



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE KURŞUNUN TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

ŞEYDA DÖNMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU

İSTANBUL, 2016

T. C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
İLE KURŞUNUN TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Şeyda DÖNMEZ

520413005

YÜKSEK LİSANS TEZİ

***KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI***

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

EŞ DANIŞMAN

Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU

İSTANBUL 2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresi boyunca bilgi birikimi, deneyimleri ve hayat tecrübesinden yararlandığım, güler yüzü, yardımsever tavırları ve daima teşvik edici karakteriyle çalışmalarına ve hayatıma ışık tutan, çok saygıdeğer danışman hocam sayın Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sürecinde fikirleriyle ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, bıkmadan sıkılmadan her türlü sorumu cevaplandıran, başaracaksın duygusunu aşılayan, yardımlarını esirgemeyen hocam Arş. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU' ya çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde desteklerini, sevgilerini ve güvenlerini daima yanımda hissettiğim, sevgili anneme, babama ve kardeşlerime tüm kalbimle canı gönülden teşekkür ederim.

Eğitimim sürecinde her türlü organizasyonu benim ders programıma göre ayarlayıp beni de unutmayan ve her sıkıntıda yanımda olan tüm akrabalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran 2016

Şeyda DÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
YENİLİK BEYANI.....	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	x
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
TABLO LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.....	3
GENEL BİLGİLER.....	3
2. ESER ELEMENTLER VE ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. Eser Elementlerin Etkileri.....	4
2.1.1. Eser elementlerin alıcı ortamlardaki etkileri.....	4
2.1.2. Eser elementlerin toprak üzerine etkisi.....	4
2.1.3. Eser elementlerin sudaki etkileri.....	4
2.1.4. Eser elementlerin canlılar üzerine etkisi.....	4
2.2. Kurşun Eser Elementinin Genel Özellikleri.....	5
2.2.1. Kurşunun 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.....	6
2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	7
2.3.1. Atomlaştırıcı.....	8
2.3.1.1. Alevli atomlaştırıcılar.....	8
2.3.1.2. Elektrotermal atomlaştırıcı.....	9
2.3.2. Özel Atomlaştırma Teknikleri.....	10

2.3.2.1. Hidrür atomlaştırma.....	10
2.3.2.2. Soğuk buhar atomlaştırma.....	11
2.3.3. Işın Kaynakları.....	11
2.3.3.1. Oyuk katot lambaları.....	11
2.3.3.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	12
2.4. Önzenginleştirme Yöntemleri.....	12
2.4.1. Ekstraksiyon (Özütleme).....	13
2.4.1.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (Özütleme).....	14
2.4.1.2. Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu (Özütleme).....	14
2.4.2. İyon Değiştirme.....	14
2.4.3. Elektrolitik Biriktirme.....	14
2.5. Son Yıllarda Geliştirilen Mikroekstraksiyon Yöntemleri.....	15
2.5.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE).....	15
2.5.2. Tek Damla Mikroekstraksiyonu (SDME).....	15
2.5.3. Oyuk (Hollow) Fiber – Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF – LPME)....	16
2.5.4. Dispersif Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi (DLLME).....	16
BÖLÜM 3.....	18
TEZ ÇALIŞMALARI.....	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler.....	18
3.2. Kullanılan Reaktifler.....	19
3.2.1. Tampon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar.....	19
3.2.2. Metal–Ligand kompleksinin çözünmesinde kullanılan asitler ve alkoller...	19
3.2.3. Bozucu Etki taramasında kullanılan metal iyonları.....	19
3.2.4. NaCl reaktifi.....	20
3.2.5. Ekstraksiyon çözeltisi.....	20
3.2.6. Dağıtıcı çözelti.....	20
3.2.7. Ligand reaktifi.....	20
3.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	20
3.3.1. Metal standartlarının hazırlanması.....	20
3.3.2. Seyreltme çözeltisinin hazırlanması.....	21

3.3.3. Tampon çözeltilerin hazırlanması.....	21
3.3.4. 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol çözeltilsinin hazırlanması.....	21
3.3.5. NaCl çözeltilsinin hazırlanması.....	21
3.4. Genel Prosedür.....	21
3.4.1. Ekstraksiyon Şartlarının Optimize Edilerek Belirlenmesi.....	22
3.4.1.1. pH etkisi.....	22
3.4.1.2. Ligand derişiminin etkisi.....	23
3.4.1.3. NaCl miktarının etkisi.....	23
3.4.1.4. 1-Undecanol hacminin etkisi.....	23
3.4.1.5. Asetonitril hacminin etkisi.....	24
3.4.1.6. Yabancı iyon etkisi.....	24
3.4.1.7. Hacim değişiminin etkisi.....	24
3.4.1.8. LOD ve LOQ değerlerinin tespiti.....	25
3.5. Örnek Analizleri.....	25
3.5.1. Dere suyu analizi.....	25
3.5.2. Musluk suyu analizi.....	25
3.5.3. Bisküvi analizi.....	25
3.5.4. İnsan saçı referans maddesinin analizi.....	26
BÖLÜM 4.....	27
SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1. Pb(II) İyonlarının Önzenginleştirilmesinde pH' ın Etkisi.....	27
4.2. Pb(II) İyonlarının Önzenginleştirilmesinde Ligand Derişiminin Etkisi.....	27
4.3. Pb(II) İyonlarının Önzenginleştirilmesinde NaCl Miktarının Etkisi.....	28
4.4. Pb(II) İyonlarının Önzenginleştirilmesinde 1- Undecanol Hacminin Etkisi.....	28
4.5. Pb(II) İyonlarının Önzenginleştirilmesinde Asetonitril Hacminin Etkisi.....	29
4.6. Yabancı İyon Varlığının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi.....	29
4.7. Hacim Değişiminin Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi.....	30
4.8. Analiz Metotlarının Geçerli Kılınması.....	30
4.8.1. Doğrusallık.....	30
4.8.2. LOD ve LOQ değerlerinin tespiti.....	31
4.9. Yöntemin Doğruluğunun Değerlendirilmesi.....	31

4.9.1. Örnek analizlerinin sonuçları.....	31
4.9.2. Dere suyu analizinin sonucu.....	31
4.9.3. Musluk suyu analizinin sonucu.....	31
4.9.4. Bisküvi analizinin sonuçları.....	32
4.9.5. Saç referans maddesinin analiz sonuçları.....	32
BÖLÜM 5.....	33
SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	41



ÖZET

Bu çalışmada, Pb(II) iyonlarının tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiş ve tüm parametreler optimize edilmiştir. Bu yeni metot ile farklı örneklerdeki metal tayini kolay, hızlı ve güvenilir olarak yapılmaktadır. Aynı zamanda bu metot ekonomik olarak da uygun bir yöntemdir. Çeşitli çevresel örneklerde ağır metal iyonlarının analizini, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile yapmak genellikle zordur. Bu kısıtlamanın nedeni yalnızca düşük duyarlılık değil aynı zamanda matris etkisidir. Bu sebeple çok küçük konsantrasyona sahip olan eser miktardaki elementler orijinal fazdan ayrılır ve daha küçük ve daha uygun ikinci bir faz içerisine alınır.

Son yıllarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve iyon değiştirme gibi birçok ön zenginleştirme tekniği kullanılmaktadır. Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon teknikleri büyük hacimlerde organik çözücü kullanımı, fazla zaman kaybı, daha karmaşık bir sisteme sahip oluşu gibi bazı dezavantajları vardır. Bu problemleri ortadan kaldırmak amacıyla çeşitli mikroekstraksiyon teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerden biri de bizim de çalışmamızda kullandığımız dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonudur. Çeşitli avantajlarından dolayı, bu yönleme ilgi artmaktadır. Bu avantajlar; daha küçük hacimde organik çözücü kullanımı, kolay bir çalışma mekanizmasına sahip oluşu, yüksek bir önzenginleştirme faktörüne sahip oluşu ve analiz süresinin kısa oluşu şeklinde sıralanır.

Bu çalışmada, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile Pb(II) iyonlarının ayırma ve ön zenginleştirilmesini esas alan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yeni yöntem, kurşunu tayin etmek için gıda, biyolojik ve çeşitli su örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin; pH, organik çözücü ve dağıtıcı çözücü hacmi, ligand madde miktarı, tuz oranı gibi birtakım analitik parametreleri belirlenmiştir.

Pb(II) iyonları için gözlenebilme sınırı $0,062 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Analit iyonlarının geri kazanımı ise (%95-%102) aralığındadır.

Yöntemin validasyonu NCS-DC 73347a insan saçı sertifikalı standart referans maddesinin analiziyle kontrol edildi. Bunun yanında mevcut önzenginleştirme yöntemi, kurşun iyonlarının tayini için Göztepe/Kadıköy şebeke suyu ile Çınarcık Ay Deresi suyu ve bisküvi örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Haziran, 2016

Şeyda DÖNMEZ

ABSTRACT

In this study, a dispersive liquid-liquid microextraction method has been developed and all the parameters optimized for determination of lead. With this new method, determination of metal was made as easy, fast and safely in different samples. At the same time the present extraction method is also an economical procedure. As directly, making analysis of heavy metal ions which are different environment samples with atomic absorption spectrometry (AAS) is generally hard. The causes of this restriction not only low sensitiveness, but also matrix affects. Trace amount of elements that have had very small concentration, leave from original phase and are taken into very smaller and more suitable the second phase.

In last year's lots of pre-concentration technical are used as solid-liquid extraction, liquid-liquid extraction, cloud point extraction and ion-exchange extraction. There is traditional liquid-liquid extraction technical some disadvantage like using organic solvent at big volume, losing much time, having more complex system. With the aim of removing these problems, various microextraction technical have been developed. One of these techniques is dispersive liquid-liquid microextraction that we used in our study too. Due to various advantages this methods increases interest. These advantages are in order as having been used of organic solvent at smaller volume, having an easy working mechanism, having a high preconcentration factor and being short of analysis period.

In this study, a new method was improved, basing on the separation and pre-concentration of Pb(II) ions with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). This new method was applied to determination of lead in food biological and different water samples. Some analytical parameters of method as pH, organic and dispersive solvent volume, amount of reagent, salt ratio have been determinate.

The detection limits for Pb(II) ions have been found as $0.062 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb(II). The recoveries of analyte ions were in the range of (%95 - %102).

The validation of the method was checked by the analysis of NCS-DC 73347 a certified standard reference materials. Besides the present pre-concentration procedure was successfully applied to tap water of Göztepe / Kadıköy, valley water of Çınarcık Ay Deresi and bicult samples for determination lead ions.

YENİLİK BEYANI

DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE KURŞUNUN TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Yapılan çalışmada, çeşitli örneklerdeki Pb(II) iyonlarının tayin edilebilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde bir ayırma–ön zenginleştirme tekniği olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon metodu kullanılmıştır. Metal iyonlarının tayini için, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

Yöntemde ligand olarak 1-(2-pyridylazo)–2–naphtol (PAN) kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak, yüksek toksik özelliğe sahip olan klorlu organik çözücüler yerine, 1-Undecanol ve 1-Dodecanol gibi yoğunluğu sudan daha düşük olan organik çözücüler kullanılmıştır.

Analitik değişkenlerin (pH, tuz oranı, ligand madde miktarı, organik çözücülerin hacmi, yabancı iyon etkisi vb.) tümü için deneysel çalışmalar yapılmış ve en uygun değerler belirlenmiştir. Son olarak yöntem gerçek numuneler üzerinde uygulanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

EŞ DANIŞMAN

Öğr. Gör. Dr. Oya AYDIN URUCU

Haziran, 2016

Şeyda DÖNMEZ

SEMBOL LİSTESİ

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

KISALTMALAR

PAN	:1-(2-pyridylazo)-2-naphtol
NaBH₄	:Sodyum bor hidrür
PAH	:Polisiklik aromatik hidrokarbon
WHO	:Dünya sağlık örgütü
Abs	:Absorbans
AAS	:Atomik absorpsiyon spektroskopisi
GFAAS	:Grafıt fırın atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP-MS	:İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
ICP-OES	:İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi
CPME	:Bulutlanma noktası mikroekstraksiyonu
SDME	:Tek damla mikroekstraksiyonu
SFODME	:Yüzen katılaşmış organik damla mikroekstraksiyonu
HF-LPME	:Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyonu
DLLME	:Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
RSD	:Relatif Standart Sapma
LOD	:Limit of Dedection (Gözlenebilme Sınırı)
LOQ	:Limit of Quantitation (Tayin Sınırı)
Z.F	:Zenginleştirme Faktörü

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi çalışma prensibi.....	8
Şekil 2.2: Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	9
Şekil 2.3. Grafit Tüp.....	10
Şekil 2.4: Oyuk Katot Lambası.....	12
Şekil 2.5: Dispersif sıvı- sıvı mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 4.1: Pb (II) iyonlarının önzenginleştirilmesinde pH' ın etkisi.....	26
Şekil 4.2: Pb (II) iyonlarının önzenginleştirilmesinde ligand derişiminin etkisi.....	27
Şekil 4.3: Pb (II) iyonlarının önzenginleştirilmesinde NaCl miktarının etkisi.....	27
Şekil 4.4: Pb (II) iyonlarının önzenginleştirilmesinde 1- Undecanol hacminin etkisi.....	28
Şekil 4.5: Pb (II) iyonlarının önzenginleştirilmesinde Asetonitril hacminin etkisi.....	28



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Endüstride kullanılan ağır metaller.....3

Tablo 3.1: İnorganik asit ve alkoller.....19

Tablo 3.2: Metal iyonları ve markaları.....20

Tablo 4.1: Yabancı İyon Etkisi.....29

Tablo 4.2: Dere suyu analizi için elde edilen sonuçlar.....30

Tablo 4.3: Musluk suyu analizi için elde edilen sonuçlar.....30

Tablo 4.4: Bisküvi analizi için elde edilen sonuçlar.....31

Tablo 4.5: Saç referans maddesinin analiz sonuçları.....31

Tablo 4. 6: Çalışmamızın benzer çalışmalarla karşılaştırılması.....34



BÖLÜM 1

GİRİŞ ve AMAÇ

Antik çağlarda başlayan metal cevherlerinin işlenmesiyle birlikte, metaller atmosfere yayılmaya başlamıştır. Bu olay doğal çevrimler dışında gerçekleşerek, insan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan bir yayılımdır. İnsanlar, asırlar boyunca ağır metallerin etki ve özelliklerini bilmeden takı, silah, su borusu, boya, yiyecek prosesleri, kozmetik ürünler, elektronik cihazlar, saatler, hesap makineleri, işitme cihazları, oyuncaklar ve daha birçok alanda ve proseste bu ağır metalleri kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılması, otomobillerden çıkan ve içeriğinde ksilen ile toluen ihtiva eden egzoz gazları, uçucu organik maddelerden yapılan içme suyu sistemleri, endüstri bölgelerindeki ve çevredeki ağır metal kirliliğinin çok yüksek boyutlara ulaşmasına sebep olmuştur. Bunun sonucu olarak ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler ortaya çıkmıştır [1].

Ağır metal zehirlenmesi olarak tanımlanan ilk zehirlenmeler Japonya’ da ortaya çıkmıştır. 1932 yılından itibaren Japonya’ da Chisso’s 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. Daha sonrasında Japonya, endüstri alanının en katı çevresel kanunlarını çıkarmış ve ortaya çıkan hastalık da Minimata sendromu olarak adlandırılmıştır [2].

Çeşitli ortamlarda bulunan eser elementlerin analizlerinin yapılabilmesi ve kullanılacak olan analiz yöntemine uygun olarak yeterli sinyalin alınabilmesi, eser element derişimlerinin belirli bir seviyenin üzerinde olmasıyla mümkündür. Eser düzeydeki metal iyonlarının modern spektroskopik aletlerle direkt olarak tayini genellikle zordur. Buna sebep olarak yalnızca düşük duyarlılık gösterilmez, bu durum analitin içinde bulunduğu matris etkisinden de kaynaklanmaktadır. Bu sebeple eser metallerin öncelikle matris ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Dispersif sıvı – sıvı mikroekstraksiyon yöntemi de son yıllarda üzerinde çalışılan ve sıklıkla başvurulup, verimli sonuçlar alınan bir ön zenginleştirme türüdür. Büyük miktardaki bileşenden oluşan matris içinde, çok küçük derişimde bulunan eser elementler, orijinal fazından ayrılarak çok daha küçük hacimli ve daha uygun ikinci bir faz içerisine alınırlar. Bu şekilde daha derişik hale getirilmiş olurlar.

Bu çalışmanın amacı; yukarıda bahsedilen bilgilerde olduğu gibi, çeşitli ortamlarda küçük konsantrasyonlarda bulunan Pb(II) iyonlarının belirli ayırma ve n zenginleştirme işlemleri uygulanarak daha derişik hale getirilmesi ve tayin edilebilir forma dönüştürülmesine dayanmaktadır.

Bu sebeple su örnekleri, gıda örnekleri ve biyolojik örneklerde bulunan Pb(II) iyonlarının, uygun bir ligand olan 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) ile kompleks oluşturması sağlanarak, metal iyonlarının daha küçük hacimli bir matris içerisine hapsedilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede metal iyonları, bulunduğu ortamdan ayrılarak, daha uygun ikinci bir faz içerisine alınmıştır. Böylelikle daha derişik hale getirilerek, ölçüm sinyallerinin alınabilmesi sağlanmıştır.



BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2. ESER ELEMENTLER VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

Ağır metaller yerkabuğunda doğal halde bulunurlar ve bozulmaya uğramazlar. Her ağır metalin zararlı olduğunu söylemek doğru değildir. Örneğin; eser elementler gibi bazı ağır metaller de insan organizmasının, metabolik faaliyetlerini sürdürebilmesi için gereklidir. Küçük bir miktara kadar canlı vücuduna, içme suyu, gıdalar ve hava yoluyla girerler. Fakat yüksek konsantrasyonda ise toksik etki gösterebilir [3].

Metabolik faaliyetlerin devamlılığı için elzem olan ağır metallerin (Cu, Zn, Se, Mn, Fe vb.) dışında kalanlar, yüksek toksisite etkisine sahip oldukları için tehlikelidirler [3]. Örnek verilecek olursa; Fe metali, Fe(II) formunda iken vücutta absorplanır. Eğer bu absorplama günlük ihtiyaçtan daha fazla olursa, vücutta birikime sebep olur. Bileşikler herhangi bir zamanda organizmanın farklı doku ve bölgelerinde birikebilirler [3].

Sanayi, teknoloji ve endüstriyel alandaki gelişmeler son 50 yılda çok büyük ölçüde hız kazanmıştır. Bu gelişimin, insanlar ve çevre üzerine etkisi ise tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Sanayi kuruluşları, ağır metallerin doğaya yayılımındaki en önemli etkindir [4]. Sanayide kullanılan birçok ağır metal atık olarak doğaya karışmaktadır. **Tablo 2.1**' de farklı sektörlerin çevreye hangi metalleri yaydığını gösteren örnekler verilmektedir.

Tablo 2.1: Endüstride kullanılan ağır metaller

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

2.1. Eser Elementlerin Etkileri

Bir bileşimin içerisinde var olduğu bilinen, fakat miktarı doğrudan ölçülemeyecek kadar küçük olan elementler eser element olarak adlandırılır, mg L^{-1} ya da $\mu\text{g ml}^{-1}$ düzeyindeki element derişimlerine sahiptirler. Elementler için “makro” ve “mikro” besin elementi olarak iki çeşit sınıflandırma vardır. Makro ve mikro elementlerin görevi bitkilerin büyüme ve gelişmesini sağlamaktır. Bitkiler bu element ihtiyaçlarını karşılayamazlarsa, yapılarında çeşitli gelişim bozuklukları görülür [5].

Organizmada bulunan yararlı elementler eser miktarlarda bulunsalar bile, biyolojik bakımdan çok önemli bir role sahiptirler. Bu elementlerin mutlak suretle yeterli oranda ve gerekli zaman aralıklarında tüketilmesi gerekmektedir [3].

2.1.1. Eser elementlerin alıcı ortamlardaki etkileri

Eser elementlerin sınıflandırılması 3 etkene bağlı olarak yapılır. Bunlardan birincisi biyolojik proseslere katıma dereceleri göz önüne alınarak yapılan sınıflandırmadır. Diğerleri ise yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan eser elementler, organizmada belirlenen konsantrasyonlarda bulunmalıdırlar. Buna karşı olarak yaşamsal olmayan eser elementlerin organizmada çok düşük konsantrasyonlarda bulunması bile psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedir [6]. Bir elementin yaşamsal olup olmadığı canlının alemine bağlıdır. Örneğin Ni elementi, bitkiler için zehir özelliği taşıırken, hayvanlarda eser element olarak bulunması zorunludur.

2.1.2. Eser elementlerin toprak üzerine etkisi

Bu problemlerin oluşumuna sebep olan en büyük etkenler; madencilik faaliyetleri ve endüstriyel alandaki gelişmeler olarak söylenmektedir. Eser elementlerin toprakta birikimi yalnızca toprağın verimliliğini ve ekosistem fonksiyonlarını etkilemez, bunun yanı sıra besinler vasıtasıyla hayvan ve insan sağlığı üzerine etkileri de oldukça önemlidir.

2.1.3 Eser elementlerin sudaki etkileri

1960' lı yıllarda okyanuslarda ve kara sularında, su kirliliğinin endişe verici boyutlara ulaştığı saptanmıştır. 19. yy başlarında birçok Avrupa ülkesinde ve Türkiye' de lağım suları nehirlerle akıtılmaya başlamıştır [7]. Bunun sonucu olarak yalnızca büyük ırmaklar değil yer altı suları da kirlenmeye başlamıştır. Pb, Hg, Cu, Zn ağır metalleri suda çok az miktarlarda bulunmalarına rağmen, su hayvanları için zehir etkisi gösterirler. Birçok ağır metal 1 ppm sınır miktarında öldürücü olmaktadır.

2.1.4. Eser elementlerin canlılar üzerine etkisi

Belirli metal gruplarının insan sağlığı için toksik etki gösterirken, bazı metal gruplarının da insan sağlığı için elzem olduğu bilinmektedir [8]. Örneğin Fe vücuttaki kansızlığı önler. Zn ise canlı organizmaların 100' den fazla enzim reaksiyonunda yer alır ve

büyümede önemli etkisi vardır [9]. Buna karşı olarak bakırın dokularda birikmesi, siroza ve nörolojik bozukluklara sebep olabilmektedir. Magnezyum fazlalığında ise; kas ve sinir sisteminde duyarlılık azalmasına yol açarak nörolojik bozukluklar meydana gelmektedir [10].

2.2. Kurşun Eser Elementinin Genel Özellikleri

Atom numarası 82 olan ve $207,19 \text{ g mol}^{-1}$ atom ağırlığına sahip olan kurşun, 5. periyot B grubunda yer alan üç tane izotopu (206, 207, 208) bulunan bir ağır metaldir. Yeryüzünde konsantrasyonu az olan bir metal olmasına rağmen, eski zamanlardan bu yana insanoğlu tarafından çok iyi bilinen elementlerdendir [11-12]. Buna en büyük sebep olarak kullanım kolaylığı gösterilir. Kısaca özetlenecek olursa;

1. Erime noktasının düşük olması daha kolay sıvı hale getirilmesini sağlar ve istenilen şekilde döküm yapılabilir.
2. Fiziksel olarak yumuşak ve dövülebilir bir element olduğu için birçok şekle sokulabilir.
3. Birçok metal ile alaşım oluşturur. Oluşan bu alaşımlar kıymetli alaşımlardır ve özellikleri kurşunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden çok farklıdır.
4. Kimyasal aktivitesi sebebiyle nemli havalarda koruyucu bir tabaka ile kaplanır. Bu kaplama daha uzun ömürlü olmasını sağlar.
5. Yoğunluğu oldukça yüksek olan bu metal civa ve altından sonraki sırayı alır [13].

2.2.1. Kurşunun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Yumuşak metal grubuna dâhil olan kurşun, saf halinde kolaylıkla bıçakla kesilebilen mavimsi gri bir metaldir. Kesildikten sonra canlı metalik bir parlaklığa sahiptir. Doğada bulunan PbO_2 , kurşun hemioksit ve hidrokarbonat tabakasıyla kaplandığından kararır. Son derece yumuşak olduğunda dövülgendir ve telleştirilebilir. $11,34 \text{ g cm}^{-3}$ yoğunluğuna sahip olan kurşun 327°C ' de kaynar. X ve Y ışınlarını soğurma özelliğine sahip olması sebebiyle, bu ışınlardan korunmada kullanılır. Sulu ortamda çözünmediği için su yollarının yapımında rahatlıkla kullanılır. Bileşiklerinde (II) ve (IV) yükseltgenme basamaklarına sahip olan kurşun, yükseltgenme basamağı (IV) olduğu durumda kararsızdır. Kurşun monoksit (PbO) masiko ve mürdesenk olmak üzere iki çeşittir. Masiko, sarı renkte ve toz halindedir, mürdesenk ise kırmızı renkte pullar halindedir. Masikonun hazırlanabilmesi için kurşun, havada erime olayı gerçekleşmeden yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Mürdesenk ise ne kadar yavaş soğursa o denli rengi kırmızılaşır [14].

Klorla kolaylıkla etkileşime giren kurşun, kurşun klorürü (PbCl_2) oluşturur. Oluşan bu bileşik soğuk suda az çözünür, sıcak suda ise çözünür özelliğe sahiptir.

Oksitlerle birleşimi sonucunda, boya yapımında kullanılan oksiklorürler meydana gelir. Kurşun(II) oksoasit tuzlarının çözünürlükleri azdır. Bu özelliğinden dolayı sülfürik asitin hazırlanması “kurşun odalar” da gerçekleştirilir. Kurşunlu akümülatör plakalarındaki kullanımı da bu sayede mümkün olmaktadır [1].

2.2.2. Kurşunun endüstriyel alanda kullanımı

Endüstriyel alanda kendisine en fazla kullanım alanı bulan metallerden biri de kurşundur. Yapı kaplamalarında, boru düzeneklerinde (su, havagazı, kanalizasyon boruları), kimyasal aletler ve ışın yayan aletlerin korunmasında, lehim ve sürtünme önleyicilerin üretimi gibi birçok alanda kullanılır. Otomobil sanayi ve akümülatör yapımlarının en temel maddelerindendir (yaklaşık %50). Bu işlem için metalik kurşun ve bileşiklerine ihtiyaç vardır [15].

2.2.3. Kurşunun canlılar üzerindeki etkileri

Tahmini bir ortalama ile insan vücudundaki kurşun miktarı 125-200 mg civarındadır. Normal şartlar altında ve normal fonksiyonlarla insan vücudu günde 1-2 mg kadar kurşunu vücuttan atabilme özelliğine sahiptir, maruz kalınan günlük kurşun miktarı 300-400 mg' ı geçmemektedir. Fakat iskeletler üzerine yapılan kemik analiz sonuçlarına göre, günümüz insanının kemiklerinde, çok eski (atalarımızın) iskelet analizlerine kıyasla 500-1000 katı kadar daha fazla kurşun bulunmaktadır. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve bu sebeple anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarını ortaya çıkarır. Çocuklar üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kandaki kurşun miktarının artışına bağlı olarak IQ seviyesinin düştüğü saptanmıştır [16]. Nörotoksin özelliği taşıyan kurşun, sinir sistemindeki iletimin azalmasına da sebep olmaktadır. Çocuklarda daha yüksek absorpsiyona sebep olan kurşunun normalde vücuttaki absorpsiyonu %5 gibi düşük bir oranda gerçekleşir. Bu oran düşük olmasına rağmen Ca ve Fe gibi vücut için elzem olan minerallerin emilimini azaltmaktadır. Kana karışmış haldeki kurşun önce kemiklere ve buradan da diğer dokulara geçmekte veya dışkı ve idrar yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde birikmiş olan kurşun ise zamanla çözünür ve bunun sonucu olarak böbreklerde tahribata yol açar. Büyük bir kısmı kemiklerde depolanan kurşun, beyne, anne sütüne ve anne karnındaki cenine de geçebilmektedir [16]. Kandaki kurşun miktarı 40 mg L⁻¹ miktarını aştığı durumlarda tansiyon artırıcı etki ortaya çıkmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sınıflandırmasına göre, kurşunun gıdalarda bulunabilecek maksimum miktarı 0,1-2,0 mg L⁻¹, vücut ağırlığı başına haftalık alınabilecek maksimum miktarı ise 0,005 mg L⁻¹ seviyesindedir [17].

2.2.4. Kurşun elementinin analizi

Endüstriyel ve teknolojik alandaki gelişimin hız kazanmasıyla birlikte eser element analizlerine olan yönelim artmıştır. Kurşun da bu eser elementlerden yalnızca biridir ve analizi bilimin birçok dalında (kimya, biyoloji, fizik, çevre, tıp, ziraat bilimleri, kalite kontrol vb.) büyük bir önem teşkil etmektedir [38]. Su, toprak, hava, gıda, oyuncak, hayvansal dokular, bitkisel dokular ve bunun gibi daha birçok ortamda var olabilecek kurşun iyonları, kimyasal çalışmalar yapılarak analiz edilmektedir [3].

Eser element grubuna dâhil olan kurşun, var olduğu ortamda çok küçük konsantrasyonda bulunur. Bu nedenle yalnızca aletli analiz yöntemleri ile tayin edilebilir. Analizi gerçekleştirebilmek için gerekli şartların sağlanması da çok önemlidir. Çünkü ilgilenilen metalin bulunduğu ortamda bozucu etki yapan farklı bileşenler bulunabilir. Bu bileşenler; su, sulu çözeltiler, metaller veya serum gibi biyolojik örnekler olabilir. Eğer ilgilenilen metal iyonlarının içerisinde bulunduğu ortam ya da matris, metal iyonunun tayinini etkilemiyor ise ve metal iyonlarının konsantrasyonu analiz yöntemi için yeterli seviyede ise, tayin için ortam uygundur [18].

Analizlerde doğru, duyar ve tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi yalnızca uygulanacak yöntemin, amaçlanan hedefe uygun olmasıyla başırlmaz. Uygulanacak olan yöntemin hem analit kaybına hem de analizlenecek olan örneğin kirlenmesine izin vermemesi gerekir. Aynı zamanda da analitin, ligand ile birleşmesi sonucunda uygun kompleksler vererek % 100 oranında ölçülebilir hale dönüştürülmesini sağlamalıdır. Kurşunun farklı örneklerde tayininin gerçekleştirilmesi amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemler;

- 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 çalışma kapsamında su örneklerinde, gıda örneklerinde ve biyolojik örneklerde, çeşitli çözünürleştirme işlemleri uygulandıktan sonra, elde edilen çözeltilerdeki kurşun iyonunun analizi için, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresine ihtiyaç duyulmuştur.

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) 1955 yılından sonra geliştirilmiştir. AAS’deki mekanizma, elementlerin çok yüksek sıcaklıklarda atomlaştırılarak gaz haline dönüşmesini ve dönüşüm sonrasında elektromanyetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizini yapmak için, o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi daha sonra da bir ışın kaynağından çıkan elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekmektedir. Bu işlem iki şekilde gerçekleşir. Birincisi, elementi sis halinde ihtiva eden bir çözeltilinin yüksek sıcaklıktaki bir alev içerisine püskürtülmesi, ikincisi ise elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak, kabın elektrik akımıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir [19].

Atomik türlerin tayini, ancak tek atomların veya element iyonlarının birbirlerinden iyice ayrılmış gaz ortamında yapılabilir. Dolayısıyla tüm atomik spektroskopik işlemler için ilk basamak atomlaştırmadır. Bu süreç sırasında numune, atomik bir gaz oluşturacak şekilde

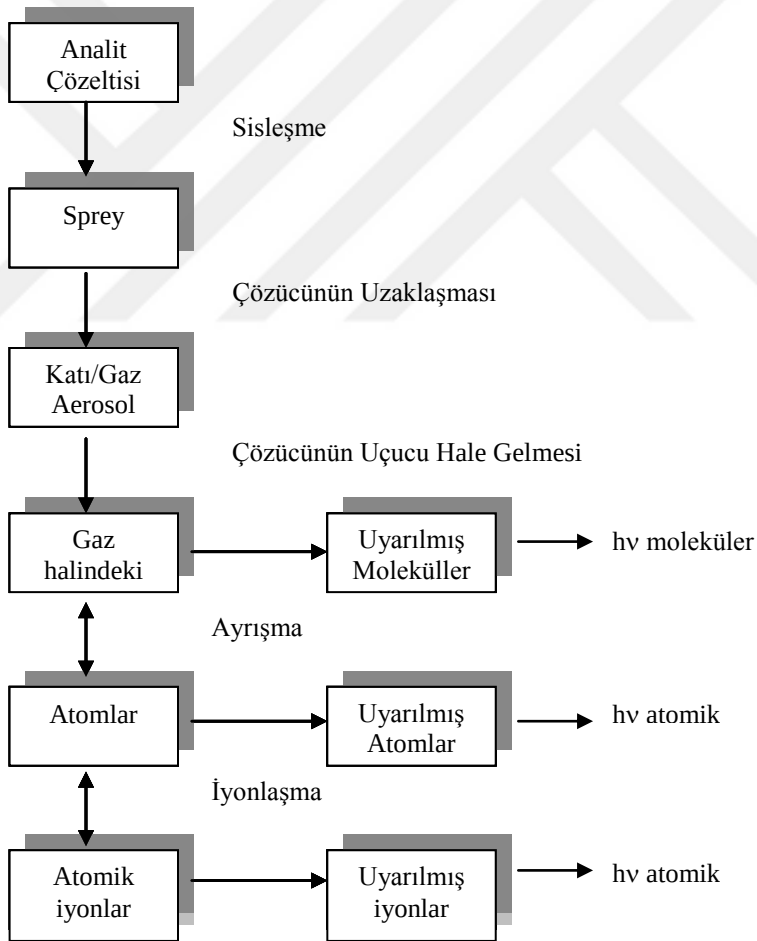
buharlaştırılır ve parçalanır [20]. Bu sebepten dolayı yöntemin duyarlılığı, kesinliği ve doğruluğu büyük oranda atomlaştırmanın verimine ve tekrarlanabilirliğine bağlıdır. Buradan da anlaşılacağı gibi atomlaştırma, atomik absorpsiyon spektroskopisinin en önemli adımıdır. AAS' nin bileşenleri; örnek çözeltinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışın kaynağı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [21].

2.3.1. Atomlaştırıcı

Atomlaştırıcının görevi, analizi gerçekleştirilmek istenen elementin, temel enerji seviyesinde atom buharını oluşturmaktır. AAS' de numunenin atomlaştırılabilmesi için kullanılan atomlaştırıcılar; alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

2.3.1.1. Alevli atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırma sistemindeki amaç doğrultusunda, atomlaşmanın gerçekleşeceği alev içerisine örnek çözelti, yanıcı gaz ile karışabilir özelliğe sahip olan yükseltgen gazın akışıyla taşınır ve püskürtülür. **Şekil 2.1'** de alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin çalışma prensibi gösterilmiştir.

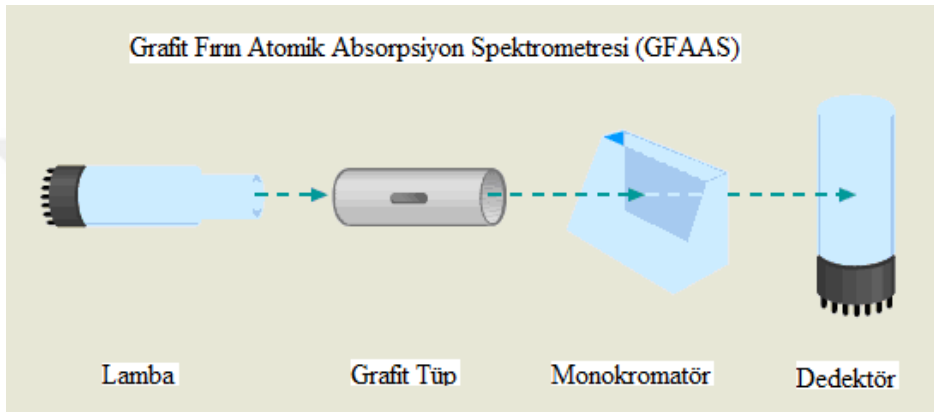


Tekrarlanabilirlik bazında, alev atomlaştırma atomik absorpsiyon spektrometresi, sıvı numune girişi için geliştirilen diğer tüm yöntemlere göre daha üstün görülür. Numune verme verimi ve dolayısıyla duyarlılık yönünden ise diğer atomlaşma yöntemleri, belirgin olarak daha iyidir. Alevin düşük numune verme verimi, iki sebebe dayandırılır. Birincisi, numunenin büyük bir kısmı atığa geçer. İkincisi, alev içindeki optik yolda tek tek atomların kalma süresi kısadır [19].

2.3.1.2. Elektrotermal atomlaştırıcı

Basit, tekrarlanabilir ve verimli sonuçların elde edildiği alev atomik absorpsiyonu, sınırlandırılmış bir seçiciliğe sahiptir. Bu özelliğinden dolayı seçiciliğin daha fazla olması istenen, farklı uygulamalar üzerine çalışılmıştır.

Bunun üzerine ilk olarak 1970' li yıllarda elektrotermal atomlaştırıcılar piyasada görülmeye başlamıştır. Elektrotermal atomlaştırıcılar, çok kısa sürede tüm numunenin atomlaştırılmasını sağlar. Daha sonra oluşan bu atomların optik yolda kalma süresini arttırarak (bir saniye veya daha fazla) duyarlılık ve seçicilikte artış sağlar.



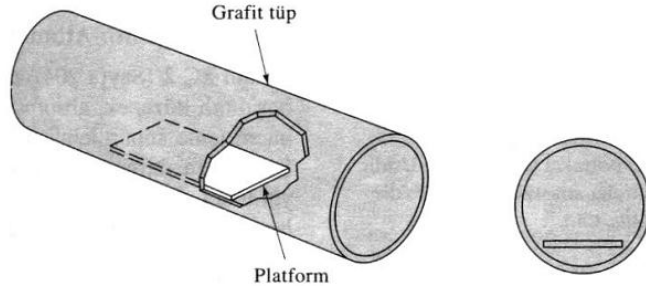
Şekil 2.2: Grafir Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Grafir fırın atomik absorpsiyonunun işleyiş mekanizması aşağıda anlatılacak sıralama doğrultusunda gerçekleşir.

Şekil 2.2' de de görüldüğü gibi elektrotermal atomlaştırıcılarda grafir kapsül veya grafir tüp kullanılır. Bahsedilen grafir kapsül veya elektriksel olarak ısıtılmış grafir tüp içerisinde öncelikle örneğin birkaç mikrolitresi kurutulur ve kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta çözücü buharlaştırılır. Ardından küllenme basamağı adı verilen ikinci basamak gerçekleşir. Bu basamakta çözelti içinde bulunan bütün uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Fakat burada önemli bir noktaya dikkat edilmelidir. Uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir. Bunun sebebi, sıcaklık artışının fazla olması durumunda analizi istenen elementin de atomlaşma öncesinde ortamdaki uzaklaşması ihtimalinden kaynaklanır. Kül etme işleminden sonra üçüncü basamak olan atomlaşma işlemi olur. Bu basamakta fırın, analiz edilecek elementin gaz halindeki atomlarının elde edileceği sıcaklığa kadar ısıtılır. Yaklaşık 2000 - 3000⁰ C' a yükselen sıcaklığa neden olan akım, çok hızlı bir şekilde birkaç yüz ampere arttırılır ve atomlaşma gerçekleşir. Bu işlem birkaç milisaniyeden saniyelere kadar değişen sürelerden

oluşur. Atomlaşan taneciklerin absorpladıkları ışık, ısıtılmış yüzeyin hemen üzerindeki bölgede ölçülür. Elde edilen sinyallerin pik yüksekliği veya pik alanı ölçülür. En son basamak olan dördüncü basamakta ise sıcaklık maksimum değere çıkar ve böylelikle grafit fırın içerisindeki tüm atıklar uzaklaşmış olur.

Şekil 2.3' de gösterilen grafit fırınlarda sıkça kullanılan L'vov platformu gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Grafit Tüp

Grafit atomlaştırıcıların düşük tekrarlanabilirliği ve numune matris etkilerinin çoğu, grafit tüpün doğal gözeneginin azaltılmasıyla giderilebileceği, deneysel olarak bulunmuştur. [22].

Elektrotermal atomlaştırıcılar, küçük numune hacimlerinde, alışlagelmişin dışında yüksek duyarlılık avantajına sahiptir. Tipik olarak mikrolitre seviyelerinde (0,5 ve 10 μL) numune hacimleri kullanılır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresine göre 100 kat daha hassastır. Numune kullanımı çok küçük miktarlardadır ve numunelerin hazırlanması basittir. Alev veya plazma atomlaştırıcıların gözlenebilme sınırının düşük olduğu durumlarda uygulanır [22].

2.3.2. Özel Atomlaştırma Teknikleri

Atomik absorpsiyonla, alev ve elektrotermal atomlaştırıcıların dışında başka atomlaştırma yöntemleri de vardır.

2.3.2.1. Hidrür atomlaştırma

Hidrür oluşturma teknikleri, çok düşük miktardaki Hg, Se, Sb, Bi, Sn ve Pb gibi elementlerin belirlenmesinde çok hassas bir yöntemdir. Bu tekniğe göre bahsedilen elementlerin, gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturulur. Bu işlem bu elementlerin gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat azaltır. Çalışılan elementler yüksek toksisiteye sahip olduğu için, düşük konsantrasyonlarda tayin edilebilmeleri oldukça önemlidir. Bu toksiklik özelliği sebebiyle, gazların atomlaştırıcıdan güvenli ve etkin bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir [23].

2.3.2.2. Soğuk buhar atomlaştırma

Soğuk buhar atomlaştırma tekniği, sadece civa elementi için uygulanan bir yöntemdir. Bunun sebebi, civanın düşük sıcaklıklarda yeterli buhar basıncına sahip olan tek metalik element olmasından kaynaklanır. Ayrıca daha düşük gözlenebilme sınırı elde etmek ve moleküler absorpsiyon ve saçılma gibi risk oluşturabilecek engellemelerin önüne geçmek için de soğuk buhar yöntemi uygulanır. Bu yöntemde gözlenebilme sınırı için ppb ($\mu\text{g/L}$) seviyelerine inilebilmektedir [24].

2.3.3. Işın Kaynakları

AAS' de kullanılan ışın kaynaklarının görevi, numune içerisindeki ilgilenilen elementlerin, atomlaştırıldıktan sonra absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her element için özgün ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması sebebiyle son derece spesifiklerdir.

Dar çizgiler hem absorpsiyonda, hem de emisyonunda tercih edilmektedir. Bunun sebebi dar çizgilerin, spektrumların örtüşmesinden meydana gelebilecek girişimleri azaltmasından kaynaklanır. Analitik sinyal (absorbans) ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olmalı, yani Lambert-Beer yasasının geçerli olması lazımdır. Bu işlem ışık kaynağı bant genişliğinin, bir absorpsiyon pikinden daha dar olmasıyla mümkündür [24].

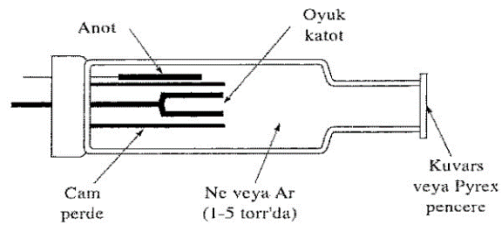
2.3.3.1. Oyuk katot lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümlerinde en sık tercih edilen ve kullanımı en uygun olan kaynak oyuk katot lambalarıdır. Bu tip lambalarda, bir cam tüp içerisinde bir tarafı kapalı olan silindirik bir katot ile tungsten bir anot bulunur. Kapalı cam tüpün içi 1–5 torr basıncına sahip argon veya neon gazı ile doldurulmuştur. Katotun yapımı, spektrumu istenen metalden imal edilir. İnert gaz atomlarının iyonlaşabilmesi için elektrotlar arasına 300V gibi bir potansiyel uygulanması gerekir. Daha sonra meydana gelen iyonlar ve elektronların, elektrotlara hareket etmesiyle 5–15mA civarında bir akım oluşur. Eğer potansiyel fark yeteri kadar büyükse, yüksek bir hızla katoda çarpan katyonlar, katotun yüzeyindeki atomların bir kısmını koparıp gaz fazına geçirebilirler. Bu süreç sıçratma (püskürtme) olarak adlandırılır. Sıçratılan metal atomlarının birçoğu uyarılmış hale geçer ve atomlar temel hallerine dönmeleri esnasında karakteristik bir ışın yayarlar. Sonuç olarak, metal atomları katodun yüzeyine geri difüzlenir ya da cam tüpün duvarlarında birikir. Katodun sahip olduğu silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır. İşleyişin bu şekilde tasarlanması, cam duvarlara kıyasla katodun yüzeyinde geri dönen atomların birikme olasılığını arttırır.

Oyuk katot lambasının verimliliği çalışma potansiyeline ve geometrisine bağlıdır. Yüksek potansiyel dolayısıyla yüksek akım daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu

avantaj aslında bazı olumsuzlukları da beraberinde getirir. Çünkü bu avantaja karşılık lambadan oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Bununla birlikte akımın artışına bağlı olarak atom bulutundaki uyarılmamış atomların sayısı da artmış olur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomların yaymış olduğu ışınları absorplama yeteneğine sahiptirler. Bu self-absorpsiyon daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur [25].

Oyuk katot tüplerinin üretimi çeşitli şekillerde gerçekleştirilir. Bazı katotlar birkaç metal karışımından hazırlanır, bu sayede bu lambalarda birden daha fazla element, tayin edilme imkânı bulur [26].



Şekil 2.4: Oyuk Katot Lambası

2.3.3.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Bu lamba türü, uçucu ve düşük dalga boylarında ($< 200 \text{ nm}$) absorpsiyon ve emisyon yapan elementler (As, Se, Sb, Hg gibi) için geliştirilmiştir. Oyuk katot lambalarıyla kıyaslandığı zaman daha yüksek şiddete sahip olan bu lambaların kararlılıkları biraz daha düşüktür. Bu lambalarda oyuk katot lambaları gibi analiz edilecek metalin küçük bir miktarını içerir ve birkaç torr basınçta inert gazlardan olan argon ile doldurulmuş kapalı kuvars tüplerden yapılmışlardır. Bu lambalar elektrot içermezler, farklılık ise buradan kaynaklanır. Elektrotun yerine şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışınlar kullanılır.

2.4. Ön Zenginleştirme Yöntemleri

Bir analizi gerçekleştirebilmek için yalnızca laboratuvar koşullarının ayarlanması yeterli değildir. Aynı zamanda deneysel verilerin de uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Eğer analizi istenen örnek analitik metotlarla tayin edilemeyecek kadar küçük bir konsantrasyona sahip ise, öncelikli olarak bu analitler ölçülebilecek seviyeye getirilmelidir.

Bunun için yapılan işlemlere ön zenginleştirme adı verilmektedir.

- Örnek alınması
- Ölçüm yapabilmek için uygun standartların bulunamaması
- Analitin, aletin gözlenebilme sınırına uygun olmayışı gibi sebeplerden dolayı ön zenginleştirme yöntemlerine başvurulur [27].

Zenginleştirme işlemi yapılırken makro ve eser düzeyde bulunan elementlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklar esas alınır. Bu farkların sıralaması ise;

- Sorpsiyon
- Elektrokimyasal Özellikler
- Kaynama ve Süblimleşme Sıcaklıkları
- Çözünürlük
- İyon veya bileşiklerin büyüklükleri şeklinde yapılabilir.

Tüm ayırma yöntemlerinde iki tane faz bulunmaktadır ve bunlar katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olmaktadır. Ayırma işlemi de maddenin temasta bulunan iki faz arasında dağılması esasına dayanır.

Eser element tayinlerinde analize başlamadan önce kullanılan ayırma ve ön zenginleştirme yöntemi ile tayinler için sağlanan gelişmeler şu şekilde sıralanabilir:

- Eser seviyede bulunan elementlerin derişimi arttırılır ve böylelikle tayin kapasitesi genişletilir.
- Yöntemin seçiciliğinin artması için, analizlenecek olan analitin uygun ortama alınmasıyla, ortamdan gelebilecek girişimler engellenir.
- Analizi gerçekleştirilecek olan eser elementi, bilinen bir matris içerisine hapsederek, standartlar ile numune ortamını birbirine benzetmek daha kolay hale getirilir.
- Büyük hacimde numune miktarları ile çalışabilme imkânı vardır. Bu sebeple numunenin homojen olmamasından ileri gelen hatalar engellenir.
- Yöntemin seçiciliği artar [28].

2.4.1. Ekstraksiyon (Özütleme)

Karışım içerisinde bulunan analitin, bir çözücünden diğer bir çözücüye aktarılması işlemine ekstraksiyon adı verilmektedir. Bu karışım birbiriyle karışmayan iki farklı fazdan oluşur. Karışım içerisinde mevcut olan analit veya analit bileşenlerinin iki faz arasındaki çözünürlükleri farklıdır [29]. Bu sebeple ekstraksiyon, teorik olarak dağılma kanunu esas alınarak ifade edilir. Analitin birinci fazdaki konsantrasyonu C_1 ve ikinci fazdaki konsantrasyonu C_2 olarak kabul edildiğinde, aşağıdaki gibi bir bağıntı ortaya çıkmaktadır.

$$K = C_2 / C_1$$

Eser element tayinlerinde geniş bir kullanım alanına sahip olan yöntem oldukça basittir. Yüksek bir geri dönüşüme imkân verdiği için seçici bir yöntemdir. Bunlar, yöntem için avantaj olarak sıralanırken, dezavantajları olarak da;

- Ekstraksiyonun her zaman tek seferde gerçekleşmesi mümkün olmadığı için aynı işlemlerin birkaç defa tekrarlanarak yüksek iş gücü gerektirmesi,
- Fazla zamana ihtiyaç duyulması
- Atık olarak ortaya çıkan organik çözücülerin zehir etkisi taşıyarak çevreye ve analizciye zarar vermesi şeklinde söylenebilir.

- Yöntemin seçiciliğinin artması pH, ligand miktarı, çözücü cinsi gibi parametrelerin değiştirilmesi ile sağlanabilir [23].

2.4.1.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (Özütlemesi)

Bu yöntem bir sıvı (numune ve matris) ve bir katı (sorbent) fazdan oluşmaktadır. Bir katı yüzeyinde uygun bir forma dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu ve daha sonrasında uygun bir sıyırma çözeltisi kullanarak desorpsiyonunu temel alan bir yöntemdir. Bu yöntemde esas yaklaşım sıvı haldeki analiti tutan adsorban madde içeren kolon, kartuş veya disk içerisinde geçirilmesidir. Tüm numune sorbent içinden geçirildikten sonra, tutulmuş olan analit uygun bir çözücü ile elüe edilir ve tayini gerçekleştirilir [30].

2.4.1.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (Özütlemesi)

Bu yöntemde iki farklı uygulama kullanılmaktadır. Birincisinde eser miktardaki metaller şelatları ya da oluşturmuş olduğu metal-ligand kompleksleri halinde organik faza alınır. İkincisinde ise ana bileşen organik faza alınması esnasında eser metaller sulu fazda kalır. Çoğunlukla ilk yol tercih edilir. Organik faz içerisine alınan eser elementler analiz edilmeden önce tekrardan sulu faza alınmalıdır. Bu durum geri ekstraksiyon olarak adlandırılır. Seçiciliğin artması ligand, çözücü cinsi, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin optimizasyonu ile sağlanabilir [31].

2.4.2. İyon Değiştirme

Bu yöntemde çözelti içerisinde bulunan iyonlar, katı madde ile temas halindedirler. Yöntem temel olarak çözeltideki iyonlar ile katı maddenin yapısında bulunan aynı yükü sahip iyonların yer değiştirip dengeye gelmesi esasına dayanır. İçerisinde analitin bulunduğu örnek çözelti, iyon değiştirici reçineden geçirilir. Bu işlem sırasında analit iyonları reçinede tutunmalı, matriste tutunmamalıdır. Bu şekilde ayırma işlemi seçici olarak gerçekleştirilmiş olur [32].

2.4.3. Elektrolitik Biriktirme

Elektrolitik biriktirme yönteminde, elektrolit çözeltilerde var olan eser miktardaki ağır metallerin ayrılması amaçlanmıştır. Çözeltide bulunan iyonların türlerinin belirlenmesi ve konsantrasyon değerlerinin tespit edilmesi için kullanılır. Bu yöntemde uygun koşullar sağlandıktan sonra katı bir çalışma elektrodu üzerinde, elektroliz işlemiyle eser düzeydeki ağır metaller toplanır daha sonra toplanan ağır metaller daha küçük bir hacim içerisine sıyrılır ve zenginleştirme işlemi sağlanmış olur. Yöntemdeki bazı parametrelerin (kullanılan çalışma elektrodu, ölçüm biçimi ve uygulanan akım potansiyel türü) değiştirilmesi ile farklı voltametrik yöntemler oluşturulmuştur. Bunlar; alternatif akım voltametri, döngüsel voltametre, doğru akım voltametri, kare dalga voltametri, sıyırma voltametri, puls voltametri, diferansiyel puls voltametri vb. şeklinde sıralanabilir [33].

2.4.4. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, deneysel koşullar altında çözünen maddelerin meydana gelen çökelek üzerinde, safsızlık halinde toplanmaları olarak tanımlanmaktadır. Eser elementlerin birlikte çöktürülmesi için oluşan çökelti, taşıyıcı ya da toplayıcı çökelti olarak adlandırılmaktadır. Bu çökelekler inorganik ya da organik yapılı olabilir. Bu yöntem eser miktardaki metallerin tek başına ayrılmasında kullanılmasının yanında, ana bileşenlerin eser bileşenlerden ayrılması için de kullanılır [33].

2.5. Son Yıllarda Geliştirilen Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Metal iyonlarının tayini için geliştirilmiş olan birçok ön zenginleştirme yöntemi vardır. Ancak bu yöntemler uzun zaman kaybı, büyük hacimlerde organik çözücülerle çalışılması, düşük verim alınması ve atık kimyasal oluşumu gibi dezavantajları da beraberinde getirmektedir [34]. Geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen, meydana getirdiği bu dezavantajlar yöntemlerle ilgili belirli sınırlamalar konulmasını gerektirmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, ekstraksiyon sırasında kullanılan organik çözücü hacmini minimum miktarlara indirgeyerek, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon prosedürlerini en aza indiren mikroekstraksiyon metotlarını geliştirmek üzere tasarlanmaktadır.

2.5.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

Bu yöntem ilk olarak organik kirleticilerin ön zenginleştirilmesinde ve analiz edilmesinde kullanılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde yüzey aktif maddelere (surfactant) ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü analizlenecek olan analit, yüzey aktif madde ile etkileşecek ve ısıtma işlemi ile daha küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşarak misel yapı oluşacaktır. Bulutlanma noktasında iki ayrı faz meydana gelir. Bu oluşan fazlardan biri çözeltinin küçük hacme sahip olduğu, tamamıyla yüzey aktif maddeden oluşan zengin fazdır, diğer faz ise seyreltik olan sulu fazdır. Bu iki fazın birbirinden ayrılması sonucunda bir ayırma ve ön zenginleştirme işlemi gerçekleşmiş olur [35].

2.5.2. Tek Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)

Bu yöntem ilk olarak Jeannot ve Contwell tarafından 1977 yılında ileri sürülmüştür. Bu bilim adamlarına göre yöntem, bir sıvı faz mikroekstraksiyonu olan ekstrantın bir damlacık halinde elde edilmesidir. Maliyet olarak ucuz bir yöntem olan SDME hızlı ve basit bir yöntemdir ve çözücü kullanımı ise yok denecek kadar azdır. Karmaşık bir yapısı bulunmayan bu yöntemin yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması avantajları arasında sıralanabilir. Fakat bu avantajların yanı sıra, bulunan bu yöntem analiz süresi boyunca hızlı bir şekilde karıştırmayı gerektirmektedir ve bu karıştırma bir süre sonra organik çözücünün bulunduğu damlacığın hava kabarcığı oluşturmaya sebep olmaktadır [36].

Ayrıca oluşan damlanın sınırlı yüzey hacmi ve özel donanım gereksinimi ise yöntemin dezavantajları olarak söylenebilir.

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

Yöntem ilk olarak 1999 yılında Pedersen – Bjergaard ve Rasmussen tarafından ortaya konmuştur. Analiz sırasında fiber olarak genellikle polipropilen hollow fiber kullanılır [39].

Yöntemde sulu çözelti içerisindeki hedef maddeler, gözenekli polipropilen hollow fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla, fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrakte edilir. Bu işlem sonunda ekstraksiyon çözeltisi fiber içerisine hapsedilir. Ekstraksiyon işlemi süresi boyunca ekstraksiyon sıvısının kararlılığı arttırılmış olur. Ucuz ve kolay bir yöntem olan HF- LPME, analitin birçok yöntemle tayin edilebilmesine de olanak sağladığı için sıklıkla tercih edilir [40].

2.5.4. Dispersif Sıvı–Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi (DLLME)

Bizim de deneysel çalışmamızda kullanmış olduğumuz dispersif sıvı–sıvı mikroekstraksiyon yöntemi 2006 yılında Assadi ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır. Bu yöntem ilk olarak organofosforlu pestisitler, PAH’ lar, klorobenzenler gibi organik bileşiklerin tayini için kullanılmıştır. Ancak bu yöntem daha sonraları su örnekleri, gıda örnekleri, biyolojik örnekler, bitki örnekleri, toprak örnekleri ve bunun gibi daha birçok örnekte organik ve inorganik tayinlerin gerçekleştirilmesi için geliştirilmiştir [41].

Dispersif sıvı–sıvı mikroekstraksiyon yöntemi eser miktardaki ağır metal iyonları için de uygun bir ön zenginleştirme yöntemidir. Yöntem hem ön zenginleştirme hem de ayırma işlemlerinin her ikisinin de aynı anda gerçekleşmesini mümkün kıldığı için eser miktardaki ağır metal iyonlarının analizinde kolay, hızlı, geçerli ve güvenilirlerdir.

Yöntemin temelini üçlü çözücü sistemi oluşturmaktadır. Buna göre; sulu fazın(analit, tampon çözelti, tuz çözeltisi, ligand çözeltisinden oluşan karışım) üzerine ekstraksiyon çözeltisi ve dağıtıcı (dispersif) çözeltinin bulunduğu karışım bir şırınga yardımıyla hızlıca enjekte edilir. Enjekte edilen çözeltiler mikrolitre seviyelerindedir. Enjeksiyon işleminden sonra elde edilen bulutlu yapıdaki çözelti santrifüj işlemine tabii tutulur. Bunun sonucu olarak yüksek yoğunlukta bir damlacık meydana gelir. Bu damlacığın içeriğinde ekstraksiyon çözeltisi içerisine hapsolmuş metal–ligand kompleksi bulunmaktadır. Bu şekilde ön zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiş olur [42-43]. Meydana gelen damlacık tüpün üst yüzeyinde veya alt kısmında toplanabilir. Bu olay, kullanılan ekstraksiyon çözeltisinin yoğunluğuna göre değişmektedir. Kullanılan ekstraksiyon çözeltileri kloroform, klorobenzen, karbontetraklorür gibi yüksek yoğunluğa sahip olan klorlu çözeltiler ise bu durumda organik damlacık tüpün alt kısmında oluşur. Bu damlacıklar bir şırınga yardımıyla alınır ve alkol veya asit çözeltisi ile çözünerek AAS’ de okunması gerçekleşir. Dağıtıcı (dispersif) çözelti olarak ise; aseton, etanol, metanol, asetonitril gibi çözeltiler kullanılır. Yöntemin dezavantajı, sudan daha yüksek yoğunluğa sahip olan ve toksik özellik taşıyan klorlu çözeltilerin de ekstrant olarak kullanılmasıdır. Bu pikler analiz piki gibi yüksek pikler verir ve girişim yapar. Bu sebeple hataya neden olabilirler.

Organik fazın üst kısımda toplanması ise dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin bir dalı olan, yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) adını almaktadır. Bu yöntemde düşük erime noktasına (oda sıcaklığına yakın erime noktası ($10^0 - 30^0$ C)) sahip olan organik çözücüler kullanılmaktadır. Bu organik çözücünün küçük bir miktarı, örnek çözeltisinin yüzeyinde yüzdürülür ve çözelti belirli bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, yüzeyde toplanan organik çözücünün donması için buz banyosunda bekletilir. Donan organik çözücü başka bir kaba transfer edilerek erimesi beklenir ve eriyen organik çözücü uygun bir çözelti ile seyreltilerek homojen bir çözelti halini alır ve analiz edilir [38]. Bu yöntemde ekstraksiyon çözeltisi olarak güvenilir ve toksik olmayan sudan daha hafif 1–Undecanol ve 1–Dodecanol gibi hidrokarbonlarda kullanılır [44].

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi birçok avantaja sahiptir ve klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre çok daha gelişmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan çözücü miktarı çok daha yüksek hacimlerde bu da gereksiz çözücü israfına neden olmaktadır. Ayrıca çözücüler toksik etkiye sahip olduğu için analizciye ve çevreye de olumsuz etkileri yansımaktadır. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonunda ise minimize edilmiş hacimlerde çözücü kullanımı vardır aynı zamanda yöntem yüksek ön zenginleştirme faktörleri sağlar. Karmaşık bir mekanizması olmayan yöntemin uygulaması kolaydır ve zaman kaybına sebep olmaz. Pratik, güvenilir, basit, düşük maliyetli bir yöntem olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin kullanımı son yıllarda hızla artmaktadır [45].

BÖLÜM 3

TEZ ÇALIŞMALARI

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon prosedürü ile kurşun tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Oluşan yeni yöntemle çeşitli su, gıda ve biyolojik örneklerde kolay, hızlı ve güvenilir bir şekilde kurşun tayini yapılmasının yanında, ekonomik olarak da uygun bir yöntemin geliştirilmesi sağlandı. Yöntemin geliştirilmesinde ilk aşama olan ayırma ve zenginleştirme işleminin gerçekleştirilmesi için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu kullanıldı. Daha sonraki aşamada ise zenginleştirilen örnekler GFAAS aleti ile analiz edildi.

Yöntemimizin ilk basamağında analiz edilecek çözelti tampon kullanılarak uygun pH'ya getirildi ve tuz ilavesiyle iyonik kuvvet sabitlendi. Ardından ligand çözeltisi, organik çözelti ve dağıtıcı çözeltinin bulunduğu karışım, bir mikro şırınga yardımıyla örnek çözelti üzerine çok hızlı bir şekilde enjekte edildi. Bu işlem sonunda bulutlu bir yapı oluştu ve sonrasında santrifüj edildi. Üst kısımda toplanan organik faz, buz banyosunda dondurularak bir spatül yardımıyla alındı ve başka bir deney tüpüne transfer edildi. Uygun bir çözücü ile çözünerek GFAAS' de okundu.

3.1. Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Su ile hazırlanması gereken tüm reaktif ve çözeltiler 18,2 MΩ dirence sahip ultra saf su ile hazırlandı. Bunun için MERCK Millipore Direct-Q-3 model ultra saf su cihazı kullanıldı.

Kütle ölçümleri için Precisa XB 220 A model 0,01g hassasiyete sahip olan analitik terazi kullanıldı.

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

pH ölçümlerini yapmak için Mettler Toledo marka pH metre kullanıldı.

Ligand çözeltisinin ve NaCl tuzunun karıştırılmasında Heidolph marka MR 3001 K model manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Kurşun iyonlarının tayininde sinyal ölçümlerinin yapılabilmesi için Analitik Jena marka AAS ZEnit 700P model döteryum zemin düzeltmeli grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı.

Işık kaynağı olarak Pb oyuk katot lambası kullanıldı.

Dalga boyu 283,3 nm, slit aralığı 1,2 nm, lamba akımı 4,0 mA, hava akış hızı 100 mL dk⁻¹ alınarak çalışıldı.

Bulutlu yapıya sahip olan çözeltilerde organik fazın üst kısımda toplanmasını sağlayabilmek için Hettich marka EBA 21 model santrifüj cihazı kullanıldı.

Deneysel işlemlerde isolab marka 10 mL' lik plastik tüpler kullanıldı.

Deneysel işlemlerde isolab marka 1, 2, 5 ve 10 mL' lik pipetler kullanıldı.

3.2. Kullanılan Reaktifler

Deneylerde kullanılan metal standartları, tuz çözeltisi, tampon çözeltileri, ligand çözeltisinin hazırlanması için gerekli olan kimyasallar ve organik çözelti ile dağıtıcı çözelti olarak kabul edilen kimyasalların tamamı analitik saflıkta olan kimyasallardır.

3.2.1. Tampon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar

Kompleksleşmenin gerçekleşmesi için uygun pH aralığının ayarlanması çok önemlidir. Bu nedenle pH'ın kompleksleşme üzerine oluşturduğu etkinin belirlenebilmesi için pH: 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5 değerlerinde tampon çözeltiler hazırlandı ve kullanıldı. Kullanılan bu kimyasallar NH₃ (Merck) ve NH₄Cl (Merck) tamponu ve standart tamponlardır.

3.2.2. Metal – Ligand kompleksinin çözünmesinde kullanılan asitler ve alkoller

Örneklerin çözünürleştirilmesi için kullanılan asit ve alkoller **Tablo 3.1'** de verilmiştir.

Tablo 3.1: İnorganik asit ve alkoller

Kimyasal Madde	Markası
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Merck
Metanol (CH ₃ OH)	Merck
Nitrik Asit (HNO ₃)	Merck

3.2.3. Bozucu etki taramasında kullanılan metal iyonları

Deneysel işlemlerde kullanılan katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanması için çeşitli bileşikler kullanılmıştır. Kullanılan bu bileşikler ve markaları **Tablo 3.2'** de verilmiştir.

Tablo 3.2: Metal iyonları ve markaları

Metal İyonları	Metal Tuzları	Markaları
Fe(III)	Fe (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck
Co(II)	CoCl ₂	Merck
Hg(II)	HgCl ₂	Merck
Mg(II)	Mg(SO ₄).7H ₂ O	Merck
Zn(II)	Zn(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	Merck
Ag(II)	AgNO ₃	Merck
Cu(II)	Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	Merck
Ni(II)	Ni(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Fluka
Cd(II)	Cd(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich
Ba(II)	BaCO ₃	Merck
K(I)	KCl	Merck

3.2.4. NaCl reaktifi

İyonik kuvvetin sabitlenmesi için NaCl (Merck) tuzu kullanıldı.

3.2.5. Ekstraksiyon çözeltisi

Ekstraksiyon çözeltisi olarak 1-Undecanol (Sigma- Aldrich) ve 1-Dodecanol (Acros Organics) kullanıldı.

3.2.6. Dağıtıcı çözelti

Dağıtıcı çözelti olarak Etanol (MERCK), Metanol (MERCK), Aseton (ATABAY), Asetonitril (SİGMA-ALDRİCH) kullanıldı.

3.2.7. Ligand reaktifi

İstenilen yöntem için, Pb(II) ile kompleks oluşturabilme özelliğine sahip olan 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) (SİGMA-ALDRİCH) ligandı kullanıldı.

3.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1. Metal standartlarının hazırlanması

Tablo 3.2' de verilen katı kimyasallar kullanılarak 100 mg L⁻¹ lik metal stok çözeltileri ultra saf su ile hazırlanmıştır.

Pb(II)' nin, ara stok çözeltilerini hazırlamak için 1000 mg L⁻¹ lik Pb(NO₃)₂ stok çözeltisi kullanıldı. Analiz denemelerinde kullanılmak üzere sırasıyla; 100 mg L⁻¹; 10 mg L⁻¹; 5 mg L⁻¹; 250 µg L⁻¹; 100 µg L⁻¹; 50 µg L⁻¹; 25 µg L⁻¹; 5 µg L⁻¹; 1 µg L⁻¹; 1 ng; 10 ng miktarındaki Pb(II) ara stok çözeltileri, % 0,5' lik HNO₃ içerisinde hazırlandı.

3.3.2. Seyreltme çözeltisinin hazırlanması

Ön zenginleştirme ve ayırma işlemleri gerçekleştirildikten sonra yüzeydeki katı organik fazda toplanan metal iyonları GFAAS ile tayin edilebilmesi için, seyreltme çözeltisi ile çözünürleştirildi. Seyreltme çözeltisi olarak etanollü nitrat asidi çözeltisi kullanılmasına karar verildi.

3.3.3. Tampon çözeltilerin hazırlanması

pH:7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0; 10,5 değerlerinde $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon çözeltilerini hazırlamak için aşağıdaki hesaplamalar yapıldı. 1,5 mL NH_3 alınarak 100 mL' ye balon jodede ultra saf su ile tamamlandı ve böylelikle NH_3 çözeltisi hazırlandı. Daha sonra hassas terazide 1,07 g NH_4Cl tuzu tartıldı ve 100 mL' ye balon jodede ultra saf su ile tamamlandı. Belirlenen miktarlardaki çözeltiler her bir pH için ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan NH_4Cl çözeltisine, istenilen pH' ın elde edileceği şekilde pH metre kontrolünde, hazırlanmış olan NH_3 çözeltisi damla damla ilave edildi. Her bir tamponun pH değeri arttığı için, içerisine ilave edilen NH_3 çözeltisi miktarı da arttı. Bu şekilde tüm pH çözeltileri hazırlanmış oldu.

3.3.4. 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) çözeltisinin hazırlanması

Molekül ağırlığı $249,27 \text{ g mol}^{-1}$ olan 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN)' ın 10^{-3} M lık 50 ml çözeltisinin hazırlanması için 0,0124 g ligand maddesi hassas terazide tartıldı ve etanol içerisinde çözünerek, balon jodede 50 mL' ye etanol ile tamamlandı.

3.3.5. NaCl çözeltisinin hazırlanması

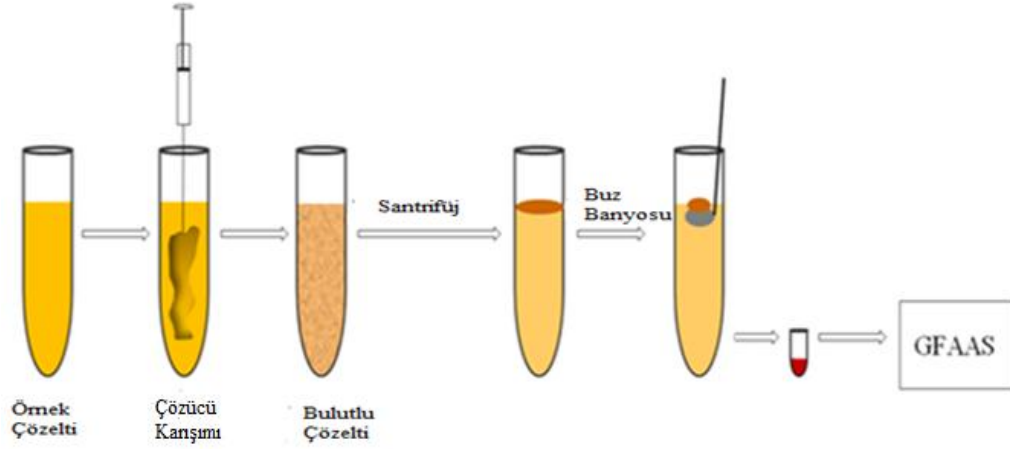
Deneyisel ortamdaki iyonik kuvveti sabitlemek için % 20' lik NaCl tuzu kullanıldı. Bunun için 20 g NaCl tuzu hassas terazide tartıldı ve ultra saf su ile çözünerek balon jodede 100 ml' ye tamamlandı.

3.4. Genel Prosedür

Yöntemin işleyiş mekanizması aşağıdaki sıralama doğrultusunda gerçekleşmektedir.

- İlgilenilen elementi içeren ve son konsantrasyonu $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olan çözelti 10 mL' lik test tüpüne konur.
- pH: 9 olacak şekilde ayarlanması için $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponundan ilave edilir ve iyonik kuvvetin sabitlenmesi için %20' lik NaCl tuzu çözeltisi de ortama katılır.
- Daha sonra sulu çözeltinin üzerine ekstraksiyon çözeltisi (1-Undecanol), ayırıcı çözelti (Asetonitril) ve ligand (PAN) çözeltisini içeren karışım mikro şırınga yardımı ile çok hızlı bir şekilde enjekte edilir, böylece bulutlu bir yapı oluşur.
- Bulutlu bir yapıya sahip olan çözelti, ekstraksiyonun oluşması için 1 dakika boyunca çalkalanır. Bu sırada ekstraksiyon çözeltisi örnek içerisinde dağılır ve metal iyonları ligand ile tepkimeye girer.

- Karışım santrifüjlenir.
- Organik faz sulu çözeltinin üzerinde yüzmeye başlar.
- Tüp, buz banyosunda 10 dakika süresince bekletilir. Düşük donma noktasına sahip olan organik faz 10 dakika içerisinde donar.
- Donan faz başka bir tüpe aktarılır ve oda sıcaklığında uygun bir çözücü olan etanollü nitrat asidi ile 0,3 ml' ye seyreltilir ve AAS (GFAAS)' de analizlenir.



Şekil 2 .5: Dispersif sıvı- sıvı mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi

3.4.1. Ekstraksiyon Şartlarının Optimize Edilerek Belirlenmesi

3.4.1.1. pH etkisi

Pb(II) iyonunun 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) ile ekstraksiyonunda pH' ın etkisini incelemek amacıyla pH:7,0; 10,5 değerlerinde tampon çözeltiler kullanıldı. 6 adet 10 ml' lik plastik tüp içerisine $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) ara stok çözeltisinden 0,5 mL ilave edildi. Daha sonra her bir deney tüpüne hazırlanmış olan tamponlardan belirli miktarda ilave edildi ve çözeltiler 10 mL' ye ultra saf su ile tamamlandı. Ardından ekstraksiyon çözeltisi olan 1-Undecanol' den $100 \mu\text{L}$, dağıtıcı çözelti olan Asetonitril' den $200 \mu\text{L}$ ve ligand çözeltisinden 1,0 mL alınarak oluşturulan bu karışım her bir örnek için ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan bu karışımlar bir mikro şırınga yardımıyla örnek çözeltilerin üzerine çok hızlı bir şekilde enjekte edildi. Elde edilen bu çözeltiler ekstraksiyonun sağlanabilmesi için 1 dk boyunca çalkalandı ve örnekler 5000 rpm' de 15 dk santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra tüpün üst yüzeyinde toplanan organik fazın donmasını sağlamak amacıyla, tüpler on dakika süreyle buz banyosunda bekletildi. Üst kısımda toplanıp donan (metal iyonları ile ligandın kompleks oluşturduğu bilinen) katı faz, bir spatul ile alınarak farklı bir deney tüpüne aktarıldı. Etanollü nitrat asidi çözeltisiyle çözünen katı faz 0,3 ml' ye tamamlandı. Karıştırarak homojenliğin sağlandığı örnek çözelti GFAAS cihazına verilerek Pb(II) iyonlarına ait absorbans değerleri ölçüldü. Absorbans sinyalinin en yüksek olduğu pH değeri optimum değer olarak kabul edildi.

3.4.1.2. Ligand derişiminin etkisi

Kullanılan ligandin, kurşun iyonları ile en iyi kompleks oluşturduğu ligand miktarını belirleyebilmek için, uygun pH’ da farklı ligand miktarları, metal iyonlarının bulunduğu örneğın üzerine ilave edildi. 0,5 mL 10 µg L⁻¹ Pb(II) ara stok çözeltileri 6 ayrı deney tüpü içerisine konulduktan sonra ortamın pH’ sı 9,0’ a tamponlandı ve çözeltiler 10 ml’ ye ultra saf su ile tamamlandı. Ardından ekstraksiyon çözeltisi olan 1-Undecanol’ den 100 µL, dağıtıcı çözelti olan Asetonitril’ den 200 µL ve 10⁻³ M’ lık ligand çözeltilerinden sırasıyla 0,3 mL; 0,5 mL; 0,7 mL; 0,9 mL; 1,0 mL; 1,3 mL miktarlarında alınarak oluşturulan karışım her bir örnek için ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan bu karışımlar, bir mikro şırınga yardımıyla örneklerin üzerine çok hızlı bir şekilde enjekte edildi. Sonrasındaki deneysel işlemler, genel prosedüre uygun olarak gerçekleştirildi. Sonuç olarak absorbans sinyalinin en yüksek olduğu ligand konsantrasyonu optimum olarak seçildi.

3.4.1.3. NaCl miktarının etkisi

Ekstraksiyon verimini iyileştirmek için, ortamdaki iyonik kuvvetin sabitlendi. Bu nedenle farklı oranlarda NaCl tuzu ilavesi yapıldı. Bunun için 12 tane deney tüpü içerisine % 20’ lik NaCl tuzu çözeltilerinden sırasıyla 0 mL; 0,1 mL; 0,2 mL; 0,3 mL 0,4 mL; 0,5 mL; 0,6 mL; 0,7 mL; 0,8 mL; 0,9 mL; 1,0 mL; 2,0 mL miktarında ilave edildi. Daha sonra 0,5 ml 10 µg L⁻¹ Pb(II) ara stok çözeltileri ilave edildikten sonra ortam pH 9’ a tamponlandı ve çözeltiler 10 ml’ ye ultra saf su ile tamamlandı. Ardından ekstraksiyon çözeltisi olan 1-Undecanol’ den 100 µL, dağıtıcı çözelti olan Asetonitril’ den 200 µL ve 10⁻³ M’ lık ligand çözeltilerinden 1,0 mL miktarlarında alınarak oluşturulan karışım her bir örnek için ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan bu karışımlar, bir mikro şırınga yardımıyla örneklerin üzerine çok hızlı bir şekilde enjekte edildi ve sonrasında genel prosedür tekrar edildi. Sonuç olarak absorbans sinyalinin en yüksek olduğu tuz miktarı konsantrasyonu optimum olarak seçildi.

3.4.1.4. 1-Undecanol hacminin etkisi

Deneysel kısmın bu aşamasında ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanılan 1-Undecanol miktarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelendi. Bunun için 6 farklı deney tüpüne 0,5 mL 10 µg L⁻¹ Pb(II) ara stok çözeltilerinden konulduktan sonra ortam pH’ sı 9’ a tamponlandı. % 20’ lik NaCl tuzu çözeltilerinden 0,8 mL Pb(II) iyonlarının bulunduğu deney tüpleri içerisine ilave edildi ve çözeltiler 10 mL’ ye ultra saf su ile tamamlandı. Ardından dağıtıcı çözelti olan Asetonitril’ den 200 µL, 10⁻³ M’ lık ligand çözeltilerinden 1,0 mL ve ekstraksiyon çözeltisi olan 1-Undecanol’ den farklı miktarlarda (50 µL; 75 µL; 100 µL; 125 µL; 150 µL; 175 µL) alındı. Hazırlanan bu karışımlar, bir mikro şırınga yardımıyla örneklerin üzerine çok hızlı bir şekilde enjekte edildi. Sonrasında genel prosedür tekrar edildi. Sonuç olarak absorbans sinyalinin en yüksek olduğu ekstraksiyon çözeltisi hacmi optimum olarak seçildi.

3.4.1.5. Asetonitril hacminin etkisi

İki faz arasında madde geçişini sağlayan dağıtıcı çözeltinin, ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelendi. Bunun için, 6 farklı deney tüpüne 0,5 mL 10 µg L⁻¹ Pb(II) ara stok çözeltisinden konulduktan sonra NH₃/NH₄Cl tamponu ile ortam tamponlandı. % 20' lik NaCl tuzu çözeltisinden 0,8 mL metal iyonlarının bulunduğu deney tüpleri içerisine ilave edildi ve çözeltiler 10 mL' ye ultra saf su ile tamamlandı. Ardından 10⁻³ M' lik ligand çözeltisinden 1,0 mL, ekstraksiyon çözeltisi olan 1-Undecanol' den 100 µL dağıtıcı çözelti olan Asetonitril' den 0 µL; 100 µL; 200 µL; 300 µL; 400 µL; 500 µL miktarlarında alınarak oluşturulan karışım her bir örnek için hazırlandı. Hazırlanan bu karışımlar, bir mikro şırınga yardımıyla örneklerin üzerine çok hızlı bir şekilde enjekte edildi. Sonrasında genel prosedür tekrar edildi. Sonuç olarak absorbans sinyalinin en yüksek olduğu dağıtıcı çözelti hacmi optimum olarak seçildi.

3.4.1.6. Yabancı iyon etkisi

Bu aşamada, yapmış olduğumuz deneysel çalışmanın seçiciliğinin belirlenebilmesi için önemli bir basamak olan yabancı iyonların etkisi incelendi. Her bir yabancı katyon (Fe³⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, K⁺, Ba⁺) ve her bir yabancı anyondan (NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻) 100 mg L⁻¹ stok çözeltileri hazırlandı. 12 tane farklı deney tüpüne 10 µg L⁻¹ Pb(II) ara stok çözeltisinden konulduktan sonra NH₃/NH₄Cl tamponu ile pH 9' a ayarlandı, % 20' lik NaCl tuzu çözeltisinden ilave edilerek ortamın iyonik kuvveti sabitlendi. Daha sonra 1. deney tüpündeki örnek çözelti haricindeki tüm örnek çözeltiler üzerine hazırlanan anyon ve katyon çözeltilerinden 0,5 ml miktarında ilave edildi ve çözeltiler 10 mL' ye ultra saf su ile tamamlandı. Ligand çözeltisi, ekstraksiyon çözeltisi ve dağıtıcı çözeltiden sırasıyla 1,0 mL, 100 µL, 200 µL miktarında alınarak oluşturulan karışım, deney tüplerindeki örnek çözeltilerin üzerine bir mikro şırınga yardımıyla çok hızlı bir şekilde enjekte edildi. Sonrasında genel prosedür tekrar edildi. İlk örnekte anyon veya katyon ilavesi olmadığından Pb(II)' ye ait absorbans sinyalleri ölçüldü ve diğer numunelerin sinyalleri, yabancı iyon eklenen çözeltilerin sinyalleri ile karşılaştırıldı. Çalışmamıza etki etmeyen yabancı iyon miktarlarının, çözelti içerisindeki Pb(II) iyon miktarına oranı tablo halinde verildi.

3.4.1.7. Hacim değişiminin etkisi

Deneysel çalışmanın bu aşamasında örnek hacmin ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu sayede yöntemin farklı hacimlerdeki etkinliği gözlemlenmiştir. Denemeler 25 mL, 50 mL ve 100 mL için gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışmada genel prosedür uygulanmıştır.

3.4.1.8 LOD ve LOQ değerlerinin tespiti

Geliştirilmesi amaçlanan bu yöntemin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının tespit edilebilmesi için 12 tane aynı örneğe, geliştirilen ön zenginleştirme yöntemi uygulanarak Pb(II) sinyalleri ölçüldü. Ölçüm için GFAAS ile çalışıldı.

Bu işlem için 12 adet deney tüpü içerisine son konsantrasyonu $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ olacak şekilde numune yerleştirildi ve $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu ile pH 9' a tamponlandı. % 20' lik NaCl tuzu çözeltisinden 0,8 mL ilave edildi ve çözelti 10 mL' ye ultra saf su ile tamamlandı. Sonrasındaki deneysel işlemler, genel prosedürün aynısı şeklinde tekrarlandı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı hesaplandı.

3.5. Örnek Analizleri

3.5.1. Dere suyu analizi

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 ($0 \mu\text{g L}^{-1}$, $12,5 \mu\text{g L}^{-1}$, $15 \mu\text{g L}^{-1}$, $17,5 \mu\text{g L}^{-1}$) Pb(II) iyonu ilave edilerek, geliştirilen yöntem uygulandı. 3 paralel çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.2'** de gösterilmiştir.

3.5.2. Musluk suyu analizi

Dere suyu analizinde de olduğu gibi, bu aşamada yöntemin musluk suyuna uygulanabilirliği incelendi. Bunun için, Göztepe / Kadıköy şebeke suyundan alınan su örnekleri kullanıldı. Dere suyu analizinde gerçekleştirilen tüm uygulamalar, musluk suyu analizinde de eşit miktarlar kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar, **Tablo 4.3'** de gösterilmektedir.

3.5.3. Bisküvi analizi

Bu aşamada, geliştirilen yöntemin gıda örnekleri üzerine uygulanabilirliği incelendi. Kalite sistem laboratuvarından alınan ve içeriği bilinen bisküvi numunesine yöntemimizi uygulayarak sonuçlar karşılaştırıldı. Her iki sonuç incelendiğinde birbiri ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Bisküvi numunesinin çözünürleştirilmesi Anton Paar marka mikrodalga çözünürleştirme cihazı ile yapıldı. Bunun için 0,1 g numune tartılarak mikrodalga parçalama cihazının vesselerine konuldu. Üzerine 6 ml nitrik asit ilave edilerek uygun programda çözünürleştirme sağlandı. Elde edilen sonuçlar, **Tablo 4.4'** de gösterilmektedir.

3.5.4. İnsan saçı referans maddesinin analizi

Son olarak yöntemin geçerliliği, biyolojik örnekler üzerinde incelendi. Bunun için toz halindeki NCS DC 73347a sertifikalı saç referans maddesine, ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$) karışımı kullanılarak mikrodalga çözünürleştirilmesi işlemleri uygulandı. Elde edilen bu çözeltiden 1,0 mL alındı ve genel prosedür uygulandı. Elde edilen sonuçlar, **Tablo 4.5'** de gösterilmektedir.



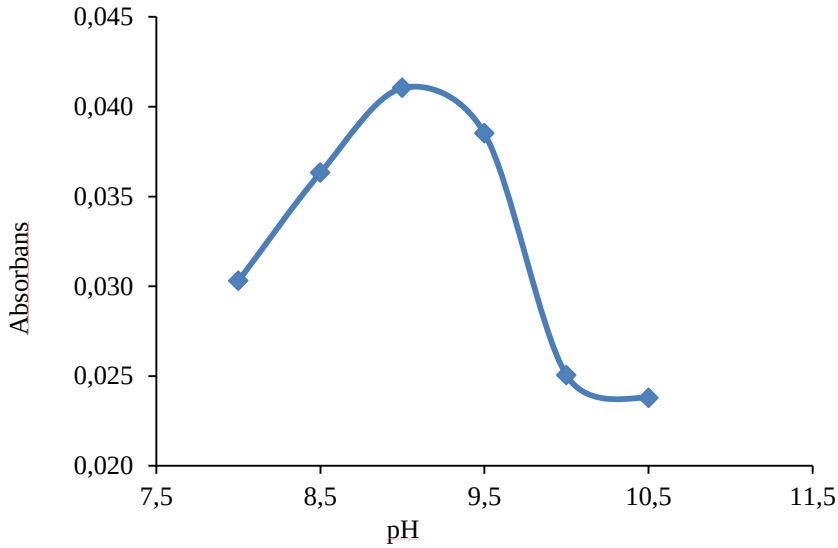
BÖLÜM 4

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapılan çalışmada, su örnekleri, bisküvi örneğindeki Pb(II) iyonlarının tayini için DLLME metodu ile ön zenginleştirme yapmayı esas alan bir yöntem geliştirildi. Pb(II) iyonlarının kompleks oluşturacağı ligand maddesi olarak 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) kullanıldı. Geliştirilen yöntemin tüm basamaklarının optimizasyonu gerçekleştirildi.

4.1. Pb(II) İyonlarının Ön zenginleştirilmesinde pH'ın Etkisi

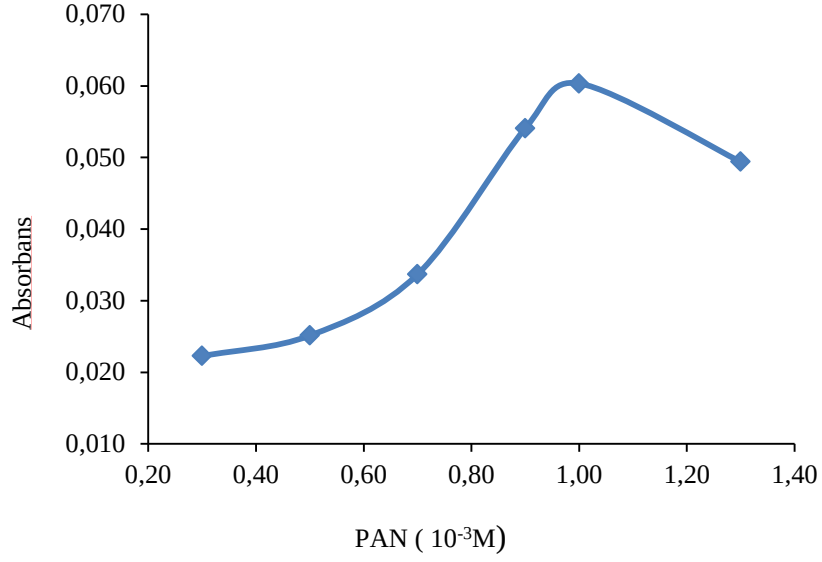
Pb(II) iyonlarının tayini için geliştirilen yöntemde en uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH:7,0 ile 10,5 aralığındaki pH' larda denemeler gerçekleştirildi. Elde edilen absorbans değerlerine karşı pH grafiği hazırlandı (Şekil 4.1). Pb(II) iyonları için en yüksek absorbans değeri pH: 9' da elde edildi. Bu sonuçlara göre, bundan sonra yapılacak diğer çalışmalarda da pH' ın 9 olarak ayarlanmasına karar verildi.



Şekil 4.1: Pb(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesinde pH'ın etkisi

4.2. Pb(II) İyonlarının Ön zenginleştirilmesinde Ligand Derişiminin Etkisi

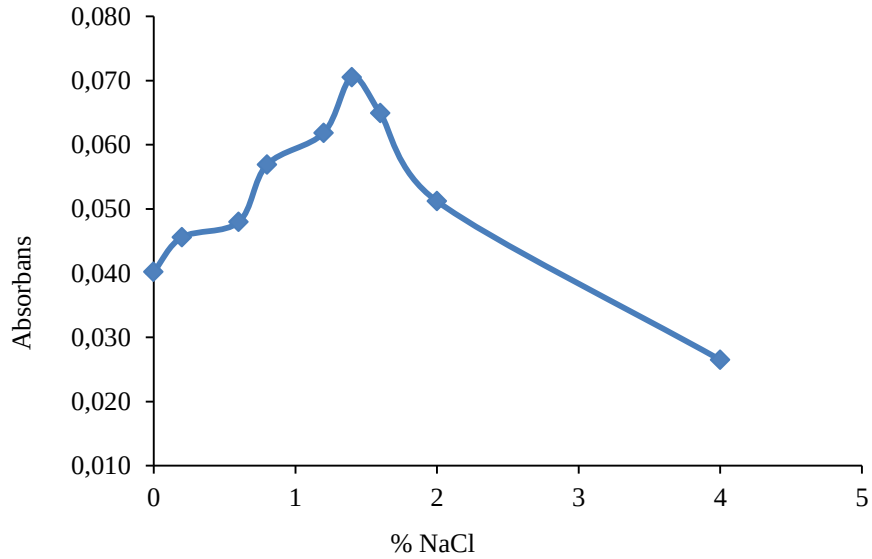
Ekstraksiyon veriminin en fazla olduğu ligand konsantrasyonunu belirleyebilmek için, pH:9' da 2.10^{-3} - $1,4.10^{-4}$ mol L⁻¹ aralığında farklı konsantrasyonlarda ligand çözeltisi, Pb(II) iyonlarının bulunduğu örneğin üzerine ilave edildi. Ölçümler sonucunda elde edilen absorbans değerlerinin en yüksek olduğu değer en uygun değer olarak kabul edildi. Şekil 4.2' de görüldüğü gibi optimum konsantrasyon değeri 10^{-4} mol L⁻¹ dir.



Şekil 4.2: Pb(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesinde ligand derişiminin etkisi

4.3. Pb(II) İyonlarının Önzenginleştirilmesinde NaCl Miktarının Etkisi

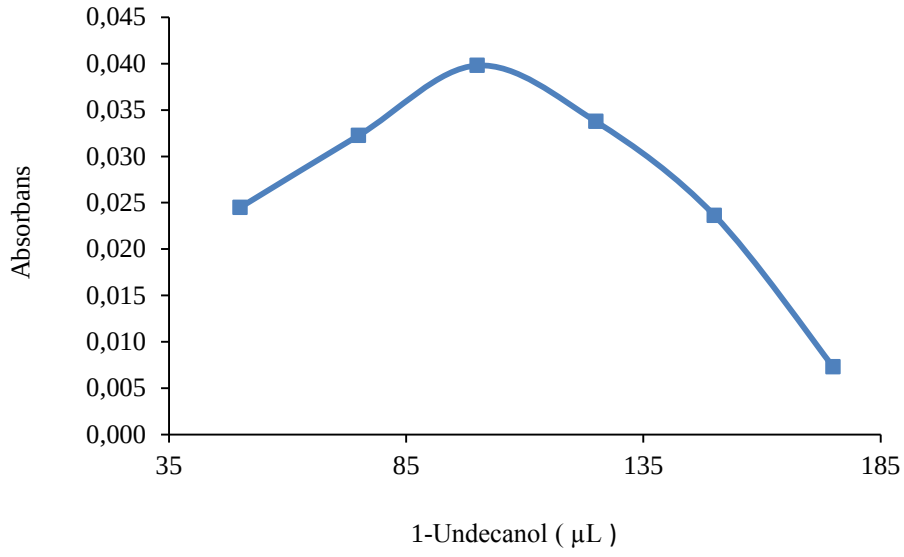
Ekstraksiyon veriminin artmasını sağlamak amacıyla, ortamın iyonik kuvvetinin en uygun değeri bulunmaya çalışıldı. Bu nedenle farklı oranlarda NaCl tuzu ilavesi yapıldı. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda absorbans değerlerinin en yüksek olduğu nokta optimum değer olarak kabul edildi. Belirlenen miktar **Şekil 4.3**' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Pb(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesinde NaCl miktarının etkisi

4.4. Pb(II) İyonlarının Ön zenginleştirilmesinde 1-Undecanol Hacminin Etkisi

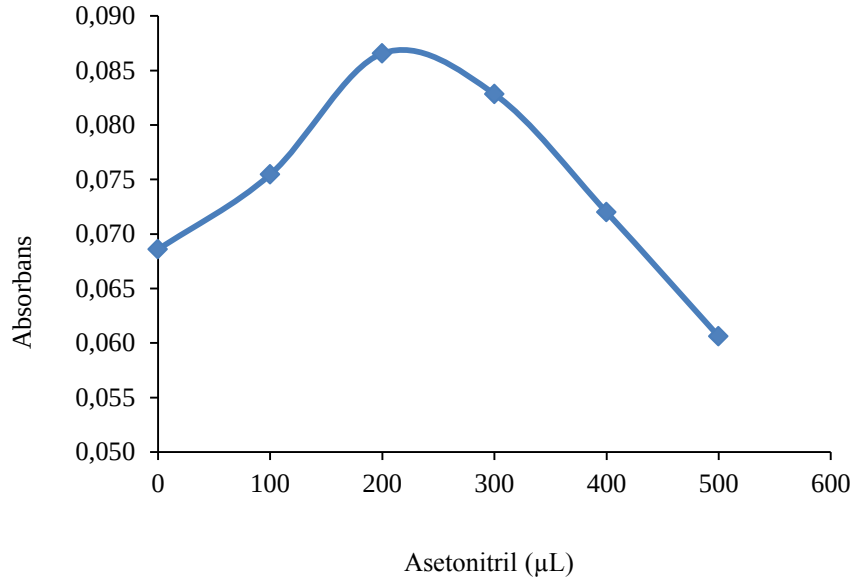
Organik fazın oluşumunu sağlayan 1-Undecanol farklı hacimlerde kullanıldı. Hazırlanan numunelerin ölçümleri sonucunda elde edilen absorbans sinyallerinin en yüksek olduğu değer, en uygun değer olarak kabul edildi. Optimum olarak belirlenen organik çözücü hacmi **Şekil 4.4**' de görüldüğü gibi 100 µL olarak belirlendi.



Şekil 4.4: Pb(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesinde 1-Undecanol hacminin etkisi

4.5. Pb(II) İyonlarının Önzenginleştirilmesinde Asetonitril Hacminin Etkisi

Organik faz ile sulu fazın her ikisi ile de karışabilir özelliğe sahip olup, bu iki faz arasında madde geçişini sağlayan Asetonitril hacminin optimum miktarı belirlendi. Farklı hacimlerde Asetonitril kullanılarak hazırlanan numunelerin ölçümler sonucunda elde edilen en yüksek absorbans değeri gözlemlendi. **Şekil 4.5'** de görüldüğü gibi kabul edilen değer 200 µL oldu.



Şekil 4.5: Pb(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesinde Asetonitril hacminin etkisi

4.6. Yabancı İyon Varlığının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Analit içerisinde muhtemel var olan girişimcilerin etkilerinin olup olmadığını saptamak amacıyla referans maddelerde ve doğal örneklerde sıklıkla rastlanan iyon türlerinin Pb(II) iyonuna ait sinyaller üzerine etkileri incelendi. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerler **Tablo 4.1'** de verilmiştir.

Tablo 4.1: Yabancı İyon Etkisi

Yabancı İyonlar	Molar Oran
Ba ²⁺	2000
K ⁺	2000
Cd ²⁺	2000
Ni ²⁺	800
Cu ²⁺	800
Ag ⁺	200
Zn ²⁺	200
Mg ²⁺	200
Hg ²⁺	200
Co ²⁺	200
Fe ³⁺	200

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.

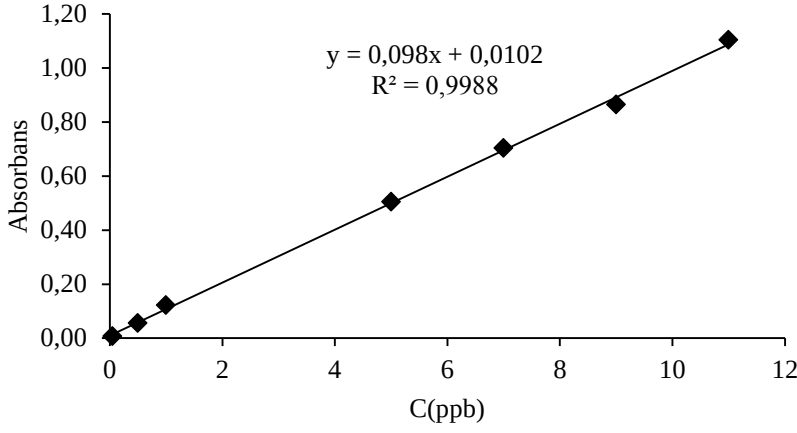
$$\text{Ön-zenginleştirme Faktörü} = \frac{\text{Çalışılabilen Maksimum Numune Hacmi}}{\text{Derişiklenen Numunenin Son Hacmi}} = \frac{100}{0,3} = 300$$

4.8. Analiz Metotlarının Geçerli Kılınması

10 mL' lik örnekler üzerinde geri dönüşüm yüzdesi çalışılmış ve yüzdeler %95 - %102 aralığında bulunmuştur. 10 µg L⁻¹ Pb(II) içeren numuneye geliştirilen yöntem uygulanarak, Pb(II) içeriği 6 kez ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda RSD % 2,89 olarak bulunmuştur.

4.8.1. Doğrusallık

0,05-10 µg L⁻¹ değerlerindeki konsantrasyonlar için Pb(II) iyonlarına ait doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; oluşturulan grafik aşağıda gösterilmiştir.



ŞEKİL YAZISI YOK

4.8.2. LOD ve LOQ değerlerinin tespiti

Yapılan hesaplamalara göre; gözlenebilme sınırı $0,062 \mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı ise; $0,206 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Gözlenebilme sınırının tespiti; aynı şekilde hazırlanan örneklerden elde edilen 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 elde edilen 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 araştırabilmek için dere suyu, musluk suyu, bisküvi ve NCS DC 73347a insan saçı sertifikalı referans maddesi örnekleri kullanıldı. Sözü edilen örnekler için geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki tablolarda sırasıyla görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde sertifikalı referans madde için, sertifika değerine uygun olan sonuçlar elde edildi. Diğer örnekler için ise beklenen sonuçlara ulaşıldı.

4.9.2. Dere suyu analizinin sonucu

Geliştirilen yöntem dere suyu için uygulandı. Elde edilen sonuçlar yöntemin geçerliliğini ve güvenilirliğini göstermektedir. Bulunan sonuçlar **Tablo 4.2'** de verilmektedir.

Tablo 4.2: Dere suyu analizi için elde edilen sonuçları.

Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
	0,0	-	-
Pb(II)	12,5	11,98	95 ± 1
	15,0	14,74	98 ± 2
	17,5	16,66	95 ± 1

4.9.3. Musluk suyu analizinin sonucu

Geliştirilen yöntem musluk suyunda da uygulandı. Elde edilen sonuçlar yöntemin geçerliliğini ve güvenilirliğini göstermektedir. Kaydedilen sonuçlar **Tablo 4.3**’ de verilmektedir.

Tablo 4.3: Musluk suyu analizi için elde edilen sonuçlar.

Element	Eklenen (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0,0	-	-
	12,5	12,32	98±2
	15,0	14,77	98±2
	17,5	16,65	95 ± 1

4.9.4. Bisküvi analizinin sonuçları

Geliştirilen yöntem gıda örneği olan bisküvi için uygulandı. Elde edilen sonuçlar yöntemin gıda örnekleri için de uygulanabilirliğini ve güvenilirliğini göstermektedir. Bulunan sonuçlar **Tablo 4.4**’ de verilmektedir.

Tablo 4.4: Bisküvi analizi için elde edilen sonuçlar.

Element	Sertifikalı Değer (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	24	24,10 ± 0,05	100 ± 1

4.9.5. Saç referans maddesinin analiz sonuçları

Geliştirilen yöntem biyolojik bir örnek olan insan saç referans maddesi için uygulandı. Elde edilen sonuçlar yöntemin biyolojik örnekler için de uygulanabilirliğini ve güvenilirliğini göstermektedir. Bulunan sonuçlar **Tablo 4.5**’ te verilmektedir.

Tablo 4.5: Saç referans maddesinin analiz sonuçları.

Element	Sertifikalı Değer (µg L ⁻¹)	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	22	22,5 ± 0,005	102 ± 2

BÖLÜM 5

SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), sıvı örneklerde eser düzeyde mevcut olan, metal miktarını kolay ölçebilen ve çok sık başvurulmuş bir analiz yöntemidir. Gıda örnekleri, biyolojik örnekler, su örnekleri gibi matris etkisi fazla olan örneklerin eser metal analizinde yalnızca AAS’ de sorunlarla karşılaşmaz. Bununla birlikte 100 kat daha hassas ve duyarlı olduğu bilinen GFAAS ile çalışıldığı zaman da çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Bundan dolayı analiz işlemlerinden önce zenginleştirme-ayırma teknikleri kullanılır. Bu teknikler sayesinde karmaşık bir yapıya sahip olan büyük hacimler içerisindeki numune, daha küçük ve uygun bir hacim içerisine hapsedilerek numune tayin edilebilir hale getirilir. Böylelikle hem ayırma hem zenginleştirme işlemi aynı anda gerçekleştirilmiş olur. Bunun sonucunda matris etkisinden ayrılarak daha derişik hale getirilmiş bir numune elde edilir. Ön zenginleştirme-ayırma işlemlerinin gerçekleştirilmesi için yapılan çalışmalar son yıllarda önemli oranda hız kazanmaktadır. İyon değıştirme, birlikte çöktürme, elektroanalitik yöntemler, katı-katı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi klasik yöntemlerin yanına mikroekstraksiyon gibi yeni teknikler eklenmektedir.

Yapılan bu çalışmada dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılarak, çeşitli gıda, biyolojik ve su örneklerindeki Pb(II) iyonlarının tayini öncesinde bir ön zenginleştirme-ayırma tekniğinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ligand olarak, kurşunla kompleks oluşturduğu bilinen PAN kullanılmıştır. Kurşunun PAN ile kompleks oluşturduğu literatür ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Gerçekleştirilen ön zenginleştirme sonrasında metallerin analizi GFAAS’ de yapılmıştır. Yöntemin optimizasyon basamaklarında pH, çözücü miktarları, ligand madde miktarı, örnek hacmi, yabancı iyon etkisi, tuz konsantrasyonu gibi parametreler incelenmiştir. Tüm parametreler incelenirken analitik kıstas olarak absorbans değerleri kullanılmış, kantitatif tayinler için geri dönüşüm yüzdesinin en alt sınırı %95 ve üst sınırı %102 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın başlangıcındaki ilk adım pH’ın belirlenmesi üzerine gerçekleştirilmiştir. Bunun için pH: 7,5; 10,5 aralığında Pb(II) iyonları için geliştirilen metot uygulanmıştır. Elde edilen absorbans değerleri incelenmiş ve bunun sonucunda **Şekil 4.1**’ de görüldüğü gibi en uygun değer pH: 9,0 da elde edilmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen tüm çalışmalarda bu değer kabul edilmiştir. Yapılan denemeler, her bir pH ölçümü için 4 defa tekrarlanmıştır.

Pb(II) iyonlarının, bulunduğu ortamdan ön zenginleştirme yapılarak alınabilmesi için uygun bir ligand ile verimli kompleksler oluşturması gerektiğini söylemiştik. Bu bağlamda,

kullanılan PAN 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, 10^{-3} M konsantrasyona sahip olan ligand çözeltisinden 1,0 ml kullanılmasına karar verildi.

Ekstraksiyon verimine etki eden parametrelerden biri de iyonik kuvvettir. Bundan dolayı ekstraksiyon verimini iyileştirmek için iyonik kuvvet sabitlenmelidir. Biz çalışmamızda NaCl tuzu kullanarak bunu sağlamaya çalıştık. En uygun miktarı bulabilmek için % 20' lik NaCl çözeltisinden farklı miktarlarda alarak çeşitli numuneler hazırladık ve. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda absorbands değerlerinin en yüksek olduğu nokta en uygun değer olarak kabul edildi. Belirlenen miktar **Şekil 4.3'** de gösterilmiştir

Ekstraksiyon çözeltisi olarak düşük toksik özelliğe sahip olan 1-Undecanol organik çözeltisi kullanıldı. Dağıtıcı çözelti olarak, organik faz ile sulu faz arasında madde geçişini sağlayabilir özelliğe sahip olan Asetonitril kullanılmasına karar verildi. En uygun sonuçları gözlemleyebilmek için 1-Undecanol ve Asetonitril' den farklı miktarlarda alınarak numuneler hazırlandı ve denemeler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar, 1-Undecanol ve Asetonitril için sırasıyla **Şekil 4.4** ve **Şekil 4.5'** te gösterilmektedir.

Yöntemin geçerliliği yabancı iyonların varlığında araştırılmış ve ilgilenilen metal iyonunun geri dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır. **Tablo 4.1'** deki verilere bakıldığında, ortamdaki yabancı iyonların ppm, ilgilenilen metal iyonunun ppb seviyelerinde olması halinde dahi yüksek geri dönüşüm yüzdeleri elde edilmiştir.

Örnek hacminin Pb(II) iyonlarının ön zenginleştirilmesi üzerine etkisini incelemek amacıyla en uygun olarak belirlenen koşullar altında, farklı hacimlerde (25-100 mL), belirtilen prosedür ile model çözeltiler hazırlanmış ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Santrifüj cihazı 100 mL' ye kadar çalışılmasına olanak sağladığı için daha büyük hacimlerde denemeler gerçekleştirilememiştir. Pb(II) iyonları için 100 mL' ye kadar, kantitatif olarak geri kazanım sağlanmıştır. 100 mL' nin üzerindeki hacimlerde çalışılabilecek santrifüj cihazının mevcudiyeti halinde, analizi istenen çözelti hacminin daha da artırılabilceği öngörülmektedir.

Metal iyonlarının gözlenebilme sınırlarını tayin edebilmek için 12 adet paralel 10 mL' lik kör örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu örneklerle geliştirilen yöntem uygulanmış ve son hacim 0,3 ml' ye tamamlanmıştır. Gözlenebilme sınırının tespiti, kör değerlerin standart sapmasının üç katı alınarak elde edilir. Pb(II) iyonlarının gözlenebilme sınırı değeri $0,062 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu saptamak amacı ile dere suyu ve musluk suyuna metal iyonu eklemeleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen geri dönüşüm yüzdeleri sırasıyla **Tablo 4.2** ve **Tablo 4.3'** te gösterilmiştir.

Geliştirilen yöntem bisküvi ve NCS DC 73347a insan saçı sertifikalı referans maddesine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 4.4** ve **Tablo 4.5'** te gösterilmiştir.

İnsan saçı sertifikalı referans maddesi için elde edilen sonuçlar beklenen dâhilinde saptanmıştır. Bisküvi için bulunan sonuçlar ise Kalite Sistem Laboratuvarının bulmuş olduğu analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır ve sonuçlar karşılaştırıldığında başarılı bir analiz yapıldığına kanaat getirilmiştir.

Uygulaması kolay ve oldukça az zaman ihtiyacı gerektiren bu prosedür son derece basittir. Elde edilen sonuçlar da ne kadar güvenilir ve duyarlı bir yöntem olduğunun göstergesidir. Aşağıdaki tabloda son zamanlarda gerçekleştirilen benzer çalışmalarla, bizim çalışmamız karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.6. Çalışmamızın benzer çalışmalarla karşılaştırılması.

Yöntem	Cihaz	Çökürme Reaktifi	Z.F.	GS(µg/L)	RSD	% R	Referans No
Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	FAAS	Oksin	50	0,44	1,88	98-98,2	46
Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	GFAAS	2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) - fenol (5-Br- PADAP)	50	0,08	2,8	97,8-104,5	12
Birlikte Çöktürme	FAAS	Bakır hidroksit	100	7	-	95-105	47
Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu	FAAS	2,2' Ditiyobis (benzotiyazol)	50	4,3	5,3	90-105	48
İyon- Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon	FAAS	APDC	40	1,5	-	100-102	49
İyonik Bazlı Sıvı-sıvı Mikroekstraksiyon	FAAS	Ditizon	82,6	0,281	3,51	97-104	50
Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon	GFAAS	PAN	300	0,062	2,89	95-102	Bizim Çalışmamız

KAYNAKLAR

- [1] Sağlam, N., Cihangir, N. (1995) Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları. Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi (11), 1-2.
- [2] Kılıç, K. (2001) Tarım Topraklarında Ağır Metal Kirliliği. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Trabzon, Türkiye, 13-14.
- [3] Güven, A., Kahvecioğlu, Ö. Kartal, G. ve Timur S. (2009) Metallerin Çevresel Etkileri-III. Metalurji Dergisi (137-138), 136.
- [4] Keser, B. (2008) Aydın İlinde Büyük Menderes Nehri İle Sulanan Bölgelerde Yetişen Bazı Sebze ve Meyvelerdeki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Aydın, Türkiye. 8-9
- [5] Yağmur, B. (2012) Bitki Besin Elementleri Gübre ve Gübreleme Yöntemleri. Tarım Türk Dergisi, Bitkisel Makaleler.
- [6] Tuğrul, D. (2012) Gaziantep'te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, CO, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, Türkiye, 2-3.
- [7] Fisher, K. D. Kantürer, D. (2012) Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Tekniği ile Cu (II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, Türkiye, 12-14.
- [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] Güner, U., (2014) Toksikoloji Notları, Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Trakya, Türkiye.
- [11] Cabrera, C., Madrid, Y., Camara, C. (1994) Determination of lead in wine, other beverages and fruit slurries by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with on-line microwave digestion. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 1423-1426.
- [12] Chen, J., Xiao, S., Wu, X., Fang, K., Liu, W. (2005) Determination of lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. Talanta, 67, 992-996,
- [13] Şeren, G., Yörük, O. (2008) Ergene Havzasında Yetiştirilen Ayçiçek Bitkisinde (*Helianthus annuus* L.) Bazı Eser Element İçeriklerinin ICP-OES İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, Türkiye, 17-19.

- [14] Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, (2011) <http://www.yardimcikaynaklar.com>, 5 Eylül 2015.
- [15] DüNDAR, Y., ASLAN, R. (2005) Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri. Kocatepe Tıp Dergisi, (6), 1-4.
- [16] YAPICI G., CAN, G., ŞAHİN, Ü. (2002), Çocuklarda Asemptomatik Kurşun Zehirlenmesi, Cerrahpaşa Tıp Dergisi, 33(3), 197-200.
- [17] Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği, Gıdalaradaki Bulaşanların Maksimum Limitleri. <http://www.resmigazete.gov.tr>, 29 Aralık 2011.
- [18] 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.
- [19] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. NIEMAN, A. T. (1998) Principles of Instrumenta Analysis, 5th Edition, Editors; Esma Kılıç, Hamza Yılmaz, Saunders College Publishing, Pensilvanya, USA, 206-227.
- [20] TABRİZİ, A. B. (2010) Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for iron speciation and determination in different water samples. Journal of Hazardous Materials, 183, 688-693.
- [21] SÁNCHEZ ROJAS, F., BOSCH OJEDA C., CANO PAVÓN, J.M (2012) Deteremination of Iron by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure in Environmental Samples. American Journal of Chemistry, 2(1), 28-32.
- [22] KAMALAK, F. (2006) Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye, 16-18.
- [23] HÖL, A. H. (2005) İnorganik Arsenik Deriştirilmesi Ve Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye, 18-21.
- [24] Kimya Teknolojisi, Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, (2012) <http://www.megep.meb.gov.tr>, 10 Ekim 2015.
- [25] Atomik Spektroskopi, Ref. e_makaleleri, Enstrümantal Analiz, <http://www.bayar.edu.tr>, 10 Ekim 2015.
- [26] DOUGLAS, A. S.; JAMES HOLLER, F., STANLEY, R. C. (2013) Enstrümantal Analiz İlkeleri, 6. Baskı, Bilim Yayınları, Türkiye.
- [27] MINCEZWESKI, J., CHWASTOWSKA, J., DYBESYNSKI, R., (1982) Separation and Preconcentration Methods in İnorganic Trace Analysis, Ellis Horwood Series in Analytical

Chemistry, Halsted Press, Chichester, Newyork.

[28] Sarafray-Yazdi, A., Amiri, A., (2010) Liquid-phase microextraction. Trends in Analytical Chemistry, 1, 1-14,

[29] Marczenko, Z.; Balcerzak, M. (2000) Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Elsevier, 6-22.

[30] Krawczyk, M., (2016) Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid Sorbent in Dispersive Micro Solid-Phase Extraction for the Sequential Determination of Cadmium and Lead in Water Samples. Microchemical Journal, 126, 296-301.

[31] El-Shahawi, M. S., Bashammakh, A. S. Bahaffi, S. O. (2007) Chemical speciation and recovery of gold (I,III) from wastewater and silver by liquid-liquid with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. Talanta, 1494-1499,

[32] Wang, J., Hansen, H. E., (2000) Coupling on-line preconcentration by ion-exchange with ETAAS: A novel flow injection approach based on the use of a renewable microcolumn as demonstrated for the determination of nickel in environmental and biological samples. Analytica Chimica Acta, 424, 223-232.

[33] Urucu, A. O (2010) Deniz Suyunda Ağır Metal Tayini İçin Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 19-24.

[34] Sahin, Ç. A., Tokgöz, İ. (2010) A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection flame atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 667, 83-7.

[35] King, A.J.; Readman, J.W.; Zhou, J.L., (2004) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, 523, 259-267.

[36] Shen, G. Lee, H. K., (2002) Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of triazine herbicides. Analytical Chemistry, 74, 648-654.

[37] Yangchen, L., Quan, L., Guangsheng, L., Youyuan, D. (2006) Directly suspended droplet microextraction. Analytica Chimica Acta, 566, 259-264.

[38] Baytak, S., Türker, R. A. (2005) The use of Agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite XAD-4 as a new Biosorbent for the Column Preconcentration of Iron(III), Cobalt(II), Manganese(II) and Chromium(III). Talanta, 65, 938.

[39] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., (2008) Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. Journal Chromatography A, 1184, 132-142.

- [40] Xu, B., Chen M., Hou, J., Chen, X., Zhang, X., Cui, S., (2015) Calibration of pre-equilibrium HF-LPME and its application to the rapid determination of free analytes in biological fluids. *Journal Chromatography B*, 980, 28-33.
- [41] Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F. Berijani, S. (2006) Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal Chromatography A*, 1116-1.
- [42] Afzali, D., Ghazizadeh, A., Salari, H., (2011) Ion pair-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of rhodium ion in water and road dust samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Quim Nova*. 34, 198.
- [43] Yousefi, S. R. Shemirani, F. Jamali, M. R., (2010) Determination of Antimony(III) and Total Antimony in Aqueous Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Dispersive Liquid–Liquid Microextraction (DLLME). *Analytical Letters*, 43, 2563-2571.
- [44] Farajzadeh, M. A., Seyedi, S. E., Shalomzari, M. S. and Bamorowat M., (2009) Dispersive liquid-liquid microextraction using extraction solvent lighter than water. *Journal of Separation Science*, 32, 3197-3200.
- [45] Peng, G., Q. He, D. Mmereki, Lu, Y., Zhong, Z., Liu, H., Pan, W., Zhou, G., Chen, J., (2016) Dispersive solid-phase extraction followed by vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of a floating organic droplet for the determination of benzoylurea insecticides in soil and sewage sludge. *Journal of Separation Science*, DOI: 10.1002/jssc.201501347, in press.
- [46] Naeemullah, Kazi, G. T., Shah, F., Afridi, I. H., Khan, S., Arian, S. S. and Brahman, D. K., (2012) A Green Preconcentration Method for Determination of Cobalt and Lead in Fresh Surface and Waste Water Samples Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2012, 2-8.
- [47] Soylak, M.; Kars, A.; İbrahim, N. (2008) Coprecipitation of Ni^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} for preconcentration in Environmental Samples Prior to flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, *Journal of Hazardous Materials*. 159, 435-439.
- [48] Habila, M. A., Yılmaz, 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*, DOI: 10.1016/j.jiec.2016.03.037, in press.
- [49] Soylak, M., Yılmaz, E. (2011) Ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Desalination*, 275, 297-301.

[50] Shah, F., Soylak, M., Kazi, G. T., Afridi, I. H., (2012) Single step in-syringe system for ionic liquid based liquid microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for lead determination. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27, 1960-1965.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Yalova’da doğdu. İlkokul eğitimini Çınarcık’ ta aldıktan sonra orta ve lise eğitimini Yalova’ da tamamladı. 2008–2012 yılları arasında Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’ nü bitirdi. 2013 yılında Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda lisansüstü eğitime başladı ve halen devam etmektedir.

Şeyda DÖNMEZ

