

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYONİK SIVI KULLANILARAK SULU
ÇÖZELTİDEN BAZI METALLERİN
EKSTRAKSİYONU

Kamil BOSTANCI

Ocak, 2018
İZMİR

İYONİK SIVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BAZI METALLERİN EKSTRAKSİYONU

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

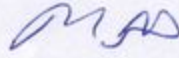
Kamil BOSTANCI

Ocak, 2018

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

KAMİL BOSTANCI, tarafından **PROF. DR. MELEK MERDİVAN** yönetiminde hazırlanan “**İYONİK SIVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BAZI METALLERİN EKSTRAKSİYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Melek MERDİVAN

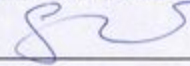
Yönetici

Prof. Dr. Sule ATAS



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Sevil Aytekin Siler



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve her konuda benden desteğini esirgemeyen, beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Melek MERDİVAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardımlarını ve desteğini esirgemeyen her zaman olumlu katkıları ile destek olan Kimyager Fatih TURAN' a

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışmalarımda bana yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Hayriye Mine ANTEP' e

Tez çalışmam boyunca laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Uzman Taşkın MUMCU' ya

DEU 2015. KB. FEN. 042 nolu proje ile tez çalışmalarımı destekleyen Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne

Her zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, daima yanımda olan aileme ve eşim Selin BOSTANCI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Kamil BOSTANCI

İYONİK SIVI KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN BAZI METALLERİN EKSTRAKSİYONU

ÖZ

Bu çalışmada, çevresel su örneklerinde bulunan eser düzeydeki metal iyonlarının seçici ekstraksiyonu için sulu ikili-faz sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen sulu ikili-faz sistemi ile çevresel sularda bulunan eser düzeydeki bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonları ön deriştirilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Sulu ikili-faz sistemi iyonik sıvı ve inorganik tuz kullanılarak oluşturulmuştur. Metalin sulu fazda kompleks oluşturması içinde 8-hidroksikinolin ligandı ve faz oluşumuna katkı için triton X-100 yüzey aktif maddesi kullanılmıştır. İyonik sıvı olarak, anyonu bromür olan üç farklı katyonik gruba sahip (fosfonyum, amonyum ve imidazolyum) iyonik sıvıları ile inorganik tuz olarak dipotasyum hidrojen fosfat tuzu kullanılmıştır. Eklenen iyonik sıvı miktarı, tuz türü ve miktarı, ligand miktarı, kompleksleşme pH sı ve yüzey aktif madde miktarı ayrı ayrı incelenerek metal iyonlarının sulu ikili-faz sistemi ile ekstraksiyonu optimize edilmiştir.

Anyonu bromür olan fosfonyum, amonyum ve imidazolyum katyonu içeren iyonik sıvılar için 75 mg ile yüzde 85 üzerinde geri kazanım elde edildi. Bu çalışmada kompleksleşme pH'sının etkisi 3-9 aralığında incelenmiştir ve pH 7 de en iyi geri kazanım elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda optimum ligand derişimi 5×10^{-4} mol/L olarak belirlenmiştir. Triton X-100 yüzey aktif maddesi için optimum miktar 100 mg olarak tespit edilmiştir. Geri kazanım optimizasyon koşullarında çalışılan tüm iyonik sıvılar için yüzde 85-100 aralığında elde edilmiştir.

Elde edilen iyonik sıvıca zengin fazın hacmi iyonik sıvılara bağlı olarak 250–700 μ L aralığında elde edilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı Cu(II) için 20-500 ppb, Ni(II), Zn(II) ve Co(II) için 50-500 ppb arasında bulunmuştur. LOD ve LOQ değerleri çalışılan metal iyonları için sırasıyla 11-17 ppb ve 44-54 ppb aralığında bulunmuştur.

Geliştirilen yöntem musluk suyu, kuyu suyu ve deniz suyu örneklerine başarı ile uygulanmıştır, yöntemin doğruluğu gerçek örneklere 0,1 ve 0,3 mg/L derişimlerinde bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonu eklenerek incelenmiş ve geri kazanım yüzde 65-104 olarak elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Önderiştirme, bazı metal iyonları, sulu ikili-faz sistemi, iyonik sıvı, AAS



EXTRACTION OF SOME METALS FROM WATER SOLUTION BY USING IONIC LIQUIDS

ABSTRACT

In this study, the aqueous two-phase system was developed for the selective extraction of trace metal ions found in environmental water samples. The copper (II), nickel (II), zinc (II) and cobalt (II) ions found at trace level in environmental water were preconcentrated by the novel aqueous two-phase system and determined using flame atomic absorption spectrometry. This aqueous two-phase system is achieved using ionic liquid and inorganic salt. The 8-hydroxyquinoline ligand for metal-complex formation with metal ions in aqueous phase and triton X-100 surfactant for phase formation were used. Ionic liquids with three different cationic groups (phosphonium, ammonium and imidazolium) having bromide as anion group and potassium dihydrogenphosphate as inorganic salt were used. The amount of ionic liquid, type and amount of salt, amount of ligand, complexation pH and amount of surfactant amount were investigated one by one to optimize the novel aqueous two-phase system.

Recoveries with the studied all ionic liquids as 75 mg were found over 85 percent. The effect of complexing pH was investigated in the range of 3-9 and the best extraction efficiency was obtained at pH 7. Optimum ligand concentration was determined as 5×10^{-4} mol/L. The optimum amount of triton X-100 surfactant was determined as 100 mg. Recovery was obtained in the range of 85-100 percent for all ionic liquids.

The volume of ionic liquid rich upper phase was in the range of 250-700 μ L. Linear ranges for Cu(II) and for Ni(II), Zn(II) and Co(II) were in the range of 20-500 ppb and 50-500 ppb, respectively. LOD and LOQ values for all studied metal ions were found as 11-17 ppb and 44-54 ppb, respectively. The developed method has been successfully applied to tap water, ground water, sea water samples. The accuracy of

the method was evaluated by spiking 0.1 mg/L and 0.3 mg/L mix metal ion solution (copper (II), nickel (II), zinc II) and cobalt (II)) into real samples, and the recoveries were obtained within 65-104 percent.

Keywords: Preconcentration, some metal ions, aqueous two-phase system, ionic liquid, AAS



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Bakır	1
1.1.1 Sağlığa Etkileri	1
1.1.2 Çevresel Sularda Bakır	2
1.2 Nikel	3
1.2.1 Sağlığa Etkileri	4
1.2.2 Çevresel Sularda Nikel	4
1.3 Kobalt	5
1.3.1 Sağlığa Etkileri	5
1.3.2 Çevresel Sularda Kobalt	5
1.4 Çinko	6
1.4.1 Sağlığa Etkileri	6
1.4.2 Çevresel Sularda Çinko	7
1.5 Ekstraksiyon	7
1.5.1 Sulu İkili-Faz Sistemi	8
1.5.1.1 Faz Dengesi Üzerine İnorganik Tuzların Etkisi.....	9

1.5.1.2 Faz Dengesi Üzerine İyonik Sıvıların Etkisi	10
1.5.1.3 Sulu İkili-Faz Sistemi Avantajları	10
1.6 İyonik Sıvılar	11
1.6.1 İmidazolyum İyonik Sıvılar	12
1.6.2 Fosfonyum İyonik Sıvılar	13
1.6.3 Tetra Amonyum İyonik Sıvılar	13
1.6.4 Pirolidinyum İyonik Sıvılar	14
1.7 Yüzey Aktif Maddeler	14
1.7.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	15
1.7.1.1 Anyonik Yüzey Aktif Madde	15
1.7.1.2 Katyonik Yüzey Aktif Madde	16
1.7.1.3 İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler	16
1.7.1.3.1 Triton X-100 Yüzey Aktif Maddesi	17
1.7.1.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	18
1.8 8-Hidroksikinolin	18
1.9 Literatür Araştırmaları	20
1.10 Çalışmanın Amacı	24

BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM..... 26

2.1 Cihazlar	26
2.2 Reaktifler	26
2.3 Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanışı	27
2.4 Sulu İkili-Faz Sistemi (SİFS)	28
2.5 Metallerin AAS ile Analizi	28
2.6 Gerçek Örnekler	28

BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA 30

3.1 Sulu İkili-Faz Sistemi Optimizasyonu	30
3.1.1 Tuz Türü Seçimi	30
3.1.2 Yüzey Aktif Madde Seçimi	31
3.1.3 Ekstraksiyon verimine pH'ın etkisi	32
3.1.4 Kompleksleyici Reaktif Etkisi	33
3.1.5 İyonik Sıvı Seçimi ve Miktarının Etkisi	34
3.1.6 Kompleksleşme pH'ının Etkisi	35
3.1.7 Ligand Değişiminin Etkisi	38
3.1.8 Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi	39
3.1.9 Tuz Miktarının Etkisi	39
3.1.10 Girişim Etkisi	40
3.2 Sulu İkili-Faz Sisteminin Analitik Performansı	41
3.3 Gerçek Örnekler	43

BÖLÜM DÖRT - DEĞERLENDİRME 46

KAYNAKLAR 48

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Sulu ikili-faz sistemi	8
Şekil 1.2 İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan organik katyon ve anyonlar.....	12
Şekil 1.3 Yüzey aktif maddelerin yapısı	15
Şekil 1.4 Anyonik yüzey aktif madde yapısı	16
Şekil 1.5 Katyonik yüzey aktif madde yapısı	16
Şekil 1.6 İyonik olmayan yüzey aktif madde yapısı	17
Şekil 1.7 Triton X-100 yüzey aktif maddesinin yapısı	17
Şekil 1.8 Amfoterik yüzey aktif madde yapısı.....	18
Şekil 1.9 8-HQ bileşiğinin açık yapısı	19
Şekil 1.10 8-HQ ligandının metaller ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonu.....	19
Şekil 3.1 Sulu ikili-faz sisteminin oluşturulmasında tuz miktarı	31
Şekil 3.2 Sulu ikili-faz sisteminde yüzey aktif madde miktarı	32
Şekil 3.3 Sulu ikili-faz sisteminde ekstraksiyon verimine pH etkisi	33
Şekil 3.4 Sulu ikili-faz sisteminde ekstraksiyon verimine kompleksleyici reaktifin etkisi	34
Şekil 3.5 Sulu ikili-faz sisteminde iyonik sıvı türü ve miktarının etkisi.....	35
Şekil 3.6 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi.....	36
Şekil 3.7 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi.....	36
Şekil 3.8 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi.....	37
Şekil 3.9 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi.....	37
Şekil 3.10 Sulu ikili-faz sisteminde ligand derişiminin etkisi.....	38
Şekil 3.11 Sulu ikili-faz sisteminde yüzey aktif madde miktarının etkisi.....	39
Şekil 3.12 Sulu ikili-faz sisteminde tuz miktarının etkisi	40

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 AAS çalışma koşulları	28
Tablo 3.1 Sulu ikili-faz sisteminde bakır(II) iyonunun analitik performansı	42
Tablo 3.2 Sulu ikili-faz sisteminde nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonlarının analitik performansı.....	43
Tablo 3.3 Gerçek örneklerde bakır(II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4)	44
Tablo 3.4 Gerçek örneklerde nikel (II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4)	44
Tablo 3.5 Gerçek örneklerde kobalt(II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4).....	44
Tablo 3.6 Gerçek örneklerde çinko(II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4)	45

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Bakır

Bakır, kullanım alanı oldukça yaygın olan bir elementtir. Farklı teknolojik uygulamalar için birçok temel özelliği vardır ve her yıl daha yüksek bir oranda üretilmektedir. Başlıca elektrik malzemeleri, inşaat, taşıma ve endüstriyel makine parçalarında kullanılmaktadır (Lemos, Santos, Rodrigues, Silva, ve Silva, 2012). Bakır aynı zamanda jeokimyada da önemli bir yere sahiptir. Bazı fiziksel ve kimyasal bozulmalar sonrasında bakır silikat, sülfidler ve oksitlerden kolayca serbest kalabilmekte ve daha sonra toprağa ve çevresel sulara karışabilmektedir (Sabermahani, Taher, Bahrami, ve Fozooni, 2011).

Bakır, fosil yakıt kullanımı, madencilik, odun ve fosfat gübresi üretimi gibi insan faaliyetleri vasıtasıyla doğaya karışabildiği gibi yanardağlar ve orman yangınları gibi doğal olaylarla da çevreye karışabilmektedir (Özzeybek ve diğer., 2017).

Son yıllarda ağır metallerin kullanımındaki hızlı artış nedeniyle doğal su kütlelerinde ve topraklarda kaçınılmaz olarak ağır metal iyonlarında bir artış gözlenmektedir. Doğada ağır metal iyonlarının bulunması, biyobozunur olmaması ve toksik etkisinden dolayı tehlikelidir (Fernandez ve diğer., 2010). Ayrıca besin zinciri boyunca canlı dokularda birikmesi ciddi bir sağlık tehlikesi oluşturmaktadır.

1.1.1 Sağlık Etkileri

Bakır hem bitkiler hem de hayvanlar için bir iz besin maddesi olarak gereklidir, ancak aşırı miktarda toksiktir. Serbest bakır iyonun deniz canlıları için de oldukça toksik olduğu bilinmektedir (Durukan, Şahin, ve Bektaş, 2011).

Ağır metal iyonlarının doğada düşük derişimlerde bulunmasına rağmen, kalıcı çevresel kirleticiler olarak, çevresel suları bu metal iyonları kirletmektedir. Bakır, kobalt ve çinko birçok vücut fonksiyonunda önemli bir role sahip olan eser elementlerdir. Bununla birlikte, bu metal iyonlarının fazlalığı toksik etkilere neden olabilir, insan vücudundaki yüksek miktarlarda bakır mide bulantısı, kusma, diyare ve mide krampları gibi mide ve bağırsak rahatsızlığına neden olabilmektedir (Rajabi, Asemipour, Barfi, Jamali, ve Behzad, 2014).

Bu nedenle bu elementin iz miktarının belirlenmesi önemlidir çünkü ekosistem ve insan sağlığı üzerinde birçok yararlı ve tehlikeli etkileri vardır.

1.1.2 Çevresel Sularda Bakır

Ağır metal iyonlarının çevreye olan dayanıklılığı organik kirleticilerden farklı olan bir konuyu oluşturur, çünkü metaller kimyasal olarak veya biyolojik olarak bozunamaz ve toksik seviyelerde kolayca birikebilir (Wang ve Ren, 2014; Jia, Han, Liu, Duan, ve Chen, 2010).

Ağır metallerin içinde bakır birçok biyolojik fonksiyonu olan vazgeçilmez bir elementtir fakat çok fazla birikimi de zararlı olabilir. İçme suyunda 4 mg/L üzerinde bakır bulunması insanlarda gastrointestinal bozukluklara yol açabilir, yüksek seviyelerde ise hemoliz veya karaciğer ve böbrek hasarları meydana gelebilir (Ayala-Cabrera ve diğer., 2016).

İçme sularında bakır varlığı bakır sıhhi tesisatların kullanılmasından dolayı çoğunlukla korozyona bağlı oluşur. İçerdiği bakır miktarı ise $\leq 0,005$ ve 30 mg/L arasındadır. ABD Çevre Koruma Ajansı (US-EPA), 1991 yılında içme sularında bakır derişiminin eylem seviyesini 1,3 mg/L olarak oluşturdu. Buna karşı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) şu anda 2 mg/L değerini kılavuz değer olarak almaktadır (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, 2014; Dünya Sağlık Örgütü, 2004).

Ağır metal içeren endüstriyel atık sular farklı endüstrilerden üretilmektedir. Elektrolitik kaplama ve metal yüzey işleme işlemleri, çeşitli uygulamalarla ağır metal içeren önemli miktarlarda atık su üretir (Barakat, 2011).

Bakır ve bileşikleri pek çok sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır ve pek çok potansiyel bakır kirliliği kaynağı bulunmaktadır. Bu kaynaklardan oluşan bakır kirliliğine insanların devamlı olarak maruz kalması akciğer kanseri, depresyon ve karaciğer, böbrek bozuklukları gibi birçok sağlık problemlerine yol açmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık suların çevreye deşarj edilmeden önce, halk sağlığını korumak için ve bitki, hayvan ve insan üzerindeki zararlı etkileri ortadan kaldırmak için metalin endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması gerekmektedir (Mousavi, Hosseinifar, ve Jahed, 2010).

Yeraltı sularındaki metallerin doğal derişimi, topraktaki metal derişimine ve altında yatan jeolojik yapılara, suyun asitliği, humus içeriği ve tanecik madde derişimine bağlı olarak değişir. Endüstriyel ve evsel su atıklarının deşarjları, doğrudan veya dolaylı olarak kanalizasyon sistemlerindeki sızıntılarla, yüzey ve yeraltı sularında aşırı kirliliğe neden olur (Raj, Raina, Mohineesh, ve Dogra, 2013).

1.2 Nikel

Gümüş beyaz renğinde sert bir metal olan nikel, yeryüzünde % 0,008'lik bir derişime sahip 24. en bol elementtir (Coman, Robotin ve Ilea, 2013). Nikel bileşikleri ve nikel alaşımları birçok endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Nikel en çok, paslanmaz çelik, demir dışı alaşımlar, yüksek korozyon ve sıcaklık direnci özelliklerine sahip nikel esaslı süper alaşımların üretimi için kullanılır (Reck, Müller, Rostkowski, ve Graedel, 2008).

Nikel alaşımları endüstriyel makinelerden hassas elektronik parçalara kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır (Marafi ve Stanislaus, 2011). Nikel hidroksitlerde, nikel

bazlı şarj edilebilir pillerde oldukça yaygın kullanılmaktadır (Shukla, Venugopalan, ve Hariprakash, 2001).

1.2.1 Sağlık Etkileri

Yüksek derecede nikel kirliliği içeren ortamlarda nikel maruz kalma insanlarda deri hastalıklarından akciğer hastalıklarına kadar birçok hastalıklara neden olabilmektedir. İnsanların nikel kirliliğine maruz kalması hava, su ve yiyecek gibi çeşitli kaynaklardan kaynaklanmaktadır. Nikel her zaman çeşitli ortamlarda bulunduğu için düşük miktarlarda nikel maruz kalmanın önüne geçilemez ve insanlara zararı olmayabilir (Kasprzak, Sunderman, ve Salnikow, 2003).

Nikel kirliliğine bağlı sağlık sorunları nikel işleme alanlarında veya yakınında bulunan yüksek dozda nikel maruz kalmadan kaynaklanmaktadır (Denkhaus ve Salnikow, 2002).

1.2.2 Çevresel Sularda Nikel

Yeraltı suları, insanlara zararlı olan kaya ve topraktan çözünmüş nikel ve diğer metalleri içerebilir. Nikelin günlük ortalama tahmini alımı 0,1 mg/gün ile 0,3 mg/gün arasında değişmektedir. Gıdalardan nikel alımının günde 0,2 mg'dan düşük olduğu tahmin edilmektedir. İçme suları genellikle günde 5-25 µg nikel alımına katkıda bulunurlar ve bu da günlük toplam nikel alımının yaklaşık % 2-11'ini oluşturmaktadır (Christensen ve Lagesson, 1981).

İçme suyundaki nikelin ana kaynağı, içme suyu ile temas eden metal boru ve armatürlerden kaynaklanmaktadır. Yeraltı sularındaki nikel derişimleri, toprak tipi ve pH'sına bağlı olarak değişmektedir. Kimyasal, endüstriyel veya madencilik fabrikalarının bulunduğu yerdeki içme sularında daha yüksek derişimlerde nikel olduğu tespit edilmiştir (Alam, Corbett, ve Ptolemy, 2008).

1.3 Kobalt

Kobalt gümüş renginde sert bir metaldir. Kimyasal özellikleri ise demir ve nikel ile benzer özellikler göstermektedir. Kobalt bileşikleri ağırlıklı olarak iki değerlikli halinde ortaya çıkmaktadır, bunlar kobalt(II) ve kobalt(III) dür (Leyssens, Vinck, Straeten, Wuyts, ve Maes, 2017).

Kobalt binlerce yıldır bazı bileşiklerinin karakteristik mavi rengi nedeniyle cam, seramik ve mücevher için bir renklendirme maddesi olarak kullanılmıştır. XVIII. Yüzyılda element olarak tanımlanmış ve XX. Yüzyılın başında endüstriyel uygulamalarda kullanımı başlamıştır (Barceloux, 1999).

1.3.1 Sağlık Etkileri

Kobalt doğada yaygın olarak bulunan eser elementtir. İz miktarda normal fizyolojik fonksiyonlar için gereklidir. Beslenme yetersizliklerinin önlenmesi, bağışıklık sisteminin işleyişi, antioksidan savunma ve kronik hastalıkların önlenmesinde rol oynar (Ojeda, Rojas, ve Pavon, 2012).

Kobalt yüksek miktarlarda toksiktir, düşük miktarlarda da uzun süreli maruz kalmada çeşitli dokular ve organlarda olumsuz sağlık etkileri yaratmaktadır (Simonsen, Harbak, ve Bennekou, 2012). Aşırı kobalt alımına bağlı olarak insanlarda ve hayvanlarda toksik etki olarak akciğer hastalıkları, deri hastalıkları ve kronik kalp hastalıklarına neden olmaktadır (Zadeh ve Ebrahimzadeh, 2010).

1.3.2 Çevresel Sularda Kobalt

Kobalt içme sularında nadiren bulunmaktadır ve derişimi düşük olup 0,1-5 µg/L aralığındadır. Göllerde nehirlerde ve yeraltı sularında kobalt eser miktarda bulunabilir, açık okyanus sularında ortalama derişiminin yaklaşık 0,3 µg/L olduğu tahmin

edilmektedir. Kıyı deniz suları ise açık okyanus sularına kıyasla daha fazla kobalt içerir, bunun nedeni ise nehir sularının doğal organik maddelerle çözünmüş kobaltı taşımasıdır (Barceloux, 1999).

1.4 Çinko

Elementlerin periyodik tablosunda çinko, II B grubunda iki toksik metal olan kadmiyum ve civa ile birlikte bulunur. Birlikte bulunduğu bu iki elemente göre çinkonun insanlar için toksik olmadığı kabul edilir. Bunun nedeni ise yapılan araştırmalarda çinko için kabul edilen toksik etkinin 3 g/kg vücut ağırlığı olmasıdır, bu değer kadmiyum dan 10 kat ve civadan 50 kat daha fazladır. Ayrıca çinko insan vücudunun ihtiyaç duyduğu önemli bir elementtir, insanların günlük alımı 10 ile 20 mg arasındadır (Plum, Rink, ve Haase, 2010).

Çinkonun başlıca kullanım yerleri arasında kuru pillerin üretimi, pirinç ve bronz gibi alaşımların üretimi yer almaktadır. Diğer bir önemli kullanım yeri ise galvanizlemede çinko kullanılmasıdır. Bu kullanım yerlerindeki oluşan atıklarla da nehirlerle ve ekosisteme karışmaktadır (Hasan, Rai, ve Rupainwar, 2003).

1.4.1 Sağlık Etkileri

İnsan vücudu yaklaşık 2-3 g çinko içerir ve yaklaşık %90'ı kas ve kemikte bulunmaktadır. İnsanların çinkoya maruz kalması için üç ana yol vardır; bunlar teneffüs yoluyla, deri yoluyla veya ağız yoluyla. Çinko içeren dumanın teneffüs edilmesi genellikle galvanizleme gibi endüstriyel işlemlerden kaynaklanır ve üretim işçilerini etkilemektedir. Teneffüs yoluyla maruz kalmadan sonra akut belirtileri birkaç saat sonra başlar ve ateş, kas ağrısı, mide bulantısı, yorgunluk, göğüs ağrısı, öksürük ve nefes darlığı gibi solunum yollarını etkiler (Haase, Overbeck, ve Rink, 2008).

Çinkonun yiyecek ve içeceklerden ağız yoluyla alınımı yetişkin bir insan için ortalama 8-11 mg/gün' dür. Bu değer bebekler için 2-3 mg/gün, çocuklar için ise 5-9 mg/gün' dür. Toksik miktarda çinko alımından sonraki semptomlar karın ağrısı, mide bulantısı, kusma, baş dönmesi ve uyuşukluktur (Trumbo, Yates, Schlicker, ve Poos, 2001).

1.4.2 Çevresel Sularda Çinko

Su örneklerinde çinko gibi eser metallerin izlenmesi, insan sağlığı ve çevre için önemlidir. Doğal yüzey sularında çinko derişimi genellikle 10 µg/L'nin altında ve yeraltı sularında 10-40 µg/L dir. Musluk suyundaki çinko derişimi, borulardan ve armatürlerden kaynaklı olarak daha yüksek olabilmektedir. Çinko insan sağlığı açısından gerekli olmasına rağmen, yüksek miktarlarda alımı toksik etkilere neden olduğu için çevresel sularda tam olarak tespit edilmesi, insan sağlığını korumak için gereklidir (Eshaghi, Nezhadali, Hosseini, ve Nokhandani, 2017).

1.5 Ekstraksiyon

Örnek ön hazırlama işlemi analizdeki en önemli adımlardan biridir. Analitin karmaşık matriksten temiz bir şekilde ayrılması işlemini içerir. Eser düzeydeki metal iyonlarını analit içinden seçici bir şekilde, düşük maliyetli ve basit bir ekstraksiyon yöntemi ile ayırmak ve analizini yapmak eser düzeydeki elementlerin tayini için önemlidir.

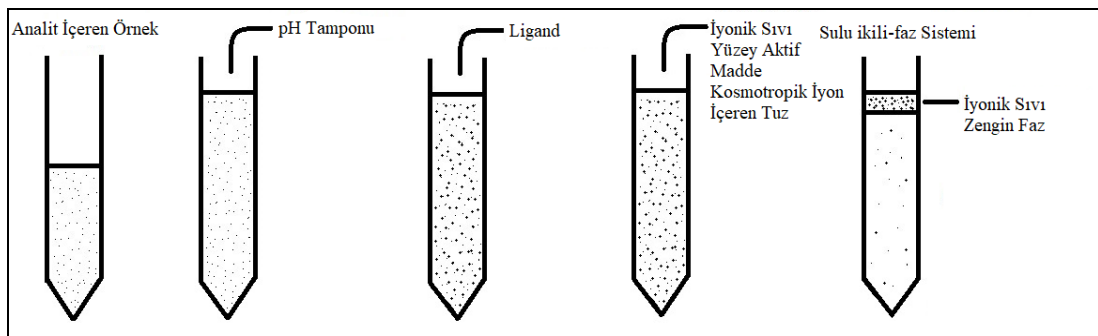
İçme sularında eser düzeydeki metallerin tayini için hassas analitik yöntemler kullanılması gerekir, genellikle bir özütleme/önderiştirme adımının ardından atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) veya indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılır (Wen ve diğer., 2013; Xia, Wu, ve Hu, 2007). Eser düzeyde metal tayini için farklı önderiştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlar arasında sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) (Colla, Domini, Marcovecchio, ve Botte, 2015), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) (Yamini, Faraji, Shariati, Hassani, ve

Ghambarian, 2008), asılı damla mikroekstraksiyonu (SDME) (Wen, Deng, ve Guo, 2011), oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (HF-LPME) (Xia ve diğer., 2007), dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) (Stanisz, Zgola-Grzeskowiak, ve Matusiewicz, 2014; Yang ve diğer., 2015), ile son yıllarda sulu ikili-faz sistemini içeren çeşitli sayıda araştırma mevcuttur. Bu kullanılan yöntemler ile yeşil analitik kimyaya bağlı olarak toksik organik çözücülerin tüketimini en aza indirgenmektedir (Armenta, Garrigues, ve Guardia, 2015; Galuszka, Migaszewski, ve Namiesnik, 2013).

1.5.1 Sulu İkili-Faz Sistemi

Sulu ikili faz sistemleri iki polimerin sulu çözeltilerinin ya da bir polimerin sulu çözeltisiyle belirli inorganik tuzların spesifik derişimlerde karıştırılmasıyla kendiliğinden oluşan sistemlerdir (Şekil 1.1).

Bu ekstraksiyon sistemi iki fazdan oluşur; fazlardan biri polimerce zengin fazdır. Bilinen ekstraksiyon sistemlerindeki organik fazlar gibi (üst faz) aynı rolü alırken diğeri (alt faz) daha fazla inorganik tuz içerir ve su her iki fazında ana bileşenidir (Rodrigues ve diğer., 2008). Böylece zararlı organik çözücülerin kullanımını ortadan kaldıran güvenli bir ekstraksiyon sistemi sağlanır. Bu nedenle sulu ikili faz sistemlerin kullanılmasını içeren ekstraksiyon yöntemi, yeşil kimya prensipleriyle uyumlu kabul edilir (Rodrigues, Lemos, Silva, ve Silva, 2012; Silva ve diğer., 2006).



Şekil 1.1 Sulu ikili-faz sistemi

1.5.1.1 Faz Dengesi Üzerine İnorganik Tuzların Etkisi

İnorganik tuzlar sulu iki faz sisteminin önemli bileşenlerinden biridir. Faz dengesi üzerindeki inorganik tuzların etkisi sulu ikili-faz sistemi oluşmasında belirleyici bir rol oynamaktadır. Sulu ikili-faz sistemi, sulu iyonik sıvı içerisine K_2HPO_4 , K_3PO_4 , K_2CO_3 , KOH, NaOH veya Na_2HPO_4 inorganik tuzları eklenerek oluşturulabilirken, KH_2PO_4 , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, KCl yada NaCl inorganik tuzlarının eklenmesi faz ayrılmasına neden olmamaktadır (He, Li, Liu, Li, ve Liu, 2005; Du, Yu, ve Wang, 2007; Wu, Zhang, ve Wang, 2008; Neves, Ventura, Freire, Marrucho, ve Coutinho, 2009; Li, He, Liu, Li, ve Liu, 2005). Bunun nedeni ise faz oluşmasına neden olan tuzların kozmotropik iyon içermesinden kaynaklanmaktadır.

Kullanılan inorganik tuzlar, kozmotropik tuz olarak adlandırılan K_2HPO_4 , K_3PO_4 , K_2CO_3 , KOH, NaOH, veya Na_2HPO_4 gibi tuzlardır. İyonik sıvı bazlı sulu-ikili faz sistemi tekniği üzerinde farklı araştırma grupları tarafından kullanılan en yaygın kozmotropik tuzları amonyum, potasyum veya sodyum gibi katyon ve fosfat, sülfat, hidroksit veya karbonat gibi anyonlardan oluşmaktadır (Zafarani-Moattar ve Hamzehzadeh, 2011). Kozmotropik iyonlar; yüksek yük yoğunluğuna sahip olan iyonlardır.

Örneğin HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} ve PO_4^{3-} gibi iyonlar sulu ikili-faz oluşumunu sağlamaktadırlar, çünkü bu iyonların su molekülleri ile arasındaki etkileşim, su moleküllerinin kendi aralarında oluşturduğu etkileşimden daha güçlüdür. Kozmotropik iyonlar su molekülleri ile etkileştiği zaman, su moleküllerinin kendi arasında yaptığı hidrojen bağlarını koparıp, kozmotropik iyonlar ile su moleküllerinin etkileşime girmesini sağlamaktadır (Li, Pei, Wang, Fan, ve Wang, 2010).

1.5.1.2 Faz Dengesi Üzerine İyonik Sıvıların Etkisi

Güçlü bir ayırma tekniği olan sulu ikili-faz sistemi tekniği, ilk olarak 20. yüzyılda önerildi. Sulu ikili-faz sistemi biyolojik ürünlerin üretildikleri kompleks karışımlardan ayrılması ve saflaştırılması için kullanılmıştır. Sulu ikili-faz sistemleri genellikle iki veya daha fazla polimerden oluşan ya da bir polimer ve tuzdan oluşan sistemlerdir ve uçucu organik çözücüler sürecin tamamında kullanılmamaktadır. Bundan dolayı çevre dostu olarak kabul edilir ve birçok alanda ilgi görmektedir. Son yıllarda iyonik sıvılar, organik çözücülerin yerini alarak kimyasal sentez, biyokatalitik dönüşüm, elektrokimya ve analitik ayırma prosesleri gibi geniş uygulama alanları bulmaktadırlar (Yin, Mao, Huang, ve Fu, 2002; Gu ve Glatz, 2007; Iqbal ve diğer., 2016; Nagaraja ve Iyyaswami, 2015). Yeni iyonik sıvı bazlı sulu ikili-faz sistemlerinin uçucu organik çözücü içermemeleri, çabuk faz ayrımı, yüksek ekstraksiyon verimliliği ve biyo uyumlu olmalarından dolayı birçok avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlarından dolayı ikili faz sistemi, ilaç, protein, hormon ve antibiyotiklerin ayrılmaları ve önderiştirilmeleri için başarıyla kullanılmaktadır (Han ve diğer., 2011).

Çeşitli iyonik sıvıların molekül yapısındaki anyonların ve katyonların farklı olması nedeniyle farklı özellikleri vardır. İyonik sıvıların faz oluşturma yeteneğinin alkil zincir uzunluğunun artması ile arttığını, buna karşılık alkil zincirlerinde bir çift bağ, bir benzil grubu veya hidroksil grubunun var olması, sulu ikili-faz sistemlerinde faz oluşumunun azalmasına neden olduğu bilinmektedir (Lertlapwasin, Bhawawet, Imyim, ve Fuangswasdi, 2010).

1.5.1.3 Sulu İkili-Faz Sistemi Avantajları

Sulu ikili-faz sisteminin organik çözücüler kullanılarak oluşturulan ekstraksiyon sistemlerine göre oldukça fazla avantajları vardır. Kullanılan polimer ve tuzun, organik çözücüler gibi çevre ve insan sağlığına zarar vermemesinin yanı sıra oluşturulan sulu ikili-faz sisteminin kısa işlem süresi olması, biyo-uyumlu bir ortam olması, ekonomik olması gibi avantajları vardır (Hatti-Kaul, 2001). İyonik sıvı bazlı

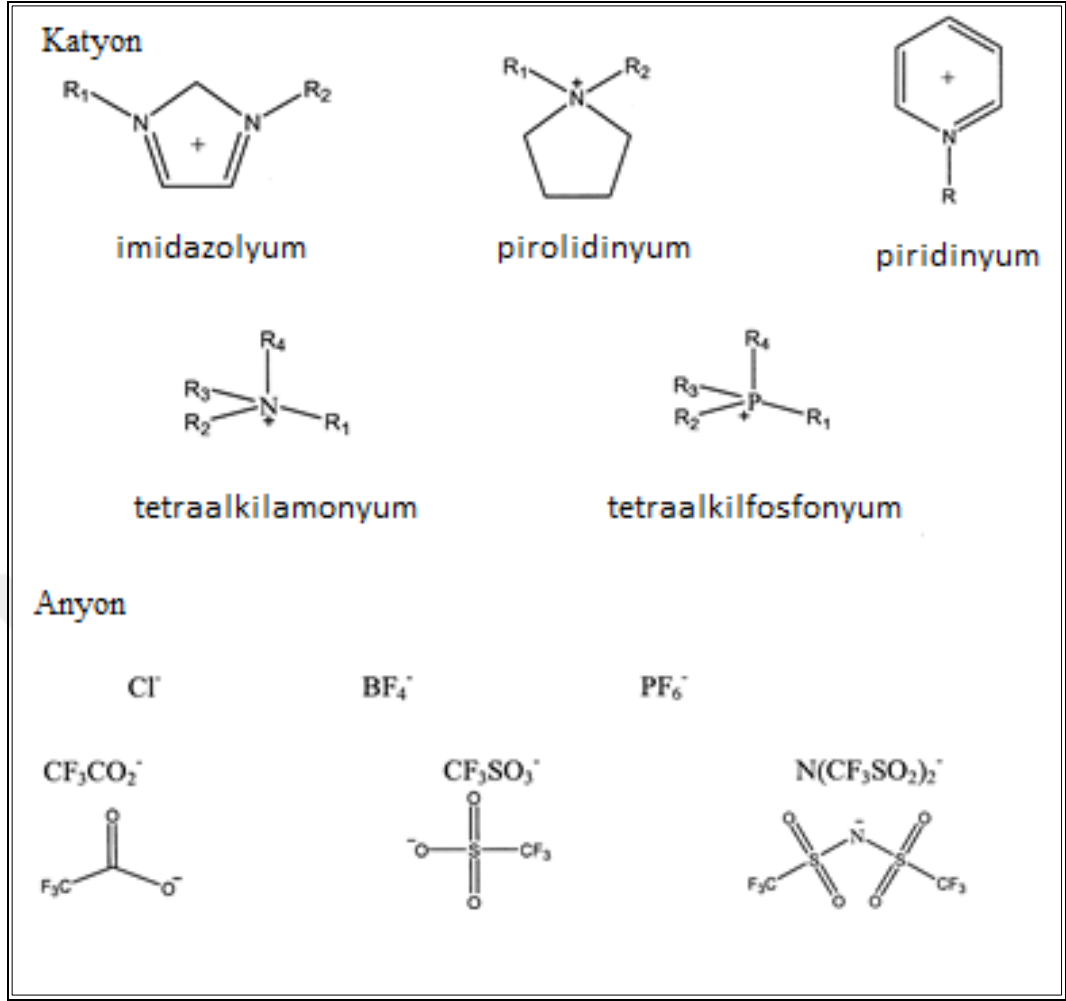
sulu ikili-faz sisteminde ayırmanın temeli, fazlar arasında metalin seçici dağılımıdır. Bir metalin dağılımı çevresindeki moleküller ile etkileşimine bağlıdır ayrıca ayrılımda yüzey özellikleri de önemlidir (Sun ve Armstrong, 2010).

1.6 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar düşük sıcaklıkta sıvı olarak bulunan ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) yeni organik tuz grubudur. İyonik sıvıların en önemli özelliklerinden biri ölçülemeyecek derecede düşük buhar basıncına sahip olmalarıdır. Bu nedenle yaygın olarak kullanılan uçucu organik bileşiklerin aksine yeşil çözücü olarak adlandırılırlar (Zhao, Xia, ve Ma, 2005).

İyonik sıvıyı diğer organik çözücülerden ayıran en önemli özellikleri arasında insan ve çevre sağlığı açısından organik çözücülerin oluşturduğu zararları oluşturmaması gelmektedir. Ancak bunların yanı sıra, düşük buhar basıncına sahip olması, yanıcı olmaması, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması iyonik sıvıyı diğer çözücülerden farklı kılmaktadır. İyonik sıvılar katyon ve anyon yapısına bağlı olarak, hidrofilik ve hidrofobik olabilirler (Zhao ve diğer., 2005). İyonik sıvıların su ile karışabilirliğinin belirlenmesinde anyonik kısmının önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ve $[\text{PF}_6]$ gibi anyonik grup içeren iyonik sıvılar iki fazlı sistem oluşturmak için tercih edilen çözücüler olmaktadır (Huddleston ve diğer., 2001).

İyonik sıvılarda en yaygın olarak kullanılan organik katyonlar imidazolyum, piridinyum, pirolidinyum, fosfonyum, amonyum dur. Anyonlar Cl^- , BF_4^- ve PF_6^- gibi inorganik olabildikleri gibi triflorometilsülfonat $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, bis[(triflorometil)sülfonil]imid $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ gibi organik gruplar olabilmektedir (Şekil 1.2) (Domanska ve Rekawek, 2009).



Şekil 1.2 İyonik sıvılarda yaygın olarak kullanılan organik kasyon ve anyonlar (Sun ve Armstrong, 2010)

İyonik sıvıların en önemli özelliklerinden biri olan kasyon ve anyon gruplarının değişebilmesi onların fiziksel ve kimyasal özelliklerini de etkilemektedir. Farklı anyon ve kasyon gruplarında farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler.

1.6.1 İmidazolyum İyonik Sıvılar

İmidazolden türetilen iyonik sıvılar metal tayini için analitik kimyada sıklıkla kullanılmıştır. Tipik özellikleri örneğin düşük erime noktaları ve viskoziteleri, kolay ve nispeten ucuz sentezlenebilir olmasıdır. Aynı zaman da kararlı olmaları da yeşil kimya açısından önemlidir. Yapılarındaki alkil zincir uzunluğu arttığında, sudaki çözünürlükleri azalır ve viskoziteleri artar. Bu yüzden uygun ekstraksiyon yöntemi

aşamasında her iki parametrenin de dikkate alınması gerekir. Çünkü düşük çözünürlük minimum iyonik sıvı tüketimine olanak sağlarken yüksek viskozite mikro ekstraksiyon yöntemleri sırasında dezavantaja neden olabilir (Baghdadi ve Shemirani, 2008; Gharehbaghi, Shemirani, ve Farahani, 2009; Li, Cai, Hu, Chen, ve Liu, 2009).

1.6.2 Fosfonyum İyonik Sıvılar

Tetraalkilfosfonyum tipi iyonik sıvılar termal ve kimyasal olarak kararlıdır ve özellikle oda sıcaklığında amonyumlu iyonik sıvılara göre biraz daha yüksek viskozitelere sahip olma eğilimindedirler. İmidazolyumlu iyonik sıvılar ile karşılaştırıldığında, fosfonyumlu iyonik sıvılar suya göre daha düşük yoğunluğa sahiptir. Fosfonyumlu iyonik sıvılar ayrıca çeşitli metal iyonlarını ekstrakte etme kabiliyetlerine sahip olduklarından dikkat çekmektedir (Regel-Rosocka, 2009; Sanchez, Espel, Onink, Meindersma, ve Haan, 2009; Bradaric, Downard, Kennedy, Robertson, ve Zhou, 2003; Vincent, Parodi, ve Guibal, 2008).

1.6.3 Tetra Amonyum İyonik Sıvılar

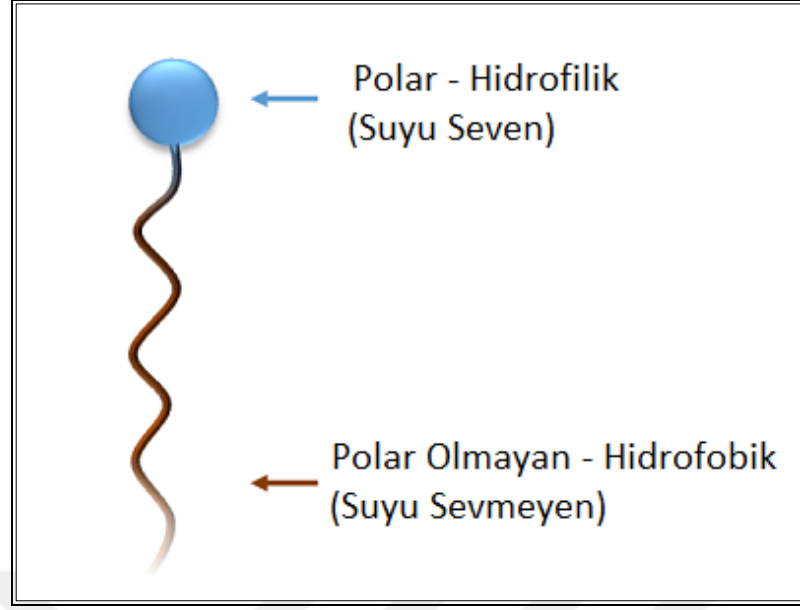
Bu iyonik sıvı sınıfı özel özellikleri ile (örneğin; düşük erime noktaları, düşük viskozite, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık) yüksek enerji yoğunluklu cihazlarda, güvenli elektrolitler olarak kullanılmaktadır. Azotun atom yarıçapı fosforun atom yarıçapından daha düşük olması nedeniyle, tetra amonyum katyonlarının yük yoğunluğu, fosfonyum katyonları için beklenenden daha yüksektir. Bu nedenle amonyum içeren iyonik sıvılar genellikle daha düşük erime noktalarına sahiptir. Alkil amonyum katyonları, nispeten büyük, asimetric karşı anyonu olan merkezi bir azot atomuna bağlı farklı alkil zincirlerine sahiptir (Matsumoto, Kageyama, ve Miyazaki, 2002; Sıncık ve diğer., 2009).

1.6.4 Prolidinyum İyonik Sıvılar

Bu iyonik sıvılar piridinyum ve imidazolyum iyonik sıvılara yeni alternatifler sunar. Bu iyonik sıvı sınıfı elektrokimyasal geliştirmede uygulama bulmuştur. Bu iyonik sıvıların yüksek termal kararlılığı (bozunma sıcaklıkları 300 °C' nin üzerinde) uygulamalarda (örneğin şarj edilebilir lityum-iyon piller ve diğer elektrokimyasal cihazlarda kullanımı) güvenliğini artırır (Salminen ve diğer., 2007).

1.7 Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, su veya sulu çözeltide çözüldüklerinde sulu bileşiğin yüzey gerilimini değiştiren genellikle azaltan bileşikler olarak tanımlanmaktadırlar. Yüzey aktif madde molekülleri, her zaman bir veya daha fazla fonksiyonel gruptan oluşur. Bunlar suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kısımlardır. Yüzey aktif maddeler molekülleri uzun hidrokarbon zinciri ve polar gruplardan oluşmaktadırlar. Uzun hidrokarbon zinciri bu molekülün hidrofobik kısmını oluşturur. Polar grup ise molekülün suda çözünmesini sağlar ve hidrofilik kısmını oluşturur. Çözeltide misellerin oluşması ise yüzey aktif maddelerin en önemli özelliğini ortaya çıkarmaktadır, böylece suda çözünmeyen moleküller sulu bir ortamda çözünür hale gelir. Yüzey aktif maddelerde misellerin oluşumu derişime bağlıdır, yüzey aktif madde derişimi arttıkça miseller oluşmaya başlar. Yüzey aktif maddenin yapısı Şekil 1.3'te gösterilmiştir (Berg, 2002).



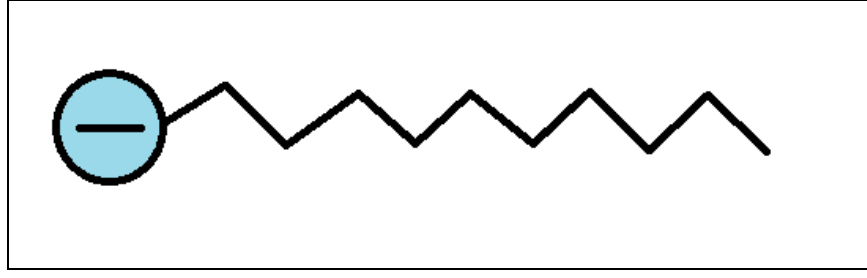
Şekil 1.3 Yüzey aktif maddelerin yapısı

1.7.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler, suda çözündüklerinde hidrofilik grubun taşıdığı yüke göre sınıflandırılmaktadırlar (Pletnev, 2001).

1.7.1.1 Anyonik Yüzey Aktif Madde

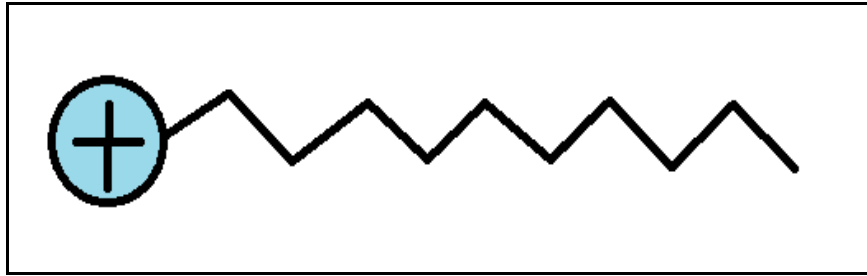
Bunlar suda çözündükleri zaman hidrofilik kısım negatif yük taşımaktadır. Anyonik yüzey aktif maddelere, yağ asitlerinin alkali tuzlarının anyonları, uzun zincirli sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatların anyonları örnek olarak verilebilir. Sentetik temizlik maddelerinde kullanılır. Sıcaklık arttıkça etkisi ve çözünürlüğü artmaktadır. Diğer yüzey aktif maddelere göre daha ucuzdur. Anyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak sodyum dodesilsülfat, lineer alkil benzen sülfonik asit ve sodyum lauril sülfat verilebilir. Anyonik yüzey aktif madde yapısı Şekil 1.4'te gösterilmiştir (Rosen, 2004).



Şekil 1.4 Anyonik yüzey aktif madde yapısı

1.7.1.2 Katyonik Yüzey Aktif Madde

Bunlar suda çözüldükleri zaman hidrofilik kısımları çözeltide pozitif yük taşır. Çoğunlukla amin tuzları, kuvaterner amonyum veya piridinyum bileşiklerinden oluşurlar. Kir çıkarma özelliği zayıftır. Birbirlerini nötralize edeceklerinden anyonik yüzey aktif maddeler ile kullanılmazlar. Üretimi genellikle pahalıdır ve mevcut yüzey aktif madde tüketiminin düşük bir kısmını oluşturmaktadır. Metiltrialkil amonyum klorür ve dodesilpiridinyum klorür katyonik yüzey aktif maddelere örnektir. Katyonik yüzey aktif madde yapısı Şekil 1.5’te gösterilmiştir (Rosen, 2004).

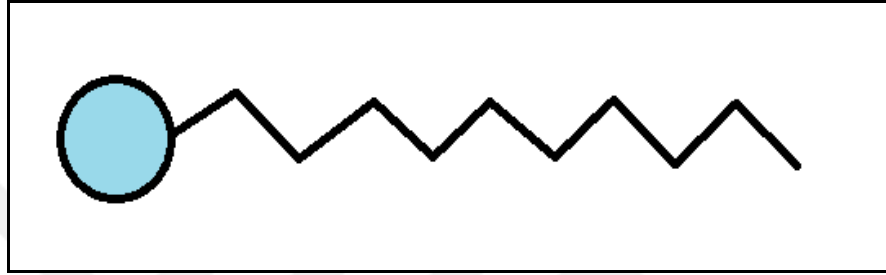


Şekil 1.5 Katyonik yüzey aktif madde yapısı

1.7.1.3 İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

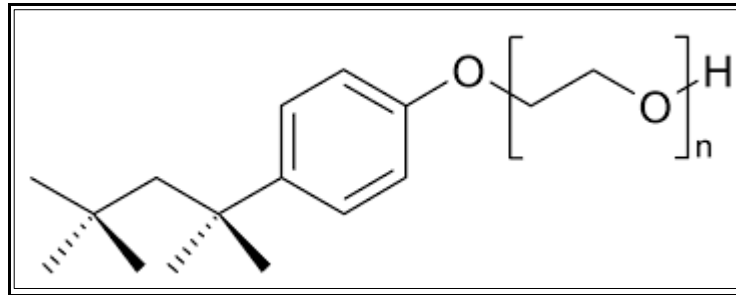
İyonik olmayan yüzey aktif maddeler yapılarında herhangi bir yüklü grup bulundurmazlar. Bu grup içerisinde genellikle polioksietilen bileşikleri yer alır fakat aynı zamanda şeker esterleri, yağlı alkanolamidler ve amin oksitlerde mevcuttur. En yaygın olanları, alkil fenoller, yağlı alkoller, asitler, merkaptanlar, aminler ve amidler

gibi bir veya daha fazla hidrojen içeren bileşiklere etilen oksit eklenerek hazırlanırlar. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelere göre daha pahalı olmalarına rağmen düşük sıcaklıktan etkilenmemesi, yağ bazlı kirleri en iyi şekilde çıkarması gibi çok yönlülüğünden dolayı da daha fazla kullanılmaktadırlar. İyonik olmayan yüzey aktif maddelere örnek olarak polietilen glikol (4) lauril eter ve polioksietilen (10) oktil fenil eter (Triton X-100) verilebilir. İyonik olmayan yüzey aktif madde yapısı Şekil 1.6’da gösterilmiştir (Rosen, 2004).



Şekil 1.6 İyonik olmayan yüzey aktif madde yapısı

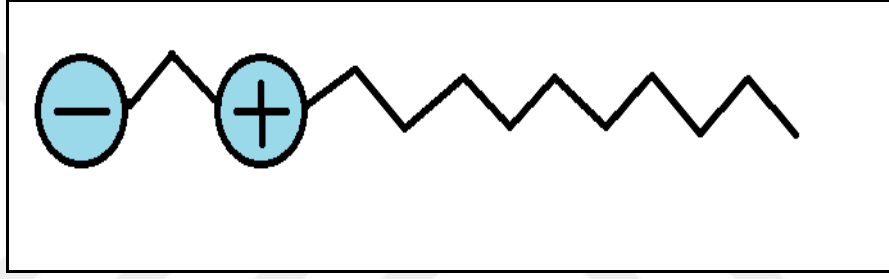
1.7.1.3.1 Triton X-100 Yüzey Aktif Maddesi. Oktil fenol polietoksilen (Triton X-100) suda çözünen, sıvı, iyonik olmayan bir yüzey aktif maddedir. Ortalama olarak dokuz ile on mol etilen oksit içeren bir oktilfenol etoksilattır ve yüzde yüz aktif bir üründür. Mükemmel temizleme özelliği, mükemmel ıslanma kabiliyeti ve sert yüzeylerden mükemmel gres ve yağ gideriminden dolayı deterjanlar için bir substrat olarak yaygın şekilde kullanılır. Triton X-100 toksik değildir, uçucu değildir ve doğada biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin yapısı Şekil 1.7’de gösterilmiştir (Liu, Li, Zhou, Qiu, ve Ren, 2009).



Şekil 1.7 Triton X-100 yüzey aktif maddesinin yapısı

1.7.1.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

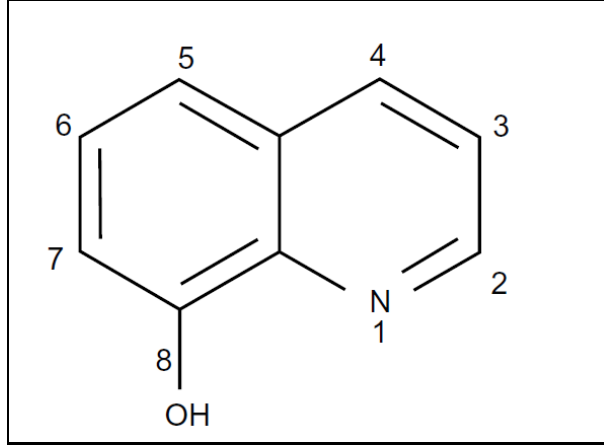
Hem katyonik hemde anyonik hidrofilik grubu birlikte bulunduran yapılardır. Bu bileşikler çözelti pH'ına göre iyonize olan fonksiyonel gruplar (genellikle karboksil, -COOH, ve amino, -NH₂) içerir. Düşük pH değerlerinde bu yüzey aktif maddeler katyoniktir, yüksek pH değerlerinde anyoniktirler. Temizleme gücü yüksek ve cilde zararsızdırlar bu nedenle kozmetik sanayisinde kullanılmaktadırlar. 3-(dodesildimetilamonyum)propilsülfat ve 3-(1-piridino)-1-propan sülfonat amfoterik yüzey aktif maddelere örnektir. Amfoterik yüzey aktif madde yapısı Şekil 1.8'de gösterilmiştir (Rosen, 2004).



Şekil 1.8 Amfoterik yüzey aktif madde yapısı

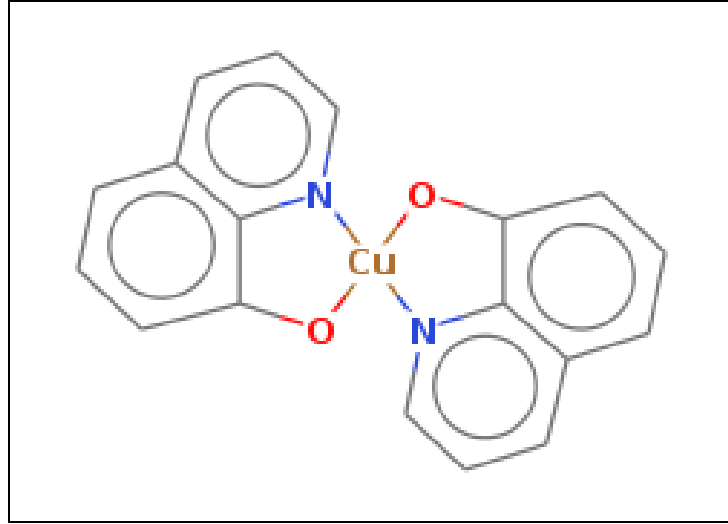
1.8 8-Hidroksikinolin

8-Hidroksikinolin bitki kökenli bir kinolin türevidir. 8-kinolinol veya oksin olarak bilinir, monoprotik, çift dişli bir ligandır. Metal atomlarına bağlanabilen 2 tane donör atom içerir bunlardan bir tanesi oksijen atomu diğeri de azot atomudur (Şekil 1.9) (Kosa, Al-Zhrani, ve Salam, 2012).



Şekil 1.9 8-HQ bileşiğinin açık yapısı

Tarımda fungusit olarak, tekstil, ahşap ve kağıt endüstrisinde de bir koruyucu olarak kullanılmıştır. 8-Hidroksikinolin güçlü koordinasyon kabiliyeti ve iyi metal tanıma özelliklerine sahiptir, buda metal şelasyonu için yaygın olarak kullanıldığı anlamına gelir. Çeşitli metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturur ve Şekil 1.10 daki reaksiyonu izler (Short, Vargas, Thomas, O’Hanlon, ve Enright, 2006).



Şekil 1.10 8-HQ ligandının metaller ile oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonu

1.9 Literatür Araştırmaları

Das ve ark. 2012 yılında, üç farklı metalin (Hg(II), Pb(II) ve Bi(III)) ekstraksiyonu için sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemi oluşturmuşlardır. Bu sistem, iyonik olmayan bir yüzey aktif madde triton X-100 ve iki farklı tuz türü (sodyum sitrat ve magnezyum sülfat) kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan bu ikili-faz sisteminde metal iyonlarının tayini, ditizon ile kompleks oluşturması sonucu, spektrofotometre kullanılarak renk yoğunluğunun ölçülmesi ile tayin edilmiştir (Das ve Sen, 2012).

Wang ve ark. 1998 yılında, serumdaki bakır miktarının ölçülmesi için sulu ikili-faz sistemi geliştirmişlerdir. Bu çalışmada sulu ikili-faz sistemi izopropil alkol–amonyum sülfat–amonyum tiyosiyandır $[i\text{-PrOH}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_4\text{SCN}]$ ile oluşturulmuştur. Eklenen reaktifler sırasıyla 4 mL izopropil alkol, 1 mL 6 M sülfürik asit, 1 mL 2,5 M amonyum tiyosiyandır ve 5 g amonyum sülfattır. Bu koşullar altında bakır(II) iyonun nicel olarak ekstrakte edilebileceği gösterilmiştir. Yöntemin tespit limiti 0,98 ng/mL bulunmuştur. Oluşturulan yöntemdeki bakır derişimi, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile belirlenmiştir. Önerilen yöntemin serum örneklerindeki bakır tayinine uygulanması araştırılmış ve uygulanabilir sonuçlar elde edilmiştir (Wang, Zeng, Ma, ve Liang, 1998).

L.Bulgariu'un (2013) ve D.Bulgariu'un (2013) araştırmalarında, Hg(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının sulu ortamdan seçici ekstraksiyonu için sulu ikili-faz sistemi geliştirmiştir. Bu geliştirilen sulu ikili-faz sisteminde PEG ve sülfat tuzu kullanılmıştır. Sülfat tuzu olarak, Na_2SO_4 veya $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tercih edilmiştir. Ekstraksiyon ajanı olarak da iyodür kullanılmıştır. İyodür derişi 0,06 M 'dan yüksek olduğunda Hg(II) iyonları nicel olarak (>%99) polimerce zengin faza ekstrakte edilmiştir. Cd(II) iyonlarının nicel ekstraksiyonu ancak güçlü asit ortamında sağlanmıştır. Zn(II) iyonlarının ekstraksiyon verimliliği düşük bulunmuştur. Zn(II) iyonları ekstraksiyon sisteminde tuz bakımından zengin faz safhasında kalmayı tercih etmiştir. Önerilen yöntemde Zn(II) iyonlarının varlığında Hg(II) ve Cd(II) iyonlarının seçici ekstraksiyonu sağlanmıştır (L.Bulgariu ve D.Bulgariu, 2013).

Abdolmohammad-Zadeh ve ark. 2009 yılında, su ve süt örneklerinde bulunan çinko iyonlarının dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılarak ön deriştirilmesini hedeflemiştir. Bu ekstraksiyon yönteminde 1- heksilpiridinyum heksaflorafosfat iyonik sıvısı kullanılmıştır ve zengin faz alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Su ve süt içerisinde eser düzeyde bulunan çinko iyonları 8-hidroksikinolin ile kompleks hale getirilip iyonik sıvıya ekstrakte edilmiştir. Mikroekstraksiyon verimliliğini etkileyen faktörler örneğin pH, ligand derişimi, iyonik sıvı miktarı, sıcaklık ve santrifüj süresi incelenmiş ve optimize edilmiştir. Yöntemin çalışma aralığı 100 – 3000 µg/L, tespit limiti 3,22 µg /L olarak bulunmuştur. Çalışmanın bağıl standart sapması ise % 2,10'dur. Geliştirilen yöntemi onaylamak için sertifikalı süt tozu referans örneği, NIST SRM1549, analiz edilmiş ve ölçülen değer sertifikalı değerle aynı sonucu vermiştir. Önerilen yöntem su ve süt örneklerinde çinkonun eser miktardaki tayini için başarıyla uygulanmıştır (Abdolmohammad-Zadeh ve Sadeghi, 2009).

Rajabi ve ark. 2014 yılında, çevresel su örneklerinde bulunan kobalt, bakır ve çinkonun ultrason destekli iyonik sıvı bazlı dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinini çalışmıştır. Bu çalışmada ekstraksiyon ve dispersiyon çözücülerinin hacmi, kompleks yapıcı ajanın derişimi, numunenin pH'sı ve sonikasyon zamanı gibi parametreler çalışılmış ve optimize edilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 90 mg 1-heksil-3-metilimidazolyum hekzaflorafosfat, dağıtıcı çözücü olarak 220 µL aseton, kompleks yapıcı ajan olarak $4,0 \times 10^{-2}$ M N,N'-bis(2-salisilaldiminato)-1,8-diamino-3,6-dioksaoktan ligandı, örneğin pH'sı 6,5 ve sonikasyon süresi 2 dakika olarak optimum koşullar belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı 1,9-4,4 µg/L, doğrusal ölçüm aralığı 6-500 µg/L ve zenginleştirme faktörü sırasıyla 50, 48, 56 olarak bulunmuştur (Rajabi, Asemipour, Barfi, Jamali, ve Behzad, 2014).

Patricio ve ark. 2011 yılında, Co(II), Fe(II) ve Ni(II) metal iyonlarının ekstraksiyonu için farklı sulu ikili-faz sistemleri oluşturulmuştur ve bu metal iyonlarının bu oluşturulan sulu ikili-faz sistemlerindeki ekstraksiyon davranışlarını

incelemişlerdir. Oluşturulan sulu ikili-faz sistemleri polietilenoksit ve su ile amonyum sülfat tuzu, polietilenoksit ve su ile lityum sülfat tuzu, triblok kopolimeri (L35) ve su ile amonyum sülfat tuzu ve triblok kopolimeri ve su ile lityum sülfat tuzudur. Bu dört farklı sulu ikili-faz oluşturulurken ekstraksiyon ajanı olarak potasyum tiyosiyanat kullanılmıştır. Metal iyonları tuz bakımından zengin fazdan, polimerce zengin faza geçişi sırasında, ekstraksiyon ajanı miktarından, pH ve sulu ikili-fazı oluşturan tuz ve polimerin yapısından etkilenmektedir. Sulu ikili-faz sistemi polietilenoksit, su ve amonyum sülfat tuzu kullanılarak pH 4’de 1,4 mmol potasyum tiyosiyanat varlığında oluşturulduğunda maksimum ekstraksiyon yüzdeleri Co(II), Fe(II) ve Ni(II) için sırasıyla % 99,8, % 12,7 ve % 3,17 olarak bulunmuştur. Fakat aynı sulu ikili-faz sistemi pH 2’de kullanıldığında demir(II) ve nikel(II) için maksimum ekstraksiyon yüzdeleri sırasıyla % 99,5 ve % 4,34 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemin Co(II) ve Fe(II) iyonlarının Ni(II) varlığında seçici olarak ayrılmasını sağlamıştır (Patricio, Mesquita, Silva, ve Silva, 2011).

Lertlapwasin ve ark. 2010 yılında, 1-bütil-3-metilimidazolyum hekzafloro fosfat iyonik sıvısı ile sulu çözelti ortamında bulunan Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Metal iyonları 2-aminotiyofenol ligandı ile kompleksleştirilmiş ve iyonik sıvı kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu yapılmıştır. Yapılan araştırmada Ni(II) ekstraksiyonu için optimum pH 4-6 iken Pb(II) için 5 olarak bulunmuştur. Cu(II) ekstraksiyonu ise çözeltinin pH’sından bağımsız bulunmuştur. Sodyum, kalsiyum, magnezyum, sülfat ve klorür iyonlarının varlığında tüm metal iyonlarının ekstraksiyon verimliliği önemli ölçüde etkilenmemiştir (Lertlapwasin, Bhawawet, Imyim, ve Fuangswasdi, 2010).

L.Bulgariu’un (2011) ve D.Bulgariu’un (2011) araştırmalarında, Au(III)’ün klorürlü ortamdan polietilen glikol bazlı sulu ikili-faz sistemi ile ekstraksiyonunu çalışmıştır. Klorür iyonları ekstraksiyon ajanları olarak kullanılmıştır. Sulu ikili-faz sistemi hacimce % 40 polietilen glikol ve % 40 amonyum sülfat çözeltileri hem klorür iyonları varlığında hem de klorür iyonlarının yokluğunda karıştırılarak oluşturulmuştur. Au(III)’ün ekstraksiyonunda, ekstraksiyon verimliliği üzerine birkaç

parametrenin etkisi araştırılmıştır bunlar Au(III) derişimi, çözeltinin pH'sı ve klorür iyonu derişimidir. Deney sonuçları, Au(III)'ün klorür iyonu derişiminin 0,08 M den yüksek olduğu durumda ve asidik ortamda (pH <3), PEG zengin faza nicel olarak (>% 98) ekstrakte edildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, Au(III) ve diğ er metal iyonlarının Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) ve Pb(II) ekstraksiyon davranışlarının karşılaştırılması da incelenmiştir. Bu yöntemin geçerliliğı, elektronik atıklardan altının geri kazanımıyla gerçekleştirildi. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, polietilen glikol bazlı sulu ikili-faz sistemiyle altının klorür ortamından ayrılması için pratik uygulama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (L.Bulgariu ve D.Bulgariu, 2011).

Rios ve ark. 2012 yılında, imidazolyum ve amonyum bazlı iyonik sıvılar kullanılarak hidroklorik asit içeren sulu ortamdan Zn(II), Cd(II), Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonunu çalışmışlardır. İyonik sıvı bileşimi, metal iyonu derişimi ve sulu faz içindeki hidroklorik asit derişimi gibi hedef metal iyonlarının ekstraksiyonunu etkileyen parametrelerin etkisi incelenmiştir. İyonik sıvı, metiltrioktil amonyum klorür, ile Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) iyonlarının neredeyse tamamı sulu çözeltiden uzaklaştırılmıştır. İyonik sıvı olarak 1-metil-3-oktilimidazolyum tetrafloraborat kullanıldığında Zn(II) ve Cd(II)'nin seçici ayrılması Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının üzerinde olmuştur. Metal iyonu derişimindeki bir artış, metal iyonlarının ekstraksiyon yüzdesini düşürmektedir. Zn(II), Cd(II), Cu(II) ve Fe(III) iyonları 1 M hidroklorik asit çözeltilerinde 0,1 ile 5 g/L arasında değış en derişimlerde çalışılmıştır. Hidroklorik asit derişimi ekstraksiyon işleminin verimliliğı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Hidroklorik asit derişimindeki artışın Zn(II), Cd(II) ve Fe(III) için ekstraksiyon yüzdelерinde önemli bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir (Rios ve diğ er., 2012).

Ayala-Cabrera ve ark. 2016 yılında, dağılımlı sıvı sıvı mikro ekstraksiyon tekniğı kullanılarak bakır iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tespit edilmiştir. İyonik sıvı bazlı dağılımlı sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (IL-DLLME) tekniğinde ise ekstraksiyon ç         olarak 1-b  til-3-metilimidazolyum heksaflorafosfat (C₄MIM-PF₆) iyonik sıvısı veya iyonik sıvı bazlı y  zey aktif madde

olan 1-heksadesil-3-bütilimidazolyum bromür kullanılmış ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Suda çözünmeyen 1-bütil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat için dispersiyon çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır. Suda çözünür 1-heksadesil-3-bütilimidazolyum bromür ($C_{16}C_4IM-Br$) için metatez reaktifi olarak lityum bis[(triflorometan)sülfonil] imid ($Li-NTf_2$) kullanılmıştır. Her iki çalışmada da, özütleyici ve dağılma çözücülerinin hacimleri, kompleks yapıcı maddenin konsantrasyonu, numune çözeltisinin pH'sı, tuz etkisi ve çözeltinin FAAS ile uyumluluğunu sağlamak için çözeltinin seyreltme faktörü gibi bazı etkili parametreler uygun şekilde optimize edilmiştir. $C_4MIM-PF_6$ kullanılarak oluşturulan IL-DLLME yönteminin optimum koşulları: 100 μL saf $C_4MIM-PF_6$, 1 mL asetonitril, 10 ml su, çevresel sular için pH kontrolü yapılmamıştır, NaCl içeriği 23 g/L, kompleksleştirici ajan olarak 10 mg/L dietil ditiokarbamat (DDTC) ve asetonitril ile 70 μL ye seyreltilmiştir. $C_{16}C_4IM-Br$ kullanılarak IL-DLLME yönteminin optimum koşulları: 0,8 mL asetonitril, 10 ml $C_{16}C_4IM-Br$ içeren 25,2 mmol/L su, 200 μL asetonitril ile seyreltme basamağı ve kalan koşullar $C_4MIM-PF_6$ ile oluşturulan IL-DLLME ile aynı kalmıştır. Her iki yöntemin analitik performansı benzerdir fakat $C_4MIM-PF_6$ kullanılarak oluşturulan IL-DLLME yöntemi için biraz daha iyi olarak bulunmuştur. $C_4MIM-PF_6$ ile oluşturulan yöntemde tespit limiti 3,3 $\mu g/L$ iken $C_{16}C_4IM-Br$ kullanılırken 5,1 $\mu g/L$. Bağlı standart sapması $C_4MIM-PF_6$ için % 8,8'den düşük, $C_{16}C_4IM-Br$ yöntemi için % 10'dur. Zenginleştirme faktörleri de sırasıyla 54 ve 27 dir (Ayala-Cabrera ve diğer., 2016).

1.10 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, çevresel su örneklerinde eser düzeyde bulunan $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Zn(II)$ iyonlarının sulu ikili-faz sistemi ile zenginleştirilmesi ve AAS ile tayinleri hedeflenmiştir. Sulu ikili-faz sisteminin; iyonik sıvı, yüzey aktif madde ve inorganik tuz çözeltisi kullanılarak oluşturması amaçlanmıştır. Geliştirilen sulu ikili-faz ekstraksiyon sisteminde, su örneklerinde bulunan $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Zn(II)$ iyonlarının, 8-hidroksikinolin ligandı ile kompleks oluşturulup $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Zn(II)$ iyonlarının sulu çözeltiden ayrılması ve iyonik sıvı bakımından zengin faza geçişi sağlanmıştır. Metal iyonlarının sulu ortamdan seçici ekstraksiyonu için iyonik

sıvı türü ve miktarı, inorganik tuz türü ve miktarı, kompleksleşme pH'sı ve yüzey aktif madde miktarı optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemin analitik karakteristikleri (geliştirilen yöntemin çalışma aralığı, yöntemin tekrarlanabilirliği, yöntemin bağıl standart sapması, gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü) ve gerçek çevresel su örneklerine uygulanabilirliği incelenmiştir.



BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Cihazlar

Metal iyonlarının analizi için Perkin Elmer marka PinAAcle 500 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazı kullanılmıştır. pH ölçümleri WTW marka pH 3110, pH metre ile yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda hazırlanan numunelerin homojen karışımını sağlamak için Heidolph Reaxtop marka vortex kullanılmıştır. Faz ayrımını sağlamak için ise Nüve marka santrifüj kullanılmıştır. Oluşan ikili fazın ayrılmasında ve seyreltmelerde Brand marka ayarlanabilir hacimli mikropipet (0,5-5 mL, 100-1000 µL ve 10-100 µL) kullanılmıştır. Ultra saf su için, Mili-Q (Milipore) marka ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

2.2 Reaktifler

Tetraoktilfosfonyum bromür ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_4\text{PBr}$, % ≥ 95), tetra-n-oktilamonyum bromür ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_4\text{NBr}$, % ≥ 98), trihegziltetradesilfosfonyum dekanat ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_3\text{P}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3](\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$, % ≥ 95), trihegziltetradesilfosfonyum bromür ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_3\text{PBr}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$, % ≥ 95), 1-butil-3-metil-imidazolyum klorür ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2$, % ≥ 98), 1-metil-3-oktilimidazolyum tetrafloraborat ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2$, % ≥ 97), 1-metil-3-oktilimidazolyum bromür ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BrN}_2$, % ≥ 98), 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_2$, % ≥ 97) iyonik sıvıları Merck Millipore, Sigma Aldrich ve Tokyo Chemical Industry firmalarından satın alınmıştır.

Sodyum dodesil sülfat ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_2\text{Na}$, % ≥ 95), setil trimetil amonyum bromür ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, % ≥ 98), triton X-100 ($t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, $x=9\text{-}10$) yüzey aktif maddeleri Merck Millipore ve Sigma Aldrich firmalarından satın alınmıştır.

Potasyum karbonat (K_2CO_3 , % ≥ 99), disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4 , % ≥ 99), trisodyum fosfat (Na_3PO_4 , % ≥ 96), potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4 , % ≥ 99) ve dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4 , % ≥ 99), tuzları Riedel de haen, Merck Millipore ve Sigma Aldrich firmalarından satın alınmıştır.

Bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) standart çözeltileri, analitik saflıktaki 1000 mg/L ana stok çözeltisi olarak Merck Millipore firmasından satın alınmıştır. Kompleks yapıcı ligand olarak kullanılan 8-Hidroksikinolin (8-HQ, C_9H_7NO , % ≥ 99) ve çözücü olarak kullanılan etil alkol (C_2H_5OH , % ≥ 96) Merck Millipore firmasından satın alınmıştır. pH 3,5,7,9 için sırasıyla fosfat tamponu, asetat tamponu, fosfat tamponu ve borat tamponu hazırlanıp kullanılmıştır. Analitik saflıktaki hidroklorik asit (HCl, % 37) ve nitrik asit (HNO_3 % 65) Merck Millipore firmasından satın alınmıştır.

2.3 Standart Çözeltilerin ve Reaktiflerin Hazırlanışı

Çalışılan bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) standart çözeltileri, 1000 mg/L ana stok çözeltisinden 100 mg/L ara stok çözeltisi hazırlanarak çalışılmıştır. Hazırlanan ara stok çözeltisi +15-25 °C derece arasında saklanmıştır. Farklı derişimdeki bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) standart çözeltileri, ara stok çözeltisinden hazırlanmıştır. Metal iyonlarının ligand ile kompleksleşmesinde sodyum fosfat tamponu kullanılmıştır. pH 7 fosfat tamponu, 0,6724 g K_2HPO_4 ve 0,8356 g KH_2PO_4 tuzlarının 100 mL ye saf su ile tamamlanması ile hazırlanmıştır. İyonik sıvıların %10 (w/w) (tetraoktil fosfonyum bromür - TOPB, trihegziltetradecil fosfonyum dekanat - THTPD, trihegziltetradecil fosfonyum bromür – THTPBr, tetraoktil amonyum bromür – TOABr, 1-butil-3metil-imidazolyum klorür – BMIMCl, 1-metil-3-oktilimidazolyum tetrafloroborat – MOIMBF₄, 1-metil-3-oktilimidazolyum bromür – MOIMBr ve 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür – BzMIMCl) sulu veya alkollü çözeltileri hazırlanmıştır. Kompleks yapıcı ligand olarak 0,01 M 8-HQ çözeltisi, 0,1452 g 8-HQ'nin 100 mL etanolde çözülmesi ile hazırlanmıştır.

2.4 Sulu İkili-Faz Sistemi (SİFS)

15 mL lik deney tüpüne 5 mL belirli derişimde bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonu içeren test veya örnek çözeltisi, 2 mL pH 7 tamponu, 0,5 mL 0,01 M etanolde hazırlanmış 8-HQ ligandı eklendi. Daha sonra 0,75 mL %10 (w/w) iyonik sıvı, 100 mg Triton X-100 ve 1-3 g K₂HPO₄ tuzu eklendi ve son hacim 10 mL ye saf su ile tamamlandı. Karışım karıştırıcıda karıştırıldı, 5 dak 4000 rpm de santrifüjlendi ve yeşil renkli iyonik sıvı ve metal açısından zengin üst faz elde edildi. İyonik sıvı bakımından zengin üst faz (250-700 µL) mikro pipet yardımı ile ayrı bir deney tüpüne alındı ve 1 M HNO₃ ile seyreltilerek alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) analizi yapıldı.

2.5 Metallerin AAS ile Analizi

Çalışılan metal iyonlarının analizi için kullanılan alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve oyuk katot lambasının analiz koşulları Tablo 2.1 de özetlenmiştir.

Tablo 2.1 AAS çalışma koşulları

Element	Cu	Co	Ni	Zn
Dalga Boyu(nm)	324.75	240.73	232.00	213.86
Alev Tipi	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen	Hava-Asetilen
Akım Şiddeti(mA)	30	30	30	30
Slit Aralığı(nm)	0,7	0,7	0,2	0,7
Asetilen Akış Hızı (L/dk)	2,5	2,5	2,5	2,5
Hava Akış Hızı (L/dk)	10	10	10	10
Burner Yüksekliği (mm)	4-10	4-9	5-12	4-10

2.6 Gerçek Örnekler

Geliştirilen sulu ikili-faz sisteminin uygulanabilirliğini göstermek için çevresel sular gerçek örnek olarak seçilmiştir. Çevresel su örnekleri olarak musluk suyu, kuyu

suyu ve deniz suyu çalışılmıştır. Çevresel su örnekleri çalışma gününe kadar +4 °C de buzdolabında saklanmıştır.

Çevresel su örneklerinde askıda katı madde olmadığı sürece direkt olarak belirli hacimde alındı, askıda katı madde bulunduğu durumlarda ise mikro filtreden süzülerek sulu ikili-faz sistemi ile zenginleştirme yapıldı ve sonrasında atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analiz yapılmıştır. Çevresel su örneklerinin içine farklı derişimlerde bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonu ilave edilerek yöntemin doğruluğu incelenmiştir.



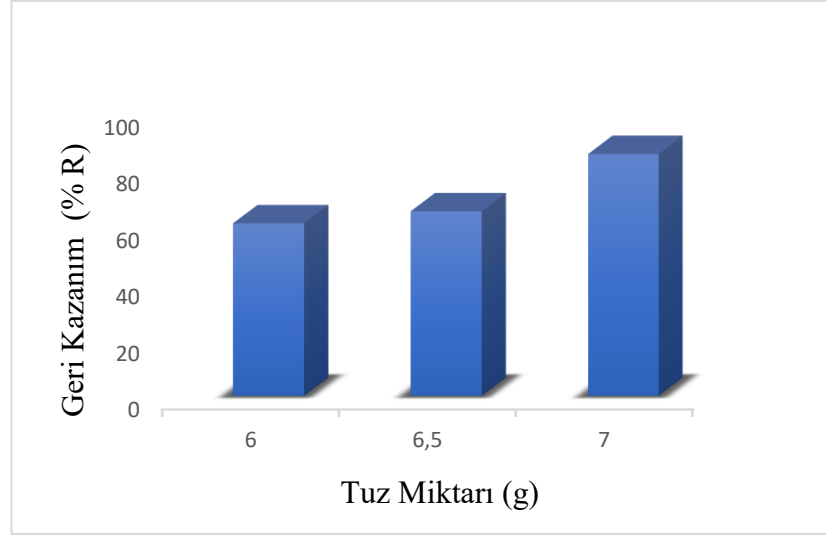
BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Sulu İkili-Faz Sistemi Optimizasyonu

3.1.1 Tuz Türü Seçimi

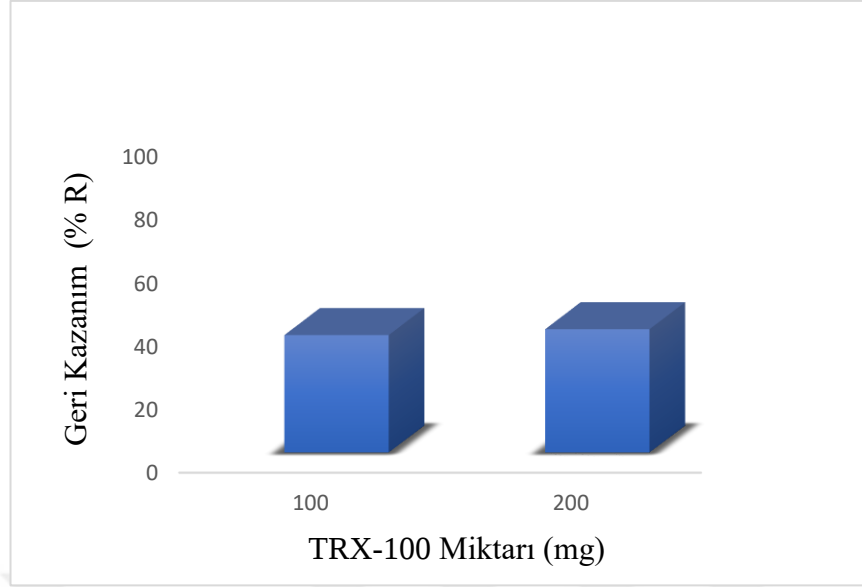
Sulu ikili-faz sisteminde tuz türü ve miktarı faz oluşturma dengesi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bundan dolayı 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısı ile ön denemeler yapılmış ve hangi tuz türlerinin sulu ikili-faz sistemini oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada 5 farklı tuz türünün (potasyum karbonat, disodyum hidrojen fosfat, trisodyum fosfat, potasyum dihidrojen fosfat ve dipotasyum hidrojen fosfat) faz oluşturma eğilimleri incelenmiştir. Tüm tuz türleri 0,5 g'dan başlayarak 0,25'er g arttırarak 7 g'a kadar sulu ikili-faz sistemine eklenmiş faz oluşturma eğilimini sadece dipotasyum hidrojen fosfat tuzunun 6 g ilaveden sonra gösterdiği gözlenmiştir. Bu nedenle tuz türü olarak dipotasyum hidrojen fosfat tuzu seçilmiş ve diğer çalışmalara bu tuz türü ile devam edilmiştir. 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısı ile en az 6 g dipotasyum hidrojen fosfat tuzu kullanılarak, 5 mg/L derişimindeki bakır metali, iyonik sıvı bakımından zengin faza (üst faz) ekstrakte edilmiştir. Şekil 3.1 de görüldüğü gibi yüksek tuz miktarı sarfiyatından ve düşük geri kazanım yüzdesi elde edildiğinden, sulu ikili-faz sistemine yüzey aktif madde eklenerek tuz miktarı sarfiyatının düşürülmesi ve aynı zamanda geri kazanım yüzdesinin arttırılması hedeflenmiştir (Das ve Sen, 2012; Ferreira ve Teixeira, 2011).



Şekil 3.1 Sulu ikili-faz sisteminin oluşturulmasında tuz miktarı. Deneysel Şartlar: Cu(II): 5 mg/L; IL: BzMIMCl, 200 mg; inorganik tuz: K₂HPO₄

3.1.2 Yüzey Aktif Madde Seçimi

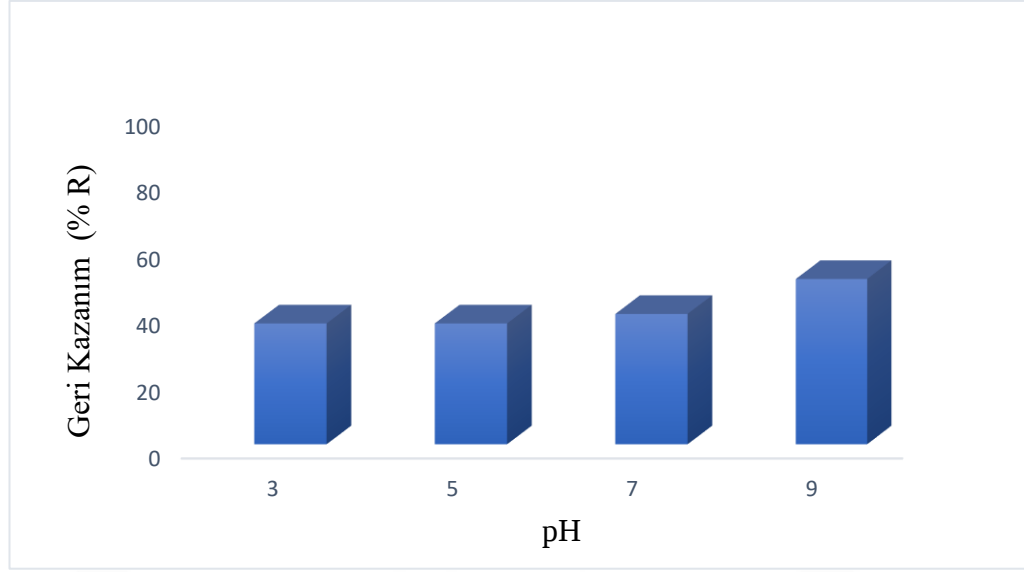
Yüzey aktif maddeler sulu çözeltide çözüldüklerinde çözeltinin yüzey gerilimini düşürerek sulu ikili-faz sisteminin oluşmasına katkı sağlayan maddelerdir (Liu, Liu, Du, Zhao, ve Du, 2016). Sulu ikili-faz sisteminde ortama yüzey aktif madde eklenmesi faz oluşumuna katkı sağladığı gibi sulu ikili-faz sisteminde kullanılan iyonik sıvı ve tuz miktarını doğrudan etkilemektedir ve bu etki azalma yönündedir. Bu çalışmada 3 farklı türdeki yüzey aktif maddenin (anyonik yüzey aktif madde - sodyum dodesil sülfat, katyonik yüzey aktif madde - setil trimetil amonyum bromür, iyonik olmayan yüzey aktif madde - Triton X-100) faz oluşumuna katkısı incelenmiştir. Sulu ikili-faz sisteminde faz oluşturma eğilimi gösteren sadece iyonik olmayan yüzey aktif madde Triton X-100 olmuştur. Yüzey aktif madde ayrıca sulu ikili-faz sistemin de faz oluşumu için kullanılan tuz miktarını da % 80 oranında azaltmıştır. Diğer çalışmalara da Triton X-100 yüzey aktif maddesi ile devam edilmiştir. Şekil 3.2 de görüldüğü gibi Triton X-100 yüzey aktif maddesi sulu ikili-faz sistemini oluşturmak için kullanılan tuz miktarını yüksek bir oranda azaltılmasına rağmen ekstraksiyon verimini de tuz miktarına bağlı olarak düşürmektedir. Bu nedenle sulu ikili-faz sisteminde ekstraksiyon verimine ortamın pH'nın etkisinin olup olmadığının araştırılması için pH etkisi çalışılmıştır.



Şekil 3.2 Sulu ikili-faz sisteminde yüzey aktif madde miktarı. Deneysel Şartlar: Cu(II): 5 mg/L; IL: BzMIMCl, 200 mg; inorganik tuz: K₂HPO₄, 1 g

3.1.3 Ekstraksiyon verimine pH'ın etkisi

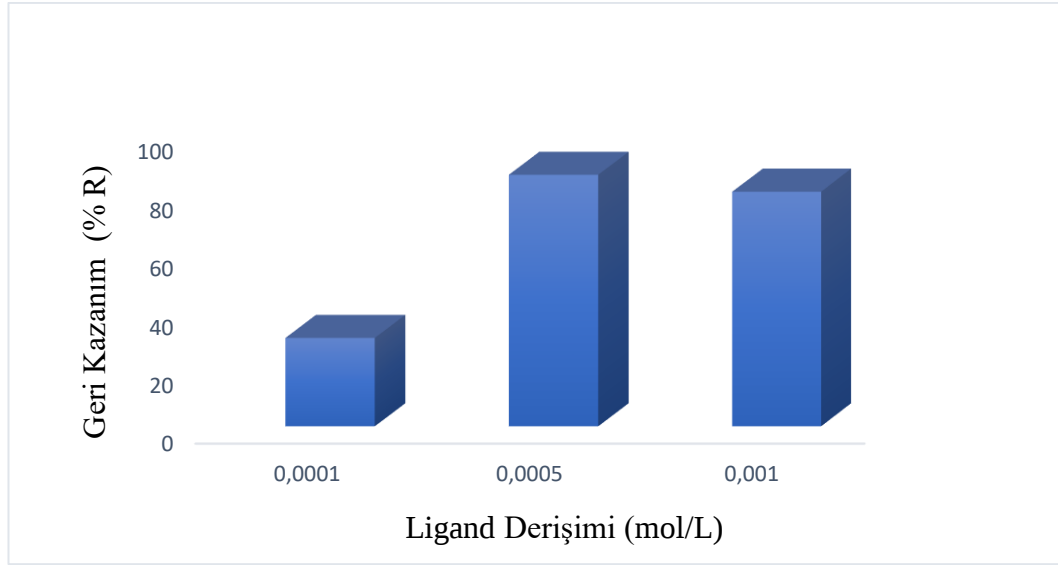
Bu çalışmada düşük olan ekstraksiyon verimini arttırmak için sulu ikili-faz sisteminin pH'sı 3,5,7 ve 9 olarak ayarlanmıştır. pH ayarlamaları için 0,01-1 mol/L NaOH ve HCl kullanılmıştır. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi sulu ikili-faz sisteminin pH'sının ekstraksiyon verimine katkısı çok az olmuştur. Bundan dolayı kompleksleyici reaktif eklenerek ekstraksiyon yüzdesini arttırmak hedeflenmiştir.



Şekil 3.3 Sulu ikili-faz sisteminde ekstraksiyon verimine pH etkisi. Deneysel Şartlar: Cu(II): 5 mg/L; IL: BzMIMCl, 200 mg; TritonX-100: 100 mg; inorganik tuz: K₂HPO₄, 1 g

3.1.4 Kompleksleyici Reaktif Etkisi

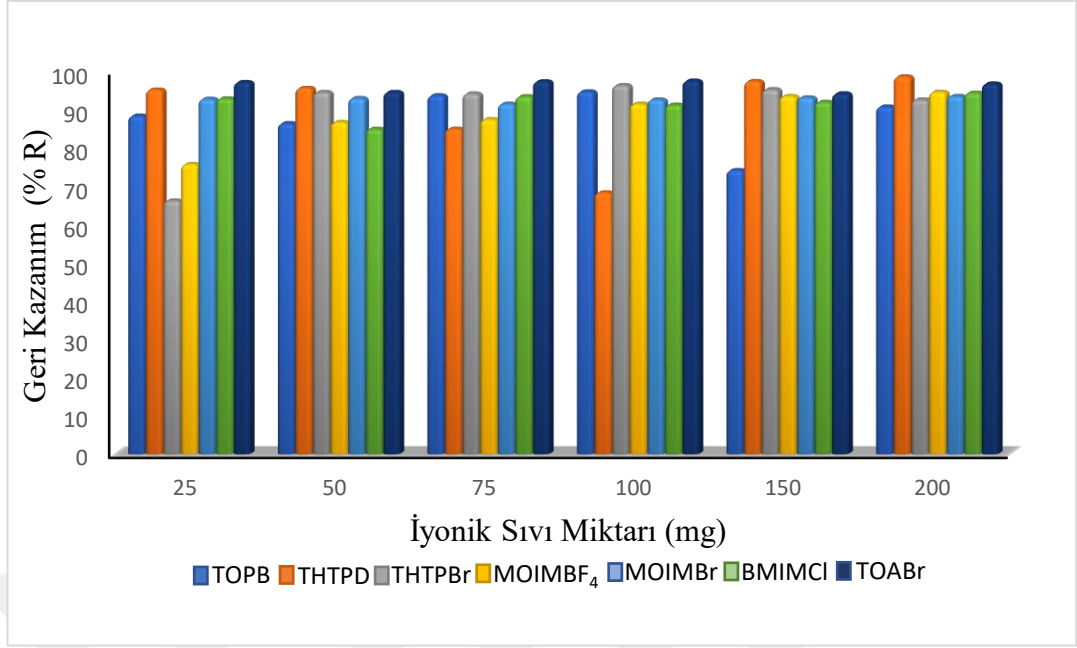
Kompleksleyici reaktif seçimine ise literatür araştırması sonucu bakır(II) iyonları ile etkin bir şekilde kompleks oluşturan 8-Hidroksikinolin ligandı olarak karar verilmiştir (Zhao, Zhong, Fang, Qian, ve Chen, 2012). Bu çalışmada Şekil 3.4 de görüldüğü gibi 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısı ve etanolde hazırlanmış 8-HQ ligandı ile sulu ikili-faz sistemi oluşturulup ligand'ın farklı derişimleri ile ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Kompleksleşmenin pozitif etki yarattığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.4 Sulu ikili-faz sisteminde ekstraksiyon verimine kompleksleyici reaktifin etkisi. Deneysel Şartlar: Cu(II): 5 mg/L; IL: BzMIMCl, 200 mg; TritonX-100: 100 mg; inorganik tuz: K₂HPO₄, 1 g; Ligand (8-HQ)

3.1.5 İyonik Sıvı Seçimi ve Miktarının Etkisi

Sulu ikili-faz sisteminde iyonik sıvı türlerinin ve miktarlarının ekstraksiyona olan etkisini araştırmak için 7 farklı iyonik sıvı türü, TOPB, TOABr, THTPD, THTPBr, BMIMCl, MOIMBF₄, MOIMBr ile çalışılmıştır. Şekil 3.5 de görüldüğü gibi farklı türdeki iyonik sıvıların ve miktarlarının sulu ikili-faz sistemindeki ekstraksiyon verimliliğini etkilediği görülmüştür. Çalışılan tüm iyonik sıvılarda geri kazanım %70'in üzerinde elde edilmiştir. Tüm iyonik sıvılarda %90 üzeri geri kazanım 75 mg ile elde edildiğinden, daha fazla sarfiyat olmaması için sonraki ekstraksiyon çalışmalarına da bu iyonik sıvı miktarı ile devam edilmiştir. Benzer katyonik gruba sahip olan iyonik sıvıların, sulu ikili-faz sistemi ile bakır(II) iyonlarının ekstraksiyonunda benzer ekstraksiyon verimlerine sahip olmalarından dolayı, üç farklı katyonik gruba (imidazolyum, fosfonyum, amonyum) sahip olan üç farklı iyonik sıvı TOPB, TOABr, ve MOIMBr seçilip bundan sonraki çalışmalara bu iyonik sıvılar ile devam edilmiştir.



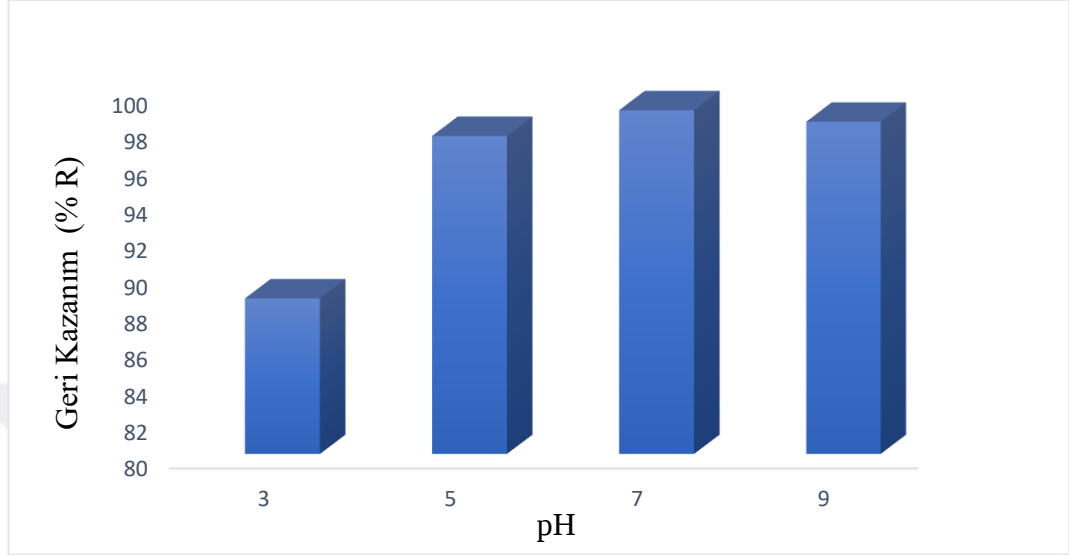
Şekil 3.5 Sulu ikili-faz sisteminde iyonik sıvı türü ve miktarının etkisi. Deneysel şartlar: Cu(II): 5 mg/L; Ligand (8-HQ): 5×10^{-4} mol/L; pH: 7; TritonX-100: 100 mg; inorganik tuz: K_2HPO_4 , 1 g

3.1.6 Kompleksleşme pH'ının Etkisi

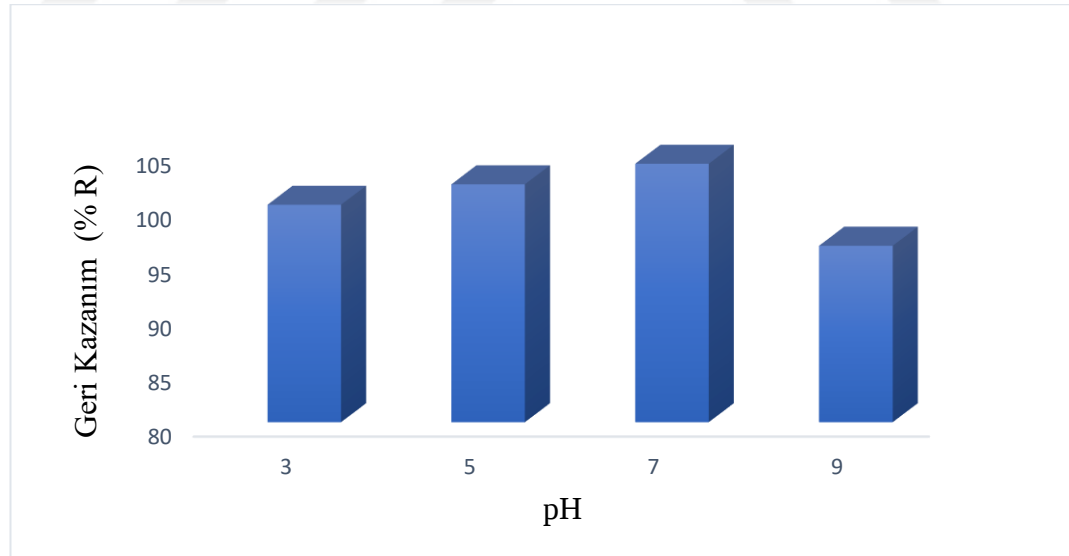
Metal iyonlarının sulu ikili-faz sistemi ile nicel olarak tayin edilmesinde ve 8-HQ ligandı ile etkin bir şekilde kompleksleşmesinde ortamın pH'ı önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle metal iyonlarının 8-HQ ligandı ile hangi pH aralığında kararlı bir şekilde kompleks oluşturduğu araştırılması gerekmektedir. Metal iyonlarının ligand ile kararlı bir şekilde kompleks oluşturmaması durumunda ekstraksiyon verimi de değişmektedir.

5 mg/L derişimindeki bakır(II) ve 0,5 mg/L derişimindeki nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonları pH 3-9 aralığında 8-HQ ligandı ile kompleksleşmesi sağlandı ve sulu ikili-faz sistemi ile iyonik sıvı bakımından zengin faza, metal iyonlarının geçişi sağlandı. Yapılan optimizasyon çalışması sonucunda tüm metal iyonlarının zengin faza en yüksek geri kazanım ile ekstrakte edilmesinde optimum pH 7 olarak bulundu ve bu pH değerinde diğer çalışmalara devam edildi. Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9' da bulunan kompleksleşme pH' sı literatür ile uyum içerisinde (Shar ve

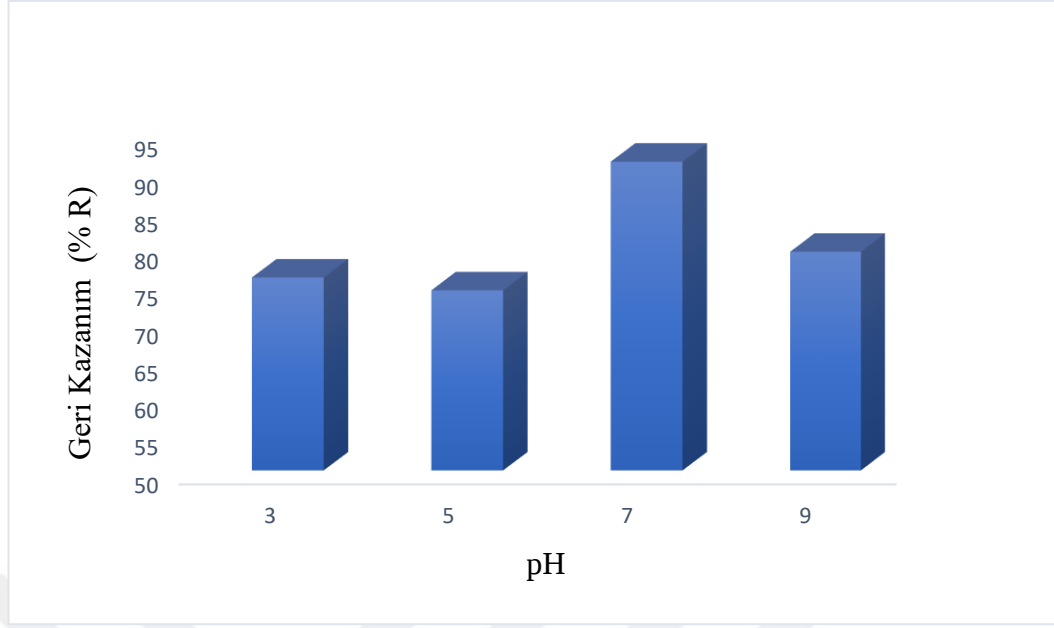
diğer., 2005). pH incelemesi sadece TOPB iyonik sıvısı ile yapılmıştır, çünkü kompleksleşme iyonik sıvıya bağlı değildir.



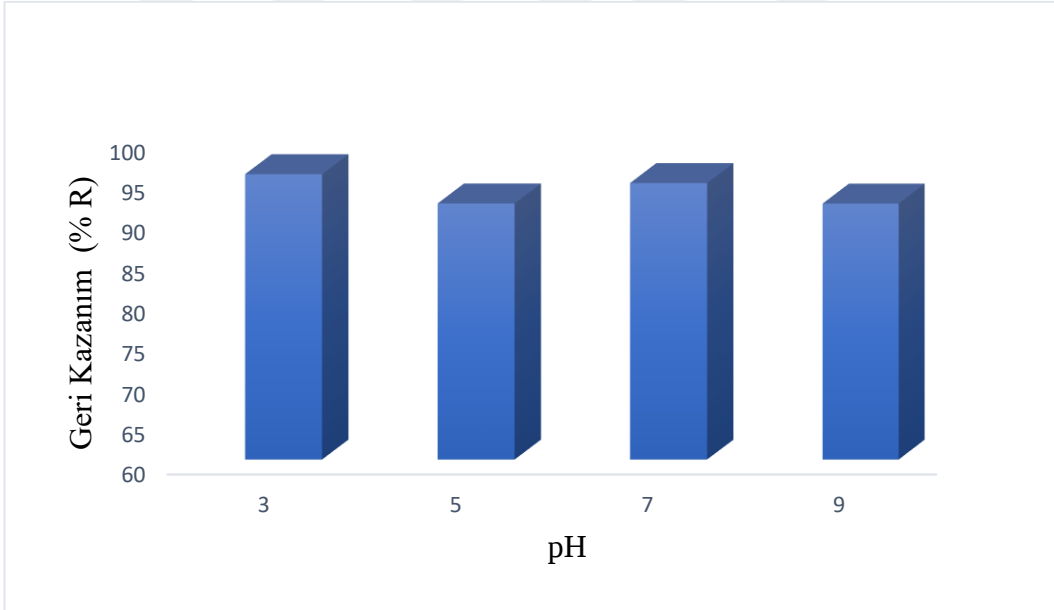
Şekil 3.6 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi. Deneysel Şartlar: Cu(II): 5 mg/L; Ligand (8-HQ): 5×10^{-4} mol/L ; IL: TOPB, 75 mg ; TritonX-100: 100 mg ; inorganik tuz: K_2HPO_4 , 1 g



Şekil 3.7 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi. Deneysel Şartlar: Ni(II): 0,5 mg/L; Ligand (8-HQ): 5×10^{-4} mol/L ; IL: TOPB, 75 mg ; TritonX-100: 100 mg ; inorganik tuz: K_2HPO_4 , 1 g



Şekil 3.8 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi. Deneysel Şartlar: Co(II): 0,5 mg/L; Ligand (8-HQ): 5×10^{-4} mol/L; IL: TOPB, 75 mg; TritonX-100: 100 mg; inorganik tuz: K_2HPO_4 , 1 g

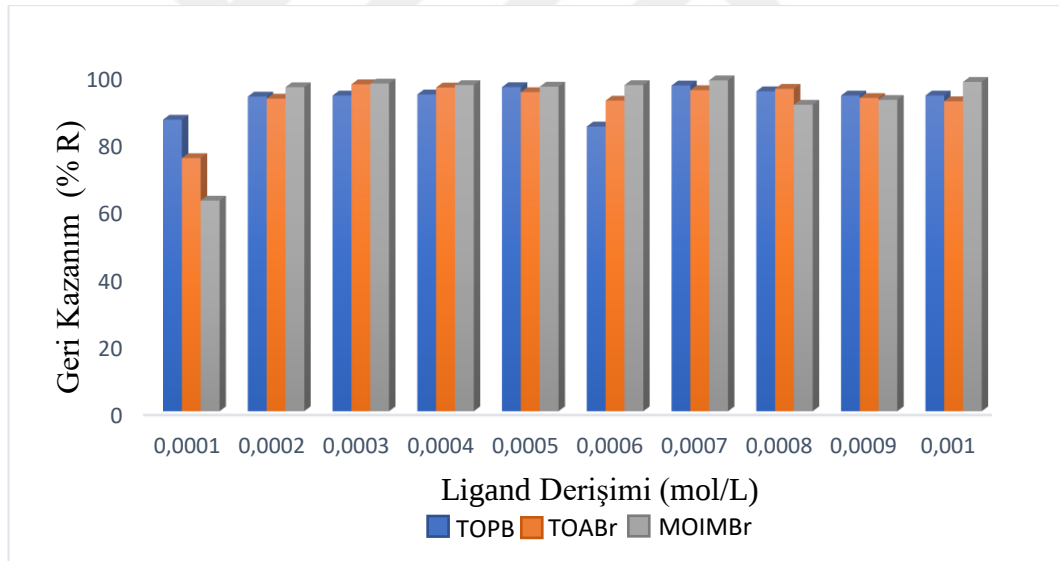


Şekil 3.9 Sulu ikili-faz sisteminde pH etkisi. Deneysel Şartlar: Zn(II): 0,5 mg/L; Ligand (8-HQ): 5×10^{-4} mol/L; IL: TOPB, 75 mg; TritonX-100: 100 mg; inorganik tuz: K_2HPO_4 , 1 g

3.1.7 Ligand Derişiminin Etkisi

Metal iyonlarının sulu ikili-faz sistemi ile iyonik sıvı bakımından zengin faza ekstrakte edilmesinde, geri kazanım yüzdesi ligand derişimine bağı olarak incelenmiş ve artan ligand derişiminde değıştiğı gözlenmiştir.

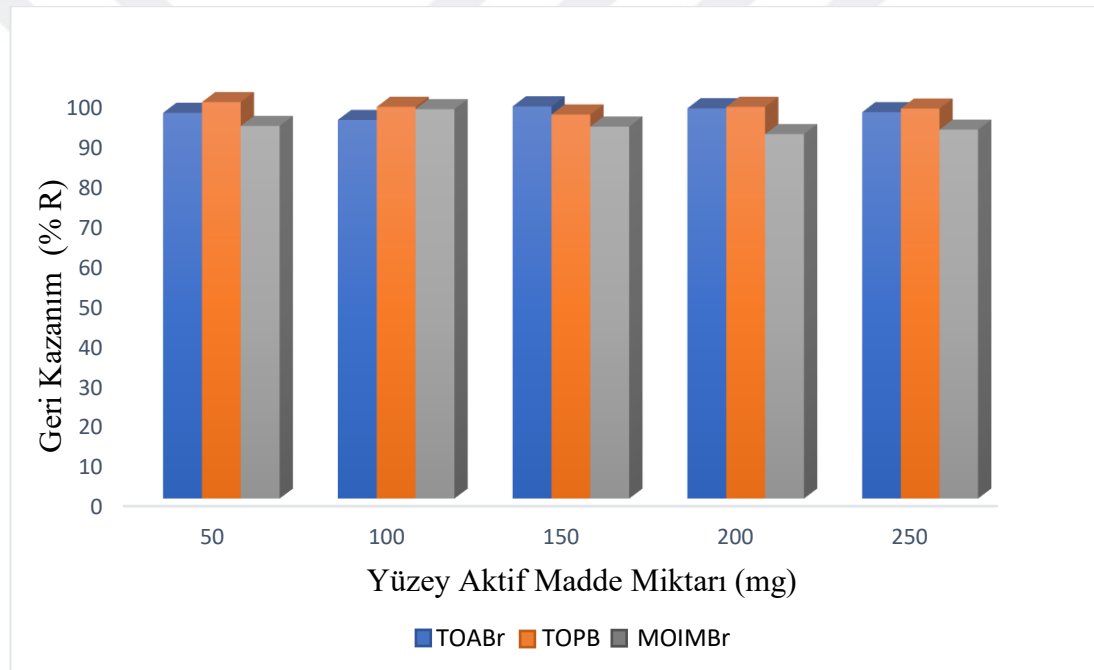
Geri kazanımda, ligand derişiminin etkisi 3 farklı iyonik sıvı türü (TOPB, TOABr, MOIMBr) için incelenmiştir. Şekil 3.10 da görüldüğü gibi 2×10^{-4} mol/L sonrası genelde geri kazanım %95'in üzerinde elde edilmiştir. Ancak gerçek örneklerde 8-HQ ile kompleks yapabilecek başka iyonların bulunma olasılığı nedeniyle 5×10^{-4} mol/L optimum ligand derişimi olarak belirlenmiştir ve diğ er çalışmalara da bu ligand derişiminde devam edilmiştir.



Şekil 3.10 Sulu ikili-faz sisteminde ligand derişiminin etkisi. Deneysel şartlar: Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II): 0,5 mg/L; Ligand (8-HQ); pH: 7; IL: 75 mg; TritonX-100: 100 mg; inorganik tuz: K₂HPO₄, 1 g

3.1.8 Yüzey Aktif Madde Miktarının Etkisi

Bölüm 3.1.2’de BzMIMCl iyonik sıvısı ile yüzey aktif maddenin etkisi incelenmiştir. Daha sonra iyonik sıvı türlerinin çeşidi artırıldığından diğer iyonik sıvı grupları içinde yüzey aktif maddesinin derişiminin belirlenmesi gerekmiştir. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin madde miktarı 3 farklı iyonik sıvı türü (TOPB, TOABr, MOIMBr) için incelenmiş ve Şekil 3.11 de görüldüğü gibi optimum yüzey aktif madde miktarı 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür de olduğu gibi 100 mg olarak belirlenmiş ve diğer çalışmalara bu şekilde devam edilmiştir.



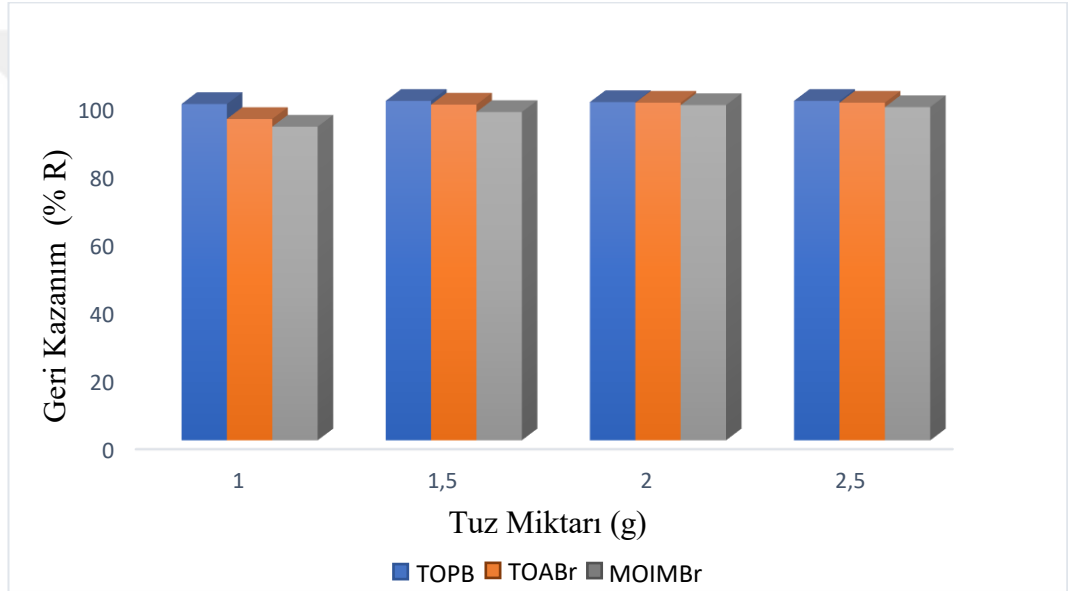
Şekil 3.11 Sulu ikili-faz sisteminde yüzey aktif madde miktarının etkisi. DeneySEL şartlar: Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II): 0,5 mg/L; Ligand (8-HQ): 5×10^{-4} mol/L; pH: 7; IL: 75 mg; inorganik tuz: K_2HPO_4 , 1 g

3.1.9 Tuz Miktarının Etkisi

Sulu ikili-faz sisteminde tuzlar, fazlar arasındaki hidrofobisiteyi artırarak iyonik sıvı ve metal arasındaki etkileşimi arttırırlar. Sulu ikili-faz sisteminde tuz miktarı, faz

oluşturma dengesi ve ekstraksiyon verimi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Sulu ikili-faz sistemine yeterli miktarda tuz eklenmez ise faz ayrımı oluşmamaktadır.

Bu çalışmada da faz ayrımı oluşturmak için yeterli olan 1 g tuz miktarının fazlasının ilavesinde, ekstraksiyon verimi üzerinde ne gibi etkilerin olduğunu araştırmak için yapılmıştır. Dipotasyum hidrojen fosfat tuzunun miktarının ekstraksiyon verimi üzerinde etkileri Şekil 3.12 de incelenmiştir. Artan tuz miktarında ekstraksiyon veriminin değişmediği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.12 Sulu ikili-faz sisteminde tuz miktarının etkisi. DeneySEL şartlar: Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II): 0,5 mg/L; Ligand (8-HQ): 5×10^{-4} mol/L; pH: 7; IL: 75 mg; TritonX-100: 100 mg; inorganik tuz: K_2HPO_4

3.1.10 Girişim Etkisi

Sulu ikili-faz sistemi diğer iyonların varlığında bakır(II), kobalt(II), nikel(II) ve çinko(II) iyonlarının ortamdaki ayrılması ve zenginleştirilmesinde seçici davranmalı ve ekstraksiyon verimi azalmamalıdır. Bu çalışmada farklı derişimlerdeki Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının Cd(II), Fe(III) ve Mn(II) iyonlarının olduğu ortamda girişim etkisi incelenmiştir. Bu iyonlarda 8-HQ ile kompleks oluşturmaktadır (Zhao

ve diğer., 2012). Bakır(II), kobalt(II), nikel(II), çinko(II) ve diğer girişim iyonları aynı derişimde ortama eklendiğinde, çalışan metal iyonları diğer girişim iyonlarının 5 katı oranında ortama eklendiğinde ve girişim iyonları çalışan iyonlardan 5 katı fazla olarak ortama eklendiğinde çalışılan iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerinde etkinin az olduğu (%1-2 azalma) gözlemlenmiştir.

3.2 Sulu İkili-Faz Sisteminin Analitik Performansı

Bakır(II) iyonun TOPB, TOABr, MOIMBr iyonik sıvıları ile nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonlarının ise sadece TOPB iyonik sıvısı kullanılarak sulu ikili-faz sistemine dayalı analitik performansları incelenmiştir. Her bir iyon dikkate alınan iyonik sıvıya dayalı olarak sulu iki-faz sistemi ile zenginleştirme sonrası alev AAS ile tayin edilmiştir, çalışılan her iyon için ilgili yöntemin kalibrasyon doğruları elde edilmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntemlerin çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve kesinlikleri belirlenmiştir (Tablo 3.1 ve Tablo 3.2).

Yöntem kesinliği 5 paralel olarak 0,1 mg/L ve 0,3 mg/L derişiminde günler içi ve günler arası çalışılarak belirlenmiştir. Kesinlik, % bağıl standart sapma (% BSS) ile ifade edilmiştir.

$$\%BSS = (\text{Standart sapma (SD)} / \text{ortalama } (\bar{x})) \times 100$$

Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) ise kör çözeltinin 20 paralel analizi ile aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$LOD = 3 \times (\text{Standart sapma (SD)} / \text{Kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)})$$

Yöntemin tayin sınırı (LOQ) ise kör çözeltinin 20 paralel analizi ile aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$LOQ = 10 \times (\text{Standart sapma (SD)} / \text{Kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)})$$

Yöntemin zenginleştirme faktörü (E_F) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$E_F = \text{SİFS-AAS yönteminin kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)} / \text{SİFS-AAS yöntemi uygulanmadan kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)}$$

Tablo 3.1 Sulu ikili-faz sisteminde bakır(II) iyonunun analitik performansı

Parametreler	TOPB	TOABr	MOIMBr
Determinasyon Katsayısı, R^2	0,9996	0,9984	0,9994
$S_{(y/X)}$	$4,90 \times 10^{-4}$	$9,80 \times 10^{-4}$	$4,57 \times 10^{-4}$
Doğrusal Aralık (mg/L)	0,020 - 0,50	0,020 - 0,50	0,020 - 0,50
LOD (mg/L)	0,017	0,012	0,011
LOQ (mg/L)	0,054	0,053	0,044
% BSS, gün-içi (0,1 mg/L)	2,14	2,04	2,25
% BSS, günler-arası (0,3 mg/L)	4,86	1,20	1,76
Üst Faz Hacmi (mL)	0,50	0,70	0,25
Zenginleştirme Faktörü, E_F	68	47	104

Tablo 3.2 Sulu ikili-faz sisteminde nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonlarının analitik performansı

İyonik Sıvı	TOPB	TOPB	TOPB
Parametreler	Ni	Co	Zn
Determinasyon Katsayısı, R^2	0,9997	0,9995	0,9992
$S_{(y/x)}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-3}$
Doğrusal Aralık (mg/L)	0,05 - 0,5	0,05 - 0,5	0,05 - 0,5
LOD (mg/L)	0,014	0,015	0,012
LOQ (mg/L)	0,047	0,054	0,045
% BSS, gün-içi (0,1 mg/L)	2,95	3,37	1,63
% BSS, günler-arası (0,3 mg/L)	2,88	2,45	1,44
Üst Faz Hacmi (mL)	0,5	0,5	0,5
Zenginleştirme Faktörü, E_F	69	99	19

3.3 Gerçek Örnekler

Gerçek örnek olarak çevresel su örnekleri çalışılmıştır. Çalışılan su örnekleri sırasıyla musluk suyu, kuyu suyu ve deniz suyudur. Gerçek örnekler yerlerinden uygun şekilde alınmış ve daha sonra analiz edilinceye kadar +4 °C de buzdolabında saklanmıştır. Gerçek örnekler sulu ikili-faz sisteminin optimizasyon koşullarına göre analiz edilmiştir. Örnek çözeltilerin her birine 0,100-0,300 mg/L standart bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonu eklenmiştir. Örneklerle ait geri kazanım yüzdeleri aşağıda verilmiştir (Tablo 3.3, Tablo 3.4, Tablo 3.5 ve Tablo 3.6).

Tablo 3.3 Gerçek örneklerde bakır(II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4)

Örnekler	Cu ²⁺ Eklenen (mg/L)			
	0,100		0,300	
	Geri kazanım (%)	BSS(%)	Geri kazanım (%)	BSS(%)
Sentetik çözelti	103	1,25	104	1,90
Musluk suyu	91	3,33	94	3,23
Kuyu suyu	84	3,27	88	3,31
Deniz suyu	80	5,76	80	2,40

Tablo 3.4 Gerçek örneklerde nikel (II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4)

Örnekler	Ni ²⁺ Eklenen (mg/L)			
	0,100		0,300	
	Geri kazanım (%)	BSS(%)	Geri kazanım (%)	BSS(%)
Sentetik çözelti	101	3,01	101	1,32
Musluk suyu	103	4,54	97	1,33
Kuyu suyu	100	4,80	97	2,33
Deniz suyu	90	4,54	88	1,91

Tablo 3.5 Gerçek örneklerde kobalt(II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4)

Örnekler	Co ²⁺ Eklenen (mg/L)			
	0,100		0,300	
	Geri kazanım (%)	BSS(%)	Geri kazanım (%)	BSS(%)
Sentetik çözelti	100	3,45	98	3,98
Musluk suyu	95	4,42	92	1,61
Kuyu suyu	87	4,04	85	2,92
Deniz suyu	72	5,83	74	3,02

Tablo 3.6 Gerçek örneklerde çinko(II) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=4)

Örnekler	Zn ²⁺ Eklenen (mg/L)			
	0,100		0,300	
	Geri kazanım (%)	BSS(%)	Geri kazanım (%)	BSS(%)
Sentetik çözelti	84	3,46	92	2,75
Musluk suyu	76	3,22	85	1,42
Kuyu suyu	89	2,20	92	1,48
Deniz suyu	65	3,50	73	2,63

BÖLÜM DÖRT

DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, sulu çözeltide eser düzeyde bulunan bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonlarının alev AAS ile tayini öncesinde zenginleştirilmesi için iyonik sıvı bazlı sulu ikili-faz sistemi geliştirilmiş ve geliştirilen yöntem optimize edilerek, kuyu suyu, musluk suyu ve denizsu su örneklerine uygulanmıştır.

Geliştirilen sulu ikili-faz sisteminde ilk olarak iyonik sıvı, su ve tuzdan oluşan bileşenlerle sulu ikili-faz sistemi oluşturulmuştur. Bu çalışmalarda iyonik sıvı olarak 1-benzil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısı kullanılmış ve hangi tuz türlerinin sulu ikili-faz sistemini oluşturduğu incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda dipotasyum hidrojen fosfat tuzunun sulu ikili-faz sisteminde faz ayrımı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra anyonları bromür olan üç farklı katyonik gruba sahip (imidazolyum, amonyum ve fosfonyum) iyonik sıvılar ile geliştirilen sulu ikili-faz sistemi optimize edilmiştir.

Yöntemin optimizasyon basamakları olarak (pH, tuz türü ve tuz miktarı, iyonik sıvı miktarı, ligand derişimi, yüzey aktif madde türü ve miktarı) çalışılmıştır. Optimizasyon koşulları: pH 7; tuz türü dipotasyum hidrojen fosfat; tuz miktarı 1g; iyonik sıvı miktarı 75 mg; ligand derişimi 5×10^{-4} M; yüzey aktif madde türü Triton X-100 ve yüzey aktif madde miktarı 100 mg olarak belirlenmiştir.

İyonik sıvı, inorganik tuz ve yüzey aktif madde içeren sulu ikili-faz sistemi ile bakır(II), nikel(II), çinko(II) ve kobalt(II) iyonlarının geri kazanımı %85 üzerinde gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen sulu ikili-faz sistemi için doğrusal çalışma aralığı, gün-içi ve günler-arası tekrarlanabilirlik, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı analitik parametreleri incelenmiştir. Doğrusal çalışma aralığı Cu(II) için 20-500 ppb, Ni(II), Zn(II) ve Co(II) için 50-500 ppb arasında bulunmuştur. LOD ve LOQ değerleri çalışılan metal iyonları için sırasıyla 11-17 ppb ve 44-54 ppb aralığında bulunmuştur.

Yöntemin tekrarlanabilirliği gün içi ve günler-arası olarak sırasıyla %1,63-%3,57 ve %1,44-%4,86 aralıklarında bulunmuştur. SİFS'da analitçe zengin üst faz hacmi 0,25-0,50 mL arasında ve zenginleştirme faktörü Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Zn(II) iyonları için sırasıyla 68, 69, 99, 19 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen SİFS gerçek su örneklerine uygulanmıştır. Sentetik çözelti (saf su), musluk suyu, kuyu suyu ve deniz suyuna 100 ve 300 ppb derişimlerinde çalışılan metal iyonları eklenmiş ve yöntemin geri kazanımı ve tekrarlanabilirliği sırasıyla %65-%104 ve %1,25-%5,83 aralığında bulunmuştur.

Sulu ikili-faz sisteminde metal iyonları iyonik sıvıca zengin faza ekstrakte edildi. Yöntem basit ve kullanışlıdır. Geleneksel olarak uygulanan organik çözücüler ile yapılan ekstraksiyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında sistem daha ekonomik, daha çevre dostu ve yüksek geri kazanıma sahiptir. Dolayısıyla geliştirilen sulu ikili-faz sisteminin, çevresel su örneklerinde ve içme sularında bulunan eser düzeydeki bakır, nikel, çinko ve kobalt analizinde kullanılabileceğini belirtebiliriz.

KAYNAKLAR

- Abdolmohammad-Zadeh, H. ve Sadeghi, G.H. (2009). A novel microextraction technique based on 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate ionic liquid for the preconcentration of zinc in water and milk samples. *Analytica Chimica Acta*, 649, 211–217.
- Abdolmohammad-Zadeh, H. ve Ebrahimzadeh, E. (2010). Determination of cobalt in water samples by atomic absorption spectrometry after pre-concentration with a simple ionic liquid-based dispersive liquid–liquid micro-extraction methodology. *Central European Journal of Chemistry*, 8 (3), 617-625.
- Alam, N., Corbett, S.J., ve Ptolemy, H.C. (2008). Environmental health risk assessment of nickel contamination of drinking water in a country town in NSW. *New South Wales Public Health Bulletin*, 19 (9-10), 170-173.
- Armenta, S., Garrigues, S., ve Guardia, M. (2015). The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 71, 2-8.
- Ayala-Cabrera, J.F., Trujillo-Rodriguez, M.J., Pino, V., Hernandez-Torres, O.M., Afonso, A.M., ve Sirieix-Plenet, J. (2016). Ionic liquids versus ionic liquid-based surfactants in dispersive liquid–liquid microextraction for determining copper in water by flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 96 (2), 101-118.
- Baghdadi, M. Ve Shemirani, F. (2008). Cold-induced aggregation microextraction: A novel sample preparation technique based on ionic liquids. *Analytica Chimica Acta*, 613, 56-63.
- Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (4), 361-377.

- Barceloux, D.G. ve Barceloux, D. (1999). Cobalt. *Clinical Toxicology*, 37 (2), 201–216.
- Berg, J.C. (2002). Chapter V – The role of surfactant. *Textile Science and Technology*, 13, 149-198.
- Bradaric, C.J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A.J., ve Zhou, Y. (2003). Industrial preparation of phosphonium ionic liquids. *Green Chemistry*, 5, 143-152.
- Bulgariu, L. ve Bulgariu, D. (2011). Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system. *Separation and Purification Technology*, 80, 620–625.
- Bulgariu, L. ve Bulgariu, D. (2013). Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology*, 118, 209–216.
- Christensen, O.B. ve Lagesson, V. (1981). Nickel concentration of blood and urine after oral administration. *Annals of Clinical and Laboratory Science*, 11 (2), 119-125.
- Colla, N.S., Domini, C.E., Marcovecchio, J.E., ve Botte, S.E. (2015). Latest approaches on green chemistry preconcentration methods for trace metal determination in seawater. *Journal of Environmental Management*, 151, 44-55.
- Coman, V., Robotin, B., ve Ilea, P. (2013). Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 73, 229– 238.
- Das, D. ve Sen, K. (2012). Species dependent aqueous biphasic extraction of some heavy metals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 855–859.

- Denkhaus, E. ve Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 35–56.
- Domanska, U. ve Rekawek, A. (2009). Extraction of metal ions from aqueous solutions using imidazolium based ionic liquids. *Journal of Solution Chemistry*, 38, 739-751.
- Du, Z., Yu, Y.L., ve Wang, J.H. (2007). Extraction of proteins from biological fluids by use of an ionic liquid / aqueous two-phase system. *Chemistry – A European Journal*, 13, 2130-2137.
- Durukan, İ., Şahin, Ç.A., ve Bektaş, S. (2011). Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method. *Microchemical Journal*, 98, 215-219.
- Eshaghi, Z., Nezhadali, A., Hosseini, H.A., ve Mohammadi-Nokhandani, S. (2017). Pre-concentration and determination of zinc in water samples by ligand assisted pseudo stirbar hollow fiber solid/liquid phase microextraction. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3840-3847.
- Fernandez, F.J.H., Rios, A.P., Ginesta, A., Segado, S.S., Lozano, L.J., Moreno, J.I., ve diğer. (2010). Use of ionic liquids as green solvents for extraction of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Chemical Engineering Transactions*, 21, 631-636.
- Ferreira, L.A. ve Teixeira, J.A. (2011). Salt effect on the aqueous two-phase system PEG 8000-sodium sulfate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 133-137.

- Galuszka, A., Migaszewski, Z., ve Namiesnik, J. (2013). The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *Trends in Analytical chemistry*, 50, 78-84.
- Gharehbaghi, M., Shemirani, F., ve Farahani, M.D. (2009). Cold-induced aggregation microextraction based on ionic liquids and fiber optic-linear array detection spectrophotometry of cobalt in water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1049–1055.
- Gu, Z. ve Glatz, C.E. (2007). Aqueous two-phase extraction for protein recovery from corn extracts. *Journal of Chromatography B*, 845, 38-50.
- Haase, H., Overbeck, S., ve Rink L. (2008). Zinc supplementation for the treatment or prevention of disease: Current status and future perspectives. *Experimental Gerontology*, 43, 394–408.
- Han, J., Wang, Y., Yu, C., Li, C., Yan, Y., Liu, Y., ve diğer. (2011). Separation, concentration and determination of chloramphenicol in environment and food using an ionic liquid/salt aqueous two-phase flotation system coupled with high-performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 685, 138–145.
- Hasan, S.H., Rai, S., ve Rupainwar, D.C. (2003). Removal of zinc from wastewater by water hyacinth. *Indian Journal of Chemical Technology*, 10, 274-280.
- Hatti-Kaul, R. (2001). Aqueous Two-Phase Systems. *Molecular Biotechnology*, 19, 269-277.
- He, C., Li, S., Liu, H., Li, K., ve Liu, F. (2005). Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt. *Journal of Chromatography A*, 1082, 143-149.

- Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A., ve Rogers, R.D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3, 156–164.
- Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., ve diğer. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, 18, 1-18.
- Jia, X., Han, Y., Liu, X., Duan, T., ve Chen, H. (2010). Dispersive liquid–liquid microextraction combined with flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead and bismuth in water samples. *Microchimica Acta*, 171, 49-56.
- Kasprzak, K.S., Sunderman, F.W., ve Salnikow, K. (2003). Nickel carcinogenesis. *Mutation Research*, 533, 67–97.
- Kosa, S.A., Al-Zhrani, G., ve Salam, M.A. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 159-168.
- Lemos, L.R., Santos, I.J.B., Rodrigues, G.D., Silva, L.H.M., ve Silva, M.C.H. (2012). Copper recovery from ore by liquid–liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials*, 237-238, 209-214.
- Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A., ve Fuangswasdi, S. (2010). Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Separation and Purification Technology*, 72, 70–76.

- Leyssens, L., Vinck, B., Straeten, C.V.D., Wuyts, F., ve Maes, L. (2017). Cobalt toxicity in humans - A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*, 387, 43–56.
- Li, S., Cai, S., Hu, W., Chen, H., ve Liu, H. (2009). Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 666–671.
- Li, S., He, C., Liu, H., Li, K., ve Liu F. (2005). Ionic liquid-based aqueous two-phase system, a sample pretreatment procedure prior to high-performance liquid chromatography of opium alkaloids. *Journal of Chromatography B*, 826, 58–62.
- Li, Z., Pei, Y., Wang, H., Fan, J., ve Wang, J. (2010). Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes. *Trends in Analytical Chemistry*, 29 (11), 1336-1346.
- Liu, L., Liu, Y., Du, L., Zhao, Y., ve Du, H. (2016). (Liquid + liquid) phase equilibrium of aqueous two-phase system containing (surfactant + sodium sulfate + water) at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 415, 25-33.
- Liu. X., Li, A., Zhou, B., Qiu, C., ve Ren, H. (2009). Chemiluminescence determination of surfactant Triton X-100 in environmental water with luminol-hydrogen peroxide system. *Chemistry Central Journal*, 3, 1-7.
- Marafi, M. ve Stanislaus, A. (2011). Waste catalyst utilization: Extraction of valuable metals from spent hydroprocessing catalysts by ultrasonic-assisted leaching with acids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, 9495-9501.
- Matsumoto, H., Kageyama, H., ve Miyazaki, Y. (2002). Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions. *Chemical Communications*, 16, 1726-1727.

- Mousavi, H.Z., Hosseinifar, A., ve Jahed, V. (2010). Removal of Cu(II) from wastewater by waste tire rubber ash. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75 (6), 845-853.
- Nagaraja, V.H. ve Iyyaswami, R. (2015). Aqueous two phase partitioning of fish proteins: partitioning studies and ATPS evaluation. *Journal of Food Science and Technology*, 52 (6), 3539-3548.
- Neves, C.M.S.S., Ventura, S.P.M., Freire, M.G., Marrucho, I.M., ve Coutinho, J.A.P. (2009). Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, 5194-5199.
- Ojeda, C.B., Rojas, F.S., ve Pavon, J.M.C. (2012). Determination of cobalt in food, environmental and water samples with preconcentration by dispersive liquid-liquid microextraction. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 125-130.
- Özzeybek, G., Erarpat, S., Chormey, D.T., Fırat, M., Büyükpınar, Ç., Turak, F., ve diğer. (2017). Sensitive determination of copper in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 132, 406-410.
- Rajabi, M., Asemipour, S., Barfi, B., Jamali, M.R., ve Behzad, M. (2014). Ultrasound assisted ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry of cobalt, copper, and zinc in environmental water samples. *Journal of Molecular Liquids*, 194, 166–171.
- Patricio, P.R., Mesquita, M.C., Silva, L.H.M., ve Silva, M.C.H. (2011). Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 311– 318.

- Pletnev, M.Y. (2001). Chemistry of surfactants. *Studies in Interface Science*, 13, 1-97.
- Plum, L.M., Rink, L., ve Haase, H. (2010). The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1342-1365.
- Raj, J., Raina, A., Dogra, M., ve Dogra, T.D. (2013). Direct determination of zinc, cadmium, lead, copper metal in tap water of Delhi (India) by anodic stripping voltammetry technique. *Edition Diffusion Presse Sciences*, 1, 1-4.
- Rajabi, M., Asemipour, S., Barfi, B., Jamali, M.R., ve Behzad, M. (2014). Ultrasound-assisted ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry of cobalt, copper, and zinc in environmental water samples. *Journal of Molecular Liquids*, 194, 166-171.
- Reck, B.K., Müller, D.B., Rostkowski, K., ve Graedel, T.E. (2008). Anthropogenic nickel cycle: Insights into use, trade, and recycling. *Environmental Science Technology*, 42, 3394-3400.
- Regel-Rosocka, M. (2009). Extractive removal of zinc(II) from chloride liquors with phosphonium ionic liquids/toluene mixtures as novel extractants. *Separation and Purification Technology*, 66, 19–24.
- Rios, A.P., Fernandez, F.J.H., Alguacil, F.J., Lozano, L.J., Ginesta, A., Diaz, I.G., ve diğeri. (2012). On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 97, 150–157.

- Rodrigues, G.D., Lemos, L.R., Silva, L.H.M., ve Silva, M.C.H. (2012). Monosegmented Flow Analysis Exploiting Aqueous Two-phase Systems for the Determination of Cobalt. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 28, 1213-1218.
- Rodrigues, G.D., Silva, M.C.H., Silva, L.H.M., Paggioli, F.J., Minim, L.A., ve Coimbra, J.S.R. (2008). Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology*, 62, 687-693.
- Rosen, M.J. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena* (3.Baskı). Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley and Sons.
- Sabermahani, F., Taher, M.A., Bahrami, H., ve Fozooni S. (2011). Alumina coated with oxazolone derivative for extraction of trace amounts of cadmium and copper from water and plant samples. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 945-950.
- Salminen, J., Papaiconomou, N., Kumar, R.A., Lee, J.M., Kerr, J., Newman, J., ve diğer. Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 261, 421-426.
- Sanchez, L.G., Espel, J.R., Onink, F., Meindersma, G.W., ve Haan, A.B. (2009). Density, viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54, 2803-2812.
- Shar, G.A. ve Soomro, G.A. (2005). 8-Hydroxyquinoline as a complexing reagent for the determination of Cd(II) in micellar medium. *Journal Chemical Society Pakistan*, 27 (5), 471-475.

- Short, B.R.D., Vargas, M.A., Thomas, J.C., O'Hanlon, S., ve Enright, M.C. (2006). In vitro activity of a novel compound, the metal ion chelating agent AQ⁺, against clinical isolates of *Staphylococcus aureus*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 57, 104–109.
- Shukla, A.K., Venugopalan, S., ve Hariprakash, B. (2001). Nickel-based rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 100, 125–148.
- Simonsen, L.O., Harbak, H., ve Bennekou, P. (2012). Cobalt metabolism and toxicology - A brief update. *Science of the Total Environment*, 432, 210–215.
- Silva, L.H.M., Silva, M.C.H., Aquino, R.A.N., Francisco, K.L., Cardoso, M.V.C., Minim, L.A., ve diğer. (2006). Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the [Fe(CN)5NO]²⁻ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 23540-23546.
- Srncik, M., Kogelnig, D., Stojanovic, A., Körner, W., Krachler, R., ve Wallner G. (2009). Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids. *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 2146–2149.
- Stanisz, E., Zgola-Grzeskowiak, A., ve Matusiewicz, H. (2014). Generation of volatile copper species after in situ ionic liquid formation dispersive liquid–liquid microextraction prior to atomic absorption spectrometric detection. *The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry*, 129, 254-262.
- Sun, P. ve Armstrong, D.W. (2010). Ionic liquids in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 661, 1–16.

- Trumbo, P., Yates, A.A., Schlicker, S., ve Poos, M. (2001). Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. *Institute of Medicine*, 101 (3), 294-301.
- United States Environmental Protection Agency (US-EPA). (2014). *National primary drinking water regulations, list of contaminants and their maximum contaminant levels*. 20 Haziran 2017, <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations#one>
- Vincent, T., Parodi, A., ve Guibal, E. (2008). Immobilization of Cyphos IL-101 in biopolymer capsules for the synthesis of Pd sorbents. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 1159–1169.
- Wang, H. ve Ren, Z.J. (2014). Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: A review. *Water Research*, 66, 219-232.
- Wang, Z., Zeng, Y., Ma, H., ve Liang, S. (1998). Two-phase aqueous extraction of copper(II) and its application to speciation analysis of serum copper. *Microchemical Journal*, 60, 143-152.
- Wen, X., Deng, Q., ve Guo, J. (2011). Ionic liquid-based single drop microextraction of ultra-trace copper in food and water samples before spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 1941-1945.
- Wen, X., Fan, M., Yang, D., Li, M., Li, C., ve Zhang, Y. (2013). Comparison of ultrasound-assisted, surfactant-assisted and conventional dispersive liquid–liquid microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for the determination of copper. *Analytical Methods*, 5, 6030-6036.

- World Health Organization (WHO). (2004). *Copper in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*. 20 Haziran 2017, http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/copper/en/
- Wu, B., Zhang, Y., ve Wang, H. (2008). Phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid + saccharides + water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 6426-6429.
- Xia, L., Wu, Y., ve Hu, B. (2007). Hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to low-temperature electrothermal vaporization ICP-MS for trace element analysis in environmental and biological samples. *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 803-810.
- Yamini, Y., Faraji, M., Shariati, S., Hassani, R., ve Ghambarian, M. (2008). On-line metals preconcentration and simultaneous determination using cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 612, 144-151.
- Yang, S., Fang, X., Duan, L., Yang, S., Lei, Z., ve Wen, X. (2015). Comparison of ultrasound-assisted cloud point extraction and ultrasound-assisted dispersive liquid liquid microextraction for copper coupled with spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148, 72-77.
- Yin, H., Mao, M., Huang, J., ve Fu, H. (2002). Two-phase region in the DTAB/SL mixed surfactant system. *Langmuir*, 18, 9198-9203.
- Zafarani-Moattar, M.T. ve Hamzehzadeh, S. (2011). Effect of pH on the phase separation in the ternary aqueous system containing the hydrophilic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and the kosmotropic salt potassium citrate at T = 298.15K. *Fluid Phase Equilibria*, 304, 110-120.

Zhao, H., Xia, S., ve Ma, P. (2005). Review use of ionic liquids as ‘green’ solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1089–1096.

Zhao, L., Zhong, S., Fang, K., Qian, Z., ve Chen, J. (2012). Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 206– 212.

