

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ İLE BAZI AĞIR METALLERİN  
TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Funda ALTUN**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Analitik Kimya**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ**

**HAZİRAN 2013**

## YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 101429003 nolu öğrencisi Funda ALTUN tarafından hazırlanan “ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ İLE BAZI AĞIR METALLERİN TAYİNİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ  
(Jüri Başkanı) (PAÜ, Fen Edebiyat Fak.)

Jüri Üyesi: Prof.Dr. Latif ELÇİ  
(PAÜ, Fen Edebiyat Fak.)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ  
(PAÜ, Eğitim Fak.)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/06/2013 tarih ve ....19/9..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü  
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Funda ALTUN

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada eser düzeydeki kobalt ve bakırın alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için hızlı ve basit bir önderiştirme yöntemi olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi kullanılmıştır.

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Arş. Gör.Dr. Ayşen HÖL, Arş. Gör.Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL ve Uzman Dr. Abdullah AKDOĞAN hocalarıma ve tez çalışmalarım esnasında birlikte çalıştığım arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca finansal olarak 2010FBE046 numara ile çalışmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve yüksek lisans öğrenimim esnasında yardımlarını gördüğüm Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Funda ALTUN  
Kimyager

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>x</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>3</b>
2.1 Eser Element Analizi.....	3
2.2 Zenginleştirme Yöntemleri.....	4
2.2.1 Zenginleştirme yöntemlerinde değerlendirme kriterleri .....	5
<b>3. SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>7</b>
3.1 Genel Bilgi .....	7
3.2 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (Liquid Phase Microextraction: LPME) .....	7
3.3 Tek Damla Mikroekstraksiyon (SDME) .....	9
3.3.1 Direkt tek damla ile mikroekstraksiyon (DI-SDME).....	9
3.3.2 Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (HS-SDME) .....	9
3.3.3 Sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME) .....	10
3.3.4 Sıvı-Sıvı-Sıvı mikroekstraksiyon (LLLME) .....	10
3.4 Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME) .....	10
3.5 Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME).....	11
3.6 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) .....	11
3.6.1 DLLME ile literatür çalışmaları.....	13
<b>4. KOBALT VE BAKIR</b> .....	<b>16</b>
4.1 Kobalt .....	16
4.1.1 Kobaltın canlılardaki rolü .....	17
4.2 Bakır .....	18
4.2.1 Bakırın insan vücudundaki rolü .....	19
<b>5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ</b> .....	<b>21</b>
5.1 Giriş .....	21
5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....	22
5.2.1 Işın kaynakları.....	23
5.2.2 Atomlaşma ve absorpsiyon ortamı.....	24
5.2.3 Monokromatörler .....	26
5.2.4 Dedektörler.....	26
5.2.5 Kayıt sistemi .....	27
5.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	27
5.3.1 Kimyasal girişimler.....	27
5.3.2 İyonlaşma girişimleri .....	27
5.3.3 Fiziksel girişimler .....	28
5.3.4 Spektral girişimler .....	28
5.3.5 Zemin girişimleri.....	28
5.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Uygulamaları .....	29
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR</b> .....	<b>30</b>

6.1 Ölçüm Sistemi .....	30
6.1.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	30
6.1.2 Diğer aletler.....	31
6.1.3 Reaktifler ve çözeltilerin hazırlanması .....	31
6.1.4 Cam ve plastik kapların temizliği .....	32
6.1.5 Örnekler ve örneklerin hazırlanması.....	33
6.1.6 Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bakır ve kobalt deriştirilmesi.....	33
6.2 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular .....	34
6.2.1 pH etkisi .....	34
6.2.2 Ditizon miktarının etkisi .....	35
6.2.3 Ekstraksiyon çözücü türünün etkisi .....	36
6.2.4 Ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi .....	37
6.2.5 Dispersif çözücü türünün etkisi.....	38
6.2.6 Dispersif çözücü hacminin etkisi .....	39
6.2.7 Ekstraksiyon süresinin etkisi.....	40
6.2.8 Santrifüj devrinin etkisi.....	41
6.2.9 Santrifüj süresinin etkisi.....	42
6.2.10 Örnek hacminin etkisi .....	43
6.2.11 Tuz etkisi.....	44
6.2.12 Yabancı iyon etkisi.....	45
6.3 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi .....	47
6.4 Gerçek Örnek Analizleri .....	50
6.4.1 İçme suyu analizi .....	50
6.4.2 Atık su analizi .....	51
6.4.3 Katı örnek (nane) analizi.....	52
6.4.4 Standart referans madde analizi .....	53
6.5 Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması .....	53
<b>7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>54</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>58</b>

## KISALTMALAR

<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>AES</b>	: Atomik Emisyon Spektrometresi
<b>BSS</b>	: Bağıl Standart Sapma
<b>CFME</b>	: Sürekli Akış Mikroekstraksiyon
<b>DI-SDME</b>	: Direkt Tek Damla İle Mikroekstraksiyon
<b>DLLME</b>	: Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon
<b>Dz</b>	: Ditizon
<b>EDL</b>	: Elektrotsuz Boşalım Lamba
<b>FAAS</b>	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>GFAAS</b>	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>HF-LPME</b>	: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
<b>HS-SDME</b>	: Tepe Boşluğu Tek Damla Mikroekstraksiyon
<b>LLE</b>	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
<b>LLLME</b>	: Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
<b>LOD, GS</b>	: Gözlenebilme Sınırı
<b>LOQ, TS</b>	: Tayin Sınırı
<b>LPME</b>	: Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
<b>OKL</b>	: Oyuk Katot Lambası
<b>SDME</b>	: Tek Damla Mikroekstraksiyon
<b>SFODME</b>	: Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon
<b>SPE</b>	: Katı Faz Ekstraksiyonu

## TABLO LİSTESİ

### Tablolar

4.1 : Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	16
4.2 : Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri. ....	19
5.1 : Alev sıcaklıkları.....	25
6.1 : FAAS parametreleri.....	30
6.2 : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının önderiştirilmesinde maksimum iyon derişimleri .....	46
6.3 : DLLME-FAAS ile Cu(II) ve Co(II) tayini için analitik veriler.....	50
6.4 : Çeşitli Su Örneklerindeki Cu (II) ve Co (II) geri kazanım değerleri.....	51
6.5 : Atık su örneklerindeki Cu(II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanım değerleri. .....	52
6.6 : Nane örneğindeki Cu(II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanım değerleri. ..	52
6.7 : Endüstriyel atık suda bakır tayini. ....	53
6.8 : Geliştirilen yöntem ve literatür karşılaştırması.....	53



## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

<b>3.1</b> : DLLME deneysel akış şeması. ....	12
<b>5.1</b> : Atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri. ....	23
<b>5.2</b> : Oyuk katot lambası. ....	23
<b>6.1</b> : Ditizonun yapısı. ....	32
<b>6.2</b> : DLLME deneysel akış şeması. ....	34
<b>6.3</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi. ....	35
<b>6.4</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ditizon miktarının etkisi. ....	36
<b>6.5</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon çözücü türünün etkisi. ....	37
<b>6.6</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi. ....	38
<b>6.7</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü türünün etkisi. ....	39
<b>6.8</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü hacminin etkisi. ....	40
<b>6.9</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi ....	41
<b>6.10</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj devrinin etkisi. ....	42
<b>6.11</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi. ....	43
<b>6.12</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi. ....	44
<b>6.13</b> : Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına tuz miktarının etkisi. ....	45
<b>6.14</b> : Cu (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu. ....	47
<b>6.15</b> : Cu (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu. ....	48
<b>6.16</b> : Co (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu. ....	48
<b>6.17</b> : Co (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu. ....	49

## SEMBOL LİSTESİ

L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
$\mu\text{g}$	Mikrogram
$\mu\text{L}$	Mikrolitre
ng	Nanogram
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
$r^2$	Tayin Katsayısı

## ÖZET

### ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ İLE BAZI AĞIR METALLERİN TAYİNİ

Bu tez çalışmasında, eser düzeydeki bakır ve kobaltın seçimli ekstraksiyonu ve tayini için dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirildi. Analitler, mikroörneklemeli injeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. DLLME'yi etkileyen ana değişkenler olarak örnek çözeltisinin pH'ı, ligand olarak kullanılan ditizon miktarı, ekstraksiyon ve dispersif çözücü türü ve hacimleri optimize edildi. 5 mL örnek hacmi, 0.05 mg ditizon, 250 µL CHCl<sub>3</sub> olarak ekstraksiyon çözücüsü, 1 mL aseton olarak dispersif çözücü optimum koşullar olarak belirlendi ve bu koşullarda kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Deriştirme faktörü 20 olarak bulundu. Bakır ve kobaltın DLLME için matriks iyon etkileri incelendi.

Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem çeşitli su örneklerine ve katı örnek olarak kurutulmuş nane örneğindeki bakır ve kobalt tayinine uygulandı. Yöntemin doğruluğu endüstriyel atık su standart referans madde (BCR 715) ile kontrol edildi. Ortalama geri kazanma değerleri % 99,1–100,2 aralığında değişirken, bağıl standart sapma değerleri % 1,0–0,9 aralığında değişmektedir. DLLME- AAS yönteminde gözlenebilme sınırları Cu(II) ve Co(II) için sırasıyla 1.23 µg/L ve 2.48 µg/L olarak bulunmuştur (3s, N=16).

**Anahtar Kelimeler:** Kobalt, Bakır, Ditizon, DLLME, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

## SUMMARY

### DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS WITH METHODS OF ENRICHMENT

In this study, dispersive liquid-liquid microextraction method was developed for the determination of trace amount of Cu(II), Co(II) by microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry detection. The main factors affecting the DLLME, such as pH of sample solution, amount of dithizone as a ligand, extraction and disperser solvent types and their volume, were optimized for the best extract efficiency. Under the optimum conditions, *i.e.*, sample volume: 5 mL, amount of dithizone: 0.05 mg, extraction solvent: 250  $\mu$ L CHCl<sub>3</sub>, disperser solvent: 1 mL acetone, a quantitative recovery value was obtained. Enrichment factor was found to be 20. The influence of matrix ions for DLLME of copper and cobalt was investigated. After the optimization of the variables was established, the method was applied to various water samples and dry mint. The accuracy of the method was controlled with industrial waste water standard reference material (BCR 715). The average recoveries were in the range of 99.1–100.2 % and the relative standard deviations were in the range of 1.0–0.9 %. The detection limits for Cu(II) and Co(II) in the determination by DLLME-AAS (3s, N=16) were found to be 1.23 and 2.48  $\mu$ g/L, respectively.

**Key Words:** Cobalt, Copper, Dithizone, DLLME, Atomic Absorption Spectrometry

## 1. GİRİŞ

Endüstrinin ilerlemesiyle canlıların yaşamını sürdürdüğü tabiatta ağır metal düzeyinin artmasına yol açmıştır. Doğada çeşitli formlarda bulunan ağır metaller yüksek konsantrasyonda alındığı zaman canlının biyolojik yapısı üzerinde ciddi şekilde tahribatlara neden olabilmektedirler. Bazı ağır metallere uzun süre maruz kalınması halinde kanser vakaları görülebilir veya yüksek dozda kısa süre maruz kalınması direk ölümle sonuçlanabilir.

Toksik etkileri nedeniyle doğal su, toprak ve sediment gibi çeşitli çevresel örneklerin yanı sıra, çeşitli gıda ürünlerinde, hayvan ve insan doku ve sıvılarında ağır metal iyonlarının tayinine ilgi artan hızla devam etmektedir. İnsan ve diğer canlılardaki yararlı eser element düzeyleri, belirli sınırlar içinde olması gerektiği bilinmektedir. Dolayısı ile bu konudaki hassasiyeti artırmaktadır. Diğer yandan teknoloji ve sanayi açısından da eser elementlerin türü ve derişim düzeyi oldukça önemlidir. İleri teknoloji ürünü malzemelerde kullanılan eser düzeydeki elementler, malzemenin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Sanayi ürünlerinin eser element içerikleri bazen sağlık için riskli olabilmektedir. Bu yüzden çevre dostu ürün üretimi ve ürün kalite kontrolü eser element analizinin bir başka ilgi alanıdır. Gıdalardaki eser element düzeylerinin insan sağlığı açısından önemi gün geçtikçe daha iyi anlaşılakta ve bunların düzeylerinin bilinmesi ve izlenmesi gerekmektedir (Sert, 2011).

Eser elementler genellikle ppm ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) ve ppb ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) düzeyinde derişime sahip elementlere denir. Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerde mg/kg,  $\mu\text{g}/\text{kg}$  veya mg/L,  $\mu\text{g}/\text{L}$  derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanır. Günümüzde eser element tayininde genelde spektroskopik ve elektroanalitik aletlerin yanı sıra nükleer yöntemler ile kütle spektrometresi kullanılmaktadır. Eser elementlerin düşük derişimleri nedeniyle eser element tayinleri her aletli yöntem ile doğrudan tayin edilemez. Bu yüzden çoğu eser element tayininde bir ön-derişirme ve ayırma yöntemine gereksinim duyulur.

Eser elementlerin ve eser türlerin ayrılmasında ve deriştirilmesinde yaygın olarak birlikte çöktürme, sıvı-sıvı (LLE), katı-faz (SPE), iyon değişimi (IE), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ve dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu önderiştirme yöntemlerin hepsinin temel prensibi sulu fazdan ikinci bir faza analitin geçirilmesini esas alır. Son zamanlarda bu yöntemlerde karşılaşılan yetersiz zenginleştirme faktörleri, zaman kaybı, yüksek miktarda çözücü kayıpları gibi dezavantajlar, yeni yöntemlerin denenmesi gerekliliği oluşturdu. Bu yöntemler arasında son yıllarda popüler olan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi gelmektedir. DLLME, sulu çözeltiden eser düzeydeki metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir metottur. Bu yöntemde amaç, sulu fazda ligant ile kompleks oluşturmuş olan analitin, küçük hacimde ekstraksiyon çözücüsü kullanarak, ikinci bir faza geçirmektir (Elyas, 2011).

Dispersif çözücü, organik çözücü ve numune fazı olmak üzere üç kısımdan oluşan DLLME hızlı, pratik, zenginleştirme faktörü yüksek bir yöntemdir. Dispersif çözücü olarak metanol, etanol, aseton gibi hem ekstraksiyon çözücüsü hem de dispersif çözücü ile karışabilen sıvılar kullanılırken; ekstraksiyon çözücüsü olarak, kloroform, klorobenzen, bromobenzen gibi yoğunlukları sulu fazdan daha yüksek olan sıvılar kullanılmaktadır.

Yapılan tez çalışmasında, atomik absorpsiyon spektrometresi ile sulu çözeltide eser düzeydeki Co(II) ve Cu(II) 'nin mikroekstraksiyon yöntemlerinden biri olan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon ile tayini araştırıldı. Eser düzeyde çalışılan Co(II) ve Cu(II) uygun ligant olan ditizon ile kompleks haline getirilerek, etkinleştirilmesi sağlandı. Daha sonra Co(II) ve Cu(II) 'nin ditizon ile kompleksleri aseton yardımıyla, uygun bir ekstraksiyon çözücüsü içerisine toplandı. Sediment fazın buharlaştırılmasından sonra, asit yardımı ile çözünürleştirilen eser düzeydeki metaller, çözelti ortamına alınarak, alevli AAS'de tayin edildi. Amaçlanan yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini etki eden pH, ligant miktarı, ekstraksiyon çözücü cinsi ve hacmi, dispersif çözücü cinsi ve hacmi, ekstraksiyon süresi, santrifüj devri ve süresi gibi değişkenler optimize edilmiştir. Optimum koşullarda DLLME-FAAS yönteminin gözlenebilme sınırı, duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliğinin yanısıra, deriştirme yönteminin geri kazanma değeri, deriştirme faktörü gibi analitik ölçütlerle yöntem analitik açıdan değerlendirilmiştir. Optimize edilen yöntem gerçek numunelere uygulanmıştır.

## 2. ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

### 2.1 Eser Element Analizi

Eser elementler mg/L veya µg/L düzeydeki, buldukları ortamlarda ana bileşen yanında çok düşük derişimdedir. Eser analizler son yıllarda kimyanın önemli dallarından biri haline gelmiştir. Hızlı endüstrileşme ve teknolojinin gelişmesi ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini arttırmaktadır. Bu sebeple elektronikten ziraat alanına kadar pek çok değişik alanda eserlerin etkileri araştırılmaktadır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir.

Eser element için “Eser Derişimi” olarak kabul edilen derişim aralığı, eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle farklılık göstermiştir. İkinci dünya savaşından önce %10<sup>-1</sup>-10<sup>-2</sup>, nadiren %10<sup>-3</sup>’lük kısım olarak eser tanımı yapılırken, zenginleştirme yöntemleri ile yapılan ilk yayın 1940 yılında “Analytical Chemistry of the Manhattan Project” adıyla yapılmış olup, Roden tarafından eser miktar %10<sup>-3</sup>-10<sup>-5</sup> olarak tanımlanmıştır. 1975’te bu miktar %10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup> kadar düşük derişimler eser olarak belirtilmiştir. Bugün ise %10<sup>-2</sup>-10<sup>-6</sup> derişim aralığı eser, %10<sup>-6</sup> altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir. Eser analizde ilk adlandırma Kaiser tarafından önerilmiş, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. İlk yapılan kantitatif eser element analizi, 1879’da Gutzeit’in kalitatif Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir (Minczevski ve diğ., 1982).

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bu ortamlara örnek olarak metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, organik ve biyolojik maddeler verilebilir. Farklı ortamlarda, aynı derişimde bulunan eser elementlerin, farklı analitik sinyaller oluşturması matriks (ortam) etkisi olarak tanımlanmaktadır. Bu etkinin önlenmesi için standartlarla, örneğin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekir. Eser ağır

metal iyonlarının analizlerinde karşılaşılan temel problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- 1) Eser element derişiminin doğrudan tayinin yapılamayacak kadar küçük olması,
- 2) Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğindeki ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
- 3) Analizi yapılacak eser elementin çok büyük bir örnekten ayrılması,
- 4) Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini arttırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamak.

Eser elementlerin aletsel tayinlerinde gözlenebilir bir sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişimlerinin tayin sınırının üzerinde olması gereklidir. Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Eser analizde örnek alma basamağında eser analiz problemi başlar. Özellikle katılar, homojen olmayan eser element dağılımı gösterebilir. Bu durumda örnek alma başlı başına önemli bir problem olabilmektedir. Uygun örneğin alınması halinde, tayinde kullanılacak aletsel tekniğin tayin sınırındaki sınırlamalar diğer bir problemi oluşturur. Eser element derişiminin tayininde gözlenebilir sinyal elde edilebilmesi için eser derişimi tayin sınırının üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır (Tokaloğlu 1993, Çetin 2006).

## **2.2 Zenginleştirme Yöntemleri**

Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacime alınması işlemine denir. Zenginleştirme yöntemleri, eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük bir hacim içinde toplanmasını sağlar. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde şu gelişmeler sağlanır.

- Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.



- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır (Gülmez 2010).

### 2.2.1 Zenginleştirme yöntemlerinde değerlendirme kriterleri

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir ve aşağıdaki formülle hesaplanır (Mizuike 1983).

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada:

$Q_0$ : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı

Q: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, % 100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında % 90 veya % 95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır ( $R_{T/M}$ ) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$R_{T/M} = \frac{Q_T / Q_T^0}{Q_M / Q_M^0} \quad (2.2)$$

Burada: M matriksi, T'de söz konusu elementi göstermek üzere;

$Q_T^0$  ve  $Q_M^0$ : Numunedeki T ve M miktarını

$Q_T$  ve  $Q_M$ : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M miktarıdır (Çetin 2006).

Diğer önemli ölçütler deneysel ve teorik deriştirme faktörleridir. Deneysel deriştirme faktörü (EF: enhancement factor) önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğrularının eğimleri oranı olarak bilinir. Teorik deriştirme faktörü (PF: preconcentration factor) önderiştirme öncesi örnek hacminin, önderiştirme sonrası

ulaşılan analiz çöztisi hacmine oranıdır. Bu iki değerin birbirine yakınlığı hem kantitatif geri kazanım göstergesidir hem de iyi bir performans ölçütüdür. Analitik yöntemlerin değerlendirilmesinde gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı vazgeçilmez faktörlerdir. Özellikle bir önderiştirme yöntemi ile bir tayin tekniğinin kombinasyonunun en önemli amaçlarından birisi bu iki ölçütte önemli iyileştirme sağlamaktır. Gözlenebilme sınırı (LOD: Limit of Detection), zemin gürültüsünden belirli bir güven düzeyi ile ayırt edilebilen sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Tayin sınırı (LOQ: Limit of Quantification), uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı tayin edilebilen derişim olup, LOD ile benzer bir yolla hesaplanmakla birlikte farklı güven düzeyi ile hesaplanır (Sert 2011).

Eser element analizinde örnek alma, aletin gözlenebilme sınırının uygun olmaması, örneğin bulunduğu ortamın uygun olmaması (matriks etkisi), kalibrasyon için uygun standartların bulunmasındaki güçlükler, doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmaması önemli problemlerdendir. Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır. Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları, ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrolitik zenginleştirme, uçuculaştırma, iyon değiştirme, adsorpsiyonla zenginleştirme sayılabilir. Tez çalışmasında, zenginleştirme yöntemi olarak sıvı faz mikroekstraksiyon tekniklerinden birisi olan dispersif sıvı faz mikroekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. Bu nedenle bu teknikten söz edilecektir.

### **3. SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ**

#### **3.1 Genel Bilgi**

Son yıllarda hızlı, kesin, doğru ve hassas sonuçlar veren yöntemlerin gelişimi önemli hale gelmiştir. Farmasötik ürünler, biyolojik ve çevresel örneklerdeki analitlerin tayininde kullanılan aletlerin gelişimindeki ilerlemelere rağmen, çoğu aletsel tayin tekniği ile her matriksdeki analitlerin doğrudan tayininde problem vardır. Bu sebeple tayin öncesi ilgilenilen analitleri kompleks matrikslerden ekstrakte etmek, ayırmak ve deriştirmek için örnek hazırlama basamağı hala önemini korumakta olup, bu basamak önemli araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Örnek hazırlama, çok karmaşık matrikse sahip örnekler için matriks basitleştirme için de önemlidir. Bu basamak analitleri uygun konsantrasyon düzeyine getirmelidir. Eser elementlerin ve eser türlerin ayrılmasında ve deriştirilmesinde yaygın olarak birlikte çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Bazı numune hazırlama tekniklerinin karmaşık ve çok zaman alıcı olmaları, kullanılan örnek ve çözücü miktarlarının fazla olması gibi nedenlerden dolayı bazı dezavantajlara sahiptir. İdeal olarak, örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz, çevre dostu ve birçok analitik aletle uyumlu olmalıdır. Bu nedenle mevcut eğilim örnek hazırlama basamağında kullanılacak yöntemle minyatürleştirilerek, kullanılan örnek, reaktif ve organik çözücü miktarlarının azaltılması sağlanır. Bu nedenle son yıllarda mikro katı faz ve mikro sıvı faz yöntemleri hem deriştirme hem de örnekleme yöntemi olarak geliştirilmektedir (Höl, 2011).

#### **3.2 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (Liquid Phase Microextraction: LPME)**

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), sulu ortamdaki analitlerin su ile karışmayan bir çözücü içine alınmasını esas alan bir örnek hazırlama tekniğidir. Ancak klasik LLE yöntemi; büyük örnek hacmi gereksinimi, bağıl olarak çok toksik organik çözücü

tüketimi, ekstraksiyon süresinin uzun olması nedeniyle, pahalı ve çevre-dostu olmayan bir yöntemdir. LLE uygulamalarında karşılaşılan bu problemleri azaltmak için LPME teknikleri geliştirilmiştir (Mahugo-Santana ve diğ., 2011). LPME ile ilgili ilk çalışmaları Liu ve Dasgupta (1996) ile Jeannot ve Cantwell (1996) yapmıştır.

Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde ekstraksiyon, analitleri içeren sulu örnek çözeltisinden (donör faz) su ile karışmayan çözücünün (akseptör:alıcı faz) çok küçük miktarına analitlerin geçişi ile gerçekleşir (Sarafraz-Yazdi ve Amiri, 2010).

Sıvı faz mikroekstraksiyon dört ana kategoriye ayrılır:

#### **I. Tek damla mikroekstraksiyon (Single Drop Microextraction: SDME)**

i)Direkt tek damla mikroekstraksiyon (Direct single-drop microextraction: DI-SDME)

ii)Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (Headspace single-drop microextraction: HS-SDME)

iii)Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Liquid-liquid-liquid microextraction: LLLME)

iv)Sürekli akış mikroekstraksiyon (Continuous-flow microextraction: CFME)

#### **II. Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (Hollow Fibre Liquid-Phase Microextraction: HF-LPME)**

#### **III. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (Solidified Floating Organic Drop Microextraction: SFODME) (Dadfarnia ve Shabani, 2010)**

#### **IV. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction: DLLME) (Pena-Pereira ve diğ., 2009)**

Bu tekniklerin hepsinin amacı klasik LLE'ye göre daha az örnek hacmi (2-10 mL) ve çok küçük organik faz (3-5  $\mu$ L) kullanımınıdır. Zenginleştirme faktörleri oldukça yüksektir. Bu yöntemler daha çevreci, daha ekonomik ve daha az işlem basamağı içermesi gibi üstünlüklere sahiptir (Psillakis ve Kalogerakis, 2002). Bunların farklılıkları sulu faz ile çözücünün etkileşim şekilleri ile ilgilidir (Pinto ve diğ., 2010).

### **3.3 Tek Damla Mikroekstraksiyon (SDME)**

Büyük örnek hacminden çok küçük bir damla içine (ekstraktant faz) analitlerin geçişini esas alan hızlı, basit, düşük maliyetli ve neredeyse çözücüsüz (solvent free) örnek hazırlama tekniğidir. Bu teknikte, ekstraksiyon ortamı tek damladır. Yaklaşık 1–10 µL ekstraksiyon çözücüsü kullanarak işlem yapılır. Bununla ilgili ilk çalışmalar 1997 yılında başlayıp, ilk bilimsel yayın 2003 yılında Chamsaz'ın GF-AAS ile As (III) ve toplam arsenik tayini yapması ile bulunmuştur (Dadfarnia ve Shabani, 2010). SDME'nin analitlerin ekstrakte edilmesinde, doğrudan tek damla mikroekstraksiyon (DI- SDME), tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (HS-SDME), sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (LLLME), sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME) olmak üzere 4 farklı uygulaması vardır.

#### **3.3.1 Direkt tek damla ile mikroekstraksiyon (DI-SDME)**

Sulu faz ile mikro şırınga iğnesinin ucundaki organik çözücü (birkaç mikro litre hacimdeki mikro damla) arasında analitlerin dağılması prensibine dayanmaktadır. Analitin bulunduğu sulu çözeltiden analit, mikro damla içine ekstrakte edilir. Ekstraksiyondan sonra, mikro damla, mikro şırınga ile geri alınır ve gaz kromatografisi ya da yüksek performanslı sıvı kromatografisi kolonuna enjekte edilir (Psillakis ve Kalogerakis, 2002). Direkt SDME'nin en büyük dezavantajı, özellikle temiz olmayan örneklerde yüksek karıştırma hızı ve sıcaklıklara bağlı olarak damlanın kararsız olmasıdır.

#### **3.3.2 Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (HS-SDME)**

Uçucu veya yarı uçucu bileşiklerin örnek çözelti üzerindeki boşlukta tutulan mikrodamlaya ekstraksiyonunu esas alan örnek hazırlama tekniğidir. İlk kez Theis ve diğ. (2001) tarafından uygulanmıştır (Pena-Pereira, 2009). Bu metotta analitler, uygun sıcaklıkta model çözeltinin tepe boşluğunda bulunan mikro şırınganın ucundan su içermeyen uygun bir çözücünün askıda bir mikrolitre içerisindeki ekstraksiyonu ile tayin edilir. Ekstraksiyon süresinin sonuna kadar, damla mikro şırınganın ucunda kalır ve sonra damla mikro şırınga içerisine geri çekilerek, ekstrakte edilen analit tayin edilir. Bu ekstraksiyon türü metalloidlerin, organometallerin ve ametallerin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır (Dadfarnia ve Shabani, 2010).

### **3.3.3 Sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME)**

Liu ve Lee(2000) tarafından geliştirilen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon çeşididir. Bu yöntemde vial yerine cam ekstraksiyon hücresi kullanılır ve ekstraksiyon çözücü damlası mikro şırınga ile cam ekstraksiyon hücresine enjekte edilip, sürekli örnek çözelti akışının olduğu septumun çıkışında tutulur. Model çözelti, cam ekstraksiyon hücresinden atığa doğru giderken, çözücü sürekli olarak örnekle etkileşerek, ekstraksiyon gerçekleşir (Dadfarnia ve Shabani, 2010).

### **3.3.4 Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (LLLME)**

1999'da Ma ve Cantwell tarafından “eşzamanlı geri ekstraksiyonlu çözücü ekstraksiyonu” olarak tanımlanan, iyonlaşabilen analitler için uygun bir mikroekstraksiyon çeşididir. Üç fazlı tek damla mikroekstraksiyon olarak da adlandırılan bu yöntem, analitlerin karıştırılan sulu örnek çözeltiden, sudan daha düşük yoğunluklu organik tabaka veya membran içerisine ekstraksiyonunu ve eşzamanlı olarak da sulu mikrodamla içerisine geri ekstraksiyonunu esas alır (Pena Preira ve diğ., 2009). Son ekstrakt sulu fazda olduğundan bu mikroekstraksiyon çeşidi türü HPLC, kapiler elektroforez ve atomik spektroskopi ile gerçekleştirilecek tayinler için uygun bir yöntemdir.

### **3.4 Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME)**

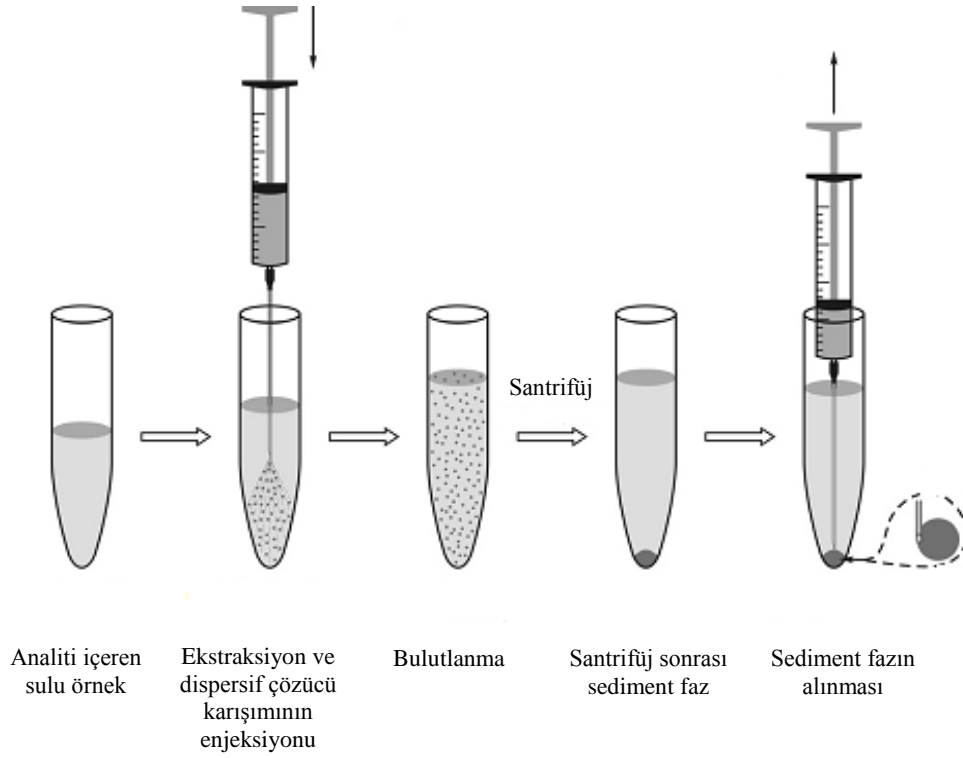
Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen (1999) tarafından geliştirilen tek kullanımlık, özellikle polipropilenden yapılan oyuk fiberlerin kullanıldığı, ucuz ve basit bir sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğidir. Bu yöntemde, gözenekli polipropilenden yapılmış oyuklu fiber lümen, ekstrakte edilecek olan mikro litre mertebesindeki (10–20 µL) sıvı ile temas ettirilerek fiber ıslatılır. Oyuklu fiber, analizi yapılacak analitleri içeren örnek içine yerleştirilir. Analitler sulu çözeltiden oyuklu fiberin gözeneklerindeki organik faza ekstrakte edilir. Oyuk fiberlerin tek kullanımlık yapısı örnek taşınmasını elimine ettiğinden yüksek tekrarlanabilirlik sağlar ve oyuk fiberlerin duvarlarındaki gözenekler yüksek molekül ağırlıklı materyellerin çıkmasına engel olarak seçicilik sağlar. Bu yöntem, karmaşık biyolojik ve çevresel numunelerden analitin ayrılmasını sağlar.

### **3.5 Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME)**

Katılaştırılmış organik damlanın yüzmesini esas alan 2007 yılında Khalili-Zanjani ve çalışma grubu tarafından geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğidir. Düşük yoğunluk ve uygun erime noktasına sahip organik çözücülerin kullanılması nedeniyle organik mikrodamlayı destekleyen mikroşınga ucu, oyuk fiber veya polikloropiren kauçuk (PCR) tüp gibi özel tutuculara gerek yoktur. Ayrıca ekstraktant damla düşük sıcaklıklarda katılaştırılarak kolaylıkla toplanabilir. Fakat ekstraksiyon zamanı uzundur (Höl, 2011).

### **3.6 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)**

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) tekniğı, en çok tercih edilen önderiştirme yöntemlerinden biridir. 2006 yılında Assadi ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. DLLME, düşük maliyetli, yüksek geri kazanım ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilen, basit ve hızlı bir yöntemdir (Akdoğan, 2011). DLLME işlem basamakları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Sulu ortamdaki analit içeren örnek çözeltisi santrifüj tüpüne alınır. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücülerini içeren çözelti, şınga veya mikropipet ile örnek çözelti üzerine hızla eklenir. Karışım (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü/ analit) çalkalanır ve bulutumsu bir çözelti elde edilir. Bu sırada analit sulu fazdan ekstraksiyon çözücü fazına geçer. Ardından tüp içerisindeki numune santrifüjlenerek, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü sediment fazı şeklinde birbirinden ayrılır. Üst kısımda kalan sulu faz dekante edilerek, tüpün dibindeki toplanan sediment faz mikro şıngayla alınarak analiz için ölçüm sistemine enjekte edilir. Bazı uygulamalarda da sediment faz buharlaştırılarak, belirli hacme uygun çözücü sistemi ile seyreltilerek analit tayin edilir (Elyas, 2011).



Şekil 3.1: DLLME deneysel akış şeması (Zgoła-Grzeškowiak, 2011)

DLLME tekniğinde ekstraksiyona etki eden parametreler şunlardır;

*Ekstraksiyon çözücü seçimi:* Ekstraksiyon çözücüsünün seçimi DLLME yönteminin optimizasyonunda incelenen en önemli değişkendir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak sudan daha yüksek yoğunluğa, yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip ve tayin basamağındaki yöntem için uygun olan sıvılar seçilir. Bu özelliklere sahip klorobenzen, kloroform, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi halojenli hidrokarbonlar DLLME’de ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılırlar (Kartal, 2012).

*Dispersif çözücü seçimi:* Dispersif çözücü hem sulu faz içinde, hem de ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilen özellikte olan çözücülerdir. Her iki faz içinde dağılan dispersif çözücünün bulutumsu (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü) bir görüntü oluşturması gerekir. Dispersif çözücü, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanına bağlı olarak ekstraksiyon veriminin artmasına yardımcı olur. En çok kullanılan dispersif çözücüler metanol, etanol, asetonitril, aseton ve tetrahidrofurandır.

*Ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi:* Zenginleştirme faktörünü doğrudan etkileyen parametredir. Ekstraksiyon çözücü hacminin yüksek olması, santrifüj sonrası elde edilen organik faz hacminin artmasına ve dolayısıyla zenginleştirme faktörünün de



düşük çıkmasına neden olur. Bu yüzden ekstraksiyon çözücü hacmini düşük tutarak hem zenginleştirme faktörünün yükselmesi hem de hedef analitlerin belirlenmesindeki duyarlılığı artırmış oluruz. Genel ekstraksiyon çözücü hacmi 5-100 µL aralığında bir değerde seçilmektedir.

*Dispersif çözücü hacminin etkisi:* Dispersif çözücü hacmi, bulutumsu çözelti oluşumunu etkileyen bir parametredir. Sulu fazdaki ekstraksiyon çözücüsünün dağılımı ve ekstraksiyon veriminde önemli rol oynar. Genellikle 0.5-1.5 mL aralığında hacimler tercih edilir. İyi bir bulutumsu çözelti elde etmek, dispersif çözücünün hacmi, sulu faz ve ekstraksiyon çözücü hacimleri ile yakından ilgilidir (Akdoğan, 2011).

*Ekstraksiyon süresinin etkisi:* DLLME’de ekstraksiyon süresi, dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsü karışımının enjeksiyonundan santrifüjleme öncesine kadar geçen süre olarak tanımlanır. Ekstraksiyon çözücüsü ve sulu faz arasındaki yüzey alanı son derece büyüktür. Dolayısıyla analitlerin sulu fazdan ekstraksiyon fazına geçişi hızlıdır (Rezaee ve diğ., 2010). Denge durumuna çok çabuk ulaşılır. Ekstraksiyon işleminin çok hızlı gerçekleşmesi DLLME tekniğinin en önemli avantajlarından biridir.

DLLME yönteminde analitin asidik veya bazik karakterde olması halinde pH’da ekstraksiyon verimini etkileyen önemli bir faktördür. Ayrıca sulu fazın (çoğu zaman örnek çözeltisi) iyonik şiddeti de analitlerin ekstraksiyon verimine etki eder (Zang ve diğ., 2009).

### **3.6.1 DLLME ile literatür çalışmaları**

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi, metal iyonları, metaloid ve organo metallerin tayininde kullanılmaktadır. Aşağıda DLLME yönteminin inorganik analizler için verilen literatür örnekleri bulunmaktadır.

Farajzadeh ve diğ. (2008), FAAS ile Cu iyonları tayininde DLLME yöntemi kullanılmıştır. 1 mg/L Cu iyonu içeren 5 mL örnek çözeltiye 1 mL asetat tamponu (pH:7) ve 0,5 mL 8-hidroksi kinolin eklenmiştir. Üzerine 250 µL CHCl<sub>3</sub> içeren 1,5 mL metanol ilave edilmiştir. Sediment faz ayrıldıktan sonra 0,5 mL 0,1 M nitrik asit ilave edilip, FAAS ‘de Cu iyonu tayin edilmiştir. Yöntem geliştirilmesi faktöriyel tasarım ile belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü 42 ve gözlenebilme sınırı 3 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuşlardır.

Jiang ve diğ. (2008), çevresel su ve pirinç örneklerindeki eser miktarda Co ve Ni iyonlarını, GFAAS ile tayinleri öncesinde şelatlayıcı reaktif olarak 1-(2-piridilazo) 2-naftol (PAN)'nın kullanıldığı DLLME tekniği ile deriştirilmişlerdir. Çalışmada örnek çözelti pH'ı 9.2, örnek hacmi 5 mL, ekstraksiyon çözücüsü 15 µL CCl<sub>4</sub> ve dispersif çözücü olarak 1 mL aseton kullanılmıştır. 6,5 µL sediment faz GFAAS'ye enjekte edilmiştir. Kobalt ve nikel için sırasıyla zenginleştirme faktörü 101 ve 200; gözlenebilme sınırı 0,021 ng L<sup>-1</sup> ve 0,033 ng L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Mohhammadi ve diğ. (2009), eser düzeydeki Cu iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayininde, bakırın önderiştirilmesi için ligandsız DLLME yöntemi kullanmışlardır. 8 mL örnek çözelti içerisinde 1 mL 0,1 mol L<sup>-1</sup> fosfat tamponu (pH: 10), 1mL %10'luk NaCl eklenmiştir. 15 µL 1,2 diklorobenzen içeren 1,5 mL etanol enjekte edildi. Sediment faz 0,5 mL 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile çözünürleştirilip, Cu iyonları FAAS'de tayin edildi. Çalışmada gözlenebilme sınırı 0,5 ng mL<sup>-1</sup> bulunmuş olup, yöntem çeşme suyu ve nehir suyuna başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Shokoufi ve diğ. (2007), Pd ve Co iyonlarının ön deriştirilmesinde DLLME ile fiber optik lineer array dedektörlü spektrofotometresi (FO-LADS) kombine edilerek uygulanmıştır. Dispersif çözücü etanol, ekstraksiyon çözücü 1,2-diklorobenzen ve şelatlayıcı reaktif olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanıldı. Zenginleştirme faktörü Pd 162 ve Co 165, gözlenebilme sınırı Pd için 0,25 µg L<sup>-1</sup> ve Co için 0,2 µg L<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Baliza ve diğ. (2009), şelatlayıcı reaktif olarak Br-TAO kullanımıyla Co iyonlarının önderiştirilmesi için DLLME tekniği geliştirmişlerdir. Yöntemde örnek çözelti pH'ı borat tamponu ile 7,5 yapılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 50 µL CCl<sub>4</sub>, dispersif çözücü olarak 2 mL metanol kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası Co iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0,9 µg L<sup>-1</sup> ve zenginleştirme faktörü 16 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmıştır.

Wen ve diğ. (2011), su ve gıda örneklerindeki Cu ve Cd tayini için DLLME yöntemini uygulamışlardır. Şelatlayıcı reaktif olarak Cd için ditizon, Cu için dietilditiyo karbamat; ekstraksiyon çözücüsü olarak CCl<sub>4</sub> dispersif çözücü olarak Cd

için metanol, Cu için etanol kullanılmıştır. DLLME sonrası elde edilen sediment faz seyreltilerek UV-vis spektrofotometrede okunmuştur.

Seresthi ve diğ. (2011), doğal sulardaki Cu, Ni, Cr ve Zn'nun eş zamanlı tayinleri için deneysel dizayn yaparak indüktif eşlemeli plazma-optik emisyon spektrometri ile DLLME'nin optimizasyonunu çalışmışlardır. Çalışmada şelatlayıcı reaktif olarak sodyum dietil ditiyokarbamat, ekstraksiyon çözücüsü olarak CCl<sub>4</sub>, dispersif çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları 0,23-0,55 µg L<sup>-1</sup>, bağıl standart sapma değerleri 2,1-3,8 % olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem gerçek su örneklerine uygulanmıştır.

## 4. KOBALT VE BAKIR

### 4.1 Kobalt

Kobalt, 1735 yılında Georg Brandt tarafından keşfedilmiş sert, parlak gümüş renginde kırılğan bir yapıya sahiptir. Co sembolü ile gösterilir. Kobaltın elektriksel konfigürasyonu  $[Ar]3d^74s^2$  olup, 4.periyot, 9d grubunda yer alan metalik geçiş elementidir. Atom numarası 27, atom ağırlığı 58,93 ve yoğunluğu  $8,90 \text{ g/cm}^3$ 'dür (Okudan, 2009).

Tablo 4.1: Kobaltın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembolü	Co
Atom Numarası	27
Atom Kütlesi	58,9332 g/mol
Görünüş	Hafif gri tonda metalik
Element Serisi	Geçiş Metali
Kristal Şekli	Hegzagonal
Elektron Dizilimi	$[Ar] 3d^7 4s^2$
Birinci İyonlaşma Potansiyeli	7.8 eV
Elektronegatifliği	1.88 Pauling ölçeği
Yoğunluğu ( $20^\circ\text{C}$ 'de)	$8.90 \text{ g/cm}^3$
Özgül Isısı	$0.107 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$
Özgül Direnci	5.6 mikroohm-cm
Değerlikleri	+2, +3
İzotopları	54-64 arası
Kararlı İzotopları	57 ve 60
Erime Sıcaklığı	$1495^\circ\text{C}$
Kaynama Sıcaklığı	$2927^\circ\text{C}$
Isı İletkenliği	$1 \text{ W/cmK}$
Sertliği	5.0 Mohs Ölçeği

Kobalt,  $1121^\circ\text{C}$ 'ye kadar ferromagnetiktir, bu nedenle yüksek sıcaklıklarda magnetik özelliğe gereksinim duyulan malzemelerin yapımında kullanılır. Kobaltın bilinen izotopları  $^{54}\text{Co}$ 'dan  $^{64}\text{Co}$ 'ya kadar sıralanır. Doğal kobalt, kararlı izotopu olan kobalt-59'dan oluşur ve 5,26 yıl yarılanma ömrüne sahiptir (Tezcan, R. ve Tezcan, H., 2007). En uzun ömürlü yapay izotopu olan kobalt-60, kobalt-59'un nükleer reaktörlerde bombalanması ile üretilir. Yarı ömrü 5,271 yıldır. Radyoaktif izleyici olarak ve kanser tedavisinde kullanılmaktadır (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

Kobalt-60'ın saldığı gama ışınları metal malzemelerinin içyapılarının, çatlaklarının ya da içerdığı yabancı maddelerin belirlenmesinde, sterilizasyon işleminde, biyolojik araştırmalarda kullanılır.

Kobalt çevrede yaygın olarak dağıldığından insanlar havadan, içme suyuyla ve kobalt içeren yiyecekler yiyerek buna maruz kalabilir (Url-1). Bazı araştırmacılar kobaltın havada ortalama olarak  $0,0004 \mu\text{g m}^{-3}$  konsantrasyonda bulunduğunu fakat endüstrinin yoğun olduğu ortamlarda alınan hava örneklerinde bu değerin  $0,61 \mu\text{g m}^{-3}$ 'e kadar ulaştığı belirtilmektedir. Yapılan bir çalışmada su örneklerinde ortalama olarak  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  konsantrasyonda bulunduğu fakat bu değerin  $107 \mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar çıkabileceği belirtilmiştir (Çiftçi, 2007).

Kobalt dünyadaki en gerekli elementlerden bir tanesidir. Saf halde kobalt çok az miktarda uygulama alanına sahiptir fakat alaşım elementi olarak ve kimyasalların kaynağı olarak kullanılması, kobaltı stratejik olarak önemli kılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt en çok süper alaşımlarda ve roket endüstrisinde kullanılan özel çeliklerde ayrıca mobil telefon, dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilir bataryalarında kullanılmaktadır. Malzemelere manyetik özellik kazandırma, korozyondan koruma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda ve yüksek hız çeliklerinde ayrıca elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kullanılır. Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta da kullanılmaktadır (Okudan, 2009).

#### **4.1.1 Kobaltın canlılardaki rolü**

Kobalt, bazı hayvanların beslenmesinde ve insanlardaki alyuvarların olgunlaşmasında gerekli olan B<sub>12</sub> vitamininde yer alan bir elementtir. İnsan vücudunda yaklaşık 1 mg kobalt vardır ve bu kaslarda ve kemiklerde bulunur. Kobaltın vücudumuzdaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir.

Kobalt, damarları genişleterek damar spazmlarını giderir, sinir sistemini rahatlatarak migreni giderir, kansızlık giderilerek karaciğer ve pankreasın normal çalışmasında etkindir. Marul, şalgam, incir, ıspanak, pazı, armut, et, süt, yumurtada bulunur (Höl, 2011).

Vücudumuzda kobaltın rolü B<sub>12</sub> vitamininin temel tamamlayıcısı olmaktır. Ayrıca vücutta oksijen eksikliği olduğu durumlarda salgılanan ve eritropoetin ismi verilen glikoprotein hormonunun oluşmasında etkindir. Kobalt vücuda ince bağırsaklar yoluyla alınır ve insan vücudu bu mineralin fazla alımını tolere edebilir. Günlük alım 20-30 mg aştığı durumlarda yan etkiler görülmeye başlayabilir, bunlar kalp fonksiyonlarında zayıflama ve tiroit bozukluklarıdır. Bu mineralin insan vücuduna etkisi konusu çok az bilinmektedir.

Kobalt eksikliği, B<sub>12</sub> vitamini eksikliğine, bu da zayıf kaslara, barsak ve sinir bozukluklarına ve tehlikeli anemiye sebep olur. Bazıları kobaltı aneminin değişik şekillerinin tedavisinde kullanmaktadır. Bu durumda yüksek kan basıncı düşürülse de genel kabul gören bir tedavi değildir.

Kobalt izotopu, kobalt-60, radyoaktiftir ve kanser tedavisinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Kobalt-57 (Co-57) de medikal testlerde, özellikle Schilling testlerinde B<sub>12</sub> vitamini eksikliklerinin tespitinde kullanılan radyoaktif elementtir (Okudan, 2009).

## 4.2 Bakır

Bakır periyodik tabloda IB grubunun birinci elementi olup gümüş ve altın ile aynı grupta bulunmaktadır. Atom numarası 29 ve mol kütlesi 63.546 olan bakır elementi parlak, dövülebilen, korozyona ve çekmeye karşı dayanıklı, ısı ve elektriği iyi ileten bir geçiş elementidir. Kırmızı bir renkte olan bakır metali altınla beraber kendine has rengi olan tek metaldir. Diğer metallere oranla daha fazla bulunması, dövülerek işlenebilmesi ve kolayca alaşım yaparak sert bir maddeye dönüşmesi bakır kullanım açısından önem kazandırmıştır.

Tarih boyunca demirden sonra en çok kullanılan ikinci metaldir. Birçok izotopu bulunan bakırın iki izotopu <sup>63</sup>Cu ve <sup>65</sup>Cu radyoaktif olmayıp, radyoaktif izotopların kütle numarası ise, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 67 ve 68'dir. Elektron dizilişi genellikle alkali metallerekinden oldukça farklıdır. Çünkü alkali metallerde dış elektronun çekirdek tarafından çekilmesi bakırdan daha güçlüdür. Tablo 4.2 de bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Doğada bakır elementi sülfür ve oksit filizleri halinde bulunmaktadır. Başlıca sülfür filizleri kalkosit (Cu<sub>2</sub>S), kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), kovellit (CuS), bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) ve tetrahedrit (Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>) şeklindedir. Oksit filizleri

ise kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), melahit ( $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ), tenorit ( $\text{CuO}$ ), azurit ( $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ve turkuaz ( $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8$ ) şeklindedir. Bakır daha çok sülfür bileşiklerinden %97-%99 saflıkta elde edilmektedir. Bundan daha saf bakır elektrolizle elde edilir (Sönmez, 2010).

Tablo 4.2: Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembölü	Cu
Atom Numarası	29
Atom Kütlesi	63.546 g/mol
Görünüş	Kahverengi
Element Serisi	Geçiş Metali
Kristal Şekli	Kübik
Elektron Dizilimi	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Birinci İyonlaşma Potansiyeli	7.7 eV
Elektronegatifliği	1.9 eV
Yoğunluğu ( $20^\circ\text{C}$ 'de)	8.93 g/cm <sup>3</sup>
Özgül Isısı	0.0919 cal/g <sup>0</sup> C
Özgül Direnci	1.682 mikroohm-cm
Değerlikleri	+1, +2, +3
İzotopları	58-68 arası
Kararlı İzotopları	63 ve 65
Erime Sıcaklığı	1083.4 <sup>0</sup> C
Kaynama Sıcaklığı	2595 <sup>0</sup> C
Isı İletkenliği	0.934 W/mK
Sertliği	3.0 Mohs Ölçeği

#### 4.2.1 Bakırın insan vücudundaki rolü

Bakır vücudumuzda birçok rolü üstlenen temel minerallerden biridir. Kabuklu deniz hayvanlarında (özellikle istiridye), kakao, musluk suyunda, karaciğerde, böbrekte, kuru üzümde, şeftalide, fındıkta ve bira mayasında bulunur. Bakır hem mide hem de ince bağırsaklar tarafından emilir. Eğer vücudun bakır miktarı gerekenden fazlaysa, fazlalık dışkıyla atılır ve emilimi % 80-90 düşer.

Bakırın vücuttaki rolü 19. yüzyıldan beri bilinmektedir. İnsan vücudunda ortalama 80 mg bakır bulunmaktadır. Bunun büyük bir bölümü karaciğer, beyin, kaslar, kalp ve kemiklerde bulunur. Önerilen günlük alım miktarı 2-5 mg arasındadır (Url-2). Bakırın vücudumuzdaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir. Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Öncelikle bu element birçok önemli enzimin bileşimine girmektedir. Bu sayede kanın, damarların, kirislerin ve kemiklerin yapımında görev almaktadır. Bakırdan yoksun bir beslenme, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinliğe yol açar. Sinirleri

saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır. Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gereği şekilde iletilmemesine yol açan bozukluklar ortaya çıkar. Diğer bir taraftan, bakır elementi vücudumuzu güneşin zarar verici morötesi ışınlarından korumaktadır. Çünkü rengini koyulaştırarak deriyi mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasını sağlayan enzimin bir parçasını da bakır elementi oluşturur. Bakır hemoglobinin oluşumunda da önemli bir rolü bulunmaktadır. Yiyeceklerin lezzetini tadabilme duyumuz da vücutta bakır varlığına bağlıdır.

Bakırın yüksek konsantrasyonu ( $\geq 3$  mg/kg; vücut ağırlığına göre) ise vücuda zarar vermektedir. Örneğin DNA'ya zarar vererek ur büyümesi ve dolayısıyla kanser gibi tehlikeli hastalıklara sebep olur. Yine bakır elementinin yüksek konsantrasyonu hücre tahribatına neden olur. Kandaki iyonik bakır fazlalığı zehirlenmelere kadar yol açabilmektedir (Sönmez, 2010). Büyük şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olunabilir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakır bileşiklerinin (özellikle  $\text{CuSO}_4$ ) büyük miktarının alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir (İnce, 2005).

Bakır elementi hemen hemen tüm gıdalarda ve içme sularında bulunduğundan, vücudumuzda bakırın emilim ve atılımı belirli bir düzen içinde yürür. Vücuttaki bakır düzeyi, günlük beslenmedeki bakır, molibden ve sülfat dengesine bağlıdır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) içme sularındaki bakır derişimini 0.05-1.5 mg/L olarak belirlemiştir (Sönmez, 2010).



## 5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

### 5.1 Giriş

Spektroskopi, bir maddenin elektromanyetik ışınla etkileşmesi sonucunda ışının karakterindeki (şiddet, absorplama, yayılma, dispersiyon, yansıma, dağılma, saçılma gibi) değişiklikleri belirleme ve yorumlama esasına dayanır. Etkileşme esnasında madde (atom, molekül veya iyon) bir enerji düzeyinden diğer bir enerji düzeyine geçer veya madde bir manyetik alanda değişik enerji düzeylerinde geçişler yapabilir. İşte bu değişikliklerin ölçülmesi, spektroskopinin temelini oluşturur. Işın-madde etkileşiminde madde; moleküler, elektronik (iç veya dış kabuk) veya nükleer geçişler yapar.

Atomik spektroskopi, atomik haldeki elementlere ait uyarılmış atomların ışın yaymasına veya temel haldeki atomların ışın absorpsiyonuna dayanır. Uyarılmış haldeki atomların ışın yaymasına dayanan atomik spektroskopi yöntemlerine atomik emisyon spektroskopisi denir. Temel haldeki element atomlarının ışın absorpsiyonuna dayanan yöntem de atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) denir. Absorbans değeri temel haldeki atom sayısı, dolayısıyla elementin derişimiyle orantılıdır. Bu nedenle absorplanan ışın miktarı ölçülerek analitin kantitatif tayini yapılır.

Atomik spektroskopi teknikleri içerisinde atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. AAS jeolojik, biyolojik, metalurjik, cam, çimento, yağ, sediment, farmakolojik ve atmosferik örneklerdeki eser metal analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Gülmez, 2010).

AAS'de temel düzeyde bulunan atomların elektromanyetik ışını absorplamalarıyla atomlar, uyarılmış elektronik düzeye geçerler. Bu geçiş "rezonans geçişi" olarak bilinir. Rezonans hat, en şiddetli absorpsiyona sahip olan hattır. Temel enerji düzeyiyle, uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı gittikçe azalır ve dolayısıyla elementin absorpsiyon şiddeti de azalır. Duyarlılığı yüksek analizler için,

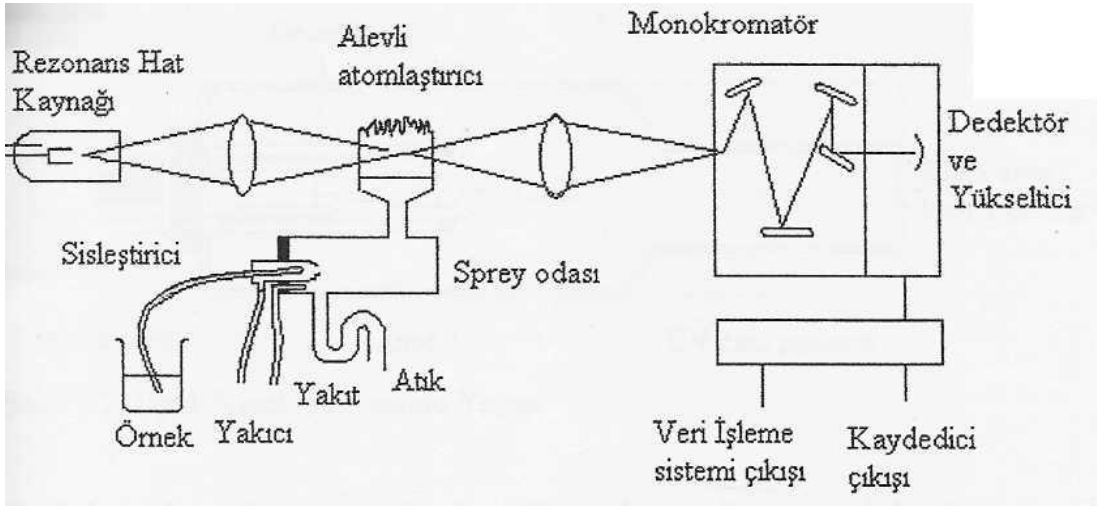
analitin rezonans hattı kullanılır. Bütün metallerin ilk rezonans hattının dalga boyu 200 nm'den daha büyüktür. Bu nedenle, metal tayininde AAS yaygın olarak kullanılmaktadır.

AAS'de ışın absorpsiyonunda Beer yasası geçerlidir. Bu nedenle monokromatik ışın gereklidir. Bu temele dayanarak ticari atomik absorpsiyon spektrometreleri yapılmıştır (Höl, 2011).

## **5.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi**

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin kimyasal analize tam uygulanması ve optimum sonuçların alınması, 1955 yılında, Avustralyalı bir fizikçi olan Walsh ile Hollandalı Alkemade ve Milatz'ın çalışmaları sonucu gerçekleşmiştir. Ayrı ayrı yaptıkları çalışmalarda ve sundukları bildirimlerde ve yayınlarda bu yeni metodu anlatmışlardır. Alkemade, Milatz ve Walsh'ın çalışmaları, analitik kimyada, elementel analiz için devrim yaratmıştır. Bundan sonra ilk ticari atomik absorpsiyon cihazları 1960'larda piyasaya sürülmüş ve bugüne kadar alevli ve alevsiz birçok modeli geliştirilmiştir.

Temel haldeki analiz elementi atomları üzerine absorplayacağı dalga boyunda ışın göndererek, örnek üzerine gelen ve absorblanan ışık şiddetlerinin ölçülmesi, atomik absorpsiyon spektroskopisinin temelini oluşturur. Atomik absorpsiyon spektrometresi, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışın yayan bir ışık kaynağı, örnekteki analiz elementinin temel haldeki atomlarını oluşturan bir atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğerlerinden ayıran bir monokromatör, ışık şiddetini ölçmeye yarayan bir dedektör ve diğer elektronik devrelerden oluşur. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri Şekil 5.1' de gösterilmiştir.

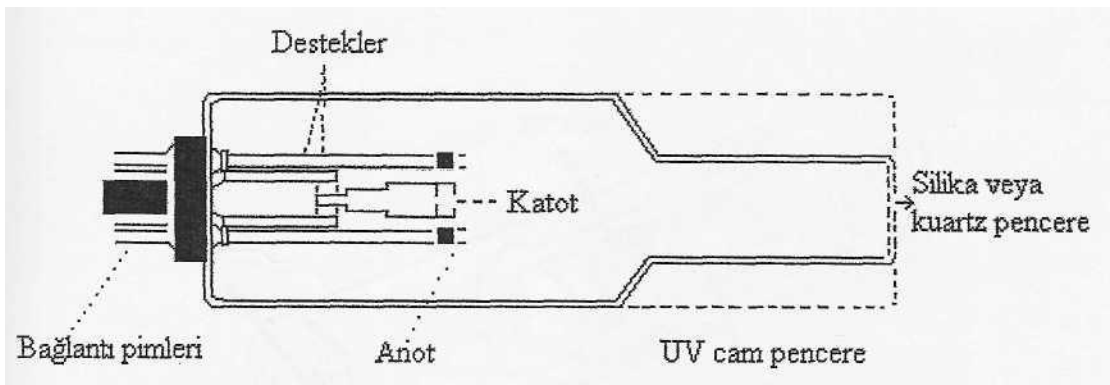


Şekil 5.1: Atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri

### 5.2.1 Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon çalışmalarında dar emisyon hattı veren ışın kaynakları kullanılır. AAS'de kullanılan başlıca ışın kaynakları; oyuk katot lambaları, yüksek ışımalı oyuk katot lambaları, gaz boşalım lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları alev ve sürekli ışın kaynaklarıdır.

Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta neon veya argon gibi inert bir gazla doldurulmuş, metal bir anot ve silindirik şekilde katottan oluşan cam çeperli bir tüptür. Anot; titan, tantal ve tungsten gibi metallere yapılmıştır. Katot ise analiz elementinin çok saf metali veya uygun alaşımından yapılmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Oyuk katot lambası

Lambaya uygulanan 100–400 V'luk gerilimde 2–40 mA akımla oluşan boşalım sonucu, lamba içinde inert gaz iyonlaşır ve yeterli enerjiye sahip inert gaz iyonları meydana gelir. Bu iyonlar gerilim altında hızlanarak katoda çarpar ve katot metalinden serbest gaz atomlarını oluştururlar. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel seviyeye dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar (Büke, 2007).

Ticari olarak yaklaşık 40 element için oyuk katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu birden fazla element içerebilir; böyle kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir (Skoog ve diğ., 1996).

### 5.2.2 Atomlaşma ve absorpsiyon ortamı

Atomlaştırıcının görevi, örnekte bulunan molekül veya iyonlarda temel düzeyde atomlar oluşturmaktır. Atomlaştırıcılar genel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır (Merritt ve Settle 1981, Uzun 1999).

Alevli Atomlaştırıcılar: Örneği atomlaştırmak için uygun bir alev başlığı ve yanıcı ve yakıcı gazların kullanıldığı atomlaştırıcılarıdır. Genel olarak bir aleve bakıldığı zaman renkleri birbirinden farklı iki bölge hemen dikkati çeker. Alevde meydana gelen alev reaksiyonları ile aleve ulaşan örnek bileşenlerinin alevle etkileşmeleri bu iki bölgede farklı farklı olmaktadır.

Gaz karışımları ön ısıtma bölgesinde ısıtılır ve sıcaklığı tutuşma sıcaklığına ulaşır. Ön ısıtma bölgesini, birincil reaksiyon bölgesi sarar. Burada yüksek enerji isteyen reaksiyonlar oluşur. Birincil reaksiyon bölgesinde oluşan radikaller (OH-, H-, CN-) intercanal bölgeye geçer ve radikaller birleşerek denge kurulur. Bu bölge alevin en sıcak bölgesi olup, analitik açıdan önemli olan bir bölgedir. Kısmen yanmış olan bu sıcak gazlar, hava oksijeni ile karışarak, son yanma ürünlerini oluşturur. Burası da ikincil reaksiyon bölgesidir. Alev sıcaklığı alev merkezinde en yüksek olup, yukarı doğru çıkıldıkça azalır. Alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımına bağlı olarak değişir. Günümüzde en çok kullanılan gaz karışımları Hava/Asetilen ve Azot protoksit/Asetilen'dir. Hava/Asetilen karışımının alevi kararlı ve çalışması kolaydır. Azot protoksit/Asetilen karışımının alevi ise, yüksek sıcaklığa ulaşması yanında indirgen karakterde olan bir karışımdır. Oluşturduğu siyanojen gazları oksijeni harcar ve atomlaşma dengelerini sağa kaydırır. Tablo 5.1' de çeşitli karışımlar için alev sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 5.1: Alev sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal Gaz	Hava	1800

Alevle atomlaştırmada atomlaştırıcının etkinliği üç ana bölüme bağlıdır. Bunlar sisleştirici (Nebulizer), püskürtme ocağı ve alev başlığıdır. Bu kısımlar kullanılan aletten alete farklılıklar göstermesine karşın hepsinde de amaç, sıvı örneklerin herhangi bir değişim ve girişime yol açmadan en etkili biçimde aleve taşınmasıdır. Örnek, alev sisleştirici sistemler vasıtasıyla gönderilir (Yıldız ve Genç 1993, Kuşç 1994).

Sisleştirici, yanma gazları nedeniyle oluşan emme kuvveti sonucu kapilerde meydana gelen basınç farkı nedeniyle sıvı örnekleri aleve kadar hızlı bir şekilde gönderir. Örnek çözeltisi aleve geldiği zaman örnekte bazı değişiklikler meydana gelir. Bunlar:

- a) Çözücü buharlaşır, analit parçacıkları kurur.
- b) Kuru parçacıklar gaz haline dönüşür.
- c) Gaz moleküllerinin bir kısmı atomlaşma basamağında kademe kademe nötral atomlar ya da radikallere parçalanır.
- d) Bu nötral atomların bir bölümü alevde bulunan bileşenlerle çarpışarak uyarılabilir ya da iyonlaştırılabilir.
- e) Nötral atomların bir kısmı alev ortamında radikallerle birleşerek metal oksitleri ve yeni bileşikler oluşur.

Uyarılmış ve uyarılmamış düzeyde bulunan atomların sayısı, yakıcı-yanıcı gaz bileşimi, alev sıcaklığı ve alevin farklı bölgeleriyle değişir. Temel enerji düzeyinde ve uyarılmış düzeyde bulunan atomların sayısı Boltzmann eşitliğine göre sıcaklık ve elementin uyarılma enerjisine bağlı olarak değişir. Her bir elementin en uygun

atomlaştığı ve uyarıldığı alev bölgeleri farklı olacağından her elementin ölçüleceği uygun alev yüksekliği seçilmelidir.

Laminer ya da ön karıştırmalı atomlaştırıcılarda çözeltinin ancak çok az kısmı aleve geçer. Atomlaşma ortamı olarak alevin kullanıldığı sistemlerde aleve ulaşan aerosolde bulunan örneğin yalnızca %10'u atomlaşabildiğinden dolayı bu sistemlerde duyarlılık sınırlıdır. Alev gazlarının yüksek miktarı, aleve aerosolün taşınması ve yanmayan gazların bağıl yüksek akış hızlarından dolayı seyrelme etkisiyle alevede bulunan atom derişimini azaltır. Ayrıca alevin neden olduğu zemin sinyali de analit sinyaline etki eder.

Alevsiz Atomlaştırıcılar: Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2–3 cm uzunluğunda ve 0,5–0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımla (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.

### **5.2.3 Monokromatörler**

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercekle, aynalar ve bir çıkış yarığında oluşur. AAS' de monokromatör olarak prizma veya grating kullanılır.

### **5.2.4 Dedektörler**

AAS' de ışık sinyalini elektronik sinyale dönüştürmek için fotoçoğaltıcı dedektörler kullanılır. Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinod ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelir. Katot Cs, Sb gibi kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır. Monokromatörden gelen bir foton, katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak, buradan elektronlar koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinot için  $1.7 \times 10^7$  elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur.

### 5.2.5 Kayıt sistemi

Sinyal olarak alınan verileri işlemek ve kontrol etmek için cihaz genelde bir bilgisayar sistemine bağlıdır. Verilerin dış ortama iletilmesi monitör veya bir yazıcı ile sağlanır.

## 5.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya dolayısıyla sonuçların hatalı bulunmasına neden olan etkilere girişim (interferens) denir. Girişimler negatif ve pozitif yönde ortaya çıkabilir. Girişimler sebeplerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılabilir (Skoog ve diğ., 1998).

### 5.3.1 Kimyasal girişimler

Analiz elementinin, atomlaştırıcı ortamındaki anyon, katyon veya radikallerden biri ya da birkaçı ile birleşerek atomlaşması daha zor olan bileşikler oluşturması kimyasal girişim olarak tanımlanır. Kimyasal girişimleri önlemenin en iyi yolu, girişime sebep olan element veya iyonla kararlı bileşik oluşturacak serbestleştirici veya koruyucu reaktif ilave edilmesidir. Ayrıca ortam benzetme ve standart ekleme yöntemleri de kullanılabilir.

### 5.3.2 İyonlaşma girişimleri

İyonlaşma potansiyeli küçük olan Na, K ve Cs gibi elementler atomlaştırıcı sıcaklığında



tepkimesine göre kısmen iyonlaşırlar. Bu tür elementlerin sinyalinde, ortamdaki atom sayılarında, iyon oluşumu nedeniyle azalma gözlenir. Buna karşılık As, Zn gibi iyonlaşma potansiyeli büyük olan elementlerin bu sıcaklıkta iyonlaşmadığı gözlenmiştir. Bu tür girişimleri önlemek için ya düşük sıcaklıkta atomlaşma sağlanır veya analiz elementlerinden daha kolay iyonlaşabilen bir element ilave etmek suretiyle ortamın elektron derişimi arttırılır ve iyonlaşması azaltılır. Bu tür girişim azot protoksit / asetilen alevinde etkin olmaktadır. İyonlaşma potansiyeli küçük olan Cs ilavesi Na, K, Ca gibi elementlerin sinyalini arttırır.

### 5.3.3 Fiziksel girişimler

Analiz çözeltisinin vizkozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri, standart çözeltisiyle aynı değil ise çözeltinin alev geçiş hızı atom oluşum hızlarında farklılık gösterir. Daha çok alevli atomlaştırıcılarda gözlenen bu girişim türünün nedeni analiz çözeltisinde ve standartta oluşan sis taneciklerinin çaplarının farklı olmasından, dolayısıyla yanıcı-yakıcı gaz karışımı ile alev başına ulaşan çözelti oranları arasındaki değişiklikten kaynaklanır. %5' ten fazla katı veya yoğunluğu büyük asit içeren çözeltilerde bu etki açıkça gözlenir. Bu tür girişim örneğin seyreltilmesi, standart ekleme veya ortam benzetme işlemleriyle önlenabilir.

### 5.3.4 Spektral girişimler

Analiz elementi hattı, örnekte bulunan diğer bir elementin rezonans veya başka bir hattına çok yakın ise normal soğurumdan fazla ölçülür. Buna atomik spektral girişim denir ve AAS' de bu tür girişim fazla görülmemesine karşın bazı örnekleri bulunmaktadır. Bu tür girişimi önlemek için ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra analiz yapılır. Analiz elementi hattı, atomlaştırıcı ortamında bulunan molekül ve radikalın soğurma bandı ya da emisyon bandı ile çakışıyorsa buna moleküler spektral girişim denir. En çok gözlenen girişim türüdür. Bu tür girişimi yok etmek için, analiz elementi özütlenerek girişim yapan matriksten uzaklaştırılabilir. Örnek seyreltilerek girişim yapan molekülün derişimi soğurma ya da emisyon yapmayacak düzeye indirilebilir veya zemin düzeltici sistemler kullanılabilir.

### 5.3.5 Zemin girişimleri

Ortamda bulunan molekül ve radikallerin spesifik olmayan ışık kayıplarına yol açması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması sonucu oluşur. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler, absorbansda artışa neden olduğundan dolayı, tayinlerin doğruluğunu bozar. Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için çift hat, sürekli ışık kaynağı, Zeeman ve Smith-Hieftje yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin tamamında toplam absorbans ve zemin absorbansı ayrı ayrı ölçülür, bunlar arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbansını verir.



#### 5.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Uygulamaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi metodu çok hassas bir metottur. Yaklaşık 60 kadar metal ve yarı metal bu metotla tayin edilebilmektedir (Gündüz, 2004). Alevli atomlaştırıcıda, metaller için gözlenebilme sınırı  $3 \cdot 10^{-4} - 20 \mu\text{g/mL}$  arasında bulunurken, grafit fırında bu 10 – 1000 defa daha düşüktür. Alevde ppm, grafit fırında ppb düzeyinde tayin mümkündür. Alevli tayinlerin kesinliği grafit fırından daha iyidir. Yani sinyalleri daha kararlıdır. Alev daha kesin sonuç verir. Buna karşılık grafit fırında sinyallerin birbirine uyumluluğu daha azdır. Bağlı hata alevde %1 – 2 büyüklüğündedir. Bu hata binde birlere düşürülebilmektedir. Grafit fırındaki hata alevdekinin 5 – 10 katı kadardır. Derişim düştükçe hata artar, tekrarlanabilirlik azalır. Kalibrasyon doğrusunun uç noktaları hatanın fazla olduğu bölgelerdir (Büke, 2007).

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

Bu çalışmada, bakırın ve kobaltın önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrik tayini için deriştirme yöntemi olarak, sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinden biri olan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi seçildi. Eser düzeydeki bakırın ve kobaltın uygun ligant ile kompleksini oluşturarak, sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için metal-ligant kompleksi seçilen dağıtıcı faz yardımıyla, uygun bir ekstraksiyon çözücüsü (organik faz) içerisinde toplandı. Sulu ve organik faz santrifüj ile ayrıldıktan sonra tüpün dibinde biriken sediment-organik faz alındı. Bu faz buharlaştırıldıktan sonra, uygun derişimdeki asit yardımı ile analit çözelti fazına alındı ve alevli AAS'de tayin edildi. Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem gerçek örneklere uygulandı.

### 6.1 Ölçüm Sistemi

#### 6.1.1 Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada bakır ve kobalt tayini için Perkin Elmer Model AAS 200 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Tablo 6.1'de kullanılan FAAS parametreleri verilmiştir.

Tablo 6.1: FAAS parametreleri

Element	Dalga Boyu, nm	Slit, mm	Lamba Akımı, mA	Alev Akış Hızı, L/min	
				Hava	Asetilen
Cu	324,8	0,8	30	10	2,5
Co	240,7	1,8	30	10	2,5

Ölçümler mikroenjeksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için sisleştiriciye bağlı kapiler ucuna yerleştirilen bir mikropipet ucunun içine 100 µL örnek çözeltisi hızlı ve kesiksiz olarak mikropipet yardımıyla enjekte edilmiştir.

### 6.1.2 Diğer aletler

Çözeltilerin pH ölçümleri için WTW 720 marka pH metre kullanılmıştır. Katı reaktiflerin tartımları PRECISA XB 220A marka analitik terazide yapılmıştır. Deney sırasında BRAND Transferpette (25-250 µL) ve BIOHIT-PROLINE-PLUS (100-1000 µL) marka mikropipetler kullanılmıştır. Çalkalama işlemi VELP Scientifica (ZX Clasic) marka mini vorteks ile gerçekleştirilmiştir. Sulu faz ve organik fazın birbirinden ayrılmasında XIANGYI TD3 marka santrifüj cihazı kullanılmıştır. Sediment fazın buharlaştırılması işlemi NÜVE NB9 marka su banyosu ile gerçekleştirilmiştir.

### 6.1.3 Reaktifler ve çözeltilerin hazırlanması

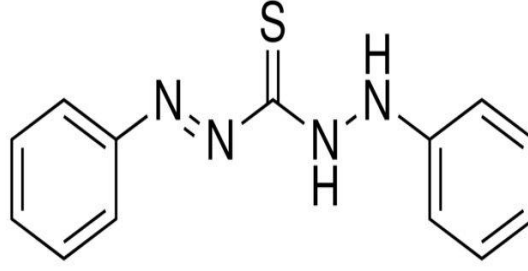
Bu çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi aşamalarında ters ozmozla elde edilen, direnci en az 18 MΩ olan deiyonize-saf su kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki su Human Power I<sup>plus</sup> marka saf su cihazından alınmıştır. Çalışma boyunca kullanılan gerekli metal tuzları, nitrik asit (%65 HNO<sub>3</sub>, Merck), asetik asit (%100 CH<sub>3</sub>COOH, Merck), amonyum asetat (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, Merck), amonyak (%25 NH<sub>3</sub>, Merck) ve amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl, Merck) analitik saflıktadır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler, polietilen şişelerde muhafaza edilmiştir.

10 µg/ml Cu çözeltisi: Çözeltinin hazırlanmasında 1000 µg/ml derişimli stok çözeltisi (Fluka) kullanıldı. Diğer bakır çalışma çözeltileri bu ara stoktan seyreltme ile günlük hazırlanmıştır.

10 µg/ml Co çözeltisi: Çözeltinin hazırlanmasında 1000 µg/ml derişimli stok çözeltisi (Fluka) kullanıldı. Diğer kobalt çalışma çözeltileri bu ara stoktan seyreltme ile günlük hazırlanmıştır.

Ligand olarak kullanılan Ditizon (Dz) çözeltisi, Merck'ten satın alınmıştır. Çözelti %0,1 (w/v)'lik olacak şekilde gerekli miktarın tetrahidrofuranda çözülmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır.

Ditizon katyonlarla oluşturduğu bileşikleri suda çok az çözünen, fakat organik çözücülerle kolayca özütlenebilen bir şelatlaştırıcıdır. Ditizon ile yaklaşık olarak 20 metal renkli bileşikler verir.



Şekil 6.1: Ditizonun yapısı

Çalışmalar boyunca aşağıdaki tampon çözeltiler kullanılmıştır.

pH 4 Tamponu: 3,12 gr  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bir miktar saf suda çözülüp damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu: 0,05 gr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ile 1,48 gr  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  suda çözülerek oluşturulan çözeltiler karıştırılıp saf su ile 50 mL' ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: 11,7 gr  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  az miktar suda çözüldü. Üzerine 0,5 mL derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$  eklenip su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu: 1,24 gr  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve 0,712 gr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  suda çözülerek, elde edilen çözeltiler karıştırılıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: 10,7 gr  $\text{NH}_4\text{Cl}$  az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,8 mL derişik  $\text{NH}_3$  eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu: 0,1 M 500 mL  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ve 0,1 M 250 mL  $\text{NH}_3$  çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlandı.

pH 10 Tamponu: 6 gr  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tartılıp az miktar suda çözüldü ve üzerine 57 mL derişik  $\text{NH}_3$  eklendi, damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

#### 6.1.4 Cam ve plastik kapların temizliği

Numunelerin alındığı polietilen kaplar ve çalışmada kullanılan cam malzemeler, önce deterjanla yıkandı ve sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Daha sonra damıtık su ile yıkandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar, seyreltik (1+9)  $\text{HNO}_3$  ve sonra damıtık su ile iyice yıkandı. Bu çalışma boyunca kullanılan cam kaplarda benzer yol ile temizlendi.

### 6.1.5 Örnekler ve örneklerin hazırlanması

Model çözeltilerle, deneysel değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem gerçek numunelere uygulandı ve elde edilen bulguların ışığında çeşitli gerçek örneklerde bakır ve kobalt içerikleri tayin edildi.

Çalışmalar sırasında çeşitli su örnekleri kullanılmıştır. Musluk suyu örneği, Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Araştırma Laboratuvarı musluğundan; şişe suyu, marketten satın alınan pet şişe suyundan; yayla suyu, Kefe Yaylası–Denizli’deki kaynağından; Karahayıt termal suyu, Karahayıt-Denizli’deki kaynağından alındı ve herhangi bir ön işlemden geçirilmeden analiz edildi.

Atık su, Denizli Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi’nden alındı. Atık su örnekleri çok kirli olduğundan önce adi süzgeç kağıdından, sonra siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzöldükten sonra süzöntü 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzöldü. Örnekler, HNO<sub>3</sub> ile asitlendirildi ve 4 °C’de buzdolabında saklandı.

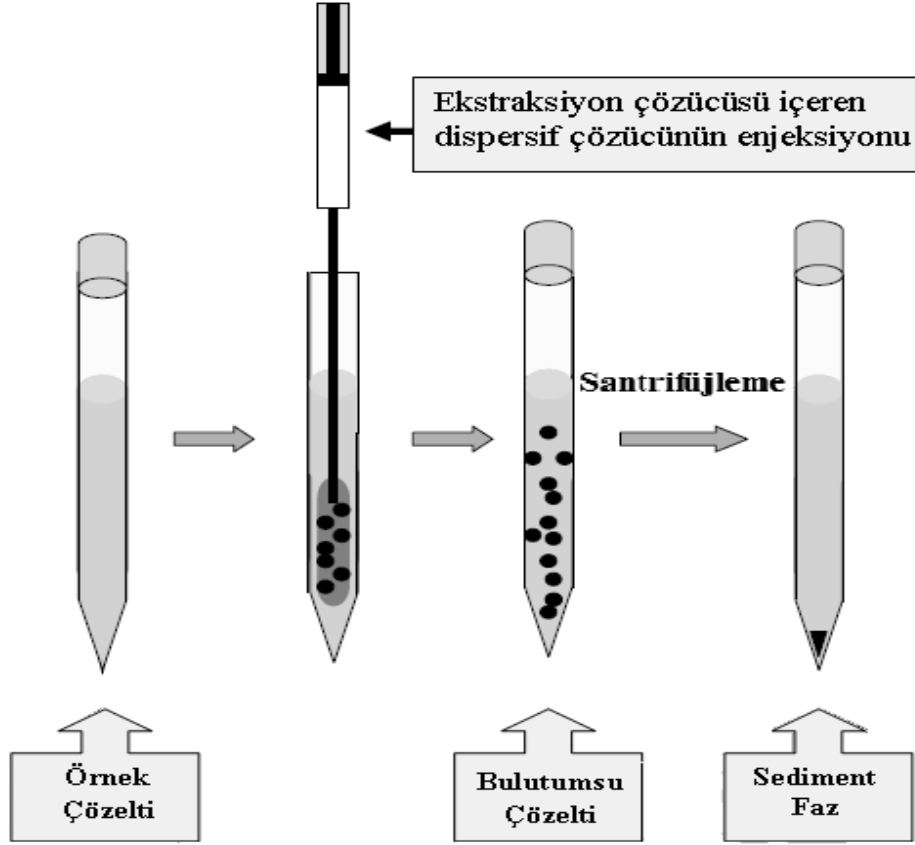
Sertifikalı referans madde olarak BCR-715 (endüstriyel atık su) European Commission, Joint Research Centre, IRMM, Belçika’dan satın alındı. Analizden önce ultra saf su ile 20 kat seyreltilen örneğe geliştirilen DLLME yöntemi uygulandı.

Katı örnek olarak, evlerde kurutulan nane örneği seçildi. 1 g nane örneği tartıldı. 8 mL HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2:1:1) karışımı eklendi. Isıtıcı tabla üzerinde 170 °C’de 3 saat çözünürleştirildi. Soğutulduktan sonra, 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 8 mL asit karışımı eklendi. Bu çözelti, 2500 devirde 5 dakika santrifüjlendi. Son hacim 1 M HNO<sub>3</sub> ile 25 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltiden 5 mL örnekler alınarak analit ekleme ile deriştirme gerçekleştirildi (Wieteska ve diğ., 1996).

### 6.1.6 Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bakır ve kobalt deriştirilmesi

Geliştirilmesi düşünölen dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin optimizasyonu için, model çözeltiler kullanıldı. Deneyde santrifüj tüpüne 5 mL’de 0,05 µg/mL Cu (II) ve 0,1 µg/mL Co (II) olacak şekilde metal iyonları, 500 µL pH:6 asetat tamponu, 50 µL %0,1’lik ditizon çözeltisi ilave edilmiştir. Üzerine hızlıca 250 µL kloroform ve 1 mL aseton içeren karışım şırıngayla ilave edilmiştir. Örnek 1600

rpm'de 1 dakika vorteks ile çalkalandıktan sonra 3500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra alttaki organik faz, başka bir tüpe aktarılarak su banyosunda buharlaştırılmıştır. Kalıntı 100 µL derişik HNO<sub>3</sub> içeren 250 µL'lik saf su içerisine alınarak alevli AAS de tayin edilmiştir. DLLME yönteminin deney basamakları aşağıdaki Şekil 6.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: DLLME deneysel akış şeması (Ojeda ve Rojas, 2009)

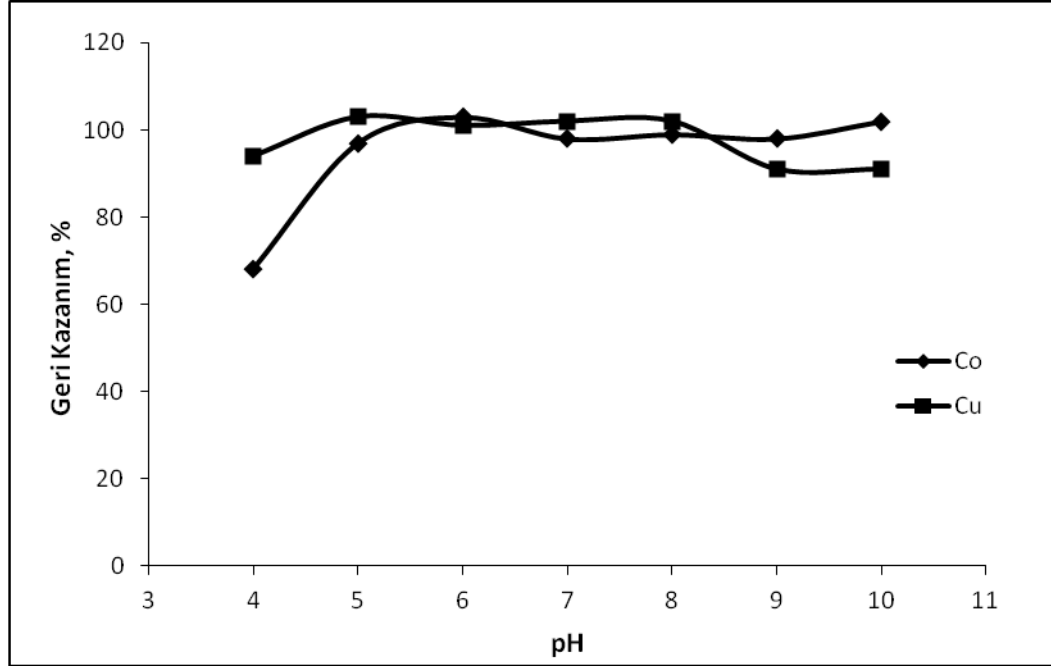
## 6.2 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular

Model çözeltilerde bulunan bakır ve kobalt elementlerinin tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği ile zenginleştirme işlemi yapıldı. Zenginleştirme işlemi, çözelti pH'ı, ligant miktarı, ekstraksiyon çözücü cinsi ve hacmi, dispersif çözücü cinsi ve hacmi, ekstraksiyon süresi, santrifüj devri ve süresi, matriks iyonlarının etkisi parametreleri yönünden optimize edildi.

### 6.2.1 pH etkisi

Cu (II) ve Co (II) iyonlarının DLLME yöntemiyle zenginleştirilmesinde, çözelti pH'ının etkisi incelendi. Bu amaçla, pH değeri 4-10 arasında olan tampon çözeltiler

hazırlandı. pH 4 için  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tamponu, pH 5 için  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tamponu, pH 6 için  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$  tamponu, pH 8, 9, 10 için  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$  tamponu, pH 7 için  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tamponu kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.3'te verilmiştir.

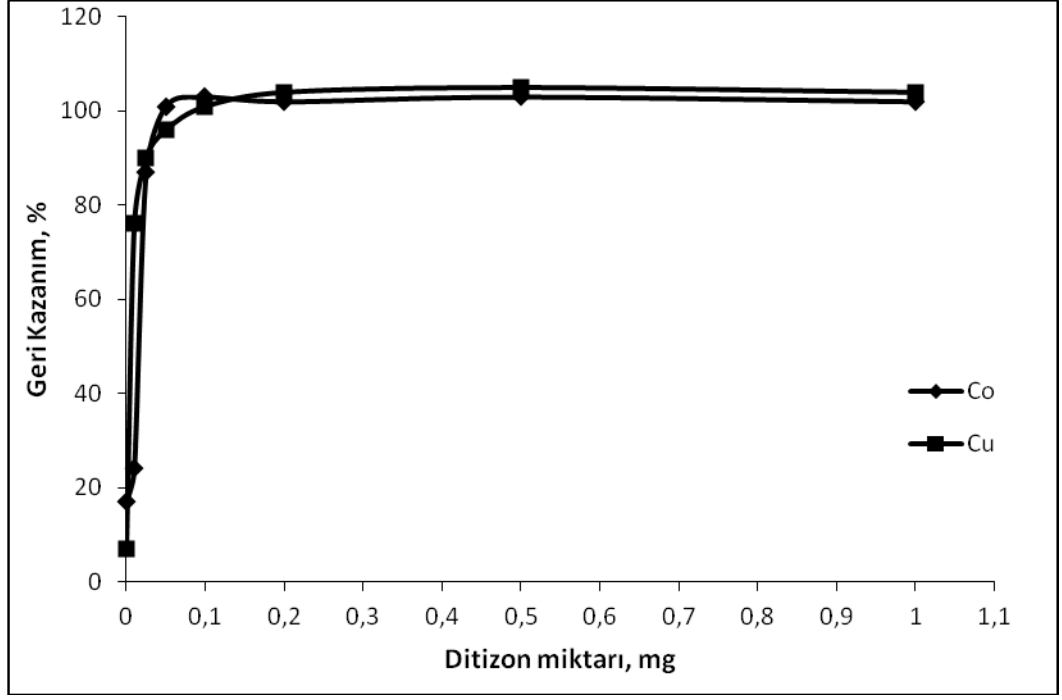


Şekil 6.3: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (N=4)

Şekil 6.3'ten görüldüğü gibi hem Cu hem Co için kantitatif olarak geri kazanma değerleri en yüksek pH:6 tamponu kullanıldığında elde edildi. Bu nedenle Cu (II) ve Co (II) iyonları için optimum çalışma pH'ı 6 olarak seçildi.

### 6.2.2 Ditizon miktarının etkisi

Ekstraksiyon verimini etkileyen bir diğer değişken ligand miktarıdır. Bu DLLME yönteminde, ligand olarak ditizon kullanılmıştır. Bu amaçla ditizon miktarı 0-1 mg aralığında değiştirilerek Cu (II) ve Co (II) iyonları ile kompleks oluşturuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.4'te verilmiştir.



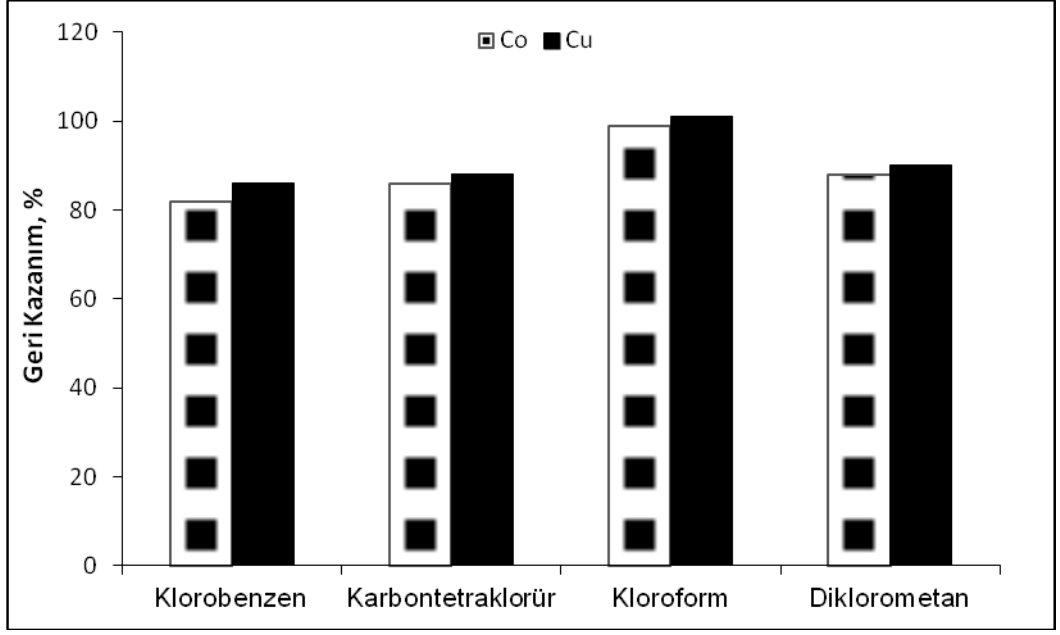
Şekil 6.4: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ditizon miktarının etkisi (N=4)

Şekil 6.4'te görüldüğü gibi ligand miktarı 0-0,05 mg aralığında iken ditizon miktarının artmasıyla, çalışılan Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanma değeri de artmıştır ancak ditizon miktarı 0,05 mg 'dan fazla olduğunda, Cu ve Co iyonlarının geri kazanma değeri  $\geq$  % 95'in üzerinde bulunmuştur. Ditizon kullanmadan yapılan çalışmalarda geri kazanım değerleri oldukça düşüktür. Ligandın 0,05 mg'dan az kullanılarak yapılan çalışmada ise geri kazanım değeri (%87,2 $\pm$ 3,1) düşüktür. Bu nedenle ditizon miktarı 0,05 mg olarak seçildi.

### 6.2.3 Ekstraksiyon çözücü türünün etkisi

DLLME yönteminde, Cu(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanımına çeşitli ekstraksiyon çözücü türlerinin (Klorobenzen, Karbontetraklorür, Kloroform, Diklorometan) etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 6.5'te verilmiştir.



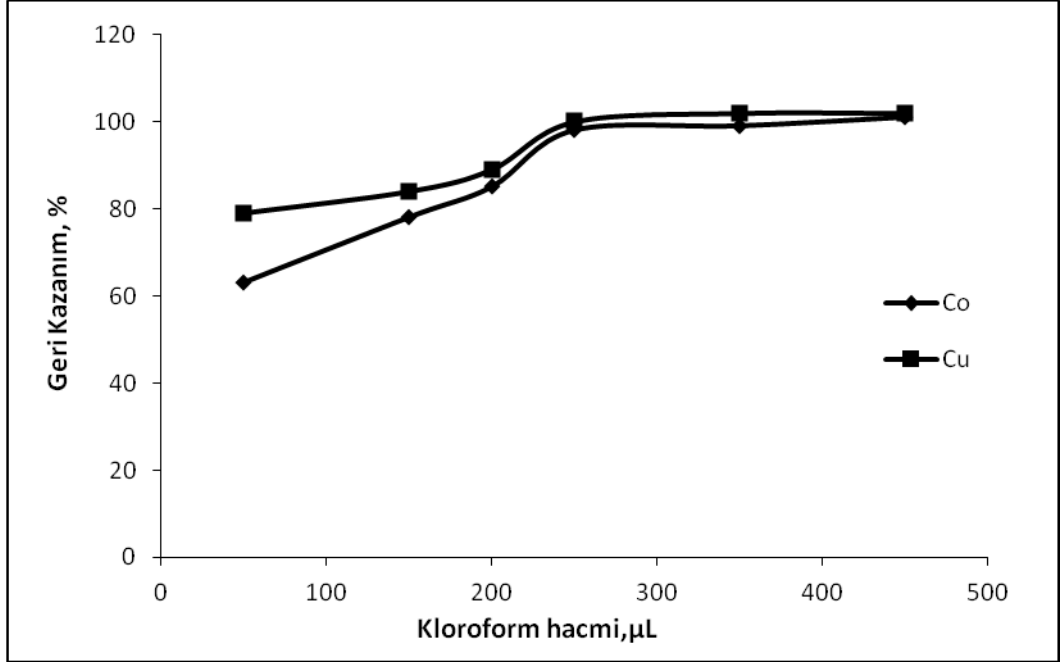


Şekil 6.5: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon çözücü türünün etkisi (N=4)

Şekil 6.5'ten görüldüğü gibi hem Cu hem Co için kantitatif olarak geri kazanma değerleri kloroform kullanıldığında elde edildi (Cu için  $101,0 \pm 2,3$  ve Co için  $99,7 \pm 3,1$ ). Bu nedenle Cu(II) ve Co(II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform seçildi.

#### 6.2.4 Ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi

Ekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon çözücü hacminin Cu(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanılmasına etkisi incelendi. Bu amaçla, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan kloroformun miktarını 50–450  $\mu$ L aralığında değiştirerek Cu(II) ve Co(II) geri kazanım değeri Şekil 6.6'da verilmiştir.

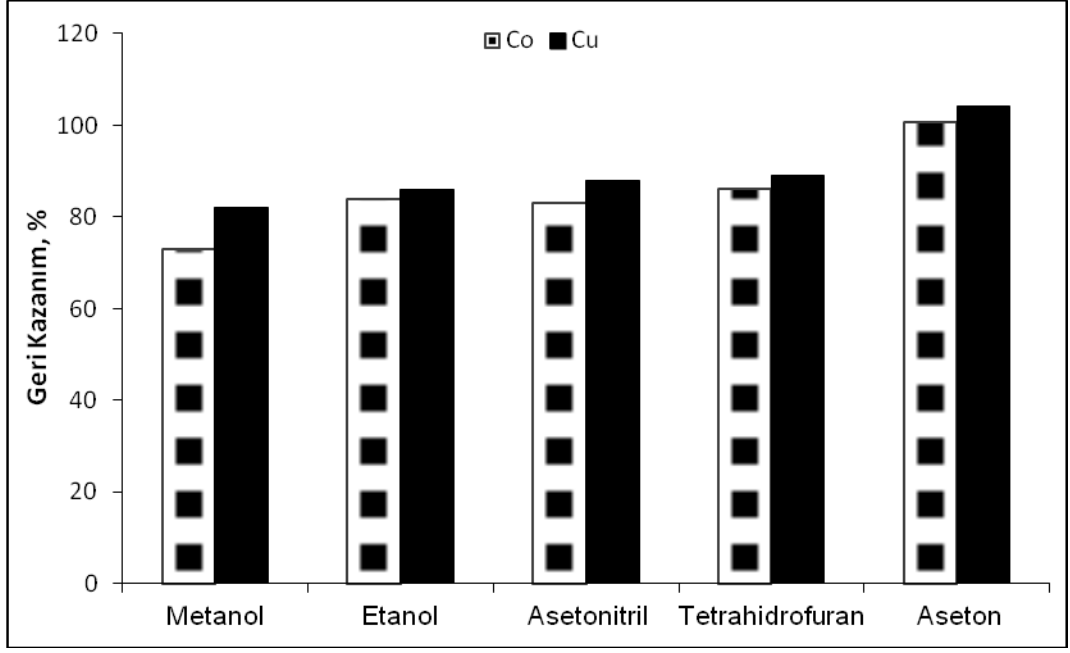


Şekil 6.6: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi (N=4)

Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanma değerleri ekstraksiyon çözücü miktarı 250 µL kullanıldığında % 95'in üzerindedir. 450 µL olarak kullanılan ekstraksiyon çözücü miktarı ile çalışıldığında, Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanım değerlerinde artış görülmemiştir. Ekstraksiyon çözücü miktarı 250 µL'den az kullanılarak yapılan çalışmada ise geri kazanım değeri düşüktür (%85±1,4). Bu nedenle ekstraksiyon çözücü hacmi 250 µL olarak seçildi.

### 6.2.5 Dispersif çözücü türünün etkisi

Ekstraksiyon yönteminde, Cu(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanılmasına; çeşitli dispersif çözücü türlerinin (Metanol, Etanol, Asetonitril, Tetrahidrofur, Aseton) etkisi incelendi (Şekil 6.7).

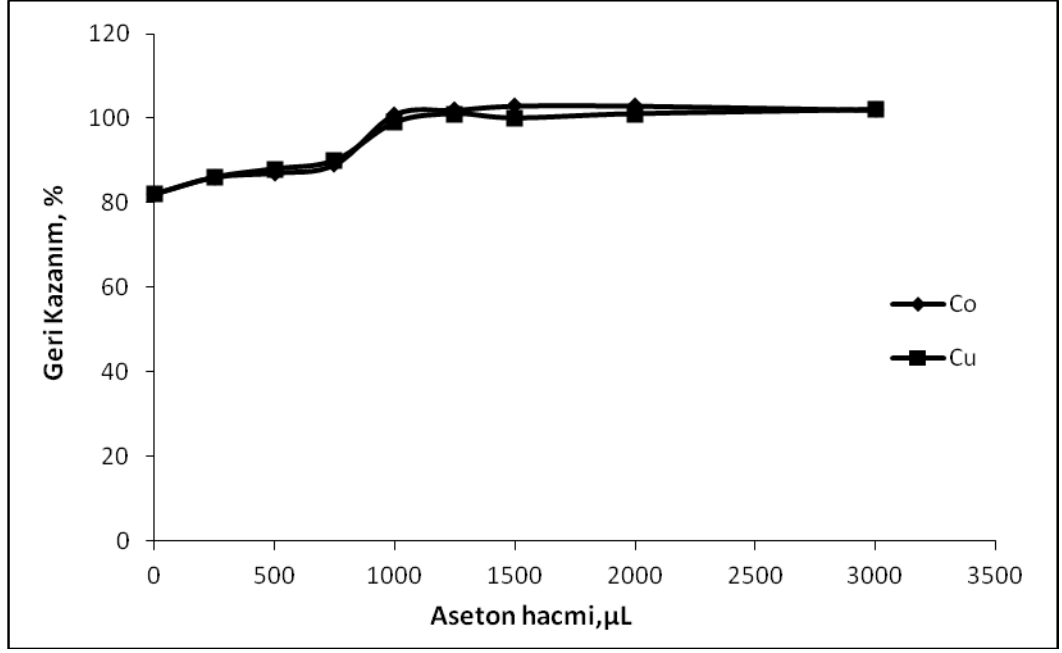


Şekil 6.7: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü türünün etkisi (N=4)

Şekil 6.7’den görüldüğü gibi, dispersif çözücü olarak, metanol dışında diğer kullanılan dispersif çözücülerde hem Cu (II) hem Co (II) için geri kazanma değerleri %90 ve üzerinde elde edilmiştir. En yüksek geri kazanım değeri aseton kullanıldığında elde edildiğinden dolayı Cu(II) ve Co(II) iyonları için dispersif çözücü olarak aseton seçildi.

#### 6.2.6 Dispersif çözücü hacminin etkisi

DLLME yönteminde, Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımı için dispersif çözücü hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla seçilen asetonun miktarını 0-3000  $\mu$ L aralığında değiştirilerek elde edilen geri kazanım değerleri Şekil 6.8’ de verilmiştir.

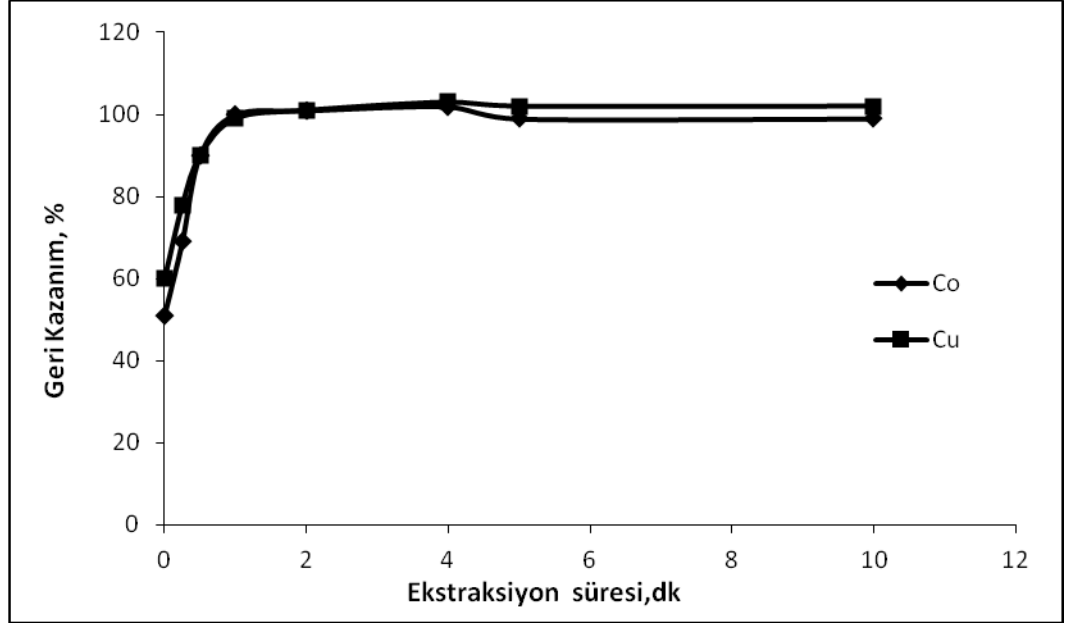


Şekil 6.8: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü hacminin etkisi (N=4)

Şekil 6.8'den görüldüğü gibi optimum şartlarında dispersif çözücü hacmi için en yüksek verim (Cu için  $99,3 \pm 3,3$  ve Co için  $101,2 \pm 4,3$ ) 1000  $\mu\text{L}$  aseton kullanıldığında elde edilmiştir. 1000  $\mu\text{L}$  üzerinde çalışılan dispersif çözücü ile geri kazanım değerinde değişme gözlenmemiştir.

### 6.2.7 Ekstraksiyon süresinin etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğinde ekstraksiyon süresi, dispersif ve ekstraksiyon çözücü karışımının model çözeltiye enjekte edilmesi ile santrifüjleme işlemine kadar olan zaman aralığını ifade eder. Ekstraksiyon işlemi sırasında ekstraksiyon zamanı boyunca vorteks ile çalkalama yapıldı. Optimum şartlarda 0–10 dakika aralığında ekstraksiyon süresi taraması yapıldı (Şekil 6.9).

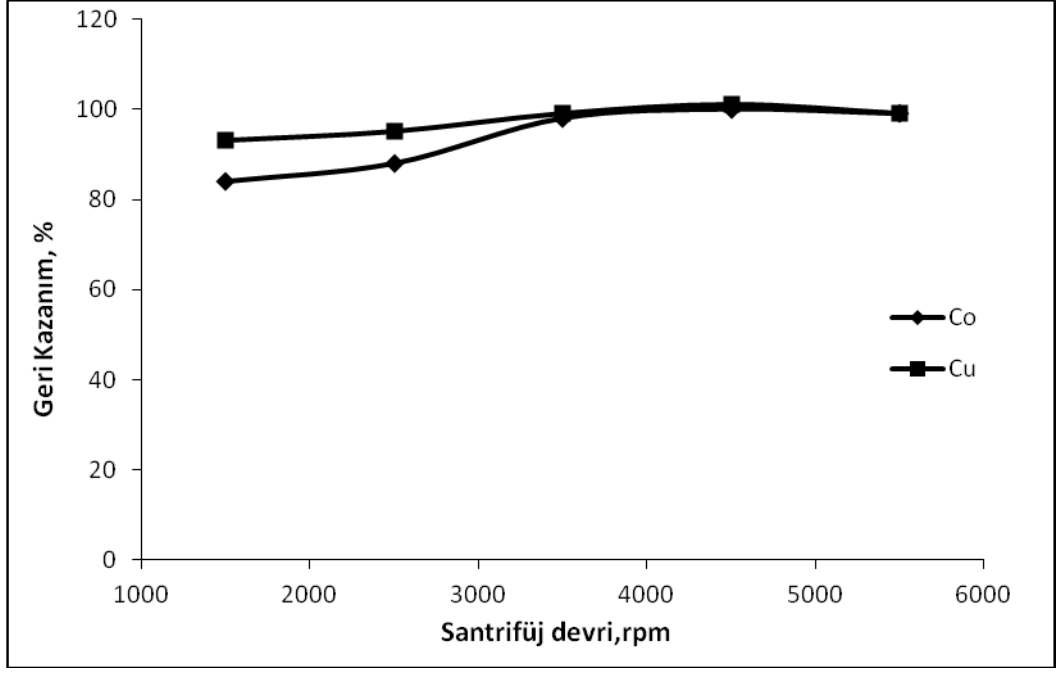


Şekil 6.9: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi (N=4)

Şekil 6.9’da görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresi 0. dakikadan 1. dakikaya kadar Cu (II) ve Co (II) iyonları için geri kazanım değeri artmaktadır. Ekstraksiyon süresi 1 dakika olduğunda, Cu (II) ve Co (II) iyonları için kantitatif geri kazanım değeri elde edilmiştir. 1 dakikadan daha fazla ekstraksiyon süresinde, geri kazanım değerlerinde değişme olmamıştır. DLLME yöntemi uygulaması sırasında hiç vorteks kullanmadan yapılan çalışmalarda düşük geri kazanım elde edilmiştir (Cu için  $60,1 \pm 3,4$  ve Co için  $50,8 \pm 3,7$ ). Buna göre iyi bir ekstraksiyon verimi için vorteks işlemi mutlaka uygulanması gereklidir. Ekstraksiyon süresinin kısa tutulması deney süresini kısaltacağından, ekstraksiyon süresi 1 dakika olarak seçilmiştir.

### 6.2.8 Santrifüj devrinin etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile Cu (II) ve Co (II) iyonlarının önderiştirilmesinde, diğer bir işlem basamağı santrifüj ile organik fazın sulu fazdan ayrılmasıdır. 1 dakikalık vorteks işleminden sonra çözelti 10 dakika santrifüjlendi. Deneyde santrifüj devrinin Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanılmasına etkisi araştırıldı. Bu amaçla, diğer deney şartları sabit tutularak 1500–5500 rpm’lik santrifüj devri taraması yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.10’da gösterilmiştir.

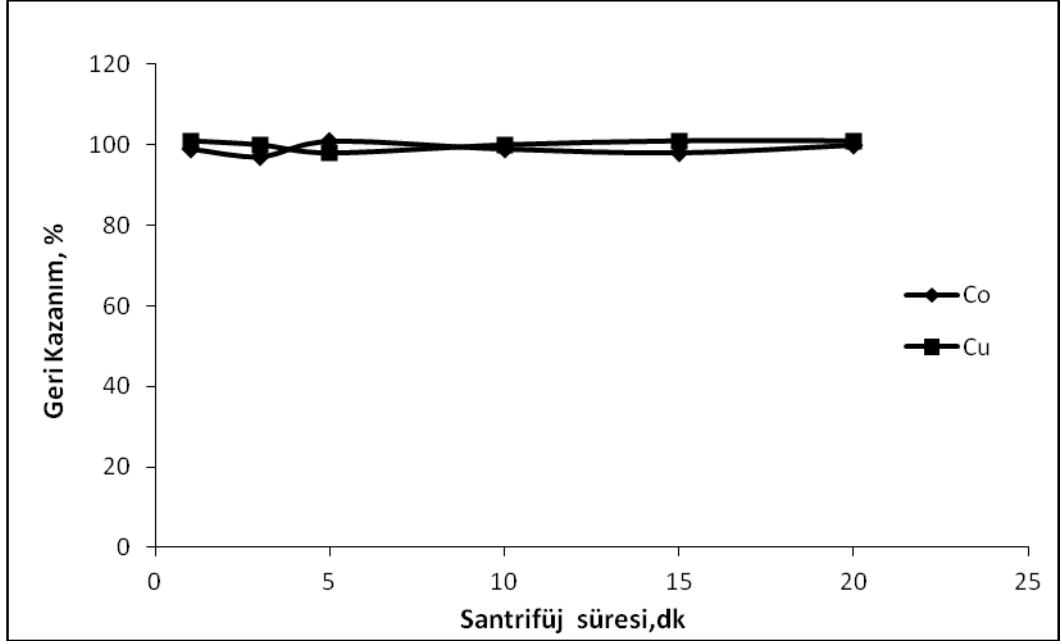


Şekil 6.10: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj devrinin etkisi (N=4)

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi, 1500–5500 rpm santrifüj devri aralığında Cu (II) ve Co (II) iyonları için geri kazanım verimi  $\geq 85$  ve üzerindedir. Elde edilen verilerden santrifüj devrinin ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 3500 rpm'e kadar artmakta 3500 rpm den sonra da kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Yöntem optimizasyonu için 3500 rpm santrifüj devri olarak seçildi.

### 6.2.9 Santrifüj süresinin etkisi

DLLME ile Cu (II) ve Co (II) iyonlarının önderiştirilmesinde santrifüj süresinin etkisi incelendi. Ligand içeren metal iyonları ile dispersif ve ekstraksiyon çözücü karışımını içeren fazlar karıştırıldıktan sonra, çözelti 3500 rpm'de 1 ile 20 dakika santrifüjlendi (Şekil 6.11).

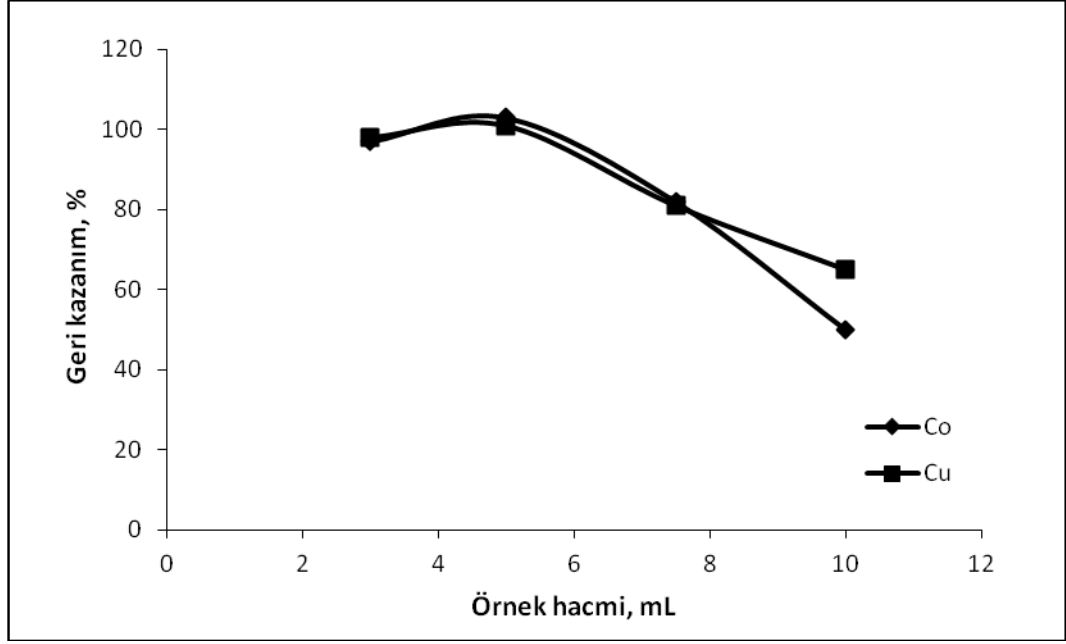


Şekil 6.11: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi (N=4)

Şekil 6.11’de görüldüğü gibi, 1–20 dk santrifüj süresi aralığında, Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanma değeri %95 ve üzerindedir. Elde edilen verilerden santrifüj süresinin ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Yöntem optimizasyonu için santrifüj süresi 10 dk olarak seçilmiştir.

#### 6.2.10 Örnek hacminin etkisi

DLLME yönteminde, bakır ve kobaltın geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi incelendi. Örnek hacmi 3–10 mL aralığında değiştirilerek sonuçlar Şekil 6.12’ de verilmiştir.



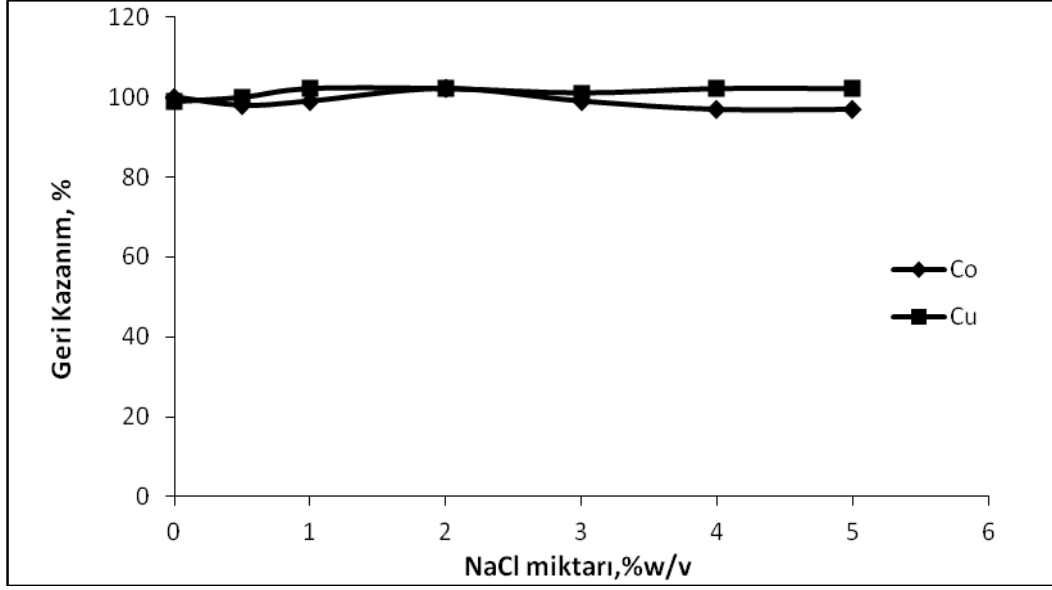
Şekil 6.12: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi (N=4)

Optimum şartlarda veriler sabit tutularak yapılan deneyler ile örnek hacmi 3–10 mL arası tarandı. 5 mL örnek hacminden sonra, Cu (II) ve Co (II) iyonları için geri kazanma değerlerinde düşme görüldü (Cu için % 81 ve Co için % 82). Bu nedenle, optimum örnek hacmi olarak 5 mL seçilmiştir.

#### 6.2.11 Tuz etkisi

DLLME ile Cu(II) ve Co(II) iyonlarının önderiştirilmesinde sulu çözeltinin iyon şiddetinin etkisinin araştırılması amacıyla sulu çözeltide NaCl miktarı % 0–5 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.13'te verilmiştir.





Şekil 6.13: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanımına tuz miktarının etkisi (N=4)

Şekil 6.13'te görüldüğü gibi, sulu çözeltiye NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeyen çözeltilerde elde edilen geri kazanım değerleri arasında fark görülmemektedir. Bu nedenle deneylerin devamında sulu çözeltiye tuz eklenmemiştir.

### 6.2.12 Yabancı iyon etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanabilirliğini kontrol etmek için sentetik olarak hazırlanan bazı alkali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), toprak alkali ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) metal ve ağır metallerle bazı anyonları içeren ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) çözeltilerden Cu(II) ve Co(II) iyonlarının geri kazanılması incelendi. Ayrıca analizi yapılması düşünülen örneklerde olabilecek elementlerin  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  etkisi de incelendi.  $\pm 5\%$  hata ile Cu(II) ve Co(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımlarının elde edilebildiği maksimum iyon derişimleri Tablo 6.2 'de verilmiştir.

Tablo 6.2: Cu (II) ve Co (II) iyonlarının önderiştirilmesinde maksimum iyon derişimleri (Cu: 0.05 µg mL<sup>-1</sup>, Co: 0.1 µg mL<sup>-1</sup>, N=4)

Yabancı İyon	Eklenen Tuzu	Maksimum İyon Derişimi, mg L <sup>-1</sup>	% Geri Kazanma	
			Cu	Co
Na <sup>+</sup>	NaCl	20000	101	97
K <sup>+</sup>	KCl	4000	99	97
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	10000	103	95
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4000	102	96
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10000	101	96
Co(II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	98	-
Cu(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	-	95
Mn(II)	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	95	103
Zn(II)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-	96
		500	101	-
Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3		98
		500	101	-
Fe(III)	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8	-	95
		80	98	
Cr(III)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	300	-	97
		500	92	-
Cd (II)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	-	95
		40	95	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12400	101	101
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COONa	8000	99	99
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2000	-	96
		10000	101	-
Cl <sup>-</sup>	NaCl	30000	102	97

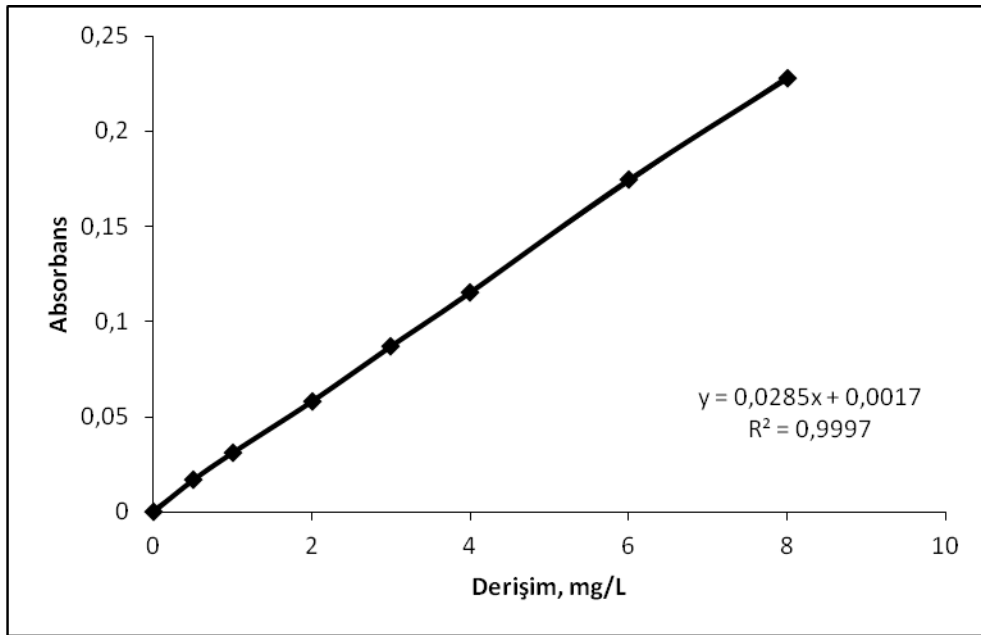
(-): Çalışılmadı.

Tablo 6.2'den görüldüğü gibi, maksimum iyon miktarları ile genel olarak doğal sulardaki iyon derişimleri dikkate alındığında, yöntemin bu iyonların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabileceği anlaşılabilir. Ayrıca, bazı metallerdeki eser düzeydeki Cu (II) ve Co (II) iyonları tayininde kullanılabileceğini göstermektedir.

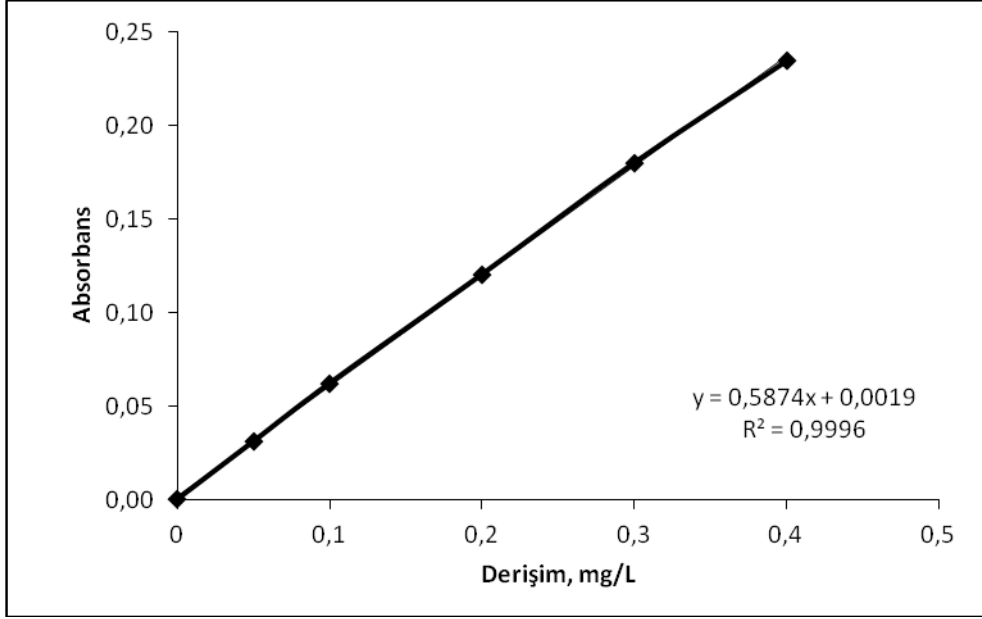
### 6.3 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Cu (II) ve Co (II) iyonlarının deriştirilmesi ve tayini için, optimize edilen DLLME-AAS yöntemi, lineerlik, gözlenebilme sınırı, geri kazanım, kesinlik ve doğruluk gibi bazı analitik ölçütler dikkate alınarak analitik açıdan değerlendirilmiştir.

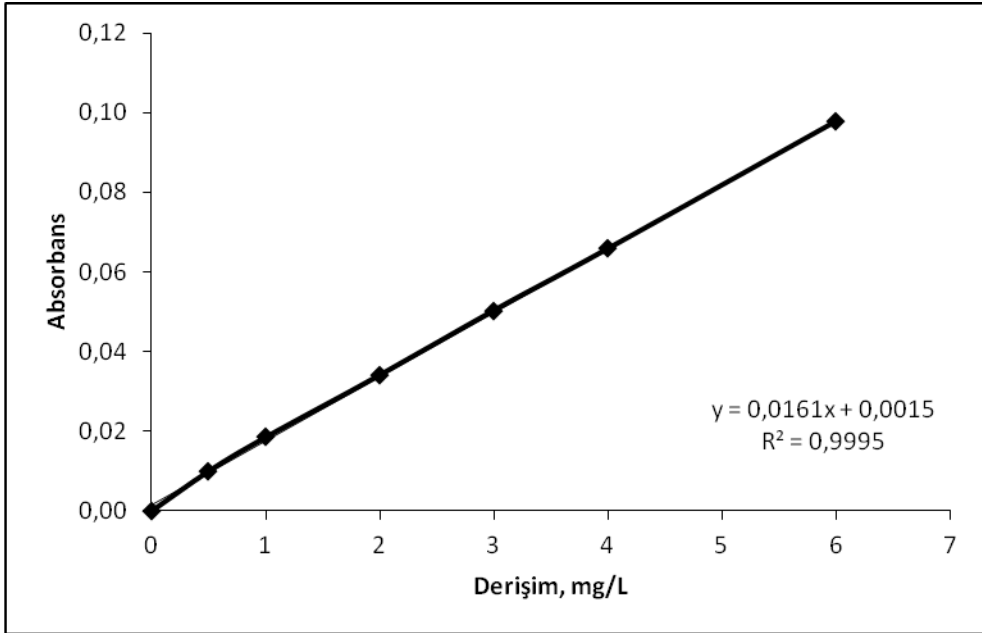
Analizlerin yapıldığı atomik absorpsiyon spektrometresinin çalışma aralığını belirlemek amacıyla Cu için 0–8 mg/L derişim aralığında çözeltiler hazırlandı ve doğrusal kalibrasyon aralığını belirlemek için alevli AAS ile tayin edildi. Kalibrasyon grafiğı 8 mg/L'ye kadar doğrusaldı (Şekil 6.14). Daha sonra, doğrusal çalışma aralığında kullanılan çözeltilere karşılık gelen seyreltik Cu (II) kalibrasyon çözeltilerine DLLME yöntemi uygulanarak önderiştirmeli kalibrasyon grafiğı çizildi (Şekil 6.15). Yine, Co (II) için ise, 0–6 mg/L derişim aralığında çözeltiler hazırlandı ve doğrusal kalibrasyon aralığını belirlemek için yine alevli AAS ile tayin edildi (Şekil 6.16). Doğrusal çalışma aralığındaki Co (II) kalibrasyon çözeltilerine dispersif sıvı-sıvı mikroektraksiyon yöntemi uygulanarak, önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu çizildi (Şekil 6.17).



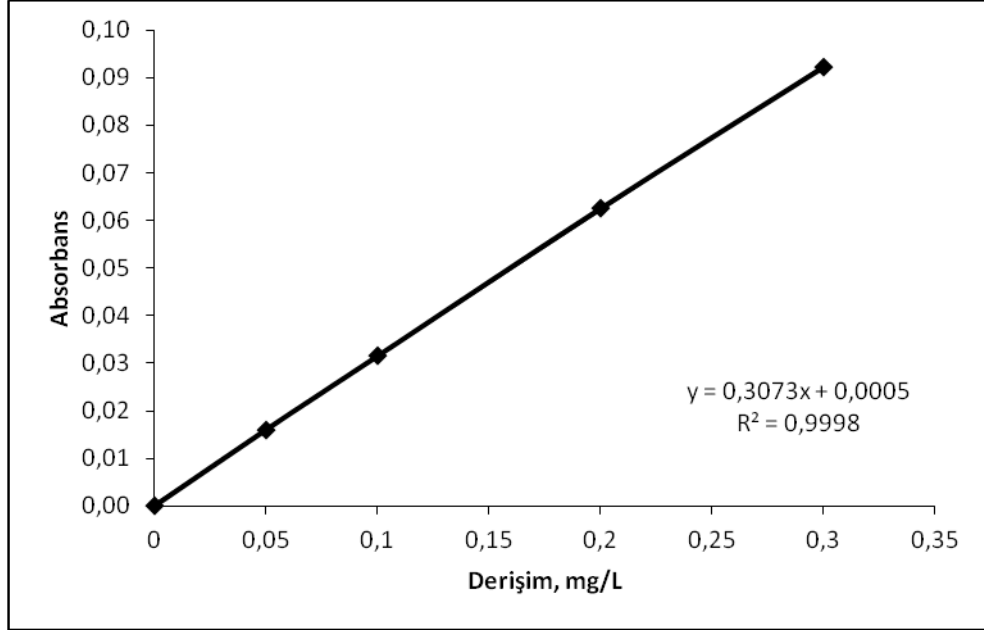
Şekil 6.14: Cu (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



Şekil 6.15: Cu (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu



Şekil 6.16: Co (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



Şekil 6.17: Co (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu

Deneysel zenginleştirme faktörü  $E_F$  önderiştirme uygulanarak bulunan kalibrasyon doğrusunun eğiminin, önderiştirme uygulanmadan oluşturulan doğrunun eğimine oranıdır. Yaptığımız deneysel çalışmada, deneysel zenginleştirme faktörü;

$$\text{Cu (II) için } E_F = 0,5874/0,0285 = 20,61$$

$$\text{Co (II) için } E_F = 0,3073/0,0161 = 19,09 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

Teorik zenginleştirme faktörü ise, örnek hacminin, deriştirme sonrası elde edilen çözelti hacmine oranlanmasıyla bulunur. Deneyde örnek hacmi 5 mL, son çözelti hacmi 0,25 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü 20'dir. Buna göre teorik ve deneysel zenginleştirme faktörü arasında önemli bir fark yoktur. Deneysel zenginleştirme faktörünün hatası, Cu (II) iyonu için % 3,1 ve Co (II) iyonu için ise - % 4,6'dır.

Gözlenebilme sınırını (LOD) tayin etmek için, 5 mL'lik çözeltiler kullanıldı. Son hacim 0,25 mL'dir. 16 tane kör numune ölçümlerinin absorbans değerlerinin ortalaması standart sapmasının 3 katı ile toplanarak elde edilen absorbans değeri önderiştirmesiz kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim zenginleştirme faktörüne bölündü ve gözlenebilme sınırı, Cu (II) için 1,23  $\mu\text{g/L}$  ve Co (II) için 2,48  $\mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur. Tayin sınırı (LOQ) ise Cu (II) iyonu için 6,14  $\mu\text{g/L}$  ve Co (II) iyonu için 9,01  $\mu\text{g/L}$  olarak bulunmuştur.

Belirlenen optimum şartlarda DLLME ile sulu ortamdan sediment faza geçen Cu(II) ve Co(II) için geri kazanma verimleri ve geri kazanma verimlerinin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, belirlenen uygun deney şartlarında 15 ölçüm yapılarak sonuçların bağıl standart sapması ve %95 güven seviyesinde geri kazanma verimi hesaplandı. Buna göre 0,05 mg L<sup>-1</sup> bakır çözeltisinin 15 tekrar ölçümünde geri kazanma değeri %100,2±0,9 bağıl standart sapma değeri %0,9 ve 0,1 mg L<sup>-1</sup> kobalt çözeltisinin 15 tekrar ölçümünde geri kazanma değeri %99,1±1,0 bağıl standart sapma değeri ise %1,0 olarak bulunmuştur. DLLME-FAAS yönteminin analitik verileri Tablo 6.3'te özetlenmiştir.

Tablo 6.3: DLLME-FAAS ile Cu(II) ve Co(II) tayini için analitik veriler

Analitik Ölçütler	Cu	Co
Lineer aralık (mg L <sup>-1</sup> )	0-8	0-6
r <sup>2</sup>	0,9997	0,9995
Deneysel zenginleştirme faktörü	20,61	19,09
Teorik zenginleştirme faktörü	20	20
Gözlenebilme sınırı (LOD, µg L <sup>-1</sup> ) (3σ, n=16)	1,23	2,48
Kantitatif tayin sınırı (LOQ, µg L <sup>-1</sup> ) (10σ, n=16)	6,14	9,01
Tekrarlanabilirlik (R.S.D.,%)	0,9	1,0
Örnek Hacmi (mL)	5	5

## 6.4 Gerçek Örnek Analizleri

### 6.4.1 İçme suyu analizi

Optimize edilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile Cu (II) ve Co (II) zenginleştirme yöntemi önce Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya araştırma laboratuvarı musluk suyu ile piyasada pet şişede satılmakta olan bir içme suyu ve Kefe yaylasından alınan yayla suyu analizine uygulandı. Ayrıca, geliştirilen yöntem, Pamukkale/Karahayıt'dan alınan termal suyu örneklerinin analizine uygulandı. Su örnekleri herhangi bir ön işleminden geçirilmeden Bölüm 6.1.6'da açıklanan DLLME yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 0,25 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki bakır ve kobalt, alevli AAS-mikroenjeksiyon tekniği ile tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 6.4'te verilmiştir. Geri kazanım değerleri %96 ile %106 aralığında, bağıl standart sapma değerleri ise %1,9–8,4 aralığında bulunmuştur.

Tablo 6.4: Çeşitli su örneklerindeki Cu (II) ve Co (II) geri kazanım değerleri, (N=3,  $x_{ort} \pm s$ )

Örnek	Cu			Co		
	Eklenen, $\mu\text{g}$	Bulunan, $\mu\text{g}$ , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım	Eklenen, $\mu\text{g}$	Bulunan, $\mu\text{g}$ , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım
Musluk Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,01	100	0,25	0,25±0,02	100
	0,5	0,51±0,03	102	0,5	0,52±0,01	104
	1	1,04±0,07	104	1	0,98±0,07	98
Şişe Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,24±0,01	96	0,25	0,25±0,01	100
	0,5	0,49±0,04	98	0,5	0,49±0,04	98
	1	0,98±0,03	98	1	1,01±0,06	101
Yayla Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,01	100	0,25	0,24±0,02	96
	0,5	0,53±0,02	106	0,5	0,50±0,03	100
	1	0,98±0,03	98	1	0,97±0,02	97
Karahayıt Termal Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,24±0,02	96	0,25	0,24±0,02	96
	0,5	0,50±0,04	100	0,5	0,49±0,03	98
	1	1,00±0,07	100	1	0,99±0,08	99

#### 6.4.2 Atık su analizi

Atık su örnekleri, Denizli Belediyesi atık su arıtma tesisinden giriş ve çıkış suyu olarak alındı. Alınan atık su örneklerinden olan giriş suyu çok kirli olduğundan önce adi süzgeç kağıdından, sonra siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzildükten sonra süzüntü 0,45  $\mu\text{m}$  gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Atık su örneklerinden olan çıkış suyu sadece 0,45  $\mu\text{m}$  gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Süzülen atık su örneklerinden 5 mL alınarak geliştirilen DLLME yöntemi uygulandı. Ayrıca atık su örneklerine analit ekleme de yapıldı. Son çözelti hacmi 0,25 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki bakır ve kobalt, alevli AAS ile tayin edildi (Tablo 6.5).

Tablo 6.5: Atık su örneklerindeki Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanım değerleri, (N=3,  $x_{ort} \pm s$ )

Örnek	Cu			Co		
	Eklenen, $\mu\text{g}$	Bulunan, $\mu\text{g}$ , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım	Eklenen, $\mu\text{g}$	Bulunan, $\mu\text{g}$ , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım
Atık Su- Giriş Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,01	100	0,25	0,24±0,02	97
	0,5	0,49±0,03	98	0,5	0,48±0,04	96
	1	0,97±0,03	97	1	0,95±0,05	95
Atık Su- Çıkış Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,24±0,02	98	0,25	0,24±0,01	97
	0,5	0,48±0,03	97	0,5	0,47±0,02	95
	1	0,96±0,02	96	1	0,94±0,03	95

#### 6.4.3 Katı örnek (nane) analizi

Bakır ve kobaltın tayininde, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile önderiştirilmesi yönteminin bir uygulaması olarak, katı örnek olarak evlerde kurutulmuş olan nane analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla 1 g nane örneği tartıldı. 8 mL HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2:1:1) karışımı eklendi. Isıtıcı tabla üzerinde 170 °C'de 3 saat çözünürleştirildi. Soğutulduktan sonra, 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 8 mL asit karışımı eklendi. Bu çözelti, 2500 devirde 5 dakika santrifüjlendi. Son hacim 1 M HNO<sub>3</sub> ile 25 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiden 5 mL örnekler alınarak analit ekleme ile deriştirme gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.6'da verilmiştir. Geri kazanım değerleri kantitatif olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma değerleri % 2,1–8,2 aralığındadır.

Tablo 6.6: Nane örneğindeki Cu (II) ve Co (II) iyonlarının geri kazanım değerleri, (N=3,  $x_{ort} \pm s$ )

Örnek	Cu			Co		
	Eklenen, $\mu\text{g}$	Bulunan, $\mu\text{g}$ , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım	Eklenen, $\mu\text{g}$	Bulunan, $\mu\text{g}$ , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım
Nane	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,02	100	0,25	0,25±0,02	100
	0,5	0,49±0,04	98	0,5	0,49±0,03	98
	1	0,97±0,02	97	1	0,96±0,05	96



#### 6.4.4 Standart referans madde analizi

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntemin diğer bir uygulaması olarak endüstriyel atık su örneğinde bakır tayini gerçekleştirildi. Son çözelti hacmi 0,25 mL'dir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.7: Endüstriyel atık suda bakır tayini (N=4)

	Sertifikalı Değer mg L <sup>-1</sup>	Bulunan Değer mg L <sup>-1</sup> , $x_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$
BCR-715 Endüstriyel Atık Su	0,90	0,89±0,17

Tablo 6.7'den görüldüğü gibi, referans madde ile yapılan çalışmada, bakır için sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağlı hata % -1,11 olarak bulundu.

#### 6.5 Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Yöntem son zamanlarda dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılarak yapılan eser element analizi çalışmaları ile karşılaştırıldı ve karşılaştırma sonuçları Tablo 6.8'de görülmektedir.

Tablo 6.8: Geliştirilen yöntem ve literatür karşılaştırması

Zenginleştirme Metodu	Analit	Tayin Metodu	LOD µg L <sup>-1</sup>	LR, µg L <sup>-1</sup>	RSD, %	Kaynaklar
DLLME	Cu	FAAS	3	50–2000	5,1	[Farajzadeh ve diğ.,2008]
DLLME	Co,Ni	GFAAS	21.10 <sup>-3</sup> - 33.10 <sup>-3</sup>	-	7,5-8,2	[Jiang ve diğ.,2008]
DLLME	Cu	FAAS	0,5	1,0 -600	1,4	[Mohammadi ve diğ.,2009]
DLLME	Co	FAAS	0,9	3,0 -100,0	5,8	[Baliza ve diğ.,2009]
DLLME	Co,Ni, Pb,Cr	GFAAS	0,2.10 <sup>-3</sup> - 1,3.10 <sup>-3</sup>	5-55. 10 <sup>-3</sup> 5-40. 10 <sup>-3</sup> 5-50. 10 <sup>-3</sup> 1-25. 10 <sup>-3</sup>	6,2-7,2	[Mirzaei ve diğ.,2011]
DLLME	Cu,Pb	FAAS	0,04- 0,54	0,16–12,0 2,3–160,0	2,1-1,9	[Anthemidis ve diğ.,2009]
DLLME	Cu	FAAS	0,45	2–50	3,3	[Khani ve diğ.,2011]
DLLME	Cu,Co	FAAS	1,23- 2,48	0-400 0-300	0,9-1,0	Bu çalışma

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (alevli AAS), sıvı veya kolayca sıvı çözeltileri elde edilebilen örneklerde eser düzeyde bulunan element analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir analiz metodudur. Ancak eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla sorunludur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma-zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, zenginleştirme yöntemi olarak, sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinden dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi seçilerek eser miktardaki bakır ve kobalt ditizon ile kompleksi oluşturmuş ve analitlerin sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin basamağında alevli AAS kullanıldı. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

İlk olarak, metal komplekslerinin oluşumunda en önemli etken pH olduğundan, tampon çözeltiler kullanılarak pH'ın ekstraksiyona etkisi incelendi. Model çözelti pH'ı 4-10 aralığında ayarlanarak, eser düzeydeki elementlerin geri kazanma verimleri incelendi. Co (II) ve Cu (II) metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı için; optimum pH'ın 6 olduğu bulundu (Şekil 6.3).

Optimum ligant miktarını belirlemek amacıyla model çözeltilerin pH'ı 6'ya ayarlanıp model çözeltilere 0–1 mg aralığında ligant eklenerek Co(II) ve Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanma verimi incelendi (Şekil 6.4). Optimum ligant miktarı 0,05 mg olarak bulundu.

Ekstraksiyon yönteminde, yoğunluğu sudan yüksek olan ve santrifüjleme işlemi ile sulu fazdan kolaylıkla ayrılabilen, kloroform, karbontetraklorür, diklorometan, klorobenzen gibi organik çözücüler, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldı. Co(II) ve Cu(II) iyonları için kantitatif olarak geri kazanma değerleri en yüksek kloroform

kullanıldığında elde edildi (Şekil 6.5). Bu nedenle Co (II) ve Cu (II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, ekstraksiyon çözücü olarak kloroform seçildi.

Ekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen kloroform hacminin Co(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 50–450 µL aralığında ekstraksiyon çözücü hacmi etkisi taraması yapıldı (Şekil 6.6). Kobalt ve bakırın geri kazanımı için en iyi verim 250 µL kloroform kullanımında gerçekleştiği görüldü.

Bakır ve kobaltın DLLME ile önderiştirilmesinde, dispersif (dağıtıcı) çözücü türleri etkisi de incelendi (Şekil 6.7). Bu amaçla, metanol, etanol, asetonitril, aseton ve tetrahidrofuran çözücüleri kullanıldı. Co(II) ve Cu(II) iyonları için kantitatif olarak geri kazanma değerleri, en iyi verimle aseton kullanıldığında elde edildi. Bu nedenle Co (II) ve Cu (II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, dispersif çözücü olarak aseton seçildi.

Bakır ve kobaltın geri kazanımına dispersif çözücü hacminin etkisi incelendi. Böylelikle dispersif çözücüsü olarak kullanılan aseton 0–3000 µL aralığında değiştirilerek kullanıldı ve en yüksek verime 1000 µl aseton kullanıldığında ulaşıldı (Şekil 6.8).

DLLME ile önderiştirmede, ekstraksiyon süresinin Co(II) ve Cu(II)'ın geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 0–10 dk aralığında ekstraksiyon zamanı etkisi taraması yapılarak, optimum ekstraksiyon süresi 1 dakika olarak belirlendi (Şekil 6.9). Ekstraksiyon işlemi sırasında vorteks kullanılmaz ise, geri kazanma verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu nedenle, tüm ekstraksiyon işlemlerinde vorteks kullanılmıştır.

Co(II) ve Cu(II)'ın DLLME ile önderiştirilmesinde, ekstraksiyon işlemi sonrasında sulu faz ile organik fazı ayırmak için santrifüjleme işlemi gerekmektedir. Diğer deney şartlarını sabit tutarak 1500–5500 rpm aralığında santrifüj devri taraması yapıldı. Optimum santrifüj devri 3500 rpm seçilmiştir (Şekil 6.10).

DLLME ile önderiştirmede, santrifüj süresinin bakır ve kobaltın geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 1–20 dk aralığında santrifüjlendi, santrifüj süresi 10 dakikanın yeterli olduğu bulunmuştur (Şekil 6.11).

Bakır ve kobaltın geri kazanımına örnek hacminin etkisini incelemek için optimum şartlarda diğer veriler sabit tutularak yapılan deneyler ile örnek hacmi 3-10 mL arası tarandı (Şekil 6.12). Optimum örnek hacmi olarak 5 mL seçilmiştir.

Literatürde, ekstraksiyon tekniklerinde, sulu ortama tuz ilavesinin ekstraksiyon verimini arttırdığı bilinmektedir. Bu yüzden, sulu ortama eklenen tuzun Co(II) ve Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Genellikle bu amaç için NaCl kullanılır. Sulu çözeltide NaCl miktarı % 0-5 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi (Şekil 6.13). NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeden elde edilen geri kazanım değerlerinin her ikisinin de kantitatif olduğu görülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmalara, ortama tuz eklenmeden devam edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğal sulara uygulanması amaçlandığından, doğal su örneklerinde bulunabilecek bazı iyonların etkileri incelenmiştir (Tablo 6.2). Tablo 6.2’de verilen maksimum tolere edilebilir matriks iyon miktarları ile doğal sulardaki iyon derişimleri dikkate alındığında, yöntemin doğal su örneklerine ve bazı metallerdeki eser düzeydeki bakır ve kobaltın tayinlerinde kullanılabilceğini göstermiştir.

Geliştirilen DLLME yöntemi, analitik açıdan değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Tablo 6.3’te verilmiştir. Cu (II) için gözlenebilme sınırı 1,23 µg/L ve Co (II) için 2,48 µg/L olarak bulunmuştur. Tayin sınırları ise, Cu (II) için 6,14 µg/L ve Co (II) iyonu için 9,01 µg/L olarak hesaplandı. Deneysel zenginleştirme faktörleri ise, Cu (II) iyonu için 20,61 ve Co (II) iyonu için 19,09 olarak bulunmuştur. Cu (II) ve Co (II) iyonları için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları da çizildi (Şekil 6.14-6.17).

Buraya kadar yapılan optimizasyon çalışmalarında elde edilen bulguların ışığında yöntem istatistiksel olarak incelenmiştir. Kantitatif geri kazanılan kobalt ve bakır için sırasıyla ortalama geri kazanma değerleri % 99.1 ve %100.2, bağıl standart sapmaları ise %1.0 ve %0.9 olarak bulunmuştur.

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen DLLME yöntemi musluk suyu, şişe suyu, yayla suyu, termal suyu, atık su ve nane örneklerinde Co(II) ve Cu(II) tayini için uygulandı. Geliştirilen yöntem ile tüm su örneklerinde Co(II) ve Cu(II)

derişimleri tayin sınırının altında bulundu. Yöntemin doğruluğu için standart ekleme yöntemi kullanıldı. Geri kazanım değerleri  $\geq$  %95 olarak bulundu (Tablo 6.4-6.6).

Geliştirilen yöntemin doğruluğu BCR-715 endüstriyel atık su standart referans madde ile test edilmiştir. Cu için bulunan değer sertifikalı değer ile karşılaştırıldığında % bağıl hata değeri -1,11 olarak bulunmuştur (Tablo 6.7).

Sonuç olarak, geliştirilen DLLME yöntemi çeşitli su ve katı örneklerdeki bakır ve kobalt zenginleştirilmesine ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinine uygulanabilir.

## KAYNAKLAR

- Akdoğan, A.**, 2011. Bazı Pestisitlerin Kromatografik Ayrılmaları ve Tayinleri, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Anthemidis, A.N. and Ioannou, K.G.**, 2009. On-line sequential injection dispersive liquid–liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples, *Talanta*, **79**, 86–91.
- Baliza, P. X., Teixeira, L. S. G. and Lemos, V. A.**, 2009. A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction, *Microchemical Journal*, **93**, 220-224.
- Büke, B.**, 2007. Akışa Enjeksiyonlu (On-Line) Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Bakırın Deriştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Çetin, V.**, 2006. Amberlite XAD-1180 / Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Çiftçi, H., Ölçücü, A. and Çiftçi, T.**, 2007. The Determination of Nickel in Some Plants with Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography (HPLC), *International Journal of Science & Technology*, **2**, 105-108.
- Dadfarnia, S. and Haji Shabani, A. M.**, 2010. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review, *Analytica Chimica Acta*, **658**, 107-119.
- Elyas, N.**, 2011. DLLME Yöntemi İle Antimon (III)'ün Zenginleştirilmesi, Faktöriyel Tasarım Kullanarak Deneysel Koşulların Optimizasyonu ve FAAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Farajzadeh, M.A., Bahram, M., Mehr, B.G. and Jönsson, J.A.**, 2008. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples, *Talanta*, **75**, 832-840
- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A.**, 1997. Chemistry of Elements, Second Edition, Butterworth-Heinemann, Elsevier Science Ltd, Great Britain.
- Gülmez, Ş.**, 2010. Altın-APDC Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

- Gündüz, T.**, 2004. *İnstrümental Analiz*, Yedinci Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Sti., Ankara.
- Höl, A.**, 2011. Bazı Metal ve Organometalik Bileşiklerin Kromatografik ve Spektroskopik Tayinleri, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- İnce, M.**, 2005. Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite-XAD İle Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Jiang, H., Qin, Y. and Hu, B.**, 2008. Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples, *Talanta*, **74**, 1170-1175.
- Kartal, A. A.**, 2012. Bazı Fenolik Bileşiklerin Kromatografik Tayinleri, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Khani,R., Shemirani, F. and Majidi, B.**, 2011. Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples, *Desalination*, **266**, 238–243.
- Kunç, Ş.**, 1994. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Elazığ.
- Mahugo-Santana, C., Sosa-Ferrera, Z., Torres-Padro'n, M. E., Santana-Rodri'guez, J. J.**, 2011. Application of new approaches to liquid-phase 147 microextraction for the determination of emerging pollutants, *Trends in Analytical Chemistry*, **30**, 731-748.
- Merritt, W., Settle, D.**, 1981. Instrumental Methods of Analysis, *International Student Edition*, New York.
- Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R.**, 1982. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, *John Willey and Sons*, New York.
- Mirzaei, M., Behzadi, M., Abadi, N.M. and Beizaei, A.**, 2011. Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1739–1743.
- Mizuike, A.**, 1983. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Berlin Heidelberg New York.
- Mohammadi, S. Z., Afzali, D. and Baghelani, Y. M.**, 2009. Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of copper ions, *Analytica Chimica Acta*, **753**, 173-177.
- Ojeda, B. C. and Rojas, S. F.**, 2009. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Procedure, *Chromatographia*, **69**, 1149-1159.

- Okudan, M.D.**, 2009. Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (Hds ) Katalizör Atıklarına Asidik ve Alkali Liç Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Pena-Pereira, F., Lavilla, I. and Bendicho, C.**, 2009. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, *Spectrochimica Acta Part B*, **64**, 1-15.
- Pinto, I. M., Sontag, G., Bernardino, J. R. and Noronha, P. J.**, 2010. Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques, *Microchemical Journal*, **96**, 225–237.
- Psillakis, E. and Kalogerakis, N.**, 2002. Developments in single-drop microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, **21**, 53-63.
- Rezaee, M., Yamini, Y. and Faraji, M.**, 2010. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method, *Journal of Chromatography A*, **1217**, 2342-2357.
- Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A.**, 2010. Liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, **29**, 1-14.
- Seresthi, H., Khojeh, V. and Samadi, S.**, 2011. Optimization of dispersive liquidliquid microextraction coupled with inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters, *Talanta*, **83**, 885-890.
- Sert, R.**, 2011. Bazı Eser Metal İyonlarının 4-(2-Piridilazo)-Rezorsinol Şelatları Olarak Amberlite XAD-7 Kolonuyla Önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Shokoufi N., Shemirani F. and Assadi Y.**, 2007. Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt, *Analytica Chimica Acta*, **597**, 349-357
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A.**, 1998. Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Harcourt Brace & Company, USA.
- Skoog, D. A., West, D. M. and Holler F. J.**, 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry, Seventh Edition, Saunders College Publishing, USA.
- Sönmez, S.**, 2010. Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Tezcan, R. ve Tezcan, H.**, 2007. Metaller Kimyası, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- Tokaloğlu, Ş.**, 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Url-1** <<http://www.lennotech.com/periodic/elements/co.htm>>, 2011
- Url-2** <<http://www.vitaminler.in/tag/bakir-iceren-besinler-nelerdir>>, 2013



- Uzun, A.**, 1999. Kayseri Organize Sanayinde Bazı Atık Su Örneklerinin Anorganik Kirlilik Düzeyi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. and Deng, Q.**, 2011. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-VIS spectrophotometry, *Microchemical Journal*, **97**, 249-254.
- Wieteska, E., Zióek, A. and Drzewińska, A.**, 1996. Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **330**, 251-257.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993. Enstrumental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Zang, X. H., Wu, Q. H., Zhang, M. Y., Xi, G. H. and Wang, Z.**, 2009. Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **37**, 161–168.
- Zgoła-Grześkowiak, A. and Grześkowiak, T.**, 2011. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **30**, 1382–1399.

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad: Funda ALTUN**

**Doğum Yeri ve Tarihi: Tavas 12/05/1988**

**Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi**