

**SU ÖRNEKLERİNDE KURŞUN VE KOBALT İYONLARININ
ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR
METOT: ULTRASON EMÜLSİFİKASYONU DESTEKLİ-
İKİLİ KATILAŞTIRILMIŞ YÜZEN ORGANİK DAMLA
MİKROEKSTRAKSİYONU**

**A NOVEL METHOD FOR PRECONCENTRATION AND
FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC
DETERMINATION OF LEAD AND COBALT IONS:
ULTRASOUND ASSISTED EMULSIFICATION-DUAL
SOLIDIFIED FLOATING ORGANIC DROP
MICROEXTRACTION**

ITIR ARIDAŞIR

**Doç.Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN
Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

ITIR ARIDAŞIR' ın hazırladığı “Su rneklerinde Kurşun ve Kobalt İyonlarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini İçin Yeni Bir Metot: Ultrason Emülsifikasyonu Destekli-İkili Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

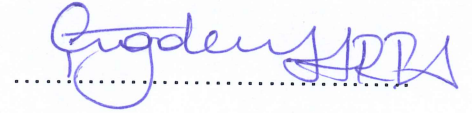
Prof. Dr. Elmas GKOĞLU

BaŐkan



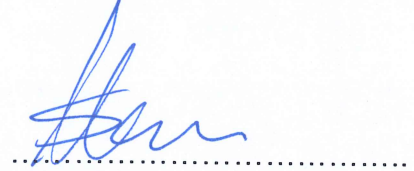
Do. Dr. iğdem ARPA ŞAHİN

Danışman



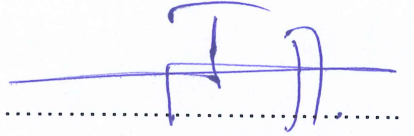
Prof. Dr. Serdar ABACI

ye



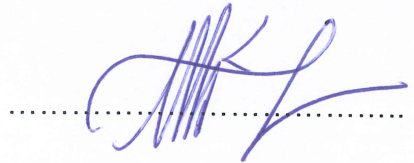
Prof. Dr. Uğur TAMER

ye



Doç. Dr. İlknur DURUKAN TEMUGE

ye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıŐtır.

Prof. Dr. MenemŐe GÜMÜŐDERELİOĐLU

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- Tezimin tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenikle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirebile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

7 / 6 / 2018



İTİR ARIDAŞIR

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

07/06/2018



İTİR ARIDAŞIR

ÖZET

SU ÖRNEKLERİNDE KURŞUN VE KOBALT İYONLARININ ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR METOT: ULTRASON EMÜLSİFİKASYONU DESTEKLİ- İKİLİ KATILAŞTIRILMIŞ YÜZEN ORGANİK DAMLA MİKROEKSTRAKSİYONU

ITIR ARIDAŞIR

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. ÇİĞDEM ARPA ŞAHİN

07/06/ 2018, 67 sayfa

Tez kapsamında sulu ortamlardaki kurşun ve kobalt iyonlarının önderiştirilmesi ve alevli atomik asorpsiyonu spektrofotometresi ile tayini için, hızlı, basit, ekonomik ve çevre dostu olan ultrason emülsifikasyonu destekli-ikili katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (USAE-dSFODME) tekniği geliştirilmiştir. Teknikte iki katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) basamağı art arda uygulanır. Birinci basamakta klasik SFODME prosedürü uygulanır. Bu amaçla Congo Red (CR) kompleksleştirici olarak ve 1-dodekanol de ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılır. Ekstraksiyonun ardından CR-metal kompleksi 1-dodekanol fazına transfer olur. Bu aşamada, ekstraksiyon fazının doğrudan analizi yerine ikinci bir SFODME basamağı (geri ekstraksiyon) uygulanır.

Bu amaçla, ekstraksiyon fazı 1.0 M HNO₃ çözeltisi ile karıştırılıp, ultrason uygulayarak kurşun ve kobalt türlerinin sulu faza geri-ekstraksiyonu sağlanır ve FAAS ile tayin edilir. Çalışma boyunca, ekstraksiyon verimini etkileyen pH, kompleksleştirici türü ve miktarı, ekstraksiyon süresi, numune hacmi ve ekstraksiyon sıcaklığı gibi çeşitli faktörler optimize edilmiştir. Optimize edilmiş şartlar altında, zenginleşme faktörü, gözlenebilme sınırı (LOD) (3S/m), tayin sınırı (LOQ) (10S/m) ve bağıl standart sapma (RSD) gibi analitik performans verileri hesaplanmış. Geliştirilen yöntem, sertifikalı referans örneklerinde ve gerçek su örneklerinde kurşun ve kobalt tayinine başarıyla uygulanmıştır.

Çalışmanın iki önemli özelliği vardır; birincisi uygulanan ultrason enerjisi ekstraksiyon süresini kısaltmakta ve ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. İkincisi ise, uygulanan ikinci ekstraksiyon basamağı klasik SFODME tekniğindeki 1-dodekanolün sebep olduğu sakıncaları (dodekanolün donmasıyla cihazın boru, hortum ve tüplerinde tıkanıklığa sebep olması) ortadan kaldırmaktadır.

Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, FAAS ile birleştirilmiş USAE-dSFODME tekniği; eser miktardaki kurşun ve kobalt türlerinin önderiştirilmesi ve tayini için, hızlı, basit, hassas, düşük maliyetli, minimum organik çözücü gerektiren ve etkili bir analitik yöntemdir.

Anahtar Kelimeler: Pb(II) tayini, Co(II) tayini, Su analizi, Ultrason-destekli emüsifikasyon, ikili-katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu, Önderiştirme, Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi

ABSTRACT

A NOVEL METHOD FOR PRECONCENTRATION AND FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF LEAD AND COBALT IONS: ULTRASOUND ASSISTED EMULSIFICATION-DUAL SOLIDIFIED FLOATING ORGANIC DROP MICROEXTRACTION

ITIR ARIDAŞIR

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Do. Dr. IĞDEM ARPA ŞAHİN

07/06/2018, 67 pages

In this thesis, a simple, economical and environmentally friendly ultrasonic emulsification assisted dual solidified floating organic drop microextraction technique (USAE-*d*SFODME) was developed for the preconcentration of lead and cobalt prior to its flame atomic absorption spectrophotometric determination.

In this technique two SFODME steps are applied in sequence. The classical SFODME applied as the first step and then the second (back-extraction) step was applied. For the classical SFODME metal ions were complexed with Congo Red and then extracted into 1-dodecanol. After this stage, a second extraction step was performed instead of direct determination of the analyte ion in the classical method. For this purpose, the organic phase containing the extracted analyte ions

is treated with 1.0 mol L⁻¹ HNO₃ solution and then exposed to ultrasonication. So, the analyte ions were back-extracted into the aqueous phase. Finally, the analyte ions in aqueous phase were determined by FAAS directly. During the thesis several factors affecting the microextraction as efficiency such as pH, complexing agent type and its concentration, extraction time, sample volume and extraction temperature were investigated and optimized. Under the optimum conditions, the enrichment factor, limit of detection (LOD) (3S/m), limit of quantification (LOQ) (10S/m) and relative standard deviation (RSD) were calculated. The proposed method was successfully applied to the determination of lead and cobalt in certified reference material and different water samples.

There are two important features of thesis: The first is implementation of ultrasound energy shortens the extraction time and improves the extraction efficiency. Second, by performing a second extraction step, drawbacks of 1-dodecanol in conventional SFODME (clogging of pipes and tubings of instrument) are eliminated.

The results showed that USAE-dSFODME combined with FAAS is a fast, simple, sensitive, cheap, having minimum organic solvent consumption and efficient analytical method for the preconcentration and determination of trace amounts of Pb(II) and Co(II) ions.

Keywords: Pb(II) determination, Co(II) determination, Water analysis, Ultrasound-assisted emulsification, dual solidified floating organic drop microextraction, Preconcentration, Flame atomic absorption spectrometry

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın planlanmasında, araőtırılmasında ve oluşumunda bilimsel temeller ışığında yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle her zaman yakın ilgi, teşvik ve desteğini gördüğüm, değerli hocam **Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN'** e verdiği zaman ve emek için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Saygıdeğer hocam **Prof. Dr. Sema BEKTAŐ'** a yardımları ve desteği için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili hocalarım **Doç. Dr. İlknur DURUKAN'** a ve **Arő. Gör. Melek ALPARSLAN GÜÇÖĞLU'** na ve akadaőları **Merve GÜRCAN'** a ve **Merve KEBAPÇIOĞLU'** na teşekkürü bir borç bilirim.

Bu uzun süreçte bana destek olan, yardım ve arkadaşlığını esirgemeyen arkadaşları **Aslı BİLGİLİ'** ye ve **Özlem ÇALIŐKAN'** a teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu günlere getiren sevgili **aileme**, bu noktaya gelmemde buldukları özveri için teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Metal İyonlarının Mikroekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi.....	6
2.1.1. Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon (SBSE).....	7
2.1.2. Tek Damla Mikroekstraksiyon (SDME)	8
2.1.3. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)	9
2.1.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE).....	10
2.1.5. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME).....	11
2.1.6. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME)	13
2.1.7. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME) .	14
2.1.8. Alternatif Bir Yardımcı Teknik Olarak Ultrasonik Enerji Kullanımı	16
2.1.9 İkili Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon Uygulaması.	17
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	17
2.2.1. Giriş	17
2.2.2. Cihazın Bileşenleri	18
2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	29
2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulama Alanları	31
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
3.1. Reaktifler	34
3.2. Kullanılan Cihazlar	35
3.3. Deneyin Yapılışı	35
4.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	38

4.1. Co(II) ve Pb(II) iyonlarının USAE- dSFODME tekniği ile önderiştirilmesi ...	38
4.1.1. Ekstraksiyon çözücüsünün ve hacminin belirlenmesi	38
4.1.2. Geri ekstraksiyon çözeltisinin seçimi.....	39
4.1.3. Geri-ekstraksiyon çözeltisinin derişim ve hacminin optimizasyonu	40
4.1.4. pH etkisi	41
4.1.5. Kompleksleştirici miktarının etkisi	42
4.1.6. Katyonik Yüzeyce Aktif Maddenin Etkisi	44
4.1.7. Tuz Etkisi	45
4.1.8. Ekstraksiyon ve Geri-ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....	46
4.1.7. Sıcaklığın ekstraksiyon ve geri-ekstraksiyon üzerine etkisi.....	47
4.1.10. Yabancı iyonların etkisi	48
4.1.11.USAE-dSFODME Tekniğinin Co(II) ve Pb(II) Tayini için Analitik Performans Özellikleri.....	49
4.2. Musluk ve Göl Suyunda Co(II) ve Pb(II) analizi.....	50
4.3. USAE-dSFODME Yönteminin Co(II) ve Pb(II) için Analitik Performans Özellikleri.....	51
5. SONUÇLAR	54
KAYNAKÇA.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİL 2.1. Yaygın Olarak Kullanılan Mikroekstraksiyon Teknikleri.....	7
ŞEKİL 2.2. Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon Sistemi.....	8
ŞEKİL 2.3. SDME' nin Çeşitleri.....	9
ŞEKİL 2.4. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME) 'nun Uygulama Basamakları.....	10
ŞEKİL 2.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) ' nun Uygulama Basamakları.....	11
ŞEKİL 2.6. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME) Sistemi.....	13
ŞEKİL 2.7. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME) Yönteminin Şematik Gösterimi.....	14
ŞEKİL 2.8. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstaksiyonu.....	15
ŞEKİL 2.9. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Bileşenleri.....	19
ŞEKİL 2.10. Oyuk Katot Lambasının Şematik Gösterimi.....	20
ŞEKİL 2.11. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti.....	22
ŞEKİL 2.12. Alev Sisteminin Bileşenleri.....	23
ŞEKİL 2.13. Alev Öncesinde Ve Alevde Gerçekleşen Tepkimeler.....	24
ŞEKİL 2.14. Alevin Yanma Bölgeleri.....	25
ŞEKİL 2.15. Elektrotermal Atomlaştırma Sistemi Ve Sistemin Parçaları.....	26
ŞEKİL 2.16. Basit Bir Monokromatörün Yapısı.....	28
ŞEKİL 2.17. Fotoçoğaltıcı Tüp Yapısı.....	29
ŞEKİL 3.1. 1-Dodekanolün Kimyasal Formülü.....	34
ŞEKİL 3.2. Congo Red' in Kimyasal Formülü.....	34
ŞEKİL 3.3. Önerilen Prosedürün Kurşun İyonları İçin Şematik Gösterimi.....	37
ŞEKİL 4.1. Dodekanol Hacminin Ekstraksiyona Etkisi.....	39
ŞEKİL 4.2. Geri Ekstraksiyon Çözeltisinin Etkisi.....	40
ŞEKİL 4.3. Geri Ekstraksiyon Çözelti Derişiminin Etkisi.....	41
ŞEKİL 4.4. Ortam pH' ının Etkisi.....	42
ŞEKİL 4.5. Kompleksleştirici Miktarının Etkisi.....	43
ŞEKİL 4.6. Katyonik Yüzeyce Aktif Maddenin Etkisi.....	44
ŞEKİL 4.7. Tuz Etkisi.....	45
ŞEKİL 4.8. Ekstraksiyon Ve Geri-Ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....	46

ŞEKİL 4.9. Sıcaklığın Ekstraksiyon Ve Geri-Ekstraksiyon Üzerine Etkisi.....48

ÇİZELGELER DİZİNİ

	. Sayfa
ÇİZELGE 2.1 AAS' de Kullanılan Gaz Karışımları Ve Özellikleri.....	24
ÇİZELGE 2.2. Zemin Absorpsiyonunu Giderme Yöntemleri.....	32
ÇİZELGE 4.1. Co(II) ve Pb(II) Analizinde Yabancı İyon Etkisi	49
ÇİZELGE 4.2. Önderiştirme İşlemi Uygulanmış Sertifikalı Referans Örneğinde Co(II) ve Pb(II) Tayin Sonuçları	50
ÇİZELGE 4.3. Çeşitli Su Örneklerinde Co(II) Pb (II) İyonlarının Belirlenmesi	51
ÇİZELGE 4.4. USAE-dSFODME Tekniğine Ait Bazı Analitik Performans Kriterlerinin Tanımlanması ve Hesaplanması.....	52
ÇİZELGE 4.5. USAE-dSFODME Yöntemiyle Pb(II) ve Co(II) Önderiştirilmesi Uygulanmasına Ait Analitik Performans Özellikleri.....	53
ÇİZELGE 5.1. Önerilen tekniğin literatürdeki diğer Co(II) iyonlarını önderiştirme yöntemleri ile karşılaştırılması	56
ÇİZELGE 5.2. Önerilen tekniğin literatürdeki diğer Pb(II) iyonlarını önderiştirme yöntemleri ile karşılaştırılması	56

KISALTMALAR

- AAS** Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Atomic Absorption Spectroscopy)
- CFME** Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu (Continuous Flow Microextraction)
- CPE** Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud-Point Extraction)
- CPT** Bulutlanma Noktası Sıcaklığı (Cloud-Point Temperature)
- CR** Congo Red
- CVAAS** Soğuk-Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry)
- DDMAC** Didesil dimetil amonyum klorür
- DI-SDME** Doğrudan Daldırma Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Direct Immersion Single Drop Microextraction)
- DLLME** Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction)
- DLLME-SFO** Katılaştırılmış yüzen organik damla temelli dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic droplet)
- DLLME-SQT** Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu-oluklu kuartz tüp
- DSDME** Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (Directly Suspended Drop Microextraction)
- EDL** Elektrotsuz Boşalım Lambası (Electrodless Discharge Lamp)
- EF** Zenginleştirme faktörü (Enrichment Factor)
- ETAAS** Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)
- ETV** Elektrotermal Buharlaştırma (Electrothermal Vaporisation)
- FAAS** Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
- GAC** Yeşil Analitik Kimya (Green Analytical Chemistry)
- GC** Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
- HCL** Oyuk Katot Lambası (Hollow Cathode Lamp)
- HF-LPME** Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (Hollow-Fiber Liquid-Phase Microextraction)

HPLC Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)

HS-SDME Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Head-Space Single Drop Microextraction)

IL-SDME İyonik-Sıvı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Ionic-Liquid Single Drop Microextraction)

LLE Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (Liquid-Liquid Extraction)

LLLME Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (Liquid-Liquid-Liquid Microextraction)

LOD Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection)

LOQ Tayin Sınırı (Limit of Quantification)

LPME Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu (Liquid-Phase Microextraction)

PF Önderiştirme faktörü (Preconcentration Factor)

PMT Foto Çoğaltıcı Tüp (Photo Multiplier Tube)

RS-CPE hızlı sinerjistik-bulutlanma noktası ekstraksiyonu (rapidly synergistic-cloud point extraction)

RSD Bağlı Standart Sapma (Relative Standart Deviation)

SPE Katı-Faz Ekstraksiyonu (Solid-Phase Extraction)

SPME Katı-Faz Mikroekstraksiyonu (Solid-Phase Microextraction)

SBSE Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon (Stir Bar Sorptive Extraction)

SDME Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Single Drop Microextraction)

SFODME Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (Solidified Floating Organic Drop Microextraction)

dSFODME İkili Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (dual-Solidified Floating Organic Drop Microextraction)

USAE Ultrasonik Destekli Emülsifikasyon (Ultrasound Assisted Emulsification)

USAE-dSFODME Ultrason Emülsifikasyonu Destekli-ikili Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (Ultrasound Assisted Emulsification-Dual Solidified Floating Organic Drop Microextraction)

US-EPA Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (United States – Environmental Protection Agency)

VALS-DLLME Vorteks destekli düşük yoğunluklu solvent ve yüzey aktif madde temelli Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (Vortex-assisted low density solvent and surfactant based dispersive liquid–liquid microextraction)

1. GİRİŞ

Bazı ağır metaller canlı metabolizmaları için yaşamsal bir unsur oluştururken bazıları bu etkiye sahip değildir. Yaşamsal öneme sahip olan metallerin canlı organizmada belli bir konsantrasyon da bulunması gereklidir. Bu metaller vücutta gerçekleşen biyolojik tepkimelerde rol aldıkları için derişimlerinin beslenme yoluyla sabit değerde tutulması gerekmektedir [1]. Ancak, yaşamsal olmayan ağır metaller biyobirikebilme özelliği sebebiyle çok düşük konsantrasyonlar da bile ölümcül olabilecek ciddi sağlık sorunlara neden olabilmektedir [2]. Ağır metallerin insan sağlığına etkileri göz önünde bulundurulduğunda her metalin farklı etkileri ve belirtileri vardır. Biyobirikebilme özelliğinden dolayı, kurşun uzun süreli maruz kalınmalarda, merkezi sinir sistemi hasarına neden olan kümülatif zehirlenmeye neden olur [3]. Kobalt, B12 vitamininin bir parçası olmasından dolayı insanlara faydalıdır. Ancak eser miktarda gerekli olan kobalt metaline uzun süreli maruz kalınmalarda vücut için istenmeyen hastalıklar oluşturmaktadır. Kobaltın eksikliğinde ve fazlalığında çeşitli sağlık sorunları oluşabilmektedir. Bu sebeple, çok düşük derişimlerde bile olsalar, kurşun ve kobaltın çevresel örneklerde rutin analizi önemlidir [4] ve bu analizler için doğru, hassas, tekrarlanabilir yöntemlerin geliştirilmesi gereklidir [5]. Ancak, metal türlerinin bulunduğu karmaşık matriks ortamından dolayı gerçek numunelerde tayin edilmeleri zordur. Bu nedenle analitik ölçümlerden önce yüksek hassasiyet ve kesinlik için bir ön derişirme prosedürü gerektirir [6].

Günümüzde, eser düzeydeki ağır metallerin tayini için, çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi yaygın olarak kullanılan analitik tekniklerdir [7,8]. Bu tekniklerin arasından, ağır metal tayininde alev atomik absorpsiyon spektrometresi yaygın olarak kullanılmasına rağmen, cihazın hassasiyeti, gerçek numunelerde ağır metallerin eser ve ultra eser miktarını doğrudan belirlemek için yeterli değildir, bu nedenle ayırma ve ön derişirme gibi bazı ön işlemler gereklidir [9]. Ağır metallerin ön derişirme ve ayrılması için çok sayıda örnek hazırlama yöntemi geliştirilmiştir.

Bu yöntemlerden bazıları katı faz ekstraksiyonu [10], katı faz mikroekstraksiyonu [11], dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon [12] ve bulutlanma noktası ekstraksiyonudur [13,14].

Son zamanlarda, katılaşıp yuzen organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) [15,16] dikkat çekmeye başlamıştır ve ağır metal ekstraksiyonu ve ön deriştirme için etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, erime noktası oda sıcaklığına yakın (10-30 °C aralığında) ve sudan daha düşük bir yoğunluğa sahip olan organik çözücünün bir damlasının karıştırılan örnek çözeltilisine yavaşça bırakılmasına dayanır. Uygun karıştırma koşulları altında, sulu fazdaki hidrofobik karaktere sahip olan türler yuzen organik mikrodamların oluşturduğu bu faza ekstrakte edilir. Ekstraksiyonun tamamlanmasından sonra, yuzen damla, örnek kabının bir buz banyosuna yerleştirilmesiyle kolayca katılaştırılır. Katılaşımadan sonra yuzen sulu fazdan kolaylıkla ayrılarak konik tüp içine aktarılır ve burada ufak bir hacme seyreltilir. Son olarak, analitin derişimi, ekstraksiyon fazının FAAS' de analizi ile tayin edilir. SFODME yönteminde mikrolitre düzeyinde kullanılan organik çözücü bu yöntemin ucuz ve çevre dostu olmasını sağlar. Aynı zamanda yöntem basit, hızlıdır [17]. Ekstraksiyonun gerçekleşmesi için uygulanan ultrasonik enerji akustik kavitasyona neden olur. Bu terim, birbiri içinde karışmayan iki sıvıdan birinin ultrasonik enerji etkisiyle mikro boyutta damlacıklara ayrılarak diğeri içinde homojen yapıda dağılmasıyla ekstraksiyon için maksimum yüzey alanı oluşturmasını ifade eder. Ultrasonik enerji ile üretilen kabarcıkların parçalanmasıyla yüksek sıcaklık ve basınçlar olduğundan, kimyasal reaksiyonlarda bir artış meydana gelir [18]. Mikroekstraksiyon uygulamalarında ultrason enerjisi kullanılması, ekstraksiyon adımını hızlandırır ve verimliliği artırır. Birleştirilen iki uygulama, ultrason emülsifikasyonu destekli-mikroekstraksiyon (USA-EME) olarak adlandırılır ve her iki yöntemin tüm avantajlarını taşır.

Yukarıda bahsedilen tüm avantajların yanı sıra, SFODME' nin bazı dezavantajları vardır: seçilen ekstraksiyon çözücüsü uçucu ve toksik olmamalı ve erime noktası oda sıcaklığına yakın veya daha düşük olmalıdır [19]. Erime sıcaklığının oda sıcaklığına yakın olması, çözücünün oda sıcaklığında kolaylıkla donması demektir.

Daha önce de bahsedildiği gibi, katılaştırmadan sonra, mikrodamla konik bir tüpe aktarılır ve uygun bir çözücü ile belirli bir hacme kadar seyreltilir ve daha sonra ağır metal derişiminin saptanması için analiz edilir. Ne yazık ki, analitin tayin edilmesinden sonra çözücü artıkları FAAS cihazının kılcal boru, hortum ve bağlantılarında tekrar donarak, cihazın numune verme ve atık yolunun tıkanmasına neden olmaktadır. Sistemdeki tıkanmaları önlemek için, boruların bol miktarda sıcak su ve alkolle birkaç kez yıkanmasını gerekmektedir, bu da zaman kaybına ve kimyasal madde tüketiminin artmasına neden olur. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için yeni bir ultrason emülsifikasyonu destekli-ikili katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (USAE-*d*SFODME) tekniği önerilmiştir [18].

Bu teknikte iki katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) basamağı sırayla uygulanır. İlk basamakta, klasik SFODME prosedürü uygulanır: ekstraksiyon çözücüsü, uygun kompleksleştirici kullanılarak hidrofobik kompleksi oluşturulmuş ağır metal iyonlarını içeren çözeltiye ilave edilir. Ultrason uygulanarak, hidrofobik analit türlerin organik çözücüye ekstraksiyonu sağlanır. Bu aşamada, ekstraksiyon fazının doğrudan analizi yerine ekstraksiyon fazının seyreltik asit çözeltisiyle muamele edildiği ikinci bir SFODME basamağı uygulanır ve ultrason uygulandıktan sonra ilgili analitin sulu faza geri ekstraksiyonu gerçekleşir. İkinci SFODME sonunda elde edilen analiti içeren sulu çözelti FAAS ile tayin edilir. İkinci ekstraksiyon basamağı, organik ekstraksiyon çözeltisinin dezavantajlarının ortadan kaldırılmasını sağlar.

Bu çalışmada, sulu örneklerde Pb^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının tayini için USAE-*i*-SFODME yöntemi geliştirilmiştir. Bu amaçla, Congo Red (CR) hidrofobik Pb^{2+} ve Co^{2+} kompleksleri elde etmek için kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. CR- Pb^{2+} ve CR- Co^{2+} kompleksleri 1-dodekanol çözeltisine ekstrakte edilmiş ve organik ekstraksiyon çözeltisinin bahsedilen dezavantajlarını ortadan kaldırmak için sulu nitrik asit çözeltisine geri ekstraksiyonu yapılmıştır.

Çalışmanın merkezinde iki özel nokta vardır: (i) ultrason enerjisinin uygulanması, ekstraksiyon süresini kısaltır ve ekstraksiyon verimliliğinin artırılması (ii) uygulanan geri-ekstraksiyon basamağı ile geleneksel SFODME' de karşılaşılan dezavantajların ortadan kaldırılması. Önerilen yöntemin karakterize edilmesi için çeşitli parametreler araştırılmış ve optimize edilmiştir. Bu optimizasyon çalışmaları sırasında $250 \mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonunda Pb^{2+} ve $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Co^{2+} iyonları içeren standart çözeltiler kullanılmıştır. Optimize edilmiş koşullar, standart referans materyalleri ve doğal su örneklerinde Pb^{2+} ve Co^{2+} iyonlarını analiz etmek için kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Kobalt, yerkabuğunun nispeten nadir bir elementi olup, atom ağırlığı 58.9 g/mol, atom numarası 27, yoğunluğu 8.93 g/cm³, erime noktası 1495°C, kaynama noktası 2870°C olan gümüş-gri renkli bir metaldir. Kobalt genellikle metalik halde, oksitleri ve tuzları olmak üzere 3 türde bulunur. Kobalt bileşikleri mavi renkli seramik ve cam üretiminde kullanılır. Kobalt metal ve kobalt oksitlerin önde gelen kullanımı NiCd ve Li-ion şarj edilebilir pillerin imalatıdır. Kobaltın bir başka önemli kullanımı çelik ve alaşımların üretimidir. Yaklaşık 5000 kobalt alaşımı bulunmaktadır. Kobalt alaşımlarının avantajları, yüksek erime noktasına sahip olması, mukavemeti yüksek ve oksidasyona dirençli olmalarıdır. Kobalt alaşımları, krom ve diğer metallere (tungsten, hafniyum, molibden, niyobyum, tantal ve zirkonyumdan) imal edilerek kullanılmaktadır. Bu alaşımlar, ağır aşınmaya maruz kalan yüzeylerin dayanımını artırmak için, türbinlerde ve uzay araçlarında kullanılmaktadır. Ayrıca kalça ve diş protezlerinde de Vittalium (CoCrMo) alaşımında kullanılmaktadır. Kobalt bileşikleri aynı zamanda nanoteknolojide karbon nanotüplerinin sentezi için de kullanılır. Farklı kobalt tuzları, mürekkep, plastik ve petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. Kobalt ayrıca tıpta belirli hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. İnsanlar için kobalt kaynağı hava, su ve besinlerdir. Kobaltın insan sağlığı üzerinde, vücuttaki derişimine bağılı olarak, hem yararlı hem de zararlı etkileri vardır [20]. Kobalt, insan sağlığını korumak için gerekli olan B12 vitamininin bir parçası olması sebebiyle gerekli ve yararlı bir elemettir. İnsanlarda, diyetle alınan kobalt miktarı 5 ila 50 µg/gün arasında değışir ve çoğu B12 vitamini kaynaklıdır [21]. Bununla birlikte, vücuda aşırı miktarda kobalt alındığında, insan sağlığını olumsuz yönde etkilediğı bilinmektedir. Kobalt endüstrisinde çalışan bir işçinin kobalt bileşikleri içeren havayı sürekli solumasıyla astım ve cilt rahatsızlıkları geçirdiğı belirtilmektedir [22].

Kurşun, ağır elementlerin en yaygın kullanılanıdır ve yer kabuğundaki miktarı 13 mg/kg' dır [23]. Atom ağırlığı 207.19 g/mol, atom numarası 82, yoğunluk 11.3 g/cm³, erime noktası 327.5°C ve kaynama noktası 1740°C' dir. Kurşun inorganik bileşiklerinde genellikle II değıerliklidir, ancak IV değıerliğini de alabilmektedir. Kurşun kolay işlenebilen yumuşak bir metaldir. Erime sıcaklığının düşüklüğü

nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Kurşun esas olarak kurşun-asit pilleri, lehim ve alaşımların üretiminde kullanılır. Günümüzde petrol ürünlerindeki kurşun içeren katkı maddelerinin ve gıda işleme endüstrisinde kurşun içeren lehimin kullanımının azalması nedeniyle hava ve gıda örneklerinde kurşun derişimleri düşmektedir. Doğal kaynakların, kayaçların çözülmesinin sonucu olarak musluk suyunda nadiren kurşun bulunmaktadır. Evsel sularda bulunan kurşun, evlerdeki sıhhi tesisat sistemlerindeki boru, lehim, bağlantı parçalarındaki korozyondan kaynaklanmaktadır. Sıhhi tesisat sisteminden çözünen kurşun miktarı pH, sıcaklık, su sertliği ve suyun bekleme süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [24]. İnsan vücudu için ultra eser düzeyde gerekli olan kurşun metalinin fazlalığı karaciğer ve tiroid işlevini olumsuz olarak etkiler ve hastalık direncini azaltır. Diğer etkileri kas ve nörolojik dejenerasyon, üreme problemleri ve hemoglobin sentezinde bozulma gibi hematolojik hastalıklardır [25].

2.1. Metal İyonlarının Mikroekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi

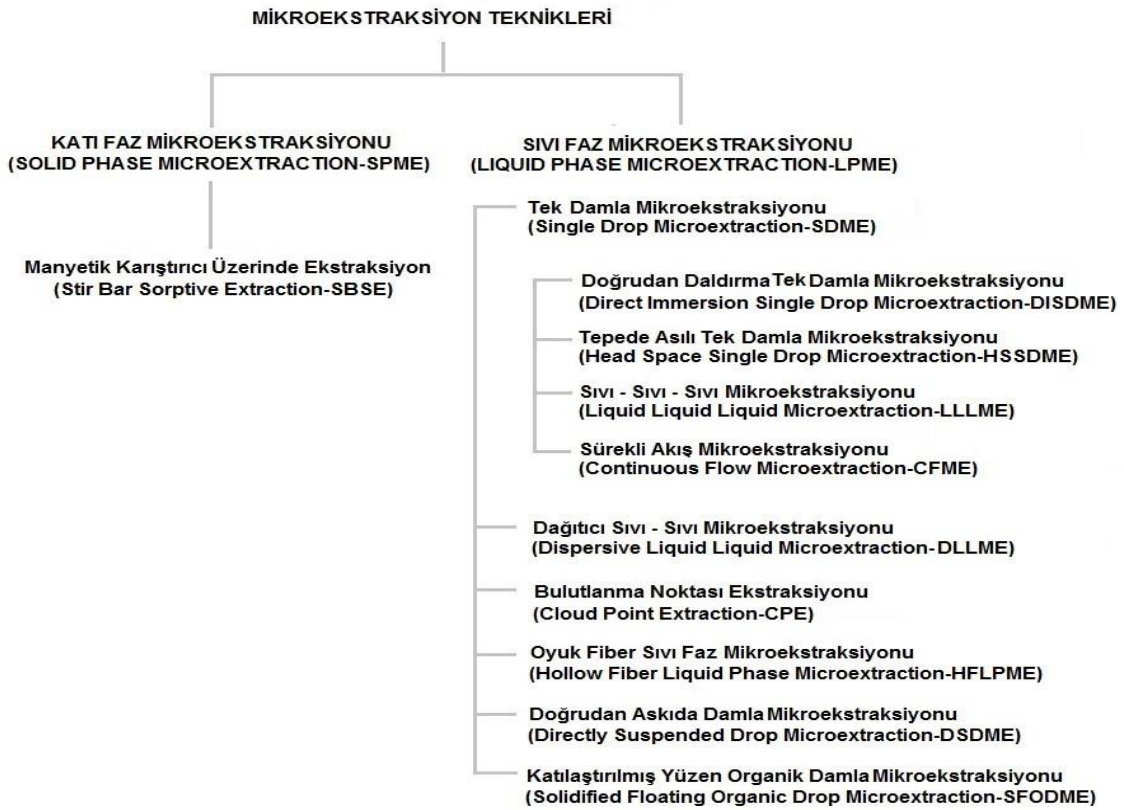
Endüstri uygulamalarının çoğalmasıyla artan çevre kirliliği sonucu çevresel örneklerde (hava, su, toprak) ve biyolojik örneklerdeki ağır metal iyonlarının tayini önem kazanmaktadır. Ancak ortamdaki başka iyonların ve organik maddelerin varlığında çok düşük derişimlerdeki metal iyonlarının yüksek doğruluk ve kesinlikte tayini güçtür. Bu nedenle, analitik ölçümden önce örnek hazırlama işlemi uygulanmaktadır. Örnek hazırlama işlemi metal iyonlarının matriksten ayrılması veya önderiştirilmesini ifade etmektedir. Önderiştirme metotları olarak; çözücü ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, adsorpsiyon ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Örnek hazırlama basamağı analitik metot uygulamalarında metodun doğruluğu, kesinliği ve hassaslığı üzerinde doğrudan etkilidir.

İdeal bir örnek hazırlama yönteminde;

- Örnek kaybı minimum olmalı.
- Ortamda analit harici yabancı maddeler kolayca uzaklaştırılmalıdır.
- Basit, hızlı, ucuz olmalıdır.
- Analitik cihazlarla uyumlu olmalıdır.
- Temiz enerji kullanılmalıdır.

- Kimyasal açıdan insan sağlığı ve çevreye zarar vermemelidir.

Bu çalışmada örnek hazırlama basamağı olan önderiştirme işleminde *Yeşil Analitik Kimya (GAC)* yaklaşımına uygun olarak mikroekstraksiyon yöntemi tercih edilmiştir. Bilim dünyasında önem kazanan GAC' nin amacı toksik kimyasalların kullanımının sınırlandırılması, analitik metotları minyatürleştirerek otomasyon yoluyla insan ve çevre sağlığına zararsız, temiz uygulamalar oluşturmaktır [26]. Bu bölümde anlatılacak mikroekstraksiyon yöntemleri Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



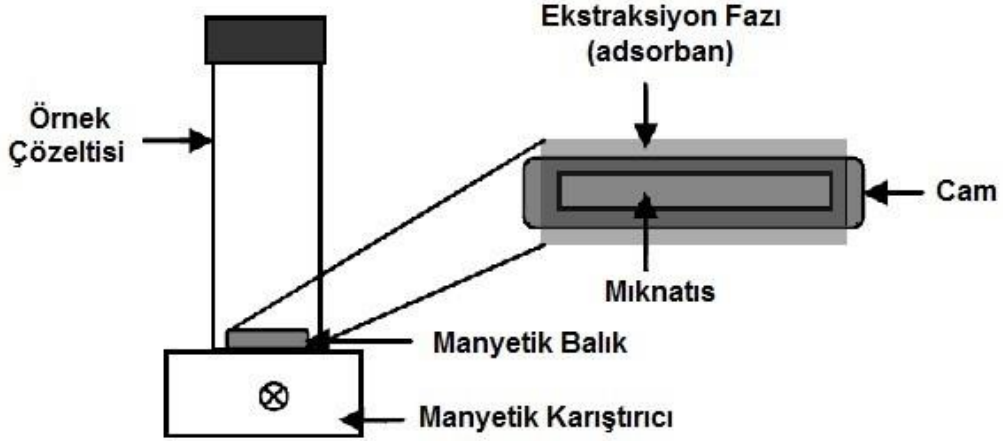
Şekil 2.1. Yaygın Olarak Kullanılan Mikroekstraksiyon Teknikleri

2.1.1. Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon (SBSE)

Baltusen ve çalışma arkadaşları tarafından 1999 yılında geliştirilen bu teknik, üzeri ekstraksiyon fazı ile kaplanmış manyetik çubuğun, sulu örnek içinde karıştırılmasına dayanır [27]. Ekstraksiyon sonrasında apolar ya da yarı-polar analit, ekstraksiyon çubuğundan termal desorpsiyon veya organik çözücüler (metanol, asetonitril vb.) yardımıyla geri alınır ve analitik cihaza gönderilir [28,29]. Sistemin şematik gösterimi Şekil 2.2' de verilmiştir.

Bu sistemin dezavantajları;

- Termal desorpsiyonun özel tasarım gerektirmesi
- Tam otomasyon uygulanamamasıdır [30].

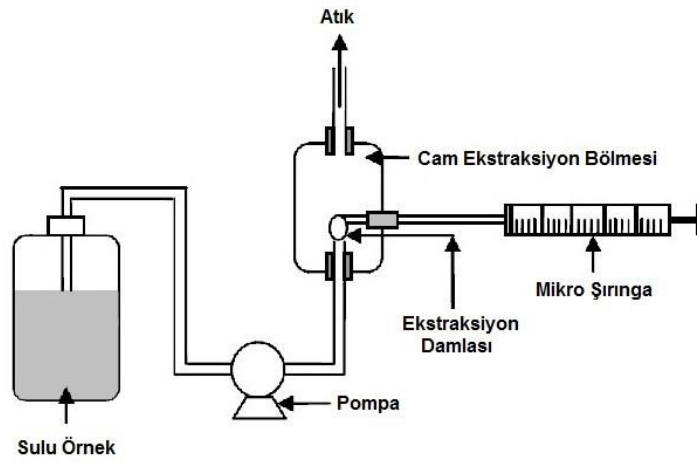
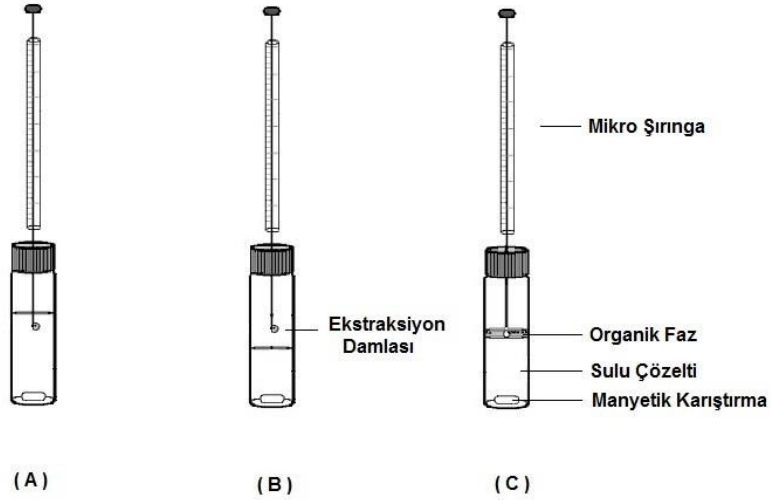


Şekil 2.2. Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon Sistemi

2.1.2. Tek Damla Mikroekstraksiyon (SDME)

SDME yönteminde ekstraksiyon çözücüsü tek bir damladan oluşur. Bu yöntemde tek damla ekstraksiyon çözücüsü bir şırınganın ucunda tutularak sıvı veya gaz halindeki örnek ortamına daldırılır. Ekstraksiyon boyunca analiz edilmek istenen analit asılı damlaya ekstrakte edilir. Uygun ekstraksiyon süresinden sonra organik damla şırıngaya çekilir ve analitin tayininin yapılacağı cihaza verilir. Ekstraksiyonun verimi analitin suda ve organik çözücüdeki dağılma katsayılarına bağlıdır. Şekil 2.3' de SDME yönteminin türleri ve sistemi oluşturan bileşenler verilmiştir. Bu metot tayinden önce önderiştirme ve matriks ayırma üzerine uygun bir strateji sağlamaktadır. Özellikle atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin yapıldığında, farklı türlerin engelleme yapması en çok karşılaşılan sorundur. Tek damla mikroekstraksiyonu ile sadece hedeflenen analiti ekstrakte edebilme olanağı avantaj sağlamaktadır [31]. Yöntemin avantajları olarak, ucuz olması, karışık bir ekipmana ihtiyaç duyulmaması, uygulanmasının kolay olması ve örneği yerinde kompleksleştirip türevlendirebilme olanağı sayılabilir. Dezavantajları ise,

damlanın kararsızlığı, otomasyona uygun olmaması ve sınırlı damla yüzeyi ve sonuç olarak yavaş kinetiklerdir [32].



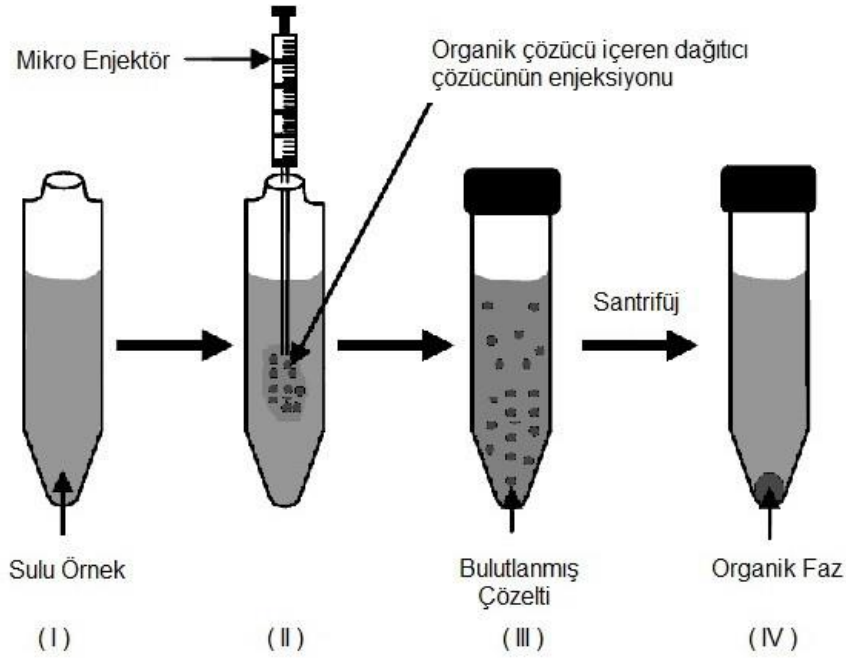
(D)

Şekil 2.3. SDME' nin Çeşitleri: (A) Doğrudan Daldırma Tek Damla Mikroekstraksiyonu (DI-SDME), (B) Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (HS-SDME), (C) Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (LLLME) ve (D) Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu (CFME)

2.1.3. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)

İlk kez Assadi ve arkadaşları [33] tarafından geliştirilen bu yöntem, sulu örneğin içine dağıtıcı çözücüyle beraber katılan mikrolitre düzeyindeki ekstraksiyon

çözücüsünün birçok damlacığa bölünerek analitle etkileşimini temel alır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak su ile karışmayan ve yoğunluğu sudan yüksek olan tetrakloroetilen, klorobenzen ve karbontetraklorür gibi apolar çözücüler kullanılır. Aseton, metanol, etanol ve asetonitril gibi su ile karışabilen polar çözücüler ise dağıtıcı faz olarak kullanılan çözücülerdendir [34,35]. Ekstraksiyon sonrası karışım santrifüjlenir ve ekstraksiyon fazı deney tüpünün dibine çöker. Sonrasında, dipteki faz uygun analitik cihaz kullanılarak analiz edilebilir. DLLME yönteminin hazırlama basamaklarının şematik sunumu Şekil 2.4' de verilmiştir.

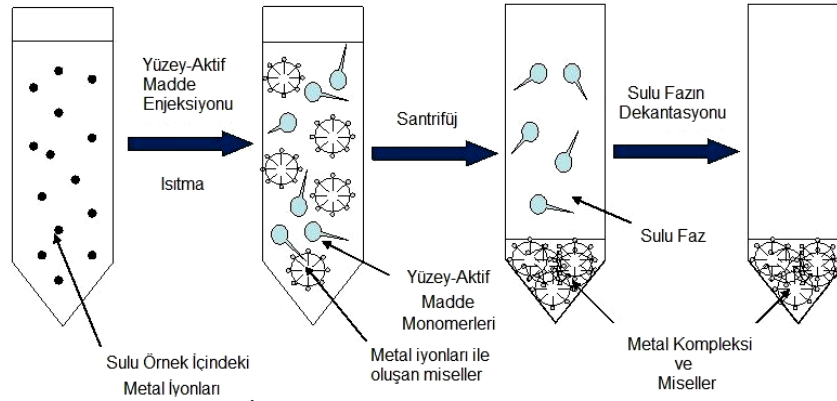


Şekil 2.4. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME) 'nin Uygulama Basamakları

2.1.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

İlk olarak Watanabe ve arkadaşları tarafından [36] geliştirilen CPE, diğer LPME tekniklerine göre, farklı bir mekanizmaya sahiptir. Birçok iyonik olmayan yüzey aktif madde ısıtıldığında ve bulutlanma noktası sıcaklığının (CPT) üzerindeki bir sıcaklığa ulaştığında sulu ortamda, miseller oluşturarak çöker.

CPE tekniği, yüzey aktif madde içeren metal çözeltilerinde metal iyonlarının bu misellerin içinde hapsolarak hidrofobik bir kompleks oluşturması ve sulu fazdan ayrılması prensibine dayanır [37]. Santrifüjle ayrılan küçük hacimli hidrofobik faz analitik cihaza gönderilir. Uygulama aşamaları Şekil 2.5' de verilmiştir.



Şekil 2.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) 'nün Uygulama Basamakları

CPE tekniği, kolaylık ve güvenli uygulanabilirlik, düşük maliyet ve çok çeşitli örneklere uygulanabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak yöntemin birçok aşamadan oluşması, yöntemi zahmetli hale getirmekte ve tekrarlanabilirliği düşürmektedir. Ayrıca otomasyonu zordur [38].

2.1.5. Oyuk Fiber-Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME)

1999' da Pedersen ve Bjergaard tarafından sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemlerine bir alternatif olarak geliştirilmiş olan bu teknikte ekonomik, tek kullanımlık, gözenekli polipropilen oyuk fiberler kullanılmaktadır [39,40]. Oyuk fiber su ile karışmayan organik çözücü içine daldırılarak, organik çözücünün fiberin gözeneklerine tutunması ve lumen denilen oyuk fiberin iç bölgesini doldurması sağlanır. Daha sonra oyuk fiber analiz edilecek örneğin içine daldırılır. Ekstraksiyonu hızlandırmak için örnek karıştırılabilir veya çalkalanabilir. Sulu fazdaki analit, oyuk fiberin duvarlarında ve lumende bulunan organik çözücü içine ekstrakte edilir. HF-LPME tekniğinin uygulanabilmesi için kullanılan oyuk fiber ve ekstraksiyon çözücüsü arasında uygun bir etkileşim olmalı ve ekstraksiyon çözeltisi

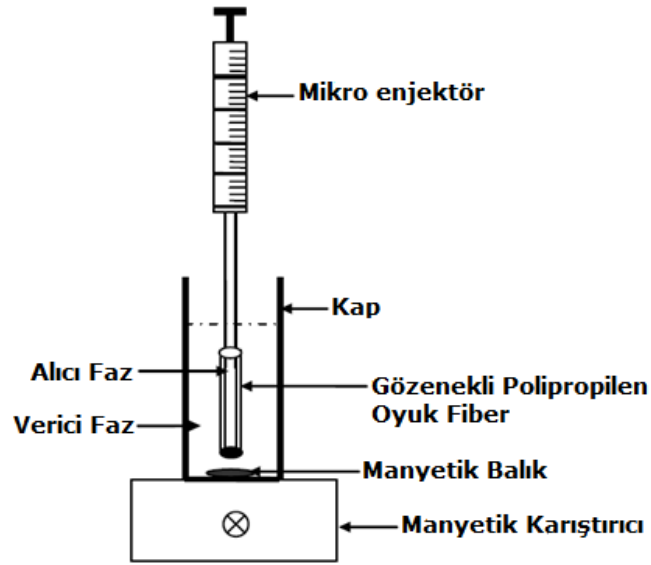
oyuk fiber ile uygun etkileşime sahip olmalı ve ekstraksiyon çözücüsü oyuk fiberin gözeneklerini doldurabilmelidir [41].

Yöntemin Avantajları:

- Basitliği
- Seçiciliğinin yüksek olmasıyla birlikte zenginleştirme faktörünün de yüksek olması,
- Fiber, alıcı fazın örnek çözeltisi ile direkt etkileşimini kesmesi sebebiyle kuvvetli yüksek karıştırma hızlarında ekstraksiyon çözücüsü kaybının en az olması,
- Polipropilen fiberin ekonomik, uygun maliyete sahip olması,
- Fiberlerin tek kullanımlık olması sayesinde önceki analizlerden kirlilik gelmesini engellemesidir [42].

Yöntemin Dezavantajları:

- Alıcı ve verici fazlar arasındaki membran bariyerin ekstraksiyon verimliliğini azaltması ve süresinin uzatması,
- Fiberin yüzeyinde oluşan hava kabarcıklarının ekstraksiyon verimini ve tekrarlanabilirliğini azaltması,
- Fiber üzerinde bulunan gözenekleri tıkayabilmesidir [42].



Şekil 2.6. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF–LPME) sistemi

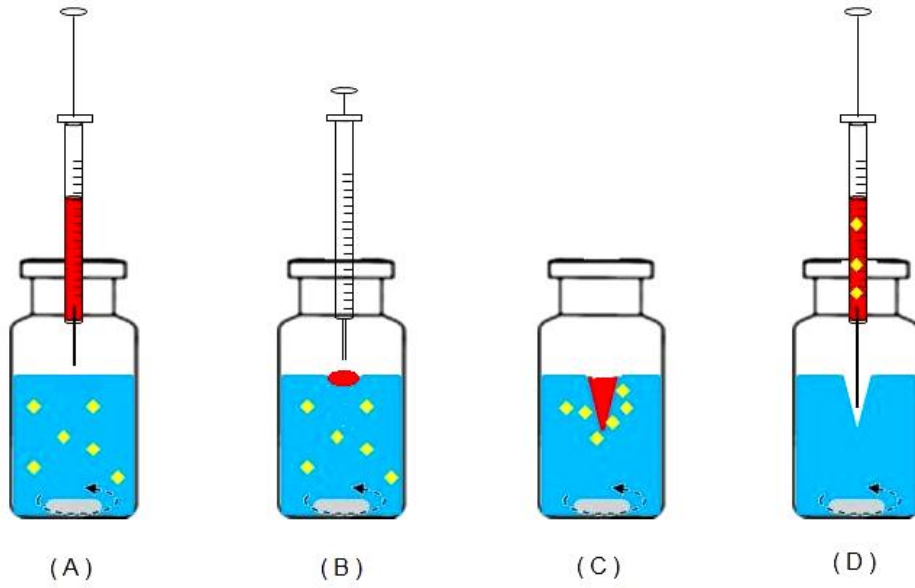
2.1.6. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME)

Geliştirilen ve uygulanan sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde,

- mikrodamların yerçekimi kuvveti ve girdap etkisiyle enjektörden ya da bulunduğu desteğinden kayması,
- karıştırma hızının sınırlı olması ekstraksiyon etkinliğini düşürmesi ve zenginleştirme faktörlerinin düşük olması,
- Büyük enjeksiyon hacmi gerektiren enstrümental cihazlar için mikro damla hacminin yetersiz olması [34],

Dezavantajları sebebiyle, araştırmacılar yeni yöntemler geliştirmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak Lu ve arkadaşları DSDME yöntemini geliştirmişlerdir [43].

DSDME yönteminde kullanılan organik damla bir enjektör yardımıyla karıştırılan sulu çözelti içerisine bırakılır. Karıştırma etkisiyle mikrodamla, çözelti yüzeyinde girdap içerisinde dengede durur. Ekstraksiyon sonrası enjektör yardımıyla geri çekilen damla, analiz edileceği cihaza gönderilir. Şekil 2.7' de yöntemin aşamaları verilmiştir.



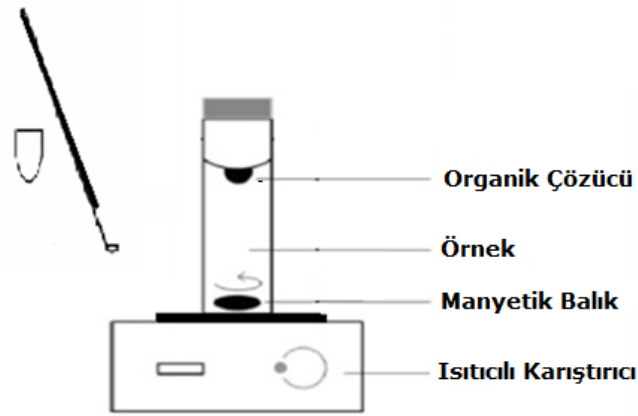
Şekil 2.7. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME) Yönteminin Şematik Gösterimi

Diğer LPME teknikleriyle kıyaslandığında DSDME, ekstraksiyon çözücüsü miktarı ve karıştırma hızı gibi deneysel parametrelerde avantaj sağlamaktadır. Daha büyük damla hacimlerinin kullanılmasına olanak veren yöntemde, HPLC gibi cihazlarda da ölçüm alınabilir. Ayrıca bu yöntemle kısa ekstraksiyon süreleri elde edilebilir ve fazladan destek sistemlerine gerek duyulmaz. Ancak sıvı haldeki damlacığın enjektöre geri alınışında zorluk çekilmesi ve enjektör içine bir miktar su kaçması, analiz sırasında problemlere neden olabilmektedir [34].

2.1.7. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

Yamini ve arkadaşları [44] 2007 yılında katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) tekniğini geliştirerek, DSDME yönteminde mikrodamların geri alınmasında karşılaşılan zorlukların önüne geçilmesini başarmışlardır. SFODME yönteminde de DSDME yönteminde olduğu gibi ekstraksiyon için, sıvı yüzeyinde girdap oluşturacak hızda karıştırılan sulu analit çözeltisi üzerine bırakılan mikrolitre düzeyindeki organik çözücü, ekstraksiyon fazını oluşturmaktadır. Bunun için kullanılacak organik çözücünün yoğunluğu sudan düşük, donma noktası oda sıcaklığına yakın (10-30°C), suda çözünmeyen, uçuculuğu ve toksisitesi az bir organik madde olmalıdır.

Ekstraksiyon işleminden sonra soğutulan sistemde kısa zamanda donarak katılaştıran mikrodamla, spatül yardımıyla alınır, uygun çözücüyle çözülür ve analitik cihazda analiz edilebilecek hale getirilir [34,35]. SFODME yöntemi AAS, GC ve HPLC gibi birçok cihazla uyumludur [45]. Yöntemin uygulanışı şematik olarak şekil 2.8’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME) Tekniğinin Şematik Gösterimi

SFODME’ nin diğer LPME yöntemlerine göre avantajları;

- Pratik ve ekonomik uygulama sağlaması
- Minimum toksik çözücü kullanımı
- Kesinliğin ve tekrarlanabilirliğin yüksek olması
- Yüksek önderiştirme faktörü elde edilebilmesi ve
- Karmaşık matrilere sahip numunelerin analizi için uygun olması

şeklinde sıralanabilir [32,38].

SFODME’ nin avantajlarının yanında ekstraksiyon sürelerinin uzun (30-60 dakika) olması, bu tekniğin süre açısından geliştirilmesini gerektirmektedir. Ayrıca kriterlere uygun çözücü çeşitlerinin sınırlı olması ve donma noktası düşük olan bu

ekstraksiyon çözücülerinin analiz sırasında cihazın boru, hortum ve tüplerinde tıkanıklığa sebep olması yöntemin tek dezavantajı olarak görülmektedir.

2.1.8. Alternatif Bir Yardımcı Teknik Olarak Ultrasonik Enerji Kullanımı

Analizin hassasiyet, doğruluk ve hızını etkileyen örnek hazırlama basamağında ekstraksiyona yardımcı olarak kullanılabilen uygulamalardan biri de ultrasonik kaviteasyon tekniğidir. Birçok analitik uygulamalarda ultrasonik enerji kullanılmaktadır. Analit ve matrikste kimyasal değişim olmadan analitin ekstraksiyonu ve türleştirme işlemleri başlıca uygulama alanlarındandır [46].

Deney ortamında ultrason enerjisinin katkısı, emülsifikasyon işlemine dayanır. Bu terim, birbiri içinde karışmayan iki sıvıdan birinin ultrasonik enerji etkisiyle mikro boyutta damlacıklara ayrılarak diğeri içinde homojen yapıda dağılmasıyla ekstraksiyon için maksimum yüzey alanı oluşturmasını ifade eder [47]. Sonikasyon uygulamasında deney ortamında periyodik olarak ekstraksiyon sürecini hızlandıran mekanizmaları tetikleyen bir akustik basınç oluşturulur [48]. Kaviteasyon (hava baloncuklarının oluşumu ve patlaması) ve ara yüzeyde oluşan sürtünme ekstraksiyonun hızlanmasını sağlayan mekanizmalardır. Ayrıca ekstraksiyon sırasında ortaya çıkan ısı da ekstraksiyon sürecine olumlu katkıda bulunur [49]. Sonikasyon işleminin ardından kararlı halde bulunan iki fazı birbirinden ayırabilmek amacıyla santrifüj işlemi uygulamak gerekmektedir [50]. Ultrasonik enerji; uygulama kolaylığı, yüksek ekstraksiyon verimi ve diğere yöntemlere kıyasla kısa ekstraksiyon süreleri (3-4 dakika) sağlanmasıyla birlikte ayrıca temiz bir enerji olması avantajlarından dolayı sıvı faz ekstraksiyon tekniklerinde yardımcı bir uygulama olarak son yıllarda çalışma alanı artmıştır [51]. Ultrasonik su banyosu veya ultrasonik prob kullanılarak ultrasonik enerji oluşumu ve uygulaması sağlanmaktadır. Bu iki sistemden ultrasonik su banyoları yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ultrason destekli emülsifikasyon (USAE) 1927 yılında Wood ve Loomis tarafından geliştirilmiştir [52]. USAE yönteminin mikroekstraksiyon alanında uygulanması ise

2006 yılında Huang ve arkadaşları tarafından ortaya koyulmuştur [53]. Yeşil kimya yaklaşımının artmasıyla birlikte USAE, birçok mikroekstraksiyon tekniğine uygulanmıştır. 2009 yılında da ilk olarak USAE ve SFODME yöntemlerinin birleştirilmesi gerçekleştirilmiştir [54]. Yeni bir teknik olan USAE-SFODME yöntemi, yeşil kimya yaklaşımına uygun bir yöntem olmasından dolayı gelecekte araştırılmaya ve geliştirilmeye açık bir tekniktir.

2.1.9 İkili Katılaştırılış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon Uygulaması (i-SFODME)

İkili yüzen organik damla mikroekstraksiyonu tekniği bu tez kapsamında ilk defa çalışılmıştır. Teknikte iki katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) basamağı art arda uygulanır. Birinci basamakta klasik SFODME prosedürü uygulanır. Bu aşamada, ekstraksiyon fazının doğrudan analizi yerine ikinci bir SFODME basamağı uygulanır. Buradaki amaç klasik SFODME tekniğinin dezavantajlarını ortadan kaldırmaktır. Bu dezavantajlar kullanılan organik çözeltilerin donma noktasının düşük olması ve ölçüm cihazının boru, hortum ve tüplerinde tıkanıklığa sebep olmasıdır. Uygulanan ikinci SFODME basamağında, metal iyonlarının sulu faza geri ekstraksiyonu sağlanarak ortamdaki organik çözücü uzaklaştırılır ve klasik SFODME tekniğinden kaynaklı dezavantajların etkisi ortadan kalkmış olur. Uygulanan ikinci SFODME basamağının performansını etkileyen parametreler, geri ekstraksiyon çözeltilisinin seçimi ve miktarı, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi olarak saptanmış ve optimizasyonu sağlanarak çalışmalara devam edilmiştir.

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

2.2.1. Giriş

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), gaz halindeki atomların ışığı absorplaması ile nicel ölçüm yapılmasını sağlayan spektro analitik yöntemeye dayanan bir cihazdır. Temel enerji düzeyinde bulunan element atomları ışığı absorplayarak uyarılmış enerji düzeyine geçerler. Bu element atomlarının uyarılması sırasında enerji seviyeleri arasındaki geçişler için gereken enerji miktarları, her element için farklıdır ve AAS bu farklılıklardan yararlanır.

Bir elementin AAS ile analiz aşamaları;

- çözelti ortamında bulunan elementin atomlaştırılarak önce nötr hale sonra buhar haline getirilmesi,
- Atomlaştırılan örneğin ışık kaynağından gelen ışınlarla etkileşimi,
- Temel enerji düzeyindeki kararlı atomların ışığı absorplayarak, uyarılmış enerji düzeyinde kararsız hale geçmesi,
- Absorpsiyon sinyalinin dedektörde ölçülmesiyle analit derişiminin bulunması.

Beer-Lambert yasası, AAS' de nicel analizin temelini oluşturur. Ortama gönderilen ışığın şiddeti, I_0 , ortamdaki gelen ışığın şiddeti, I ise I_0/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorptans (A) ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Beer- Lambert Yasası

$$A = \log I_0/I = \epsilon b C$$

A = Absorptans

I_0 = Gelen ışığın şiddeti

I = Ortamı terkeden ışığın şiddeti

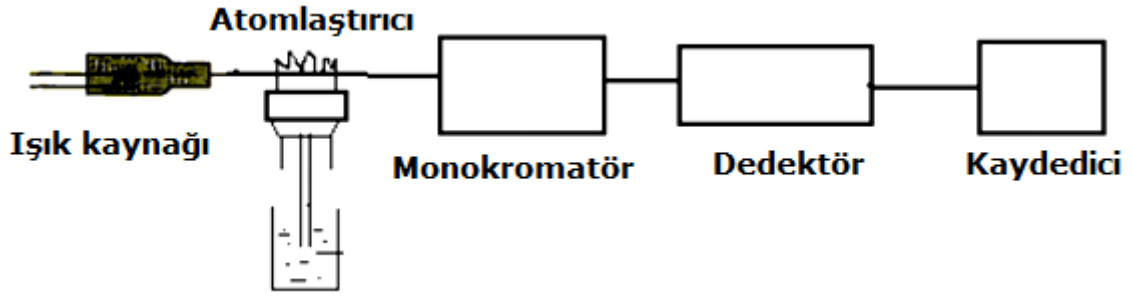
ϵ = Molar absorptivite, L/mol cm

C = Absorpsiyon yapan maddenin derişimi, mol/L

b = Örnek kabının kalınlığı, cm

2.2.2. Cihazın Bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrometresini oluşturan parçalar sırasıyla; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir. Işık kaynağı, analizi yapılacak olan elementin absorplayabildiği ışığı oluşturur. Atomlaştırıcı, örnek çözeltilisinin atomik buhar haline getirildiği yerdir. Monokromatör, analiz elementinin absorpladığı dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayırır. Dedektör absorplama işlemi bittikten sonra ışık şiddetinin ölçüldüğü yerdir. Kaydedici sonuçların görüldüğü ve değerlendirildiği bir bilgisayardır. Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri Şekil 2.10' da verilmiştir.



Şekil 2.9. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri

2.2.2.1. Işık Kaynakları

Atomik boyutta absorpsiyonu esas alan analitik uygulamaların spesifikliği, her elementin kendine özgü elektronik geçiş enerjilerinin olması ve atomik absorpsiyon çizgilerinin dar olmasıdır. AAS' de kullanılacak ışık kaynakları, spektrumların örtüşmesinden kaynaklanabilecek girişimleri önleyebilmek için yeterli incelikte hatlar üretebilmelidir. Absorbans sinyali ve derişim arasında doğrusal bir ilişki olması (Beer-Lambert yasası) için ışık kaynağından yayılan ışığın dalga boyu, absorpsiyon pikinden dar olmalıdır. En kaliteli dalga boyu seçicilerle dahi ihtiyaç duyulan incelikte dalga boyuna ulaşılammaktadır. Atomik absorpsiyon piklerinin sınırlı genişliğinden dolayı belli bir aralıkta her dalga boyunda ışıma veren sürekli ışın kaynakları yerine analiz edilecek elemente özgü dalga boyuyla aynı dalga boyunu üretebilecek çizgi (hat) kaynakları gereklidir.

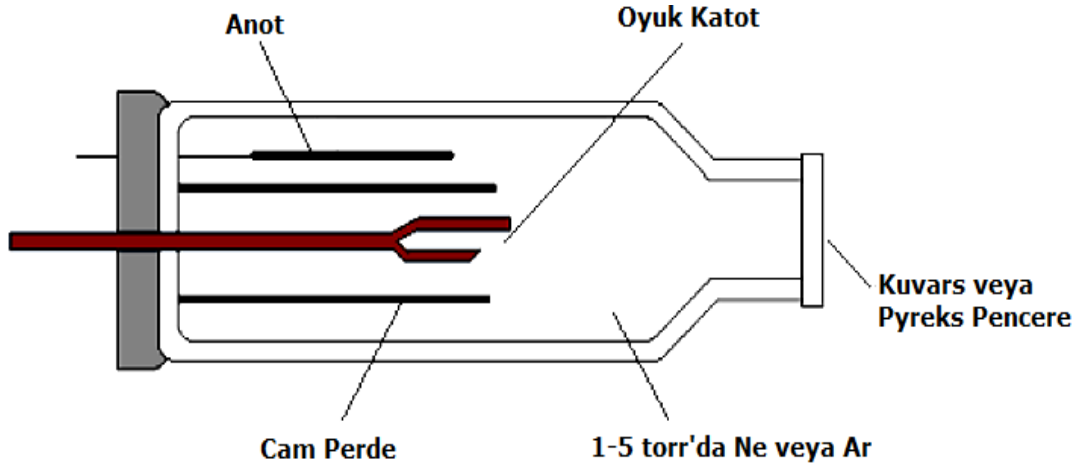
Atomik absorpsiyon spektrometresinde başlıca iki çeşit ışık kaynağı kullanılmaktadır;

- 1- Oyuk Katot Lambası
- 2- Elektrotsuz Boşalım Lambası

Oyuk Katot Lambası (Hollow Cathode Lamp – HCL)

Analiz edilecek elemente özgü bir dalga boyunda ışıma elde etmek için kullanılan oyuk katot lambaları, düşük basınçlı (1-5 Torr) argon ya da neon ile doldurulmuş silindirik biçiminde cam lambalardır. Bunlarda kullanılan katot analiz elementi ile

hazırlanmış oyuk bir silindir formundadır. Anot ise, tungsten ya da nikel bir teldir. Şekil 2.10' da bir oyuk katot lambasının şematik gösterimi verilmiştir.



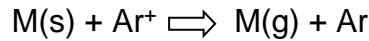
Şekil 2.10. Oyuk Katot Lambasının Şematik Gösterimi

Lambanın çalışma prensibi aşağıdaki aşamalardan oluşur;

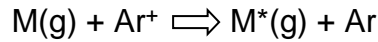
- **İyonlaşma:** Anot ve katot arasına uygulanan yüksek gerilim (300-400 V) sonucunda asal gazın iyonlaşması



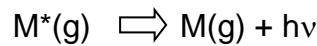
- **Saçılma:** Ortamdaki iyon ve elektronların katota çarparak metal atomları koparması



- **Uyarılma:** Asal gaz iyonları tarafında sürekli bombardımana tabi tutulan gaz fazındaki metal atomlarının uyarılmış duruma geçmesi



- **Emisyon:** Uyarılmış atomların temel enerji düzeyine inerken ışımaya yapması



Atomik absorpsiyon spektroskopisi uygulamasında her elementin kendine özgü bir elektronik geçiş enerjisinin olması kullanılan oyuk katot lambalarının da elementler için farklı olmasını gerektirmektedir. Her farklı element için spektrofotometreye oyuk katot lambası yerleştirmek atomik absorpsiyon yönteminin en büyük

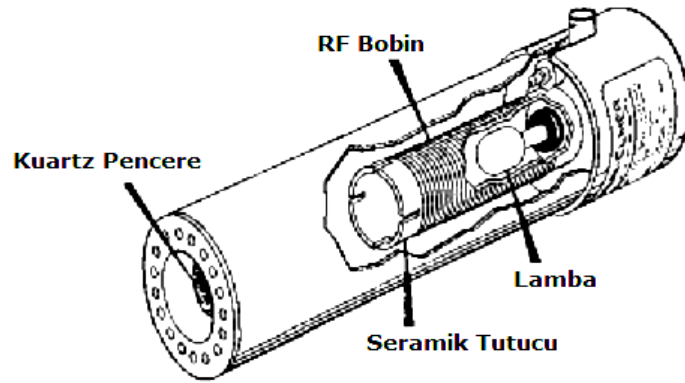
dezavantajdır. Bunun önüne geçilmesi için birden çok element ölçümünü sağlayan çok elementli oyuk katot lambalarında katot, alaşımlardan, toz haline getirilen metallerin karışımından ve metalik bileşiklerden yapılmaktadır. Çok elementli lambalarda karşılaşılan en önemli problem, üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalmasıyla beraber sinyal/gürültü oranının artmasıdır. Bu da gözlenebilme sınırında bir artışa neden olur.

Oyuk katot lambasının geometrisi ve çalışma potansiyeli lambanın verimini doğrudan etkilemektedir. Yüksek potansiyel yüksek akımı oluşturur. Gereğinden fazla akım oluşması durumunda lamba içinde serbest halde bulunan atomlar, üretilen ışımayı absorplar ve analitin sinyali azalır. Doppler genişlemesi olarak adlandırılan bu etki, kalibrasyon eğrisinin daha geniş olmasına yol açar ve lamba ömrünü kısaltır. Optimum verim için üretici tarafından uygun görülen akım ve bant genişliği değerleri içerisinde çalışılmalıdır.

Elektrotsuz Boşalım Lambası (Electrodless Discharge Lamp-EDL)

As, Se, Sb gibi uçucu ve 200 nm nin altında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları geliştirilmiştir. Oyuk katot lambaları ile mukayese edildiğinde bu lambaların ışık şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülür. Şekil 2.11' de Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti verilmektedir.

Elektrotsuz boşalım lambası kapalı kuvars tüpten yapılmıştır. Kuvars tüp içerisinde analizi yapılmak istenen metalin küçük bir miktarı (1-2 mg) ve 1-2 torr basınca sahip argon gibi inert bir gaz bulunmaktadır. Elektrot içermeyen bu lambalarda atomlar yüksek radyo frekans veya mikro dalga ışınından sağlanan enerji ile uyarılır. İnert argon atomlarının iyonlaşması ile hızlandırılır. Kinetiği artan iyonlar, analizi istenen atomlara çarparak uyarılma sağlanır. Elektrotsuz boşalım lambaları çok sayıda element için ticari olarak geliştirilmektedir.



Şekil 2.11. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Kesiti

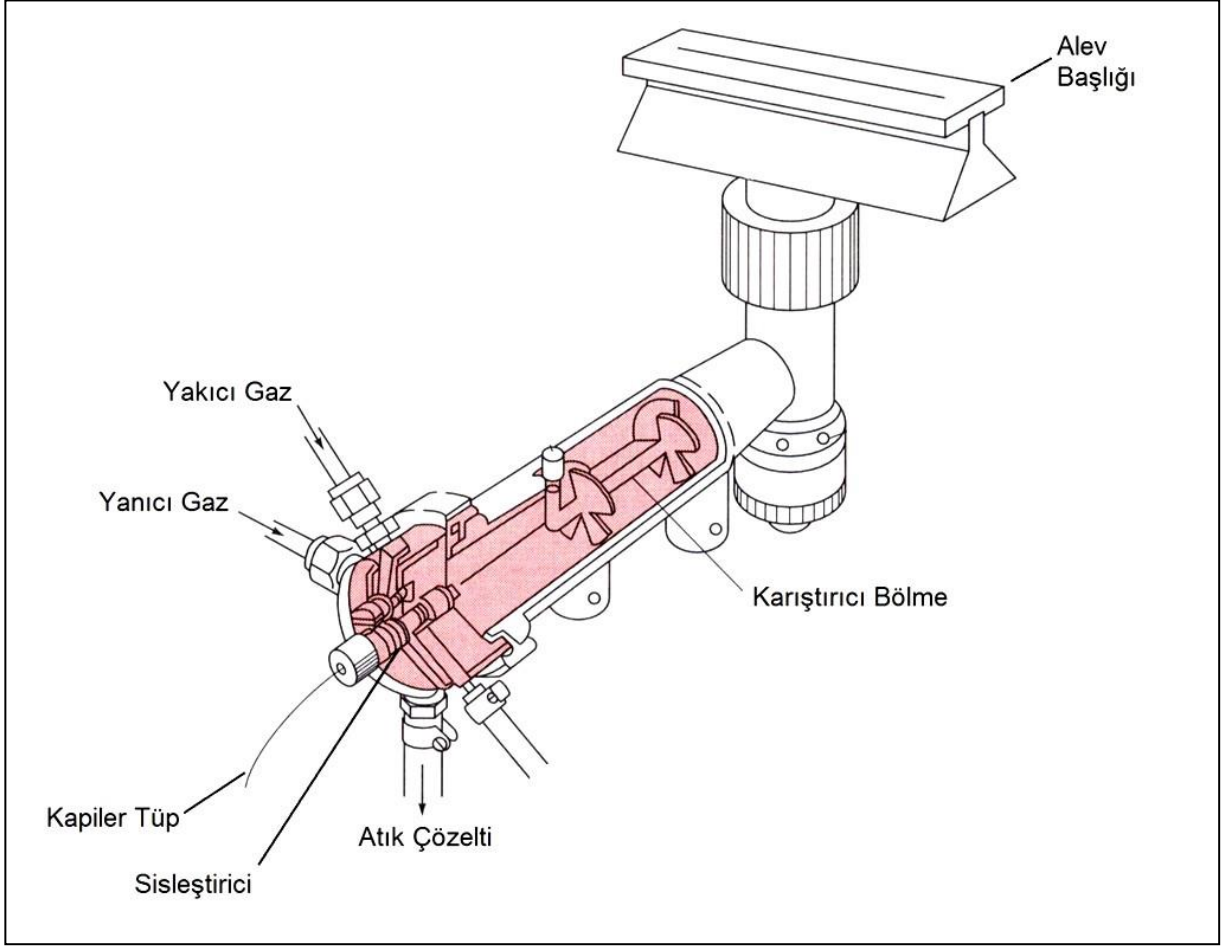
2.2.2.2. Atomlaştırıcı

Analizi yapılmak istenen elementin uyarılmamış temel düzeydeki atom buharının oluşturulduğu yer atomlaştırıcı basamağıdır. Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde elde edilen sonuçların kalitesi, atomlaştırmanın verimine bağlı olduğundan, cihazın en önemli kısmı atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu iki atomlaştırıcı dışında başka özel atomlaştırma teknikleri de mevcuttur.

Alevli Atomlaştırma

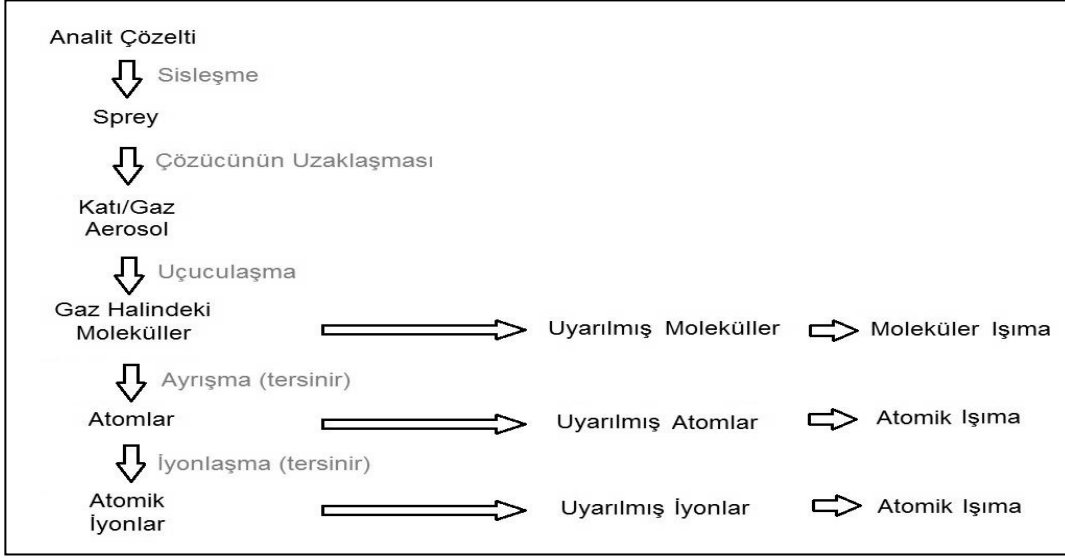
Alevli atomlaştırıcılarda analit çözeltisi aleve pnömatik bir nebulizör ile kapiler bir tüp yardımıyla püskürtülür ve minik damlacıklar haline getirilir. Çözeltinin aleve püskürtülmesiyle çözelti içerisindeki çözücü buharlaşır, buharlaşmanın ardından oluşan gaz molekülleri atomlarına ayrılır. Alev içerisinde analiz elementi atomlarıyla birlikte çok çeşitli yanma ürünleri de (CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , H_2 , H , OH , NO , N_2 gibi) oluşur. Bu nedenle alevdeki olaylar oldukça karmaşıktır. Şekil 2.12' de klasik bir alevli atomlaştırıcının bileşenleri görülebilir.

Aleve püskürtülen çözeltinin tamamının atomlaşması istenmektedir. Ancak atomlaşmanın dışında kontrol edilemeyen tepkimelerde gerçekleşebilmektedir. Püskürtülen çözeltinin geçtiği aşamalar Şekil 2.13' te gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Alev Sisteminin Bileşenleri

Atomlaşmayla birlikte oluşan diğer tepkimelerden dolayı alevde atomik absorpsiyonla birlikte atomik ve moleküler emisyon spektrumları da gözlenir. Atomlaşma dışında oluşan bu tepkimelerin dengesi, analiz verimini doğrudan etkilediği için, alevde atomlaştırma basamağı önemlidir. Alevlerin özelliklerini ve alevi etkileyen değişkenlerin bilinmesi zorunludur çünkü alevli atomlaştırma yönteminde uyumsuz analiz sonuçlarının varlığı alevin özelliklerindeki değişikliklerdir. Çözeltiyi oluşturan maddelerin atom haline gelmesi için çeşitli miktarlarda enerji gerekmektedir. Alevden sağlanan enerji miktarı ve alev sıcaklığı arasında doğrusal ilişki vardır. Bu yüzden ihtiyaç duyulan sıcaklığa bağlı olarak AAS' de farklı yanıcı-yakıcı gaz karışımları kullanılabilir. Çizelge 2.1' de AAS' de kullanılan gaz karışımları ve bunların özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.13. Alev öncesinde ve alevde gerçekleşen tepkimeler

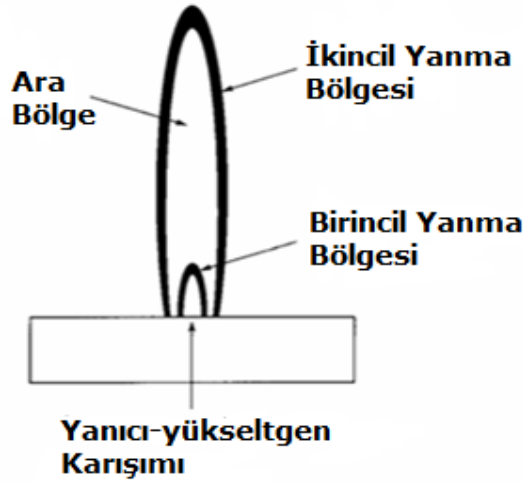
Çizelge 2.1 AAS' de kullanılan gaz karışımları ve özellikleri

Yanıcı gazlar	Yakıcı gazlar	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz Oksit	2600-2800	285

Yanıcı ve yakıcı gazlar optimum verim ve kararlı bir yanma için stokiometrik oranda karıştırılmalıdır. Gaz akışının fazla hızlı olması durumunda yanma hızı düşük olacak ve alev yükselerek sönecektir. Gaz akışı yanmadan daha yavaş olursa, alev bek içinde geriye doğru ilerleyecektir. Akış ve yanma hızlarının eşit olduğu noktada alev kararlı bir yapı gösterir. Uygun akış hızı, her yakıta göre farklılık gösterir.

AAS'de oluşturulan alev, üç farklı bölgeden oluşmaktadır (Şekil 2.14) :

1. *Birincil Yanma Bölgesi* - Aleve giren moleküller, bu bölgede bozunmaya başlar. Sıcaklığın en düşük olduğu bölgedir. Genellikle karbon bazlı radikallere bağlı olarak mavi/yeşil renkli bir lüminesansla tanınır. Termal dengeye bu bölgede ulaşılmaz ve bu yüzden de alev spektroskopisinde kullanılmaz.
2. *Ara Bölge (İç Koni)* - Alevde en yüksek sıcaklık bu bölgede oluşur. Atomlaşan analitin absorpsiyonu burada gerçekleşir.
3. *İkincil Yanma Bölgesi (Reaksiyon Bölgesi ve Dış Çeket)* – Bu bölgede absorpsiyon sonrası soğuma işlemi gerçekleşir ve serbest haldeki atomlar kararlı moleküller oksitlere dönüşür ve alev dışına dağılırlar. Beke en uzak bölge burasıdır.



Şekil 2.14. Alevin Yanma Bölgeleri

Elektrotermal Atomlaştırma (Grafit Fırın)

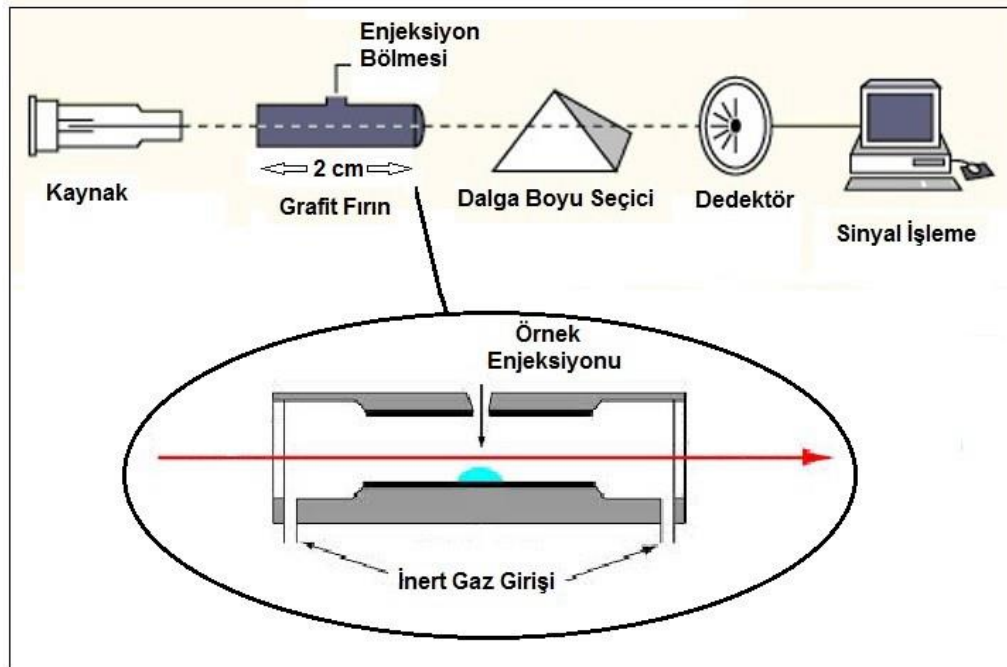
Atomik absorpsiyon spektroskopisinde alevli atomlaştırıcıdan farklı olarak kullanılan atomlaştırıcılarda vardır. Elektrotermal atomlaştırıcı bunların en önemlisidir. Bu atomlaştırıcılar *grafit fırın* olarak da adlandırılır. Elektrotermal atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı kullanılması gerekir. Alevli

sistemlerle mukaye edildiğinde elektrotermal atomlaştırıcılı cihazlar çok daha pahalıdır. Ancak alevli sistemlere oranla birçok üstünlüğe sahiptir.

Elektrotermal atomlaştırma tekniğinin üstünlükleri;

1. Çok küçük örnek hacimleriyle çalışılabilir ve otomatik enjeksiyon kullanılır.
2. Aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvıların ve katı haldeki örneklerin analizi yapılabilir.
3. Aleve göre atomik buharın ışık yolunda kalma süresinin uzun olması nedeniyle duyarlık yüksektir.

Elektrotermal atomlaştırıcılarda analiz çözeltisi, enjeksiyon bölgesinden cihaza verilir ve uygulanan ısıtma programları ile analitin atomlaşması sağlanır. Bu ısıtma programları kurutma, külleme, atomlaşma ve temizleme basamağı olmak üzere dört basamaktan oluşur. Elektrotermal atomlaştırma sistemi ve sistemin parçaları Şekil 2.15. de gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Elektrotermal atomlaştırma sistemi ve sistemin parçaları

Bir grafit fırınının 4 aşamalı ısıtma programı

1. Kurutma basamağı: örnek içerisindeki nemi uzaklaştırmak için örnek buharlaştırılır. Uzaklaştırılması istenen çözücü fırın içerisinde kaynama noktasının üstündeki bir sıcaklıkta bekletilir. Bu basamakta lambadan gelen ışın engellendiği için herhangi bir ölçüm alınmamaktadır.
2. Külleme basamağı: Örnek 350-1200°C arasında ısıtılarak analiz çözeltilisinde bulunan organik maddeler ve uçucu bileşenlerin uzaklaşması sağlanır. Külleme basamağı özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde oldukça önemlidir çünkü sıcaklığın artırılmasıyla birlikte, analiz elementinin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşması söz konusu olabilir. Bu basamakta da sinyaller kayıt altına alınmamaktadır.
3. Atomlaşma basamağı: Grafit fırın, analizi yapılacak olan elementin gaz halinde atomlarının elde edileceği sıcaklığa ısıtılır. Bu sıcaklık analiz elementine göre 5 saniye süreyle 2000-3000°C arasında bir sıcaklıkta tutulur. Analiz elementinin absorpladığı ışık atomlaştırma basamağında ölçülür. Sinyaller bir yazıcı kullanılarak alınır ve pik alanları ya da yükseklikleri ölçülerek değerlendirme yapılır.
4. Temizleme basamağı: Sıcaklık, en yüksek değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki analiz atıklarının bertaraf edilmesi sağlanır.

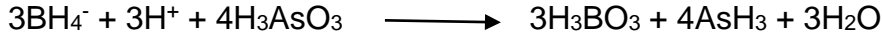
Özel Atomlaştırma Teknikleri

Soğuk Buhar Tekniği

Soğuk buhar tekniği, civa oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olması sebebiyle, civa için geliştirilmiş bir atomlaştırma tekniğidir. Civa, atomlaştırma aşamasında dışarıdan ısı verilmesine gerek olmadığı için bu şekilde adlandırılmıştır. Bu yöntemde, analizi yapılacak çözeltiliye asidik ortamda eklenen SnCl_2 veya NaBH_4 yardımıyla Hg^{2+} iyonları indirgenerek elementel civa döndürülür. Ardından oluşturulmuş olan elementel civa atomları taşıyıcı bir gazla kuartz absorpsiyon hücresine gönderilir. Soğuk buhar yöntemiyle alevli yöntemlere göre daha hassas ölçüm yapılabilmektedir ve analitin matriksten tamamen izole edilebilmesiyle matriks girişimlerinin engellenmesi yöntemin en büyük avantajlarıdır.

Hidrür Oluşturma Tekniği

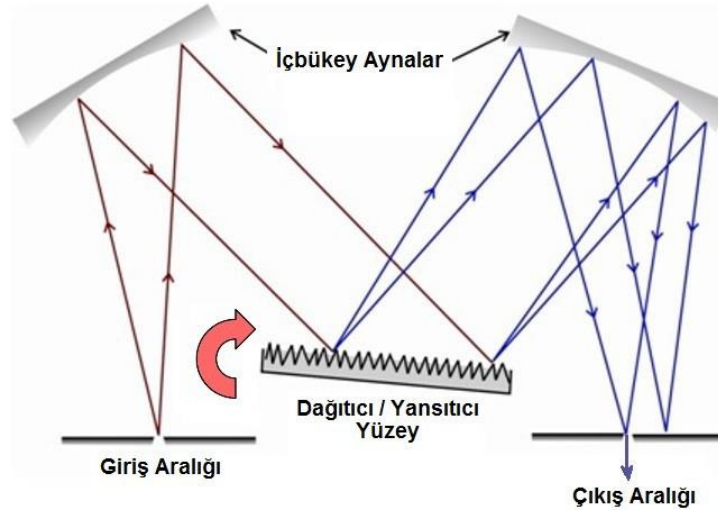
Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan Se, Sb, Bi, Ge, Hg, Te, Sn ve Pb gibi elementlerin asidik ortamda NaBH_4 ile uçucu hidrürler oluştururlar ve bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir.



Hidrür oluşturma tekniğinin iki temel avantajı vardır; birincisi, analit örnek matrisinden uzaklaştırılır ki, bu birçok girişimi önler. İkincisi, gözlenebilme sınırı grafit fırınla elde edilenden daha düşüktür.

2.2.2.3. Monokromatörler (Dalga Boyu Ayırıcı)

Analizi yapılacak element belirli bir dalga boyunda absorpsans verdiği için, elementin maksimum absorpsans verdiği dalga boyunu ışık demeti içerisinde izole edilmelidir. Monokromatörler, optik aynalar ve dağıtıcı-yansıtıcı yüzeyler kullanarak, ışık demeti içerisinde istenilen dalga boyunun ayrılmasını sağlamaktadır. Monokromatörün ayırma gücüne spektroskopik yöntemlerin hemen hepsinde aletin üstünlüğü ile doğrudan ilişkilidir.



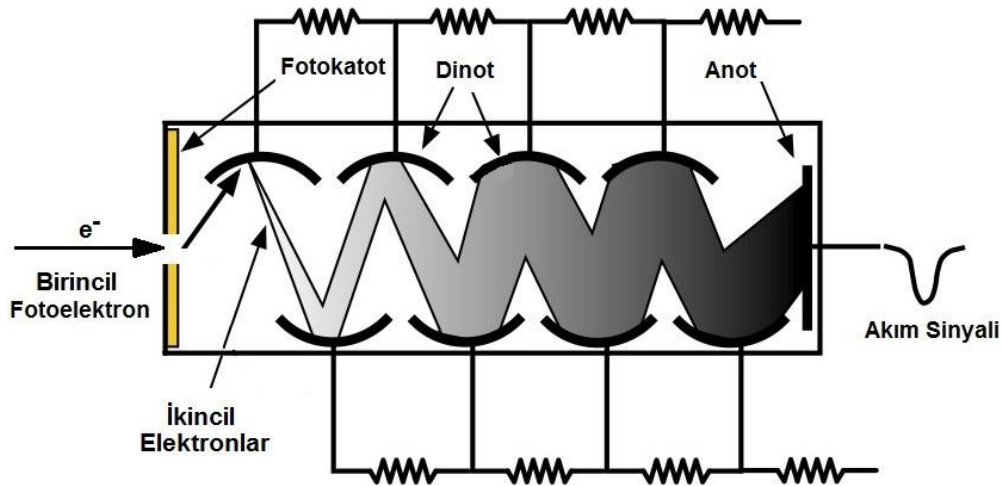
Şekil 2.16. Basit bir monokromatörün yapısı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde oyuk katot lambasından yayılan, analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmak monokromatörün görevidir.

AAS' de oldukça basit bir monokromatör bu ayırımı sağlayabilir. Şekil 2.16' da basit bir monokromatörün yapısı gösterilmiştir.

2.2.2.4. Dedektörler

Dedektörler üzerlerine fotonlar çarptığında elektrik sinyali üretir. Bir foto çoğaltıcı tüp yüksek duyarlığa sahip bir cihazdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan dedektör türü foto çoğaltıcı tüplerdir. Bu cihazda, foto duyarlı yüzeyden yayılan elektronlar, dinot adı verilen, foto duyarlı yayıcıya göre daha pozitif olan ikinci bir yüzeye çarparlar. Elektronlar hızlandırılır ve başlangıçtaki kinetik enerjilerinden daha fazla enerjiyle dinota çarparlar. Enerjili her bir elektron dinottan birden fazla elektron koparır. Bu yeni elektronlar, birinci dinottan daha pozitif olan ikinci bir dinota doğru hızlanır. Bu süreç birkaç kez tekrarlanır ve sonunda, ilk yüzeye çarpan her bir foton için 10^6 dan fazla elektron toplanır. Bu şekilde aşırı derecede düşük ışık şiddetleri ölçülebilir elektrik sinyallerine dönüştürülür (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Fotoçoğaltıcı tüp yapısı

2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde, birçok analitik yöntemde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre çeşitli engellemeler ile karşılaşılır.

Bu engellemeleri; kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

2.2.3.1. Kimyasal Girişimler

Atomlaştırmalarda oluşan kimyasal tepkimeler, kimyasal engellemeleri oluşturur. Atomlaştırmalarda, analiz elementinin oksijenle tepkimesi oksit bileşiklerini oluşturur. Oluşan kararlı oksit bileşikleri atom derişimini azaltarak, okunması gereken absorban değerinin altında bir veri elde edilmesinin neden olur.

Kimyasal girişimin önüne geçebilmek için,

- Alevdeki oksijen miktarını azaltılabilir. Örneğin, hava-asetilen alevi yerine N_2O -asetilen alevi kullanarak ortamdaki oksijen miktarı azalır ve absorban düşüşlerinin önüne geçilir.
- Girişim yapan bileşiklerin parçalanması için daha yüksek sıcaklığa sahip alev kullanılması.
- Spektroskopik tampon eklemesi yaparak kimyasal girişime neden olan bileşenlerden birisi ile tepkime vererek kararlı bileşiklerin oluşmasını önlemek.

2.2.3.2. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırmacı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda, analit atomda (genellikle IA ve IIA grup elementleri) iyonlaşma meydana gelir. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boyunda olmadığından, iyonlaşma sonucu, beklenen absorbanstan daha küçük değerler elde edilir. İyonlaşma girişiminin önüne geçilebilmesi için,

- Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabilir.
- Standart ve örnek çözeltilere, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka element (Li, Na, K) eklemek. İyonlaşma enerjisi küçük elementler ortama yüksek derişimde elektron verir. Ortamda ki elektron fazlalığından dolayı denge oluşturulur ve analit atomların iyonlaşması azalır.

2.2.3.3. Spektral Girişim

Spektral engellemeler, absorpsiyon hücrelerinde analizi yapılan element ile aynı dalga boyundaki ışığı absorplayan bir element veya çoklu atom varlığında oluşur. Spektral girişim sonucunda dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışık ulaşır ve beklenenden daha büyük absorpsiyon değerleri gözlenir. Bunun önüne geçebilmenin en kolay yolu, analizi yapılacak elementin girişim yapan element ile çakışmayan bir hattını kullanmak veya analiz edilen elementin alternatif bir dalga boyunu seçmektir.

2.2.3.4. Zemin Engellemeleri/ Absorpsiyonu

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin (moleküller ya da radikaller) ışığı absorplaması halinde analizde çok ciddi sorunlar ortaya çıkar. Zemin absorpsiyonu da denilen zemin engellemeleri, atomik absorpsiyon spektroskopisinde en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine, yanma sırasında oluşan reaktif oksitlerin de etkisi vardır. Alevde bu tür maddelerin varlığı ışık saçılmasına neden olarak absorbansta pozitif hataya neden olur. Bu tür girişimleri önüne geçilmesi mümkün değildir ancak zemin engellemelerinin düzeltilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Çizelge 2.2' de zemin absorpsiyonunu giderme yöntemleri gösterilmiştir.

2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulama Alanları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, geliştirildiği günden bu yana endüstriyel analizde neredeyse her alanda başarıyla uygulanmaktadır. Kullanımında temel amaç, yapay ya da doğal örneklerde eser miktarda (mg/L, µg/L düzeyinde) bulunan metallerin nicel analizidir. Bu amaçla öncelikle analiz edilecek örneğin çözeltisi hazırlanır. Cihazda kullanılmak üzere analiz edilecek metale özgü ışık kaynağı ve metale özgü dalga boyu seçilir. Aynı metalin bilinen derişimlerde standartları hazırlanarak, örnekten önce kalibrasyon doğrusu hazırlanır. Takiben örnek okutulur ve kalibrasyon doğrusunda Beer-Lambert eşitliğinin uygulanmasıyla örneğin içindeki metal miktarı belirlenir. Absorpsiyon, ortama gelen ışık şiddeti, I_0 ve ortamı terk eden ışık şiddeti, I , oranının logaritması olarak tanımlanır. Eşitliğe göre absorpsiyon ve analit derişimi arasında lineer bir ilişki vardır.

Çizelge 2.2. Zemin absorpsiyonunu giderme yöntemleri

Yöntem	Uygulanan Teknik	Uygulama
Kör çözelti ölçümü	Tümü	Analiz öncesinde kör çözelti hazırlanarak, örnekmiş gibi ölçüm alınır. Sonrasında kör çözeltinin absorpsiyonu, örneğin absorpsiyonunda çıkarılarak analitin gerçek absorpsiyon değeri hesaplanır.
Sürekli Kaynak Düzeltme Yöntemi	FAAS	Çift-demetli cihazlarda alevden alternatif olarak sırayla iki tür ışın geçirilir. Analite özel kaynakla analitin ve zeminin absorpsiyonu beraber ölçülürken, sürekli kaynak olarak kullanılan H ya da D lambasıyla sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. Aradaki fark analitin absorpsiyon değeri verir.
Çift-Hat Yöntemi	FAAS	Bu teknikte analitin dalga boyuna çok yakın değerlerde, ancak analitin absorpsiyon vermediği bir dalga boyu referans olarak seçilerek zeminin absorpsiyon değeri bulunur ve düzeltmede kullanılır. Referans çizgisi, lambanın katodundaki safsızlıktan, lambadaki neon yada argon gazından veya tayin edilmekte olan elementin rezonans hattının dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir. Bu tekniğin zorluğu, her zaman böyle bir dalga boyunu bulmanın mümkün olmamasıdır.
Zeeman Etkisi Düzeltme Yöntemi	ETAAS	Analit atomlarına güçlü bir manyetik alan uygulandığında, elektronik enerji seviyeleri 0,01 nm gibi çok az farkla iki kısma ayrılır. Bu seviyeler, polarize ışığın birbirine dik konumdaki modlarını farklı şekillerde absorblamaktadır. Dönen bir polarize kaynak kullanılarak analit ve zemin arasındaki absorpsiyon farkı bulunur.
Smith-Heitje Yöntemi	AAS	Oyuk katot lambası yüksek akımda çalıştırıldığı zaman yayılan ışığın self absorpsiyonu ile meydana gelen girişimde, asıl absorpsiyon pikinin dalga boyuyla çakışan ve pik merkezinde bir minimuma sahip bir bant oluşturur. Bu tür girişimi engellemek için landaya yüksek akım ve düşük akım birbirini takip edecek şekilde uygulanır. Bu durumda elde edilen toplam absorpsiyon lambanın düşük akımda çalışması durumunda elde edilen absorpsiyondur. Zemin absorpsiyonu, absorpsiyon pikindeki ışığın minimum olduğu zamanki ikinci devre boyutunda ölçülür. İki ölçüm arasındaki fark analit sinyalini verir.

?

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde çeşitli metalik elementler için tayin sınırları 3×10^{-4} ppm' den 20 ppm' e kadar değişir. Elektrotermal atomlaşmada bu sınırlar 1000 kat kadar genişleyebilir.

60' ın üzerinde element için uygulanabilen AAS analizi esnasında, örneklerde bulunan metal çeşidine göre örneğe çeşitli atomlaştırma teknikleri uygulanır. Örneğin Ca ve Mg gibi yüksek derişime sahip olabilen metaller, direkt olarak Alevli AAS ile tayin edilebilirken, derişimi daha düşük türler için Grafit Fırınlı AAS daha uygundur. Uçucu bir element olan cıva ise, genellikle Soğuk Buhar Yöntemi ile tayin edilir. Yine özel bir teknik olan Hidrür Oluşturma yöntemi ise daha çok As, Bi, Sn ve Se elementleri için uygulanmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi klinik çalışmalarda kan ve idrar gibi biyolojik sıvıların tahlillerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Farmasötik alanında ise, ilaç üretimi esnasında katalizör görevinde kullanılan eser elementlerin son üründe ne miktarda bulunduğu, AAS ile tespit edilebilmektedir. Endüstriyel prosesler sonrasında, üründe toksik elementlerin bulunup bulunmadığına dair ve ürünler üzerinde yapılan kalite kontrol testleri sıklıkla AAS ile yapılmaktadır. Örneğin beton üretiminde, son üründe kurşun bulunup bulunmadığı, AAS ile tespit edilmektedir. Madencilik sektöründe ise, çıkarılan cevherdeki maden miktarının tespitinde AAS kullanılmaktadır. AAS' nin en yaygın kullanıldığı ve en başarılı uygulandığı alanlardan biri su analizidir. Çevre sağlığı ve güvenliği alanında içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve endüstriyel atık sularda eser element analizinde uzmanların başlıca kullandığı yöntem AAS' dir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

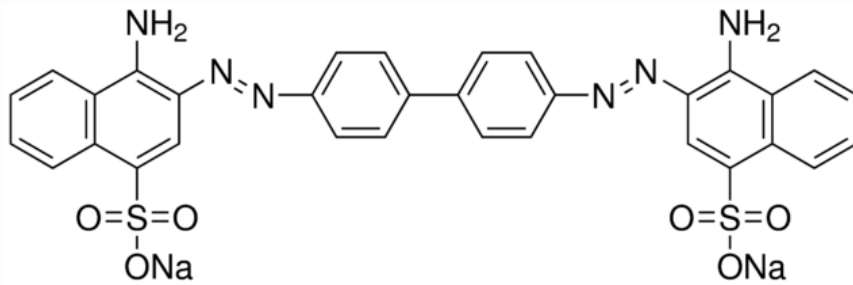
3.1. Reaktifler

Co(II) ve Pb(II) stok standart çözeltileri (1000 mg L^{-1}) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tuzlarının (Merck, Darmstadt, Almanya) deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanmıştır. Yöntemde kullanılan ekstraksiyon çözücüsü, 1-dodekanolün (Merck, Darmstadt, Almanya) yoğunluğu ve erime noktası değerleri sırasıyla 0.8309 g mL^{-1} ve 24°C olup, sıvı şeffaf görünümlü primer alkol' dür. Kimyasal formülü Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 1-dodekanolün Kimyasal Formülü

Kompleksleştirici madde olarak kullanılan ve kimyasal formülü Şekil 3.2 verilmiş olan Congo Red (CR) benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sülfonik asit sodyum tuzu (Merck, Darmstadt, Almanya), $696,66 \text{ g mol}^{-1}$ molekül kütlesine, 360°C ' nin üzerinde erime noktasına sahiptir ve suda çözülebilen, kırmızı renkli bir maddedir.



Şekil 3.2. Congo Red' in Kimyasal Formülü

Kurşun ve kobalt ekstraksiyonu için örnek pH'ını sırasıyla 11.0-11.5 ve 10.0-10.5 aralıklarında ayarlamak için $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ tampon sisteminde kullanılan reaktifler Merck, Darmstadt, Almanya' dan sağlanmıştır. %8 (v/v) didesil dimetil amonyum klorür (DDMAC) (Merck, Darmstadt, Almanya) çözeltisi uygun miktarda

DDMAC su içinde çözülerek hazırlanmıştır. Kullanılan tüm reaktifler analitik reaktif sınıfındadır. Tüm çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Olası kontaminasyonu gidermek için tüm cam malzemeler en az 24 saat boyunca %10'luk hidroklorik asit (Merck, Darmstadt, Almanya) içerisinde bekletilmiş ve daha sonra deiyonize su ile üç kez durulanmıştır. Engelleme çalışmalarında alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin tuzlarının deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanan çeşitli çözeltiler kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

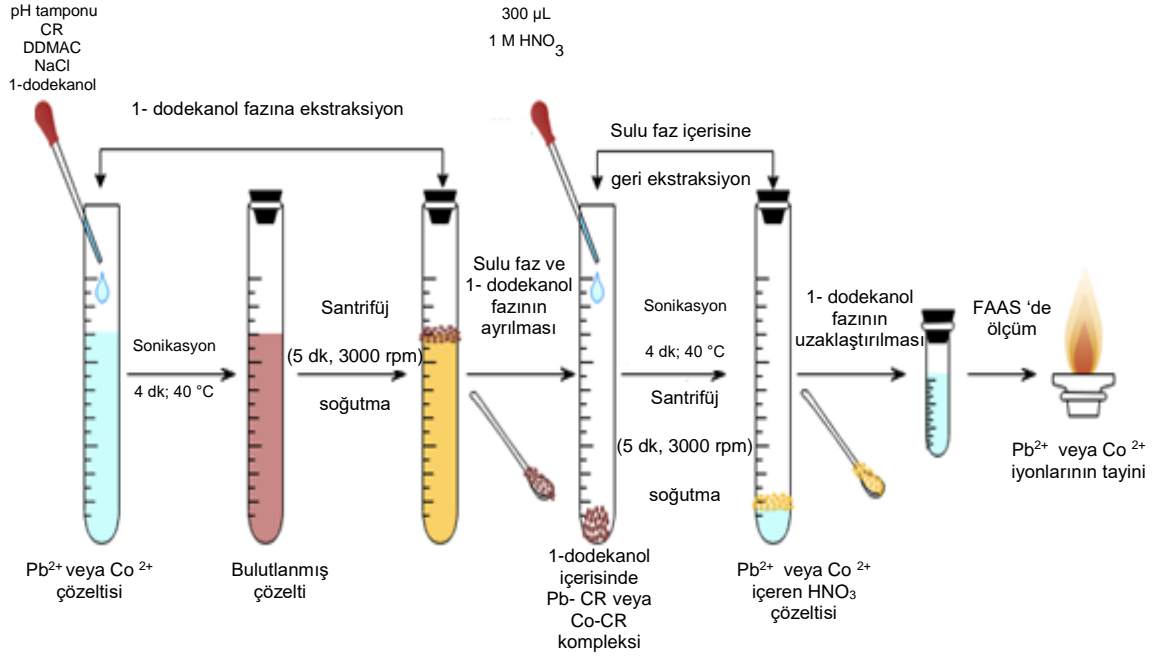
Co(II) ve Pb(II) analizlerinde, Perkin-Elmer AAnalyst 800 alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Perkin Elmer, USA) kullanılmıştır. Üretici tarafından önerilen analitik dalga boyu kurşun için (283.3 nm) ve yarı genişliği (0.7 nm) kobalt için (220.7 nm) ve yarı genişliği (0.7 nm) seçilmiştir. Tüm pH ölçümleri, pH elektrodu içeren dijital pH metre ile gerçekleştirilmiştir (IsoLab Laborgeräte GmbH, Almanya). Faz ayrımını hızlandırmak için bir santrifüj kullanılmıştır (Hettich-Eba 21 model, Almanya). Yöntemin ultrason yardımlı emülsifikasyon işlemine 53 kHz, 100 W sıcaklık kontrollü ultrasonik banyo (Kudos SK3310LHC, Şangay) kullanılmıştır.

3.3. Deneyin Yapılışı

Ultrason emülsifikasyonu destekli-ikili katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (USAE-*d*SFODME) tekniği kullanılarak FAAS' de yapılan Pb(II) ve Co(II) iyonlarının tayin deneylerinde pH, ekstraksiyon süresi, kullanılan organik faz hacmi, kompleksleştirici derişimi ve miktarı, sıcaklık, örnek hacmi, tuz varlığı, yüzey aktif madde varlığı ve yabancı iyon varlığının ekstraksiyon ve geri-ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

USAE-*i*SFODME yöntemi iki SFODME basamağı içerir. İlk basamakta, 25 mL analit (Pb²⁺ veya Co²⁺) içeren sulu çözeltilere veya gerçek su numunelerine, pH ayarlaması için 2 mL Na₂HPO₄/NaOH tampon çözeltisi ve 500 µL, %0.1 (w/v) CR çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra örnek çözeltilerine 75 µL, % 8 (v/v) DDMAC ve 0.025 g NaCl katısı eklenmiştir. Son olarak da analit çözeltilerine 75 µL, 1-

dodekanol ilave edilmiştir. Konik tp içerisinde, tam ekstraksiyonun sağlanması için 40°C' de 4 dakika ultrasonik emülsifikasyon yapılmıştır. Bu aşamada, kurşun ve kobalt iyonları CR ile sırasıyla Pb-CR ve Co-CR kompleksi oluşturmuşlar, DDMAC ilavesi ile daha hidrofobik karakter kazanarak 1-dodekanol fazına ekstrakte olmuşlardır. Ultrasonik emulsifikasyon sayesinde çok küçük zerrelere ayrışan 1-dodekanol fazının, 3000 rpm' de 5 dakika, santrifüjlenerek tekrar bir araya getirilmesi ve tüpün üzerinde toplanması sağlamıştır. Test tüpünün buzdolabında soğutulmasının ardından 1-dodekanol fazı katılaştırılmış ve bu katılaştırılmış faz başka bir konik tp içine aktarılmıştır. Bu aşamada, organik fazı seyreltip Pb²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının doğrudan tayinini yapmak yerine ikinci bir SFODME prosedürü uygulanmıştır. Bu amaçla Pb-CR ve Co-CR kompleksleri içeren 1-dodekanol fazı 300 µL, 1.0 M HNO₃ zeltisi ile muamele edilmiştir. 40°C' de 4 dakika sonikasyon işlemi uygulanmasının ardından, tp 3000 rpm' de 5 dakika santrifüj uygulayarak faz ayrımı sağlanmıştır. Bu aşamada Pb²⁺ ve Co²⁺ iyonları 1-dodekanol fazından sulu HNO₃ fazına aktarılmıştır. Santrifüj işleminden sonra soğutulan deney tüplerinde altta kalan HNO₃ zelti içerisinde bulunan Pb²⁺ ve Co²⁺ iyonları FAAS' de analize hazır hale gelmiştir. Önerilen prosedürün şematik gösterimi şekil 3.3' te gösterildiği gibidir.



Şekil 3.3. Önerilen prosedürün şematik gösterimi

4.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Co(II) ve Pb(II) iyonlarının USAE- dSFODME tekniği ile önderiştirilmesi

Bu çalışmada sulu örneklerde Pb(II) ve Co(II) iyonlarının tayini için USAE- dSFODME tekniği geliştirilmesi planlanmıştır. Bu amaçla hidrofobik metal kompleksleri elde etmek için kompleksleştirici olarak Congo Red (CR), kullanılmıştır. Oluşturulan CR-metal komplekslerinin 1-dodekanol fazına ekstrakte edilmesinin ardından sulu nitrik asit çözeltisine geri ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Bu sayede organik ekstraksiyon fazının dezavantajları ortadan kaldırır. CR [(benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sülfonik asit) disodyum tuzu] sülfonatlı bir bis-azo boyar maddedir [56]. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi CR üzerinde azo, sülfonat ve amino grupları vardır ve bu gruplar iki farklı elektron verici atom sağlar. Bunlardan biri azo veya amino gruplarındaki N' dir ve diğeri de sülfonat gruplarındaki O' dir. Metaller ve CR arasındaki kompleksleşme bu atomlar üzerinden gerçekleşebilir. [57,58].

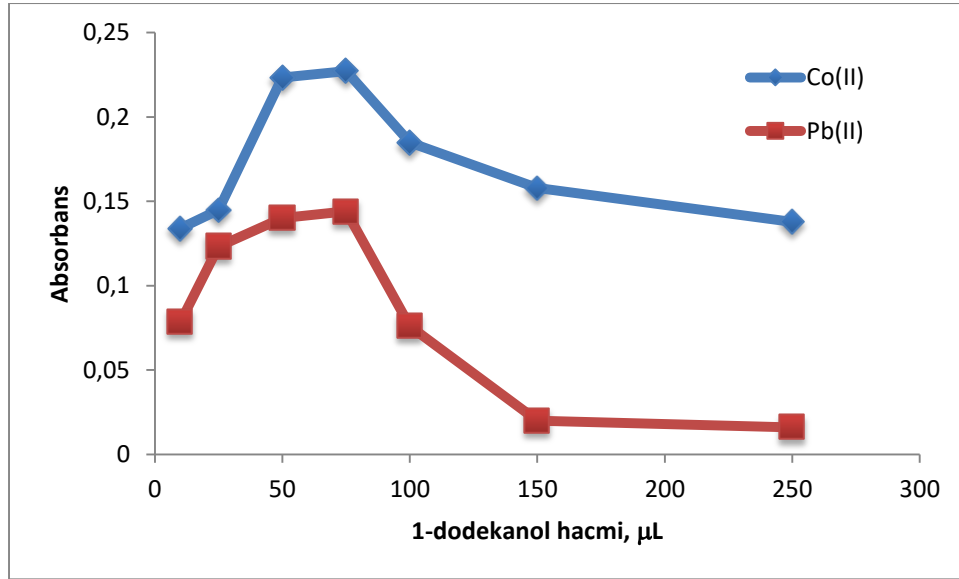
Çalışmanın iki önemli özelliği vardır; birincisi uygulanan ultrason enerjisi ekstraksiyon süresini kısaltmakta ve ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. İkincisi ise, uygulanan ikinci ekstraksiyon (geri ekstraksiyon) basamağı klasik SFODME tekniğindeki 1-dodekanolün sebep olduğu sakıncaların (dodekanolün donmasıyla cihazın boru, hortum ve tüplerinde tıkanıklığa sebep olması) ortadan kaldırmaktadır. Önerilen yöntemin tam olarak karakterize edilmesi için çeşitli parametreler araştırılmış ve optimize edilmiştir.

4.1.1. Ekstraksiyon çözücüsünün ve hacminin belirlenmesi

SFODME tekniğinin geliştirilmesinde en önemli adımlardan ilki uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimidir. Bu yöntemde kullanılacak ekstraksiyon çözücüsünde olması gereken bir takım özellikler vardır: (1) su ile karışmamalı, (2) düşük uçuculuğu sahip olmalı, (3) dikkate değer bir ekstraksiyon verimine sahip olmalı, (4) suyun yoğunluğundan daha düşük bir yoğunluğa sahip olmalı (5) oda sıcaklığında (10- 30 °C aralığında) bir erime noktasına sahip olmalı, (6) düşük toksisite düzeyine sahip olmalıdır [55]. Bu amaçla, 1-dodekanol (yoğunluk: 0.8201-

0.8309 g mL⁻¹; erime noktası: 24 °C) kararlılığı, sudaki düşük çözünürlüğü, düşük buhar basıncı ve düşük fiyatı nedeniyle ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilmiştir.

Ekstraksiyon çözücüsü hacminin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini araştırmak için analit çözeltisine eklenen 1-dodekanol hacmi 10-250 µL aralığında değiştirilmiştir. 10 µL' den daha düşük hacimlerde ekstraksiyon fazının ayrılması güç olduğu için çalışmak mümkün olmamıştır. Çeşitli hacimlerde 1-dodekanol eklenmesinden sonra analite ait absorban değerleri, Şekil 4.1' de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi başlangıçta 10-50 µL aralığında 1-dodekanol hacminin artırılmasıyla absorban değerleri artmış ve daha sonra absorban değerleri 50-75 µL aralığında sabit kalmıştır. Son olarak, absorban değerleri ve dolayısıyla ekstraksiyon verimi, 100 µL' den daha büyük hacimlerde hafifçe azalmıştır. Bu nedenle, sonraki çalışmalarda 1-dodekanolün optimum hacmi 75 µL olarak seçilmiştir.

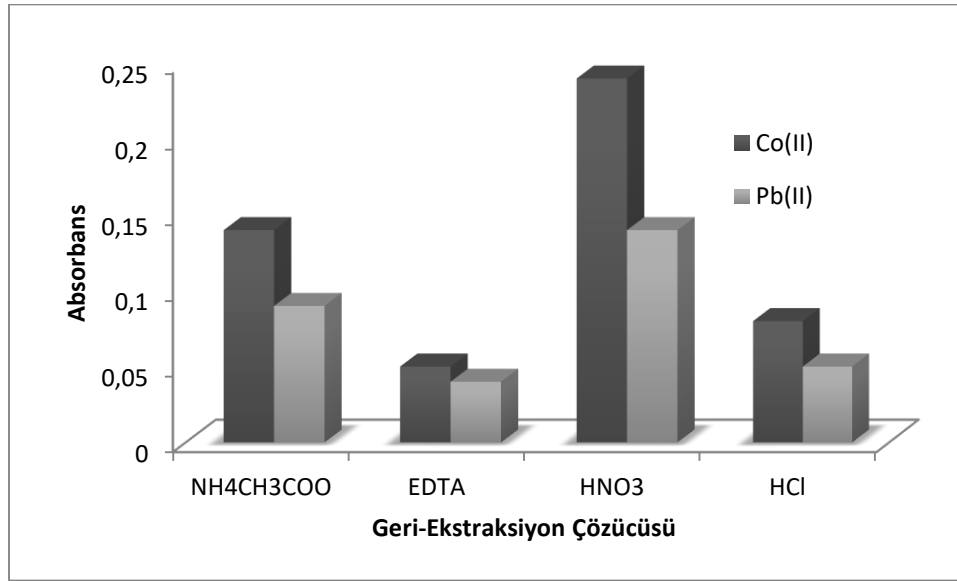


Şekil 4.1. Dodekanol hacminin Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için 100 µg L⁻¹, Pb(II) için 250 µg L⁻¹, pH: Co(II) için 10, Pb(II) için 11, Örnek hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık 40 °C, ekstraksiyon süresi 4 dak.

4.1.2. Geri ekstraksiyon çözeltisinin seçimi

Metal-CR kompleksindeki metal iyonlarının (Co ve Pb) sulu faza geri ekstraksiyonu için birkaç geri ekstraksiyon çözücüsü ile çalışılmıştır. Bu amaçla

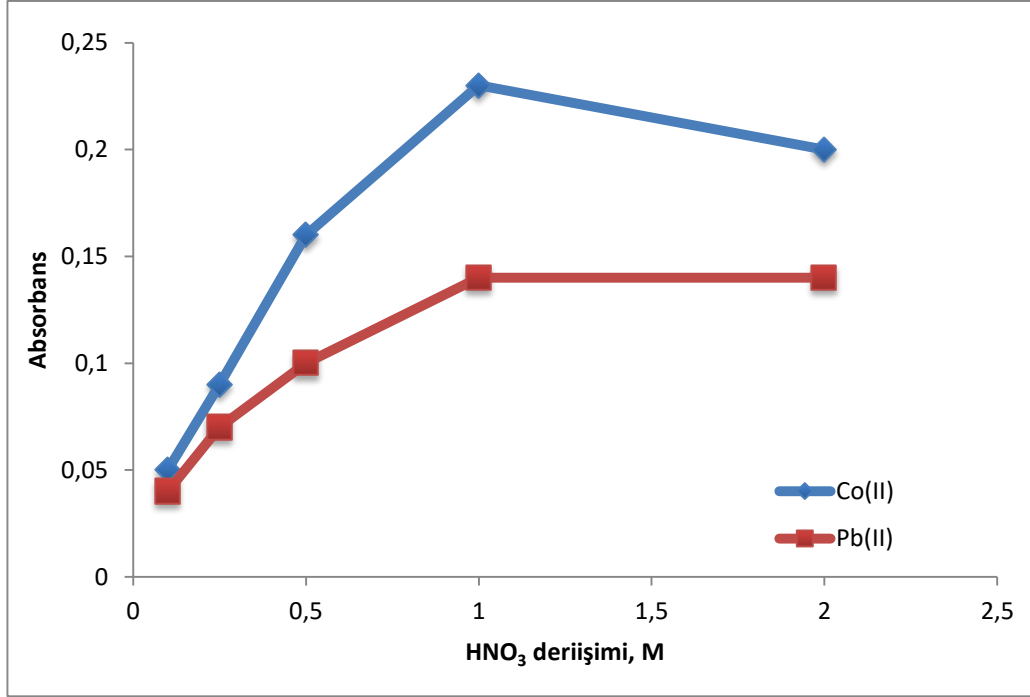
öncelikle metal-CR kompleksi oluşturulup 1-dodekanol fazına alınmış ve ardından da EDTA, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, HCl ve HNO_3 ' in 1 M'lık sulu çözeltileri ile çalışılan metal iyonlarının geri-ekstraksiyonu yapılmıştır. Geri-ekstraksiyonun ardından her bir çözeltideki Co(II) veya Pb(II) iyon derişimi tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2' de sunulmaktadır. Grafikten de görüldüğü gibi en yüksek geri-ekstraksiyon verimi HNO_3 çözeltisi ile elde edildiği için HNO_3 geri-ekstraksiyon çözeltisi olarak seçilmiştir.



Şekil 4.2. Geri-Ekstraksiyon çözeltisinin Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için $100 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için $250 \mu\text{g L}^{-1}$, pH: Co(II) için 10, Pb(II) için 11. Örnek Hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ekstraksiyon süresi 4 dak.

4.1.3. Geri-ekstraksiyon çözeltisinin derişim ve hacminin optimizasyonu

En yüksek ekstraksiyon veriminin elde edileceği HNO_3 derişiminin saptanması amacıyla geri-ekstraksiyon çalışmaları 0.1-2.0 M arasında değişen HNO_3 derişimlerine sahip çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3' de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 1.0 M' dan daha düşük HNO_3 derişimleri Co-CR ve Pb-CR komplekslerinin hidrofobik yapısını bozamamakta ve Co(II), Pb (II) iyonlarının sulu ortama geçmesine yeterli gelmemektedir. Bu nedenle ileriki çalışmalarda 1.0 M HNO_3 çözeltisi seçilmiş ve kullanılmıştır.



şekil 4.3. Geri ekstraksiyon çözeltileri derişiminin Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, Örnekle Hacı 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık 40 $^{\circ}\text{C}$, ekstraksiyon süresi 4 dak.

Kullanılan geri-ekstraksiyon çözeltilerinin hacmi de doğrudan analit derişimini etkileyeceği için önemlidir. Geri-ekstraksiyon çözeltilerinin hacmi, tüm Co(II) ve Pb(II) iyonlarının bu faza geçişine yetecek kadar yüksek, seyrelme etkisi ile Co(II) ve Pb(II) derişimini ve dolayısıyla ekstraksiyon verimini azaltmayacak kadar düşük olmalıdır. Optimum geri-ekstraksiyon çözeltileri hacmini saptamak için HNO₃ hacmi 100-1000 μL arasında değiştirilmiş ve uygun değer 300 μL olarak belirlenmiştir.

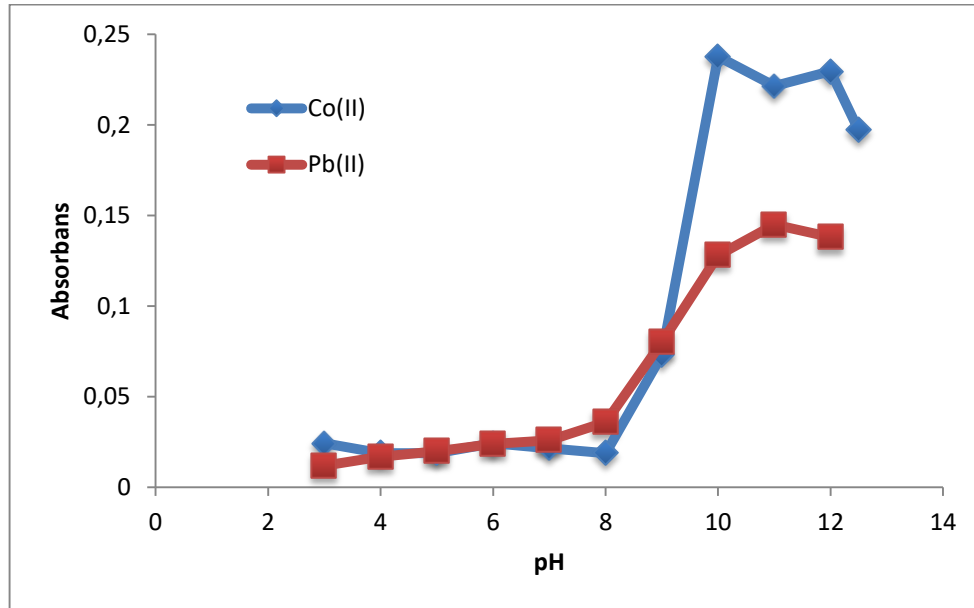
300 μL ' den daha düşük hacimler FAAS' de absorbans sinyalini gözlemek için yeterli gelmezken, daha büyük hacimler, seyrelme etkisi nedeniyle ekstraksiyon veriminde azalmaya sebep olmuştur.

4.1.4. pH etkisi

SFODME yöntemiyle metal iyonlarının önderiştirilmesinin temelinde önce yüklü metal iyonlarının yüksüz, hidrofobik kompleksinin oluşturulması, ardından bu metal

komplekslerinin hidrofobik özellikteki bir çözücüye ekstrakte edilmesi vardır. Kompleks oluşumunda ortam pH' ının önemli bir parametre olduğu bilinmektedir [59,60]. Bu nedenle de, kompleks oluşumunu dolayısıyla ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen pH değerinin belirlenmesi önemlidir. Ekstraksiyon veriminin maksimum olduğu pH değerini belirlemek için uygun tampon çözeltiler kullanılarak, Co(II) ve Pb(II) çözeltilerinin pH' ı 3 ile 12 arasında değiştirilerek en uygun çalışma pH' ı bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4' te verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II) ve $250 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltileri kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, en yüksek absorbans değerleri pH 10-12 aralığında gözlenmiştir. Bu aralığın altındaki ve üstündeki pH değerlerinde elde edilen absorbans değerleri düşük olduğu için daha sonraki Co(II) çalışmalarında pH 10, Pb(II) çalışmalarında ise pH 11 seçilmiştir.

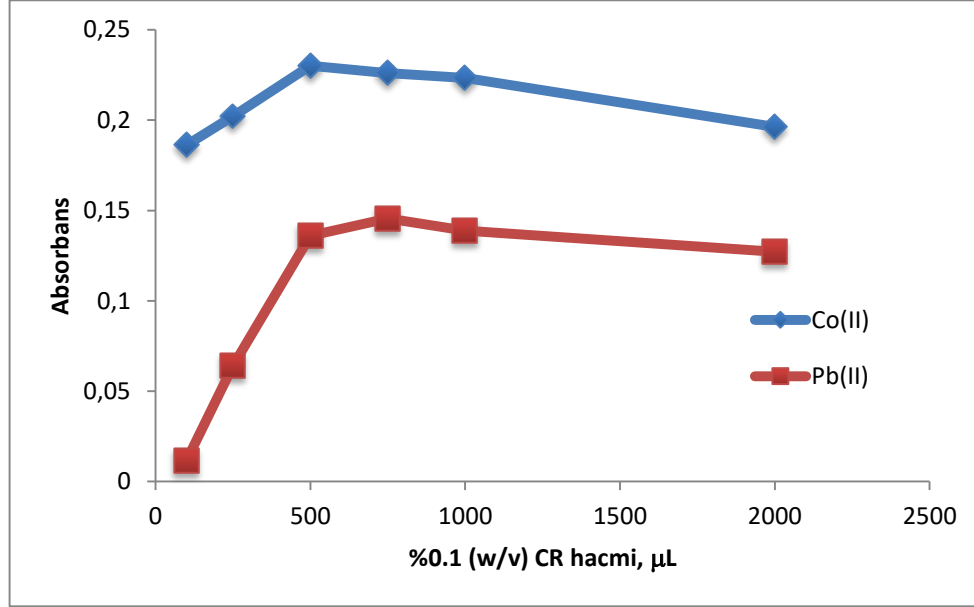


Şekil 4.4. Ortam pH' ının Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için $100 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için $250 \mu\text{g L}^{-1}$, Örnek Hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ekstraksiyon süresi 4 dak.

4.1.5. Kompleksleştirici miktarının etkisi

Analit ekstraksiyonunun etkinliği, metal şelatın organik ve sulu fazlar arasındaki dağılım oranına bağlıdır [61]. Bu çalışmada, daha önce de belirtildiği gibi,

kompleksleştirici madde olarak Congo Red (CR) kullanılmıştır. pH' ı 10' a ayarlanmış $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II) çözeltisine veya pH' ı 11' e ayarlanmış $250 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) çözeltisine 0.1 mL' den 2.0 mL' ye kadar değişen hacimlerde % 0.1 (w/v) CR çözeltisi eklenerek kompleksleştirici maddenin ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5' te sunulmuştur.



Şekil 4.5. Kompleksleştirici hacminin Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için $100 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için $250 \mu\text{g L}^{-1}$, pH: Co(II) için 10, Pb(II) için 11. Örnek Hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ekstraksiyon süresi 4 dak.

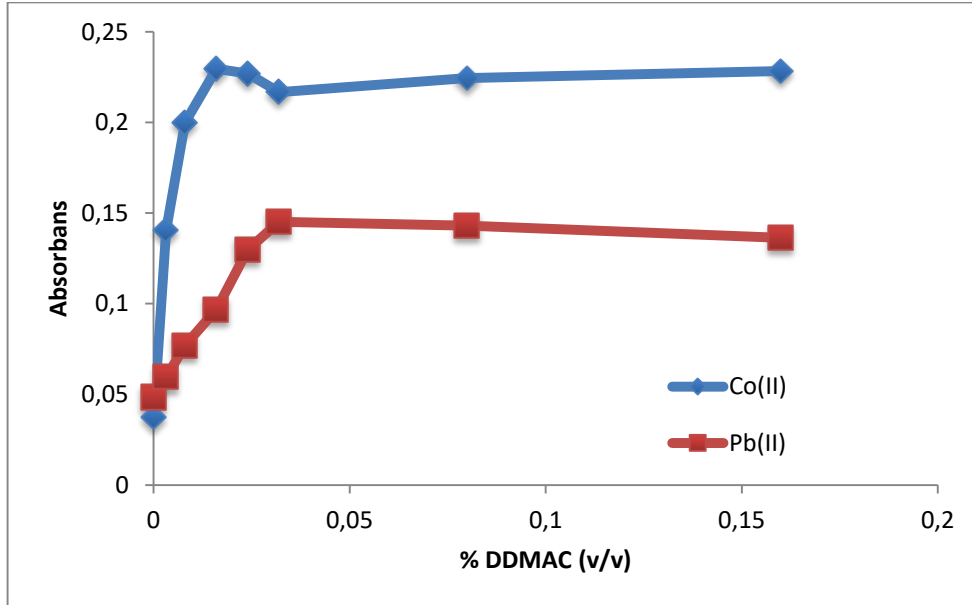
Şekilden de görüldüğü gibi, kompleksleştirici madde miktarı arttıkça Co(II) ve Pb(II) iyonlarına ait absorbans değeri artmakta ve 1 mL' den sonra azalmaktadır. Düşük CR hacimlerdeki absorbans değerinin düşük olması, eklenen CR miktarının ortamda bulunan tüm Co(II) ve Pb(II) iyonlarını kompleksleştirmeye yetmemesinden ve dolayısıyla da Co(II) ve Pb(II) iyonlarının tamamının ekstrakte olmamasından kaynaklanmaktadır. 1 mL' den daha yüksek CR miktarlarında ise kompleksleşmiş Co-CR ve Pb-CR kompleksleri ile birlikte kompleks oluşturmamış CR moleküllerinin de 1-dodekanol fazına geçip, bu fazı doygunluğa ulaştırmasından kaynaklanıyor olabilir. Bu sonuçlar doğrultusunda Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonu için devam eden çalışmalarında 0.5 mL, %0,1(w/v) CR miktarı optimum değer olarak seçilmiştir.

4.1.6. Katyonik Yüzeysel Aktif Maddenin Etkisi

Çözeltide oluşmuş Co-CR ve Pb-CR komplekslerinin, apolar ve hidrofobik olan organik damlaya ekstrakte edilebilmesi için oluşan kompleksin de apolar ve hidrofobik özellikte olması gereklidir. Oluşan kompleks üzerinde negatif yükler varsa, deney ortamına katyonik yüzeysel aktif madde eklenmesi yapılarak, yüksüz bir iyon çifti oluşumu sağlanır [62].

Tez kapsamında katyonik yüzeysel aktif maddenin etkisini incelemek için diğer tüm koşullar sabit tutularak didesil dimetil amonyum klorür (DDMAC) %0-0.16 aralığında değişen hacimlerde deney ortamına eklenmiştir. Sonuçlar, eklenen DDMAC hacminden %DDMAC değerleri hesaplanarak grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.6' de sunulmuştur.

Grafikte görüldüğü gibi, DDMAC' nin Co(II) ve Pb(II) ekstraksiyonunun verimine etkisi oldukça yüksektir. Optimum değer olarak %0.016 DDMAC derişimi seçilmiştir. Bu da %8 (v/v) DDMAC çözeltisinden 50 µL kullanılması ile sağlanmaktadır.

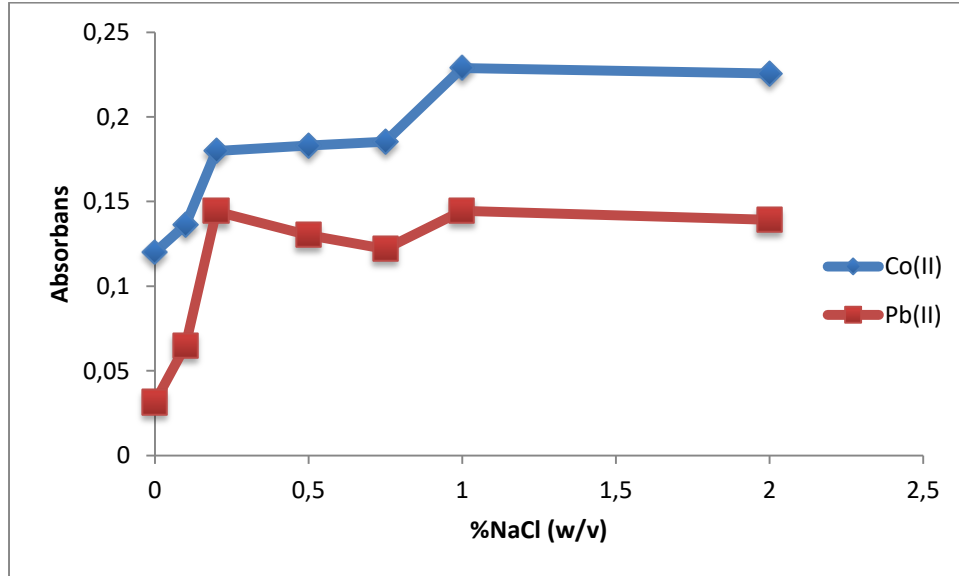


Şekil 4.6. DDMAC hacminin Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için 100 µg L⁻¹, Pb(II) için 250 µg L⁻¹, pH: Co(II) için 10, Pb(II) için 11. Örnek Hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık 40 °C, ekstraksiyon süresi 4 dak.

4.1.7. Tuz Etkisi

Ekstraksiyon ortamında tuzun varlığı sulu fazın iyonik kuvvetini artırarak metal iyonlarının sulu fazdaki çözünürlüğünü azaltır ve böylece organik faza geçişini kolaylaştırarak ekstraksiyon verimini arttırabilir (salting-out etkisi). Aynı zamanda deney ortamına eklenen tuz, ortamın vizkositesini arttıracığından, analit iyonlarının ekstraksiyon fazına geçişini negatif olarak etkileyebilmektedir [63]. Bu nedenle tuz varlığının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmelidir.

Bu çalışmada tuz etkisini belirlemek amacıyla diğer deneysel koşullar sabit tutularak, ekstraksiyon ortamında %0 ve %2 (w/v) aralığında tuz derişimi olacak şekilde NaCl katısı eklenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.7' te grafik halinde verilmiştir. Grafiğe bakıldığında deney ortamına eklenen tuz miktarı arttıkça absorbans değerinde artışlar gözlenmiştir. %1 değerinden sonra tuz miktarındaki artışın absorbans değerini değiştirmediği görülmektedir. Buna göre tuz varlığının ekstraksiyon verimine pozitif bir etkisi olduğuna ve takip eden diğer deneylerde %1 (w/v) NaCl eklenmesine karar verilmiştir.

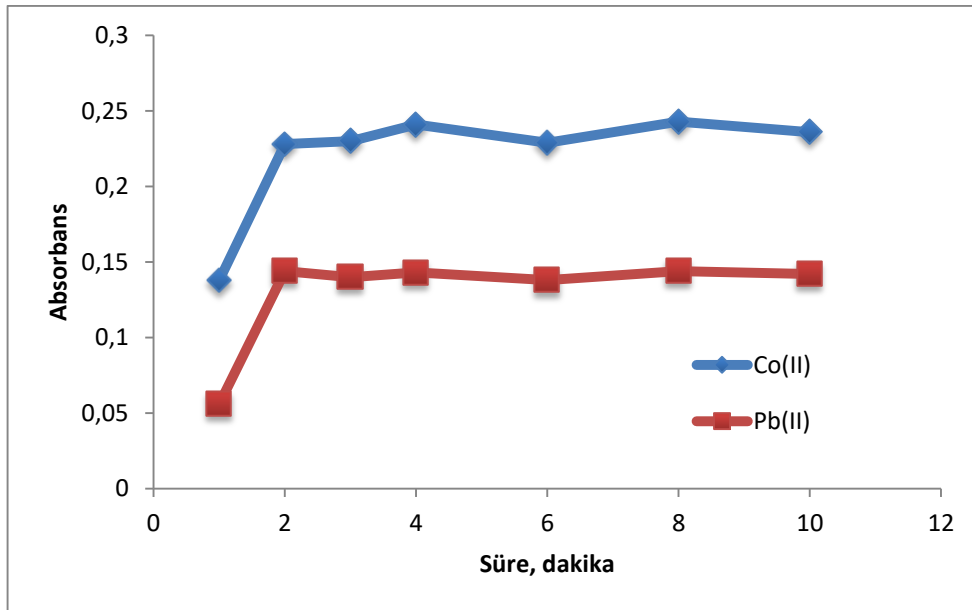


Şekil 4.7. Tuz miktarının Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için $100 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için $250 \mu\text{g L}^{-1}$, pH: Co(II) için 10, Pb(II) için 11. Örnek Hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ekstraksiyon süresi 4 dak.

4.1.8. Ekstraksiyon ve Geri-ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Uygun ekstraksiyon süresinin seçilmesi, organik fazın dağılımını doğrudan etkilediğinden ekstraksiyon verimi açısından oldukça önemlidir. Sürenin kısa olması, emülsifikasyon aşamasının yarım kalması sebebiyle ekstraksiyon işleminin dengeye ulaşamamasına sebep olacağından, ekstrakte olan analit miktarını olumsuz yönde etkiler. Ekstraksiyon süresinin fazla uzun olması da ekstrakte olan analitin bir kısmının sulu faza geri dönmesine ya da oluşan kompleksin bozunmasına yol açabileceğinden ekstraksiyon veriminde düşümlere neden olabilir. Ayrıca gereğinden fazla uzun tutulan sonikasyon işlemini, takip eden santrifüj aşamasında sulu ve organik fazların tam olarak ayrılması gerçekleşemeyebilir.

Ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi, ekstraksiyon süresi 1 ile 10 dakika arasında değiştirilerek ve diğer deneysel koşullar sabit tutularak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’ da verilmiştir.



Şekil 4.8. Ekstraksiyon süresinin Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için $100 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için $250 \mu\text{g L}^{-1}$, pH: Co(II) için 10, Pb(II) için 11. Örnek Hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), sıcaklık $40 \text{ }^\circ\text{C}$

Grafikte görüldüğü gibi, birinci dakikadan itibaren absorbansta hızlı bir artış olmuştur. 2-10 dakika aralığında absorban değerlerinin birbirlerine çok yakın

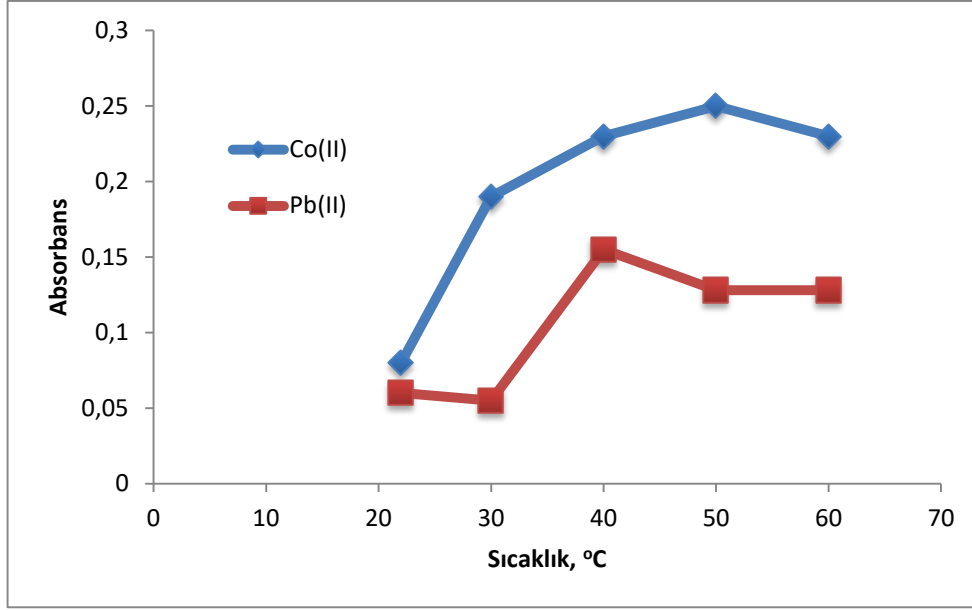
olması analit ile kompleksleştirici arasında kinetiği yüksek bir dengenin oluştuğunu göstermektedir. Bu gözlemler sonucunda 2 dakikanın üzerindeki ekstraksiyon süresinin yeterli olduğuna karar verilmiş ve 4 dakika optimum ekstraksiyon süresi olarak seçilmiştir.

Ekstraksiyon süresinin optimizasyonu için yapılan çalışmalar, geri-ekstraksiyon çalışmalarına da uygulanmıştır. 4 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edilen organik faza 1.0 M HNO₃ eklendikten sonra 2-10 dak arasında değişen sürelerde sonikasyon uygulanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda geri-ekstraksiyon için de optimum süre 4 dakika olarak tespit edilmiş ve yapılan deneylerde bu değer kullanılmıştır.

4.1.9. Sıcaklığın ekstraksiyon ve geri-ekstraksiyon üzerine etkisi

Sıcaklık, hem emülsifikasyon aşamasını hem de organik fazın sudaki çözünürlüğünü etkilemesi bakımından ekstraksiyon verimiyle doğrudan alakalıdır [9]. Ekstraksiyon sıcaklığının 30 °C' den düşük olması durumunda, ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen 1-dodekanol' ün donma noktasının (22-24°C) oda sıcaklığına yakın olması nedeniyle ekstraksiyon ortamında daha viskoz bir durumda bulunacak ve emülsifikasyon işlemi verimli bir şekilde gerçekleşmeyecektir. Yüksek sıcaklıklarda ise 1-dodekanol' ün sudaki çözünürlüğü ve buharlaşma ihtimali artacak ve damla hacminin azalmasıyla ekstraksiyon verimi ve absorpsiyon değerleri düşecektir. Ayrıca yüksek sıcaklık değerleri oluşan komplekslerin bozulmasına neden olacaktır.

Sıcaklığın çalışılan metal iyonlarının USAE- İSFODME tekniği ile ekstraksiyon verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, sıcaklık 22°C – 60°C arasında değiştirilmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.9' de grafik halinde verilmiştir.



Şekil4.9. Sıcaklığın Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Başlangıç derişimi: Co(II) için $100 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb(II) için $250 \mu\text{g L}^{-1}$, pH: Co(II) için 10, Pb(II) için 11. Örnek Hacmi 25 mL, CR Derişimi %0.1 (w/v), ekstraksiyon süresi 4 dak.

Grafikten görüldüğü üzere, maksimum absorbans değerleri 40-50°C aralığında elde edilmiş, ideal çalışma sıcaklığı 40°C olarak seçilmiştir. Tezin devamında yapılan deneylere belirlenen bu sıcaklık değeriyle devam edilmiştir. Benzer çalışmalar geri-ekstraksiyon aşaması için de yürütülmüş ve optimum sıcaklık yine 40°C olarak belirlenmiştir.

4.1.10. Yabancı iyonların etkisi

Doğal örneklerde Co(II) ve Pb(II) iyonları haricindeki diğer iyonlar Co(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon verimini etkileyebilir. Yabancı iyonların etkisini araştırmak için, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Co(II) veya $250 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) iyonlarını içeren 25 mL çözeltilere farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklenerek, optimize edilmiş prosedür uygulanmıştır. Eklenen her bir yabancı iyon, analitin absorbans değerinde $\pm\%5$ farklılığa neden olduğu zaman, türün engelleme yaptığı kabul edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de özetlenmiştir. Verilen sonuçlara göre, yöntemin bir arada bulunduğu iyonlara karşı iyi bir toleransa sahip olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Co (II) ve Pb(II) analizinde yabancı iyon etkisi

M ^a	[Pb ²⁺]:[M]	[Co ²⁺]:[M]	M ^a	[Pb ²⁺]:[M]	[Co ²⁺]:[M]	M ^a	[Pb ²⁺]:[M]	[Co ²⁺]:[M]
K ⁺	>1:5000	>1:5000	Zn ²⁺	1:500	1:500	Mn ²⁺	1:500	1:500
Na ⁺	>1:5000	>1:5000	Co ²⁺	1:1000	-	Cl ⁻	>1:5000	>1:5000
Mg ²⁺	>1:5000	>1:5000	Pb ²⁺	-	1:500	CO ₃ ²⁻	1:100	1:1000
Fe ³⁺	1:500	1:500	Cr ³⁺	1:1000	1:500	CrO ₄ ²⁻	1:2000	1:2000
Cd ²⁺	1:500	1:500	Ni ²⁺	1:100	1:500	Cu ²⁺	1:500	1:500
NH ₄ ⁺	>1:5000	>1:5000	SCN ⁻	1:2000	1:2000	Al ³⁺	1:100	1:100

M^a: Engelleyici iyon

4.1.11. USAE-*d*SFODME Tekniğinin Co(II) ve Pb(II) Tayini için Analitik Performans Özellikleri

USAE- *i*SFODME tekniği uygulanmadan sulu metal iyonu standart çözeltilerinin kullanılmasıyla elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi Co(II) için $A = 4.51 \times 10^{-5} C + 1.87 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0,999$) ve Pb(II) için $A = 5.22 \times 10^{-6} C + 1.79 \times 10^{-4}$ ($R^2 = 0,999$) olarak bulunmuştur. Burada *A*, absorbans; *C* ise analit çözeltisinin derişimini ($\mu\text{g L}^{-1}$) ifade eder. Bu kalibrasyon eğrileri için doğrusal çalışma aralıkları Co(II) için 500 – 4,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb(II) için 2,500 – 75,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ dir.

Optimize edilmiş USAE- *d*SFODME tekniğinin uygulanmasıyla elde edilen doğrusal derişim aralıkları Co(II) için 10 - 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb(II) için 10 – 1,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve elde edilen kalibrasyon doğrularına ait denklemler Co(II) için $A = 2.15 \times 10^{-3} C + 9.66 \times 10^{-4}$ ($R^2=0,998$) ve Pb(II) için $A = 4.24 \times 10^{-4} C - 2.79 \times 10^{-3}$ ($R^2=0,994$) bulunmuştur.

Zenginleştirme faktörü (EF), analit iyonlarının önderiştirme işleminden sonra elde edilen doğrunun eğiminin, sulu kalibrasyon doğrusunun eğimine oranından hesaplanmış ve Co(II) iyonları için 48 ve Pb(II) için 81 olarak bulunmuştur.

Pb(II) içeren sertifikalı örnek TM-61.2 ve Co(II) içeren sertifikalı örnek TM-27.3 kullanılarak metodun doğruluğu test edilmiştir. Kobalt için seçilmiş olan sertifikalı örnek içindeki Co(II) derişimi önerilen metodun LOD değerinden düşük olduğu için

bu örneğe 10 mg L⁻¹ derişiminde Co(II) eklendikten sonra tayin yapılmıştır. Elde edilen derişim ve geri kazanım değerleri Çizelge 4.2' de verilmiştir ve üç paralel deneyin ortalamaları ve elde edilen sonuçlar ile onaylı değer arasındaki tutarlılığı kanıtlamaktadır. Bu sonuçlar ayrıca geliştirilmiş USAE- dSFODME yönteminin kurşun ve kobalt tayini için başarılı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. USAE- dSFODME metodu ile sertifikalı referans örneklerinde Co(II) ve Pb(II) tayin sonuçları ($n = 3$)

Analit	Örnek	Sertifika değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Gerikazanım %
Pb (II)	TM-61.2	61.4	-	60.9 \pm 1.3	99 \pm 1
Co (II)	TM-27.3	2.05	10	11.8 \pm 2.1	98 \pm 2

4.2. Musluk ve Göl Suyunda Co(II) ve Pb(II) analizi

Yöntemin geçerliliğini değerlendirmek için optimum koşulların belirlenmesinin ardından yöntemin gerçek matriks ortamındaki etkinliğinin belirlenmesi amacıyla musluk (Ankara, Türkiye) ve göl (Ankara, Türkiye) gibi farklı su numuneleri toplanmasıyla USAE-dSFODME gerçekleştirildi. Bu deneyler sırasında bu su örneklerine farklı miktarlarda kurşun ve kobalt ilave edilerek optimize yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 'te verilmiştir. Sunulan tablodan görüldüğü üzere, gerçek su numuneleri için geri kazanım değerleri her zaman % 95' ten büyük olmuştur ve bu sonuçlar, önerilen yöntemin doğruluğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.3. Çeşitli su örneklerinde Co(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini ($n = 3$)

Örnek	Eklenen($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Geri kazanım (%)	
		Pb(II)	Co(II)	Pb(II)	Co(II)
Musluk suyu	0	0	0	-	-
	25.0	24.1 \pm 0.9	24.2 \pm 1.6	96 \pm 1	97 \pm 2
	50.0	48.6 \pm 1.3	48.3 \pm 2.0	97 \pm 2	97 \pm 1
	100.0	98.1 \pm 1.9	97.6 \pm 2.4	98 \pm 1	98 \pm 2
Göl suyu	0	7.6 \pm 0.2	0	-	-
	25.0	31.9 \pm 1.1	23.8 \pm 1.4	98 \pm 2	95 \pm 1
	50.0	56.1 \pm 1.4	50.2 \pm 1.9	97 \pm 2	100 \pm 2
	100.0	106.2 \pm 1.8	96.3 \pm 2.1	99 \pm 1	96 \pm 1

4.3. USAE-dSFODME Yönteminin Co(II) ve Pb(II) için Analitik Performans Özellikleri

Önerilen USAE-dSFODME yönteminin analitik performans özelliklerini değerlendirmek için hesaplanmış bazı analitik parametreler Çizelge 4.4' te listelenmiştir. Yönteme ait kesinlik değerleri, tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik olarak iki şekilde tanımlanmış ve hesaplanmıştır.

USAЕ-dSFODME yönteminin uygulanmasına ait analitik performans özelliklerinin Çizelge 4.4' deki tanımlara uygun olarak hesaplanmasıyla elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.5' te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. USAE-dSFODME Tekniğine Ait Bazı Analitik Performans Kriterlerinin Tanımlanması ve Hesaplanması

Analitik Özellik	Tanım	Hesaplama
Zenginleştirme faktörü (EF)	FAAS' de ekstraksiyon sonrası alınan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin (m_{org}) önderiştirme işlemi uygulanmamış standartları ile elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimine (m_{st}) oranı	$EF = m_{org}/m_{st}$
Gözlenebilme Sınırı (LOD) ($\mu\text{g/L}$)	Zemin gürültüsünden farklı olarak tespit dileyen, fakat miktarı tayin edilemeyen, en düşük analit derişimi.	$LOD = 3S/m$
Tayin Sınırı (LOQ) ($\mu\text{g/L}$)	Analitin saptanabilenen düşük konsantrasyonu	$LOQ = 10S/m$
Doğrusal Çalışma Aralığı ($\mu\text{g/L}$)	Doğrusal bir kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir derişim aralığı	(kalibrasyon eğrisinden elde edilir)
Korelasyon Katsayısı (R^2)	Değişkenler arasındaki doğrusal ilişkinin derecesi	(kalibrasyon eğrisinden elde edilir)
Kesinlik (% RSD)	Tekrarlanabilirlik Derişimi bilinen analit çözeltisi için aynı gün uygulanan belirli sayıda (n) ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen verilerin birbirine yakınlığı	$\% RSD = (S/x_{ort}) \times 100$
	Tekrar Üretilebilirlik Derişimi bilinen analit çözeltisi için arka arkaya belirli sayıda gün (n) boyunca tekrarlanan ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen verilerin birbirine yakınlığı	

S: standart sapma, m: eğim

Çizelge 4.5. USAE-*d*SFODME yöntemiyle Pb(II) ve Co(II) önderiştirilmesi uygulanmasına ait analitik performans özellikleri

Analitik Özellik	Değer	
	Pb(II)	Co(II)
Zenginleştirme Faktörü (EF)	81	48
Gözlenebile Sınırı (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$) ($n = 10$)	2.6	2.8
Tayin Sınırı (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$) ($n = 10$)	8.8	9.2
Doğrusal Çalışma Aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10 - 1,000	10 – 400
Kesinlik (%RSD) ($n = 10$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb ²⁺ , $250 \mu\text{g L}^{-1}$ Co ²⁺)		
Tekrarlanabilirlik	2.3	4.6
Tekrar üretilebilirlik	3.2	5.3

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında ultrason emülsifikasyonu destekli-ikili-katılaştırılmış yüzen organik damla mikro ekstraksiyon tekniği (USAE-dSFODME) ilk kez çalışılmış olup, metod ile sulu numunelerdeki eser düzeydeki kurşun ve kobalt iyonlarının önderleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Önerilen USAE-dSFODME yönteminde klasik SFODME' nin 1-dodekanolün, oda sıcaklığına yakın donma noktasına sahip olması yüzünden, FAAS cihazının çeşitli parçalarında sebep olduğu tıkanma problemi ortadan kaldırılmış. Bu amaçla, ikinci ekstraksiyon basamağı uygulanmış ve analit iyonları sulu ortama ekstrakte edilmiş, bu sayede de 1-dodekanolün sebep olacağı olumsuz etkiler ortadan kaldırılmıştır. Ek olarak, ultrason enerjisinin uygulanması ile ekstraksiyon süresi kısalmış ve ekstraksiyon veriminin artması sağlanmıştır. Klasik SFODME yönteminin düşük maliyet, hızlılık, basitlik, yüksek zenginleştirme faktörü ve ekstraksiyon verimliliği gibi bilinen avantajlarına ek olarak getirilen yenilikler doğal su numunelerinde eser düzeyde bulunan kurşun ve kobalt iyonlarının tayininde kullanılabilecek uygun bir yöntemdir.

Pb(II) ve Co(II) iyonlarının maksimum verimle ekstraksiyonunun sağlanabilmesi için ekstraksiyon verimine etki eden tüm parametreler optimize edilmiştir. Metal iyonlarının ekstraksiyon fazı olarak seçilmiş olan 1-dodekanole ekstraksiyonu sayesinde önderleştirilebilmesi için öncelikle ilgilenilen metal iyonunun yüksüz kompleksinin oluşturulması gerekmektedir. Bu amaçla çalışmada kompleksleştirici olarak CR kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda CR için en uygun miktarın 0.5 mL, %0.1(w/v) olduğu saptanmıştır. Optimize edilen bir diğer parametre kullanılan ekstraksiyon fazı hacmidir. Bu amaçla 1-dodekanol hacmi 10-250 µL aralığında değiştirilmiş ve uygun değer 75 µL olarak seçilmiştir.

Çözeltide oluşmuş Co-CR ve Pb-CR komplekslerinin, apolar ve hidrofobik olan organik damlaya ekstrakte edilebilmesi için oluşan kompleksin de apolar ve hidrofobik özellikte olması gereklidir. Oluşan kompleks üzerinde negatif yükler olduğu düşüncesiyle deney ortamına katyonik yüzeyce aktif madde olan DDMAC

eklenerek kompleksin yüksüz olması sağlanmıştır. DDMAC için en uygun derişim %0.016 (v/v) olarak bulunmuştur.

Ekstraksiyon verimini etkileyen önemli parametrelerin başında pH gelmektedir ve optimizasyon çalışmaları sonucu en uygun pH değeri Pb(II) için 11 ve Co(II) için 10 olarak belirlenmiştir.

1-dodekanol fazına ekstrakte edilen metal iyonlarının sulu faza geri ekstraksiyonu için geri ekstraksiyon çözeltisinin seçilmesi ve seçilen çözeltinin derişiminin ve hacminin belirlenmesi amacı ile bir dizi deney yürütülmüş ve çalışılmış olan EDTA, NH₄CH₃COO, HCl ve HNO₃ çözeltiler içinde en uygun olanın HNO₃ olduğu bulunmuştur. HNO₃ çözeltisi için optimum derişim ve hacim sırasıyla 1.0 M ve 300 µL' dir.

Co(II) ve Pb(II) için yapılan diğer çalışmalarda uygun sıcaklık 40 °C, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon süreleri 4' er dakika olarak belirlenmiştir. Ayrıca %1 (w/v) derişiminde NaCl varlığının ekstraksiyon verimini artırdığı gözlenmiştir.

Optimize edilmiş koşulların uygulanması ile elde edilen zenginleştirme faktörü değerleri Pb(II) ve Co(II) için sırasıyla 81 ve 48' dir. Buna ek olarak gözlenebilme sınırı Pb(II) için 2.6 µg L⁻¹, Co(II) için 2.8 µg L⁻¹ ve tayin sınırı Pb(II) için 8.8 µg L⁻¹, Co(II) için 9.2 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğunu saptamak için optimize edilmiş deney koşulları Co(II) ve Pb(II) içeren sertifikalı örneklere uygulanmış ve Pb(II) için %99 ve Co(II) için %98 değerinde geri kazanım elde edilmiştir.

Son olarak metot musluk suyu ve göl suyu örneklerine uygulanmış ve %95 ile %100 arasında değişen geri kazanım değerleri bulunmuştur.

Çizelge 5.1. Önerilen tekniğin literatürdeki diğer Co(II) iyonlarını önderiştirme yöntemleri ile karşılaştırılması

Analitik yöntem	Tayin tekniği	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Doğrusal aralık ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	EF	Referans
DLLME-SQT	FAAS	4.7	10-250	2.5	48	[64]
USAEME	Uv-Gör	0.14	2-150	<2.5	200	[65]
VALS-DLLME	Uv-Gör	40	1000-10000	2.10	13.5	[66]
ISFME	FAAS	0.97	5-100	2.4	50	[67]
CPE	Uv-Gör	7.5	--	2.7	10	[68]
USAE- δ SFODME	FAAS	2.8	10-400	4.6	48	Bu method

Çizelge 5.2. Önerilen tekniğin literatürdeki diğer Pb(II) iyonlarını önderiştirme yöntemleri ile karşılaştırılması

Analitik yöntem	Tayin tekniği	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Doğrusal aralık ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	EF	Referans
DLLME-SFO	FAAS	0.5	1.5-80	2.0	50	[69]
CPE	FAAS	5.27	7.5–3500	1.6	30	[70]
RS-CPE-	FAAS	4.3	1200' e kadar	4.9	39	[71]
CPE	FAAS	3.42	500–10,000	4.8	25	[72]
RS-CPE-	FAAS	1.6	5–400	2.1	40	[73]
USAE- δ SFODME	FAAS	2.6	10-1000	2.3	81	Bu method

Co(II) ve Pb(II) tayini için geliştirilmiş olan USAE- δ SFODME-FAAS tekniği tayin limiti, doğrusal çalışma aralığı, kesinlik ve önderiştirme faktörü gibi analitik özellikler açısından literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2' de sunulmuştur. Tablolar incelendiğinde sunulan çalışma ile elde

edilen sonuçların diğer metodların çoğundan daha iyi ya da onlarla yarışacak düzeyde olduğu açıkça görölmektedir.

Tüm bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda ve eser element analizlerinde önemli olan hassasiyet, hız, örnek hazırlama kolaylığı, maliyet gibi parametreler düşünöldüğünde, yeni bir teknik olan USAE-*d*SFODME tekniğinin, araştırmaya açık, uygulama alanında birçok yenilik sağlayan ve yeşil kimya yaklaşımına uygun olduğu sonucuna varılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Falahnejad M., Zavvar H. Mousavi, H. Shirkhanloo, A.M. Rashidi, Preconcentration and separation of ultra-trace amounts of lead using ultrasound-assisted cloud point-micro solid phase extraction based on amine functionalized silica aerogel nanoadsorbent, *Microchemical Journal*, 125, 236-241. **2016.**
- [2] Liu R., Liang P. Determination of trace lead in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 166-171, **2008.**
- [3] Luo J., Ye Y., Gao Z., Wang Y., Wang W., Trace Element (Pb, Cd, and As) Contamination in the Sediments and Organisms in Zhalong Wetland, Northeastern China, *Soil and Sediment Contamination*, 25, 395-407, **2016.**
- [4] Nekouei S., Nekouei F., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V.K., Mixed cloud point/solid phase extraction of lead(II) and cadmium(II) in water samples using modified-ZnO nanopowders, *Process Safety Environmental Protection*, 99, 175-185, **2016.**
- [5] Howari F.M., Abu-Rukah Y., Goodell P.C., Heavy metal pollution of soils along North Shuna-Aqaba Highway, Jordan, *International Journal of Environment and Pollution*, 22(5), 597-607, **2004.**
- [6] Arain S.S, Kazi T.G., Arain J.B., Afridi H.I., Brahman K.D., Naeemullah, Preconcentration of toxic elements in artificial saliva extract of different smokeless tobacco products by dual-cloud point extraction *Microchemical Journal*, 112, 42-49, **2014.**
- [7] Tuzen M., Saygi K.O., Soylak M., Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes *Journal of Hazardous Materials*, 152, 632-639, **2008.**
- [8] Daşbaşı T., Saçmacı S., Çankaya N., Soykan C., Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for solid phase extraction, preconcentration and determination of trace metals in some dairy samples by flame atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry*, 211, 15, 68-73, **2016.**

- [9] Arpa Şahin Ç., Durukan İ., Ligandless-solidified floating organic drop microextraction method for the preconcentration of trace amount of cadmium in water samples, *Talanta*, 85, 657-661, **2011**.
- [10] Daşbaşı T., Saçmacı Ş., Çankaya N., Soykan C., A new synthesis, characterization and application chelating resin for determination of some trace metals in honey samples by FAAS, *Food Chemistry*, 203, 283-291, **2016**.
- [11] Barfi B., Rajabi M., Zadeh M.M., Ghaedi M., Salavati-Niasari M., Sahraei R., Extraction of ultra-traces of lead, chromium and copper using ruthenium nanoparticles loaded on activated carbon and modified with N,N-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine, *Microchimica Acta*, 182, 1187-1196, **2015**.
- [12] Meeravali N.N., Madhavi K., Kumar S.J., A sensitive speciation analysis of chromium in natural and industrial effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry after a novel ligandless mixed-micelle dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1582-1589, **2016**.
- [13] Rahnema R., Najafi M., The use of rapidly synergistic cloud point extraction for the separation and preconcentration of trace amounts of Ni (II) ions from food and water samples coupling with flame atomic absorption spectrometry determination, *Environmental Monitoring Assessment*, 188, 1-9, **2016**.
- [14] Peng G, He Q., Zhou G., Li Y., Su X., Liu M., Fan L., Determination of heavy metals in water samples using dual-cloud point extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Methods*, 7, 6732-6739, **2015**.
- [15] Moghadam M.R., Shabani A.M.H, Dadfarnia S., Simultaneous spectrophotometric determination of Fe(III) and Al(III) using orthogonal signal correction-partial least squares calibration method after solidified floating organic drop microextraction, *Spectrochimica Acta A*, 135, 929-934, **2015**.
- [16] Fazelirad H., Taher M.A., Ligandless, ion pair-based and ultrasound assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for simultaneous preconcentration of ultra-trace amounts of gold and thallium and determination by GFAAS, *Talanta*, 103, 375-383, **2013**.

- [17] Barfi B., Asghari A., Rajabi M., Mirkhani N., Dispersive suspended-solidified floating organic droplet microextraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs: Comparison of suspended droplet-based and dispersive-based liquid-phase microextraction methods, *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 106574-106588, **2015**.
- [18] Ma J.J., Du X., Zhang J.W., Li L.C., Wang L.Z., Ultrasound-assisted emulsification–microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples, *Talanta*, 80, 980-984, **2009**.
- [19] Xiong J., Zhou G., Guan Z., Tang X., He Q., Wu L., Determination of chlorpyrifos and its main degradation product tcp in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet combined with high-performance liquid chromatography, *Journal of Liquid Chromatography*, 37, 1499-1512, **2014**.
- [20] Jamali M.R., Soleimani B., Rahnama R., Rahimi S.H.A., Development of an in situ solvent formation microextraction and preconcentration method based on ionic liquids for the determination of trace cobalt (II) in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 321–327, **2012**.
- [21] Dominique Lison, *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment*, chapter 34, 743-760, **2015**.
- [22] Cobalt and inorganic cobalt compounds Concise, International Chemical Assessment Document 69, *World Health Organization*, **2006**.
- [23] Al-Saleha I., Shinwaria N., Mashhoura A., El-Din Mohamed G., Abu Ghosh M., Shammasi Z., Al-Nasser A., Is lead considered as a risk factor for high blood pressure during menopause period among Saudi women? , *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 208, 341–356, **2005**.
- [24] Bilal M., Kazi T.G., H. Afridi I., Balal Arain M., Baig J.A. , Khan M., Khan N., Application of conventional and modified cloud point extraction for simultaneous enrichment of cadmium, lead and copper in lake water and fish muscles, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40, 137–144, **2016**.
- [25] Shaha F., Kazi T.G., H. Afridi I., Naeemullah, Baiga J.A., Cloud point extraction for determination of lead in blood samples of children, using different ligands prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study, *Journal of Hazardous Materials* 192, 1132–1139, **2011**.

- [26] Armenta, S. , Garrigues, S. , De la Guardia, M. , Green Analytical Chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 497-511, **2008**.
- [27] Baltussen, E. , Sandra, P. , David, F. , Cramers, C. , Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles, *Journal of Microcolumn Separations*, 11, 737–747, **1999**.
- [28] Baltussen, E. , Cramers, C.A. , Sandra, P.J.F. , Sorptive sample preparation - a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, 3–22, **2002**.
- [29] Kawaguchi, M., Ito R. , Saito, K. , Nakazawa, H. , Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 40, 500–508, **2006**.
- [30] Dietz, C. , Sanz, J. , C´amara C. , Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques, *Journal of Chromatography, A*, 1103, 183–192, **2006**.
- [31] Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., Solvent microextraction into a single drop, *Analytical Chemistry*, 68, 2236-2240, **1996**.
- [32] Biparva, P. , Matin, A.A. , Microextraction Techniques as a Sample Preparation Step for Metal Analysis, *Atomic Absorption Spectroscopy*, **2012**.
- [33] Rezaee, M. , Assadi, Y. , Millani, M.R. , Aghaee, E., Ahmadi, F., Berijani, S., Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1116, 1-9, **2006**.
- [34] Sarafraz-Yazdi, A. , Amiri, A. , Liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 1, 1-14, **2010**.
- [35] Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals—A review, *Analitica Chimica Acta*, 658, 107–119, **2010**.
- [36] Miuar, J. , Ishii, H. , Watanabe, H. , *Japan Society of Analytical Chemistry*, 25, 808–809, **1976**.
- [37] Sanz-Medel, A. , Campa, M. D. F. , Gonzalez, E. B. , Fernandez-Sanchez, M. L. Organized surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta B*, 54, 251–287, **1999**.
- [38] Hu, B. , H, M., Pre-concentration and Sample Treatment Techniques for Trace Element Analysis, Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, China, **2012**.

- [39] Pedersen-Bjergaard, S. , Rasmussen, K.E. , Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis, *Analytical Chemistry*, 71, 2650-2656, **1999**.
- [40] Pedersen-Bjergaard, S. , Rasmussen, K.E. , Grønhaug Halvorsen, T. , Liquid–Liquid Extraction Procedures for Sample Enrichment in Capillary Zone Electrophoresis, *Journal of Chromatography*, A 902, 91-105, **2000**.
- [41] Pedersen-Bjergaard, S. , Rasmussen, K.E. , Liquid-Phase Microextraction with Porous Hollow Fibers, a Miniaturized and Highly Flexible Format for Liquid-Liquid Extraction, *Journal of Chromatography*, A 1184, 132-142, **2008**.
- [42] Shen, G., Lee, H.K. , Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of triazine herbicides, *Analytical Chemistry*, 74, 648–654, **2002**.
- [43] Lu, Y. , Lin, Q., Luo, G., Dai, Y., *Analitica Chimica Acta*, 566, 259, **2006**.
- [44] Khalili Zanjani, M.R. , Yamini, Y. , Shariati, S., Jonsson, J.A., “A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop”, *Analitica Chimica Acta*, 585, 286–293, **2007**.
- [45] Han, D. , Row, K. H., Trends in liquid-phase microextraction, and its application to environmental and biological samples, *Microchimica Acta*, 176, 1–22, **2012**.
- [46] Ley, S.V. , Low, C.M.R., *Ultrasound and Synthesis*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, **1989**.
- [47] Becher, P. , *Emulsions, Theory and Practice*, Reinhold, New York, **1965**.
- [48] Sliwinski, A. , *Ultradźwięki i ich zastosowanie*, Publisher Science and Technology, Warsaw, **1993**.
- [49] Babić, S. , Petrović, M., Kastelan-Macon, M. , *Journal of Chromatography*, A 823, 3, **1999**.
- [50] Pena-Pereira, F. , Lavilla, I., Bendicho, C., Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, 29, **2010**.
- [51] Szreniawa-Sztajnert, A. , Zabiegała, B., Namiesnik, J., Developments in ultrasound-assisted microextraction techniques for isolation and preconcentration of organic analytes from aqueous samples, *Trends in Analytical chemistry*, 49, 45–54, **2013**.
- [52] Wood, R.W., Loomis, A.L., The physical and biological effects of high frequency sound waves of great intensity, *Philosophical Magazine*, 4, 414–417, **1927**.

- [53] Huang, K.J., Wang, H., Ma, M., Sha, M.L., Zhang, H.S., *Journal of Chromatography, A* 1103, 193, **2006**.
- [54] Saleh, A., Yamini, Y., Faraji, M., Rezaee, M., Ghambarian, M., Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Journal of Chromatography, A* 1216, 6673–6679, **2009**.
- [55] Khayatian G., Hassanpoor S, Development of ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of iron and copper in water, food and rock samples, *Journal of Iranian Chemical Society*,10, 113-121, **2013**.
- [56] Sismanoglu T., Pura S., Bastug A.S., “Binary and ternary metal complexes of Congo red with amino acids.” *Dyes and Pigments*, 70, 2, 136-142, **2006**.
- [57] Abollino O., Aceto M., Sarzanini C., Mentasti E., “Behavior of different metal/ligand systems in adsorptive cathodic stripping voltammetry” *Electroanalysis*, 11, 12, 870-878, **1999**.
- [58] Alpdogan G., San N., Dinc Zor F., “Analysis of Some Trace Metals in Fish Species after Preconcentration with Congo Red on Amberlite XAD-7 Resin by Flame Atomic Absorption Spectrometry” *Journal of Chemistry*, 2016, 1-8, **2016**.
- [59] Shemirani F., Baghdadi M., Ramezani M., Jamali M.R., Determination of ultra trace amounts of bismuth in biological and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) after cloud point extraction *Analytic. Chimica Acta*, 534, 163- 169, **2005**.
- [60] Durukan I., Soylak M., Doğan M., Enrichment and separation of Fe(III), Mn(II), Ni(II), and Zn(II) as their Congo red chelates on multiwalled carbon nanotube (MWCNT) disk in food and water samples *Atomic Spectroscopy*, 34, 20-25, **2013**.
- [61] Dadfarnia S., Shabani A.M.F.H., Mirshamsi A., Solidified floating organic drop microextraction and spectrophotometric determination of vanadium in water samples, *Turkish Journal of Chemistry*, 35, 625-636, **2011**.
- [62] Durukan I., Arpa Sahin C., Bektas S., Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method, *Microchemical Journal*, 98, 215-219, **2011**.

- [63] Leong M., Changa C., Fuhb M., Huanga S., Low toxic dispersive liquid-liquid microextraction using halosolvents for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Journal of Chromatography A*, 1217, 5455-5461, **2010**.
- [64] Öztürk Er E., Bakırdere S., Unutkan E.G., Trace determination of cobalt in biological fluids based on preconcentration with a new competitive ligand using dispersive liquid-liquid microextraction combined with slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 49, 13-18, **2018**.
- [65] Doroudi Z., Niazi A., Ultrasound-assisted emulsification-microextraction and spectrophotometric determination of cobalt, nickel and copper after optimization based on Box-Behnken design and chemometrics methods, *Polish Journal of Chemical Technology*, 20, 21-28, **2018**.
- [66] Chaiyamate P., Seebunrueng K., Srijaranai S., Vortex-assisted low density solvent and surfactant based dispersive liquid-liquid microextraction for sensitive spectrophotometric determination of cobalt, *Royal Society of Chemistry Advances*, 8, 7243-7251, **2018**.
- [67] Safavi A., Abdollahi H., Hormozi Nezhad M.R., Kamali R., Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples, *Spectrochimica Acta A*, 60, 2897-2901, **2004**.
- [68] Reza Jamali M., Soleimani B., Rahnama R., Rahimi S.H., Development of an in situ solvent formation microextraction and preconcentration method based on ionic liquids for the determination of trace cobalt (II) in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 321-327, **2017**.
- [69] Rahnama R., Rad A.S., Farrokhanesh P., Dispersive liquid-liquid microextraction using the frozen floating organic drop for rapid, fast, and sensitive determination of lead, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 98, 3, 247-257, **2018**.
- [70] Mohammadi S.Z., Shamspur T., Afzali D., Taher M.A., Baghelani Y.M., Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry* 9, 610-615, **2016**.
- [71] Wen X.D., Deng Q.W., Ji S.L., Yang S.C., Peng L., Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination, *Microchemical Journal*, 100, 31-35, **2012**.

- [72] Citak D.D., Tuzen M., A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1399-1404, **2010**.
- [73] Rahnama R., Eram S., Jamali M.R. and Braz J., Ligand-less rapidly synergistic cloud point extraction as an efficient method for the separation and preconcentration of trace amounts of lead from food and water samples, *Journal of Chemical Society*, 25, 658-664, **2014**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: ITIR ARIDAŞIR

Doğum Yeri: İSVİÇRE

Doğum Tarihi: 03/03/1991

Medeni Hali: Bekar

E- posta: itiridasir@gmail.com

Adresi: Süleyman Vahit Cad. Bahçelievler Mah 1380 sk. No: 4 Yüreğir/ ADANA

Eğitim

Lisans: 2010- 2014 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: 2014-2018 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

-İngilizce (Orta)

İş Deneyimi

- Tarsus TEKSTİL: Elyaf-Boya Laboratuvar şefliği (Haziran 2017- devam ediyor)

Deneyim Alanları

- Analiz yöntemleri, spektrofotometri, tekstil boyaları ve kimyasalları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

“Determination of Pb²⁺ in water samples by ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet combined with flame atomic absorption spectrometry” başlıklı poster sunum CSI-Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX, 30 Ağustos-3 Eylül 2015, Figueira Da Foz, Coimbra, Portekiz



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/6/2018

Tez Başlığı : SU ÖRNEKLERİNDE KURŞUN VE KOBALT İYONLARININ ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR METOT: ULTRASON EMÜLSİFİKASYONU DESTEKLİ- İKİLİ KATILAŞTIRILMIŞ YÜZEN ORGANİK DAMLA MİKROEKSTRAKSİYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 58 sayfalık kısmına ilişkin, 24/6/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

26/6/2018

Adı Soyadı: İtir ARIDAŞIR
Öğrenci No: N14327124
Anabilim Dalı: KİMYA
Programı:
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN