T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROEKSTRAKSİYONLA CİVANIN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ SONRASI SPEKTROMETRİK TAYİNİ

SELVER DOĞRU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos,2019

KONYA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKROEKSTRAKSİYONLA CİVANIN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ SONRASI SPEKTROMETRİK TAYİNİ

SELVER DOĞRU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

1.Danışman : Prof . Dr. S. Beniz GÜNDÜZ
2.Danışman : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

2019, 57

Jüri
Prof. Dr. Selmuş Beniz GÜNDÜZ
Prof.Dr. Pervin DEVECİ
Doç. Dr. Ecir YILMAZ

Gün geçtikçe gelişen ve genişleyen endüstri uygulamaları ve insan faaliyetleri nedeniyle, metal kalıntılarının çevreye salınımında büyük artış gözlenmektedir. Bu salınım sonucunda metaller hava, su, toprak ve gıda örneklerinde birikmektedir. Metal zehirlenmelerinin sağlık üzerindeki etkisi düşünüldüğünde, çevresel örneklerde rutin metal analizinin yaşamsal önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Metal derişimlerinin genellikle eser düzeyde yani mg/L, µg/L düzeylerinde olması ve bu ortamların matriks bileşenlerinden dolayı nicel tayini zorlaştırmaktadır. Matriks etkisinden ve düşük derişiminden dolayı analitik cihazlar ile doğrudan analizi yapılamayan eser metalleri, bulunduğu matriksden ayırmak ve analitik cihazın ölçüm seviyesine çekmek için bir ön ayırma-zenginleştirme işlemi gereklidir.

Bu çalışmada, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) şelat kompleksi oluşturularak civanın ön-deriştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini için, amin esaslı bir sıvı faz mikro-ekstraksiyon yöntemi oluşturulmuştur. Kırmızı renkli Hg (II)-PAN hidrofobik kompleksi, pH 9.5'da N-N-dimetil-n-oksitilamin fazına ekstrakte edilerek, Hg (II)' nin ön-deriştirilme işleminden sonra UV-Vis spektrofotometreyle absorpsiyon spektrumu alınmış ve absorpsiyon dalga boyu λ_{max}= 555 nm olarak belirlenmiştir. pH, PAN miktarı, N-N-dimetil-n-oksitilamin hacmi, numune hacmi ve nicel geri kazanımlar için matris etkileri gibi önemli analitik parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimize edilmiş deneysel koşullar altında % 0.05 (w/v) PAN hacmi, N-N-dimetil-N-oktilamin hacmi, vorteks süresi ve santrifüj süresi sırasıyla 0.4 mL, 0.1 mL, 1 dakika ve 15 dakika olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen sıvı faz mikro ekstraksiyon yönteminin geçerliliği, standart ekleme-kurtarma deneyleri ile kontrol edildi. Sunulan yöntem, farklı örneklerde civa tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Civa, N-N-dimetil-N-oktilamin, sıvı faz mikroekstraksiyon, UV-Vis spektrofotometre

ABSTRACT

SPECTROMETRIC DETERMINATION OF MERCURY AFTER ITS PRECONCENTRATION BY MICROEXTRACTION

SELVER DOĞRU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

1stAdvisor: Prof. Dr. S. Beniz GÜNDÜZ
2nd Advisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

2019, 57

Jury
Prof. Dr. Selmuş Beniz GÜNDÜZ
Prof.Dr. Pervin DEVECİ
Doç. Dr. Ecir YILMAZ

Due to the developing and expanding industry practices and human activities, there has been a large increase in the release of metal residues to the environment. As a result of this release, metals are deposited in air, water, soil and food samples. Given the health impact of metal poisoning, the vital importance of routine metal analysis in environmental samples is better understood. The quantitative determination of these metals is very difficult, because of the trace level of the metal concentrations, ie, mg/L, µg/L, and the matrix components of these media. Due to the matrix effect and low concentration, a pre-separation-enrichment process is required to separate the trace metals from the matrix and to bring it to the measurement level of the analytical device, which cannot be directly analyzed by analytical instruments.

In this study, an amine-based liquid phase micro-extraction method was established for pre-concentration and spectrophotometric determination of mercury by forming a 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol (PAN) chelate complex. The red colored Hg (II) -PAN hydrophobic complex was extracted into the N-N-dimethyl-N-ocytlamine phase at pH 9.5, after the pre-concentration of Hg (II), the absorption spectrum was taken with UV-Vis spectrophotometer and the absorption wavelength was determined as λmax = 555 nm. The effects of important analytical parameters such as pH, PAN amount N-N-dimethyl-N-ocytlamine, volume, sample volume and matrix effects for quantitative recovery were investigated and optimized. Under optimized experimental conditions, 0.05% (w/v) PAN volume, N-N-dimethyl-N-ocytlamine volume, vortex time and centrifugation time were 0.4 mL, 0.1 mL, 1 min and 15 min, respectively. The validity of the developed liquid phase micro extraction method was checked by standard addition-recovery experiments. The presented method was successfully applied for mercury determination in different samples.

Keywords: Mercury, N-N-dimethyl-N-ocytlamine, liquid phase microextraction, UV-Vis spectrophotometer

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Selmuş Beniz GÜNDÜZ ve Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım boyunca bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. Selmuş Beniz GÜNDÜZ ve Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvar çalışmaları ve tez yazım aşamasında bana her zaman yardımcı olan ve sabır gösteren hocam Dr. Öğr. Üyesi Erkan YILMAZ'a ve doktora öğrencisi Zeliha ERBAŞ'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan eşim ve kızıma tüm destek ve yardımları için teşekkür ederim.

Selver DOĞRU

KONYA - 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **ii**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **vii**
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **viii**
ÇİZELGELER LİSTESİ ..... **ix**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1. Eser Element ve Önemi 3
2.2. Civa 4
2.2.1. Civanın doğada bulunuşu ve kullanım alanları 4
2.2.2. Civanın insan sağlığı üzerine etkisi 5
2.3. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri 6
2.3.1. Ekstraksiyon 7
2.3.1.1. Katı faz ekstraksiyonu (KFE) 7
2.3.1.2. Sıvı faz ekstraksiyonu(SFE) 8
2.3.2. Mikroekstraksiyon yöntemleri 10
2.3.2.1. Katı faz mikroekstraksiyon 10
2.3.2.2. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi 11
2.3.2.2.1. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon 12
2.3.2.2.2. Oyuk (Hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (HF–LPME) 13
2.3.2.2.3. Tek damlalı mikroekstraksiyon (SDME) 14
2.3.2.2.4. Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) 14
2.3.3. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme yöntemi 15
2.3.4. İyon değiştirme ile zenginleştirme yöntemi 15
2.3.5. Elektrolitik biriktirme ile zenginleştirme yöntemi 15
2.3.6. Flotasyon ile zenginleştirme yöntemi 15
2.3.7. Uçurma ile zenginleştirme yöntemleri 16
2.4. UV-Vis Absorpsiyon Spektrofotometrisi 16
2.4.1. Lambert-Beer kanunu 17
2.4.2. Lambert-Beer kanunundan sapmalar 18
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**
3.1. Civayla İlgili Yapılan Çalışmalar 20
3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonla İlgili Yapılan Çalışmalar 21
4. MATERYAL VE YÖNTEM **26**

4.1. Kullanılan Cihazlar 26
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler 27
4.3. Yöntem 28
4.4. Gerçek Örnek Analizi 29
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 30
5.1. pH Etkisi 30
5.2. Ligand Miktarının Etkisi 30
5.3. N-N dimetil N-oktilamin Etkisi 31
5.4. Örnek Hacminin Etkisi 32
5.5. Matriks Etkisi 32
5.6. Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı 33
5.7. Gerçek Örnek Analizi 34
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 36
6.1. Sonuçlar 36
6.2. Öneriler 38
7. KAYNAKLAR 39
ÖZGEÇMİŞ 45

SİMGELER VE KISALTMALAR

ICP-MS : İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

GC : Gaz Kromatografisi

HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi,

AAS : AtomikAbsorpsiyon Spektrometresi

AFS : Atomik Flüoresan Spektrometrisi

ICP-AES : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi

UV : UV-Vis Spektrofotometresi

LLE : Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

SPE : Katı Faz Ekstraksiyonu

CPE : Bulut Noktası Ekstraksiyonu,

DLLME : Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu

PAN : 1- (2-piridilazo) -2-naftol

FAAS : Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi

ETAAS : Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

SPME : Katı Faz Mikroekstraksiyonu

HF–LPME : Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

SDME : Tek Damlalı Mikroekstraksiyon

SFODME : Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon

ppb : Milyarda bir

ppm : Milyonda bir

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 4.1. 1-(2-Pridilazo)-2-naftol molekülü 29
Şekil 4.2. Geliştirilen yöntemin şematik gösterimi..... 29
Şekil 5.1. Civanın geri kazanım verimi üzerine pH'ın etkisi..... 30
Şekil 5.2. Geri kazanma verimi üzerine % 0.05 (w/v)'lik PAN hacminin etkisi..... 31
Şekil 5.3. Geri kazanma verimi üzerine N-N dimetil N-oktilamin hacminin etkisi .. 31
Şekil 5.4. Geri kazanım değerlerine örnek hacminin etkisi 32
Şekil 5.5. Civanın ekstraksiyon sonrası kalibrasyon grafiği..... 34

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 5.1. Matriks iyonlarının civanın geri kazanımına etkisi 33

Çizelge 5.2. Çeşitli kaynaklardan elde edilen su örnekleri için % geri kazanım değerleri..... 35

Çizelge 6.1. Civanın sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemiyle ile ayrılma ve zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler. 37

Çizelge 6.2. Yönteme ait analitik parametreler 38

1. GİRİŞ

Toprak, hava ve su gibi ortamlarda yaygın şekilde varolan ağır metaller dünya üzerinde bulunan bütün organizmaların yaşamını tehdit etmektedir. Bu ağır metallerin çevreye salınmasında endüstriyel faaliyetler, maden yatakları, tarımda kullanılan gübre ve ilaçlar gibi etmenler etki etmektedir. Ağır metaller vücuda solunum, emilim gibi yollarla girerek insanlarda kalıcı beyin hasarlarına ve çeşitli zihinsel bozukluklara neden olmaktadır. Bu gibi etkilerden dolayı içme suyu, atık su, göl suyu gibi örneklerde bulunan ağır metal tayininin yapılması son derece önemlidir (Dalcı, 2014).

Bu ağır metallerden biri olan civa en tehlikeli kirleticilerden biridir deniz, tatlı su ekosistemlerinde ve çevrede farklı kimyasal veya fiziksel formlarda bulunur. Civanın türevleri de büyük önem taşımaktadır ve genellikle doğal su örneklerinde bulunmaktadır. Bu sebeple sulardaki civa endişe yaratmaktadır. Çevre su örneklerinde civa türlerinin belirlenmesinde karşımıza çıkan en büyük problem genel olarak çok düşük konsantrasyonlarda ortaya çıkmalarıdır. Civa tayininde kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), farklı detektörlerle gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS),atomik floresans spektrometrisi (AFS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisidir (UV-VIS) (Gao ve Ma, 2011).

Analitik kimyada çalışılan konuların en başında eser element analizi yer almaktadır. Eser element genel olarak ppm (µg/mL) ve ppb (µg/L) düzeyinde derişime sahiptir. Eser element analizinin tanımı, inorganik ve organik örnekler için, mg/L ve µg/L veya mg/kg ve µg/kg derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini şeklindedir. Eser element tayininde doğru ve kesin sonuç elde etmede bazı zorluklarla karşılaşılabilmektedir. Bu zorluklar, tayini yapılan eser elementin ortamında girişimlere neden olacak matriks bileşenlerinin yer alması ve element derişiminin tayin sınırı altında olmasından kaynaklanmaktadır. Eser elementler düşük derişime sahip oldukları için doğrudan tayin yapmak yerine, bir ön deriştirme ve ayırma yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır (V., 2007; Altun, 2013).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve bulut noktası ekstraksiyonu (CPE), dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu (DLLME) gibi eser element analizinde ön-deriştirmede (zenginleştirmede) birçok yöntem kullanılmaktadır. Fakat bunlar yüksek maliyet, zaman kaybı, düşük zenginleştirme faktörü gibi dezavantajlar sunduğu için son yıllarda popüler olan dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu daha çok kullanılmaya başlanmıştır (Zhang ve ark., 2011).

Dispersif sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi (DLLME), düşük maliyet, yüksek zenginleştirme faktörü, yüksek doğruluk ve hassas analitik sonuçlar verir (Tüzen ve ark., 2018). DLLME yönteminde organik ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü karışımı bir şırınga yardımı ile analiti içeren sulu çözeltilere ilave edilir. Bulutlu bir çözelti oluşturulur ve santrifüj sonrası tüpün altında yoğunluğu yüksek olan bir damla elde edilerek ön derişim gerçekleştirilir (Gharehbaghi ve ark., 2009). Oluşturulmuş olan faz kullanılan ekstraksiyon çözeltisinin yoğunluğuna bağlı olarak santrifüj tüpünün alt veya üst kısmında yer almaktadır. Ekstraksiyon çözücüsünün yoğunluğu sudan az ise faz yukarıda, fazla ise faz ayrımı alt kısımda gerçekleşmektedir. Dispersif sıvı sıvı faz mikroekstraksiyonu eser miktarda var olan metal iyonları için uygun olan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak kullanılmaktadır (Fırat, 2018).

Bu çalışmada, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) şelat kompleksi oluşturularak civanın ön- deriştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini için, amin esaslı bir sıvı faz mikro-ekstraksiyon yöntemi oluşturulmuştur. Kırmızı renkli Hg (II)-PAN hidrofobik kompleksi, pH 9.5'da N-N-dimetil-n-oktilamin fazına ekstrakte edilerek, Hg (II)' nin ön-deriştirilme işleminden sonra UV-Vis spektrofotometreyle absorpsiyon spektrumu alınmış ve absorpsiyon dalga boyu λmax=555 nm olarak belirlenmiştir. pH, PAN miktarı, N-N-dimetil-n- oktilamin hacmi, numune hacmi ve nicel geri kazanımlar için matris etkileri gibi önemli analitik parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Geliştirilen sıvı faz mikro ekstraksiyon yönteminin geçerliliği, standart ekleme-kurtarma deneyleri ile kontrol edildi. Sunulan yöntem, farklı örneklerde civa tayini için başarıyla uygulanmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1. Eser Element ve Önemi

Bir sistemde diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere eser element denir. Eser element analizi terimi ise büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılır (Çalışır, 2008). Bu terim katılarda $\%10^{-2}$ nin altındaki derişimde, çözeltilerde mg/L veya µg/L düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır.

Düşük derişimlerde olmalarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynamaktadır (Erbaş, 2015). Bu nedenle eser element analizleri, kimya, biyoloji, tıp, ziraat, elektronik, hammadde, kalite kontrol, farmakoloji, ilaç sanayi, ileri teknoloji ürünü malzemeler ve çevre kirliliği açısından büyük önem taşımaktadır (Gülmez, 2010). Örneğin, civanın en kararlı inorganik formlarından biri olan civa (II) iyonu (Hg^{2+}), düşük konsantrasyonlarında bile beyin, sinir sistemi ve endokrin sistemine zarar verir. Bu nedenle, çevresel ve biyolojik numunelerde Hg^{2+} düzeyinin izlenmesi için doğru ve hızlı belirleme yöntemlerinin geliştirilmesi gereklidir ve vazgeçilmezdir. Bu sebeple birçok alanda sistematik eser element tayinleri yapılmıştır. Günümüzde de bu alandaki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (Erdoğan, 2005).

Son yıllarda eser metaller, çok çeşitli çevresel örneklerde tayin edilmiştir. FAAS, ETAAS, ICP-OES ve ICP-MS gibi birçok analitik tekniğin seçicilik ve duyarlılığına rağmen, çevresel örneklerdeki düşük derişimleri ve yüksek matriks girişimlerinden dolayı tayin edilmeden önce eser metallerin matrikslerinden ayrılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir (Kıranartlıgiller, 2014). Fakat eser element analizinde bazı sorunlarla karşılaşılmaktadır. Karşılaşılan bu problemler aşağıdaki gibidir (Uslu, 2014).

- Matriks içerisinde bulunan diğer bileşenler içerisinde belirlenecek analitinderişiminin çok daha düşük olması, (beklenen tayin sınırları üzerinde dahi matriks içerisinde mevcut maddelerin derişiminin tespiti bazen başarısızlıkla sonuçlanabilmektedir)

- Reaktiflerden, aparatlar veya laboratuar ortamından kaynaklanan bulaşmalardan dolayı yanlış sonuçların ortaya çıkması,
- Adsorpsiyon, bozulma veya analitik işlemler sırasındaki analit kayıplarının çok düşük derişimde daha kritik olması,
- Genel olarak eser analiz uygulamaları büyük ölçüde yaygın olmasına rağmen az sayıda referans malzemenin olması metodun güvenilirliğinin anlaşılmasını zorlaştırmaktadır.

2.2. Civa

2.2.1. Civanın Doğada Bulunuşu Ve Kullanım Alanları

Civa (Hg), yeryüzündeki entoksik elementler arasında periyodik tabloda 2B grubunda yer alan ve çeşitli kimyasal formlara (elemental, organik ve inorganik) sahip doğal bir elementtir (Gutiérrez-Mosquera ve ark., 2018). Elementel veya metalik civa, oda sıcaklığında gümüş rengi, parlak bir sıvıdır ve oda sıcaklığında renksiz, kokusuz bir buhar verir. Elemental civa, elektrik iletme kabiliyeti ve genleşme katsayısı gibi benzersiz özellikleri, çeşitli özel kullanımlar için (örneğin termometrelerdeki sıcaklık ölçümü) yararlı olmasını sağlar. İnorganik civa bileşikleri, elemental civa kükürt, klor veya oksijen gibi unsurlarla birleştiğinde oluşturulabilir. Bu bileşikler genellikle civa tuzları olarak adlandırılır. Organik civa bileşikleri, elemental civa karbon ve hidrojen ile birleştiğinde ortaya çıkar (Anonymous, 2004). Bu formların birçoğunda, çeşitli organizmalarda protein ile bağlanan ve en sık bulunan MeHg bulunur ve sonra gıda zincirinde yoğunlaşarak biyoakümülasyona neden olurlar (Mahbub ve ark., 2017).

Civa karasal ortamda kayaçlarda, bitkilerde, hayvanlarda, su ortamlarında ve havada doğal olarak oluşabilen düşük konsantrasyonlarda yerkabuğunda yer almaktadır. Doğal kaynakların yanı sıra, elemental civa da madencilik, mineral işleme, klor-alkali üretimi ve fosil yakıtların yanması gibi antropojenik faaliyetlerle çevreye verilebilir. Madencilik faaliyetlerinden, atık kaya yığınları, atıklar ve civa içeren açık çukurlar elementel civa birikimi emisyonunun önemli kaynaklarıdır

(Gonzalez-Raymat ve ark., 2017). Civanın sanayi dericilik, fotoğrafçılık, kimya, ziraat, tekstil gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur.

2.2.2. Civanın insan sağlığı üzerine etkisi

Civa su, hava, gıda ve deri yoluyla vücuda alınmaktadır. Civa gıda ve su yoluyla vücuda alındığında mide ve bağırsaktan, solunum ile de akciğerden kana karışmaktadır. Deri yolu ile civa alınımı ise daha sınırlıdır (Özdil 2012).

Civa elementel (Hg) formunda toksik özellik göstermezken kimyasal değişime uğrayarak iyonize inorganik Hg^{+2} şekline dönüşünce toksik özellik göstermektedir (Tunç, 2006). Yüksek miktarda civa ile temas, çocuklarda serebral palsiye neden olurken, düşük dozda civaya maruz kalan çocuklarda ise nöro gelişimde gerilikler, hafıza problemlerine neden olmaktadır (Emel, 2011). Civa formlarından biri olan metil civadan en çok etkilenen yine bebek ve çocuklardır. Çünkü gelişmekte olan beyinleri bu metil civaya karşı savunmasız olduğunda lipofilik metil civalar plesentayı geçer ve merkezi sinir sisteminde yoğunlaşır. Kan beyin arası bariyerleri ilk yıllarına kadar gelişmemiş olduğu için metil civa bu bariyeri de geçmektedir (Trasande ve ark., 2005). Civa zehirlenmesi yaşayan bir kişide görülen ilk belirtileri arasında sinirlilik, iştahsızlık, asabilik, alınganlık, yorgunluk oluşmaktadır. Daha ilerideki dönemlerde ise duyma ve konuşmada azalmalar, felç, ayak, dudak ve ellerde his kayıpları yaşanmaktadır (Güçer ve ark., 2005). Bu nedenle, çevresel ve biyolojik numunelerde Hg^{2+} seviyesinin tespit edilmesi son derece önemlidir (Sui ve ark., 2017).

Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) civa aşırı toksik olduğu için, içme suyunda maksimum tolere edilebilen değeri 2 ppb olarak belirlemiştir. Çevresel ve toksikolojik nedenler incelendiğinde, farklı kaynaklarda civayı yeni, duyarlı ve seçici olarak belirleme çabası artmıştır. Bu nedenle, Hg^{2+} taraması için bazı klasik analitik teknikler geliştirlmiştir (Bahta ve Ahmed, 2018).

Avrupa Birliği, civa ve bileşiklerini tehlikeli bir kirletici olarak kabul etmektedir ve azami izin verilen toplam civa konsantrasyonunu, içme suyu için 1 µg/l, atık su deşarjı için 5 µg/l olarak tanımlamıştır. Civa, çevreye ve kirli doğal su

kaynaklarına bırakılmadan önce atık sulardan temizlenmesi gerekir (Di Natale ve ark., 2006).

2.3. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element tayininde ortamdan sinyaller alınabilmesi için eser derişimi belli bir gözleme sınırının üzerinde olmalıdır. Yoksa gözlemlenecek bir sinyal elde edilemez. Bu yüzden analiti gerek uygun ortam içine almak, gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır (Yılmaz, 2012).

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde iki faz bulunmaktadır. Genel eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır (Baysal, 2005). Bunlar şöyle sıralanabilir;

- Makro-mikro ayırma: Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.
- Mikro-makro ayırma: Eser bileşenler katı veya çözünmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır.
- Mikro-mikro ayırma: Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser element analizinde ilk yöntem çok kullanılmaz genellikle ikinci ve üçüncü yöntemler kullanmaktadır. Eser elementlerde girişimler söz konusu olduğu zaman eser bileşenlerin birbirinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Eser elementler uygun ortama alındığında girişimlerde engellenmiş olur. Böylece yöntemin duyarlılığı ve doğruluğu artar.

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Yılmaz, 2012).

- Kirlilik,
- Örnek miktarı,
- Eser element kaybı,
- İşlem karmaşıklığı ve hız.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde en önemli parametreler (Atılgan, 2011).

- Geri kazanma verimi,
- Zenginleştirme katsayısı,
- Kontaminasyon ve kayıplar,
- Uygulanabilirlik,
- Numunenin miktarı şeklindedir.

Zenginleştirme işleminde bileşenlerin konsantrasyonları birbirinden farklıdır. Zenginleştirme basamaklarında uygulanan metotlara örnek olarak ekstraksiyon, uçurma, birlikte çökme, çöktürme, kristallenme, iyon değiştirme, elektrokimyasal metotlar, yakma tayini gibi işlemler verilebilir (Kürekci, 2011).

2.3.1. Ekstraksiyon

Katı bir numuneden analitlerin katı matriks ile direk olarak temasta bulunan (genel olarak denge durumu elde edilene kadar) bir sıvıya (ekstraktan) çözülme/ayrılma işlemine ekstraksiyon denir (Jimoh, 2006). Kullanılan birçok ekstraksiyon yöntemi vardır. Bunlardan bazıları şunlardır;

1.Katı faz ekstraksiyonu

2.Sıvı faz ekstraksiyonu

2.3.1.1. Katı faz ekstraksiyonu (KFE)

Katı faz ekstraksiyonu, bir katı faz üzerinde dönüştürülen analitlerin adsorpsiyonu ve uygun elüsyon çözeltisi ile katı faz üzerinden desorpsiyonunu temel alan zenginleştirme yöntemlerindendir (Kırış, 2012). Bu yöntemle metal iyonlarının zenginleştirilmesi için geniş yüzey alanına ve adsorblanma özelliğine sahip adsorban maddeler kullanılarak çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin bu maddeler üzerinde toplanmasıyla işlem gerçekleştirilir (Demirci, 2013). Belirlenecek analitler ve numunelerin bileşenleri, farklı mekanizmalarla sorbent üzerinde tutulur. İlk durumda, analitler çözücünün küçük hacminde ayrıştırılır ve böylelikle analitler deriştirilir. İkinci durumda ise, katı faz ekstraksiyonunun görevi, numuneyi temizlemek içindir. Birinci durum, genellikle sıvı numuneler için kullanılır. İkinci

durum ise, genellikle başka bir numune işleme tekniğinden sonra katı maddeler, gazlar veya sıvılar için kullanılır. Bu yüzden katı faz ekstraksiyonu, çok çeşitli numunelere uygulanabilmesi açısından son derece önemlidir (Gaga, 2004). Katı faz ekstraksiyon yöntemi üç şekilde uygulanır. Bunlar çalkalama (batch) yöntemi, kolon yöntemi ve süzme (membran) yöntemidir.

Çalkalama tekniği: Bulunan uygun pH' daki bir miktar çözeltiye belli miktarda iyon değiştirici reçine eklenerek karışım, tayini yapılacak elementin reçineye bağlanan ve çözeltide kalan miktarları arasında denge kurulana kadar çalkalanır. Reaksiyon tamamlanınca reçine filtre edilip tayin elementi ana çözeltideki matriksten ayrılarak geri kazanılır (Saatcı, 2012).

Kolon tekniği: En sık kullanılan tekniktir. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementler kolonda tutturulur. Kolonda tutunan eser elementler uygun çözeltiler kullanılarak geri bırakılır. Örnek çözelti kolondan geçirildikten sonra, katı faz üzerinde tutunan matriks bileşenlerini uzaklaştırabilmek amacıyla zayıf bir çözücü geçirilir. En son ise küçük miktarda çözelti ile analitdesorbe edilir (Karatepe, 2006).

Süzme yöntemi: Bu yöntem ile analit çözeltisi uygun kompozisyona getirilip adsorbanmembran veya hazırlanan katı faz filtresinden süzdürülür. Daha sonra ise filtre veya membran doğrudan çözülüp elde edilen çözelti ya da katı faz yüzey analiz yöntemleri ile analiz edilmektedir (Kaymakçı, 2014).

2.3.1.2. Sıvı faz ekstraksiyonu(SFE)

Örnekleri saflaştırmak ve deriştirmek için kullanılabilecek birçok örnek hazırlama yöntemi vardır. Bunlar içinde sıvı faz ekstraksiyonu sıvı numuneler için en çok kullanılanıdır (Vičkačkaitė ve Padarauskas, 2012). Buradaki amaç değerli olan metalleri geri kazanmak ve tekrar geri dönüşümünü sağlamaktır (Eyupoglu ve Polat, 2015). Bu yöntemde eser madde analizi sırasında kulanılan fazlardan biri genellikle su diğeri ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Eser madde analizinde iki yöntem kullanılmaktadır. İlkinde, ana bileşenler ortamdan uzaklaştırılır ve eser element sulu faz içerisinde kalır. İkinci yöntemde ise, sulu faz içerisinde bulunan

eser element değişik iyon kompleksleri veya şelatları olarak organik faz içerisine alınır (Gülmez, 2010).

Birçok ayırma işleminde olduğu gibi metallerin sıvı faz ekstraksiyonu işlemiyle ayrılmasına da ilk defa analitik kimyada 1940 ve 1950'li yıllarda başlanmıştır. Metaller, kimyasal kompleksleşme ile birlikte spesifik bileşikler oluştururlar. Böylelikle sulu çözeltilerden organik çözücülerin içine ekstrakte olurlar (Chapman, 1987).

Çözücü seçiminde ise dikkat edilmesi gereken bazı kurallar vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz (Tural, 1995).

- Kaynama noktası düşük seçilmeli,
- Yapılacak ekstraksiyon işlemine göre seçilmeli,
- Yoğunluğu sudan farklı olmalı yani çözücü olabildiğince su ile karışmamalı,
- Dış etkilere maruz kalıp hemen bozulmamalı,
- Saf olmalıdır.

Çözünenin birbiri ile etkileşmeyen iki çözücü arasındaki dağılımını ifade etmek için dağılma katsayısı ve dağılma oranı şeklinde iki terim kullanılmaktadır. Dağılma katsayısı, çözünen türün birbiri ile etkileşime girmeyen iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eder. Dağılma katsayısını bulmak için dengedeki her bir fazda reaktifin derişimi tayin edilir. Organik faz içinde reaktif polimerize olduğu için, maksimum dağılma katsayısı reaktifin birkaç farklı derişiminde bakılmalıdır. Dağılma katsayısı formülü (2.1) aşağıdaki gibidir:

$$Kd=\frac{[Ax\ (org)]y}{[Ay(suda)]x} \qquad (2.1)$$

Dağılma oranı ise (D), analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişiminin oranıdır (Saçmacı,2006). Dağılma oranı förmülü (2.2):

$$D=\frac{C\ (org)}{C(suda)}$$ şeklindedir. (2.2)

Sıvı sıvı ekstraksiyonu işlemleri için çok kademeli ve diferansiyel temas düzeneği şeklinde düzenlenebilen kademeli çalışan cihazlar kullanılmaktadır.

Kademeli tipteki düzeneklerde ekstraksiyon, sistemin türüne ve istenen ayırmanın miktarına bağlı olarak farklı şekillerde gerçekleşir. Teorik denge kademesinden dışarıya doğru çıkan ekstrakt ve rafinat çözeltileri birbirleri ile denge halindedir. Her kademede çözünmeyen sıvılar temas etmekte ve ürün akımları ayrılmaktadır (Öztürk, 2014).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kullanılacak ekstraktatlarda istenilen özellikler, fiyatının ucuz olması, sulu fazda çözünürlüğünün düşük olması, kararlılığının yüksek olması, yüksek metal yükleme kapasitesine sahip olması, yanıcı, uçucu ve zehirli olmaması, organik çözücüde çözünürlüğünün yüksek olması, iyi ekstraksiyon kinetiğine sahip olmasıdır (Akkuşlu, 2018).

Sıvı faz ekstraksiyonu çok kullanılmasına rağmen zaman alıcı olması, büyük miktarda madde kullanılması, çevre kirliliğine sebep olması, laboratuvar personelinin sağlık sorunlarına yol açması gibi dezavtajlara sahiptir (Vallecillos ve ark., 2012). Bu yüzden daha az madde kullanılması için yeni yöntem arayışına gidilmiştir.

2.3.2. Mikroekstraksiyon yöntemleri

Bazı numune hazırlama teknikleri zaman alıcı ve karmaşık olması, kullanılan madde miktarının fazla olması nedeniyle bazı dezavantajlara sahiptir. Bunun için örnek hazırlama teknikleri daha hızlı, daha kolay, ucuz, çevre dostu ve birçok analitik aletle uyumlu olan yeni bir yönteme ihtiyaç vardır. Örnek hazırlama basamağında kullanılacak yöntemle kullanılan örnek miktarını mikro seviyeye indirmek amacıyla son yıllarda mikro katı faz ve mikro sıvı faz yöntemleri geliştirilmiştir (Höl, 2011). Bu teknikte, ektraksiyon yöntemlerinde kullanılan mL çözücüden çok çeşitli örneklerden analitleri deriştirmek için sadece birkaç µL çözücüye ihtiyaç vardır.

2.3.2.1. Katı faz mikroekstraksiyon

Bu yöntem ile hava veya su matriksindeki maddeleri, ergitilmiş silika üzerine polimer kaplı fibere ekstrakte ederek basit, hızlı, duyarlı ve organik çözücüden bağımsız olarak bir örnek hazırlama amaçlanır. İlk Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilmiş ve 1993 yılında ticari olarak üretilmeye başlanmıştır (Alver ve ark., 2012).

Katı faz mikroekstraksiyonda (SPME) tek basamakta örnekten maddeyi zenginleştirme, matriksinden ayırma ve tayin etme gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntem çevresel, biyolojik ve gıda analizleri için geniş çaplı uygulama alanına sahiptir (Ulutürk, 2016).

SPME cihazı, modifiye edilmiş bir şırınga gibidir. İç kısmında bir lif tutucu ve lif grubu bulunur. Sondaki lifkısmı, 1-2 cm uzunluğunda ileri geri hareket edebilen bir SPME lifidir. SPME metodu gaz veya çözelti şeklindeki örneğe uygulanabilmektedir. SPME iğnesi kapalı ortama sokularak lifi koruyan kısım geri çekilir ve ortamla temas ettirilir. Lif üzerindeki polimer kaplama tıpkı bir sünger gibi adsorpsiyon yöntemiyle örnek alınarak metal iğnenin içerisine geri çekilir. Daha sonraki aşamada ise lif üzerindeki örneğin GC veya GC-MS'e termal desorpsiyon ile aktarılarak analizi yapılır (Cellat, 2011).

SPME, tepe boşluklu (headspace) ekstraksiyon ve doğrudan daldırma ekstraksiyon olarak iki şekilde uygulanmaktadır. Tepe boşluklu ekstraksiyonda katı, sıvı veya gaz örneklerinin buhar fazının fiber ile etkileşimi söz konusudur. Tepe boşluklu analizde fiber örnek ile temas halinde olmaz. Buhar fazındaki maddeler difüzyon veya doğal hava akımı ile fibere ulaşmaktadır. Doğrudan ekstraksiyonda ise fiber, madde bulunduğu sıvı örneğin içerisine doğrudan daldırılarak ekstraksiyon sağlanmış olur (Alver, 2011).

SPME'nin bazı avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Avantajları arasında çözücü kullanılmayan bir teknik olması, kısa uygulama süresi, aynı lifin yüz ekstraksiyona kadar tekrarlı kullanımı, seçici olması verilebilir. Dezavantajları ise, ticari olarak alınabilen lifler, bazı polar, polar olmayan ve yarı polar karakterlerle sınırlıdır, bir lifin ekstraksiyonu benzer bileşikler için aynıdır, analiz ve lif üretiminde zayıf tekrarlanabilir olması şeklindedir.

2.3.2.2. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi

Sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon, bir sıvıdan diğer sıvıya ekstrakte edilme yöntemidir. Analitin türüne veya ölçüm yöntemine bağlı olarak farklı tekniklere sahiptir (Akkaya, 2018). Bu teknikler ise aşağıdaki gibidir:

- Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)
- Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF–LPME)
- Tek Damlalı Mikroekstraksiyon (SDME)
- Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME)

2.3.2.2.1. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon

Dağıtıcı sıvı sıvı mikroekstraksiyon da denilmektedir. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon mikrolitre seviyelerinde organik çözücü kullanan küçültülmüş sıvı sıvı ekstraksiyondur. Bu yöntem ilk olarak Asadi ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır (ANTEP, 2013). Hızlı olması, çalışma kolaylığı sunması, maliyetinin düşük olması, yüksek geri kazanım sağlaması gibi avantajlar sunar. Bundan dolayı yaygın kullanımı vardır. Bu yöntemin şırınga ile sulu faza hızlıca enjekte edilen ekstraksiyon çözücü ve dispersif çözücü şeklinde üçlü çözücü sistemi vardır. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon dispertif çözücü, su ve ekstraksiyon çözücüsü içeren karışımın bulanık bir çözelti oluşturması ve santrifüj sonrasında tüpün altında yoğunluğu yüksek olan bir damla elde edilerek ön derişimin gerçekleşmesi şeklinde iki adımdan oluşur (Kantürer, 2012).

DLLME' de uygun ekstraksiyon çözücüsü, uygun dispersif çözücü, ekstraksiyon çözücüsünün hacmi ve dispersif çözücünün hacmi ekstraksiyonun verimini etkileyen parametrelerdir. Ana faktör ise uygun ekstraksiyon çözücüsünün hacmidir. Bu yöntemde, yüksek yoğunluklu suda çözünmeyen özütleme çözücüleri kullanılmaktadır. Örnek olarak klorobenzen, kloroform, karbon disülfür ve karbon tetraklorür verilebilir. Dispersif çözücüler için aseton, asetonitril, metanol ve etanol temel seçenektir. Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi zenginleştirme faktöründe önemli bir yer almaktadır. Bu ekstraksiyon çözücüsünün hacminin arttırılmasıyla santrifüj sonrası elde edilen çökmüş fazın hacmi de arttırılmış olur. Dispersif çözücünün hacmi bulutlu çözeltinin oluşması (su/ dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü) sulu fazda ekstraksiyon çözücüsünün dispersiyon çözücüsünden direkt olarak etkilenir ve daha sonra bu ekstraksiyon verimliliğini etkiler. Dispersif çözücünün hacminin değişimi ise çöken fazın hacmini değiştirir ve çöken fazın sabit hacimlerini elde etmede dispersif çözücünün hacmi ile ekstraksiyon çözücüsünün hacmini aynı anda değiştirmek zordur (Anonim, 2015).

DLLME' nin ilk kullanılmasından bu yana kadar, sudan daha düşük yoğunluklu çözücülerin kullanımı, santrifüjleme gerekmeden ekstraksiyon, ekstraksiyon çözücü olarak iyonik sıvıların kullanılması ve ekstraksiyon çözücüsü olarak supramoleküler solventin son uygulaması gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır. DLLME' nin ekstraksiyon verimliliği ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin türleri ve hacimleri, ekstraksiyon süresi, numune miktarı, pH ve tuz ilavesi gibi faktörlerden etkilenir (Sharifi ve ark., 2016).

DLLME' de ekstraksiyon zamanı, santrifüj öncesi dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünün karışımının enjeksiyonu arasındaki süredir. Sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanı son derece geniş olduğundan dolayı sulu fazdan ekstraksiyon fazına analitin transferi hızlı bir şekilde gerçekleşir. Böylece denge hali çabucak sağlanır. Santrifüj hızı ve zaman deneyin daha kısa zamanda gerçekleşmesi ve geri kazanım açısından önemli faktördür. pH etkisi ise tam şelat oluşumu için gerekli olan asitliği sağlarken, yüksek pH'lar metal iyonları hidroksitleri şeklinde çökmelere yol açmaktadır (Özdemir, 2014). Dispersif çözücüseçimi sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilen özellikteki çözücülerdir. Dispersif çözücü hacmi sulu fazdaki ekstraksiyon çözücüsünün dağılımında ve ekstraksiyon veriminde önemli rol oynamaktadır. Ekstraksiyon çözücü hacminin yüksek olması ise, santrifüj sonrası oluşan organik faz hacminin artmasını sağlar, böylece zenginleştirme faktörü de düşük olur. Bu yüzden ekstraksiyon çözücü hacmini genellikle 5-100 µL aralığında bir değerde tutarak hem zenginleştirme faktörünün yükselmesine hem de hedef analitlerin belirlenmesine yardımcı olunmaktadır (Aksoy, 2017).

2.3.2.2.2. Oyuk (Hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (HF–LPME)

Bu yöntem Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından 1999 yılında keşfedilmiştir. HF–LPME yöntemi ile hedeflenen maddeler gözenekli polipropilen oyuk (hollow) fiberin duvarının içine hapsedilmiş organik çözücünün yardımı ile fiber içindeki alıcı faza geçirilir (Kaya, 2014). Gözenekli oyuk fiberin kısa bir parçası her iki ucun borulara bağladığı u şeklinde bir çubuk veya kapalı bir taban şeklindedir. İlk olarak çözücünün fazlasını uzaklaştırmak için oyuk fiber birkaç kez organik çözücü içine daldırılır. Ekstraksiyon sırasında numunenin gözeneklerin

içinde kalmasını sağlamak amacıyla çözücü su ile karışmaz. Organik çözücü oyuk fiber duvarında ince bir tabaka halinde olur. Ekstraksiyon çözücüsünün de oyuk fiber ile uyumlu olması gerekmektedir (Sarafraz-Yazdi ve Amiri, 2010).

Alıcı fazdaki maddeler doğrudan HPLC, GC, CE gibi analitik cihazlarla tayin edilmektedir. Eğer alıcı faz organik çözücüsü ile doldurulursa ikili faz sistemi, asidik veya bazik sulu çözelti ile doldurulursa üçlü faz sistemi olarak isimlendirilmektedir. Alıcı faz hacmi 2–30 μL arasında, verici faz hacmi ise 50 μL -1 L arasında değişmektedir (Alver ve ark., 2013).

2.3.2.2.3. Tek damlalı mikroekstraksiyon (SDME)

Suyla karışmayan organik bir çözücünün küçük bir damlasına ulaştığı tek-damla mikro ekstraksiyon (SDME) Jeannot ve Cantwell tarafından geliştirilmiştir. Ekstraksiyon zaman almasına karşın çözücü kolayca toplanabilmektedir (Viñas ve ark., 2010). Bu yöntemde1 μl organik çözücü elde etmek için bir şırınga kullanılır. Kullanılan bu organik çözücünün şırıngadan çıkması sağlanır, fakat iğnenin ucunda bir damla şeklinde kalır. Daha sonrasında sulu numuneye batırılır, sulu bir örnek olması durumunda karıştırma, bir manyetik karıştırıcı çubuğu kullanılarak yapılır. Bir süre sonra, damla tekrardan şırınganın içine alınır. Ardından gaz kromatografinin enjeksiyon portuna enjekte edilir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı özütleme için her sefarinde ayrı bir damlacık oluşturulması ve tutacak olarak uygun bir organik çözücünün kullanılmasının yanı sıra önemli bir el becerisinin de olması gerekmektedir (D, 2009).

2.3.2.2.4. Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME)

Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon yönteminde, sudan daha az yoğunluğa sahip ve oda sıcaklığına (10-30 °C) yakın bir değerde erime noktası olan organik çözücünün bir mikro damlası, sulu numune yüzeyinde, bir karıştırma çubuğu ile karıştırma işlemi yapılırken, yüzeye aktarma işlemi gerçekleştirilir. Çözücü ekstraksiyonu tamamlandığında ise, numunenin organik fazı, dondurulmak amacıyla bir buz banyosuna koyulur. Katılaşmış mikro damla eridiğinde, yeni konik viyal içine aktarılır. En son ise yeterli miktarda etanol yardımı ile seyreltilir. Sonrasında ekstrat içindeki türleri tayin edebilmek amacıyla FAAS'a enjekte edilir (Parviz ve

Honari, 2016). Geleneksel çözücü ekstraksiyonuna kıyasla, organik fazdaki konsantrasyonunda artma ve organik çözücü miktarında ise azalma vardır (Dadfarnia ve ark., 2009).

2.3.3. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme yöntemi

Deneysel şartlarda çözünen maddenin meydana getirmiş olduğu çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanması birlikte çöktürme yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Eser düzeydeki elementlerin birlikte çöktürülmesi ile oluşan çökelti toplayıcı çözelti olarak bilinmektedir veya taşıyıcı çözelti de denir (Dönmez, 2016). Taşıyıcının toplayıcı olma özelliğinden faydalanarak eser elementlerin deriştirilmesi ve ortamdaki bileşenlerinden ayrılması sağlanır. Taşıyıcı miktarının girişim yapan iyonların absorpsiyonunu engelleyebilmesi için az miktarda olması gerekmektedir. Çöktürme tamamlandıktan sonra süzme yardımıyla çökelek çözeltiden ayrılır (Sarı, 2011).

2.3.4. İyon değiştirme ile zenginleştirme yöntemi

Bu yöntem üç farklı şekilde yapılmaktadır. Birincisi iyon değiştirici ve çözeltinin aynı kapta yapıldığı çalkalama tekniğidir. İkinci yöntem filtre tekniği olarak bilinen örnek çözeltinin iyon değiştirici kağıt ve membran filtreden geçirilmesiyle gerçekleştirilen tekniktir. Üçüncü yöntem olarak da kolon tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemde iyon değiştirici seçimi için dikkat edilmesi gerekenler değiştirme hızı ve kapasitesi, fonksiyonel grup seçimliliği, uygun elüent kullanımıdır (Yıldız, 2011).

2.3.5. Elektrolitik biriktirme ile zenginleştirme yöntemi

Çeşitli çözeltilerden eser düzeydeki metallerin ayrılması için kullanılan elektroliz yöntemidir. Elementin elektrolit biriktirmesinde elektroliz hücresi, elektrot türü ve şekli, elektrolit ve örneğin birleşimi önemli ölçüde etki eder. Eser element zenginleştirilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden birisi potansiyel kontrollü elektroliz yöntemidir (Ercan, 2008).

2.3.6. Flotasyon ile zenginleştirme yöntemi

Yüzdürme yöntemi olarak da bilinen flatasyon yönteminde elde edilecek cevherin hidrofobik yada hidrofilik özelliklerinden yararlanıp, sıvı içerinde kabarcık

oluşturarak suda yüzmesi ya da batması sağlanır. Böylece diğer maddelerden ayrılır. Flotasyon işleminde yüzey aktif maddenin konsatrasyonu, zincir uzunluğu, sıcaklığı, çökeltinin yapısı gibi etkenler ayırmanın verimliliğine etki eden parametrelerden bazılarıdır (Dağcı, 2014).

2.3.7. Uçurma ile zenginleştirme yöntemleri

Bu yöntemde eser elementin yer aldığı çözücü herhangi bir yolla ortamdan uzaklaştırılarak daha da küçük miktarlara deriştirilmesi amaçlanır. Kimyasal reaktif olmadığı için kirlenme gerçekleşmeyen ve kolay olan bir yöntemdir. Fakat kolay buharlaşabilen elementlerin çözelti içerisinden uzaklaşma durumu olabilmektedir ve analiz elementi de bulunduğu kap yüzeyinde absorblanabilmektedir. Uçuculaştırma yöntemi eser element ve çözücü arasındaki uçuculuk farkının fazla olduğu durumlarda kullanılır (Baytak, 2003).

2.4. UV-Vis Absorpsiyon Spektrofotometrisi

Bir örnekte bulunan molekül, atom veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçerken yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesine spektroskopi denilmektedir. Spektrometrik yöntemler de ışının şiddetinin fotoelektrik transdüser ya da başka elektronik türden bir alet ile ölçülmesine dayanır (Yiğit, 2013).

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boylarıarasındaki ışığın ℓ ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarınınuyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-Vis spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

Spektrofotometre düzeneğinde temel bileşenler olarak ışık kaynağı, monokromotör ve dedektör bulunmaktadır. Bunlara ek olarak da ışığı toplamak, yansıtmak veya bölmek amaçlı aynalar, mercekler, giriş çıkış slitleri bulunmaktadır (Olgaç, 2015). Işık kaynağı olarak civa buhar lambası, W, H_2 ve Xe lamba UV ve görünür bölgede kullanılmaktadır. Tungsten (W) lambası görünür ve yakın IR

arasında ışık yayar. UV bölgede en çok kullanılan (180-380 nm) hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Xe ark lambası 150-700 nm de ışık yayar. Civa buhar lambası her iki bölgede de ışıma yayar. Monokromatör, çeşitli dalga boylarındaki ışın demetini tek dalga boylu ışınlara dönüştüren düzeneklerdir. Spektrofotometrelerde dalga boyu ayırıcısı olarak optik ağlar ya da ışık prizması kullanılırken, filtreli fotometrelerde ışık filtreleri kullanılır. Filtrelerden belirli aralıklarda demetler elde edilirken monokromatik ışın demetleri elde edilemez. Görünür bölgede absorpsiyona duyarlı çalışan filtreler kullanılır, UV-Vis ve IR bölgede ise girişim filtreleri kullanılır. Bu filtreler sağlam ve ucuzdur.

Küvet olarak cam kuvars ve plastik küvetler kullanılmaktadır. Bunlardan cam küvet görünür bölgede kullanılır. Ucuz ve dayanıklı oldukları için de en çok tercih edilen küvettir. Kuvars küvetler UV bölgede kullanım için idealdir, fakat pahalı küvetlerdir. Plastik olanlar ise çabuk çizildikleri için uzun ömürlü olarak kullanılamamaktadır (Açıkgöz, 2014). Spektrofotometrelerde dedektör olarak, fotoçoğaltıcı tüp veya fotovoltaik tüp kullanılır.

2.4.1. Lambert-Beer kanunu

Belli bir şiddetteki monokromatik ışık demeti, örnek küvetinde bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığı anda şiddetinde azalma meydana gelir. Seçilen dalga boyundaki azalma Lambert-Beer kanunuyla verilir. Lambert-Beer kanununa göre, bir çözeltiden geçen monokromatik ışın şiddeti, çözeltinin derinliği (Işının çözelti içinde aldığı yol) ve konsantrasyonu ile logaritmik ve üstel olarak azalır. Buna göre;

$$I = I_o\, 10^{-\varepsilon \ell C}$$

ifadesi yazılır. Bu eşitliğe Lambert-Beer kanunu denir. Eşitlikte I_o gelen ışının şiddeti, I çözeltiden çıkan ışın demetinin şiddeti, ε çözeltinin absorplama katsayısı, ℓ çözeltinin kalınlığı (ışının çözelti içinde aldığı yol), C ise çözeltinin konsantrasyonudur. Eşitliğin eksi logaritması alınırsa;

$$\log I_o / I = \varepsilon \ell C$$

olur. $\log I_o / I$' ye **absorbans** denir ve A ile gösterilir. Eşitliklerden anlaşılacağı gibi ε sabiti çözelti konsantrasyonunun ve ışın yolunun veriliş birimine göre değişir. Bunu

sabit hale getirmek için konsantyrasyon molarite, ışın demetinin geçtiği yol da cm olarak alınır. Böylece bulunan ε (L/mol.cm) molar absorplamadır. Buna göre yukarıdaki eşitlik

$$A = \varepsilon \ell C$$

şeklinde verilir. Ölçme yapılırken I_o ve I şiddetleri ayrı ayrı ölçülmez. Onun yerine söz konusu dalga boyundaki çözelti ve saf çözücüden geçen ışın demeti şiddetleri ölçülür. Saf çözücüden geçen ışın demetinin şiddeti I_o olarak kabul edilir. Buna göre

$$A = \log I_o / I = \log I_o \text{ (çözücü)} / I \text{ (çözelti)}$$

eşitliği yazılır. Bir ışın demetinin çözeltiden geçen kısmının çözücüden geçen kısmına oranına **geçirgenlik (transmitans)** denir ve T ile gösterilir.

$$T = I / I_o$$

ve

$$A = \log I_o / I = \varepsilon \ell C$$

yazılır. Bu eşitlik

$$A = - \log T$$

şeklinde de yazılabilir (Anonim,2011).

2.4.2. Lambert-Beer kanunundan sapmalar

- **Aletlerden İleri Gelen Sapmalar:** Lambert-Beer eşitliği monokromatik ışın için geçerli olduğundan dedektöre kaçak ışık gelmesi veya ışığın saçılması sonucu şiddetinde bir azalma meydana gelecektir bu da sapmalara neden olacaktır.
- **Çözelti Etkileşimlerinden Gelen Sapmalar:** Örnek homojen değilse bu parçalar ışığın saçılmasına neden olur ve doğru bir absorbans ölçümü de yapılamaz. Eğer örnek homojen değilse, bazı yerlerinde koagüle olmuş parçalar varsa, doğru bir absorbans ölçülemez. Bu parçalar ayrıca ışığın saçılmasına da neden olurlar. Moleküllerin assosyasyon (birleşme) veya

disosyasyonu (ayrışma) da doğru absorbans değerini okumada sapmaya neden olur.

$C_6H_5COOH \leftrightarrow (C_6H_5COOH)_2$ (Dimerleşme)
(suda) (benzende)
$2CrO_4^{-2} + 2H^+ \leftrightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O$

reaksiyonlarında görüldüğü gibi çözücü veya pH'ın değişimi farklı türlerin oluşumuna, bu da sapmalara neden olur. Çünkü herbir türün absorbans yaptığı λ boyu farklıdır.

- **Gerçek Sapmalar:** Bu yasa monokromatik ışın için geçerlidir. Örnek homojen olmalı, ışın monokromatik olmalı veaynı dalga boyunda absorpsiyon yapan birden fazla türün birbirinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. $A = \varepsilon \ell C$ eşitliğinde A-C doğrusal ilişkisi yukarıdaki şartlarda geçerlidir. Ayrıca C'nin 0,01 M'dan daha küçük olması gerekir. Daha derişik çözeltilerde kırılma indisi n artacağından ve moleküllerarası etkileşmeler etkili olacağından A-C doğrusal ilişkisi bozulur (Anonim, 2011).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Civayla İlgili Yapılan Çalışmalar

Civa en toksik olan elementler arasında önemli bir yer almaktadır. Bu yüzden araştırmacılar civa ile ilgili birçok araştırma yapmışlardır.

Soylak ve arkadaşları ICP-OES yöntemi ile gıda örneklerinde tayin edilmelerinden önce, Co^{2+}, $Cr^{6+,}$ Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının eş zamanlı ön ayırma ve zenginleştirilmesi için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Biyosorban olarak termofilik Bacillus altitudinis immobilize nanodiamond kullanmışlardır. Biyosorbenti karakterize etmek için SEM ve FT-IR analizinden yararlanmışlardır. Co^{2+}, Cr^{6+}, Hg^{2+} ve Pb^{2+} için kantitatif biyosorpsiyonun optimum pH değerleri sırasıyla 5.0, 6.0, 6.0 ve 6.0 olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri yöntemi, analit konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla gıda numunelerine başarıyla uygulamışlardır. (Özdemir ve ark., 2017).

Roundhill ve arkadaşları seçilen civa, kurşun ve kadmiyum gibi artı iki değerlikli iyonların sıvı sıvı ekstraksiyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Enerji tasarrufu, endüstriyel düzeyde geri dönüşümler için supramoleküler kimyada, uygun bir bağlanma bölgesini uzatacak şekilde yönelmiş fonksiyonel grupları birleştirerek sofistike moleküllerin üretimi için yapı taşları görevi görebilecek moleküler yapıların aranmasına çok daha iyi bir çözüm sağlamışlardır. Kaliksarenlerden türetilen ester fonksiyonunun, IA grubu katyonlarını benzersiz boyutsallık ile birlikte iyonların ve biyolojik ve çevresel alaka moleküllerinin bağlanmasıyla bağlama eğiliminde olduğu bildirmişlerdir. Bu çalışmada, seçilen metal iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyonunu, calix [n] arenleri kullanmışlardır (Roundhill ve ark., 2009).

Pena-Pereira ve arkadaşları farklı su örneklerinde civa türlerinin ayrılması ve ön deriştirilmesi için tek damlalı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Ayırma ve belirlemede bir fotodiyot dizi detektörü ile yüksek performanslı sıvı kromatografisini kullanmışlardır. Civa ditizonatların oluşumunu ve ekstraksiyonunu etkileyen değişkenleri optimize etmişlerdir. Karıştırma hızını 900 rpm, pH' ı 11, iyonik sıvı tipini 1-heksil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ([C6MIM] [PF6]),

düşme hacmini 4L, mikro-ekstraksiyon süresini ise 20 dakika olarak belirlemişlerdir (Pena-Pereira ve ark., 2009).

Bagheri ve Naderi su numunelerinde civanın eser miktar tayini için elektrotermal buharlaştırma atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETV-AAS) ile birleştirilmiş tek damla mikroekstraksiyona dayanan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak bir mikrodrop m-ksilen uygulamışlardır. Ekstraksiyon işleminden sonra, mikrodrobu doğrudan AAS'nin bir grafit fırınına koymuşlardır. Çözücü tipi, çözücü hacmi, örnek karıştırma, iyonik kuvvet, örnek pH, şelatlama maddesi konsantrasyonu gibi bazı önemli özütleme parametrelerini, örnek sıcaklığını ve özütleme süresini araştırmış ve optimize etmişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında, algılama yöntemin sınırı 0.01 $\mu g\ L^{-1}$, bağıl standart sapma % 6.1 (n = 7) olarak belirlemişlerdir. Yöntemi iki nehir suyu örneğinde civanın belirlenmesinde başarıyla uygulanmışlardır. Pt, Pd, Cu, Au ve Bi gibi ditizonlu kompleksler oluşturma eğiliminde olan girişimci türlerin, 100 ve 1000 $\mu g\ L^{-1}$ iki konsantrasyon seviyelerindeki etkilerini incelemişlerdir. (Bagheri ve Naderi, 2009).

Aydın ve arkadaşları, su numunelerinden civa 1-(2-piridizo)-2-naftol kompleksleri olarak ultrasonik destekli supramoleküler solvent bazlı sıvı faz mikroekstraksiyonu oluşturmuşlardır. Ekstraktı sulu fazdan santrifüjleme ile ayırarak, etanol ile seyreltmişler ve λmax=560 nm'de UV-Vis spektrofotometresi ile belirlemişlerdir. pH, PAN miktarı, 1-decanol ve THF, numune hacmi ve kantitatif geri kazanımlar için matris etkileri gibi önemli analitik parametrelerin etkisi incelemişler ve optimize etmişlerdir. pH 9,5 ; 1-decanol ve THF miktarı sırasıyla 1.0 x 10^{-4} M, 200 µL ve 300 µL olarak bulmuşlardır. Sunulan yöntemi civa tayini için başarıyla uygulamışlardır.(Aydın ve ark.,2016)

3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonla İlgili Yapılan Çalışmalar

Sıvı faz mikroekstraksiyonla ilgili olarak birçok çalışma yer almaktadır.

Bo Peng ve arkadaşları yeni ve çok yönlü bir sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemi açıklamışlardır. Bu yöntem, birçok gerçek su örneklerinde eser miktarda PAH tayinine uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. pH, karmaşık konsantrasyon, dağıtıcı çözücü ve özütleme çözücüsünün hacim oranı gibi mikro-

özütlemenin etkinliği ile ilgili parametreleri tartışmışlar ve ayrıntılı olarak optimize etmişlerdir. Optimize edilmiş koşullarda, absorbans, 0.9993' lük bir korelasyon katsayısı (R) ile 5-400 µg L^{-1} aralığında demir konsantrasyonuyla orantı olarak bulunmuştur. Tespit limiti (LOD) ve kantitatif limiti (LOQ), sırasıyla 1.5 µg L^{-1} ve 5.2 µg L^{-1}, numuneler için nispi standart sapma (RSD), % 1.37 - 4.42 idi (n = 3). Demir geri kazanımlarını, gıda numunelerinde % 95.4-103.2, su numunelerinde % 96.9-103.6 ve Sertifikalı Referans Malzemede ise % 98.8-102.3 aralığında elde etmişlerdir. Önerilen yöntem, gıda ve su örneklerinde toplam demir tayini için hızlı, güvenilir ve yüksek seçici olarak bulmuşlardır. (Peng ve ark., 2015).

Mohammad Reza Khalili Zanjani ve arkadaşları, dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) yöntemi ile toplam demir kaplamanın hızlı bir adımla belirlenmesi için yeni bir mikro-UV-Vis spektrofotometri yöntemi üzerinde çalışmışlardır. Analizi, gaz kromatografisi / alev iyonizasyon tespiti (GC / FID) ile yapmışlardır. Organik çözücünün doğası, sıcaklığı ve hacmi gibi mikro ekstraksiyon etkinliğini etkileyen çeşitli faktörler ile numune çözeltisini karıştırma hızını ve özütleme süresini araştırmışlar ve optimize etmişlerdir. Tekniklerin uygulanabilirliğini, çevresel örneklerde PAH' ların eser miktarlarının belirlenmesi ile değerlendirmişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında, yöntemin tespit limitleri (LOD) 0.07-1.67 µg L^{-1} aralığında ve 10 µg L^{-1} PAH' lar için nispi standart sapmalar (R.S.D.) < % 7 olarak bulmuşlardır. 0.25–300.00 µg L^{-1} kalibrasyon aralığında iyi bir doğrusallık (r2> 0.995) elde etmişlerdir. 30 dakikalık ekstraksiyon süresinden sonra zenginleştirme faktörleri 594-1940 arasında bulmuşlardır (Zanjani ve ark., 2007).

Aydın ve Soylak, süs akvaryum balıkları ve çiftlik su örneklerinde malahit yeşili için basit ve yeni bir derin ötektik çözücü bazlı ultrason destekli emülsifikasyon sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. % 96-99 oranında kantitatif geri kazanımlar elde etmişlerdir (Aydin ve ark., 2017).

Nahid Pourreza ve arkadaşları UV-Vis spektrofotometresiyle birleştirilmiş dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılarak toprak ve su örneklerinde eser seviyelerde bulunan karbendazimin miktarını belirlemişlerdir. Yöntem, karbendazim tarafından Fe (III) 'ün Fe (II)' ye indirgenmesine, mavi bir ürün oluşturmak için potasyum ferrisinit ile reaksiyona sokulmasına ve bir dispersiyon

maddesi olarak metiltiyoktilamonyum klorit (Aliquat 336) kullanılarak DLLME ile CCL_4 içine ekstraksiyona dayanmaktadır. Belirlenen optimum koşullar altında, kalibrasyon grafiği, 2.1 ng mL^{-1} saptama limiti ile 5-600 ng mL^{-1} karbendazim aralığında lineer olmuştur. Karbendazimin 50 ve 300 ng mL^{-1}' lik sekiz tekrarlı tespiti için göreceli standart sapmalar sırasıyla % 3.9 ve % 1.0 olarak bulmuşlardır. Önerilen yöntemi karbendazimin toprak ve su örneklerinin belirlenmesinde başarıyla uygulamışlardır. (Pourreza ve ark., 2015).

Roya Mohammad Zadeh Kakhki ve arkadaşları su numunelerindeki gül bengal tortularının tayin edilmesi için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile UV-Vis spektrofotometresi birleştirmişlerdir. Böylece suda bulunan gül bengalini analitik sonuçlarla belirlemişlerdir. Özütleyici ve dağıtıcı çözücünün tipi ve hacmi, pH, tuz etkisi, özütleme süresi gibi DLLME ile ilgili etki faktörleri optimize etmişlerdir. Optimal koşullar altında, Rose Bengal için tespit limitini 0.05 µg / mL olarak bulmuşlardır. Önerilen yöntem, su örneklerinde Rose Bengal'in belirlenmesinde tatminkar analitik sonuçlarla uygulamışlardır. Önerilen yöntem, Rose Bengal'in tespiti için basit, hızlı, düşük maliyetli ve hassas olarak belirlemişlerdir (Kakhki ve ark., 2013).

Massoud Kaykhaii ve arkadaşları gerçek su örneklerinde şırınga içi dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (IS-DLLME) ve mikro hacimli UV-Vis spektrofotometrisi yöntemlerini kombine ederek iyodürün eser seviyelerinin belirlenmesi için iki yeni ve hızlı metod geliştirmiştir. Her iki teknik de enjektör içi dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (IS-DLLME) ve mikro-hacimli UV-Vis spektrofotometrisi kombinasyonuna dayandırılmıştır. Her iki yaklaşımda iyodür ekstraksiyonu için optimum koşulları belirlemişlerdir. Yöntemleri, hassasiyet, doğruluk, hız ve tespit sınırı gibi analitik parametreler açısından karşılaştırmışlardır. Her iki yöntemi de musluk ve nehir suyu örneklerinde iyodürün belirlenmesinde başarıyla uygulamışlardır. (Kaykhaii, 2013).

Saadat Rastegarzadeh ve arkadaşları dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) ile mikro hacimli UV-Vis spektrofotometri yöntemini kombine ederek su ve bitki tohumu örneklerinde bulunan eser miktardaki tiramı tayin etmişlerdir. Metot, etanolik potasyum hidroksit ve bakır sülfat varlığında tiramın sarı bir ürüne

dönüştürülmesine ve bunun DLLME tekniği kullanılarak CCL_4'e çıkarılmasına dayandırılmıştır. Numune çözeltisine sadece CCI_4'ün ekstraktif çözücü olarak enjeksiyonu ile oluşturulmuştur. Optimum koşullar altında, kalibrasyon grafiği, 11.5 ng mL^{-1} saptama limiti ile 25-1000 ng mL^{-1} tiram aralığında doğrusal olarak bulunmuştur. 100 ve 500 ng mL^{-1} tiram için bağıl standart sapma (RSD), sırasıyla % 2.7 ve % 1.1'dir (n = 8). Önerilen yöntemi su ve bitki tohumu örneklerinde tiramın belirlenmesinde başarıyla uygulamışlardır (Rastegarzadeh ve ark., 2013).

Rafael Garrett Dolatto ve arkadaşları polar fenolik bileşiklerin su numuneleri ve toprak ekstraktı örneklerinden sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile ön deriştirme yaptıktan sonra, UV–Vis spektrofotometresi ve sıvı kromotografisi ile tayinini yapmışlardır. Önerilen LPME metodu, musluk suyu, nehir suyu, yeraltı suyu ve deniz suyu gibi sulu matrislerde, ayrıca bir toprak ekstraktında sulu matrislerde polar fenolik bileşiklerin kesin ve doğru bir şekilde ölçülmesini sağlamaktadır. Geri kazanım değerlerini % 72.5 ile % 126.0 arasında ve bağıl standart sapmayı % 0,3 ile 11,5 arasında bulmuşlardır (Dolatto ve ark., 2016).

Soylak ve arkadaşları, gıda örneklerinde flavanoid olarak kuarsetin ekstrakte edilmiş supramoleküler solvent bazlı sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ve UV-Vis spektrofotometresi ile kuarsetin konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Gözlenebilme ve alt tayin sınırları, önderiştirme faktörü ve göreceli standart sapma (10^{-5} M quercetin çözeltisinin 10 tekrarı) dahil geliştirilen yöntemin analitik performans değerlerini sırasıyla, 2.98, 9.93, µg L^{-1}, 30 ve % 6.3 olarak bulmuşlardır. Yöntem, asgari miktarda organik çözücü kullanımı, basit ve ekonomik kullanım, çok değişkenli istatistiksel tasarım yaklaşımıyla kolay optimizasyon gibi önemli avantajlar sağlamaktadır. Geliştirilen yöntemi dört gıda örneği ile doğrulamışlar ve kabul edilebilir geri kazanımlara (% 87-104) ulaşmışlardır (Memon ve ark., 2017).

Soylak ve arkadaşları, su ve sofra tuzu örneklerinde bakır (II) 'nin 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile ayrıştırılması için yeni bir girdap-destekli dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi kullanmışlardır. 1-dekanol ve etanolü, özütleme çözücüsü olarak ve dağıtıcı çözücü olarak kullanılmışlardır. pH, 1- (2-piridizo) -2-naftol miktarı, 1- dekanol hacmi, etanol hacmi, bakırın (II) ekstraksiyon verimini etkileyen numune hacmi gibi analitik parametreleri optimize etmişlerdir. Bazı

matriks bileşenlerinin etkilerini araştırmışlardır. Bakır (II) için tespit sınırı 6.6 μg L^{-1} dir. Metot öncesi deriştirme faktörünü 30 olarak hesaplamışlardır. Metodu su sertifikalı referans malzemelerin analizi ile doğrulamışlardır. Yöntemin uygulamasını, su ve sofra tuzu örneklerinin bakır seviyelerinin belirlenmesi için kullanmışlardır (Soylak ve Kiranartligiller, 2017).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Dispersif sıvı sıvı faz mikroekstraksiyonu eser miktarda var olan metal iyonları için uygun olan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak kullanılmaktadır

Bu çalışmada, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) şelat kompleksi oluşturularak civanın ön- deriştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini için, amin esaslı bir sıvı faz mikro-ekstraksiyon yöntemi oluşturulmuştur. Kırmızı renkli Hg (II)-PAN hidrofobik kompleksi, pH 9.5'da N-N-dimetil-N-oktilamin fazına ekstrakte edilerek, Hg (II)' nin ön-deriştirilme işleminden sonra UV-Vis spektrofotometreyle absorpsiyon spektrumu alınmış ve absorpsiyon dalga boyu (λmax) max.55 nm olarak belirlenmiştir. pH, PAN miktarı, N-N-dimetil-N-oktilamin hacmi, numune hacmi ve nicel geri kazanımlar için matris etkileri gibi önemli analitik parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. Geliştirilen sıvı faz mikro ekstraksiyon yönteminin geçerliliği, standart ekleme-kurtarma deneyleri ile kontrol edilmiştir. Sunulan yöntem, farklı örneklerde civa tayini için başarıyla uygulanmıştır.

4.1. Kullanılan Cihazlar

Yapılan deneysel çalışmalar sırasında pH metre, analitik terazi, UV-Vis spektrofotometre, vorteks, santrifüj cihazı, deiyonize su cihazı, mikro pipet kullanılmıştır.

Vorteks: Analitin etkileşim yapabilmesi için Phoenix marka vorteks cihazı kullanılmıştır.

Analitik Terazi: Çalışmalarda kimyasalların tartımı için, 0.1 mg duyarlılıktaki Precisa 125A SCS marka analitik terazi kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı: Rotofix 32 A marka santrifüj cihazı kullanılarak düzgün bir faz elde edilmiştir.

pH Metre: Çalışmalar sırasında Sartorius marka PT–10 model pH metre kullanılmıştır

Distile Su Cihazı: Çalışmalar esnasında ultra distile su kullanılmıştır. Distile su elde edilmesinde Milipore marka MiliQ-Direct 18 model distile su cihazı kullanılmıştır.

UV-Visible Spektrofotometresi: Çift ışın yollu Hitachi UH 5300 model spektrofotometre kullanılmıştır. Kuartz küvetler ölçüm alınmadan önce uygun işlemlerle temizlenmiştir. Kör çözeltiler bu küvetlere eklenerek otamatik sıfırlama yapılmış ve belirlenen değerlerde ölçüm alınmıştır.

Mikro Pipet: Deneysel çalışmalarda Nichipet EXII 100–1000 µL ve Volac marka 10–50 µL arasında ayarlanabilen mikro pipetler kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

% 0.05 (w/v)'lik PAN Çözeltisi: Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) analitik saflıkta 1-(2-piridazol)-2-naftolün etanolde % 0.05'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

10.0 ppm Hg iyonu: PlasmaCAL marka Hg' den (1000 ppm) 0.5 ml alınıp 10 ml' ye tamamlandı (50 ppm), daha sonra buradan 2 ml alıp 10 ml ye seyrelterek elde edilen Hg iyonundan 0.5ml kullanıldı.

pH 6.0 Tamponu:16,22 g NaH_2PO_4 ve 4,03 g Na_2HPO_4 distile suda çözünmüş ve 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 6.5 Tamponu: Hazırlanmış olan pH 6.0 tamponundan bir miktar alınıp asit (HCl) ve baz (NaOH) yardımıyla pH 6.5'a ayarlanmıştır.

pH 7.0 Tamponu: pH 7.0 tamponu için, 12.44 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 10.67 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ distile suda çözülmüş ve distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 7.5 Tamponu: Hazırlanmış olan pH 7.0 tampondan bir miktar alınıp asit (HCl) ve baz (NaOH) yardımıyla pH 7.5'a ayarlama yapılmıştır.

pH 8.0 Tamponu: pH 8.0 tamponu için, 107 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 8 mL derişik NH_3 eklenerek distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 8.5 Tamponu: Hazırlanmış olan pH 8.0 tamponundan bir miktar alınıp asit (HCl) ve baz (NaOH) yardımıyla pH 8.5'a tamamlanmıştır.

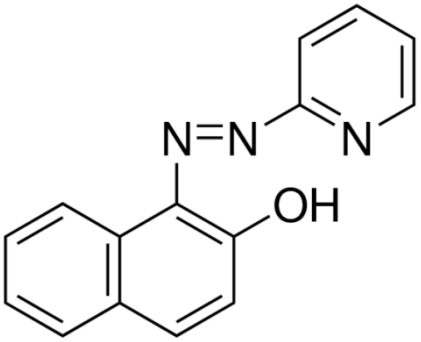
pH 9.0 Tamponu: pH 9.0 tamponu için, 18.25 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ suda çözülmüş ve distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

pH 9.5 Tamponu: Hazırlanmış olan pH 9.0 tamponundan alınıp asit (HCl) ve baz (NaOH) yardımıyla pH 9.5 'a ayarlanmıştır.

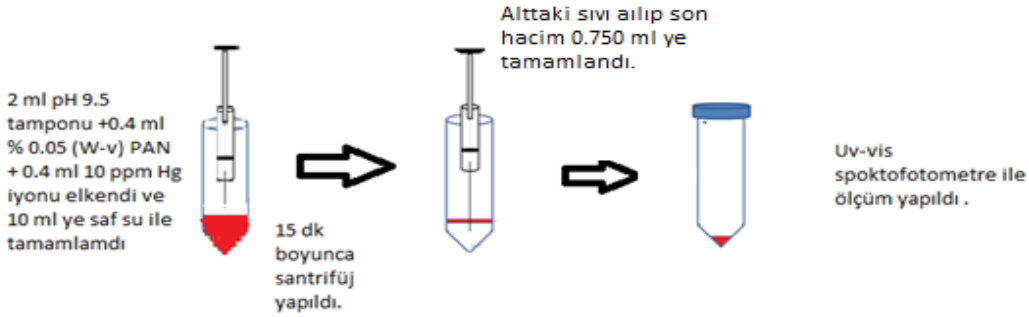
pH 10.0 Tamponu: pH 10.0 tamponu için, 70 g NH_4Cl suda çözülmüş, üzerine 8 mL derişik NH_3 eklenerek distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

4.3. Yöntem

Eser miktarda bulunan civa iyonunun, 1- (2-piridilazo) -2-naftol (PAN) (Şekil 4.1) şelatı şeklinde ön-deriştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini için amin esaslı bir sıvı faz mikro-ekstraksiyon yöntemi oluşturulmuştur. Bir tüp içerisine, 0.4 ml 10.0 ppm'lik civa model çözeltisi, 2.0 ml pH 9.5 tamponu ve kompleksleştirici (ligand) olarak etanolde hazırlanmış 0.4 ml % 0.05'lik 1-(2-piridazol)-2-naftol çözeltisi ilave edildikten sonra, hacim saf su ile 10.0 ml'ye tamamlanmış ve üzerine 0.1 ml N-N dimetil N-oktilamin eklenmiştir. Elde edilen karışım birer dakika boyunca vortekslenmiştir. Ardından 4000 rpm'de 15 dakika santrüfüj edilmiştir. Santrifüj sonrasında iki faz oluşmuş ve altta kalan su fazı bir şırınga yardımı ile atılmıştır. Tüp içerisinde kalan ekstraksiyon fazı ölçülerek son hacmi 0.75 ml olacak şekilde etil alkol eklenmiştir. Hg^{+2}–PAN kompleksinin, UV-Vis spektrofotometresinde 555 nm dalga boyunda vermiş olduğu absorbansdan faydalanılarak, civa iyonu için çizilen kalibrasyon eğrisinden analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.1. 1-(2-Pridilazo)-2-naftol molekülü



Şekil 4.2. Geliştirilen yöntemin şematik gösterimi

4.4. Gerçek Örnek Analizi

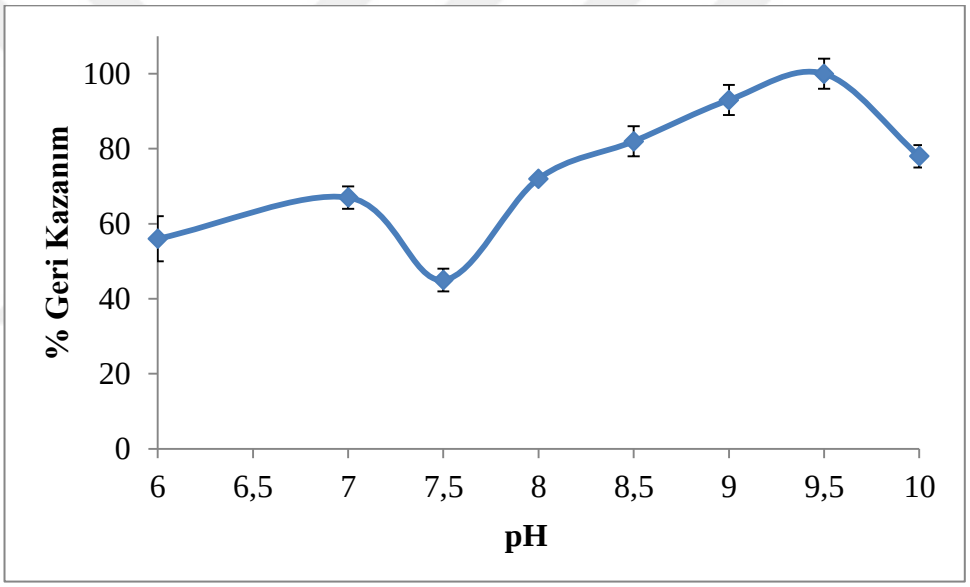
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi çeşitli su örneklerinde civa miktarının belirlenmesi için uygulanmıştır. 5 ml Kızılırmak, kuyu, göl ve çeşme suyundan sırasıyla tüplere alınıp üzerine 2 ml pH 9.5 tamponu, 0.4 ml Hg^{+2} ve 0.4 ml PAN çözeltileri eklenmiştir. pH ayarı yapıldıktan sonra hacim 10 ml' ye saf su ile tamamlanmıştır. Daha sonra 0.1 ml N-N dimetil N-oktilamin eklenmiştir.1 dk vorteksten sonra 15 dk santrifüj yapılmıştır. Santrifüj sonrasında, oluşan iki fazdan altta kalan su fazı bir şırınga yardımı ile atılıp tüp içerisinde kalan organik fazın hacmi 0.75 ml olacak şekilde etil alkol eklenmiştir. Her bir su örneğinde oluşan Hg^{+2}–PAN kompleksinin 555 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülerek, civa iyonu için çizilen kalibrasyon eğrisinden gerçek örneklerdeki civa miktarları belirlenmiştir.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Eser miktarda bulunan civanın mikroekstraksiyonu için geliştirilen yöntemde ortamın pH'ı, örnek hacmi, çözücü ve matriks etkisi, ligand miktarının etkisi gibi analitik değişkenler incelenerek optimize edilmiştir.

5.1. pH Etkisi

Eser miktarda bulunan civa iyonunun sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde sulu faza geçebilmesi için ortamın pH değerinin önemi büyüktür. Bu yüzden pH aralığı 6-10 arasında çalışma yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Kullanılan pH hacmi 2 ml, civa hacmi 0,4 ml ve PAN miktarı ise 0,4 ml dir.



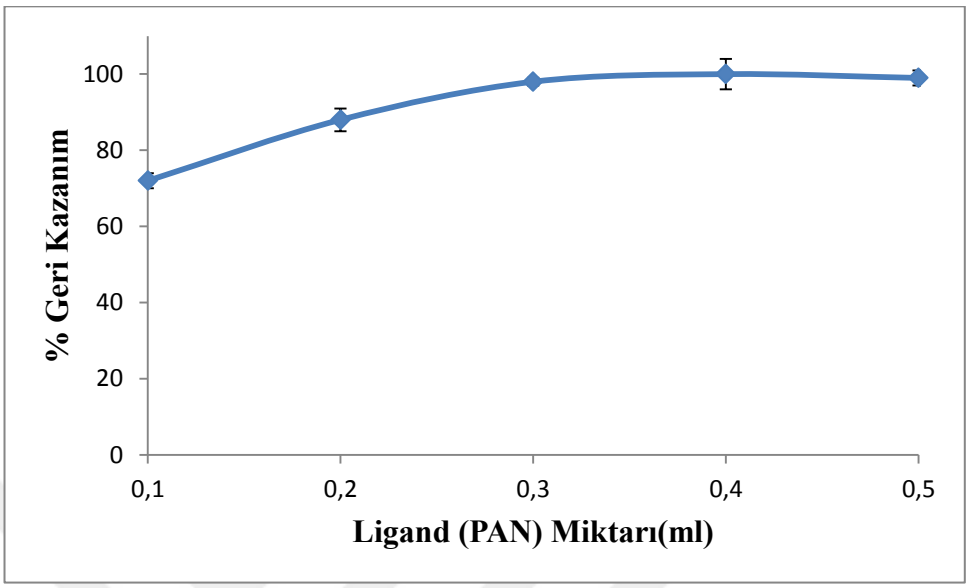
Şekil 5.1. Civanın geri kazanım verimi üzerine pH'ın etkisi

Şekilde de görüldüğü gibi civa iyonu için geri kazanma değeri en yüksek pH 9.5' de alınmıştır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalara pH 9.5 olarak devam edilmiştir.

5.2. Ligand Miktarının Etkisi

Civa iyonlarının dispersif sıvı faz ekstraksiyonunda, sıvı fazlı sisteme geçmesi için pH 9.5 tamponunda hazırlanan model çözeltilerde ligant olarak PAN kullanılmıştır. Etanol ile hazırlanmış % 0.05 (w/v)'lik PAN çözeltisinden model çözeltilere 0.1- 0.5 mL aralığında ilave edilerek optimum şartlar altında yöntem model çözeltiye uygulanmıştır. 0.1 ml çözücü eklenen çözeltilerde en yüksek geri

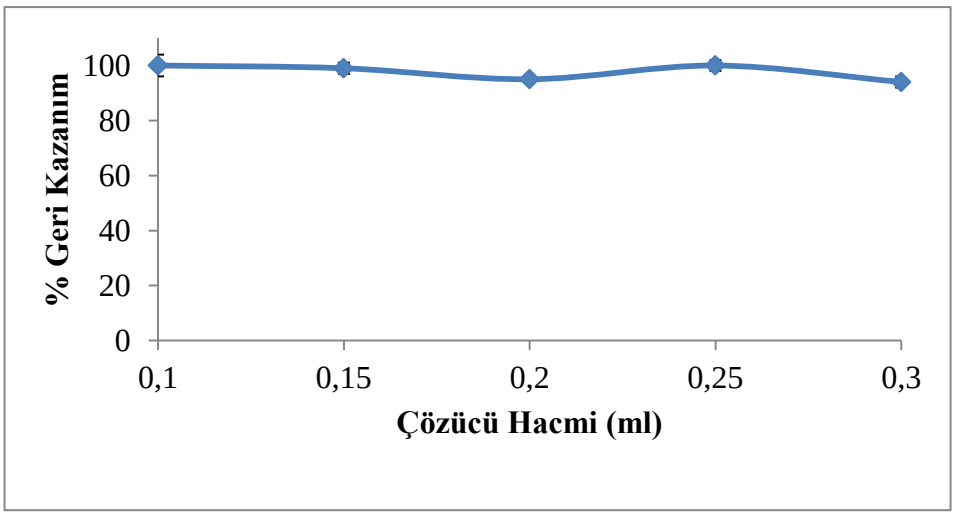
kazanma değerinin % 0.05 (w/v)'lik PAN çözeltisinden 0,4 mL ilavesinde elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.2) ve en uygun ligand miktarı olarak 0,4 mL seçilmiştir.



Şekil 5.2. Geri kazanma verimi üzerine % 0.05 (w/v)'lik PAN hacminin etkisi.

5.3. N-N dimetil N-oktilamin Etkisi

Ekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon çözücü hacminin civa iyonunun geri kazanımına etkisi incelendi. Bu amaçla, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan N-N dimetil N-oktilamin miktarı 0.1- 0.3 ml aralığında değiştirilerek belirlenen civa iyonunun geri kazanım değerleri Şekil 5.3' deki grafikte verilmiştir.

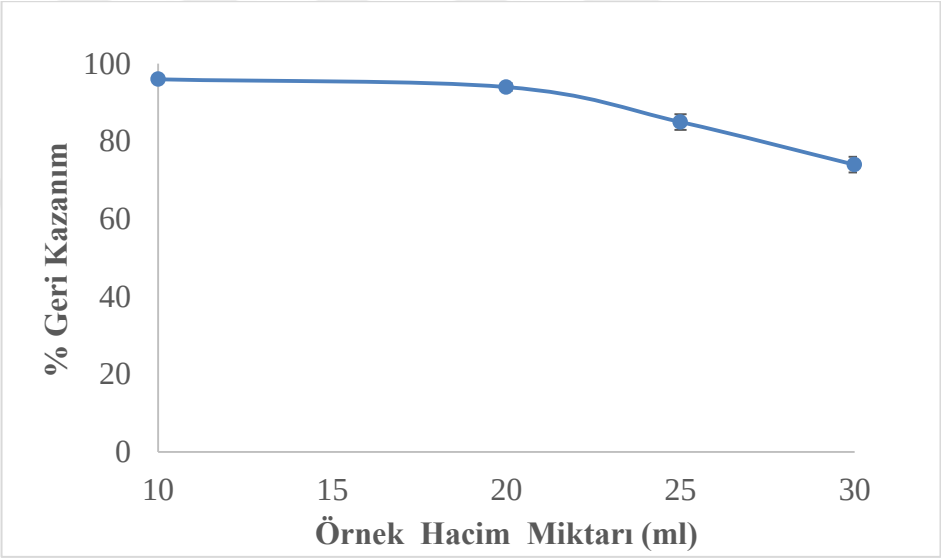


Şekil 5.3. Geri kazanma verimi üzerine N-N dimetil N-oktilamin hacminin etkisi

0,4 ml PAN ve 0,4 ml civa içeren pH 9,5 tamponuna 0,1 ml N-N dimetil N-oktilamin ekleyerek yapılan çalışmada en iyi optimum şartlar sağlandığı için bundan sonraki çalışmalarda çözücü hacmi 0,1 ml olarak belirlenmiştir.

5.4. Örnek Hacminin Etkisi

Düşük konsantrasyona sahip gerçek örnek analizinde yüksek zenginleştirme faktörü elde etmede önemli etkenlerden birisi de örnek hacmidir. Örnek hacminin eser düzeydeki metal iyonları adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 10-30 mL arasında hazırlanan model çözeltilere optimum şartlarda yöntem uygulanmış ve 555 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresinde civa için geri kazanım değerleri hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.4). Bu grafikten en uygun örnek hacmi 20 ml olarak belirlenmiştir. Son hacim 0,75 ml olduğundan 26,67 'lik bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.



Şekil 5.4. Geri kazanım değerlerine örnek hacminin etkisi

5.5. Matriks Etkisi

Birçok geçiş metali ile kompleks oluşturabilen PAN, civa iyonlarının yanında diğer metallerle de kompleks oluşturabilir. Bu durumda ekstraksiyon verimi olumsuz etkilenir. Hg-PAN kompleksinin geri kazanımına matriks etkisini incelemek amacıyla, model çözeltiler içine farklı derişimde yabancı iyonlar eklenerek geri

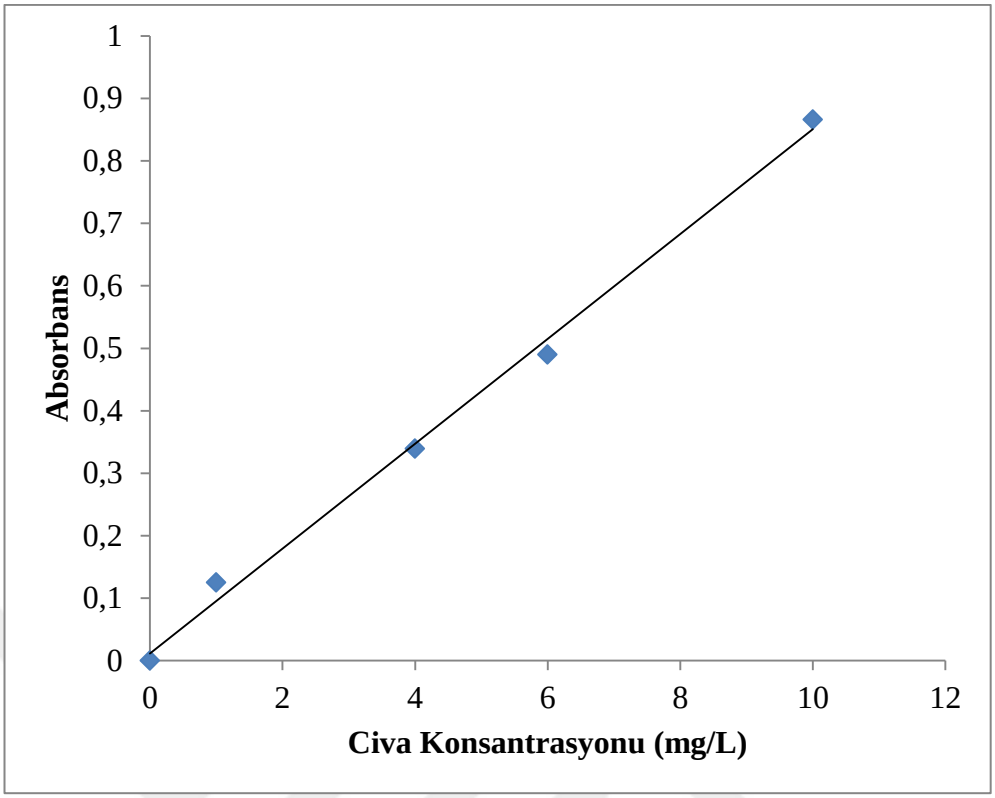
kazanım verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Geri kazanım verimleri incelendiğinde, çalışılan derişim aralıklarında matriks içinde bulunabilecek diğer metallerin, civanın geri kazanımına farklı bir etkisinin olmadığı görünmektedir.

Çizelge 5.1. Matriks iyonlarının civanın geri kazanımına etkisi

İyon	Eklenen Madde	Konsantrasyon, mg/L	% Geri kazanım
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	10000	96±2
K^+	KCl	5000	103±4
Fe^{3+}	Fe^{3+}	5	96±2
Cl^-	KCl	2500	96±1
Na^+	Na_2CO_3	10000	96±2
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	1	95±1
Ca^{2+}	$CaCl_26H_2O$	10	98±1
Mg^{2+}	$MgCl_26H_2O$	10	92±2
Cd^{2+}	$Cd(NO_3)_2$	0,5	106±1
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1500	106±1

5.6. Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı

Belirlenen en uygun deney koşullarında, yöntemin gözlenebilme sınırını belirlemek için 15 paralel kör çözelti hazırlanmış ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemle civa tayini için belirlenen gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırası ile 0.035 µg l^{-1} ve 0.12 µg l^{-1} olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisine (Şekil 5.5) ait doğru denklemi y = 0.0839x + 0.0116 (R^2= 0.996) şeklindedir (y=civa derişimi, x=absorbans).



Şekil 5.5. Civanın ekstraksiyon sonrası kalibrasyon grafiği

5.7. Gerçek Örnek Analizi

Optimize edilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile civa iyonu zenginleştirme yöntemi önce Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya araştırma laboratuvarı çeşme suyunda analiz edilmiş, daha sonrada Kayseri şehrinden alınan Kızılırmak suyuna, kuyu suyuna ve Van ilinden alınan göl suyuna uygulanarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu örnekler için elde edilen geri kazanma değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir**.** Tablo incelendiğinde % 90-105 aralığında geri kazanım verimlerinin elde edildiği görülmektedir. Elde edilen geri kazanım değerleri, geliştirilen yöntemin bu örneklerin analizinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.2. Çeşitli kaynaklardan elde edilen su örnekleri için % geri kazanım değerleri

	Eklenen (µg ml^{-1})	Bulunan (µg ml^{-1})	% Geri Kazanım
Kuyu Suyu	0	0.42±0.02	
	0.3	0.73±0.02	103
	0.9	1.35±0.02	103
Irmak Suyu	0	0.37±0.0	
	0.5	0.85.0.08	96
	1	1.42±0.04	105
Göl Suyu	0	0,20±0,03	
	0.6	0.76±0.09	93
	0.9	1.13±0.06	103
Çeşme Suyu	0	0±0	
	0.21	0.20±0.04	95
	0.4	0.38±0.00	90

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Endüstriyel faaliyetlerin fazlalaşmasıyla yaşamsal fonksiyonumuzu etkileyen kimyasallarla karşı karşıya kalma durumu gittikçe artmaktadır. Dolayısıyla içtiğimiz suyun önemi yaşamsal fonksiyonların düzenliliği ve sürekliliği açısından önem arz etmektedir. İçme sularında belli seviyelerin üzerinde istenmeyen kimyasallar kirletici olarak bilinmektedir. Ağır metaller içme suyunda ppm (mg/L) ve ppb (µg/L) konsantrasyonlarında bulunurlar. ppm (mg/L) çözücünün su olması veya hassas işlemlerde kullanılırken ppb (µg/L) değeri daha seyreltik çözeltilerde kullanılmaktadır. Ağır metallerin içme suyundaki limit değerlerini belirleme üzerinde en yoğun çalışmalar Dünya sağlık örgütü ve A.B.D. çevre koruma örgütü tarafından yapılmaktadır. Sulardaki civa seviyesini Dünya sağlık örgütü 0.001 mg/L, ABD Çevre koruma örgütü 0.002 mg/L olarak belirlemiştir. Ağır metallerin içme sularından uzaklaştırılması için çeşitli metot ve yöntemler hızla artarak devam etmektedir.

Bu çalışmada 10 ppm'lik civa iyonu için farklı su örneklerinde amin bazlı dispersif sıvı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak model çözeltiye ayırma ve zenginleştirme yapılmıştır. Daha sonra UV-Vis spektrofotometresiyle bir tayin yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde civa ile PAN (1-(2-piridazol)-2-naftol) kompleksi oluşturularak, oluşan bu kompleksin sulu fazdan mikrolitre hacminde kullanılan amin bazlı çözücü içerisine geçirilmesi sağlanmıştır.

Mikroekstraksiyon işleminin kantitatif olabilmesi için uygun pH'nın tespit edilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada ortam pH' ının etkisi 6-10 pH aralığında incelendiğinde, en iyi kantitatif geri kazanım değerinin pH 9.5' da gerçekleştiği görülmüştür.

En uygun ligand hacminin belirlenmesi için, pH 9.5'e ayarlanmış model çözeltilere % 0.05'lik PAN çözeltisinden 100-500 µl arasında ligand eklenerek civanın geri kazanımları incelenmiştir. En uygun ligand hacmi olarak 400 µl değerinin civa geri kazanımı için yeterli olduğu görülmüştür.

Çözücü olarak kullanılan N-N-dimetil-n-oksitilamin hacmi ise, 100-300 µl arasında değerlendirilmiş ve en iyi çözücü veriminin 100 µL olduğu tespit edilmiştir.

Örnek hacminin geri kazanım verimi üzerindeki etkisine bakıldığında ise, 10-30 ml arasında değişen hacimlerdeki model çözeltilere yöntem uygulanarak, en iyi kantitatif geri kazanım değerinin 20 ml'de olduğu belirlenmiştir. Ayrıca son çözelti hacmi de 0.75 ml olduğundan 26.67 katlık bir zenginleştirme gerçekleşmiştir.

Civanın amin bazlı çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile yapılan ayırma zenginleştirme işleminde kaydedilen parametreler Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Civanın sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemiyle ile ayrılma ve zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.

Parametre	Optimum Değer
pH	9.5
PAN Miktarı, µL	400
Çözücü Miktarı, µL	100
Vorteks Süresi, dk	1
Santrifüj Süresi, dk	15
Son Hacim, µL	750
Örnek Hacmi, ml	20

Geliştirilmiş olan yöntemin doğruluğunu test etmek için ırmak suyu, göl suyu, kuyu suyu ve çeşme suyu örneklerine analit eklenmiştir. İlave edilen civa iyonunun ayırma-zenginleştirme sonrasında, büyük verimlerle geri kazanıldığı görülmüştür. Bu değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Yönteme ait analitik parametreler

Parametre	
Gözlenebilme Sınırı (LOD), 3s/m, µg ml^{-1}	0.035
Tayin Sınırı (LOQ), 10s/m, µg ml^{-1}	0.12
Zenginleştirme Faktörü	26.67
Regresyon Katsayısı, R^2	0.996
Kalibrasyon Doğrusu Denklemi	y = 0.0839x + 0.0116

6.2. Öneriler

Eser oranlardaki civanın tayini için geliştirilenamin bazlı dispersif sıvı faz ekstraksiyonuyla ayırma ve zenginleştirme yöntemi şu avantajları sağlamaktadır:

- Su numunelerinde civanın kantitatif tayini, basit işlemlerle hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve kısa süre içinde sonuçlanmaktadır.
- Her laboratuvarda kolaylıkla bulunabilecek malzemelerle yapılabilmektedir.
- Çok küçük hacimlerle yani mikro boyutlarla çalışmalar yapılmaktadır.
- Geliştirilen yöntemde, tayin sırasında kullanımı zor ve pahalı olan cihazlar yerine, kullanımı daha basit olan UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır.
- Yüksek ekstraksiyon yüzdeleri elde edilmiştir.
- Çok az miktarda gerçek örnekler kullanılarak doğru sonuçlar alınmaktadır.

Geliştirilen bu yöntem ile çeşitli kaynaklardan alınan su örneklerinde toksik özelliğe sahip civa, büyük bir doğruluk ve kesinlikle tayin edilebileceği için önerilebilecek bir yöntemdir.

7. KAYNAKLAR

Açıkgöz, Ş., 2014, Su örneklerinde organik reaktifler ve uv-vıs spektrofotometre kullanarak metal tayini için bir dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (dllme) yöntemi geliştirme, Yüksek Lisans Tezi, *Bozok Üniversitesi*, Yozgat.

Akkaya, E., 2018, Determination of trace and ultra trace cadmium in different matrices using microextraction strategies and analysis methods republic of Turkey, M.Sc. Thesıs, *Yıldız Technıcal Unıversıty*, İstanbul.

Akkuşlu, Y., 2018, Yeni aminofosfinlerin ve kalkojen türevlerinin sentezi, sıvı sıvı ekstraksiyon özelliklerinin ve antimikrobiyal etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi*, Niğde.

Aksoy, B., 2017, İyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bakır, kurşun, altın, palladyum deriştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Altun, F., 2013, Zenginleştirme yöntemleri ile bazı ağır metallerin tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Alver, E., 2011, Sigara izmarit zifirinde PAH'ların HPLC/UV sistemde tayini: zenginleştirme ve ön temizlemede oyuk (hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyonun (HF–LPME) kullanılması, Doktora Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi*, Kırıkkale.

Alver, E., Demirci, A. ve Özcimder, M., 2012, Microextraction methods, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 30, 75-90.

Alver, E., Demirci, A. ve Özcimder, M., 2013, Oyuk (hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyon, *Sakarya University Journal of Science*, 17 (1), 17-26.

Anonim, 2011, Kimyager, https://kimyasimya.blogspot.com/2011/07/deney-1-uv-vis spektrofotometre.html: [11.06.2019].

Anonim, 2015, Mikro ekstraksiyon ve dispersif sıvı sıvı ekstraksiyonu, https://zaferbayhan.wordpress.com/2015/11/06/mikro-ekstraksiyon-ve-dispersif-sivi-sivi-ekstraksiyonu/: [11.06.2019].

Anonymous, 2004, Mercury - your health and the environment; a resource tool, Health Canada Mercury Issues Task Group Health Canada https://www.canada.ca/en/health-canada/services/food-nutrition/reports-publications/human-health-risk-assessment-mercury-fish-health-benefits-fish-consumption.html: [11.06.2019].

Antep, H., 2013, Chromatographic and Spectroscopic Determinations of Some Mycotoxins and Metals Using Novel Liquid Extraction Methods in Various Food Products, *Dokuz Eylul Unıversıty Graduate School Of Natural And Applıed Scıence*, İzmir.

Atılgan, S., 2011, Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayin Öncesi Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*

Aydin, F., Yilmaz, E. ve Soylak, M.,2016, Ultrasonic-assisted supramolecular solvent-based liquid phase microextraction of mercury as 1-(2-pyridylazo)- 2-naphthol complexes from water samples, *Internatıonal Journal Of Envıronmental Analytıcal Chemıstry,* VOL. 96, NO. 14, 1356–1366

Aydin, F., Yilmaz, E. ve Soylak, M., 2017, A simple and novel deep eutectic solvent based ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method

for malachite green in farmed and ornamental aquarium fish water samples, *Microchemical Journal*, 132, 280-285.

Bagheri, H. ve Naderi, M., 2009, Immersed single-drop microextraction–electrothermal vaporization atomic absorption spectroscopy for the trace determination of mercury in water samples, *Journal of hazardous materials*, 165 (1-3), 353-358.

Bahta, M. ve Ahmed, N., 2018, Design and synthesis of 1, 4-benzothiazine hydrazide as selective and sensitive colorimetric and turn-on fluorometric sensor for Hg2+ detection in aqueous medium, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 357, 41-48.

Baysal, A., 2005, Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Baytak, S., 2003, Mn (II), Co (II), Fe (III) ve Cr (III) İyonlarının Mikroorganizma Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara.

Cellat, K., 2011, Bazı endemik bitkilerin uçucu yağ bileşenlerinin ekstrakte edilmesi ve İçeriklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tez, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.

Chapman, T., 1987, Extraction-Metals processing. In the book of Handbook of separation technology, ed. Rousseau, RW. New York, John Wiley & Sons Inc., USA.

Çalışır, F., 2008, Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bazı eser elementlerin tayin öncesi çeşitli yöntemlerle ayrılması ve zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

D, D. J., 2009, Exraction techniques in analytical sciences, *UK*, The Graduate School and School of Applied Sciences Northumbria University, p.

Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H. ve Kamranzadeh, E., 2009, Separation/preconcentration and determination of cadmium ions by solidification of floating organic drop microextraction and FI-AAS, *Talanta*, 79 (4), 1061-1065.

Dağcı, M., 2014, Garcinia Mangostana kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi., Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi*, Kütahya.

Dalcı, B. K., 2014, Sulu Örneklerde Eser Düzeydeki Ağır Metal Iyonlarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Ile Tayini Için Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon Tekniği İle Önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.

Demirci, H., 2013, Triazol türevi bir ligant kullanılarak çeşitli matrikslerde birlikte çöktürme yöntemi ile eser element analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi* Trabzon.

Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A., Di Natale, M., Karatza, D. ve Musmarra, D., 2006, Capture of mercury ions by natural and industrial materials, *Journal of hazardous materials*, 132 (2-3), 220-225.

Dolatto, R. G., Messerschmidt, I., Pereira, B. F., Martinazzo, R. ve Abate, G., 2016, Preconcentration of polar phenolic compounds from water samples and soil

extract by liquid-phase microextraction and determination via liquid chromatography with ultraviolet detection, *Talanta*, 148, 292-300.

Dönmez, Ş., 2016, Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile kurşunun tayini için yöntem geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi*, İstanbul.

Emel, Ö. ve YALÇIN, S. S., 2011, Kursun, civa, kadmiyum: çocuk sağlığına etkileri ve temasın belirlenmesinde saç örneklerinin kullanımı, *Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi*, 3 (2), 73-81.

Erbaş, Z., 2015, Bazı metal iyonlarının patent blue v ile çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde zenginleştirilmesi ve alevli AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Nevşehir Üniversitesi*, Nevşehir.

Ercan, Ö., 2008, Bakır (II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Erdoğan, N., 2005, Birlikte Çöktürme İle Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi Ve AAS İle Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Eyupoglu, V. ve Polat, E., 2015, Evaluation of Cd (II) transport with imidazolium bromides bearing butyl and isobutyl groups as extractants from acidic iodide solutions by liquid–liquid solvent extraction, *Fluid Phase Equilibria*, 394, 46-60.

Fırat, M., 2018, Kadmiyumun dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon sonrası yarıklı kuvars tüp alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile eser seviyelerde tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Gaga, E. O., 2004, Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara, *PhD. The Middle East of Technical University*.

Gao, Z. ve Ma, X., 2011, Speciation analysis of mercury in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 702 (1), 50-55.

Gonzalez-Raymat, H., Liu, G., Liriano, C., Li, Y., Yin, Y., Shi, J., Jiang, G. ve Cai, Y., 2017, Elemental mercury: its unique properties affect its behavior and fate in the environment, *Environmental pollution*, 229, 69-86.

Gutiérrez-Mosquera, H., Sujitha, S., Jonathan, M., Sarkar, S., Medina-Mosquera, F., Ayala-Mosquera, H., Morales-Mira, G. ve Arreola-Mendoza, L., 2018, Mercury levels in human population from a mining district in Western Colombia, *Journal of Environmental Sciences*, 68, 83-90.

Güçer, Ş., Şahan, Y., Çelik, G. ve Başoğlu, F., 2005, Atomik Absobsiyon Spektrofotometresi İle Zeytin Örneklerinde Demir, Bakır, Çinko ve Cıva Analizleri Örnek Hazırlama Basamağının Optimizasyonu, *GIDA/THE JOURNAL OF FOOD*, 30 (2), 89-95.

Gülmez, Ş., 2010, Altın-APDC birlikte çöktürme yöntemiyle bazı eser elementlerin deriştirilmesi ve AAS ile tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli.

Höl, A., 2011, Bazı metal ve organometalik bileşiklerin kromatografik ve spektroskopik tayinleri, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli.

Jimoh, M., 2006, Development of hyphenated micro-analytical methods for trace metal fractionation and their application to environmentally relevant solid matrices, 83, 26-27.

Kakhki, M. R., Nejati-Yazdinejad, M. ve Kakeh, F., 2013, Extraction and determination of Rose Bengal in water samples by dispersive liquid–liquid microextraction coupled to UV–Vis spectrophotometry, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2518-S2522.

Kaykhaii, M., Sargazi, M., 2013 ,Comparison of two novel in-syringe dispersive liquid–liquid microextraction techniques for the determination of iodide in water samples using spectrophotometry, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121 (2014) 173–179

Kantürer, D., 2012, Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon tekniği ile Cu (II)'nin önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi*, Balıkesir.

Karatepe, A., 2006, Chromosorb-105 reçinesi ve membran filtre kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve türlemesi, Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Kaya, M. E., 2014, Mikroekstraksiyon yöntemi ile yapılan ilaç analizleri, Bitirme Ödevi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Kaymakçı, E., 2014, Polianilinin eser element önderiştirilmesinde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli.

Kıranartlıgiller, E., 2014, Mikroekstraksiyon ile bakırın deriştirilmesi ve spektrometrik tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Kırış, T., 2012, Bazı eser elementlerin katı-faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve AAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi*, Tokat.

Kürekci, E. F., 2011, Sulardaki arseniğin uygun ligandlar kullanılarak ön zenginleştirilmesi ve aas hidrür tekniği ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Mahbub, K. R., Krishnan, K., Naidu, R., Andrews, S. ve Megharaj, M., 2017, Mercury toxicity to terrestrial biota, *Ecological Indicators*, 74, 451-462.

Memon, Z. M., Yilmaz, E. ve Soylak, M., 2017, Multivariate statistical design optimization for ultrasonic-assisted restricted access supramolecular solvent-based liquid phase microextraction of quercetin in food samples, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14 (12), 2521-2528.

Olgaç, E., 2015, Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirme sonrası indirekt spektrofotometri ile alkollü ve alkolsüz bazı içecek ve sebzelerde eser nitritin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi*, Sivas.

Ozdemir, S., Kilinc, E., Celik, K. S., Okumus, V. ve Soylak, M., 2017, Simultaneous preconcentrations of Co2+, Cr6+, Hg2+ and Pb2+ ions by Bacillus altitudinis immobilized nanodiamond prior to their determinations in food samples by ICP-OES, *Food chemistry*, 215, 447-453.

Özdemir, C., 2014, Altın ve palladyumun dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ve aas ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Özdil , H. E., 2012, Civa ön zenginlestirilmesinde Schiff bazı kullanılması ve civanın aas soguk buhar teknigi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Öztürk, A. N., 2014, Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu İle Maya Atıksuyu Membran Çıkışından Uçucu Yağ Asidi Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul

Parviz, R. ve Honari, M., 2016, Solidified floating organic drop micro-extraction (SFODME) for simultaneous separation/pre-concentration and determination of cadmium by atomic absorption spectroscopy, *BULGARIAN CHEMICAL COMMUNICATIONS*, 48, 43-50.

Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., Vidal, L. ve Canals, A., 2009, Speciation of mercury by ionic liquid-based single-drop microextraction combined with high-performance liquid chromatography-photodiode array detection, *Talanta*, 78 (2), 537-541.

Peng, B., Shen, Y., Gao, Z., Zhou, M., Ma, Y. ve Zhao, S., 2015, Determination of total iron in water and foods by dispersive liquid–liquid microextraction coupled with microvolume UV–vis spectrophotometry, *Food chemistry*, 176, 288-293.

Pourreza, N., Rastegarzadeh, S. ve Larki, A., 2015, Determination of fungicide carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV–vis spectrophotometry, *Talanta*, 134, 24-29.

Rastegarzadeh, S., Pourreza, N. ve Larki, A., 2013, Dispersive liquid–liquid microextraction of thiram followed by microvolume UV–vis spectrophotometric determination, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114, 46-50.

Roundhill, D. M., Solangi, I. B., Memon, S., Bhanger, M. ve Yilmaz, M., 2009, The liquid–liquid extraction of toxic metals (Cd, Hg and Pb) by calixarenes, *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 10 (1-2), 1-13.

Saatcı, A. D., 2012, Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi İle Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Sarafraz-Yazdi, A. ve Amiri, A., 2010, Liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 29 (1), 9-11.

Sarı, S., 2011, Bazı eser ağır metallerin 1-(2-piridilazo)-2-naftol şelatları olarak chromosorb 105 dolgulu kolonla önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli.

Sharifi, V., Abbasi, A. ve Nosrati, A., 2016, Application of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid–liquid microextraction techniques in analytical toxicology, *journal of food and drug analysis*, 24 (2), 264-276.

Soylak, M. ve Kiranartligiller, E., 2017, A simple vortex-assisted dispersive liquid–liquid microextraction system for copper (II) to preconcentration and separation from natural water and table salt samples, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42 (1), 175-181.

Sui, N., Liu, F., Wang, K., Xie, F., Wang, L., Tang, J., Liu, M. ve William, W. Y., 2017, Nano Au-Hg amalgam for Hg2+ and H2O2 detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252, 1010-1015.

Trasande, L., Landrigan, P. J. ve Schechter, C., 2005, Public health and economic consequences of methyl mercury toxicity to the developing brain, *Environmental health perspectives*, 113 (5), 590-596.

Tural, S., 1995, Bor ekstraksiyonu için bir diol sentezi ve borun sıvı- sıvı ekstraksiyonunda kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi*, Diyarbakır.

Ulutürk, H., 2016, Bazı eser düzey metallerin sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılarak tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Çankırı Karatekin Üniversitesi*, Çankırı.

Uslu, M., 2014, Sofra tuzu örneklerindeki bazı eser elementlerin İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri ile aerosol seyrelme yöntemi uygulanarak kolay ve hızlı tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Çankırı Karatekin Üniversitesi* Çankırı.

V., G., 2007, Teta bağlı silika jel ile bazı eser elementlerin zenginleştirme şartlarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi*, Sakarya.

Vallecillos, L., Borrull, F. ve Pocurull, E., 2012, Determination of musk fragrances in sewage sludge by pressurized liquid extraction coupled to automated ionic liquid- based headspace single- drop microextraction followed by GC-MS/MS, *Journal of separation science*, 35 (20), 2735-2742.

Vičkačkaitė, V. ve Padarauskas, A., 2012, Ionic liquids in microextraction techniques, *Central European Journal of Chemistry*, 10 (3), 652-674.

Viñas, P., Martínez-Castillo, N., Campillo, N. ve Hernández-Córdoba, M., 2010, Liquid–liquid microextraction methods based on ultrasound-assisted emulsification and single-drop coupled to gas chromatography–mass spectrometry for determining strobilurin and oxazole fungicides in juices and fruits, *Journal of Chromatography A*, 1217 (42), 6569-6577.

Yiğit, S., 2013, Membran filtre üzerinde germanyumun zenginleştirmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Yıldız, Ö., 2011, Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirildikten sonra bazı eser elementlerin tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi*, Tokat.

Yılmaz, E., 2012, Karbon nanotüp üzerinde bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri.

Zanjani, M. R. K., Yamini, Y., Shariati, S. ve Jönsson, J. Å., 2007, A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop, *Analytica Chimica Acta*, 585 (2), 286-293.

Zhang, J. W., Ke, X. J., Wang, Y. K., Du, X., Ma, J. J. ve Li, J. C., 2011, Development of Dispersive Liquid- Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop for the Determination of Trace Cobalt in Water Samples, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 58 (7), 911-918.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı Soyadı: Selver Doğru

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 29 Eylül 1991, Kayseri

Medeni Durumu: Evli

Tel: +905051351561

Yazışma Adresi: Akbülbül caddesi. Oğuzgül Sitesi.A blok. No:25/6 Erkilet / KAYSERİ

E-mail: selversinan930@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lisans	Nevşehir Hacı Bektaşı Veli Üniversitesi, NEVŞEHİR	2015
Lise	Hakkı Altop Lisesi, KAYSERİ	2009

YABANCI DİL

İngilizce

UZMANLIK ALANI

Dispersif Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemiyle Civanın Zenginleştirilmesi Sonrası Spektrometrik Tayinleri

BİLDİRİLER

S. Doğru, E. Yılmaz, S. B. Gündüz, M. Soylak, "Amine-based liquid phase microextraction recovery of Hg(II) from aqueous solutions in the presence of PAN", 4th International Türk-Pak Conference Chemical Sciences (ITPCCS 2017) Kongresi, 26-28 Ekim 2017**,** Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.