarda ise analit gaz akımı ile bir boşluğun içinde taşınır ve burada yakıcı gaz ile karşılaşır. Böylece bir Aerosol yolu oluşur ve buradaki levhalara çarparak çeşitli damlacıklar ortaya çıkar. Uygun büyüklükteki damlacıklar alev taşınırlar daha büyük damlacıklar dışarı atılırlar [17].



Şekil 2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Çalışma Prensibi

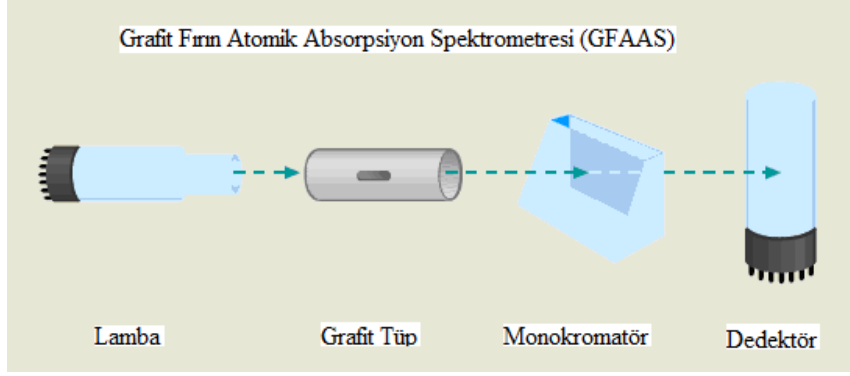
Tekrarlanabilirlik açısından alev atomlaştırıcı sıvı numuneler için geliştirilen en üstün yöntemdir. Duyarlılık yönünden ve numune verme açısından diğer atomlaştırma türleri daha verimlidir. Numunenin bir kısmı atık olduğu ve alevdeki optik yolda atomların daha kısa zaman geçirmesinden dolayı alev atomlaştırıcılar daha düşük verime sahiptir [18].

2.3.1.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar grafit fırınlar olarak da bilinirler. Elektrotermal atomlaştırıcılar ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirirler ve daha pahalı sistemlerdir. Fakat alev oranla birçok üstünlüğe sahiptirler. Bu tür atomlaştırıcılar çok küçük örnek hacimleri gerektirirler; bunların kullanımı ile alevde püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir. Atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeni ile bunlarda duyarlılık alev oranla çok daha fazladır. Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (<200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeni ile alevde mümkün değilken asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Bundan başka, elektrotermal atomlaştırıcılarda bir küçük kaşık içine yerleştirilen katı halde örneklerin de analizleri yapılabilir [17].

ETAAS avantajları

- Örnek hazırlama sürelerinin azalması
- Analizden önce buharlaşma veya diğer olaylardan kaynaklanan analit kaybı riskinin azalması
- Süzdürme durumunda çözünmez bir matris tarafından tutulmaya göre analit kayıplarının azalması;
- Reaktifler, kaplar vb. ile bulaşma olasılığının azalması;
- Seyreltilmeme ihtiyacından kaynaklanan artan hassasiyet;
- Tehlikeli asit, toksik veya çevreye zarar vermeyen çözücülerden kaçınma
- Katıların mikro miktarlarını seçici olarak analiz etme yeteneği [19].



Şekil 2.3. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Çalışma Prensibi

Bu cihazda atomizasyon açık olan silindirik bir tüpte oluşur. Her iki uçta giriş ve mikropipet vasıtası ile numunenin alınması için boşluk bulunur. Tüp yaklaşık 5 cm uzunluğunda ve iç çapı 1 cm'den azdır. Bu değiştirilebilir tüp iki adet silindirik elektriksel grafit kontağın arasında bulunur. Bu kontaklar su soğutmalı metal bir muhafaza içinde tutulur. Dışarıdaki havanın içeri girmesini ve yakılmasını engeller. İç akış bu tüpün iki ucundan gerçekleşir. Bu akış sadece havayı dışarda tutmakla kalmaz,

aynı zamanda ilk ısıtma aşaması sırasında numune matrisinden üretilen buharları uzaklaştırmayı da sağlar.

Grafit fırında ilk olarak numune 5-10 μL olarak mikropipet ile enjekte edilir. Daha sonrasında akım sağlanır. Akım program üzerinden ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşır.

Grafit fırınlarda sıcaklık programları genelde dört basamaktan oluşur

1. Kurutma: Çözücü uzaklaştırılır. (100-110 $^{\circ}\text{C}$)
2. Kül oluşturma: Ortamdaki bileşenler parçalanarak kül oluşturulur. Uçucu olan bileşenler uçurulur inorganik-organik maddeler yakılır. (200-700 $^{\circ}\text{C}$) Atomlaşma: Isı ile veya grafit ile indirgemeyeyle atomlaşma gerçekleştirilir. Elementin gaz hale gelmesi sağlanır. (1800-2500 $^{\circ}\text{C}$)
3. Temizleme: Fırın ikinci bir kullanım amacı ile temizlenir. (2000-2700 $^{\circ}\text{C}$) Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından fazla olmalıdır.

Bu basamaklar elemente göre ara basamak ilavesi ile çoğaltılabilir [20].

2.3.2. Diğer Atomlaştırma Türleri

2.3.2.1. Hidrür Atomlaştırma

Civa, arsenik, bizmut, selenyum, kurşun gibi elementlerin çok düşük miktarlardaki konsantrasyonlarının tayin edilmesi amacı ile hidrür oluşturma teknikleri kullanılır. Teknik bu elementlerin gözlemlenebilme limitini 10 veya 100 kat hassaslaştırır. Bu elementler çok yüksek toksisitelere sahip olduklarından dolayı düşük konsantrasyonlarda analiz edilmeleri oldukça önem taşır. Yüksek toksite nedeni ile gazlar güvenli bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Uçucu özelliğe sahip olan hidrürlerin oluşumu cam bir kapta bulunan NaBH_4 asitli çözeltisi ile sağlanır. Hidrür inert bir gaz ile atomlaştırma hücresine sürüklenir. Bu hücre silisten yapılmış ince bir borudur. Bu borunun sıcaklığı birkaç yüz dereceye ısıtılır ve hidrür bozunması ile analitin atomlaşması sağlanır. Atomların konsantrasyonu absorpsiyon üzerinden hesaplanır [21].

Civanın düşük sıcaklıklarda bile gerekli buhar basıncına sahip olmasından dolayı soğuk buhar tekniği kullanılır. Civa bu özelliklere sahip olan tek metaldir. Bu yöntemde civa önce (II) değerlikli haline getirilir ve SnCl_2 ile indirgenir. İnert bir gaz yardımı ile absorpsiyon hücresine sürüklenir. Analiz için absorpsiyon ölçümü 253,7 nm dalgaboyunda gerçekleştirilir. Gözlenebilme sınırı $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir [22].

2.3.3. Işın Kaynakları

AAS de ışık kaynakları ilgili elementin absorpladığı dalga boyundaki ışınları yayar.

Elektronik geçişler elementler için oldukça kendine özgüdür.

Dar çizgilerin spektrum örtüşmesinden dolayı ortaya çıkan girişimleri azalttığından daha çok tercih edilir. Analitik bir sinyal için Lambert Beer yasası geçerli olması gerekmektedir. Bu da ışık kaynağının bant genişliğinin herhangi bir absorpsiyon pikinden daha dar olması ile gerçekleşir [15].

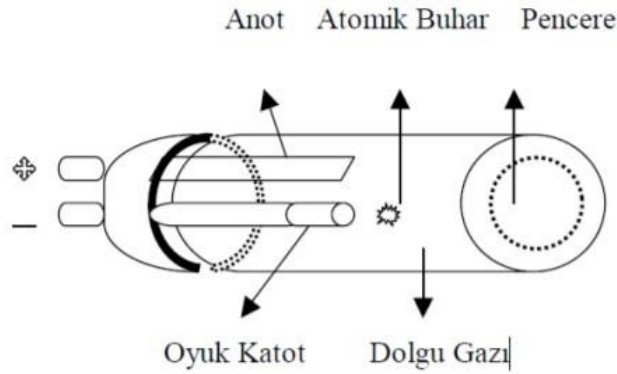
2.3.3.1. Oyuk katot lambaları

Oyuk katot lambaları AAS de en çok kullanılan ışık kaynağıdır. Bu lambalar düşük basınçta (birkaç mm Hg) Ne ve Ar gibi bir soy gaz ile doldurulmuş silindir şeklinde lambalardır. Bu lambalarda oyuk silindir şeklindeki katot analitin elementinden yapılmıştır. Anot ise

W veya Ni den yapılmış ince bir teldir. Anot ile katotun arasına 100-400 Volt gerilim uygulandığında lambadaki asal gaz atomları iyonlaşır ve ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. 5-15mA civarında akım oluşur. Potansiyel fark yeteri kadar büyükse oluşan bu iyonlar katoda çarpar ve katot yüzeyindeki metal atomlarını uyarır daha sonrasında da koparılırlar. Bu sürece sıçrama denir. Uyarılan bu atomlar da temel enerji düzeyine dönerken analit elementine özel dalgaboyunda ışıma yaparlar. Analizi istenen metal atomları katot yüzeyine tekrar püskürtülür ya da lamba duvarında birikir. Katodun sahip olduğu silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışıma yoğunlaştırır. İşleyişim bu şekilde tasarlanması, cam duvarlara kıyasla katodun yüzeyinde geri dönen atomların birikme olasılığını arttırır [17].

Oyuk katot lambasında gerçekleşen olaylar;

- İyonlaşma: Anot ve katot arasına gerilim uygulandıktan sonra asal gazın iyonlaşması.
- Saçılma: İyon ve elektronların katottan atom koparması.
- Uyarılma: Gaz fazındaki analit atomlarının asal gaz iyonları tarafından bombardımana tutularak uyarılmış hale geçmesi.
- Emisyon: Uyarılmış atomların temel enerji düzeyine inerken ışıma yapması



Şekil 2.4. Oyuk Katot Lambası

OKL nin en büyük dezavantajı her element için ayrı bir lambaya gereksinim olmasıdır. Bu nedenle çok elementli OKL ler geliştirilmiştir. Bu lambalarda katot, analiti içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş karışımlardan yapılır. Bu lambalardaki en büyük sorun emisyon şiddetinin azalması ve gözlemlenebilme sınırının artmasıdır [17].



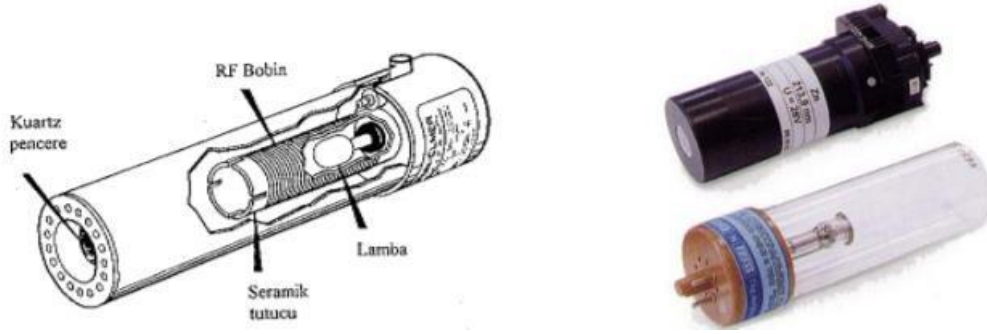
Şekil 2.5. AAS’de Lamba Kompartmanı ve OKL

Tablo 2.2. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Avantajları ve Dezavantajları

AVANTAJLAR	• Dar emisyon çizgileri • Kolay kullanımı ve basit olması • Kısa sürede ısınabilmesi • Çoklu lambalar ile lamba değişimi olmadan analiz yapılabilir.
DEZAVANTAJ	• Her element için farklı bir lambaya gereksinim olması • Lamba değişimi sonrası ayarlama gereksinimleri • Her metale uygun olmaması (Uçucu elementler) • Bazı metallerin ısınırken hidrojen oluşturması ve sürekli zemin emisyonu oluşturulması. • Saçılan atomların lamba ömrünü kısaltması

2.3.3.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Bu lambalar As, Se, Sb, Hg gibi daha düşük dalgaboylarında (<200 nm) emisyon ve absorpsiyon yapabilen elementler için geliştirilmiştir. Bu lambarın yaydığı ışık şiddeti OKL den daha fazladır. Bu lambalarda elektrot bulunmaz, elektrotlar dış çeperlere yerleşmiştir. Kısa ve dar (1-2 cm boya ve 5-10 mm çapa sahip) kuartz bir tüpe düşük basınçta argon gazı ve analitin küçük bir miktarı yerleştirilir ve kuartz tüpün dış çeperi elektronların arasına uygulanan bir güç ile uyarma gerçekleşir [17].



Şekil 2.6. A Elektrotsuz Boşalım Lambası

2.4. Ön Zenginleştirme Yöntemleri

Çevre gıda ve biyolojik vb. örneklerde ağır metal tayinleri yüksek hassasiyetli aletler geliştirilmesine rağmen örneklerdeki matris etkisinden dolayı genelde başarısız olmaktadır. Matris içeren örneklerde yapılan direkt analizlerde çoğu zaman seçicilik, doğruluk ve duyarlılıkta düşük sonuçlar elde edilir. Bu nedenle analizi gerçekleştirebilmek için analitlerin ayrılması ve deriştirilmesi gerekmektedir. Eser miktardaki bu türlerin analizi için yapılan deriştirme ve matris ortamından ayrılması ön zenginleştirme olarak adlandırılır. Sayısız ayırma ve ön zenginleştirme yöntemleri mevcuttur. Ön zenginleştirme yöntemlerinin kullanıldığı durumlar;

- Yeterli miktarda örnek alınamaması.
- Ölçüm için uygun standartların olmaması
- Analizi yapılan element miktarının, alete ait gözlemlenebilme limitlerine uygun olmaması

Analizden önce ön zenginleştirme yöntemleri kullanılmasının faydaları aşağıda verilmiştir:

- Büyük hacimde örnekler kullanıldığında analitin homojen olmamasından kaynaklanan hatalar en aza indirilir.
- Zenginleştirme yöntemi ile analitin konsantrasyonu arttırıldığından tayin kapasitesi artar.
- Matris içinden numune alındığında kimyasal fiziksel ve zemin girişimleri azalır ve standart ile numune ortamı birbirine benzetilir.
- Seçimlilik artar.

Ayırma ve zenginleştirme işlemleri yapılırken elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alınır. Bu farklar; sorpsiyon, elektrokimyasal özellikler, çözünürlük, erime ve kaynama sıcaklıkları, tanecik büyüklüğüdür [23].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde birlikte çöktürme, katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu [24] gibi yöntemlerin sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Bu klasik yöntemlerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. En önemli dezavantajları düşük ön deriştirme faktörüne sahip olmaları, uygulama zorluğu, zaman alıcı olmaları, karmaşık prosedüre sahip olmaları ve en önemlisi de zararlı kimyasalların (standartların ve organik çözücülerin) yüksek miktarda kullanılmalarıdır. Ayrıca yüksek miktarda kullanılan bu kimyasallar laboratuvar personeline ve çevre için yüksek risk taşımaktadır.

2.4.1. Ekstraksiyon (Özütleme)

Ekstraksiyon basamağı genelde analitik prosedürlerin olmazsa olmaz bir parçasıdır. F. Soxhlet tarafından 1879 yılında geliştirilmiştir. Son yıllarda daha da gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri ortaya çıkmıştır [25]. Karışım içerisindeki bir analitin saf halde geri kazanılması işlemidir. Ekstraksiyon çözeltilerde ya da süspansiyonlarda yapılır. Bu şekilde organik maddeler sulu ortamdan geri kazandırılır. Bazen de madde içindeki çözünmüş yabancı diğer maddelerin uzaklaştırılması için de kullanılır. Ekstraksiyon işleminde birbirine karışmayan iki faz oluşur. Bu karışım içindeki analitin iki faz arasındaki çözünürlüğü farklı olduğundan ekstraksiyonda dağılma kanunu esas alınır. Analit için iki fazdaki konsantrasyon C_1 ve C_2 olarak kabul edilirse;

$K=C_2/C_1$ bağlantısı ortaya çıkar.

Ekstraksiyon işleminin tek basamakta gerçekleşmemesi, sürecin uzun olması, çok fazla zehirli atıkların ortaya çıkması nedeni ile teknolojinin gelişmesi ile birlikte mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir.

2.4.1.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (Özütlemesi)

Bu yöntem temelde tek kullanımlık ekstraksiyon materyaline (disk, sorbent) tutucu maddelerin eklenmesi ve sıvı örneklerden maddenin ayrılması işlemine dayanır. Analitin matrisine göre hazırlanan bu kolonlar yardımı ile analit matristen ayrılır ve

daha derişik hale gelir. SPE sırasında disk veya sorbent ile analit arasında kimyasal bir etkileşim gerçekleşir. Bu etkileşime göre ayrışma iki yolla gerçekleşir. İlk yolda analit diske bağlanarak kolon içinde kalır ve daha sonrasında uygun bir çözücü ile disk üzerinden alınır. Diğer yolda ise istenmeyen bileşenler disk veya tutucu madde ile etkileşime girer ve asıl istenen analit elde edilir. Bu yöntemde kolon içindeki madde katı faz filtre görevi görür [26].

2.4.1.2. Sıvı–Sıvı Ekstraksiyonu (Özütlemesi)

Sıvı sıvı ekstraksiyonu (LLE), iki karışmayan sıvı arasında tipik olarak sulu bir çözelti ve organik bir çözelti arasında, çözünen madde transferinin yapıldığı, kütle transfer işlemidir. Çözücü genellikle sıvı karışımdaki bir veya daha fazla bileşene karşı tercihli bir afinite gösterir. İki fazın temasa geçmesinden sonra genellikle sulu bir çözelti içindeki ürün, iki faz arasında bölünmeye başlar ve bir süre sonra fazlar arasında bir denge dağılımı oluşturur, bundan sonra iki faz, ayrılabilir [27].

Toprak elementlerinin ayrıştırılması ve saflaştırılması [28,29], karboksilik asitlerin geri kazanımı ve konsantrasyonu [30], yenabilir yağların arıtılması ve asidin giderilmesi [31]. Petrol, ilaç, biyokimya endüstrileri ve endüstriyel atık arıtmada yaygın olarak uygulanmıştır [32]. LLE' de, fiziksel çözücüler, reaktif çözücüler ve iyonik sıvılar (IL'ler) dâhil olmak üzere çeşitli tipte çözücüler kullanılmıştır. Çözücü özelliklerinde ve türündeki varyasyonlar, ekstrakte edilen maddelerin dağılım oranlarında ve seçiciliğinde önemli farklılıklara neden olmuştur. LLE yaklaşımları aynı zamanda metalürji ve farmasötik fraksiyonel ekstraksiyonlar alanında onlarca yıldır ticari olarak kullanılmaktadır [33,34].

2.4.2. İyon Değişirme

İyon değişirme yönteminde analiz edilecek çözelti içerisindeki iyonlar, katı madde ile temas etmektedir. Yöntem temel olarak çözeltideki iyonlar ile katı maddenin yapısında bulunan aynı yüke sahip iyonların yer değiştirip dengeye gelmesi esasına dayanır. İyon değişimi ile reçinelerin iyon tutma gücü birçok parametreye bağlıdır. Bunlar; pH, iyonik yük, iyonik yarıçap, reçine gözenekliliği, reçine hacmi, kolon yüksekliği ve sıcaklıktır [35].

2.4.3. Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme yöntemi bilinen en eski ayrıştırma yöntemlerindendir. Özellikle su analizlerinde sıklıkla kullanılır. Bu yöntemde eser miktarda analiz edilecek maddeler çökelek üzerinde toplanırlar. Bu yöntem eser bileşenler tek başına analiz edilmesinin yanı sıra birbirinden ayrılmaları için de kullanılabilir. Al, Fe, Ga, La gibi metaller genelde çöktürücülerdir. Metal hidroksitlerle çöktürmede taşıyıcı iyonların matris içinde bulunması kirlenme ve kontaminasyon riskini en aza indirir.

Genelde bu yöntemde inorganik toplayıcılar (hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler) ve organik toplayıcılar (bazı şelatlar veya şelat yapıcı ligandlar) olarak iki farklı reaktif türü kullanılır [36].

2.5. Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Ön zenginleştirme yöntemleri son yıllarda yoğun araştırmaların odak noktası olmuştur. Hedef analitlerin düşük konsantrasyonu, karmaşık prosedürler gerektirmesi ve numune matrisinin enstrümantal tekniklerle uyumsuzluğu, bu araştırma çabalarının ana nedenleridir. Çoğu yöntemde, mikroekstraksiyon kaçınılmazdır ve nihai analitik sonuçların kalitesi üzerinde açık bir etkiye sahiptir. Örnek hazırlama, basitleştirme, otomasyon, minyatürleştirme, hızlilik, ekonomik yönler ve güvenlik yönleri olmak üzere altı genel amacı takip ederek geliştirilmiştir. Bu bağlamda, katı faz mikroekstraksiyon (SPME) ve sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) gibi yeni mikroekstraksiyon yöntemleri, klasik tekniklerle ulaşılamayan bu gereksinimlere yanıt olarak ortaya çıkmıştır.

Belirli bir hacimde organik çözücü kullanan geleneksel LLE ile karşılaştırıldığında, mikroekstraksiyon yöntemlerinde daha az organik çözücü fazı ele geçer, bununla birlikte organik fazdaki son konsantrasyon önemli ölçüde artar. Ek olarak, ekstraksiyon sırasında kullanılan çözücü hacimleri büyük ölçüde azaltılır. Genellikle tayin adımından önce bir ön zenginleştirme tekniği olarak kullanılır. Son geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemleri arasında tek damla mikroekstraksiyon (SDME) ve dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) bulunur [37].

2.5.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda yüzey aktif maddelere kullanılmaktadır. Analizi gerçekleştirilecek olan analit, yüzey aktif madde ile etkileşir ve belirli bir sıcaklıkta misel yapı oluşturarak küçük bir hacme yoğunlaşır. İki ayrı faz meydana gelir ve oluşan fazlardan biri çözeltinin küçük hacme sahip olduğu, tamamıyla yüzey aktif maddeden oluşan zengin fazdır, diğer faz ise sulu fazdır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, organik maddelerin ve metal iyonlarının ön konsantrasyonu ve ayrılması için kullanılabilir. Metal, iyonik formda veya uygun koşullar altında reaksiyondan sonra oluşturulan hidrofobik şelatlar halinde olabilir. Ardından, güvenilir nicel ayırma ve metal iyonu tayini için analitik parametrelerin araştırılması gerekmektedir [38].

2.5.2. Tek Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)

Tek damla mikroekstraksiyonu ekstraksiyon çözücüsü olarak tek bir damla çözelti kullanılan basit bir mikroekstraksiyon metodudur. SDME tekniğinde, analitler büyük hacimdeki numuneden (10-100 mL) zengin bir faza (5-50 μ L) difüzyonla aktarıldıktan sonra yüksek konsantrasyonlara ulaşabilirler. Küçük hacimli derişik faz, sonuçların doğruluğunu etkileyebilecek çözücü kaybını önlemek için özel dikkat gerektirir. Ayrıca, yüksek viskoziteli numunelerin veya partikül madde içerenlerin ön işleminden geçirilmesi gereklidir, bu da damla ile karıştırma veya çarpışma açısından zorluklara neden olabilir [39].

SDME birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar arasında düşük maliyete sahip olması, basitliği, çevre dostu olması ve çeşitli detektörlere uyumlu olmasıdır.

2.5.3. Oyuk (Hollow) Fiber – Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF – LPME)

Yöntem katı faz mikroekstraksiyona alternatif olarak geliştirilmiş tek kullanımlık olan polipropilenden üretilmiş oyuk (gözenekli) liflerin kullanıldığı bir tekniktir. HF-LPME de gözenekli fiberin lümen adı verilen kısmında az miktarda organik çözücü olduğundan bu az ekstraksiyon çözücüsü doğrudan analit ile etkileşime girmez. Gözenekli olan lif ilk olarak organik çözücü içine bırakılır ve bu işlem sayesinde organik çözücü lif duvarlarında bir tabaka oluşturur. Daha sonrasında lümen kısmına akseptör çözücü konur ve bu şekilde hazırlanan lif analit kabına yerleştirilir.

Ekstraksiyon süresinin kısılması amacı ile çözelti kabı sürekli karıştırılır. Analit organik faz aracılığı ile ekstrakte olur ve sonrasında lümen içindeki akseptör çözeltiye geçer [26].

2.5.4. Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu

Bu yöntemin en önemli özelliği, sulu numunedeki analitin, ekstrakt çözeltisinin küçük bir damlasında hapsolmasıdır. Bu yöntemde kullanılan organik çözücülerin yoğunluğu, suyun yoğunluğundan daha azdır. Emülsifiye ve ekstraksiyon çözücülerin bir karışımı mikro enjektör ile sulu numuneye hızlı bir şekilde enjekte edilir ve çözelti bulanık hale gelir. Daha sonra ekstraksiyon çözeltisi ve bulanık çözelti santrifüj ile ayrılır. Test tüpü, organik fazın donması için buz banyosuna yerleştirilir. Daha sonra ekstraksiyon solüsyonu bir spatula kullanılarak donmuş olarak analiz tüpünün üst kısmından alınır. Ele geçen organik damlacık, oda sıcaklığında erir ve analiz hazır olmadan önce uygun bir çözücü içerisinde çözündürülür. Bu yöntem, yüksek zenginleştirme faktörü, düşük maliyeti, düşük organik çözücü tüketimi, otomasyon basitliği nedeniyle yaygın olarak kabul gören, güçlü bir tekniktir. Çok düşük konsantrasyonlarda analitleri tespit etme ve çeşitli modern analitik teknikleri ile birleştirilebilme yeteneği bulunmaktadır [40].

2.5.5. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi (DLLME)

Bu yöntem analit içerisine dağıtıcı ve ekstraksiyon çözelti karışımının enjeksiyonuna dayanır. Ekstraksiyon çözücüsü çözelti hacminin %1-3'ünü meydana getirir. Analit çözeltisine bu şekilde ekstraksiyon çözeltisini eklemek damla formlarının oluşmasını sağlar ve bulutumsu bir görüntü oluşur. DLLME de karışımın çoğunu oluşturan sulu çözeltide damlacıklar olduğundan bu noktada dağıtıcı çözelti büyük rol oynar. Dağıtıcı çözelti sayesinde ekstraksiyon çözücüsü ve sulu analit arasında yüzey alanı olduğundan dengeye çok hızlı ulaşılır. Örnek ekstraksiyon çözeltisinde zenginleştirilir. Santrifüj sonrasında ekstraksiyon çözeltisi çözücü özelliklerine göre tüpün üzerinde veya dibinde toplanır. Toplanan ekstraksiyon çözeltisi daha sonrasında ilgili cihazda analiz edilerek tayin tamamlanmış olur [41].

2.5.6. Derin Ötektik Çözücü Mikroekstraksiyonu

Son 20 yılda iyonik likitlerin kullanımı hızlı bir şekilde artmıştır. Ön zenginleştirme yöntemlerinde iyonik likitlerden oluşan çözeltilerin kullanılması donma noktası alçılması ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaları gibi özellikleri nedeni ile çok yaygın tercih edilir hale gelmişlerdir [42].

Derin ötektik çözücüler genelde kuarterner amonyum tuzu gibi bir hidrojen bağı alıcısı ve amin, karboksilik asit ve alkol gibi hidrojen bağı donöründen oluşmaktadır [43]. Basitleştirmek amacı ve davranışını daha iyi anlamak amacı ile Abbott ve arkadaşları DÖÇ'leri dört türe ayırmıştır [44]. Bu türler;

- Tip I (kuarterner tuz ve metal halid)
- Tip II (kuarterner tuz ve hidratlanmış metal halid)
- Tip III (kuarterner tuz ve hidrojen bağı donörü)
- Tip IV (metal halid ve hidrojen bağı donörü) [45].

Çevre dostu olarak bilinen DÖÇ'ler biyobozunurluğu yüksek, ucuz ve yüksek saflıkta ekstraksiyon kabiliyetlerinin olması, suya inert davranması ve laboratuvar ortamında sentezlenirken herhangi bir araç veya cihaza ihtiyaç duyulmaması sayesinde son dönemde oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [46]. DÖÇ'ler ayrıca fiziksel özellikleri ve kullandıkları ekstraksiyon ortamına göre silika ve polimerler ile modifiye edilip kullanılabilirler [47]. Örneğin yüksek iletkenliğe sahip DÖÇ'ler elektrokimyasal çalışmalarda kullanılabilirken, çok düşük yüzey gerilimine sahip olan DÖÇ'ler ıslatıcı ve yapıştırıcı olarak kullanılabilir [48].

Geleneksel çözücülerle karşılaştırıldığında DÖÇ'ler organik solvent olarak kabul edilmezler ve yanıcı değildir. Bu sebepten dolayı yeşil kimya ilkelerine diğer mikroekstraksiyon türlerinden daha uygundur. Biyobozunur ve enzimatik reaksiyonlara uyumlu olduklarından çevre dostudurlar. Aynı zamanda ekonomiktir ve saflaştırmaya gerek yoktur.

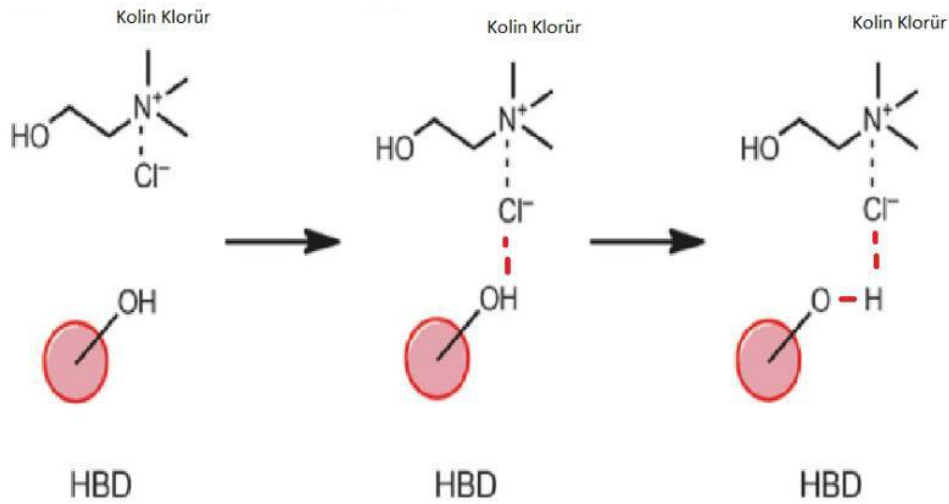
Derin Ötektik Çözücülerin Hazırlanması

2003 'te yayınlanan ilk DÖÇ makalesinden bu yana farklı Hidrojen Bağı Akseptörü ve Hidrojen Bağı Donörü kullanılarak yüzlerce Derin Ötektik Çözücü sentezlenmiştir.

Sentezlenen ilk derin ötektik çözücü kolin klorür (erime noktası 302 °C) ve üre (erime noktası 133 °C) kompozisyonundan oluşmaktadır. Katı başlangıç maddelerinin kombinasyonu (2:1 mol oranı için) 12 °C’de erime noktası olan bir ötektik oluşturmuştur [46].

En yaygın kullanılan DÖÇ ler kolin klorür gibi bir hidrojen bağı akseptörü ve karboksilik asitler ve üre, sitrik asit, süksinik asit ve gliserol gibi bir hidrojen bağı donörü ile sentezlenmiştir. Son zamanlarda inorganik tuzlar ($ZnCl_2$ $FeCl_3$) hidrojen bağı akseptörü ve organik bileşikler (glikoz, sitrik asit, betain) hidrojen bağı olarak kullanılmaktadır. [49-54].

Elde edilen ilk DÖÇ çözeltisi 80 °C de homojen olana kadar karıştırılarak hazırlanmıştır. 2009 yılında Guti’errez dondurarak kurutma yöntemiyle bir DÖÇ hazırlanmıştır [55]. Bu yöntemde, ağırlıkça % 5 çözünmüş içerikli 2: 1 molar oranda üre ve $ChCl_3$ kullanılmıştır. Daha sonra, karışık çözeltiler dondurulup (77 ve 253 K) kurutulmuştur [55]. 2011 yılında Choiet ve ark. $ChCl_3$ için doğal farklı şekerler ve hatta su ile hazırlanan 30 kombinasyon bildirmiştir. Bu kombinasyonların oluşturduğu viskoz sıvılara, “doğal” derin ötektik çözücüler” (DODÖÇ) denmiştir [56].



Şekil 2.7. DÖÇ Oluşum Mekanizması

Derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu ile yapılan bazı analitik çalışmalar; Zeid ve arkadaşları bir çalışmada paladyumun çevresel numunelerden ayrılması ve ön konsantrasyonu için dispersif derin ötektik çözücü mikroekstraksiyon yöntemi

geliştirmiş ve palladyum içeriği alevli atomik absorpsiyon ile tayin edilmiştir. Derin ötektik çözücü (DÖÇ) FeCl_3 ve disodyum 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisulfonat, hidroksi amonyum klorür, karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. pH, derin ötektik çözücü miktarı ve numune hacmi gibi analitik parametre optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda en uygun pH: 6 ve 35 mL numune hacmi kullanılabileceği bulunmuştur. Ön zenginleştirme faktörü 116 olarak belirlenmiştir. Tayin limiti $1,18 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuş ve sunulan mikroekstraksiyon yönteminin, mermer madeninde ve katalitik konvertör numunelerinde paladyum tayini için uygulanabileceği bulunmuştur [57].

Soylak ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada kurşun, kobalt ve nikelin yağ örneklerinde tayini DÖÇ mikroekstraksiyonu ile gerçekleştirmiştir. Mikroekstraksiyon için bir kolin klorür karışımları derin ötektik çözücü olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyondan sonra, analitik konsantrasyonlar alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Derin ötektik çözücünün türü ve hacmi, numune hacmi ve sıcaklık gibi analitik parametrelerin optimize edilmiştir. Geri kazanımlar genellikle $> \% 95$ 'tir. $50 \mu\text{g L}^{-1}$ her bir analitin bağıl standart sapması (RSD,%, $n= 7$) $\% 0,9-4,3$ aralığında tespit edilmiştir. Sunulan mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğu, yağ numunelerine ekleme-geri kazanım çalışmaları ile kontrol edilmiştir [58].

Soltani ve arkadaşları GC-de yaptıkları bir çalışmada DÖÇ mikroekstraksiyon yöntemi ile 16 adet pestisit tayin etmiştir [59].

Kanberoğlu ve arkadaşları bazı meyve ve sebzelerden kuersetinin tayini için bu yöntemi kullanmıştır. Kuersetinin sebze ve meyve örneklerinde tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntemin tespit limiti (LOD) $18,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ve bağıl standart sapma (RSD) $\%5,1$ 'dir. Geliştirilen yöntem alkol bazlı ekstraksiyon adımıyla hazırlanan sebze ve meyve örneklerinin analizine uygulanmıştır [60].

Soylak ve arkadaşları Brown-HT tayini için bu yöntemden faydalanmıştır. Tetrabütilamonyum bromür ve dekanolik asit ile ekstraksiyon çözeltisi hazırlanmış ve yöntem yapay idrar ve su örneklerine uygulanmıştır. Önemli parametreler optimize edilmiş ve en uygun pH 4,0 olarak belirlenmiştir. LOD ve ön zenginleştirme faktörü sırasıyla $0,23 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve 37,5 olarak bulunmuştur [61].

3. TEZ ÇALIŞMALARI

3.1. Tez Çalışmaları Materyal ve Yöntem

Bu tez çalışmasında derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu ile kurşun iyonlarının tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Geliştirilen bu yeni yöntem ile çeşitli atık su, dere deniz suyu, musluk suyu gibi örneklerde ekonomik, hızlı ve güvenilir kurşun tayini yapılmasına olanak sağlandı. Yöntemin geliştirilmesinde ilk aşama olan ayırma ve ön zenginleştirme yöntemi olarak derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu kullanıldı. Sonraki aşama olarak zenginleştirilen numunelerdeki kurşun miktarı ETAAS ile analiz edildi.

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Çözelti ve reaktifleri hazırlamak için gerekli su MERCK Millipore Direct-Q-3 model saf su cihazından elde edildi.

Gerekli kütle ölçümleri Precisa XB 220 A model 0,01 g hassasiyette analitik terazi kullanıldı.

Küçük hacimlerde çözücü ve çözelti aktarımı için Eppendorf Research Plus marka 10-100 µL ve 100-1000 µL otomatik pipetler kullanıldı. pH ölçümleri için Henna Markalı pH metre kullanıldı.

Ligand çözeltisinin hazırlanılmasında Heidolph markalı MR 3001 K model manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Kurşun iyonlarının tayininde sinyal ölçümlerinin yapılabilmesi için Analitik Jena marka AAS ZEE nit 700P model döteryum zemin düzeltmeli Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Işık kaynağı olarak Pb oyuk katot lambası kullanıldı.

283,3 nm dalga boyunda 1,2 nm slit aralığı, 4,0 mA lamba akımı ve 100 mL dk⁻¹ hava akış hızında çalışıldı.

Ekstraksiyonu yapılan çözeltide organik fazın üst kısımda olmasını sağlamak amacı ile Hettich marka EBA 21 model santrifüj cihazı kullanıldı.

Deneylerde ISOLAB markalı 15 mL'lik plastik tüpler kullanıldı.

Deneylerde büyük hacimlerde çözelti aktarımı için Eppendorf Research Plus markalı 10 mL otomatik pipet kullanıldı.

3.2. Kullanılan Reaktifler

Deneyler sırasında kullanılan tüm metal standartları, tampon çözeltiler, ligand çözeltilerinin hazırlanması için gerekli kimyasallar ve organik çözeltilerin hepsi analitik saflıkta kimyasallardır.

3.2.1. Tampon Çözeltilerinin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Yöntem geliştirilirken pH 6,5-9 aralığında çalışılmıştır. pH 6,5 ve 8,0 arasındaki tamponların hazırlanması için Na_2HPO_4 ve KH_2PO_4 (Merck) kullanılmıştır. pH 8,5; 9 tamponlarının hazırlanmasında NaOH ve H_3BO_3 kullanılmıştır.

3.2.2. Ekstraksiyon Sonrasında Elde Edilen Organik Fazın Çözünmesi

Ekstraksiyon sonrasında elde edilen organik fazın çözünmesi amacı ile Etanol (Merck) kullanılmıştır.

3.2.3. Yabancı İyon Etkisini Araştırmak Amacı İle Kullanılan Kimyasallar

Yabancı iyonların geliştirilen yöntem üzerine etkisini ölçmek için kullanılan anyon ve kation tuzları markaları ile birlikte Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Yabancı İyon Etkisinin Belirlenmesinde Kullanılan Metal Tuzları

Metal İyonları	Metal Tuzları	Markaları
Fe(III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck
Co(II)	CoCl_2	Merck
Hg(II)	HgCl_2	Merck
Mg(II)	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck
Ag(II)	AgNO_3	Merck
Cu(II)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
Ni(II)	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Ba(II)	BaCO_3	Merck
K(I)	KCl	Merck

3.2.4. Tetrahidrofuran (Emülsifiye Edici)

Geliştirilen yöntemde organik faz (DÖÇ fazı) ile metal iyonları içeren su fazının emülsifiye olmasını sağlamak için Tetrahidrofuran (Merck) kullanıldı.

3.2.5. Ligand reaktifi

Geliştirilen yöntem için Pb(II) iyonları ile kompleks oluşturulduğu (5-Bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol (5-Br-PADAP) (SIGMA-ALDRICH) ligandı kullanıldı.

3.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1. Metal Standartlarının Hazırlanması

Pb(II)'nin çözeltilerini hazırlamak için $100 \mu\text{g L}^{-1}$ lik $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ standart çözeltisi kullanıldı. Analiz denemeleri sırasında kullanmak amacı ile $100 \mu\text{g L}^{-1}$ stok çözeltisinden $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ara stok çözeltisi hazırlandı ve denemelerde kullanıldı.

3.3.2. Ekstraksiyon Çözeltisinin Hazırlanması

Ekstraksiyon çözeltisinin hazırlanması

Mol oranı 1:1, 2:1 3:1, 4:1 olacak şekilde Lauric acid ($200,32 \text{ g mol}^{-1}$) ve Tetrabütil amonyum bromür ($322,37 \text{ g mol}^{-1}$) derin ötektik çözücülerini hazırlandı.

Hazırlanma Prosedürü

- 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 mol oranlarında TBAB ve LA 50 mL test tüplerine konuldu
- Test tüplerine konulan karışım 80°C ısıtılan ultrasonik banyoya yerleştirildi.
- 25 dakika ısınması sağlandıktan sonra 5 dakika ultrasonik özellik aktivite edilerek ısıtıldı ve iyice karışmaları sağlandı.
- Hazırlanan çözeltiler ekstraksiyon işlemi sırasında kullanıldı.

3.3.3. Seyreltme Çözeltisi

Ön zenginleştirme yöntemi geliştirildikten sonra prosedürde üst fazda toplanan Pb(II) iyonlarını içeren organik faz etanol ile seyreltildi.

3.3.4. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

pH:6,5;7,0;7,5;8,0;8,5;9,0 değerlerinde tampon çözeltileri hazırlanmıştır. pH 6,5 ve 8,0 arasındaki tamponların hazırlanması için Na_2HPO_4 ve KH_2PO_4 (Merck) kullanıldı. pH 8,5-9,0 arasında kullanılan tamponların hazırlanmasında $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve HCl kullanıldı.

Fosfat tamponları hazırlanırken 0,0667 M Na_2HPO_4 ve KH_2PO_4 çözeltileri 100 mL bir balon jojede hazırlandı. Belirli oranlarda karıştırılarak istenilen pH hazırlanmaktadır.

Borat tamponlarını hazırlamak amacı ile pH (8,5-9,0) 0,05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve 0,1 M HCl çözeltileri 100 mL balon joje de hazırlanmıştır ve gerekli hesaplamalar yapılarak tampon çözeltiler hazırlandı.

3.3.5. (5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol çözeltisinin hazırlanması

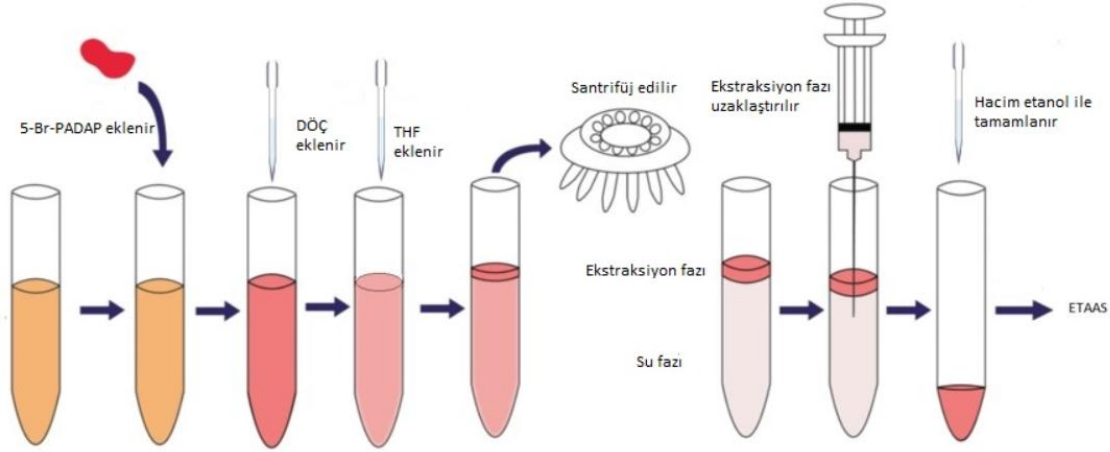
Molekül ağırlığı $349,23 \text{ g mol}^{-1}$ olan 5-Br-PADAP (5-Bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)fenol 'ün $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 'lık 100 mL çözeltisinin hazırlanması için 0,0035 g ligand hassas terazide tartıldı ve etanol içerisinde çözünerek, balon jojede 100 mL' ye etanol ile tamamlandı.

3.4. Genel Prosedür

Deneysel adımlar aşağıda verilen sıralamada gerçekleşmektedir.

- İçerisinde $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) olduğu bilinen örnek 10 mL çözeltisi 15 mL'lik test tüpüne konulur.
- pH 7,5'a tampon çözelti ile ayarlanır.
- Daha sonra tüpteki çözelti üzerine 0,2 mL ligand ($1,10^{-4} \text{ M}$) çözeltisi ilave edilir ve 10 sn vortex ile karışması sağlanır.
- Karışan çözeltinin üzerine ekstraksiyon çözeltisi olan LA-TBAB'nin 0,3 mL si ve 0,1 mL THF eklenir.
- pH 7,5 tampon çözeltisi ile hacim 15 mL'ye tamamlanır.
- 5000 rpm 5 dakika santrifüj yapılır.
- Organik faz sulu çözeltinin üzerinde birikir.

- Sulu çözelti bir şırınga yardımı ile ortamdan uzaklaştırılır.
- Elde edilen organik çözelti etanol ile çözülerek ETAAS'ye analiz için yerleştirilir.



Şekil 3.1. Derin Ötektik Çözücü Ekstraksiyonu Yönteminin Şematik Gösterilmesi

3.4.1. Ekstraksiyon Şartlarının Optimize Edilerek Belirlenmesi

3.4.1.1. Uygun pH belirlenmesi

Pb(II) iyonunun 5-Br- PADAP ile oluşturduğu kompleksin ekstraksiyonunda, pH etkisini incelemek amacıyla pH: 6,0 ile 9,5 arasında hazırlanan tampon çözeltiler kullanıldı. 6 adet 15 mL'lik plastik deney tüpü içerisine $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisinden 10 mL ilave edildi ve tampon çözeltiler ile pH ayarlandı. Daha sonra her bir deney tüpüne 0,2 mL ligand çözeltisi ilave edildi. Ardından ekstraksiyon çözeltisi olan 2:1 LA ve TBAB çözeltisinden 0,3 mL eklendikten sonra 0,1 mL emülsifiye edici çözelti olan THF eklendi ve son hacmi tampon çözelti ile 15 mL tamamlandı. Her bir örnek 5 dk, 500 rpm de santrifüj yapıldı. Santrifüj sonrasında tüplerdeki su fazı çok hızlı bir şekilde 5 mL'lik şırınga yardımı ile tüp içinden uzaklaştırıldı ve tüpte kalan organik fazın (metal iyonları ile ligand kompleksini içeren faz) hacmi etanol ile 0,3 mL'ye seyreltilti. Vortex ile homojen olması sağlandıktan sonra ETAAS cihazına yerleştirilerek her bir numunenin verdiği absorbans ölçüldü ve maksimum absorbansı veren ve aynı zamanda en yüksek geri dönüşüm oranını veren pH değeri en uygun değer olarak belirendi.

3.4.1.2. Ligand derişiminin etkisi

Pb(II) iyonunu kompleks oluşturması amacı ile kullanılan 5-Br-PADAP en uygun derişiminin belirlenmesi amacı ile $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisinden 10 mL 6 farklı deney tüpü içerişine konuldu ve pH 7,5'a ayarlandı. Daha sonrasında 0,05; 0,1;0,2;0,3;0,4 mL ligand çözeltisi sırasıyla tüplere eklendi. Ardından ekstraksiyon çözeltisi olan 2:1 DÖÇ (LA ve TBAB) çözeltisinden 0,3 mL ve emülsifiye edici çözelti olan THF'den 0,1 mL eklendi ve son hacim tampon çözelti ile 15 mL tamamlandı. Her bir örnek 5 dk santrifüj edildi. Santrifüj sonrasında tüplerdeki su fazı çok hızlı bir şekilde 5 mL şırınga yardımı ile tüp içinden uzaklaştırıldı ve tüpte kalan organik fazın (metal iyonları ile ligand kompleksini içeren faz) hacmi, etanol ile 0,3 mL seyreltildi. Vortex ile homojen olması sağlandıktan sonra ETAAS cihazına verilerek her bir numunenin verdiği absorbans ölçüldü maksimum absorbansı ve maksimum geri dönüşümü veren ligand derişimi optimum olarak belirlendi.

3.4.1.3. DÖÇ çözeltisinin belirlenmesi

Mikroekstraksiyonun en iyi şekilde gerçekleştiğı DÖÇ çözeltisinin oranını belirlemek amacı ile 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 oranlarında 4 farklı DÖÇ çözeltisi hazırlandı. Daha sonrasında 4 ayrı deney tüpü içerisine 10 mL $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) eklendi ve pH 7,5 ayarlandı. Ardından 0,2 mL ligand ve hazırlanmış olan 4 farklı DÖÇ çözeltiilerinden her bir tüpe sırasıyla 0,3 mL ilave edildi. 0,10 mL emülsifiye edici çözelti olan THF ilave edildikten sonra hacim tampon çözelti ile 15 mL tamamlandı. 5 dk santrifüj yapıldı ve sonrasında tüplerdeki su fazı çok hızlı bir şekilde 5 mL şırınga yardımı ile uzaklaştırıldı, kalan organik fazın (metal iyonları ile ligand kompleksini içeren faz) hacmi etanol ile 0,3 mL'ye tamamlandı. Vortex ile homojen olması sağlandıktan sonra ETAAS cihazına verilerek her bir numunenin verdiği absorbans ölçüldü, maksimum absorbansı ve maksimum geri kazanımı veren DÖÇ oranı optimum olarak belirlendi.

3.4.1.4. DÖÇ çözeltisinin hacminin belirlenmesi

Uygun olan DÖÇ oranı belirlendikten sonra 6 farklı deney tüpüne 10 mL $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) eklendi ve pH 7,5'a ayarlandı. Sonrasında 0,2 mL ligand çözeltisi ilave edildi ve her bir tüp içerisine 0,1;0,2;0,3;0,4;0,5;0,6 mL 2:1 oranında hazırlanan DÖÇ çözeltileri

sırasıyla ilave edildi. 0,1 mL emülsifiye edici çözelti ilave edildikten sonra hacim tampon çözelti ile 15 mL tamamlandı ve 5dk santrifüj yapıldı ve santrifüj sonrasında tüplerdeki su fazı çok hızlı bir şekilde 5 mL şırınga yardımı ile tüp içinden uzaklaştırıldı ve tüpte kalan organik fazın (metal iyonları ile ligand kompleksini içeren faz) hacmi etanol ile 0,3 mL tamamlandı. Vortex ile homojen olması sağlandıktan sonra ETAAS cihazına verilerek her bir numunenin verdiği absorbans ölçüldü.

3.4.1.5. Emülsifiye Edici Çözeltisinin Hacminin Belirlenmesi

Organik faz ve su fazı arasındaki karışımın sağlanması ve metal-ligand kompleksinin organik faza geçmesini sağlayan THF çözeltisi miktarının ekstraksiyona etkisi incelendi. 7 farklı deney tüpüne 10 mL 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) eklendi ve pH 7,5'a ayarlandı. Daha sonra 0,2 mL ligand çözeltisi ve 0,3 mL 2:1 oranında hazırlanan DÖÇ çözeltisi eklendi. 0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4 mL emülsifiye edici çözelti sırasıyla ilave edildikten sonra hacim 15 mL'ye tampon çözelti ile tamamlandı ve 5dk santrifüj yapıldı. Santrifüj sonrasında tüplerdeki su fazı çok hızlı bir şekilde 5 mL şırınga yardımı ile tüp içinden uzaklaştırıldı ve tüpte kalan organik fazın (metal iyonları ile ligand kompleksini içeren faz) hacmi etanol ile 0,3 mL seyreltilti. Vortex ile homojen olması sağlandıktan sonra ETAAS cihazına verilerek her bir numunenin verdiği absorbans ölçüldü ve maksimum absorbansı veren THF oranı optimum olarak belirendi.

3.4.1.6. Yabancı iyon etkisi

Yapılan çalışmanın bu aşamasında seçiciliğin belirlenmesi amacı ile yabancı iyon etkisi incelendi. Her bir yabancı katyon tuzundan çözeltiler hazırlandı ve 12 ayrı deney tüpüne 10 mL 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) ara stok çözeltisi eklendikten sonra pH 7,5'a ayarlandı. Sonrasında 0,2 mL ligand çözeltisi eklendi ve 1 mL hazırlanan yabancı iyon çözeltileri ilave edildi, ekstraksiyon çözeltisi ve THF eklendikten sonra hacim tampon çözelti ile 15 mL tamamlandıktan sonra 5 dk santrifüjlendi. 5 mL şırınga yardımı ile hızlıca organik faz ve su fazı ayrıldı. Organik faz 0,3 mL'ye seyreltilti ve ETAAS de sinyalleri ölçüldü. Elde edilen absorbans değerleri yabancı iyon eklenmeyen numunedeki absorbans değerleri ile karşılaştırıldı ve yöntem için % geri dönüşüm hesaplandı. Elde edilen sonuçlar tablo şeklinde verildi.

3.4.1.7. Hacim değişiminin etkisi

Bu aşamada çalışmanın farklı numune hacimlerde geliştirilen yöntemin verimi incelenmiştir. 25, 50 ve 100 mL numune hacimlerde çalışılmıştır. Her bir deneme için geliştirilen genel prosedür kullanılmıştır.

3.4.1.8. LOD ve LOQ tespiti

Yöntemin tayin sınırı ve gözlenebilirlik sınırı tespiti için 12 farklı örneğe geliştirilen bu yeni yöntem uygulanarak Pb(II) absorbansları ölçüldü. Ölçüm için ETAAS cihazı kullanıldı. Son konsantrasyon 0,25 µg L⁻¹ olacak şekilde pH 7,5'ta numuneler hazırlandı ve daha önce belirlenen miktarlarda ligand, DÖÇ ve THF çözeltisi eklenerek santrifüj edildi. Daha sonrasında organik faz hacmi etanol ile çözülerek cihazda okumaya verildi. Elde edilen sonuçların ile LOD ve LOQ değerleri hesaplandı.

3.4.2. Örnek Analizleri

Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek amacı ile yöntemin çevre su örneklerinde kullanılabilirliği incelendi. Bunun için Yalova Ay Deresi'nden alınan su örneği kullanıldı. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacı ile yöntemin çeşitli su örnekleri üzerinde uygulanabilirliği incelendi. Bunun için Yalova ilinin Çınarcık ilçesindeki Ay Deresi'nden alınan su örneği kullanıldı. Analiz için hazırlanan dört örnekten biricisine metal iyonu ilavesi yapılmadı, diğer üç örneğe ise belirli miktarlarda (0 µg L⁻¹, 2,5 µg L⁻¹, 5 µg L⁻¹,) Pb(II) iyonu ilave edilerek, geliştirilen yöntem uygulandı. 3 paralel çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1. de gösterildi

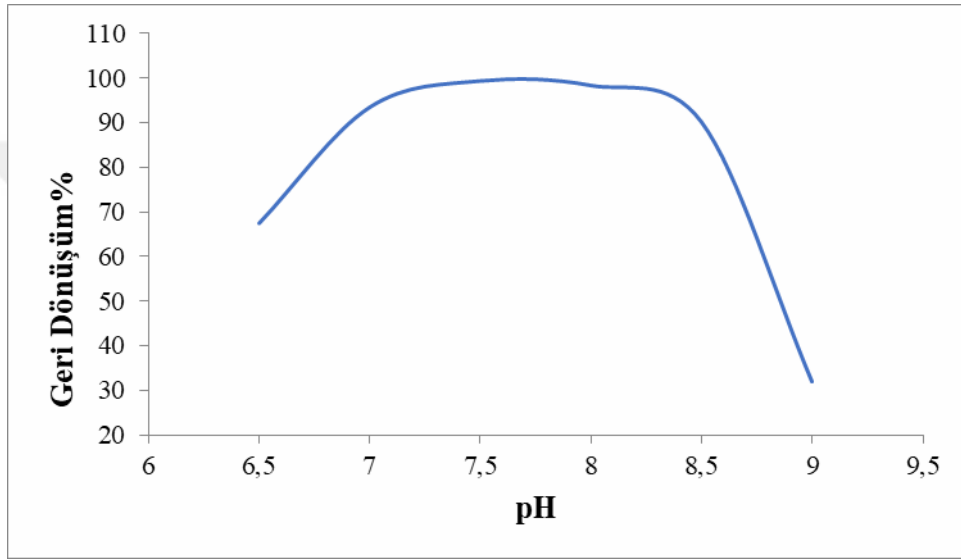
3.4.3. Sonuçlar ve Tartışma

Geliştirilen bu yeni DÖÇ mikroekstrasyon yöntemi ile Pb(II) iyonları miktarı (5-Br-PADAP) ligand olarak kullanılarak GFAAS ile tayin edildi. Yöntem için tüm gerekli parametreler optimize edildi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Pb(II) Ön Zenginleştirilmesinde pH Etkisi

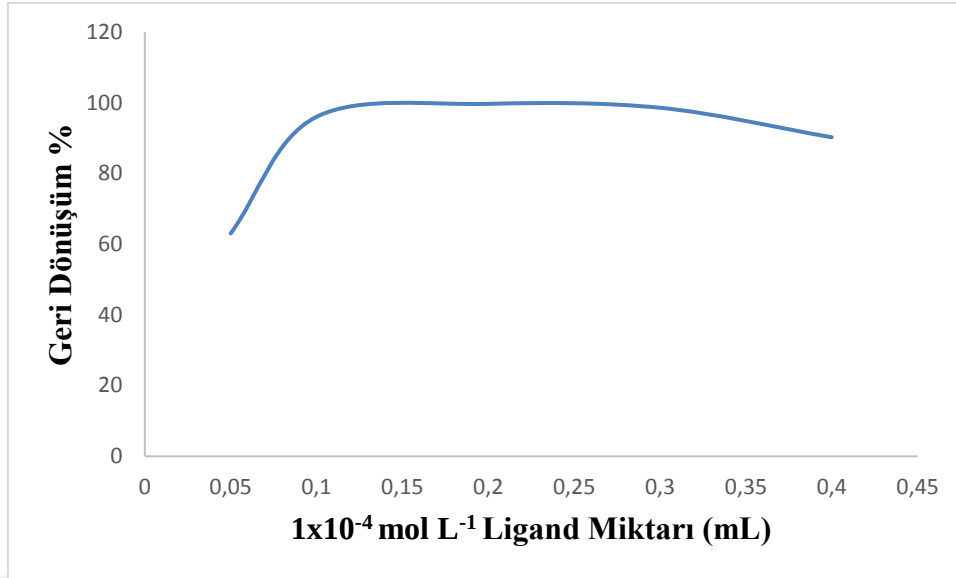
Metal-ligand kompleksleri için pH en önemli etkenlerden biridir, yapılan literatür çalışmalarında Pb(II)- 5-Br-PADAP kompleksinin alkali pH alanında gerçekleştiği bulunmuştur. Bu sebeple pH aralığı 6,5-10 olarak çalışıldı ve maksimum absorbans verilen pH da % geri dönüşüm hesaplanarak pH 7,5 olarak belirlendi.



Şekil 4.1. Pb(II) Ön zenginleştirilmesinde pH Etkisi (N:3)

4.2. Pb(II) Ön Zenginleştirilmesinde Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

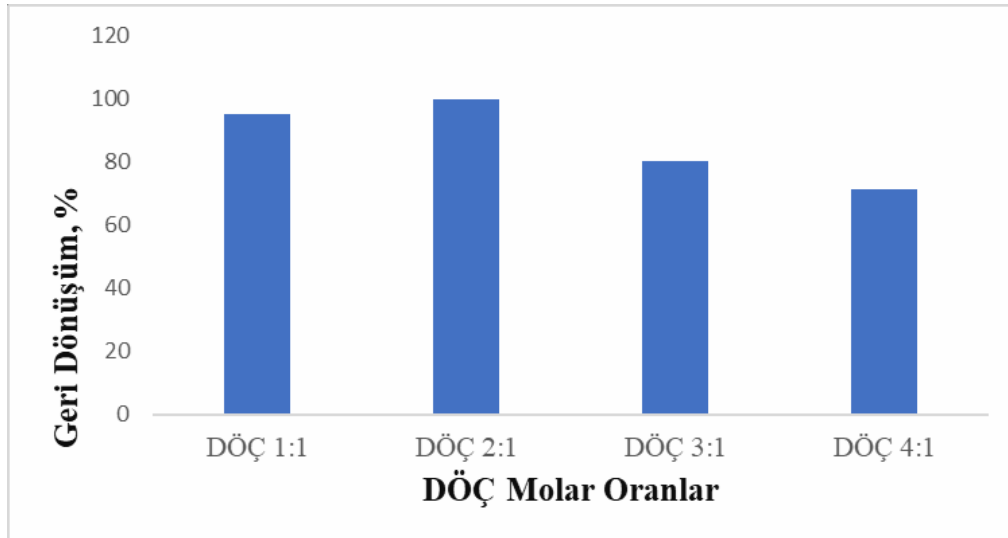
Yöntemin veriminin maksimum olduğu ligand konsantrasyonunu belirlemek amacı ile pH 7,5'da 1×10^{-4} mol L^{-1} konsantrasyonundaki ligand çözeltisinden 0,05-0,4 mL aralığındaki hacimlerde Pb(II) örneğine ilave edildi. Ölçülen absorbans değerlerine göre % geri dönüşüm hesaplanmış ve uygun ligand hacmi 0,2 mL, 1×10^{-4} mol L^{-1} olarak belirlendi.



Şekil 4.2. Pb(II) Ön zenginleştirilmesinde Ligand Miktarının Etkisi (N=3)

4.3. Pb(II) Ön Zenginleştirmesinde DÖÇ Etkisi

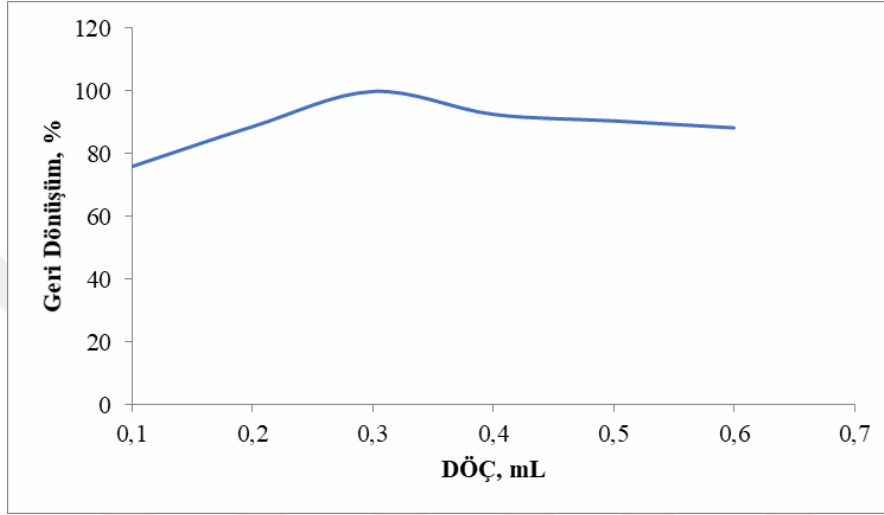
Yöntemin geliştirilmesi amacı ile 4 farklı oranda DÖÇ ekstraksiyon çözeltisi hazırlanmıştır 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 mol oranlarında hazırlanan DÖÇ çözeltileri ile belirlenen genel prosedür uygulandı ve ETAAS de ölçülen absorbans değerlerine göre % geri dönüşüm grafiği çizildi. Yapılan çalışmalar sonucunda yöntemin en verimli olduğu DÖÇ oranının 2:1 olduğu belirlendi.



Şekil 4.3. Pb(II) Ön zenginleştirilmesinde DÖÇ Etkisi (N:3)

4.4. Pb(II) Ön Zenginleştirmesinde DÖÇ Hacminin Etkisi

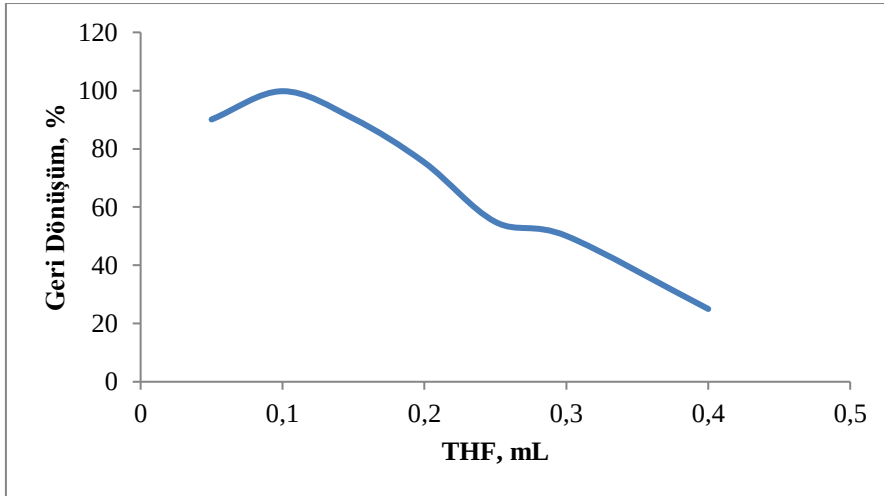
Yöntemin geliştirilmesinde kullanılan DÖÇ için doğru hacmin belirlenmesi amacı ile genel prosedürde farklı miktarlarda 2:1 oranında hazırlanan DÖÇ'ler kullanıldı. Daha sonra numunelerin absorbansına göre % geri dönüşüm grafiği çizilerek optimum DÖÇ miktarı belirlendi.



Şekil 4.4. Pb(II) Ön zenginleştirmesinde DÖÇ Miktarının Etkisi. (N:3)

4.5. Pb(II) Ön Zenginleştirilmesinde THF Hacminin Etkisi

Emülsifiye edici olarak kullanılan THF hacminin belirlenmesi için genel prosedürde örnekler farklı hacimlerde THF eklendi. Daha sonra numunelerin absorbansına göre % geri dönüşüm grafiği çizilerek optimum THF miktarı 0,1 mL olarak belirlendi.



Şekil 4.5. Pb(II) Ön zenginleştirmesinde THF Miktarının Etkisi (N:3)

4.6. Yabancı İyon Varlığının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Analitin maruz kalabileceği çeşitli metal katyonlarının girişimine karşı dayanıklılığını ölçmek amacı ile farklı metal tuzlarının çözeltileri hazırlandı Aşağıdaki tabloda belirli metallere karşı yöntemin dayanıklılığı gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Yabancı İyon Etkisi (N:3)

Yabancı İyon	Oran (Yabancı İyon / Pb ²⁺)	Geri Dönüşüm (%)
	50	
Mg ²⁺ Fe ³⁺ Hg ²⁺ Cr ³⁺	50	98.1±1.1
Ag ⁺ K ⁺ Cd ²⁺ Ni ²⁺ Co ²⁺ Cu ²⁺	50	97.5±1.1
	50	99.6±0.8
	50	94.1±3.2

4.7. Hacim Değişiminin Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Deneysel kısmın bu aşamasında, hazırlanan örnek hacimlerinin değişimi sonucunda elde edilen değerler incelendi. Buradaki amaç, geliştirilen yöntemin daha büyük hacimlere de uygulanabilirliğini göstermektir. Bunun için 25 mL, 50 mL ve 100 mL hacimlerinde çalışıldı ve en son hacim 0,3 mL' ye tamamlandığında zenginleştirme faktörü 300 olarak belirlendi.

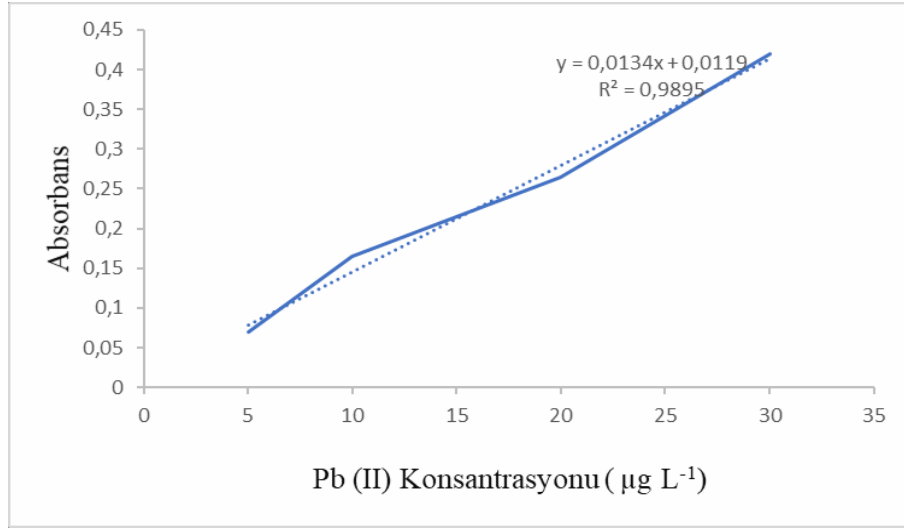
$$\text{Ön-zenginleştirme faktörü} = \frac{\text{Çalışabilen Maksimum Numune Hacmi}}{\text{Derişiklenen Numunenin Son Hacmi}} = \frac{100}{0,3} = 300$$

4.8. Analiz Metotlarının Geçerli Kılınması

10 mL' lik 20 µg L⁻¹ Pb(II) içeren 7 farklı numune geliştirilen prosedüre göre analiz edilmiştir. Geri dönüşüm yüzdeleri %95- %102 aralığında bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda RSD %1,22 olarak bulunmuştur.

4.8.1. Doğrusallık

0,05-30 µg L⁻¹ arasındaki konsantrasyonlarda Pb(II) için doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiği aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Geliştirilen Yönteme Ait Kalibrasyon Grafiği (N:3)

4.8.2. LOD, LOQ Tayini

Yapılan çalışmalara göre; gözlenebilme limiti $0,071 \mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı ise; $0,236 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Gözlenebilme sınırının tespiti; aynı şekilde hazırlanan örneklerden ölçülen absorbans sinyallerin standart sapmasının üç katının, kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile elde edilir.

$$\text{LOD} = 3 S_{bl} / m$$

Tayin sınırının tespiti ise; aynı şekilde hazırlanan örneklerden ölçülen absorbans sinyallerin standart sapmasının 10 katının, kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ile elde edilir.

$$\text{LOQ} = 10 S_{bl} / m$$

4.9. Yöntemin Doğruluğunun Değerlendirilmesi

4.9.1. Örnek Analizlerinin Sonuçları

Geliştirilen yöntemin güvenilirliğini ölçmek amacı ile nehir suyu, göl suyu ve SPSWW1 referans örneğine uygulanmıştır. Sonuçlar ile yöntemin doğruluğu kanıtlanmıştır.

4.9.2. Dere Suyu ve Göl Suyu Analizinin Sonucu

Yöntem nehir ve göl suyuna uygulanmıştır. Elde edilen değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.2. Dere ve Göl Suyu Analiz Sonuçları (N:3)

Numune	Eklenen (Pb^{2+}) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin Edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Dönüşüm (%)
Göl Suyu	0	- 2,51±0,12	- 100.4±0.1
	2.5	4,98±0,16	99.6 ±0.2
	5.0		
Nehir Suyu	0	- 2,48±0,14	- 99.2 ±0.3
	2.5	4,77±0,18	95.4±0.1
	5.0		

4.9.3. SPS-SW1 maddesinin analizinin sonucu

SPS-SW1 maddesine uygulanan yöntem sonucu elde edilen değerler aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.3. SPS-SW1 Referans Numune Analiz Sonuçları (N:3)

Referans Numune	Referans Pb^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin Edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Dönüşüm (%)
SPS-SW1	100	99.62 ± 0.005	99.62 ± 0.2

5. SON DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), sıvı haldeki analitler için eser düzeyde mevcut olan, metal miktarını kolaylıkla ölçülebildiği için en sık başvurulmuş yöntemdir. Gıda, su çevre ve diğer örneklerdeki matris etkilerinden dolayı ağır metal analizinde yalnızca AAS'de değil aynı zamanda hassasiyeti 100 kat fazla olan ETAAS cihazında da matris etkisinden kaynaklanan sorunlarla karşılaşıldığı görülmüştür. Bu sebeple ağır metal analizlerinde genellikle ön zenginleştirme ve ayırma yöntemleri kullanılır. Bu şekilde büyük hacimlerde seyreltik olan örnek daha derişik bir şekilde küçük hacimler içersine alınır ve böylelikle daha hassas ve doğru şekilde analizi gerçekleştirilir. Bu ön zenginleştirme yöntemleri için son yıllarda geleneksel ayırma tekniklerinin yanında mikroekstraksiyon yöntemleri de geliştirilmiştir. Bu yeni mikroekstraksiyon türleri analizlerin daha hassas yapılmasını zamandan ve çözültiden de tasarruf etmeyi sağlamaktadır. Yeni geliştirilen bu yöntemler çevreci olup yeşil kimya ilkelerine de ters düşmemektedir.

Geliştirilen bu tez çalışmasında derin ötektik çözücü mikroekstraksiyon yöntemi ile çeşitli su örneklerinden Pb(II) iyonlarının tayini yapıldı. Ligand olarak kurşun iyonu ile kompleks yaptığı bilinen 5-Br- PADAP kullanıldı. Bu bilgiler literatür araştırması ile doğrulandı. Gerçekleştirilen ön zenginleştirme sonrasında metallerin analizi ETAAS'de yapıldı. Yöntemin analitik optimizasyon basamaklarında pH, ekstraksiyon çözültisi miktarı, ligand miktarı, örnek hacmi, yabancı iyon etkisi, emülsifiye edici çözücü miktarı gibi etkenler incelendi. Tüm parametreler incelenirken analitik kıstas olarak absorpsiyon değerleri kullanılıp, kantitatif tayinler için geri dönüşüm yüzdesinin en alt sınırı %95 ve üst sınırı %102 olarak belirlendi.

Çalışmanın ilk adımı olarak uygun pH belirlendi. Bunun için pH: 6,5-10,5 aralığında Pb(II) iyonları için geliştirilen metot uygulandı. Elde edilen absorpsiyon değerleri ile geri dönüşüm grafikleri çizildi ve bunun sonucunda şekil 4.1.'de görüldüğü gibi en uygun değer pH: 7,5 olarak belirlendi. Daha sonra gerçekleştirilen tüm çalışmalarda bu değer kabul edildi. Yapılan denemeler, her bir pH ölçümü için 3 defa tekrarlandı.

Kullanılan 5-Br- PADAP ligandının en verimli sonuçlarını gözlemleyebilmek için farklı miktarlarda kullanılan ligand ile numuneler hazırlandı ve ön denemeler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere, 1×10^{-4} mol L⁻¹ konsantrasyona sahip olan ligand çözeltisinden 0,2 mL kullanılmasına karar verildi.

Ekstraksiyon çözeltisi olarak doğal yağ asidi olan LA ve kuarterner amonyum tuzu olan TBAB'nin 4 farklı oranda Derin Ötektik Çözeltisi hazırlandı. Elde edilen sonuçlara göre 2:1 mol oranında hazırlanan Derin Ötektik Çözücüsü kullanıldı. Ekstraksiyon çözeltisi ile su fazının emülsifiye olmasını sağlamak amacıyla organik faz ile sulu faz arasında madde geçişini sağlayabilir özelliğe sahip olan THF kullanıldı. Uygun sonuçları elde etmek amacı ile farklı miktarlarda THF ve DÖÇ ile çalışıldı ve geri dönüşüm grafikleri çizildi. İlgili grafikler Şekil 4.3. Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te gösterilmektedir.

Yöntemin geçerliliğini kontrol etmek amacı ile yabancı iyonların varlığında denemeler yapıldı ve ilgilenilen metal iyonunun geri dönüşüm yüzdesi hesaplandı. Tablo 4.1'deki verilere bakıldığında, belirtilen metal iyonlarının 50 katının varlığında dahi geliştirilmiş olan bu yeni yöntem doğru sonuçlar vermektedir.

Örnek hacminin Pb(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesi üzerine etkisini belirlemek amacı ile optimum olarak belirlenen koşullarda, farklı hacimlerde (25-100 ml), belirtilen prosedür ile örnek çözelti hazırlanmış ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Santrifüj cihazı 100 mL'ye kadar çalışılmasına olanak sağladığı için daha büyük hacimlerde denemeler gerçekleştirilemedi. Pb(II) iyonları için 100 mL hacime kadar, kantitatif geri kazanım sağlandı. 100 ml'nin üzerindeki hacimlerde çalışılabilecek santrifüj cihazının mevcudiyeti halinde, daha büyük hacimlerde numuneler de çalışılabileceği belirlendi.

Pb(II) iyonlarının gözlenebilme sınırlarını tayin edebilmek amacı ile 12 adet paralel 15 mL lik kör örnekler hazırlandı. Hazırlanmış olan bu örneklere geliştirilen yöntem uygulanmış ve son hacim 0,3 mL'ye tamamlanmıştır. Gözlenebilme sınırının tespiti, kör değerlerin standart sapmasının üç katının kalibrasyon grafiğinin eğimine bölümü ile elde edilir. Pb(II) iyonlarının gözlenebilme sınırı değeri $0,071 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu saptamak amacı ile nehir suyu ve göl suyuna Pb(II) iyonu eklemeleri yapıldı. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen geri dönüşüm yüzdeleri sırasıyla Tablo 4.2.'de gösterilmiştir. Ayrıca yöntemin geçerliliğini sağlamak amacı ile

geliştirilen metod SPS-SW1 referans materyaline uygulanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.3.'te verilmiştir.

Geliştirilen bu yöntem uygulaması kolay, çevre dostu ve oldukça ekonomiktir. Aşağıdaki tabloda son zamanlarda gerçekleştirilen benzer çalışmalarla, çalışmamız karşılaştırılmıştır. Tabloda da görüldüğü gibi geliştirilen yöntem, yüksek zenginleştirme faktörü ve ayrıca düşük gözlenebilme sınırı ve RSD değerleri ile benzer yöntemlere belirgin bir üstünlük sağlamaktadır.

Tablo 5.1. Çalışmamızın benzer çalışmalarla karşılaştırılması.

Yöntem	Cihaz	Çöktürme Reaktif/Ligand	Z.F.	GS(µg/L)	RSD	Geri Dönüşüm %	Referans No
İyonik Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	FAAS	-	30	05,8	-	102-105	62
Değişebilir Çözücü Mikroekstraksiyonu	ETAAS	protonated triethylamine carbonate	50	0,0016	4,2	905-110	63
Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu	FAAS	5-(4 dimethylaminobenzyli dene) rhodanine	125	1,1	-	>95 %	64
Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu	FAAS	2,2' Ditiyobis (benzotiyazol)	50	4,3	5,3	90-105	65
Oyuk Fiber Mikroekstraksiyonu	ETAAS	-	18,7-21,3	0,00001-0,00002	-	95,98	66
İyonik Bazlı Sıvı-sıvı Mikroekstraksiyon	FAAS	Ditizon	82,6	0,281	3,51	97-104	67
Derin Ötektik Çözücü Mikroekstraksiyonu	ETAAAS	5-Br-PADAP	300	0,071	1,22	95-102	Geliştirilen Yöntem

KAYNAKLAR

- [1] Kılıç, K. (2001) Tarım Topraklarında Ağır Metal Kirliliği. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Trabzon, Türkiye, 13-14
- [2] Cındık Akıncı Y., Yüksek T., (2016) Ağır Metaller ile Kirlenmiş Toprağın İyileştirilmesinde Vetiver Grass (*Vetiveria Zizanioides* (Linn.) Nash) ve Solucanların Kullanılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Mimarlık Bilimleri ve Uygulamaları Dergisi (1), 1-11
- [3] Pacyna, Jm., (1996) Monitoring And Assessment of Metal Contaminants in The Air. Toxicology Of Metals. Boca Raton, Fl: Crc. Pp. 9–28
- [4] Who/Fao/Iaea. World Health Organization (1996). Trace Elements in Human Nutrition And Health. Switzerland: Geneva
- [5] Hamelink JI, Landrum Pf, Harold BI, William Bh. (1994) Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions. Boca Raton, Fl: Crc Press Inc;
- [6] Fergusson Je, (1990) The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Oxford: Pergamon Press;
- [7] <https://www.britannica.com/science/lead-chemical-element> 8 Şubat 2021
- [8] Wang, F., Lu. X., Li, X., (2016) Selective Removals of Heavy Metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} And Cd^{2+}) From Wastewater By Gelation With Alginate for Effective Metal Recovery. Journal of Hazardous Materials, 308, 75-83.
- [9] Samur, E. G., (2012) Vitaminler, Mineraller ve Sağlığımız. Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Ankara, Türkiye, 23-24.
- [10] <https://www.yardimcikaynaklar.com/kursun-nedir-fiziksel-ve-kimyasal-ozellikleri/> 9 Şubat 2021
- [11] Kahvecioğlu Ö., Kartal Şireli G., Güven A., T İmür S.İ., (2003) Metallerin Çevresel Etkileri. Mmob Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, (136) 47- 53
- [12] <https://www.cdc.gov/niosh/topics/lead/health.html#:~:text=exposure%20to%20high%20levels%20of,a%20developing%20baby's%20nervous%20system.> 8 Şubat 2021
- [13] Skoog, D. A., Holler, F. J. Nieman, A. T. (2007) Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition, Thomson Books, Canada, USA

- [14] Worden, R.H., (2005) Analytical Methods Geochemical Analysis (Including X-Ray), Reference Module In Earth Systems And Environmental Sciences Encyclopedia Of Geology 54-76
- [15] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., (1997) Enstrümental Analiz Yöntemleri 2. Basım, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Türkiye.
- [16] Tüzen, M., Soylak, M., Duran, A. (2010) AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türleştirilmesi. Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, Türkiye, 1-3.
- [17] Castro, M., D., L., Garcia, J., L., L., (2002) Chapter 3 Analytical Uses of Ultrasounds, Techniques And Instrumentation In Analytical Chemistry (24) 43-82
- [18] Sayın Koç, E., (2016) Yeni Bir Adsorbanın Sentezi, Karakterizasyonu ve Metal Zenginleştirilmesinde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri Türkiye, 17-18.
- [19] Höl, A. H. (2005) İnorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye, 18-21.
- [20] Kimya Teknolojisi, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, (2012) <http://www.megep.meb.gov.tr>, 6 Şubat 2021.
- [21] Sarafraz A., Amiri, A., (2010) Liquid Phase Microextraction. Trends in Analytical Chemistry, 1, 1-14
- [22] Karaca, M., (2014) Mikroekstraksiyon-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri Kombinasyonu İle Eser Metal Ayrılması Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri Türkiye, 19.
- [23] Büyüktuncel, E. (2012) Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I, Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32, 209-242
- [24] Yavuz O., Aksoy A., (2006) Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu., F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, 20 (3) 259-269
- [25] Bokhary, A., Leitch, M., Liao, B.Q., (2020) Liquid–Liquid Extraction Technology for Resource Recovery: Applications, Potential, and Perspectives, Journal of Water Process Engineering, (10172)
- [26] Mishra S., (2019) Comprehensive Outlook for Liquid-Liquid Separation of Rare Earth Elements, In: A. Akcil (Ed.), Critical And Rare Earth Elements: Recovery From Secondary Resources, 165–188.

- [27] Bourgeois, D., El Maangar, A., Dourdain, S. (2020), Importance Of Weak Interactions in The Formulation of Organic Phases For Efficient L/L Extraction of Metals, *Current Opinion in Colloid And Interface Science* (46) 36-51.
- [28] Sprakel, L.M.J., Schuur B., (2019) Solvent Developments For Liquid-Liquid Extraction Of Carboxylic Acids in Perspective, *Seperation And Purification Technology* (211) (2019) 935–957.
- [29] Gonçalves, C.B., Rodrigues, C.E., Marcon, E.C., Meirelles, A.J., (2016), Deacidification of Palm Oil By Solvent Extraction, *Seperation and Purification Technology* (60) 106–111,
- [30] Rydberg, J., Michael, C., Claude, M., Gregory, R.C., (2004) *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded, Second Ed.*, Crc Press, Taylor & Francis Group,
- [31] El-Nadi, Y.A., (2017) Solvent Extraction And Its Applications On Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach, *Seperation and Purification Reviews.* (46) 195–215,
- [32] Kislik, V.S., 2012, *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*, Elsevier, Oxford
- [33] Soylu, M., Gökkuş, Ö., (2017) Türkiye'deki Doğal Zeolitler ve İyon Değişimi Uygulamaları Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, (6:1), 11-20
- [34] Saraçoğlu S., Tokaloğlu, Ş., Elçi, L., (1996) Deniz Suyundaki Kadmiyum, Kobalt, Bakır, Mangan ve Nikelin Hidroksitle Birlikte Çöktürüldükten Sonra GFAAS ile Tayini, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* (12) ,12-21
- [35] Ronco N., Gagliardi Castells, B., (2020) Aqueous-Organic Biphasic Systems: Extraction of Organic Compounds, *Handbooks in Separation Science*, 91-119
- [36] Marcos., A.B., A B., Marco, A.Z, Sérgio, L.C.F., (2005) Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation And Pre-Concentration For Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review, *Applied Spectroscopy Reviews*, (40:4), 269-299.
- [37] M.A., Przyjazny A., Kokosa, J.M., (2010) Single Drop Microextraction Development, applications and future trends, *Journal of Chromatography A*, (1217) 2326–2336
- [38] Urucu O.A., Dönmez Ş., Yetimoğlu E.K., (2017) Solidified Floating Organic Drop Microextraction for the Detection of Trace Amount of Lead in Various

Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Journal of Analytical Methods in Chemistry

- [39] <https://www.hindawi.com/journals/jamc/2017/6268975/> 9 Şubat 2021
- [40] Dönmez, Ş., (2016) Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Kurşun Tayini İçin Yeni Yöntem Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya, İstanbul Türkiye
- [41]] Zhang, Q., Oliveiravigier, K. De, Royer, S., Jerome, F (2012) ., Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties And Applications. Chemical Society Reviews, 41, 7108– 7146
- [42] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K, Tambyrajah, V. (2003), Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures. Chemical Communications., 70– 71.
- [43] Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., Wilson, D., (2007) Eutectic-Based Ionic Liquids With Metal-Containing An Ions and Cations. Chemistry—A European Journal. , (13), 6495–6501.
- [44] Li, X., Row, K. H., (2015), Exploration Of Mesoporous Stationary Phases Prepared Using Deep Eutectic Solvents Combining Choline Chloride with 1,2-Butanediol or Glycerol For Use in Size-Exclusion Chromatography. Chromatographia, (78), 1321–1325
- [45] Tang, B., Zhang, H., Row, K. H., (2015) Application Of Deep Eutectic Solvents in The Extraction And Separation Of Target Compounds From Various Samples Journal of Separation Science, 38, 1053–1064.
- [46] Baokun Tang, Kyung Ho Row, (2015) Exploration Of Deep Eutectic Solvent-Based Mesoporous Silica Spheres As Highperformance Size Exclusion Chromatography Packing Materials, Journal of Applied Polymer Science (132).
- [47] Franciso, M., Van Den Bruinhorst, A., Kroon, M. C., (2013) Low Transition-Temperature Mixtures (Lttms): a New Generation of Designer Solvents. Angewandte Chemie International Edition, (52), 3074–3085
- [48] Seyedi, N., Khabazzadeh, H., Saeednia, S., (2015) ZnCl_2 /Urea As A Deep Eutectic Solvent For The Preparation Of Bis(indolyl)Methanes Under Ultrasonic Conditions. Synthesis And Reactivity In Inorganic, Metal-Organic, And Nano-Metal Chemistry (45), 1501–1505
- [49] Zaharaddeen S. G., Farouq S. M., Talal A. W., Yahya A. W., Inas M. A., (2015), Extractive Desulfurization Of Liquid Fuel With FeCl_3 -Based Deep Eutectic

Solvents: Experimental Design and Optimization By Central-Composite Design. Chemical Engineering And Processing-Process Intensification (93), 10–20

- [50] Li, Ni., Wang Y., Xu, K., Huang Y., Wen, Q., Ding, X., (2016) Development of Green Betaine-Based Deep Eutectic Solvent Aqueous Two-Phase System For The Extraction Of Protein. *Talanta* , (152), 23–32
- [51] Cui, Q., Peng, X., Yao, X., Wei, Z., Luo, M., Wang, W., Zhao, C., Fu, Y., Zu, Y., (2015) Deep Eutectic Solvent-Based Microwave-Assisted Extraction of Genistin, Genistein And Apigenin From Pigeon Pea Roots. *Separation And Purification Technology*. (150), 63–72.
- [52] Qi, X., Peng, X., Huang, Y., Li, L., Wei, Z., Zu, Y., Fu, Y., (2015) Green And Efficient Extraction Of Bioactive Flavonoids From *Equisetum Palustre* L. By Deep Eutectic Solvents Based Negative Pressure Cavitation Method Combined With Macroporous Resin Enrichment. *Industrial Crops And Products*, (70), 142–148
- [53] Wei, Z., Qi, X., Li, L., Luo, M., Wang, W., Zu, Y., Du, Y (2015) Application of Natural Deep Eutectic Solvents For Extraction And Determination of Phenolics in *Cajanus Cajan* Leaves By Ultra Performance Liquid Chromatography Separation and Purification Technology, (149), 237–244
- [54] Gutierrez, M. C., Ferrer, M. L., Mateo, C. R., Monte, F, (2009), 'Freeze-Drying of Aqueous Solutions Of Deep Eutectic Solvents: A Suitable Approach To Deep Eutectic Suspensions Of Self-Assembled Structures. *Langmuir* , (25), 5509–5515.
- [55] Jeannot MA, Cantwell FF (1996) Solvent Microextraction Into A Single Drop. *Analytical Chemistry* (68) 2236–2240
- [56] Allothman Z.A., Habila, M.A., Yilmaz, E., Alabdulkarem, A.E., Soylak, M., (2019) A Novel Deep Eutectic Solvent Microextraction Procedure For Enrichment, Separation And Atomic Absorption Spectrometric Determination Of Palladium At Ultra-Trace Levels In Environmental Samples, *Measurement*, (153) 1–5.
- [57] Soylak, M., Koksak, M., (2019), Deep Eutectic Solvent Microextraction of Lead(II), Cobalt(II), Nickel(II) And Manganese(II) Ions For The Separation and Preconcentration in Some Oil Samples From Turkey Prior To Their Microsampling Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Microchemical Journal* (147) 832–837

- [58] Soltani, S., Sereshti, H., Nouri, N., (2021) Deep Eutectic Solvent-Based Clean-Up/Vortex-Assisted Emulsification Liquid-Liquid Microextraction: Application for multi-residue analysis of 16 pesticides in olive oils, *Talanta*, (225)
- [59] Kanberoglu, S.G., Yilmaz, E., Soylak, M., (2019), Application of deep eutectic solvent in ultrasound-assisted emulsification microextraction of quercetin from some fruits and vegetables, *Journal of Molecular Liquids* (279), 571-577.
- [60] Soylak, M., Deryol, S., Uzcan F., (2019) *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, <http://www.tandonline.com/loi/geac> 20 8 Şubat 2021
- [61] 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, (180), *Microchimica Acta*, 669-674
- [62] Zhang, S., Beibei, C., Man, H., Bin, Hu., (2018), Switchable Solvent Based Liquid Phase Microextraction of Trace Lead And Cadmium From Environmental And Biological Samples Prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry detection, *Microchemical Journal*, (139), 380-385.
- [63] Alothman, Z., A., Shaalan, N.H., Habila M., Unsal, Y.E., Tuzen, M., Soylak, M., (2015) Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Lead(II) as 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) Rhodanine Chelates From Food And Water Samples, *Environmental Monitoring and Assessment* (187:9)
- [64] Habila, M. A., Yilmaz, E., ALOthman, Z. A., Soylak, M. (2016) 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*, (37), 306-311.
- [65] Salari, S., Bahrami, A., Ghamari, F., Shahna, F.G., (2012) Multivariate Optimization of The Hollow Fiber-Based Liquid Phase Microextraction of Lead in Human Blood and Urine Samples Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Chemical Pages* (72) 1945-1942

ÖZGEÇMİŞ

Esra Duygu ARACIER BALIKÇI 1995 yılında İstanbul’da doğmuştur. Lisans eğitimini Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde tamamlamış, birincilik derecesi ile mezun olmuştur. Yüksek lisans eğitimini Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalı Analitik Kimya Anabilimdalı’nda gerçekleştirmektedir. Kariyerine Evyap Sabun Yağ ve Gliserin A.Ş.’de AR-GE Mühendisi olarak devam etmektedir.

