**T.C.**

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# KATI YAĞLARDA BAZI ESER ELEMENTLERİN ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ VE/VEYA GRAFİT FIRIN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

**ALPER CAN BABAÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. YASEMİN BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ**

**EDİRNE-2019**

**Alper Can Babaç'ın hazırladığı "Katı Yağlarda Bazı Eser Elementlerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve/veya Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.**

| Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad): | İmza |
|---|---|
| Prof. Dr. Yasemin Bakırcıoğlu Kurtuluş | |
| Doç. Dr. Cemile ÖZCAN | |
| Dr. Öğr. Üyesi Kenan SEZER | |
| ..... | ..... |
| ..... | ..... |

Tez Savunma Tarihi: 28/06/2019

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

(Ünvanı, Ad, Soyad)
Tez Danışmanı Prof. Dr. Yasemin Bakırcıoğlu Kurtuluş

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

.....

(Ünvan, Ad, Soyad)

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

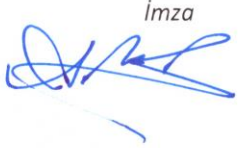
**DOĞRULUK BEYANI**

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

28/06/2019

*Alper Can BABAÇ*

İmza



Yüksek Lisans Tezi
Katı Yağlarda Bazı Eser Elementlerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve/veya Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

# ÖZET

Bu çalışmanın amacı, margarin numunelerindeki bakır (Cu), demir (Fe), mangan (Mn) ve nikel (Ni) elementlerinin Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS) ile tayin öncesinde emülsiyon kırınım ile ekstraksiyon metodunun optimizasyonudur. Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun verimini etkileyen; numune miktarı, sürfaktant çeşidi ve konsantrasyonu, kullanılan sulu çözeltideki asit konsantrasyonu, emülsiyon karıştırma süresi, termal ısıtma sıcaklığı ve emülsiyonun kırınım süresi gibi bazı parametreler incelenmiştir. Farklı margarin numunelerindeki ortalama element konsantrasyonları; Cu; 0.031-0.131 µg/g, Fe; 5.7-24.9 µg/g, Mn; 0.542-1.11 µg/g ve Ni; 0.108-0.134 µg/g aralığında tayin edilmiştir. Optimize edilen ekstraksiyon şartları altında, tayin sınırları, Cu, Fe, Mn ve Ni elementleri için sırasıyla 4.8, 13, 1.5 ve 23 µg/kg olarak bulunmuştur.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 43

Anahtar Kelimeler : Yağ, Margarin, Numune hazırlama, Ekstraksiyon, Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi.

Master Thesis
Determinatıon of Some Trace Elements in margarine oil with Flame Atomic Absorption Spektrometry and/or Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Chemistry

# ABSTRACT

The main aim of this research was to optimize extraction induced emulsion breaking (EIEB) procedure prior to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) for the determination of copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn) and nickel (Ni). Several important factors affecting the EIEB efficiency, such as the sample amount, the nature and concentration of the surfactant, the concentration of the acid in the aqueous solution used, emulsion agitation time, heating temperature and time required to break the emulsion were investigated. Mean element concentrations of different margarine samples were in the following ranges: Cu 0.031-0.131 μg/g, Fe 5.7-24.9 μg/g, Mn 0.542-1.11 μg/g and Ni 0.108-0.134 μg/g. Under the optimized extraction conditions, the detection limits (μg/kg) were 4.8, 13, 1.5 and 23 for Cu, Fe, Mn, and Ni respectively.

Year : 2019

Number of Pages : 43

Keywords : Oil, Margarine, Sample preparation, Extraction, Graphite furnace atomic absorption spectrometry

# TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Yasemin Bakırcıoğlu Kurtuluş'a, yoğun çalışmalarım sırasında sabır gösterip yardımcı olan Prof. Dr. Dilek Bakırcıoğlu'na, yüksek lisans eğitimimde her daim yanımda olan doktora öğrencisi Nükte Topraksever'e, deneylerde her zaman yardımıma koşan Aykut Kavak, Anıl Göğercin, Ali Hasan Gürbüz'e ve bana zor zamanlarımda hep destek olan nişanlıma ve hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem, babam ve ağabeyime sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma T.Ü. Bilimsel Araştırma Fonu tarafından desteklenen 2015/94 nolu ve "Katı Yağlarda Bazı Eser Elementlerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve/veya Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini" adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... i
ABSTRACT ..... ii
TEŞEKKÜR ..... iii
İÇİNDEKİLER ..... iv
KISALTMALAR ..... vi
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... ix
BÖLÜM 1 ..... 1
GİRİŞ ..... 1
BÖLÜM 2 ..... 3
NUMUNE HAZIRLAMA TEKNİKLERİ ..... 3
2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ..... 4
2.1.1. Klasik Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ..... 4
2.1.2. Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu ..... 4
2.1.2.1. Asılı Damla Mikroekstraksiyonu ..... 5
2.1.2.2. Dağılımlı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu ..... 6
2.1.2.3. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu ..... 6
2.1.2.4. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu ..... 7
2.1.2.5. Emülsiyon Kırınım ile Ekstraksiyonu ..... 7
BÖLÜM 3 ..... 9
EMÜLSİYONLAR ..... 9
3.1. Mikroemülsiyonlar ..... 11
3.2. Emülsiyonların Hazırlanmasında Kullanılan Teknik ve Ekipmanlar ..... 12

3.3. Emülsiyonların Hazırlanmasında Kullanılan Sürfaktantlar ..... 13
3.4. Emülsiyon Hazırlamada Sürfaktant Seçimi ..... 14
3.5. Emülsifiye Sistemlerin Kararlığı ve Emülsiyon Kırınımı ..... 15
3.6. Emülsifikasyona Dayanan Spektroanalitiksel Yöntemler ..... 17
BÖLÜM 4 ..... 20
MATERYAL ve METOD ..... 20
4.1. Kullanılan Araç Gereçler ..... 20
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numunelerin Hazırlanışı ..... 21
4.3. Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon (EIEB) Metodu ..... 22
4.4. Mikrodalga Çözünürleştirme Metodu ..... 23
BÖLÜM 5 ..... 24
SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR ..... 24
5.1. EIEB Metodunun Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu ..... 24
5.1.1. Numune Miktarının Ekstraksiyon Verimine Etkisi ..... 24
5.1.2. Sürfaktant Yapısı ve Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimine Etkisi ..... 25
5.1.3. Emülsifikasyonda Kullanılan Sulu Çözeltideki Asit Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimine Etkisi ..... 27
5.1.4. Emülsiyon Karıştırma Süresinin Ekstraksiyon Verimine Etkisi ..... 28
5.1.5. Sıcaklığın Ekstraksiyon Verimine Etkisi ..... 29
5.1.6. EIEB Metodunun Margarin Numunelerine Uygulanması ..... 30
5.1.7. EIEB Metodunun Analitiksel Performansı ..... 34
KAYNAKLAR ..... 37
ÖZGEÇMİŞ ..... 43

# KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü |
| FAO | Gıda ve Tarım Örgütü |
| CAC | Kodeks Alimentarius Komisyonu |
| GFAAS | Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi |
| ICP-AES | İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi |
| ICP-MS | İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi |
| LPME | Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu |
| SDME | Asılı Damla Mikroekstraksiyon |
| DLLME | Dağılımlı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon |
| SFODME | Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon |
| HF–LPME | Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon |
| EIEB | Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon |
| HLLE | Homojen Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu |
| CPE) | Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu |
| HPLC | Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi |
| GC | Gaz Kromatografisi |
| HLB | Hidrofilik-lipofilik Denge |
| FAAS | Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi |
| ETAAS | Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi |
| AFS | Atomik Floresans Spektrometresi |
| Cu | Bakır |
| Fe | Demir |
| Mn | Mangan |
| Ni | Nikel |
| JECFA | Gıda Katkı Maddeleri Ortak Komitesi |
| TFC | Türk Gıda Kodeksi |
| LOD | Tayin Sınırı |
| LOQ | Gözlenebilme Sınırı |

| | |
|---|---|
| PTDI | Geçici Tolere Edilebilir Günlük Alım |
| RSD | Bağıl Standart Sapma |
| DF | Serbestlik Derecesi |
| DRI | Günlük Alım Miktarı |

# ÇİZELGELER DİZİNİ


| | | |
|---|---|---|
| **Çizelge.3.1.** | Mikroemülsiyon ve emülsiyonların özellikleri…..…..…... | 11 |
| **Çizelge 3.4.** | Sürfaktant çözünürlüğünün HLB ile ilişkisi……..……..... | 15 |
| **Çizelge.3.6.** | Eser element tayininde Emülsiyon kırınım ekstraksiyonu uygulanan analitik metotlar……...……...… | 19 |
| **Çizelge 4.1.1.** | Bakır, demir, mangan ve nikel elementleri için GF-AAS çalışma şartları…….. | 21 |
| **Çizelge 4.1.2.** | Margarin numunelerinde bakır, demir, mangan ve nikel tayininde uygulanan GF-AAS sıcaklık programları……...……. | 21 |
| **Çizelge 4.2.** | Kullanılan Kimyasallar……...……. | 22 |
| **Çizelge 5.1.6.** | EIEB ve mikrodalga çözünürleştirme referans yöntemler kullanılarak margarin numunelerinde Cu, Fe, Mn ve Ni tayini……..……..… | 31 |
| **Çizelge 5.1.7.** | Margarin numunelerinde Cu, Fe, Mn ve Ni tayini için kullanılan EIEB yönteminin analitiksel performansı……..……. | 35 |

# ŞEKİLLER DİZİNİ


| | | |
|---|---|---|
| **Şekil. 3.1.** | Emülsiyon sistemlerin şematik gösterimi…….. | 9 |
| **Şekil.3.2.** | Y/S ve S/Y mikroemülsiyonların misel yapıları……. | 10 |
| **Şekil 3.3.** | Dört çeşit sürfaktantın moleküler yapısı……. | 14 |
| **Şekil. 3.5.** | Emülsiyonların faz ayrımına neden olan olaylar……..... | 16 |
| **Şekil 3.6.** | Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon sırasında numunede meydana gelen basamaklar……. | 18 |
| **Şekil 5.1.1.** | Numune miktarının ekstraksiyon verimine etkisi……... | 25 |
| **Şekil 5.1.2.a.** | Sürfaktant çeşiti ve konsantrasyonunun emülsiyon kırınım zamanına etkisi…… | 26 |
| **Şekil 5.1.2.b.** | Sürfaktant konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi…….. | 27 |
| **Şekil 5.1.3.** | $HNO_3$ konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi…….. | 28 |
| **Şekil 5.1.5.** | Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi…….. | 29 |

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

Bütün gıdalarda eser düzeylerde de olsa elementler bulunmaktadır. Elementler gıdalarda doğal olarak bulunabileceği gibi üretim prosesleri ile ürüne geçerek kontaminasyona da neden olabilmektedir. Ayrıca, sulama suları, kullanılan gübre, rafinasyon işlemleri gibi nedenler yağ ürünlerinde element kontaminasyonuna neden olabilmektedir (Ercan, 2010). Hava, su ve toprakta bulunan ağır metaller toksik etkilerinden dolayı en önemli kirleticiler arasındadır. Kadmiyum, kurşun, arsenik, civa gibi ağır metaller kontaminasyon sonucunda çeşitli yollarla insan vücudunda birikerek birçok sağlık problemi ve zehirlenmelere neden olabilmektedir (Üstbaş, Taşan, & Geçgel, 2009).

Son yıllarda gıda endüstrisindeki gelişmeler tüketiciye sağlıklı ve güvenilir ürünler sunmaya yöneliktir. Bununla birlikte, ürünler proses aşamasından kaynaklanabilen bazı maddeleri de içerebilmektedir (Ercan, 2010). Teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte, tarımsal ve endüstriyel faaliyetler de giderek artmakta ve çevre kirliliği meydana gelerek üretilen gıda ürünlerinin kalitesi bozulabilmektedir (Şahan, Başoğlu, & Gücer, 2007). Bunun sonucunda, insan ve hayvan sağlığı ciddi tehlike altına girmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Kodeks Alimentarius Komisyonu (CAC), kontaminasyon ile ilgili çalışmalar yapmaktadır (Saldamlı, 1998). Geniş kullanımlarından dolayı ağır metaller en çok araştırılan kirleticilerdendir.

İnsan vücudu canlılığını sürdürebilmek için, yeterli miktarda besin öğeleri alması gereken karmaşık bir sisteme sahiptir (Kayahan, 2001). Yağlar temel besin

maddelerindendir ve insan beslenmesi için önemli bir öneme sahiptir. Dünya sağlık örgütüne (WHO) göre, günlük enerji ihtiyacının %25-30'unun yağlardan alınması gerekmektedir (WHO, 1996). Yetişkin bir birey günde minimum 2000 kcal enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu enerjinin 650-700 kcal'sini yağlardan karşılanmaktadır (Nas, Gökalp, & Ünsal, 2001). Günlük alınan yağ miktarının bir kısmı yemeklik yağlardan (margarin, tereyağı, bitkisel yağlar), kalanı da gıda maddelerinde bulunan yağlardan alınmaktadır (Demirci, 2005).

Ülkemizde nüfusun hızla artması sonucu kişi başına düşen yağ tüketimi de sürekli artmaktadır. Margarinler, su ve/veya süt fazı ile yağ fazından meydana gelen homojen olmayan emülsiyonlardır. Su fazı yağ fazında dağılmıştır. Margarinlerin yapısı su, yağ ve farklı katkı maddelerinden (tuz ve fermente süt gibi) oluşmaktadır. Kıvam ve kristal yapı ise margarinler için önemli kalite parametreleridir (Nas vd., 2001). Margarinler kullanılan hammaddeye göre bitkisel ve hayvansal margarinler olmak üzere ikiye ayrılır. Bitkisel yağların kalitesi, içerisinde bulunan eser element içeriğiyle doğru orantılı olarak değişebilmektedir. Margarinin içerisindeki bileşenlerden su ve yağ ana bileşenidir ve kullanım amacına göre farklı kompozisyonlarda bulunabilir (Kayahan, 2001). Bununla birlikte yağ fazında, yağda çözünen vitaminler, emülsifiyerler, renk verici ve esanslar bulunmaktadır. Su fazında ise, antioksidanlar ve koruyucu maddeler bulunur. Bazı eser elementler (demir, bakır vb.) yağ oksidasyonunu arttırmaktadır. Bazıları elementler ise metabolik olarak önemlidir (Ercan, 2010).

Bu çalışmada margarin numunelerinde demir, bakır, mangan ve nikel elementlerinin Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS) ile tayin öncesi yeni bir ekstraksiyon yöntemi olan emülsiyon kırınım yöntemi uygulanmıştır.

# BÖLÜM 2

# NUMUNE HAZIRLAMA TEKNİKLERİ

Margarin; süt, bitkisel yağlar, su, ve diğer katkı maddelerinin bir karışımını içeren ince kristalli bir gıda ürünüdür (Israel, 2015). Ayçiçeği, soya fasulyesi, hurma, kanola ve pamuk yağı gibi %100 saf bitkisel yağlardan yapıldığı için doymamış yağ oranı yüksektir. Margarinler ayrıca zengin bir A ve D vitamini kaynağıdır. Margarin: su ve/veya süt fazı ve homojen bir karışım oluşturmayan yağ fazı ile emülsifiye edilir. Su fazı, sürekli yağ fazında dağılır. Yağ fazı, çeşitli sıvı ve katı yağların bir karışımıdır. Ayrıca, yağ fazı, yağda çözünen vitaminleri (A ve D), esansları, renklendiricileri (β-Karoten) ve emülsifiye edici maddeleri (yağ asitlerinin mono ve digliseritleri ve lesitin bileşikleri) içerir. Su fazı süt, fermente süt, tuz, koruyucu maddeler (sorbik asit ve sorbik asit Na, K veya Ca tuzu), antioksidanlar (doğal ve sentetik tokoferoller), asitlik düzenleyiciler (sitrik asit, laktik asit ve bunların K ve Na tuzları) ve antimikrobiyal maddeler içerir (Dostalova, 2003; Patel, Lecerf, Schenker, & Dewettinck, 2016; Morris & Vaisey-Genser, 2003).

Yağ içeren numunelerde bulunan elementlerin indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi atomik spektroskopik tekniklerle tayini için hızlı ve basit numune hazırlama yöntemleri gereklidir. Çünkü yağ numuneleri karmaşık bir matrikse sahip olup eser element içeriği de düşüktür. Ayrıca viskozite ve organik içerik, analiz sırasında yanlış sonuçlara yol açan girişim olasılığını da arttırır (Bakircioglu,

Topraksever, & Kurtulus, 2014; Ieggli vd., 2011). Yağ numunelerinin ekstraksiyonu için kuru kül etme, yaş yakma ve mikrodalga çözünürleştirme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-faz ekstraksiyonu gibi farklı numune hazırlama metotları geliştirilmiştir (Anwar, Kazi, Jakharani, Sultana, & Sahito, 2003; Ayar, Sert, & Akın, 2009; Mendil, Dogan, Tüzen, & Soylak, 2009; Williams vd., 2017). Bu çözünürleştirme metotları büyük miktarda kimyasal madde gerektirdiği için zaman alıcıdırlar. Ayrıca, ekstraksiyon esnasında olası kontaminasyon riskleri ve uçucu bileşiklerin oluşumu nedeniyle analit kayıpları oluşabilir. Bu nedenle son yıllarda numune ve kimyasal reaktif miktarını en aza indiren, ilave ekstraksiyon basamakları içermeyen mikroekstraksiyon teknikleri önem kazanmıştır (Bakircioglu vd., 2014; He, Chen, Zhou, Wang, & Liu, 2014; Ieggli vd., 2011).

## 2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

### 2.1.1. Klasik Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskilerinden olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşiklerin ve elementlerin ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanılan etkili metotlardan birisidir. Bu ayırma yönteminde, birbiri içerisinde karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerin çözünürlüklerinin farklı olmalıdır. Genellikle fazlardan biri su, diğeri ise su ile karışmayan organik bir çözücüdür. Basit, geniş ve hızlı uygulanabilirliği nedeniyle oldukça fazla kullanılmaktadır. Fakat yüksek miktarda toksik kimyasal kullanımından dolayı çevre dostu bir yöntem değildir. Bu yüzden son zamanlarda, organik çözücü sarfiyatını minimum düzeye indiren, numune hazırlama basamağını kolaylaştıran ve minyatürize eden mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgi artmıştır (Alver, Demirci, & Özcimder, 2012).

### 2.1.2. Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu

Sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) ile klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonunun en önemli farkı, ekstraksiyon çözücüsünün mikrolitre düzeyde kullanılmasıdır. Böylece

zenginleştirme işlemi gerçekleştirilirken buharlaştırma işlemine gerek kalmadan çözücü kaybı önlenir. Sıvı faz mikroekstraksiyonunda analit genellikle sulu bir örnek (verici faz) içerisindedir. Su ile karışmayan bir organik çözücü ise alıcı faz olarak kullanılır. Sıvı-sıvı mikroekstraksiyon;

- Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan zarar seviyesi yüksek ve pahalı çözücü kullanımını mikrolitre seviyesine indirir,
- Buharlaştırma ve saflaştırma gibi ilave aşamalara ihtiyaç duyulmaz,
- Yüksek zenginleştirme oranına sahiptir,
- Ekstraksiyon ve zenginleştirmeye ilaveten ayırma işlemi de yapılır,
- Enstrümantal cihazlar ile tayine olanak sağlar (Alver vd., 2012).

Son yıllarda geliştirilen mikroekstraksiyon çeşitleri aşağıda verilmiştir:

i) Asılı Damla Mikroekstraksiyon (SDME)
ii) Dağılımlı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)
iii) Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME)
iv) Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF–LPME)
v) Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon (EIEB)

#### 2.1.2.1. Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (SDME)

Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME) yönteminde gaz veya sıvı numune içerisinde enjektör ucunda asılı duran karışmayan ekstraksiyon çözücü damlası (1–10 μL) bulunur. Ekstraksiyon basamağı sonrası analitler sulu numuneden pasif difüzyon ile asılı damlaya alınır ve uygun enstrümantal cihaz ile tayin edilir (Pedersen-Bjergaard & Rasmussen, 2008).

Bu tekniğin avantajları, basit bir donanıma sahip olması, ucuz ve kolay uygulanabilirliği, çok az çözücü kullanılması ve türevlendirmenin mümkün olmasıdır. Yöntemin dezavantajları, damla yüzeyinin çok küçük olması, enjektör ucundaki damlanın kararsızlığı ve ekstraksiyonun yavaş olmasıdır (Dadfarnia, & Shabani, 2010).

### 2.1.2.2. Dağılımlı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)

Dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HLLE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemlerine benzeyen üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır (Pena, Casais, Mejuto, & Cela, 2009). Yöntem sulu numune çözeltisi, dağıtıcı ve ekstraksiyon çözeltisi karışımından analitlerin hızlı bir şekilde enjeksiyonuna dayanır. Numune çözeltisine yapılan enjeksiyon, numune içindeki ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla formlarının oluşmasına neden olur. Bu basamakta bulutlu bir çözelti meydana gelir. Karışımda sanrifüjle beraber küçük damlacıklar tüpün dibinde birikir. Alt fazda biriken analitleri içeren ekstrkasiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun enstrümantal yöntemlerle analiz edilir (Dadfarnia vd., 2010; Sarafraz-yazdi & Amiri, 2010).

DLLME'nin başlıca avantajları; basit, az maliyetli, hızlı, minimum numune hacmi, yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörleri elde edilebilmesidir. Yöntem zayıf seçiciliğinden dolayı karmaşık numunelerin ekstraksiyonunda düşünülmemektedir. Dezeavantajları; üç farklı çözücü kullanımı, ekstraksiyon çözücülerinin yoğunluğunun sudan ağır olması gerektiğinden dolayı çözücü seçiminin kısıtlı olması ve santrifüj gerekliliğidir (Sarafraz-Yazdi & Amiri, 2010).

### 2.1.2.3. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

Erime noktası oda sıcaklığına (10–30 $^{o}$C) yakın bir organik çözücünün az miktarı numune çözeltisi yüzeyinde yüzdürülür. Bir süre karıştırılarak buz banyosuna yerleştirilir. Organik çözücü donar ve konik kaba aktarılır. Eriyen organik çözücü uygun enstrümantal cihaz ile tayin için kullanılır (Dadfarnia vd., 2010; Sarafraz-Yazdi & Amiri, 2010).

Bu yöntemin kullanılabilirliği yüksek görünmesine rağmen diğer sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde olduğu gibi biyolojik ve karmaşık numunelerden analitlerin ekstraksiyonu için ekstra ön işlemlere gerek duymaktadır. Yöntem avantajları; maliyetin az olması, kolay uygulanabilir, yüksek doğruluk ve kesinlik, ekstraksiyon süresinde zaman tasarufu, organik çözücü kullanımının düşük düzeyde olması ve basit malzemelerle yapılabilir olmasıdır. Ancak çözen madde seçiminin

zorluğu ve ekstraksiyon çözücüsünün dondurulması mecburiyeti, dezavantajlarıdır (Dadfarnia vd., 2010).

### 2.1.2.4. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF–LPME)

Bu yöntemde sulu çözeltideki analitler, gözenek yapıdaki polipropilen oyuk (hollow) fiberin malzemeye emdirilen organik çözücüyle fiberin bünyesindeki alıcı faza ekstrakte edilir (Pedersen-Bjergaard & Rasmussen, 1999). Öncelikle fiberin gözenekleri düşük polariteli (toluen, oktanol, dihegzileter vb.) organik çözücü içerisine birkaç saniye daldırılıp kapiler etkiyle dolması sağlanır. Gözeneklerdeki organik çözücü fiber duvarlarında ince bir film tabakası oluşturarak, fiber içerisindeki alıcı fazın verici faz ile karışmasını engeller. Fiber, içerisinde alıcı faz bulunan mikro enjektör ucuna takılır. Alıcı faz, mikro enjektör ile fibere doldurulur ve nalitlerin analizi için sulu numune çözeltisine daldırılır. Analitler fiberde hapsedilen alıcı faza ekstraksiyonu sağlanır. Daha sonra alıcı fazdaki maddeler doğrudan yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC) gibi enstrümantal cihazlarla tayin edilir.

HF–LPME basit, hızlı, ucuz, seçici ve yüksek zenginleştirme etkisi olan bir yöntemdir. Yöntemin dezavantajları, alıcı-verici fazlar arasındaki membran bariyerin ekstraksiyon etkinliğini azaltması ve ekstraksiyon süresindeki artışı, fiberin yüzeyinde hava kabarcıklarıyla ekstraksiyon etkinliğinin azalması, gerçek numune analizlerinde matriksin fiber gözeneklerini tıkayabilmesidir (Zanjani, Yamini, Shariati, & Jonsson 2007; Sarafraz-Yazdi & Amiri, 2010).

### 2.1.2.5. Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyonu (EIEB)

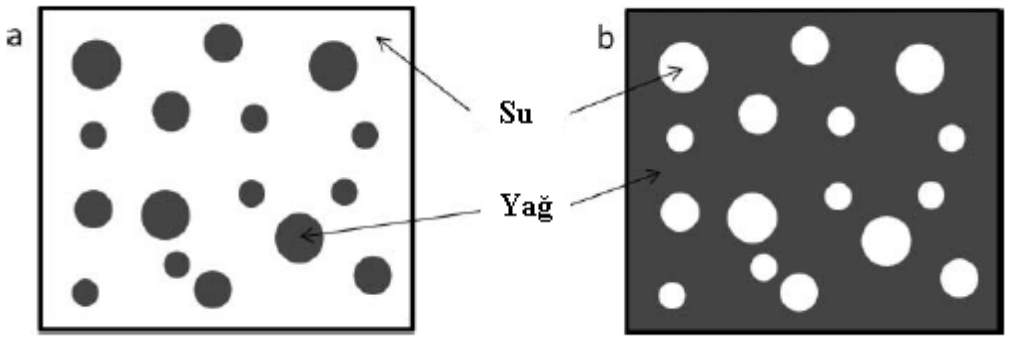
Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodu, ekstrakte edilecek numunenin önce kararlı emülsiyonunu oluşturmaya ardından sıcaklık değişimi, karıştırma gibi fiziksel bir güç ile bu emülsiyonu kırarak analitlerin sulu faza transferine dayanmaktadır. Emülsiyon oluşumunda genellikle sürfaktantlar kullanılır. Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodu mikro hacimde analitlerin ayrılması/zenginleştirilmesini, ayrılan sulu fazın enstrümantal cihazlarla uyumluluğu, hızlı bir yöntem olması gibi avantajlara sahiptir. Sonraki bölümlerde emülsiyonlar, mikroemülsiyonlar, emülsiyon oluşumu ve

faz kırınımı ile emülsiyon kırınımı metodundan detaylı şekilde bahsedilecektir (Bakircioglu, Topraksever, & Kurtulus, 2015).

# BÖLÜM 3

# EMÜLSİYONLAR

Emülsiyonlar ile ilgili temel bilgiler (oluşum koşulları, karakterizasyonu, kararlılığın korunması, fizikokimyasal değişikliklere karşı davranışlar) ve bunların çeşitli teknolojik aktivitelerdeki uygulamaları, makalelerde ve kitaplarda ayrıntılı bir şekilde incelenmektedir (Valasques, dos Santos, vd., 2017). En kullanışlı emülsiyonlar, yağ damlacıkları sürekli bir faz olan su içinde dağıldıklarında su içinde yağ (S/Y) olarak veya su damlacıkları yağ içinde dağıldığında yağ içinde su (Y/S) olarak elde edilebilir. Sürfaktantlar (aynı zamanda emülsiyonlaştırıcılar olarak da adlandırılır), kararlı emülsiyonların elde edilmesi için yaygın olarak kullanılan maddelerdir (Burguera & Burguera, 2012) (Şekil 3.1).

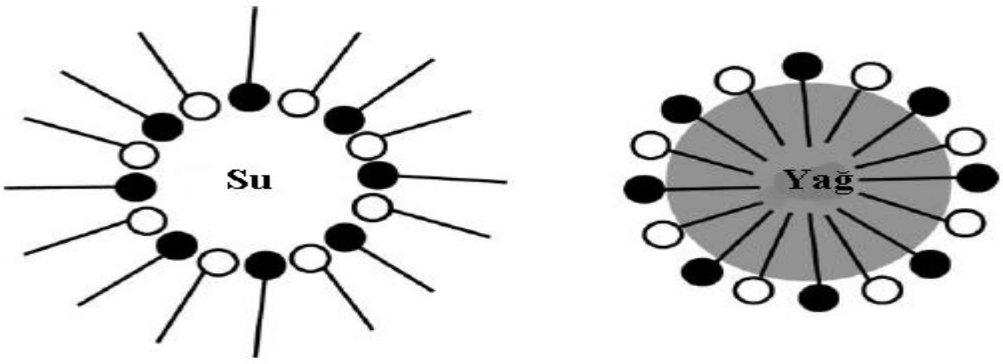



**Şekil. 3.1.** Emülsiyon sistemlerin şematik gösterimi (a: yağ damlacıklarının su içinde dağıldığı S/Y, b: su damlacıklarının yağ içinde dağıldığı Y/S) (Burguera & Burguera, 2012)

Basitçe emülsiyonlar, 0.5 ile 50 μm arasında değişen damlacıklardan oluşan süt benzeri görünümlü sistemlerdir. Sütlü görünüm damlaların neden olduğu ışık saçılımı ile ortaya çıkan Tyndall etkisinin bir sonucudur. Emülsiyonlar termodinamik olarak kararsız sistemlerdir, kendiliğinden oluşmazlar ve zamanla bileşenlerine ayrılma eğilimi gösterirler (Burguera & Burguera, 2012).

S/Y emülsiyonları, bazı karakteristik özelliklerinden (düşük viskozite ve organik içerik, sulu standartlarla kalibrasyon kolaylığı, yeterli kararlılık vb.) dolayı analitik kimyada daha çok uygulama alanı bulmaktadır. Spekrtroskopik tekniklerle element tayinlerinde genellikle sulu çözeltiler kullanıldığından S/Y emülsiyonları bu teknikler için daha uygundur. Emülsiyon oluşumu basit bir işlemdir, çünkü matriksin yok edilmesi veya organik çözücülerin kullanılması gerekli değildir. Numune emülsifikasyonunun, numune hazırlamada kullanılan uçucu hale getirme veya çöktürme işlemleri sırasında meydana gelen analit kayıplarının ortadan kaldırılması gibi avantajı vardır (Lisboa vd., 2014).

Kimyasal analizde kullanılan bir başka emülsifiye sistem mikroemülsiyonlardır. Mikroemülsiyon tanmı ilk kez 1940'lı yıllarda Hoar ve Schulman tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar, bu sistemleri elektron mikroskobu ile gözlemlediklerinde, emülsifiye edici film ve koemülsiyon yapan misellerle çevrili Y/S veya S/Y mikroglobüllerini içerdiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 3.2) (Valasques vd., 2017).




**Şekil.3.2.** Y/S ve S/Y mikroemülsiyonların misel yapıları (Valasques vd., 2017)

### 3.1. Mikroemülsiyonlar

Mikroemülsiyonlar optik olarak saydam ve termodinamik açıdan kararlı dispersiyon sistemleridir: su gibi polar ve yağ gibi polar olmayan sıvıların bir yüzey aktif madde (surfaktant) yardımıyla 0.01-0.1 μm çaptaki damlacıklar oluşturması sonucu elde edilen ve oldukça düşük yağ-su ara yüzey gerilimine sahip kararlı yapıdaki karışımlardır. "Mikroemülsiyon" terimi, S/Y sistemlerinde yağ damlacıklarının veya Y/S sistemlerinde su damlacıklarının küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 3.1'de mikroemilsiyon ve emilsiyonların genel özellikleri verilmiştir (Burguera & Burguera, 2012).

**Çizelge.3.1.** Mikroemülsiyon ve emülsiyonların özellikleri

| **Özellik** | **Mikroemülsiyon** | **Emülsiyon** |
|---|---|---|
| Oluşum şekli | Kendiliğinden | Elle ya da mekanik karıştırma |
| Kararlılık | Termodinamik | Kinetik |
| Damlacık boyutu (μm) | 0.01-0.10 | 0.5-50 |
| Görünüş | Saydam | Bulanık (opak) |
| Yüzey alanı ($m^2/g$) | Yüksek (200) | Düşük (15) |
| Arayüzey gerilimi | Çok düşük | Düşük |
| Sistem şekli | S/Y, Y/S ve sürekli | S/Y, Y/S, S/Y/S, Y/S/Y |
| Sürfaktant konsantrasyonu | Yüksek | Düşük |
| Ko-sürfaktant çeşidi | Kısa zincirli alkol | Yok |

Sürfaktantlar, ara yüzey gerilimin azaltarak emülsifikasyonu kolaylaştırır. Mikroemülsiyonlar birçok açıdan emülsiyonların küçük ölçekli halleridir ve bazı yayınlarda basitçe emülsiyon olarak adlandırılır. Bununla birlikte, Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi, mikroemülsiyonlar bazı açılardan da emülsiyonlardan farklıdır: oluşum şekli, damlacık boyutu (yaklaşık 500 kat daha küçük), fizikokimyasal özellikler. Ayrıca, emülsiyonlar kinetik olarak, mikroemülsiyonlar ise termodinamik olarak kararlıdır.

Denge halinde iki fazlı sistemlerde iki emülsiyon tipi (S/Y ve Y/S) vardır. Mikroemülsiyonlar üç farklı tür olarak sınıflandırılmaktadır:

(i) sulu fazın sürekli yağ fazında dağıldığı Y/S mikroemülsiyonu;

(ii) yağ ve sulu fazın yaklaşık olarak eşit hacimle bağlanmış olan ikili-sürekli mikroemülsiyon;
(iii) yağ fazının sürekli sulu fazda dağıldığı S/Y mikroemülsiyonu.

Emülsiyon veya mikroemülsiyon hazırlama işlemini etkileyebilecek faktörler üç gruba ayrılabilir:

1-) Emülsifiye edicilerin yapısını ve emülsiyonu oluşturan sulu ve organik fazları ifade eden hidrofilik-lipofilik denge (HLB) ve sistemin fizikokimyasal özellikleri,

2-) Emülsiyon oluşturulurken kullanılan su, yağ miktarı ve emülsifiye edici maddelerin oranı
3-) Prosedürlerdeki değişkenler (karıştırma, sıcaklık, vb.) ve emülsifikasyon işleminde kullanılan ekipmanlar (ısıtıcı, karıştırıcı vb.) (Burguera & Burguera, 2012).

### 3.2. Emülsiyonların Hazırlanmasında Kullanılan Teknik ve Ekipmanlar

Emülsiyonların hazırlanmasında, elle çalkalama gibi basit ve düşük maliyetli tekniklerin yanı sıra ultrason enerjisi gibi teknikler uygulanabilir. Çalkalama veya ultrason enerjisi sonucu meydana gelen kavitasyonla emülsifikasyon verimliliği arttırılır. Çalkalama gücüne bağlı olarak, dağılmış damlacıkların boyutları geniş bir aralıkta değişebilmektedir (Salager, 2000, 2003; Valasques vd., 2017). Aşağıda emülsifikasyon hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan tekniklerden ve ekipmanlarından bazıları verilmiştir.

- ***Çalkalama***

Aralıklı çalkalamada, emülsiyon oluşturulmak istenen sistem kapalı bir kapta elle veya mekanik olarak (karıştırıcı, vorteks) karıştırılarak emülsiyon oluşumu sağlanır. Elde edilen damlacık boyutları 50 ile 100 mm arasında olabilir. Damlacık büyüklükleri karşılaştırıldığında mekanik çalkalama, elle çalkalamaya göre daha tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir (Valasques vd., 2017).

- ***Isıtıcı kullanımı***

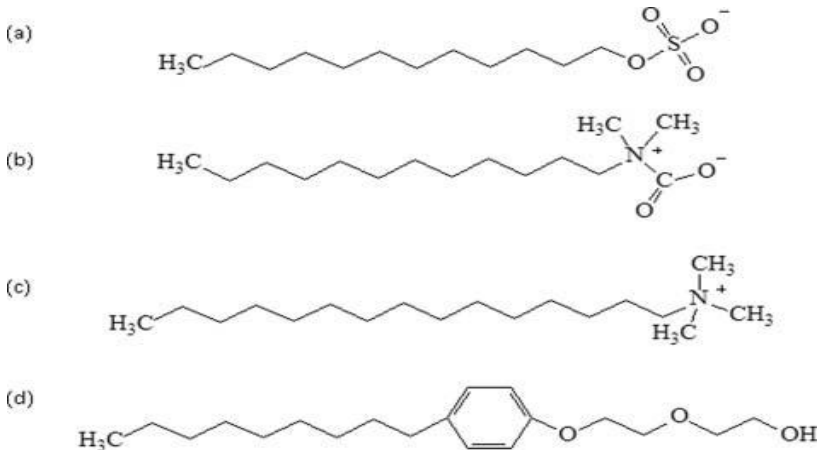
Bu cihazlar, ısı enerjisi üretir. Bazıları ısıtma ile birlikte manyetik karıştırıcı işlevi de görmektedir ve emülsiyonların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Isıtma ile emülsifikasyon prosesi tercih edilmesine rağmen, karmaşık etkileşimlere neden

olabilmektedir. Çünkü sıcaklık arttırıldığında emülsifikasyona mı yoksa koalesansa mı yol açacağını tahmin etmek zordur. Sıcaklıktaki artış, sıvılar arasındaki yüzey gerilimini azaltır, ancak ısıtma, damlacıkların artan kinetik enerjisine bağlı olarak faz ayrışmasını tetikleyebilir (Viana vd., 2014).

### 3.3. Emülsiyonların Hazırlanmasında Kullanılan Sürfaktantlar

Bir sürfaktant, içinde çözündüğü ortamın veya diğer fazlar (hava/su, yağ/su, katı/sıvı) arasındaki yüzey gerilimini azaltan bir maddedir (Pelizzetti & Pramauro, 1986). Yapısal olarak sürfaktantlar amfipatik organik maddelerdir. Molekülleri uzun bir hidrofobik hidrokarbon zincirine ve hidrofilik bir polar gruba sahiptir. Tipik bir sürfaktant R-X yapısına sahiptir, burada R genel olarak 8 ile 18 karbon atomu arasında değişebilen bir doğrusal zincirdir ve X polar veya iyonik baş grubudur. Sürfaktantların sınıflandırılması X'in yapısına bağlıdır ve dört gruba ayrılır: noniyonik, katyonik, anyonik ve amfoterik (Valasques vd., 2017).

İyonik sürfaktantlar su içinde sürfaktant monomeri olarak anyon veya katyon ve bunların karşıt yükleri şeklinde ayrışırlar. Bu anyonik türler genellikle karboksilik, sülfürik ve fosforik asitlerin alkali veya toprak alkali metal tuzlarıdır. Katyonik sürfaktantlar genellikle kuaterner amonyum içerirler. Amfoterik sürfaktantların davranışı, çözeltinin pH'ına ve iyonik, katyonik ya da nötral gruplara bağlıdır. Noniyonik sürfaktantlar polioksietilen veya polioksipropilenden türetilir ve hidrofilik grubu alkol, fenol, eter veya amid gibi iyonlaşabilir olmadığı için sulu çözeltide iyonize olmaz. Şekil 3.3'de sürfaktant çeşitleri görülmektedir (Valasques vd., 2017).




**Şekil 3.3.** Dört çeşit sürfaktantın moleküler yapısı: (a) anyonik sürfaktant, (b) amfoterik sürfaktant, (c) katyonik sürfaktant, (d) noniyonik sürfaktant (Valasques vd., 2017)

Sürfaktant molekülleri, normal misellerin, ters misellerin ve mikroemülsiyonların yapılarını oluşturan, sulu veya polar olmayan çözücüler içinde kendi kendine birleşme özelliğine sahiptir. Bu yapıların oluşumu kullanılan çözücüye ve deney koşullarına bağlıdır (Sanz-Medel, Campa, Gonzalez, & Fernandez-Sanchez, 1999).

### 3.4. Emülsiyon Hazırlamada Sürfaktant Seçimi

Emülsiyon oluşumu; sürfaktantın seçimi, Hidrofilik-Lipofilik denge **(**HLB), faz dönüşüm sıcaklığı, çözünürlük ve molekül yapısı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörlere ilaveten, emülsifikasyon sürecinin maliyeti, çevre dostu olması gibi faktörler de önemlidir (Valasques vd., 2017). Emülsiyon oluşturulurken seçilecek sürfaktant, emülsiyonu kolay oluşturmalı ve kararlılığını arttırmalıdır. Bir sürfaktantın çözeltideki davranışını tahmin edebilmek için HLB'sinin hesaplanması gereklidir (Burguera & Burguera, 2011). Bir noniyonik sürfaktantın HLB'si basit matematiksel ilişkiler ile belirlenebilir. Yağlı alkoller, alkil fenoller veya diğer etoksile edilmiş bazlar için HLB, aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$HLB=\frac{MMh}{MMt}x20$$

Burada MMh, sürfaktantın hidrofilik kısmının molar kütlesidir, MMt, molekülün toplam molar kütlesidir. Sürfaktantın çözünürlüğü HLB'ye bağlıdır. Daha yüksek HLB, daha fazla suda çözünebilir sürfaktant ve daha kararlı bir emülsiyon elde etmek için

değerlendirilecek ilk parametre olarak kullanılabilir. Sürfaktant çözünürlüğü ile HLB arasındaki ilişki Tablo 3.4'de verilmiştir (Valasques vd., 2017).

**Çizelge 3.4.** Sürfaktant çözünürlüğünün HLB ile ilişkisi

| **Yapı çeşidi** | **Yüzey aktifliği** | **HLB** |
|---|---|---|
| Y/S | Yağda çözünen (lipofilik) | 4-6 |
| S/Y | Suda Çözünen (hidrofilik) | 8-16 |
| Mikroemülsiyon | Yağ ve suda eşit çözünen | 13-18 |

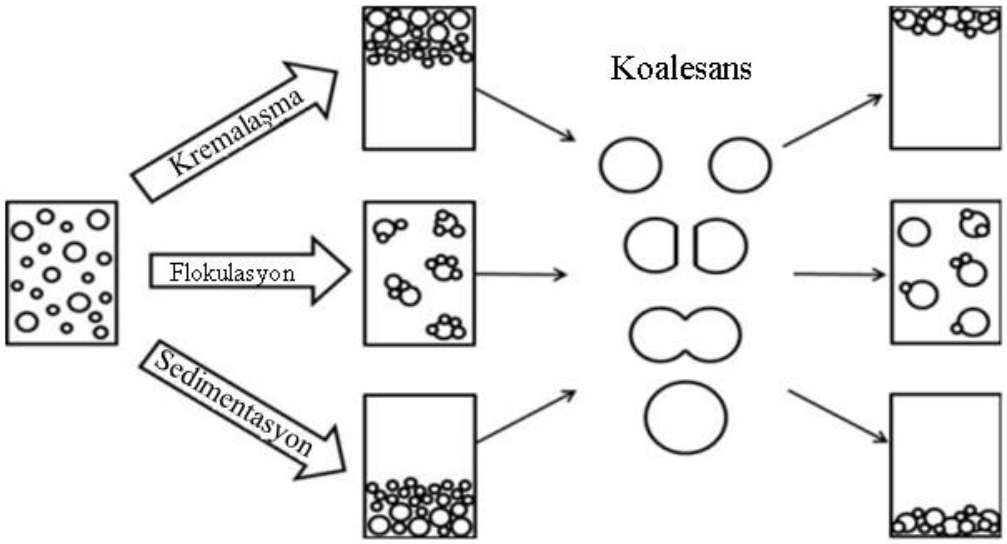
Emülsifikasyon işlemlerinde en çok kullanılan sürfaktantlar noniyonik sürfaktantlardır. Bu sentetik sürfaktant madde grubu, polihidrik alkollerden, alkil oksitlerden, yağlı asitlerden ve yağlı alkollerden türetilen esterleri kapsamaktadır. Bu moleküllerin hidrofilik kısmı, serbest hidroksil grupları ve etilen oksit birimleri içerir. Lipofilik kısım, yağ asitleri ve uzun bir hidrokarbon zincirinden meydana gelir. Noniyonik sürfaktantlar nötr bileşikler olarak karakterize edilir, geniş bir pH aralığında kararlıdır, yüksek elektrolit konsantrasyonlarından nispeten etkilenmezler, ısıya karşı dayanıklıdırlar ve sistemin viskozitesini arttırmazlar. Bu sürfaktant sınıfı köpüklenme özelliğine sahip olmadığından, emülsiyonda yağ damlacıklarının heterojen dağılımını önler. Triton X serisi, kolay üretimleri ve düşük maliyeti nedeniyle çoğunlukla emülsiyonların hazırlanmasında noniyonik sürfaktant olarak yaygın kullanılmaktadır (Burguera & Burguera, 2011; Viana vd., 2014).

### 3.5. Emülsifiye Sistemlerin Kararlığı ve Emülsiyon Kırınımı

'Emülsiyon kırınımı' terimi, bileşenlerinin ayrılmasıyla sonuçlanan bir süreci temsil etmektedir (Valasques, vd., 2017). Sedimantasyon, kremalaşma, flokülasyon ve birleşme (koalesans) gibi mekanizmalar emülsiyon kırılmasına katkıda bulunabilir. Bu mekanizmalardan ilk üçü, daha büyük damlacıklar oluşmadan damlacık agregasyonuna sebep olur (Allen, 1998).

Emülsiyonda dağılmış halde bulunan damlacıkların bir araya gelmesi flokülasyon olarak tanımlanabilir. İç faz damlacıkların faz farkına bağlı olarak aşağıya doğru göç etmesi sedimentasyon olarak tanımlanırken, kremalaşma bu durumun tersine iç faz

damlacıklarının yukarıya doğru göç etmesidir. Sedimentasyon, kremalaşma ve flokülasyon, yavaşça karıştırıldığında kolayca geri çevrilebilen tersinir durumlardır. Birleşme, damlacıkların daha büyük damlacıklar oluşturmak üzere birleştiği süreçtir (Şekil 3.5). Geri dönüşümsüz bir durum olabilir ve emülsiyon bileşenlerinin ayrılmasına neden olabilir (Valasques vd., 2017).




**Şekil. 3.5.** Emülsiyonların faz ayrımına neden olan olaylar (Valasques vd., 2017)

Bir Y/S emülsiyonunun kırılma işleminde, yağ damlası, sistemin üzerinde bulunan komşu damlacıklara doğru yükselme eğiliminde olacaktır. Dağılmış fazın yoğunluğu sürekli fazınkinden daha yüksektir. Damlacıklar birbirlerine yaklaştıklarında aralarında sürekli fazlı bir film oluştururlar. İki damlacığın içeriği belirli bir noktada eşitlenene kadar film oluşumu devam eder. Bu şekilde birleşme süreci başlar ve damlacıklar tamamen bir araya gelir (Salager, 2000, 2003; Valasques vd., 2017) Kararlı bir emülsiyon elde edebilmek için minimum düzeyde sedimentasyon ya da kremalaşma meydana gelmelidir. Sedimentasyon ve kremalaşmayı da azaltmak için iç faz ve sürekli faz arasındaki yoğunluk farkının azaltılması gerekmektedir. Bu şekilde sistem içerisinde meydana gelebilecek parçacıkların agregasyonu önlenmiş olur (Valasques vd., 2017).

Emülsiyon kırınımı, emülsiyonu oluşturan fazların başlangıç sistemine dönen, birbirine karışmayan fazlar haline gelmesi olarak tanımlanan bir olgudur. Emülsiyon kırınımı doğal olarak meydana gelme eğilimindedir, ancak basınç ve sıcaklık gibi

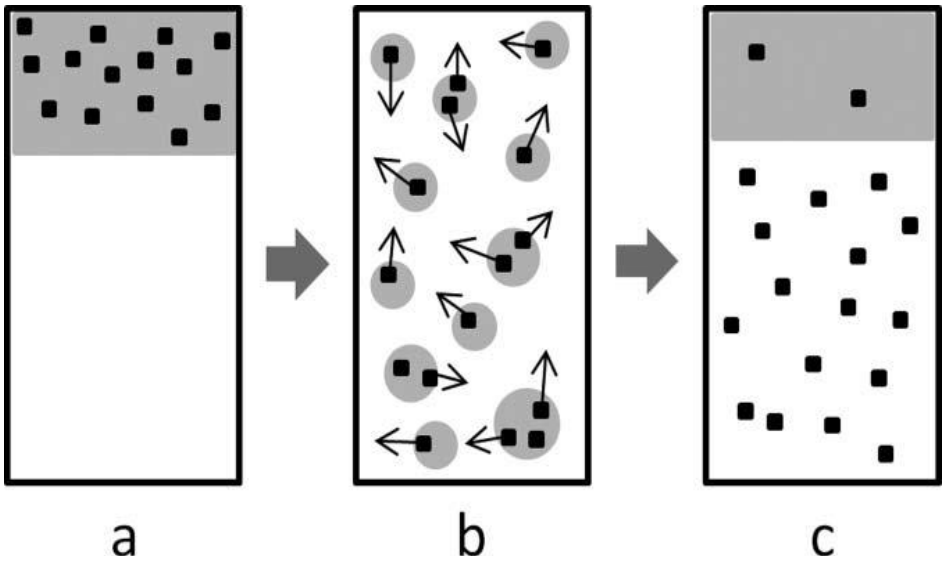
faktörlere bağlı olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşebilir. Santrifüj veya sıcaklıkla gibi etkenlerle emülsiyon kırınımı meydana gelebilir. Emülsiyon kırınımından sonra elde edilen sulu faz, analiz edilecek çok daha basit bir matriks sunar ve optik spektrometreye numune girişini kolaylaştırır (Valasques vd., 2017; Vicentino & Cassella, 2017).

### 3.6. Emülsifikasyona Dayanan Spektroanalitiksel Yöntemler

Emülsifiye sistemler, bir yöntemin analitik özelliklerini geliştirmenin yanında, daha pratik ve hızlı tayin yapmak için kullanılır. Emülsifikasyon metotlarını içeren yöntemlerde, yağlar, yağlı gıdalar ve yakıtlar gibi organik maddeler enstrümantal cihazların ekipmanına zarar vermeden ve verimlerini düşürmeden tayin edilebilmektedir. Metaller ve metaloitler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS), atomik floresans spektrometresi (AFS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi teknikler ile tayin edilebilmektedir.

Analitik kimyada, emülsiyonlar yağ bazlı numunelerde metallerin tayini için numune hazırlama metotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır**.** Emülsiyonların hazırlanması oldukça basittir ve matriks içeren numunelerin çözünürleştirme tekniklerine göre daha az zaman alıcı ve enerji gerektirirler. S/Y mikroemülsiyonları oluşturularak yapılan çalışmalarda analiz edilen matriksler; mineral yağlar, akaryakıt yağları, yağlayıcılar, ham petrol türevleri, biyodizeller örnek olarak verilebilir (Bakircioglu vd., 2014).

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodu (EIEB) ilk olarak Cassella ve ark. tarafından dizel yağ numunelerinde eser elementlerin ET-AAS ile tayini öncesi ayırma/önzenginleştirme metodu olarak kullanılmıştır. Bu metotta, numune asidik Triton X-114 ile karıştırılarak emülsifiye edilmiştir. Daha sonra, emülsiyonlar ısıtılarak kırınımı sağlanmış ve analitin bulunduğu sulu faz tayin edilmiştir (Şekil 3.6) (Xu vd., 2016; Cassella, Brum, de Paula, & Lima, 2010).




**Şekil 3.6.** Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon sırasında numunede meydana gelen basamaklar: (a) Ekstrakte edici çözücü ile birlikte bulunan polar olmayan numune, (b) polar olmayan numune fazının sürekli fazda küçük damlalar halinde dağılması ve metallerin geniş arayüzeyden aktarılması yoluyla emülsiyon oluşumu, (c) Emülsiyon kırınımından sonra ekstrakte edilen sulu faza geçen inorganik türler (Xu vd., 2016)

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon (EIEB), karmaşık bir matriks ortamından analitlerin analiz edilmesini kolaylaştıran, örneğin uzun zaman alan çözünürleştirme aşamalarından daha kolay analizini sağlayan, uygulaması için düşük maliyetli reaktifler gerektiren, ekstraksiyonda operasyon kolaylığı sağlayan bir yöntemdir (Xu vd., 2016).

Cassella ve arkadaşlarının yapmış olduğu diğer bir çalışmada ise benzin içeren numunelerde civanın soğuk buhar yöntemi (CV-AAS) ile tayin edilmesi için EIEB yöntemi uygulanmıştır (Vicentino & Cassella, 2017). Yapılan bu çalışmada, benzin içeren numune propanol ve HCI ile karıştırılmasıyla emilsiyon oluşturulmuş ve ikinci adımda, su (300 mL) ilavesiyle emilsiyon kırınımı sağlanarak fazlar ayrılmıştır. Üst faz, atık benzin, alt faz ise, ekstrakte edilen analiti bulundurmaktadır. Çizelge 3.6'da EIEB yönteminin eser element analizinde bazı uygulamalarını verilmiştir.

**Çizelge.3.6.** Eser element tayininde Emülsiyon kırınım ekstraksiyonu uygulanan analitik metotlar (Valasques vd., 2017)

| Numune | Analit | Teknik | Emülsiyon hazırlama | Emülsiyon oluşumu için kullanılan enerji | Emülsiyon kırınımı metodu | LOD |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Yemeklik yağ | Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn | ICP-OES | Numune + %10 $HNO_3$'te Triton X-114 (h/h) | Elle çalkalama | 80 $^oC$'de ısıtma | Belirtilmemiş |
| Yemeklik yağ | Cr, Mn | ETAAS | Numune + $HNO_3$ + Triton X-114 | Elle çalkalama | 90 $^oC$'de ısıtma | 219 ve 120 ng/L |
| Yemeklik yağ | Cd | FI-FAAS | Numune + $HNO_3$'te Triton X-114 | Vorteks ile karıştırma | 80 $^oC$'de ısıtma | 1.55 µg/L |
| Dizel yağ | Cu, Fe, Ni, Pb | ETAAS | Numune + %10$HNO_3$'te Triton X-114 (h/h) | Elle karıştırma | 80 $^oC$'de ısıtma | 114-294 ng/L |
| Jet yakıtı | Cu, Fe, Mn, Ni | ICP-MS | Numune + HNO3 + Triton X-100 ya da Triton X-114 | Elle çalkalama + mekanik karıştırma | 5000 rpm santrifüj (emülsiyon kırınımına kadar) | 0.028-0.116 µg/L |
| Ham petrol | Ba, Ca, Mg, Na | ICP-OES | Numune + ksilen + %10$HNO_3$'te Triton X-100 (h/h) | Isıtma + vorteks + ultrasonik banyo | 80 $^oC$'de ısıtma + 4000 rpmsantrifüj | 0.12-5.8 µg/L |
| Biyodizel | Cu, Mn, Ni | ETAAS | Numune + $HNO_3$ + Triton X-100 | Elle çalkalama | 90 $^oC$'de ısıtma | 1.0 µg/L |

# BÖLÜM 4

# MATERYAL ve METOD

## 4.1. Kullanılan Araç Gereçler

Element tayini, AS-72/AS-800 otomatik örnekleyici ile donatılmış, Zeeman-Etkisi zemin düzeltmeli Perkin Elmer AAnalyst 800 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bakır, demir, mangan ve çinko için cihaz çalışma şartları ve grafit fırın sıcaklık programı aşağıdaki tablolarda (Çizelge 4.1.1 ve Çizelge 4.1.2.) verilmiştir. Cihaz kontrolünde Windows® işletim sistemindeki AA Winlab programı kullanıldı. Atomlaşma için Perkin Elmer marka pirolitik grafit kaplı grafit tüpler kullanılmıştır. Analitik sinyaller için pik alanı modu kullanıldı.

EIEB metodunda emülsiyon kırınımı için Wisebath WB-22 model (Daihan Scientific Co.,Ltd) sıcaklık kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Yağ numuneleri, CEM MarsXpress (CEM Corporation Matthews, NC) marka kapalı sistem mikrodalga cihazı ile çözünürleştirilmiştir. Sistem, 2.45 GHz frekansta, yaklaşık 1.6 kW mikrodalga enerjisi üretmektedir. Margarin numunelerinin homojenizasyonu için Daihan Scientific Co., Ltd. marka (Wisemix VM-110) vorteks, Bandelin Sonorex marka (RK-106) ultrasonik banyo kullanılmıştır. Faz ayrımı için Awel Industries marka santrifüj (Awel MF 20) kullanılmıştır.

**Çizelge 4.1.1.** Bakır, demir, mangan ve nikel elementleri için GF-AAS çalışma şartları

| | Cu | Fe | Mn | Ni |
|---|---|---|---|---|
| Dalga Boyu (nm) | 324.8 | 248.3 | 279.5 | 232.0 |
| Bant Genişliği | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| Lamba Akımı (mA) | 15 | 30 | 20 | 25 |
| Yakıt Tipi | Hava-Argon | Hava-Argon | Hava-Argon | Hava-Argon |
| Işık Kaynağı | Oyuk Katot | Oyuk Katot | Oyuk Katot | Oyuk Katot |

**Çizelge 4.1.2.** Margarin numunelerinde bakır, demir, mangan ve nikel tayininde uygulanan GF-AAS sıcaklık programları

| | Sıcaklık (°C) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Basamak | Cu | Fe | Mn | Ni | Ramp time (s) | Hold time (s) | Argon akışhızı (mL/dk) | Numune hacmi (µL) |
| Ön kurutma | 110 | 110 | 110 | 110 | 1 | 30 | 250 | 20 |
| Kurutma | 130 | 130 | 130 | 130 | 15 | 30 | 250 | 20 |
| Piroliz | 1100 | 1300 | 1200 | 1300 | 10 | 20 | 250 | 20 |
| Atomlaşma | 1900 | 2100 | 1600 | 2200 | 0 | 5 | 250 | 20 |
| Temizleme | 2450 | 2450 | 2450 | 2450 | 1 | 3 | 250 | 20 |

## 4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numunelerin Hazırlanışı

Aşağıdaki çizelgede (Çizelge 4.2) sarf kimyasallar ve markaları verilmiştir. Kullanılmış olan kimyasallar analitiksel safsızlıktadır. Bu çalışmada kullanılan sulu çözeltiler, ELGA Elgastat Maxima sisteminden elde edilen ultra saf su (18.2 MΩ $cm^{-1}$ iletkenlik) ile günlük olarak hazırlanmıştır. Deneylerde 1000 mg/L'lik bakır, demir, mangan ve nikel stok çözeltileri kullanılmıştır.

**Çizelge 4.2.** Kullanılan Kimyasallar

| **Kullanılan Kimyasallar** | **Markası** |
|---|---|
| Cu Stok | Merck (Darmstadt, Germany) |
| Fe Stok | Merck (Darmstadt, Germany) |
| Mn Stok | Merck (Darmstadt, Germany) |
| Ni Stok | Merck (Darmstadt, Germany) |
| $HNO_3$ | Merck (Darmstadt, Germany) |
| $H_2O_2$ | Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO) |
| Triton X-100 | Merck (Darmstadt, Germany) |
| Triton X-114 | Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO) |
| Tween 40 | Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO) |
| Tween 80 | Merck (Darmstadt, Germany) |

Margarin numuneleri Edirne şehrindeki farklı yerel marketlerden alınmıştır. Numuneler aynı gün laboratuvara getirilerek analiz süresine kadar orijinal ambalajlarında dondurucuda muhafaza edilmiştir. EIEB metodu için kullanılacak margarin numuneleri, yağ fazının elde edilmesi için önce yaklaşık 50 $^{o}$C'de etüvde bekletildi ve 3500 rpm'de 2 dakika santrifüj yapılarak yağ fazının sulu fazdan ayrılması sağlanmıştır (Alonso, Fraga, & Juarez, 2000).

### 4.3. Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon (EIEB) Metodu

EIEB metodu kullanılarak margarin numunelerinden Cu, Fe, Mn ve Ni elementlerinin ekstraksiyonu iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta 15 ml'lik polipropilen santrifüj tüpüne içine tartılan 4 g margarin üzerine 2 mL %10'luk $HNO_3$'te hazırlanan %7'lik Triton X-114 çözeltisi ilave edilerek kararlı su/yağ emülsiyonunun oluşması sağlandı. Emülsiyon oluşumundan sonra margarin içeren tüpler 80 $^{o}$C'ye ayarlanan sıcaklık kontrollü su banyosunda emülsiyon kırınımına kadar bekletildi. Fazlar ayrımı netleşene kadar geçen süre kaydedildi. Faz ayrımından sonra üst (Ü), orta (O) ve alt (A) olmak üzere üç faz gözlemlendi. Ü, sadece margarin fazını içeren organik fazı, O, asidik sulu fazı ve A ise sürfaktantca zengin alt fazı göstermektedir. Cu, Fe, Mn ve Ni elementlerini içeren sulu faz (yaklaşık 1.5 mL) mikropipet yardımıyla diğer fazlardan ayrıldı ve GFAAS ile tayin edildi. Blank

deneyleri de aynı şekilde gerçekleştirilmiştir (Bakircioglu, Bakircioglu, & Yurtsever, 2013).

### 4.4. Mikrodalga Çözünürleştirme Metodu

Mikrodalga çözünürleştirme, toplam element içeriğinin tayin edilmesinde kullanılmıştır. Bunun için, mikrodalga kaplarına 0.3 g margarin numunesi ve üzerine 5 mL $HNO_3$ (%65) ve 3 mL $H_2O_2$ (%35) ilave edildi ve kaplar mikrodalga fırına yerleştirildi. Uygulanan mikrodalga programı; (i) 4 dakika %65 güç (400W) (ii) 2 dakika %0 güç (400W), (iii) 4 dakika 250 W, (iv) 2 dakika 650 W ve (v) 7 dakika 400 W'tır. Çözünürleştirme işleminden sonra çözeltiler ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltildi ve GFAAS ölçümlerine kadar 4 $^{o}$C'de polietilen kaplarda muhafaza edildi. Aynı işlemler blankler içinde tekrar edildi (Juranovic, Breinhoelder, & Steffan, 2003).

# BÖLÜM 5

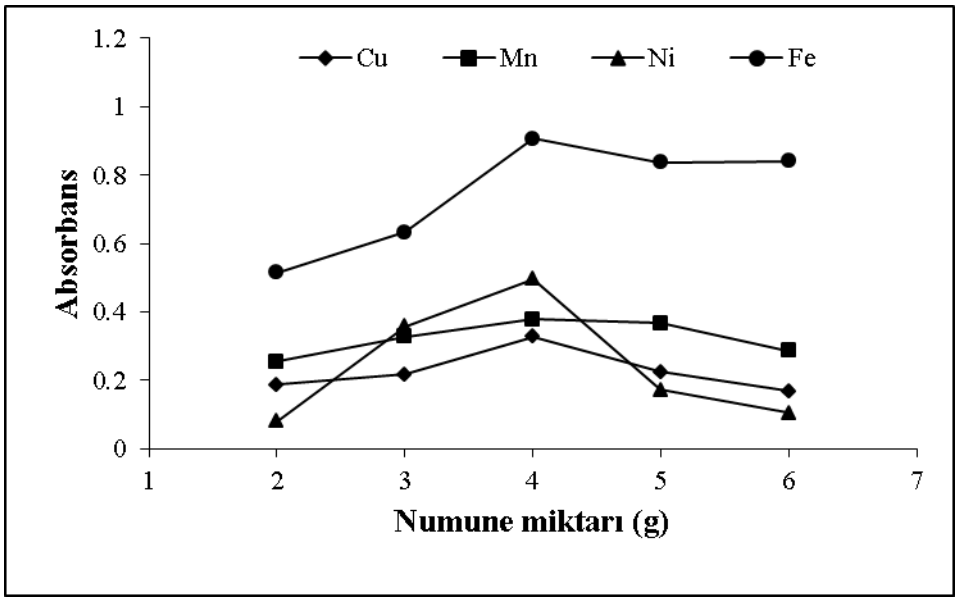
# SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Önce EIEB metoduna etki eden optimizasyon koşulları (numune miktarı, sürfaktant yapısı ve konsantrasyonu, emülsifikasyon için kullanılan sulu çözeltilerdeki asit konsantrasyonu, emülsiyon karıştırma süresi, termal ısıtma sıcaklığı ve süresi, vs.) incelenmiştir. Daha sonra standart mikrodalga çözünürleştirme metodu uygulanarak elde edilen sonuçlar EIEB metodundan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

## 5.1. EIEB Metodunun Ekstraksiyon Koşullarının Optimizasyonu

### 5.1.1. Numune Miktarının Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Margarin numunelerinde eser elementler çok düşük konsantrasyonlarda bulunur. Bu nedenle EIEB ekstraksiyon metodunda incelenecek önemli parametrelerden biri numune miktarıdır. Bu parametre metodun duyarlılığından ve Cu, Fe, Mn ve Ni elementlerinin ayrılmasından/önzenginleştirilmesinden sorumludur. Numune miktarının ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için margarin numunesi miktarı 2-6 g arasında incelenmiştir. Numune miktarının ekstraksiyon verimine etkisi sonuçları Şekil 5.1.1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi margarin miktarının 4 g'a kadar tayin edilen element sinyallerinde bir artış gözlemlenirken, margarin miktarı 4 g'dan fazla olduğunda, analitik sinyallerin azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, sonraki deneylerde Cu, Fe, Mn ve Ni elementlerinin ekstraksiyonu için numune miktarı olarak 4 grama karar verildi.




**Şekil 5.1.1.** Numune miktarının ekstraksiyon verimine etkisi (Şartlar: %7 Triton X-114 (a/h), %10 (h/h) $HNO_3$, Emülsiyon kırınım sıcaklığı 80 $^oC$.)

### 5.1.2. Sürfaktant Yapısı ve Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimine Etkisi

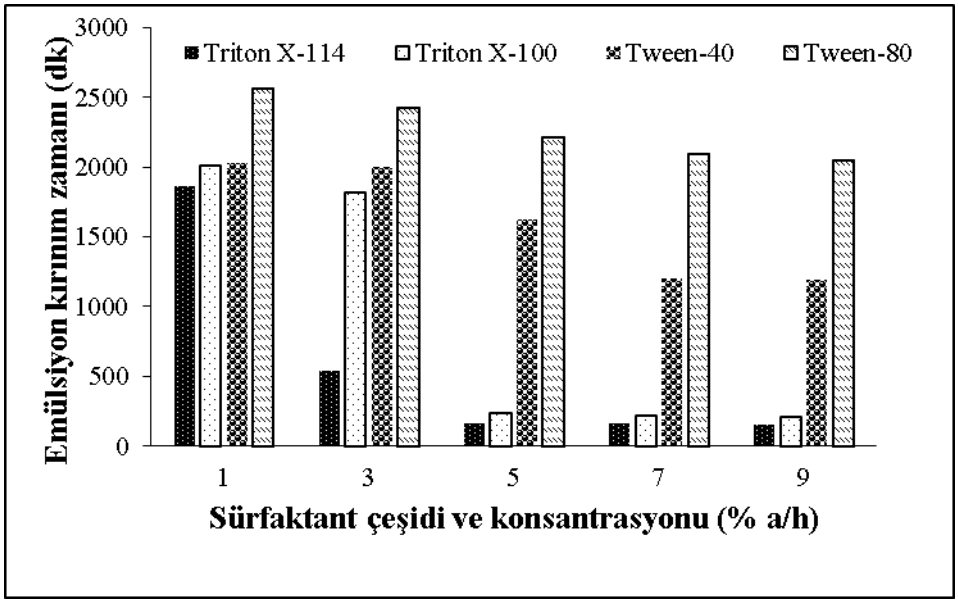
Sürfaktantlar, hem hidrofilik hem de hidrofobik grupları içeren emülsiyon ekstraksiyon yöntemlerinde çok yaygın kullanılan amfipatik organik bileşiklerdir. Sürfaktant molekülünün hidrofobik kısmı normal olarak dallanmış hidrokarbonlardan oluşur, hidrofilik kısım ise iyonik veya güçlü polar grupları içerir. Sürfaktant maddeler yağ ve su fazlar arasındaki yüzey gerilimini azaltır, damlacıkların parçalanmasına katkıda bulunur ve yeniden birleşme eğilimini önler. Ayrıca, su yüzeyindeki hidrojen bağlarının kırılmasıyla sudaki yüzey gerilimini azaltır. Bu kırılma, sürfaktant moleküllerinin başlarının ve hidrofobik kuyruklarının su yüzeyine yönlendirilmesiyle elde edilir. Bunlar, damlacıkların koalesanstan korunması, emülsiyon kararlılığının sağlanması ve metal iyonlarının taşıma hızını etkilemesi için ara yüz engelleri olarak önemli bir rol oynar. (Ahmad vd., 2011; Valasques vd., 2017). Ayrıca yüksek sürfaktant konsantrasyonu spektrometrik ölçümlerde yüksek sinyal kontaminasyona neden olmaz (Valasques vd., 2017).

Bu çalışmada, Triton X-114, Triton X-100, Tween-40 ve Tween-80 gibi farklı HLB değerine sahip noniyonik sürfaktantlar emülsiyon oluşumu için analiz edilmiştir. Şekil 5.1.2.a'dan görülebileceği gibi, en küçük HLB değerine (HLB değeri 12.5) sahip

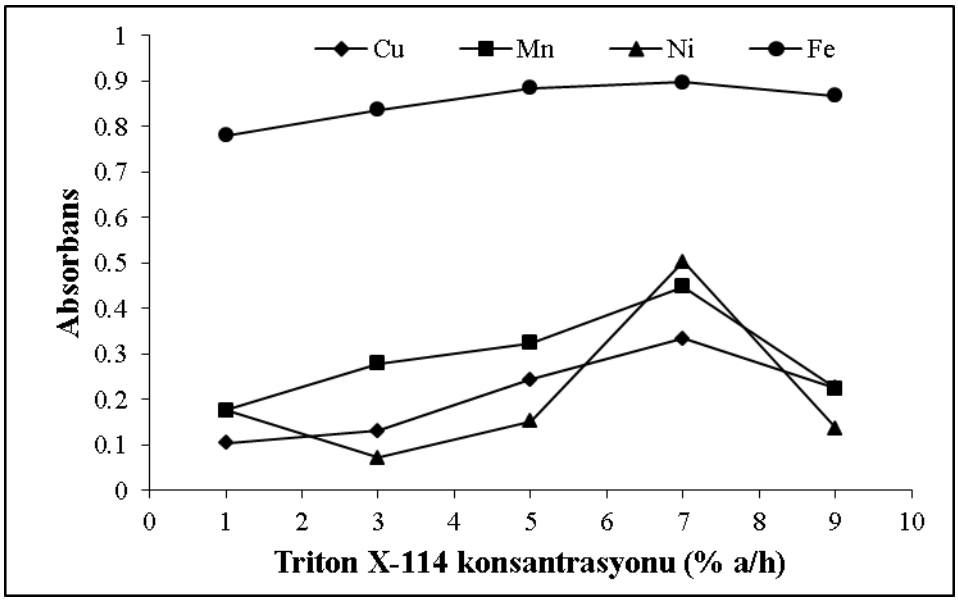
olan Triton X-114'ün, yüzey alanını azaltarak ve küçük damlacıklar oluşturarak yağ fazında kolaylıkla dağıldığı gözlenmiştir. Emülsiyon oluşumu için kullanılan sürfaktantlar arasında Triton X-114'ün emülsiyon kararlılığının en az ve ayrıca oluşan emülsiyonun kısa zamanda kırıldığı bulunmuştur.

Sürfaktant konsantrasyonun emülsiyon kararlılığına etkisi çok büyüktür. Çünkü sürfaktant konsantrasyonu belli değerde yağ-su ara yüzey gerilimi düşürülerek kararlı emülsiyonlar elde edilir. Ancak çok yüksek sürfaktant konsantrasyonlarında emülsiyon şişmesi oluşmaktadır. Ayrıca yüksek sürfaktant konsantrasyonlarda yüzeyde sürkaktan topaklanması oluşup emülsiyon kararlılığı azalmaktadır. Buna ilaveten yüksek sürfaktant konsantrasyonu emülsiyon vizkozitesini arttırmaktadır (Valasques vd., 2017).

Emülsiyon oluşumu için sürfaktant olarak Triton X-114 seçildikten sonra Triton X-114 konsantrasyonunun ekstraksiyon verimliliğine etkisi %1 ile %9 (a/h) arasında araştırıldı. Cu, Fe, Mn ve Ni elementleri için maksimum sinyal %7'lik (a/h) Triton X-114 konsantrasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 5.1.2.a).




**Şekil 5.1.2.a.** Sürfaktant çeşiti ve konsantrasyonunun emülsiyon kırınım zamanına etkisi (Şartlar: 4 g numune, %10 (h/h) $HNO_3$, Emülsiyon kırınım sıcaklığı: 80 $^oC$ )



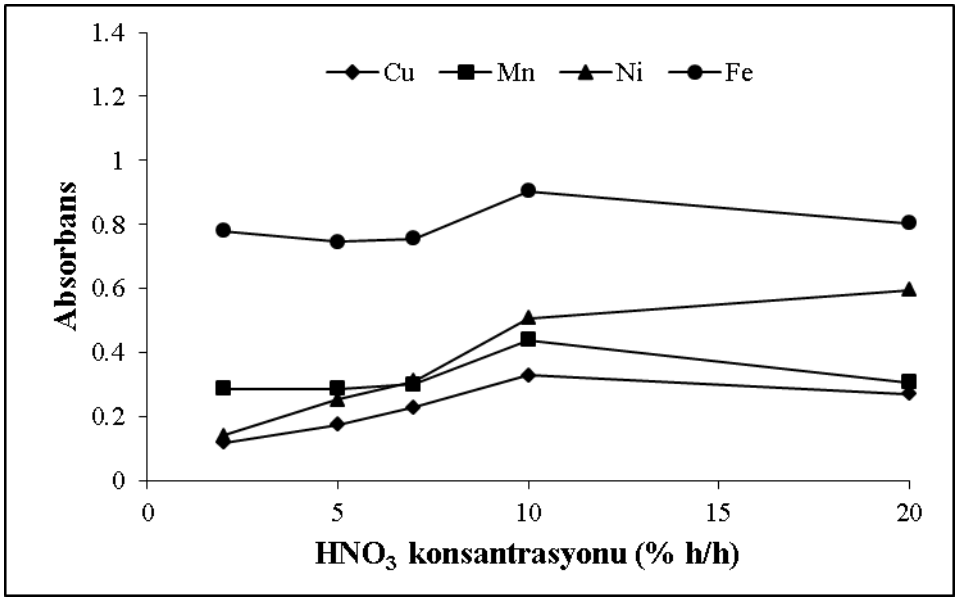

**Şekil 5.1.2.b.** Sürfaktant konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi (Şartlar: 4 g numune, %10 $HNO_3$ (h/h), Emülsiyon kırınım sıcaklığı: 80 $^oC$)

### 5.1.3. Emülsifikasyonda Kullanılan Sulu Çözeltideki Asit Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Hidroklorik asit, nitrik asit, hidroflorik asit ve sülfürik asit gibi asitler, tek başına veya karışım olarak emülsiyon hazırlanmasında sulu fazın pH'ını ayarlamak için kullanılırlar. Mikroemülsiyon çalışmalarında, sulu fazın pH'ının asidik olması istenir. Çünkü asidik pH, metal iyonlarının hidrolizini önler aynı zamanda organik türler, metalik parçacıklar ve metal oksit türleri inorganik formlara dönüştürür. Ayrıca asit kullanımı, numune içindeki analit sinyali ile analitin sulu inorganik standardının sinyali arasında korelasyonu sağlar. Asidik ortam organik matriksi yok etmez, analitin ekstraksiyon verimini arttırır (Zolfaghari, Fakhru'l-Razi, Abdullah, Elnashaie, & Pendashteh, 2016). pH aynı zamanda emülsiyon tipinide etkiler. Düşük pH'larda (asidik ortamda) genellikle yağ içinde su (S/Y) emülsiyonları oluşur.

Nitrik asit konsantrasyonunun ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini araştırmak için, %2 ile %20 (h/h) arasında değişen konsantrasyonlarda nitrik asit (%7 Triton X-114 içinde hazırlanmış) içeren emülsiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Emülsiyon kırılma sıcaklığı 80 $^oC$'de tutulmuştur. Şekil 5.1.3'ten görülebileceği gibi, analiz edilen tüm elementler için ekstraksiyon etkinliği %10 (h/h) nitrik asit ile maksimum bulunmuştur.

Diğer taraftan asit miktarının emülsiyon kırınım süresini etkilediği görülmüştür. Çünkü nitrik asit konsantrasyonu artırıldığında iyonik güç artmakta ve yağ ve su fazı kısa bir sürede birbirinden ayrılmaktadır. Nitrik asit konsantrasyonu %10 (h/h) seviyesinde tutulduğunda, emülsiyonu kırmak için gereken süre sadece 164 dakikadır, bu da ekstraksiyon metodunu daha hızlı hale getirmiştir.




**Şekil 5.1.3.** Nitrik asit konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi (Şartlar: 4 g numune, %7 Triton X-114 (a/h), Emülsiyon kırınım sıcaklığı: 80 $^{o}$C)

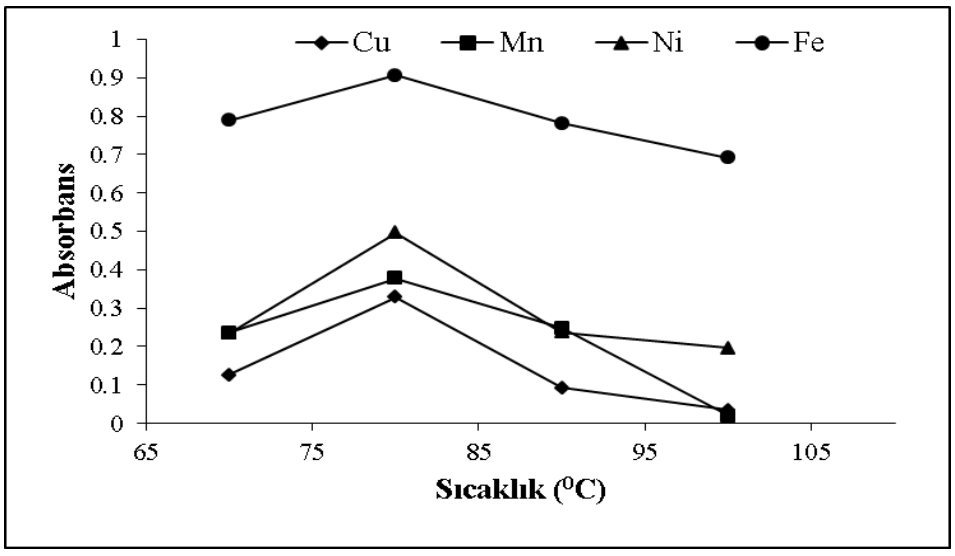
### 5.1.4. Emülsiyon Karıştırma Süresinin Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kararlı emülsiyon karışımları elde etmek için yaygın olarak kullanılan yöntemler; karıştırma, homojenizasyon ve mekanik çalkalamadır (Ahmad, Kusumastuti, Derek, & Ooi, 2011; Valasques, Maria, vd., 2017) Yetersiz emülsiyon karıştırma süresi durumunda, büyük boyutlu damlacıkların oluşumu birleşmelerine yol açar ve emülsiyon kırınımı artarak faz ayrılmalarına neden olur. Aksine, uzun emülsiyon süresi çalışmalarında, birim hacimdeki küçük boyutlu damlacıkların sayısındaki artış nedeniyle kırılma artar (Ahmad vd., 2011). Optimum emülsiyon hazırlama süresini belirlemek için 4 g margarin örneği, 1 ile 20 dakika arasında %7 Triton X-114 (%10 $HNO_3$ içinde hazırlanmış) çözeltisi ile karıştırılmıştır.

Beş dakikadan daha az çalkalama sürelerinde, büyük boyutlu damlacıklar oluşmuş ve kümelenmeler nedeniyle kırılma gözlenmiştir. Sonraki deneylerde, optimum emülsiyon karıştırma süresi beş dakika olarak uygulanmıştır.

### 5.1.5. Sıcaklığın Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Yağ içinde su (S/Y) emülsiyonları fiziksel, kimyasal (kimyasal reaktif ilavesi) ve biyolojik işlemler kullanılarak bozundurulabilir (Valasques vd., 2017; Zolfaghari vd., 2016). Fiziksel işlemler, ısısal işlemler (konvansiyonel termal ısıtma, mikrodalga ışıması), santrifüj, yerçekimi ile çöktürme, pH ayarlama, elektriksel demülsifikasyon, filtrasyon, yüzdürme ve ultrasonik işlemleri içerir. Termal ısıtma ile demülsifikasyon ara yüzeydeki aktif madde adsorpsiyonunun azalmasına, organik fazın vizkozitesinin azalmasına ve ara yüzey film tabakasının bozularak damlacıklar halinde faz separasyonuna neden olmaktadır (Valasques vd., 2017; Zolfaghari vd., 2016). Bu çalışmada termal ısıtma ile demülsifikasyon sağlanmıştır. Emülsiyon kırınımında kullanılan termal ısıtmanın etkisini araştırmak için, emülsifiye edici madde olarak %7 Triton X-114 (%10 $HNO_3$ (h/h) içinde hazırlanmış) kullanılarak sıcaklık 70-100 $^oC$ aralığında çalışılmıştır. Analiz edilen elementler için en yüksek absorbans sinyali 80 $^oC$'de elde edildi (Şekil 5.1.5).




**Şekil 5.1.5.** Sıcaklığın ekstraksiyon verimine etkisi (Şartlar: 4 g numune, %7 Triton X-114 (a/h), %10 $HNO_3$ (h/h))

### 5.1.6. EIEB Metodunun Margarin Numunelerine Uygulanması

Margarin veya yenilebilir yağlar için sertifikalı referans materyal bulunmadığından, ekstraksiyon veriminin değerlendirilmesi ve önerilen metodun doğruluğu, iyi bilinen bir referans metot ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Bunun için çeşitli marketlerden alınan on bir farklı margarin örneğindeki Cu, Fe, Mn ve Ni elementlerinin tayini hem önerilen yöntem hem de referans metot ile analiz edilmiştir. Margarin numunelerine EIEB ve toplam çözünürleştirme ile ekstraksiyon metotlarının uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1.6'da verilmiştir.

Eşleştirilmiş Student-*t* testi, EIEB ve mikrodalga metotlarından elde edilen analitlerin konsantrasyonları arasında istatistiksel bir fark olup olmadığını belirlemek için uygulandı. Değerler, eşleştirilmiş Student-*t* testi (%95 güven seviyesi) kullanılarak karşılaştırıldı; bu, önerilen metodun ve toplam çözünürleştirme metodun uygulanmasından sonra tayin edilen Cu, Fe, Mn ve Ni elemenetleri konsantrasyonları arasında istatistiksel bir fark olmadığını göstermiştir. İstatiksel olarak margarin numunelerinde Cu, fe, Mn ve Ni için hesaplanan *t* değerinin ($t_{hesaplanan}$) kritik değer olan $t_{kritik}$ (2.23) den düşük olması, önerilen emülsiyon kırınım yönteminin referans yöntem olan mikrodalga çözünürleştirme yöntemi ile %95 güven seviyesinde uyumlu olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, EIEB, margarin numunelerinde elementlerin belirlenmesi için güvenilir bir metot olarak tercih edilebilir.

**Çizelge 5.1.6.** EIEB ve mikrodalga çözünürleştirme yöntemleri kullanılarak margarin numunelerinde Cu, Fe, Mn ve Ni tayini

(Sonuçlar µg/g ortalama ± standart sapma ($n$ = 6))

| | **Cu (µg/g)** | | **Fe (µg/g)** | | **Mn (µg/g)** | | **Ni (µg/g)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Numune** | **EIEB metodu** | **Referans metodu** | **EIEB metodu** | **Referans metodu** | **EIEB metodu** | **Referans metodu** | **EIEB metodu** | **Referans metodu** |
| **$S_1$** | 0.095±0.004 | 0.093±0.004 | 24.9±3.9 | 21.8±4.8 | 0.611±0.056 | 0.711±0.050 | 0.130±0.002 | 0.133±0.012 |
| **$S_2$** | 0.112±0.009 | 0.103±0.001 | 9.1±2.8 | 12.1±3.2 | 0.542±0.039 | 0.612±0.061 | 0.132±0.002 | 0.130±0.005 |
| **$S_3$** | 0.118±0.007 | 0.092±0.030 | 18.6±8.5 | 15.2±4.3 | 0.573±0.029 | 0.564±0.049 | 0.132±0.003 | 0.130±0.002 |
| **$S_4$** | 0.131±0.004 | 0.118±0.019 | 5.6±1.5 | 6.7±2.4 | 0.631±0.013 | 0.614±0.035 | 0.134±0.003 | 0.131±0.001 |
| **$S_5$** | 0.107±0.006 | 0.125±0.026 | 6.0±1.5 | 7.6±2.1 | 0.582±0.048 | 0.593±0.022 | 0.131±0.004 | 0.126±0.009 |
| **$S_6$** | 0.055±0.015 | 0.042±0.003 | 8.4±3.0 | 9.6±2.4 | 0.864±0.056 | 0.812±0.023 | 0.109±0.003 | 0.121±0.022 |
| **$S_7$** | 0.043±0.004 | 0.049±0.004 | 15.4±0.7 | 13.7±3.1 | 1.11±0.18 | 0.812±0.079 | 0.111±0.003 | 0.117±0.006 |
| **$S_8$** | 0.042±0.011 | 0.050±0.002 | 7.4±4.1 | 9.9±1.2 | 0.772±0.083 | 0.621±0.073 | 0.108±0.003 | 0.109±0.012 |
| **$S_9$** | 0.032±0.005 | 0.043±0.006 | 10.0±0.04 | 11.2±1.2 | 1.11±0.12 | 0.904±0.192 | 0.108±0.001 | 0.114±0.007 |
| **$S_{10}$** | 0.031±0.003 | 0.039±0.005 | 10.0±0.03 | 10.7±2.1 | 0.962±0.038 | 0.863±0.054 | 0.113±0.003 | 0.122±0.011 |
| **$S_{11}$** | 0.076±0.002 | 0.068±0.025 | 11.7±0.4 | 12.2±2.1 | 0.784±0.006 | 0.732±0.048 | 0.121±0.010 | 0.126±0.014 |
| ***t*değeri** | $t_{kritik}$=2.23 (DF=10) | $t_{deneysel}$=0.458 | $t_{kritik}$=2.23 (DF=10) | $t_{deneysel}$=-0.509 | $t_{kritik}$=2.23 (DF=10) | $t_{deneysel}$=1.74 | $t_{kritik}$=2.23 (DF=10) | $t_{deneysel}$=-1.67 |

Edirne'deki yerel marketlerden alınan margarin numunelerine EIEB metodu uygulanarak GFAAS ile Cu, Fe, Mn ve Ni elementlerinin tayin sonuçları Çizelge 5.1.6'de verilmiştir. Analiz edilen on bir numunedeki ortalama Cu konsantrasyonu 0.031-0.131 µg/g arasındadır. Bu çalışmadaki bakır konsantrasyonları, Mendil (Mendil, 2012) ve Anwar ve vd'lerinin (Anwar vd., 2003) çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre düşük olmakla birlikte, Ieggli ve arkadaşlarının (Ieggli vd., 2011) çalışmalarına yakındır. Ayrıca, bu çalışmada bulunan tahmini günlük alım bakır değeri, FAO/WHO tarafından önerilen geçici tolere edilebilir günlük alım (PTDI) değeri ile karşılaştırıldı. Bu çalışmada bakır elementin tahmini günlük alım değerlerini hesaplamak için Çizelge 5.1.6'daki bakır için hesaplanan minimum ve maksimum değerler kullanılmıştır. Avrupa'daki bir insan için ortalama margarin tüketiminin 25 g/gün olduğu varsayılmaktadır (Law, 2000). FAO/WHO ve Gıda Katkı Maddeleri Ortak Komitesine (JECFA) göre 0.5 mg/kg bakır için geçici olarak tolere edilebilir bir günlük alım değeridir (WHO, 1982). Bu çalışmada, bakır için günlük kabul edilebilir geçici alım miktarının 0.013 ile 0.054 µg/kg bw/day olarak bulunmuştur.

Bu metot uygulanarak elde edilen ortalama Fe konsantrasyonları 5.7-24.9 µg/g arasında değişmektedir. Bu çalışmada tayin edilen Fe konsantrasyonları Brezilya ve Pakistan'daki margarin numuneleri için bildirilenlere yakındır (Anwar, Kazi, Saleem, & Bhanger, 2004; Ieggli vd., 2011). Millour ve vd'nin (Millour vd., 2012) ve Benzo ve arkadaşlarının (Benzo vd., 2002) çalışmalarına göre yüksek demir konsantrasyonları elde edilmiştir. Ancak bu çalışmadan elde edilen Fe sonuçları; Mendil ve arkadaşları (Mendil vd., 2009) tarafından Türkiye'de üretilen margarinler üzerine yapılan çalışmadan daha düşük bulunmuştur. Günlük Fe alımının 2.4-10.4 µg/kg bw/day arasında olduğu bulunmuştur. Bu değer FAO/WHO (WHO, 1983) tarafından

verilen PMTI ile karşılaştırıldığında, Fe değerlerinin tolere edilebilir günlük alım değerlerinin %0.3-1.3 olduğu görülmektedir.

Mangan vücut için hem gereklidir hem de potansiyel olarak toksik bir mineral elementtir. En kötü durumlarda, mangan zehirlenmesi kalıcı nörolojik sorunlara yol açar. Gıda üretiminde Mn miktarları gıda işleme teknolojisinden kaynaklı olabilir, çünkü gıda üretiminde Mn alaşımlı ve çelikten imal edilmiş materyaller kullanılmaktadır. Bu çalışmada, margarin numuneleri için ortalama mangan konsantrasyonu 0.77 µg/g olarak tayin edilmiştir. Bu değer Mendil ve arkadaşlarının çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre biraz daha yüksektir (Mendil vd., 2009). Ieggli ve arkadaşları (Ieggli vd., 2011) ve Anwar'ın (Anwar vd., 2003) çalışmalarına göre ise çok düşüktür. Günlük alım miktarlarına göre (DRI) yetişkin bir kişi günde 2.3 mg mangan tüketebilmektedir (Otten, Hellwig, Meyers, 2006). Bu çalışma için DRI yüzdesi % 0.6 ile % 1.2 arasında bulunmuştur.

Nikel için PTDI, 5 µg/kg bw/day'dir (WHO, 1996)**.** Bu çalışmada nikel için geçici olarak kabul edilebilir günlük alım miktarı, 0.045 ila 0.055 µg/kg bw/day arasında bulunmuştur. Hesaplanan en yüksek PTDI değeri % 1.1'dir. Nikel konsantrasyonları 0.108 ile 0.134 µg/g arasında değişmektedir (Çizelge 5.1.6). Bulunan nikel değerleri Lodyga-Chruscinskaet ve arkadaşlarının elde değerlere yakındır (Lodyga-Chruscinska vd., 2012), ancak Benzo ve arkadaşları (Benzo vd., 2002) ve Ieggli ve arkadaşlarınınkinden (Ieggli vd., 2011) çalışmalarından oldukça düşüktür.

Türk gıda kodeksi (TFC), yenilebilir yağ bazlı ürünlerde kritik seviyelerdeki bazı elementleri bildirmiştir (TFC, 2002). Buna göre, Cu, Fe ve Ni için margarin ürünlerinin kabul edilebilir maksimum limit değerleri sırasıyla 0.1 mg/kg, 1.5 mg/kg ve 0.2 mg/kg'dır. EIEB metodu ile margarin numunelerinde tayin edilen bakır ve nikel

sonuçları, Türk gıda kodeksi değerlerine uygundur, ancak demir sonuçları TFC sınır değerlerinin biraz üzerindedir.

### 5.1.7. EIEB Metodunun Analitiksel Performansı

Margarin numunelerinde Cu, Fe, Mn ve Ni tayini için EIEB yönteminin tayin sınırı (LOD) ve gözlenebilme sınırı (LOQ) değerleri 3 $s/m$ ve 10 $s/m$ kriterleri kullanılarak hesaplanmıştır. Burada $s$ 10 saf su okuması ve $m$ ise kalibrasyon eğrilerinin eğiminin standart sapmasıdır (Currie, 1999). Margarin numunelerine uygulana EIEB metotunun önzenginleştirme faktörüde 2.3 olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca, margarin numunelerinde Cu, Fe, Mn ve Ni tayini için uygulanan EIEB yönteminin gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik hesaplamaları da yapılmıştır. Sonuçlar tablo 5.1.7'de verilmiştir. Numune S11 beş kez analiz (n=5) edilerek gün içi tekrarlanabilirlik değeri elde edilirken, günler arası tekrarlanabilirlik için beş ayrı gün analiz yapılmıştır. Her iki kesinlikte (gün içi ve günler arası), önerilen metodun bağıl standart sapma (% RSD) değerleri çok benzerdir ve bu da önerilen metodun tatmin edici kesinliği olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 5.1.7.** Margarin numunelerinde Cu, Fe, Mn ve Ni tayini için kullanılan EIEB yönteminin analitiksel performansı

| **Parametre** | **Cu** | **Fe** | **Mn** | **Ni** |
|---|---|---|---|---|
| **Analitiksel eğri** | A=0.0069[Cu]-0.0051 | A=0.0048[Fe]+0.0002 | A=0.0323[Mn]+0.0061 | A=0.0052[Ni]+0.002 |
| **$r^2$** | 0.9965 | 0.9992 | 0.9995 | 0.9994 |
| **Yöntemsel LOD (µg/kg)** | 4.8 | 13 | 1.5 | 23 |
| **Yöntemsel LOQ (µg/kg)** | 16 | 43 | 5.0 | 76 |
| **Günler arası kesinlik (%)[a]** | 1.2 | 4.8 | 2.3 | 1.0 |
| **Gün içi kesinlik (%)[b]** | 3.9 | 1.9 | 3.6 | 1.9 |

[a]Günler arası kesinlik, beş ayrı günde bir numune ($S_{11}$) analiz edilerek hesaplanmıştır.
[b]Gün içi kesinlik, aynı günde beş kez bir numune (*S11*) analiz edilerek hesaplanmıştır.

Bu çalışmada, margarin gibi katı yağlarda bazı elementlerin (Cu, Fe, Mn ve Ni) GFAAS ile tayin öncesi EIEB ekstraksiyon yöntemi ilk kez uygulanmıştır. Kullanılan yöntem; önce emülsiyon oluşumuna ve daha sonra ısıtılarak emülsiyon kırınımına dayanmaktadır. 4 g margarinin emülsifikasyonu için %7 (a/h) Triton X-114 içeren (%10 (h/h) $HNO_3$ içinde hazırlanmış) 2 mL'lik bir çözelti kullanılarak elementlerin toplam ekstraksiyonu sağlanmıştır. Daha sonra 80 $^oC$'de termal ısıtma ile demülsifikasyon yapılarak faz separasyonu sağlanmıştır (üç sıvı faz ayrımı). Faz ayrımından sonra, orta fazda ekstrakte olan elementleri içeren asidik sulu faz GFAAS ile analiz edilmiştir. Bu yöntem, literatürdeki klasik numune hazırlama yöntemlerine kıyasla basit, hızlı ve düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca konsantre asitlerin ve toksik kimyasalların kullanılmasını önleyen çevre dostu bir yöntemdir. EIEB yönteminde, ekstraksiyondan sonra ayrılan sulu faz doğrudan GFAAS tarafından tayin edilebildiği için kalibrasyon grafiklerini elde etmek için yağ bazlı standartların kullanılması gerekliliğini ortadan kaldırmıştır. EIEB yönteminin performans özellikleri, margarin numunelerinde bazı elementlerin GFAAS ile tayin öncesi için alternatif ve yararlı bir ekstraksiyon metodu olduğunu göstermektedir.

# KAYNAKLAR


Ahmad, A. L., Kusumastuti, A., Derek, C. J. C., & Ooi, B. S. (2011). Emulsion liquid membrane for heavy metal removal : An overview on emulsion stabilization and destabilization. *Chemical Engineering Journal*, *171*(3), 870–882.

Allen, L. V. (1998). *The Art , Science , and Technology of Pharmaceutical Compounding* (Fifth Edit).

Alonso, L., Fraga, M.J., & Juarez, M. (2000). Determination of trans fatty acids and fatty acid profiles in margarines marketed in Spain. *Journal of the American Oil Chemistry Society 77*, 131–136.

Alver, E., Demirci, A., & Özcimder, M. (2012). Microextraction methods. *Journal of Engineering and Natural Science*, (318), 75–90.

Anwar, B. F., Kazi, T. G., Saleem, R., & Bhanger, M. I. (2004). Rapid determination of some trace metals in several oils and fats, *Grasas Y Aceites*, *55*, 160–168.

Anwar, F., Kazi, T. G., Jakharani, M. A., Sultana, R., & Sahito S. R. (2003). Improved extraction method for the determination of Fe, Cu, Zn and Ni in fat samples using Atomic Absorption Spectrophotometer. *Journal of Chemical Socety of Pakistan*, *25*(3), 210–2014.

Ayar, A., Sert, D., & Akın, N. (2009). The trace metal levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia-Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, *152*(1-4), 1-12.

Bakircioglu, D., Bakircioglu, Y., & Yurtsever, S. (2013). Comparison of extraction induced by emulsion breaking , ultrasonic extraction and wet digestion procedures for determination of metals in edible oil samples in Turkey using ICP-OES. *Food Chemistry*, *138*(2–3), 770–775.

Bakircioglu, D., Topraksever, N., & Kurtulus, Y. B. (2014). Determination of zinc in

edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. *Food Chemistry, 151*, 219–224.

Bakircioglu, D., Topraksever, N., & Kurtulus, Y. B. (2015). Separation/Preconcentration system based on emulsion-induced breaking procedure for determination of cadmium in edible oil samples by flow injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Analytical Methods, 8*, 2178–2184.

Benzo, Z., Marcano, E., Gomez, C., Ruiz, F., Salas, J., Quintal, M., Garaboto, A., & Murillo, M. (2002). Simultaneous determination of nickel, iron, and copper in margarine by inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy after sample emulsification. *Journal of AOAC International*, *85*(4), 967–970.

Burguera, J. L., & Burguera, M. (2011). Pretreatment of oily samples for analysis by flow injection-spectrometric methods, *Talanta*, *83*, 691–699.

Burguera, J. L., & Burguera, M. (2012). Analytical applications of emulsions and microemulsions. *Talanta*, *96*, 11–20.

Cassella, R. J., Brum, D. M., de Paula, C. E. R., & Lima, C. F. (2010). Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *25*(11), 1704-1711.

Currie, L. A. (1999). Nomenclature in evulation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Remomendations 1995). *Analytica Chimica Acta*, *391*, 105-126.

Dadfarnia, S., & Shabani, A.M.H. (2010). Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals- A review, *Analytica Chimica Acta*, *658*, 107–119.

Demirci, M. (2005). *Beslenme*. Tekirdağ: Tekirdağ Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü.

Dostalova J. (2003). *Low-fat Spreads* (2nd ed.). In Encyclopedia of food science and nutrition (Caballero B, Trugo L, Finglas PM) Academic Press.

Ercan, Y. (2010). *Çeşitli rafine bitkisel yağlarda ve kahvaltilik margarinlerde bazi element içeriklerinin belirlenmesi*. Namık Kemal Üniversitesi.

He, Y., Chen, J., Zhou, Y., Wang, X., & Liu, X. (2014). Extraction induced by emulsion breaking for trace multi-element determination in edible vegetable oils by ICP-MS, *Analytical Methods, 6,* 5105–5111

Ieggli, C. V. S., Bohrer, D., Nascimento, P. C. Do, Carvalho, L. M. De, Bohrer, D., Nascimento, P. C. Do, & Carvalho, L. M. De. (2011). Flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry for trace element determination in vegetable oils , margarine and butter after sample emulsification, *Food Additives & Contaminants : Part A*, 28: 640-648.

Israel, M. O. (2015). Shea butter: An opposite replacement for trans fat in margarine, Journal of Nutrition & Food Sciences , 1–5.

Juranovic, I., Breinhoelder, P., & Steffan, I. (2003). Determination of trace elements in pumpkin seed oils and pumpkin seeds by ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Specrometry 18,* 54-58.

Kayahan, M. (2001). *Yağ Kimyası*. Ankara: ODTÜ Yayıncılık.

Law, M.R. (2000). Plant sterol and stanol margarines and health. *Western Journal of Medicine, 173,* 43-47.

Lisboa, M. T., Clasen, C. D., Vellar, D. C. D., Oreste, E. Q., St Pierre, T. D., Ribeiro, A. S., & Vieira, M. A. (2014). An easy and fast procedure for the determination of Ca, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, K and Si in biodiesel by ICP OES using emulsification as sample preparation strategy, *Journal of the Brazilian Chemical Society, 25*(1), 143–151.

Lodyga-Chruscinska, E., Sykula-Zając, A., & Olejnik, D. (2012). Determination of nickel in Polish brands of margarines. *Food Additives and Contaminants: Part B-Surveillance, 5*(4), 251-254.

Mendil, D. (2012). Determination of Cd (II), Cu (II), and Pb (II) in some foods by FAAS after preconcentration on modified silica gels with thiourea. *Journal of Food Science, 77*(9), T181-T186.

Mendil, D., Uluozlu, Ö.D., Tüzen, & Soylak, M. (2009). Investigation of the contents of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials, 165*, 724-728.

Millour, S., Noel, L., Chekri, R., Vastel, C., Kadar, A., Sirot, V., Leblanc, J.C., & Guerin, T. (2012) Strontium, silver, tin, iron, tellurium, gallium, germanium,

barium and vanadium levels in foodstuffs from the second French total diet study. *Journal of Food Composition and Analysis*, 25, 108–129.

Morris, D.H., & c, M. (2003) in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Caballero, B., Finglas, P., Toldra, F. (Eds), Academic Press, Elsevier Science Ltd., pp. 3719–3725.

Nas, S., Gökalp, H. Y., & Ünsal, M. (2001). *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Denizli: Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları.

Otten, J. J., Hellwig, J. P., & Meyers, L. D. (Eds.). (2006). *Dietary reference intakes: the essential guide to nutrient requirements*. National Academies Press.

Patel, A. R., Lecerf, J., Schenker, S., & Dewettinck, K. The contribution of modern margarine and fat spreads to dietary fat intake. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 15*, 633-645.

Pedersen-Bjergaard, S., & Rasmussen, K. E. (1999). Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis, *Analytical Chemistry*, *71*(14), 2650–2656.

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

Pelizzetti, E., & Pramauro, E. (1986). Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, *169*, 1–29.

Pena, M. T., Casais, M. C., Mejuto, M. C., & Cela, R. (2009). Development of an ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Journal of Chromatography A, 1216*, 6356–6364.

Salager, J. L. (2000). Formulation concepts for the emulsion maker. In pharmaceutical emulsions and suspensions. *Nielloud, F., Marti-Mestres, G., Eds., Marcel Dekker*, 19-72.

Salager, J. L. (2003). *Emulsiones: Propiedades formulacion. Escuela de Ingenieria Quımica de La Universidad de los Andes,*. Venezuela.

Saldamlı, İ. (1998). *Gıda Kimyası. Gıdalarımızda metalik bulaşma düzeylerinin belirlenmesi*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

Sanz-Medel, A., Campa, M.D.F., Gonzalez, E.B., & Fernandez-Sanchez, M.L. (1999).

Organizsed surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta, 54*, 251-287.

Sarafraz-Yazdi, A., & Amiri, A. (2010). Liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry, 29*(1), 1–14.

Şahan, Y., Basoglu, F., & Gücer, S. (2007). ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. *Food Chemistry, 105*(1), 395-399.

TFC. Turkish Food Codex (2002). *Communique on the determination of maximum levels of certain contaminants in foodstuffs.*

Üstbaş, Y., Taşan, M., & Geçgel, Ü. (2009). Trakya bölgesinde üretilen ayçiçeği tohumu (Helianthus annus L.) yağlarında bakır, demir, kadmiyum ve kurşun içeriklerinin belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 6*(1), 55-63.

Valasques, G. S., dos Santos, A. M. P., Teixeira, L. S. G., da Mata Cerqueira, U. M. F., de Souza, V. S., & Bezerra, M. A. (2017). Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques. *Applied Spectroscopy Reviews, 52*(8), 729–753.

Viana, C., Bohrer, D., de Carvalho, L. M., do Nascimento, P.C., & da Rosa, M. B. (2014). Emulsified systems for metal determination by spectrometric methods. *Trends in Analytıcal Chemıstry*, *53*, 49–59.

Vicentino, P. O., & Cassella, R. J. (2017). Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. *Talanta, 162*, 249-255.

Williams, C. B., Wittmann, T. G., Mcsweeney, T., Elliott, P., Jones, B. T., & Donati, G. L. (2017). Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis. *Microchemical Journal*, *132*, 15–19.

World Health Organization. WHO. (1982). *Evaluation of certain food additives and contaminants*. Twenty-sixth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Technical Report Series 683, 30.

World Health Organization. WHO. (1983). *Evaluation of certain food additives and contaminants*. Twenthy-seventh Report of the joint FAO/WHO Expert Commitee on Food Additives. Tchnical Report Series 696, 52.

World Health Organization. WHO. (1996). Trace elements in human nutrition and health.

Xu, Z.B., Jin, J., Zheng, M. Y., Zheng, Y., Xu, X. B., Liu, Y.F., & Wang, X.G. (2016). Co-surfactant free microemulsions: Preparation, characterization and stability evaluation for food application. *Food Chemistry*, *204*, 194-200.

Zanjani, M.R.K., Yamini, Y., Shariati, S., & Jonsson, J. A. (2007). A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop, *Analytica Chimica Acta*, *585*, 286–293.

Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L. C., Elnashaie, S. S. E. H., & Pendashteh, A. (2016). Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, *170*, 377–407.

# ÖZGEÇMİŞ

15/08/1988'de Edirne'de doğdum. Annem Milli Eğitim Müdürlüğü muhasebe bölümünden şef olarak emekli ,babam emekli matematik öğretmeni, ağabeyim Türkiye Ekonomi Bankası tarım bölge sorumlusudur . İlk ve orta öğrenimim Kurtuluş İlköğretim Okulu ve Şükrüpaşa İlköğretim Okulu'nda okudum. Liseyi İlhami Ertem Lisesi'nde okudum. Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü'nde üniversite eğitimime başladım. 2 yıl Günerler Yağ Fabrikası'nda sorumlu müdür olarak çalıştım. 2014'te Analitik Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladım. Aynı zamanda 2 yıllık Patoloji Teknikerliği bölümünü okudum. Bu süre zarfında Emek Eczanesi'nde çalıştım. 2017 yılında Trakya Üniversitesi Patoloji Laboratuvarı'nda işe başladım halen devam etmekteyim.