

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ÇÖZELTİLERDE ESER METAL BELİRLENMESİ İÇİN YENİ BİR
BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU TAYİN YÖNTEMİ
GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEVRESEL ÖRNEKLERE UYGULANMASI

DOKTORA TEZİ

Olca ÖZDEMİR

NİSAN 2025
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**SULU ÇÖZELTİLERDE ESER METAL BELİRLENMESİ İÇİN YENİ BİR
BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU TAYİN YÖNTEMİ
GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEVRESEL ÖRNEKLERE UYGULANMASI**

Olca ÖZDEMİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"DOKTOR (KİMYA)"

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 / 03 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 28 / 04 / 2025

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Celal DURAN

Trabzon 2025

ÖNSÖZ

“Sulu Çözeltilerde Eser Metal Belirlenmesi İçin Yeni Bir Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Tayin Yöntemi Geliştirilmesi ve Çevresel Örneklerle Uygulanması” isimli bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Programı’nda hazırlanmıştır.

Tez çalışmam süresince değerli zamanını ayırıp tüm bilgi ve birikiminden yararlandığım ve hiçbir desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Celal DURAN’a teşekkürü bir borç bilirim.

Hem deneysel çalışmalarım sırasında hem de diğer konularda ilgi ve yardımlarını gördüğüm, kıymetli zamanını bana ayırıp bilgi ve tecrübesinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ’e destek ve katkıları için teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında desteklerini gördüğüm Dr. Şengül Tuğba ÖZEKEN ve Araş. Gör. Aslıhan YILMAZ ÇAMOĞLU’na , kullandığım ligantları sentezleyip analitik amaçla kullanılmasına izin veren Sayın Prof. Dr. Hakan BEKTAŞ ve Prof. Dr. Emre MENTEŞE’ye teşekkür ederim.

Tez çalışması sürecinde desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Saadettin Güner Çevre ve Kimya Laboratuvarı’ndaki tüm çalışma arkadaşlarım ve hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hem tez çalışmalarım sürecinde hem de her konuda yanımda olan kıymetli eşim Dr. Serap BAŞOĞLU ÖZDEMİR’e, kızlarım Eda ÖZDEMİR ve Neva ÖZDEMİR’e, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi tüm destekleri ile bu günlere gelmemi sağlayan babam Şükrü ÖZDEMİR ve rahmetli canım annem Hamide ÖZDEMİR’e teşekkür eder, minnettarlığımı sunarım.

Olcay ÖZDEMİR

Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Sulu Çözeltilerde Eser Metal Belirlenmesi için Yeni Bir Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Tayin Yöntemi Geliştirilmesi ve Çevresel Örneklerle Uygulanması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Celal DURAN’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

28/04/2025

Olca ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Ağır Metaller ve Özellikleri.....	3
1.2.1. Nikel (Ni).....	4
1.2.2. Kurşun (Pb).....	5
1.2.3. Kadmiyum (Cd)	5
1.2.4. Bakır (Cu)	6
1.2.5. Kobalt(Co)	7
1.2.6. Krom (Cr)	7
1.3. Eser Elementlerin Fonksiyonu ve Zenginleştirme Teknikleri	8
1.3.1. Eser Elementlerin Fonksiyonu	8
1.3.2. Eser Element Tayininde Ayırma ve Zenginleştirmenin Önemi	9
1.4. Zenginleştirme Yöntemleri	11
1.4.1. Birlikte Çöktürme.....	11
1.4.2. İyon Değiştirme.....	11
1.4.3. Katı Faz Ekstraksiyonu	12
1.4.4. Çözücü Ekstraksiyonu.....	13
1.4.5. Buharlaştırma	13
1.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (BNE)	14
1.5.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)	15
1.5.2. Yüzey Aktif Maddeler.....	17
1.5.3. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	18
1.5.4. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	19

1.5.5. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	19
1.5.6. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	20
1.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Uygulanması	20
1.6.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Avantajları.....	22
1.6.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Dezavantajları.....	22
1.7. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunu Etkileyen Parametreler.....	23
1.7.1. Kompleksleştirici Türü ve Derişimi.....	23
1.7.2. pH Etkisi.....	24
1.7.3. Yüzey Aktif Madde Tercihi ve Derişiminin Önemi.....	24
1.7.4. İnkübasyon Sıcaklığı ve Süresi	25
1.8. Eser Element Analizinde Kullanılan Önemli Kavramlar	25
1.8.1. Kesinlik	26
1.8.2. Doğruluk.....	26
1.8.3. Tekrarlanabilirlik.....	26
1.8.4. Duyarlık.....	26
1.8.5. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı	27
1.8.6. Dinamik (Doğrusal) Aralık	27
1.8.7. Geri Kazanım	28
1.8.8. Sinyal/Gürültü Oranı	28
1.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	28
1.10. Atomik Absorpsiyon Spektrometrenin Kısımları	29
1.10.1. Işın Kaynakları	30
1.10.2. Atomlaştırıcılar.....	32
1.10.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici).....	35
1.10.4. Dedektörler.....	36
1.11. AAS'de Girişimler	36
1.11.1. Kimyasal Girişimler	36
1.11.2. Fiziksel Girişimler.....	37
1.11.3. Spektral Girişimler	37
1.11.4. İyonlaşma Girişimleri.....	39
1.11.5. Zemin Girişimleri.....	40
1.12. AAS ile Elementlerin Tayin Yöntemleri	40
1.12.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	41
1.12.2. Standart Ekleme Yöntemi	41

1.13. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Literatür Özeti.....	43
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
2.1. Kullanılan Cihazlar	51
2.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	51
2.3. Yöntem	53
2.4. Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler	55
2.5. Çevresel Numunelerin Analize Hazırlanması.....	56
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
3.1. Eser Ağır Metal İyonlarının Ekstraksiyon Verimine Etki Eden Parametreler.....	57
3.1.1. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine pH Etkisi	57
3.1.2. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Ligant Miktarının Etkisi ...	61
3.1.3. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine TX-144 Miktarının Etkisi.....	65
3.1.4. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine İnkübasyon Sıcaklığının Etkisi.....	69
3.1.5. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine İnkübasyon Süresinin Etkisi.....	73
3.1.6. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi.....	76
3.1.7. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Yabancı İyonların Etkisi ..	77
3.1.8. BNE Yöntemlerinin Analitik Performans Ölçütleri.....	80
3.1.9. Metot Validasyonu	82
3.1.10. Gerçek Numune Uygulamaları.....	85
4. SONUÇLAR.....	88
5. KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

SULU ÇÖZELTİLERDE ESER METAL BELİRLENMESİ İÇİN YENİ BİR BULUTLANMA
NOKTASI EKSTRAKSİYONU TAYİN YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ VE ÇEVRESEL
ÖRNEKLERE UYGULANMASI

Olcay ÖZDEMİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Celal DURAN
2025, 98 Sayfa

Bu çalışmada; Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Pd(II), Pt(IV) ve Au(III) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesinde, daha önce sentezlenmiş ve analitik amaçla kullanılmamış olan organik karakterli ligantlar (L1-L4) kullanılarak çevre dostu, düşük maliyetli, etkili ve kolay uygulanabilen Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (BNE) yöntemleri geliştirilmiştir. Veriler değerlendirildiğinde; L1 ligandının pH 7.0'de Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için, L2 ligandının pH 8.0'de Pb(II) iyonları için, L3 ligandının pH 7.0'de Cu(II) iyonları için ve L4 ligandının ise pH 7.0'de Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanabileceği tespit edilmiştir. BNE yöntemlerinin optimum deneysel şartlarının belirlenmesi için pH, ligant miktarı, yüzey aktif madde miktarı, inkübasyon süresi ve sıcaklığı, santrifüj hızı ve süresi gibi analitik parametrelerin geri kazanım verimi üzerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Eser elementlerin analizi yapılacak gıda ve su örneklerinde bulunabilecek ve girişim etkisi meydana getirebilecek çeşitli anyon ve katyon türlerinin geri kazanım üzerine etkileri araştırılmıştır. Yöntemlerin analitik performansı gözlenebilme sınırı (GS), tayin sınırı (TS) ve bağıl standart sapma (BSS) değerleri açısından değerlendirilmiştir. Her bir yöntem için deneysel parametrelerin optimum şartları tespit edildikten sonra, metot validasyonu için su ve gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen yöntemler; analit iyonlarının dere suları, deniz ve musluk suyu gibi su örneklerinden ve marul, maydanoz, biber, armut, kayısı, havuç, vişne, şeftali, elma, pirinç, bulgur ve mercimek gibi gıda numunelerinden alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle tayinlerinden önce bulundukları karmaşık ortamdan ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri için etkili bir şekilde sorunsuzca uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Eser element, ağır metal, ayırma ve zenginleştirme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu

PhD. Thesis

SUMMARY

DEVELOPMENT OF A NEW CLOUD POINT EXTRACTION DETERMINATION METHOD FOR TRACE METAL DETERMINATION IN AQUEOUS SOLUTIONS AND APPLICATION TO ENVIRONMENTAL SAMPLES

Olca ÖZDEMİR

Karadeniz Technical University
Institute of Science
Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Celal DURAN
2025, 98 Pages

In this study, environmentally friendly, low cost, effective and easily applicable Cloud Point Extraction (CPE) methods were developed using previously synthesized and not used for analytical purposes organic ligands (L1-L4) in the separation and preconcentration of trace elements such as Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Pd(II), Pt(IV) and Au(III) from aqueous solutions. When the data were evaluated; it was determined that the L1 ligand could be utilized for Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) ions at pH 7.0, the L2 ligand for Pb(II) ions at pH 8.0, the L3 ligand for Cu(II) ions at pH 7.0 and the L4 ligand for the separation and preconcentration of Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions at pH 7.0. In order to determine the optimum experimental conditions of CPE methods, the effects of analytical parameters such as pH, ligand amount, surfactant concentration, incubation time and temperature, centrifugation speed and time on recovery efficiency were investigated in detail. The effects of various anion and cation species, which may be present in food and water samples analyzed for trace elements and could cause interference, on the recovery process were investigated. The analytical performance of the methods was evaluated in terms of limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), and relative standard deviation (RSD%). After determining the optimum conditions of the experimental parameters for each method, analyte addition/recovery studies were carried out to the water and food sample matrix for method validation. The developed methods were successfully applied for the separation and preconcentration of Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions from the complex matrix before their determination by flame atomic absorption spectrophotometric method from water samples such as stream water, sea and tap water and food samples such as lettuce, parsley, pepper, pear, apricot, carrot, cherry, peach, apple, rice, bulgur and lentil.

Key Words: Trace element, heavy metal, separation and enrichment, cloud point extraction

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Yüzey aktif madde moleküllerinin birleşerek misel adı verilen düzenli yapılar oluşturmaları	16
Şekil 2.	Küresel misel yapısı	17
Şekil 3.	Ters misel yapı	17
Şekil 4.	Yüzey aktif maddelerin genel yapısı	18
Şekil 5.	Yüzey aktif madde sınıfları	18
Şekil 6.	Anyonik yüzey aktif madde yapısı	19
Şekil 7.	Katyonik yüzey aktif madde yapısı	19
Şekil 8.	Noniyonik yüzey aktif madde yapısı	20
Şekil 9.	Amfoterik yüzey aktif madde yapısı	20
Şekil 10.	Bulutlanma noktası sıcaklığında çözeltinin bulanıklaşması.....	21
Şekil 11.	BNE'nin şematik olarak gösterimi	21
Şekil 12.	Triton X-114 molekül yapısı	25
Şekil 13.	Örnek kalibrasyon grafiği	29
Şekil 14.	Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinin başlıca bölümleri	30
Şekil 15.	Oyuk Katot Lamba	30
Şekil 16.	Elektrotsuz Boşalım Lambası	32
Şekil 17.	Sisleştirici	32
Şekil 18.	Sisleştirici içeren alev başlığı	33
Şekil 19.	Alev bölgeleri	33
Şekil 20.	Grafit tüpü yapısı	34
Şekil 21.	Hidrür sistemi düzeneği	35
Şekil 22.	Kalibrasyon grafiği	41
Şekil 23.	Standart ekleme grafiği	42
Şekil 24.	L1 Ligandının kimyasal yapısı	52
Şekil 25.	L2 Ligandının kimyasal yapısı	52
Şekil 26.	L3 Ligandının kimyasal yapısı	52
Şekil 27.	L4 Ligandının kimyasal yapısı	53
Şekil 28.	Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	58
Şekil 29.	Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	59
Şekil 30.	Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	59

Şekil 31. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	60
Şekil 32. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L1 ligandı miktarının etkisi	62
Şekil 33. Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L2 ligandı miktarının etkisi.....	63
Şekil 34. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L3 ligandı miktarının etkisi	63
Şekil 35. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L4 ligandı miktarının etkisi	64
Şekil 36. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	66
Şekil 37. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	66
Şekil 38. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	67
Şekil 39. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	68
Şekil 40. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi	70
Şekil 41. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi	71
Şekil 42. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi.....	72
Şekil 43. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi.....	73

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bazı toksik ağır metallerin üst sınır derişimleri	4
Tablo 2. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	58
Tablo 3. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	59
Tablo 4. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	60
Tablo 5. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi	60
Tablo 6. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L1 ligandı miktarının etkisi	62
Tablo 7. Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L2 ligandı miktarının etkisi	63
Tablo 8. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L3 ligandı miktarının etkisi	64
Tablo 9. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L4 ligandı miktarının etkisi	64
Tablo 10. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	66
Tablo 11. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	67
Tablo 12. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	67
Tablo 13. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi	68
Tablo 14. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi	69
Tablo 15. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi	70
Tablo 16. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi	71
Tablo 17. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi	72
Tablo 18. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi	74
Tablo 19. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi	74
Tablo 20. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi	75
Tablo 21. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi	75

Tablo 22. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi	76
Tablo 23. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi	76
Tablo 24. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi	77
Tablo 25. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi	77
Tablo 26. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi	78
Tablo 27. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi	79
Tablo 28. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi	79
Tablo 29. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi	80
Tablo 30. L1 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri	81
Tablo 31. L2 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri	81
Tablo 32. L3 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri	81
Tablo 33. L4 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri	82
Tablo 34. L1 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	82
Tablo 35. L2 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	83
Tablo 36. L3 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	83
Tablo 37. L4 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	83
Tablo 38. L1 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	84
Tablo 39. L2 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	84
Tablo 40. L3 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	85
Tablo 41. L4 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma	85
Tablo 42. Gerçek numune matrisinde L1 ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) tayini.....	86
Tablo 43. Gerçek numune matrisinde L2 ile Pb(II) tayini	86
Tablo 44. Gerçek numune matrisinde L3 ile Cu(II) tayini	86

Tablo 45. Gerçek numune matriksinde L4 ile Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) tayini	86
Tablo 46. Geliştirilen yöntemlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması	87



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	: Atomik Emisyon Spektroskopisi
AFS	: Atomik Floresans Spektroskopisi
BNE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CE	: Kapiler Elektroforez
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GFAAS	: Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
GS	: Gözlenebilme Sınırı
HG-AAS	: Hidrür Oluşturmalı Atomik Absorpsiyon Spektrometri
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometri
KMK	: Kritik Misel Konsantrasyonu
L1	: 2-(2-(4-florobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-1-il)asetohidrazit
L2	: 2-siklopropil-1H-benzo[d]imidazol
L3	: 2-metil-1H-benzo[d]imidazol
L4	: 2-(4-bromobenzil)-1H-perimidin
LLE	: Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu
R	: Geri Kazanım
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TS	: Tayin Sınırı
UV-Vis	: Mor Ötesi Görünür Bölge Spektrometri
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
YAM	: Yüzey aktif madde

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Son zamanlarda hızla artan teknolojik faaliyetler ve sanayileşme çevre kirliliğinin önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Çevre kirliliği, hem insanlar hem de diğer canlılar için yaşam alanlarında ciddi olumsuz etkiler yaratmaktadır. Artan nüfus, hızla ilerleyen teknoloji ve çeşitli doğa olayları sonucu kirlenen yaşam alanları canlı hayatını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. Bu olumsuz durumlara sebep olan faktörlerin önemli bir bölümünü ağır metaller oluşturmaktadır. Denizler, göller, okyanuslar ve çeşitli gıdalar gibi geniş bir alana yayılabilen ağır metaller düşük derişimde olsalar bile canlı metabolizmalarına zarar verebilmektedir. Ağır metallerin vücuda alınması ve birikmesi ile ilgili yapılan çalışmalar ve araştırmalar, toksik etkilerini ve neden oldukları fizyolojik değişimleri ortaya koymaktadır. Deri yoluyla ya da besinler aracılığıyla sindirim sistemine alınan metaller proteinlerin belirli bölgelerine bağlanarak etkilerini göstermektedir (Vasudhevan vd., 2025; Islam vd., 2024; Yerli vd., 2020).

Yoğunluğu 5g/cm^3 'den daha büyük olan elementlere ağır metal denilmektedir. Ağır metallerin sebep olduğu kirlilik tüm dünya gündeminde önemli bir konu haline geldiği için eser miktarda ağır metal tayinleri önem kazanmış ve eser element tayinleri analitik kimya biliminin temel ve kritik alanlarından biri haline gelmiştir. Metal iyonlarının tayininde atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), atomik emisyon spektrometri (AES) ve atomik floresans spektrometri (AFS) yaygın olarak kullanılmaktadır (Tarley vd., 2004). Gelişen teknoloji ile birlikte indüktif eşleşmiş plazma (ICP-OES, ICP-MS) sistemleri de kullanılmaktadır (Fernandez vd., 2002). Ayrıca kapiler elektroforez (CE), mor ötesi görünür bölge spektrometri (UV-Vis), X-ışınları spektrometri (XRF, XRD), alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri (GF-AAS) ve hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometri (HG-AAS) teknikleri de kullanılabilmektedir (Moeinadini vd., 2025; Elgammal vd., 2019; Liu vd., 2006).

FAAS, diğer tekniklere göre daha düşük maliyeti, uzmanlık gerektirmeyen ve kolay uygulanması yönünden ağır metal analizlerinde kullanılmak üzere birçok laboratuvar da bulunabilmektedir (Ipeaiyed vd., 2017). Ancak FAAS ve bahsi geçen diğer enstrümental teknikler kullanılırken bazı problemler ortaya çıkabilmektedir. Bunlardan en önemlisi,

metaller bulundukları ortamda çok düşük derişimlerde (mg/L, µg/L, mg/kg, µg/kg) olduğu için ve karmaşık matriksten dolayı direkt tayinleri mümkün olamamaktadır. Ayrıca ortam uygun olsa bile alınan sinyaller aletin gürültü sinyali içinde kaybolabilmektedir. Dolayısıyla ağır metal analizlerinde ortaya çıkan bu sorunları gidermek için bir ayırma ve zenginleştirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Böylece tayin edilecek element karmaşık matriksten ayrılıp derişimi artırılarak analize uygun hale getirilebilmektedir. Ayırma ve zenginleştirme amacıyla iyon-değişirme, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, elektroanalitik yöntemler, membran filtrasyonu, flotasyon, mikro ekstraksiyon yöntemleri ve son dönemde popüler hale gelen bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Hagarová vd., 2023; Lotfi vd., 2020).

Kullanılan bu yöntemlerden bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE); diğer tekniklere göre daha basit, hızlı, çevre dostu, seçici ve ekonomik olması sebebiyle ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde sıklıkla tercih edilmektedir. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (BNE), metallerin hidrofobik komplekslerini oluşturduktan sonra bu metalleri ayırmak ve zenginleştirmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Yöntemin dayandığı temel ilke, noniyonik yapıdaki yüzey aktif maddelerin çözelti ortamında misel meydana getirmesi ve belirli bir sıcaklık, yani bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtıldığında bulanık bir görünüm kazanması özelliğine dayanmaktadır. Hedef metal iyonlarının bulunduğu çözeltiye bir kompleksleştirici (ligant) eklenerek metal-ligant kompleksleri oluşturulur. Daha sonra çözeltiye ilave edilen yüzey aktif madde (YAM) sayesinde çözeltide hidrofobik bölgeler (miseller) meydana gelir. Çözeltinin bulutlanma noktası sıcaklığının üzerine çıkarılmasıyla iki ayrı faz oluşur: birincisi, IAM açısından zengin ve yoğun olan faz; ikincisi ise IAM derişiminin minimum seviyede olduğu sulu fazdır. Hidrofobik türler, misellerin suya karşı duyarsız bölgeleriyle (hidrofobik) etkileşerek, IAM ile zenginleşmiş faza geçer ve bu fazda küçük bir hacimde yoğunlaştırılır. Son olarak, dekantasyon işlemiyle sulu faz uzaklaştırılır (Bharti, 2024; Laskar vd., 2016). Böylece hedef analit, karmaşık matrikslerden ayrılarak başlangıçtaki çözelti hacmine kıyasla çok daha küçük bir hacimde deriştirilmiş olur (Silva vd., 2006).

Bu çalışmada çevresel su ve gıda numunelerinde bulunan Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Cr(III) iyonlarının FAAS ile analizleri öncesinde yeni bir BNE yöntemi geliştirilerek ayrılması ve zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Kompleksleştirici (ligant) olarak; analitik amaçla daha önce hiç kullanılmamış olan 2-(2-(4-florobenzil)-1H-

benzo[d]imidazol-1-il) asetohidrazit (L1), 2-siklopropil-1H-benzo[d]imidazol (L2), 2-metil-1H-benzo[d]imidazol (L3) ve 2-(4-bromobenzil)-1H-perimidin (L4) ligantları, YAM olarak Triton X-114 tercih edilmiştir. pH, ligant miktarı, YAM miktarı, inkübasyon süresi ve sıcaklığı, santrifüj hızı ve süresi gibi deneysel değişkenler optimize edildikten sonra yöntem optimize edilmiş şartlarda çeşitli su ve gıda numunelerine uygulanmıştır.

1.2. Ağır Metaller ve Özellikleri

Ağır metal terimine çevre kirliliği ile ilgili bilimsel yayınlarda ve tehlikeli kimyasalların kullanım mevzuatlarında sıklıkla rastlanılmaktadır. Ağır metal kavramı; yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan, genellikle periyodik tablodaki geçiş elementlerine ait, toksik ve kanserojen potansiyele sahip metaller için kullanılmaktadır (Sürme, 2005). Ağır metaller, insan sağlığını etkileyebilen bireysel metaller ve metal bileşikleridir. Genel olarak, insanlar bu metallere yutma (içme veya yeme) veya soluma (nefes alma) yoluyla maruz kalırlar. Bu metalleri ve bileşiklerini kullanan bir sanayi tesisinde çalışmak veya yakınında yaşamak, bu metallere maruz kalma riskini artırır. Aynı şekilde, bu metallerin uygunsuz şekilde atıldığı bir alanın yakınında yaşamak da risk teşkil eder. Ağır metaller, canlılar için ya gerekli (Mo, Mn, Cu, Ni, Fe, Zn) ya da gereksiz (Cd, As, Hg, Pb) metaller olarak sınıflandırılır. Gerekli metaller, insan vücudunun metabolizmasını sürdürür, örneğin Cu hemoglobin oluşumu ve karbonhidrat metabolizması için gereklidir, ancak aşırı miktarda bulunursa hücrel hasara neden olur. Benzer şekilde, birçok ağır metal bitkiler için de gereklidir, kofaktör olarak hareket ederek enzim reaksiyonlarını aktive ederler. Ancak, bu metaller gereken konsantrasyonların üzerinde bulunursa toksisite gösterirler. Gerekli ağır metallerin eksiklikleri insan sağlığını ve tarımsal verimliliği etkiler. Gereksiz metaller düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösterirler. Ne başka ara bileşiklere metabolize olurlar ne de çevrede parçalanırlar (Xia vd., 2024; Yang vd., 2024). Sanayi, evsel, tarımsal, tıbbi, teknolojik uygulamalar veya volkanik patlamalar ve kayaçların ayrışması gibi olaylar nedeniyle ağır metaller ekosisteme salınır. Ağır metaller doğada biyolojik olarak yok edilemez ve çevrede uzun süre varlıklarını sürdürürler. Ağır metaller ekosistemde endüstri, atmosfer, toprak, su, gıda ve insan arasında döngüsel bir kirlilik zinciri oluşturur (Arora vd., 2008). Tablo 1 insanlarda müsaade edilebilen ağır metal seviyelerini göstermektedir.

Tablo 1. Bazı toksik ağır metallerin üst sınır derişimleri

Ağır Metaller	Kabul Edilebilir Maks. Derişim (WHO) (µg/L)	İçme Suyunda Kabul Edilebilir Maks. Derişim (EPA) (µg/L)
Cd	3.0	5.0
As	10	10
Hg	1.0	2.0
Pb	10	50.0

Ağır metaller; kirlenmiş gıda, su, cilt ve soluma gibi çeşitli yollarla insan vücuduna girerler. Bu metallerden bağırsak yoluyla emilenler genellikle suda çözünür ve dolaşım sistemi yoluyla çeşitli organlara taşınır. Ancak düşük konsantrasyonlarda bile ağır metaller solunum yolunu ve endotel, epitel gibi birçok hücreyi etkiler. Ağır metaller ayrıca bitki büyümesini de kısıtlar. Toprakta yüksek konsantrasyonda bulunan metaller, bitki sisteminin tohum çimlenmesini, bitki büyümesini, üretimini, fizyolojik, biyokimyasal ve genetik unsurları etkiler. Bitkilerdeki toksisite; toprak bileşimi, pH ve bitki türlerine bağlı olarak değişir (Kiran vd., 2022).

1.2.1. Nikel (Ni)

Nikel (Ni) atom kütlesi 58.69 g/mol, atom numarası 28 ve yoğunluğu 8.908 g/cm³ olan gümüş renkli parlak metalik bir elementtir. Paslanmaz çelik, mıknatıs, madeni paralar ve özel alaşımlar gibi pek çok endüstriyel ve ticari üründe kullanılmaktadır. Ayrıca, cam üretiminde yeşil renk elde etmek için de kullanılır. Nikel, öncelikle bir alaşım bileşeni olarak görev yapar ve bu özelliği nedeniyle birçok farklı alaşımlarda yer bulur. Nikel, rüzgarla savrulmuş kayaçların çözünmesi ve orman yangınları gibi doğal olaylardan salınır. Döküm ve pil üretim fabrikaları gibi insan faaliyetleri de çevreye Ni salınımı yapar. Tütün ve paslanmaz çelik mutfak eşyalarından da Ni salınır. Nikel, modern endüstrilerde kritik bir role sahiptir ve bu da çevrenin nikel aşırı maruz kalmasına neden olmuştur. Nikel aşırı maruz kalmak, insan sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkiler yaratabilir. Nikel, vücutta en çok nikel alerjisinin neden olduğu cilt iltihaplarıyla bilinir (Ghosh vd., 2024). Bunun yanı sıra, vücutta nikel birikimi meydana geldiğinde kanserojen etkileri devreye girebilir. Bu durum, akciğer fibröz dejenerasyonunun yanı sıra kalp, damar ve böbrek hastalıklarına yol açabilir (Salnikow vd., 2002).

1.2.2. Kurşun (Pb)

Kurşun (Pb) kütlesi 207.2 g/mol, atom numarası 82 ve özgül ağırlığı 11.34 g/cm³ olan gri renkli yumuşak bir metaldir. Pb; başlıca madencilik, cevher işleme ve kurşun-asit pillerin geri dönüşümünden çevreye salınır. Kurşunun büyük bir bölümü, ağırlıklı olarak pil üretim tesislerinde kullanılmaktadır. Kurşun ayrıca kurşun bazlı boyalar, sıhhi tesisat boruları, otomobil egzozu ve sanayi atıklarından da salınır. Deniz tuzu spreyi ve volkanik patlamalar gibi doğal kaynaklar da çevredeki kurşun miktarını artırır. Kurşun hava, su ve toprak dahil çevrenin her alanında kalıcı olarak bulunabilen bir metaldir. Biyolojik olarak parçalanamayan yapısı nedeniyle kurşun, güçlü bir çevresel toksin olarak kabul edilir ve zararlı etkileri geniş çapta belgelenmiştir.

İnsanların kurşuna maruz kalması ağırlıklı olarak sindirim ve solunum yolları üzerinden gerçekleşir. Kurşun, vücuda girdikten sonra geniş bir alana yayılır ve sülfhidril ile diğer nükleofilik fonksiyonel gruplara bağlanarak çeşitli biyokimyasal süreçleri bozabilir. Ayrıca, oksidatif strese katkıda bulunarak hücresel işlevleri olumsuz etkiler. Kurşun, fizyolojik fonksiyonları bozabilir ve kronik obstrüktif akciğer hastalığı (KOAH) gibi akciğerlerde değişiklikler, astım, akciğer kanseri, sinir sistemi, kalp damar, sindirim ve böbrek rahatsızlıkları gibi birçok olumsuz etkiye neden olabilir (Boskabady vd., 2018; Harshitha vd., 2024).

1.2.3. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum (Cd) kütlesi 112.411 g/mol, atom numarası 48 ve yoğunluğu 7.86 g/cm³ olan gümüş beyazı renkte metalik bir elementtir. Kadmiyum, doğada genellikle kadmiyum sülfür (CdS) formunda ve çinko cevherleri arasında bulunur. Çinko elde edilmesi esnasında ara ya da yan ürün olarak oluşur. Kadmiyumun pek çok bileşiği, boyalarda çeşitli renklerde pigment olarak kullanılmaktadır. Kadmiyumlu elektrotlar, kurşunlu akülerden daha uzun ömürlüdür. Ayrıca, kadmiyum çelik, demir, bakır ve çinko yüzeylerine kaplanarak korozyona karşı dayanıklılık sağlamak amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kadmiyum izotoplarının güçlü bir nötron soğurucu özelliği bulunduğundan, nükleer reaktörlerde yavaşlatıcı olarak da tercih edilir. Ancak, kadmiyum bileşiklerinin çoğu toksik özellikler taşır. Kadmiyum kirliliğinin sürekli kaynakları, PVC ürünlerinde stabilizatör, renk pigmentleri ve Ni-Cd pillerde korozyon bir reaktif olarak kullanılan endüstriyel

uygulamalardan kaynaklanır. Ayrıca, kadmiyumla kirlenmiş topraklara sahip bölgelerde ev tozu, önemli bir kadmiyum maruziyeti yolu olarak değerlendirilmektedir. Çevredeki Cd kaynakları, bakır ve nikel eritme ve rafine etme, fosil yakıtların yanması ve fosfat gübrelerinin kullanımındır. Kadmiyum ayrıca demir dışı metal eritme tesislerinde ve elektronik atıkların geri dönüşümünde bir kirletici olarak bulunur. Volkanik faaliyetler, kayaların ve toprağın erozyon ve aşınma süreci ve orman yangınları, yaşam ortamındaki (atmosfer, toprak ve su) Cd derişiminin artmasının nedenleri arasındadır.

Kadmiyum, hem insanlar hem de hayvanlar için sağlık riski oluşturan toksik bir geçiş metalidir. Tarım ve sanayi kaynaklarından türeyen bir kirletici olarak çevrede doğal olarak bulunur. Kadmiyuma maruz kalma, esas olarak kontamine yiyecek ve suyun yutulması ve önemli ölçüde solunum ve sigara içme yoluyla gerçekleşir. Mesleki ve çevresel kadmiyum maruziyeti meme, akciğer, prostat, pankreas ve böbrek kanserleri dahil olmak üzere çeşitli kanser türlerine neden olabilmektedir (Sinicropi vd., 2020; Qu vd., 2024).

1.2.4. Bakır (Cu)

Bakır (Cu) kütlesi 63.546 g/mol, atom numarası 29 ve özgül ağırlığı 8.96 g/cm³ olan çok yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahip yumuşak, dövülebilir, yüzeyi pembemsi-turuncu renkli bir metaldir. Doğada doğrudan kullanılabilir formda bulunan bakır, ısı ve elektrik iletimi sağlamak amacıyla yapı malzemelerinde, çeşitli metal alaşımlarının bileşiminde, kuyumculukta, denizcilik donanımında, madeni para yapımında ve sıcaklık ölçen termokuplarda kullanılır. Bakır, hem bitkiler hem de diğer canlılar için hayati öneme sahip bir elementtir. Bitkilerde enzimlerin işlevlerini yerine getirmesi ve fotosentez gibi temel süreçlerde görev alması açısından önemli bir rol oynar. Bu element, karbonhidrat ve lipid metabolizmasının sürdürülebilmesi ve kalp ile kan damarlarının faaliyetleri için gerekli olup, birçok canlı organizma tarafından çok düşük seviyelerde (yaklaşık 40 ng/mL) ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte, yüksek derişimlerde bakır, bitkiler ve diğer canlılar için toksik bir element haline gelir. Bakır, kirlilik veya gıdaların depolanması ve işlenmesi sırasında doğal olarak gıdalarda bulunabilir. Ayrıca, bazı bitkiler toprakta bulunan bakırı alarak bu elementi bünyelerinde biriktirebilir, bu da gıda zincirine dahil olmasına yol açabilir. Günlük 1.5-2 mg bakır alımı esastır, ancak ciddi oral zehirlenme başta kan ve böbrekler olmak üzere birçok organı etkileyebilir. Bakır, hem bitkiler hem de diğer canlılar için hayati öneme sahip bir metal olmasına rağmen, fazla miktarlarda alınımı

toksik etkiler gösterebilir. Bu sebeple, bakırın çevresel ve biyolojik sistemlerdeki seviyelerinin dikkatle izlenmesi ve kontrol edilmesi önemlidir. Bu kontrol, hem insan sağlığını korumak hem de bitki büyümesini ve tarımsal verimliliği sürdürmek için gereklidir (Liang vd., 2010; Chiou vd., 2019).

1.2.5. Kobalt (Co)

Kobalt (Co) kütlesi 58.933 g/mol, atom numarası 27 ve yoğunluğu 8.9 g/cm³ olan sert ve gümüş görünümünde bir metaldir. Kimyasal özellikleri bakımından Ni ve Fe meteline oldukça benzeyen kobalt, manyetik özellik gösteren bir elementtir ve genellikle alaşımlar, piller ve manyetik malzemeler gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Kobalt, doğada nadiren var olan bir elementtir. Smaltin ve kobaltit gibi minerallerde kobalt genellikle diğer metallerle birlikte bulunur. Ancak, saf halde elde edilmesi, diğer elementlerden ayrılmasının zorluğu nedeniyle oldukça güçtür ve bu işlem bir dizi karmaşık adım gerektirir. Kobalt, birçok ticari, endüstriyel ve askeri alanda kullanılan önemli bir metaldir. Mıknatıslar ve elektromıknatıslar, jet motorları, gaz türbinli jeneratörler, elektro kaplama işlemleri, pigment üretimi, boya sanayi, petrol endüstrisi, seramik ve cam üretimi, süper alaşımlar ve yüksek kapasiteli bataryalar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynakları oluşturma gibi çevresel alanlarda da kullanımı giderek artmaktadır (Jamali vd., 2023). Kobalt, kırmızı kan hücrelerinin üretimi ve nörolojik sistemlerin sağlığı gibi yaşamsal süreçlerde önemli rol oynar. Ayrıca, B12 vitamininin ana bileşenidir. İnsan yaşamı için eser miktarlarda önemli olan kobalt, yüksek derişimlerde bulunduğunda bazı sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu sorunlar arasında astım, ishal, bulantı, akciğer, kalp ve kan bozuklukları gibi ciddi hastalıklar bulunur. WHO tarafından belirlenen içme suyunda müsaade edilebilir kobalt derişimi 1-2 mg/L'den az olmalıdır (Temel vd., 2023).

1.2.6. Krom (Cr)

Krom (Cr), atom numarası 24, kütlesi 51.996 g/mol ve yoğunluğu 7.19 g/cm³ olan gümüş gri, parlak bir metaldir. Çok sert olması ve yüksek erime noktası (1857 °C) sayesinde, metallere sertlik kazandırmak ve zırhlı araç yapımı gibi uygulamalarda

kullanılır. Ayrıca, krom, paslanmaz çeliklerin üretiminde ve dekoratif kaplama işlerinde de yaygın olarak kullanılır. Krom (III), bitki ve hayvan beslenmesinde önemli bir mikroelementtir ve glikoz, lipid ve protein metabolizmasının korunması için gereklidir. İnsan sağlığı açısından, krom (III) gerekli bir besin maddesidir ve yetişkinler için günde 50 ila 200 µg alınması tavsiye edilir. Buna karşılık, krom (VI) insan vücudu için toksik ve kanserojeniktir. Kromun fazla miktarları, özellikle daha toksik olan krom (VI) halinde, sağlık için oldukça zararlıdır (Ulusoy vd., 2012). Krom (VI) akciğer kanseri, cilt alerjisi, astım ve böbrek hastalıklarına yol açabilir. Krom kirliliğinin başlıca kaynakları metalurji, elektro kaplama sanayisi, pigment üretimi, tabakhaneler, madencilik ve refrakter malzemelerdir (Saygılı Canlidinç vd., 2022).

1.3. Eser Elementlerin Fonksiyonu ve Zenginleştirme Teknikleri

1.3.1. Eser Elementlerin Fonksiyonu

Eser element terimi, genel olarak mg/L seviyesindeki element derişimi olarak tanımlanır. Günümüzde ise µg/L, ng/L veya daha düşük miktarlar da eser element olarak kabul edilebilmektedir. Eser elementler, diğer adıyla mikro besinler, yaşayan dokularda çok az miktarlarda bulunurlar. Küçük miktarlarına rağmen, çeşitli fizyolojik ve biyokimyasal süreçler için gereklidirler (Mizuike, 1983; Morrison, 1967). Son yıllarda kapsamlı bir şekilde incelenen elementler arasında demir (Fe), molibden (Mo), bakır (Cu), bor (B), çinko (Zn), kobalt (Co), mangan (Mn), kurşun (Pb), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), krom (Cr), selenyum (Se) ve arsenik (As) bulunmaktadır ve bu eser elementler ağır metal olarak da adlandırılır. Cu, Mo, Mn, Zn, Fe ve B bitkilerin normal büyümesi için gereklidir. Cu, Co, Zn, Se, Fe, Mn ve Mo hayvanlar ve insanlar için büyüme ve sağlık açısından gereklidir. Hg, As, Pb ve Cd ise çevresel açıdan en çok endişe duyulan elementlerdir ve sıkça toprak, su ve gıdaların kirlenmesine neden olduğu yapılan çalışmalarla bildirilmiştir (Zhenli vd., 2005).

Eser elementlerin tespiti, analitik kimyanın öne çıkan ve araştırılan konularından biridir. Son yıllarda, ağır metallerin düşük seviyeleri çeşitli gıda, su, toprak ve çevresel örneklerde saptanmıştır. Ancak, yüksek teknolojiye sahip ICP-MS, ICP-OES ve FAAS gibi analitik metotlar, yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip olmalarına rağmen, örneklerdeki tayin sınırlarının altındaki derişimler ve yüksek matriks girişimlerinden

dolayı doğrudan ölçüm yapmak zordur. Bu nedenle, eser elementlerin analiz edilebilmesi için, öncelikle bulundukları ortamdan (matriks) ayrılması ve zenginleştirilerek analiz edilebilir derişimlere getirilmesi gerekmektedir (Kaptan, 2016).

1.3.2. Eser Element Tayininde Ayırma ve Zenginleştirmenin Önemi

Analizi yapılacak olan eser elementler bulundukları ortamda çok düşük derişimlerde oldukları için enstrümental (aletli) analiz teknikleriyle tayin edilebilirler. Fakat bu yöntemlerde aletten ya da elementten kaynaklı birçok problem vardır ve alınan örneğin karmaşık matriksinden dolayı direkt analizleri mümkün olmayabilir. Eser element analizlerinde karşılaşılan bu sorunları çözmek ve daha doğru sonuçlar elde etmek amacıyla, tayin öncesinde eser elementin bulunduğu ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekmektedir. Bu işlem, örneğin karmaşık matriksten arındırılması ve zenginleştirilmesi yoluyla, analizin doğruluğunu artırabilir ve düşük derişimlerdeki eser elementlerin tespitini kolaylaştırabilir (Hammad vd., 2022). Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine ‘ayırma yöntemleri’ denir. Eser elementin derişiminin artırılması, son çözeltide gerçekleştirilir. Bu işlemler genel olarak “zenginleştirme” veya “ön deriştirme” olarak adlandırılmaktadır. Bu sorunların çözülmesinde en yaygın kullanılan yöntemler, ayırma ve zenginleştirme yöntemleridir. Zenginleştirme işlemi ile ortamdaki eser element diğer karmaşık matriks bileşenlerinden ayrılarak başlangıçta bulunduğu kütlece veya hacimce büyük ortamdan çok daha küçük bir ortama alınarak ön deriştirilmesi sağlanır. Böylece zenginleştirme işlemi yapılarak analizi yapılacak metal uygun ortama alınmış ve bozucu etkiler giderilmiş olunur.

Zenginleştirme yöntemleri kullanılarak, seçimlilik ve duyarlılık artırılırken zemin girişimleri de azaltılır. Ayrıca analiz edilecek element ile örnek çözelti ortamının benzetilmesi de sağlanır.

Sonuç olarak zenginleştirme işlemi yapıldığında;

- Eser elementler, başlangıçtaki hacimden daha küçük bir hacme yoğunlaştırılır ve bu yoğunlaşma, analiz edilebilirlik seviyelerinin yükselmesine neden olur.
- Kullanılan standartlar ile analiz edilecek numune ortamını birbiriyle eşleştirmek daha kolay hale gelir, çünkü ayırma işlemi ile eser elementler bilinen bir matrikse alınır. Bu sayede, analiz bulgularının doğruluğu ve güvenilirliği yükselir, çünkü

numune ve standartlar arasındaki matriks benzerliği, ölçümdeki hataları en aza indirir ve daha güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar.

- Matriksin etkisi azaltılarak eser elementlerin daha doğru bir şekilde tespit edilmesi sağlanır. Bu, analizdeki doğruluğu artırır ve yanlış pozitif veya negatif sonuçların önüne geçer.
- Sadece hedef eser elementlere odaklanarak analiz yapılır ve bu süreç, numunedeki diğer bileşenlerin veya matriksin girişimini minimize eder.
- Eser elementlerin daha homojen bir şekilde çözeltide dağılması sağlanarak analizdeki heterojenlikten kaynaklanan hataların önüne geçilir ve daha doğru sonuçlar elde edilmesi sağlanır.
- Tayin tekniklerinin olanaklarının artırılması sağlanabilir (Özdeş, 2012).

Zenginleştirme yöntemlerinin performansının değerlendirilmesinde iki önemli kriter vardır; bunlar zenginleştirme katsayısı ve geri kazanım verimidir.

Zenginleştirme Katsayısı (ZF),

$$ZF = \frac{\text{Optimum Numune Hacmi}}{\text{Son Hacim}} \quad (1)$$

eşitliği ile gösterilir. Optimum numune hacmi, yöntemin uygulanabildiği maksimum numune hacmidir. Son hacim ise, zenginleştirme sonrası numune hacmidir.

Geri Kazanım (R),

$$R = \frac{Q_t}{Q_{ti}} \quad (2)$$

eşitliği ile gösterilir. Q_{ti} ve Q_t sırasıyla zenginleştirme işleminden önceki ve sonraki analit derişimidir. Geri kazanım verimi genellikle % geri kazanım olarak ifade edilir.

$$\%R = \frac{Q_t}{Q_{ti}} \times 100 \quad (3)$$

Geri kazanım verimleri genel olarak %100 olarak tespit edilemeyebilir. Çünkü ayırma, çözme ve zenginleştirme sırasında kullanılan alet ve analizciden kaynaklı kayıplar olabilir. Dolayısıyla ideal bir geri kazanım verimi %95 - %105 olması beklenir.

1.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element tayininde ayırma ve zenginleştirme için; iyon-değiştirme, birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, buharlaştırma, elektroanalitik yöntemler, membran filtrasyonu, flotasyon, mikro ekstraksiyon yöntemleri ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Tayinden önce gerçekleştirilen ayırma ve zenginleştirme işlemleriyle eser elementlerin derişimi yükseltilir, dolayısıyla kullanılan yöntemlerin tespit etme kapasiteleri artırılmış olur. Böylece eser elementler homojen bir ortama alınarak karmaşık matriksten oluşabilecek girişimler de bertaraf edilir ve standartlar ile analit içeren ortamı benzetmek kolaylaşırken aynı zamanda yöntemin duyarlılığı da artar. Bunun sonucunda ayırma ve zenginleştirme yapılarak doğruluk artmış ve zemin girişimleri azaltılarak seçimlilik de artmış olur.

1.4.1. Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme, çözeltide miligram düzeyinde mevcut olan eser elementlerin, organik ya da inorganik yapıda olan toplayıcı çökelek üzerinde bir dizi mekanizma ile toplanması sürecidir. Zenginleştirme işlemi için en yaygın uygulanan yöntemlerdendir. Saf bir çökelek elde edilmesi gerektiğinde birlikte çöktürme tercih edilmeyen bir durum olarak değerlendirilirken, eser elementlerin zenginleştirilmesi söz konusu olduğunda başvurulacak bir yöntemdir (Soylak vd., 2009).

Birlikte çöktürme yönteminde, eser elementler uygun pH koşullarında bir çökelek üzerinde toplanır ve bu işlem süzme, santrifüjleme veya membran süzgeçle toplama gibi tekniklerle gerçekleştirilir. Çökelek üzerinde biriken örnekler, uygun bir çözücü kullanılarak küçük bir hacimde çözülür, böylece zenginleştirilir. Ardından, uygun bir aletli analiz tekniğiyle bu elementlerin tayini yapılır (Mabrouk vd., 2023).

1.4.2. İyon Değiştirme

İyon değiştirme yönteminde bir çözeltiden seçici olarak eser elementleri adsorbe etmek ve konsantre etmek için iyon değişim reçineleri kullanılır. Elementler daha sonra reçineden desorbe edilerek sonraki analiz için kullanılır.

İyon değiştirme yöntemiyle, büyük hacimli çözeltiler küçük hacimli bir ortamdan geçirilerek eser elementlerin seçici adsorpsiyonu sağlanır. Bu işlem sonucunda, adsorbe edilen elementler düşük hacimde bir desorpsiyon çözeltisi kullanılarak ikinci faza aktarılır ve bu sayede zenginleştirme gerçekleştirilir. Buharlaştırma yapılarak da son hacim azaltılabilir. İyon değiştirme tekniğinde, analitin dağılma katsayısının yüksek, matriks elementlerinin dağılma katsayısının düşük olması durumunda analit, iyon değiştirici kolonda tutulur. Bu yöntemde, iyon değiştiricinin fonksiyonel gruplarının seçimliliği, değiştirme kapasitesi, hızı, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile uygun elüentin seçimi kritik bir rol oynar. Eser elementlerin iyon değiştiricilerle ortamdan ayrılması ve ön deriştirilmesi için farklı teknikler olmasına rağmen en sık başvurulan iki yöntem vardır. Bunlar; i) Çalkalama Metodu; belirli bir miktardaki ve pH'ı ayarlanmış örnek çözeltiye yeterli miktarda iyon değiştirici reçine eklenir. Elde edilen karışım, eser elementin reçineye adsorbe olan ve çözeltide kalan miktarları arasında denge sağlanana kadar çalkalanır (Jawad vd., 2017). Çoğu uygulamada, reçinenin eser elementi alıkoyma oranı %100'e yakındır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reçine filtre edilerek çözeltiden ayrılır ve bu sayede eser element, ana çözeltideki karmaşık matristen izole edilerek geri kazanılır. ii) Kolon Metodu; yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, örnek çözeltisi uygun pH değerinde olup, reçineyle doldurulmuş bir kolondan geçirilir. Kolon içerisindeki reçine, örnekteki iyonları alıkoyar ve daha sonra bu iyonlar, küçük hacimli uygun bir kimyasal çözücü ile desorbe edilir. Bu işlem sonucunda, analiz edilecek eser element ana matriksten ayrılarak zenginleştirilmiş hale getirilir (Bakırcıoğlu, 2000).

1.4.3. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı bir karışımда çözünen veya süspanse edilen bileşiklerin, fizikokimyasal özelliklerine dayanarak karışımдаki diğer bileşiklerden ayrılmasını sağlayan bir numune hazırlama yöntemidir. Katı faz ekstraksiyonu işleminde, bir sıvı numuneden eser elementleri adsorbe etmek ve deriştirmek için katı adsorbanlar kullanır. Adsorbe edilen elementler, daha sonra küçük bir hacimde uygun bir çözücü kullanılarak elüe edilir ve ardından analize tabi tutulur.

SPE, eser elementlerin karmaşık matrikslerden izole edilmesi ve ayrıştırılması için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Kartuşlardan geçtikten sonra eser elementler, organik bir çözücü ile önceden koşullandırılmış ve aktive edilmiş olan uygun katı faz materyalinde

adsorbe edilir. Böylece analit adsorbanda kalırken diğer kısımlar yıkanarak uzaklaştırılır ve saf analitler elde edilir. SPE, daha az çözücü kullanarak daha temiz ekstraktlar elde etme ve daha yüksek geri kazanım oranları ile daha kolay analiz edilebilme avantajına sahiptir. Katı faz ekstraksiyonu tekniğinin kullanılması, iyon baskılanmasının etkilerini önemli ölçüde azaltabilir. En yüksek geri kazanım seviyeleri ve daha temiz ekstraktlar için SPE sürecinin optimize edilmesi önemlidir. SPE sürecinin yükleme, yıkama ve elüsyon adımları optimize edilerek daha temiz bir örnek ekstraktı elde edilebilir ve bu, analitik cihazların tespiti ve sağlamlığı için faydalar sağlar (Altundağ, 2007; Hagarová vd., 2023).

1.4.4. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü Ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) olarak da adlandırılan ve bir çözücünün bir sıvıdan diğerine transfer edilmesini içeren bir yöntemdir. Eser elementlerin, iki karışmayan sıvıdaki çözünürlük farklarından faydalanarak ayrılıp değiştirilmesi amacıyla kullanılır. Kimyasal ayırma tekniklerinin en eski yöntemlerinden biri olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşiklerin ve metal iyonlarının saflaştırılması, değiştirilmesi ve ayrılması işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu ayırma işlemi, karışmayan iki sıvı fazdaki element ve bileşiklerin çözünürlük farklılıkları kullanılarak gerçekleştirilir. Genellikle su ortamı birinci fazı, su ile karışmayan organik bir çözücü de ikinci fazı oluşturur. Yöntemin basit olması, geniş kullanım alanına sahip olması ve hızlı bir şekilde uygulanabilir olması nedeniyle, eser elementlerin aletli analizi öncesinde tercih edilebilmektedir. LLE, organik bir çözücünün sulu çözeltiye ilavesi ile gerçekleştirilir ve eser elementlerin sulu çözeltiden seçici olarak ayrılmasında, matriks etkilerini ortadan kaldırmada ve analiti değiştirmede etkili bir zenginleştirme yöntemidir. Ancak numune ve organik çözücünün çok miktarda kullanılıyor olması sıvı-sıvı ekstraksiyonunun en büyük problemidir (Saçmacı, 2006).

1.4.5. Buharlaştırma

Zenginleştirme yöntemlerinin en basit uygulamalarından biri olan buharlaştırma yöntemi çok fazla tercih edilmemektedir. Çünkü analit iyonlarının yanı sıra çözeltide yer alan diğer türlerin de derişimleri artar ve buna istinaden seçicilik azalır. Yöntem uçucu bileşiklerine kolaylıkla dönüşebilen ya da kendiliğinden uçucu olan elementler için

uygundur. Ancak eser ağır elementlerin buharlaştırma ile zenginleştirilmesi yaygın şekilde uygulanmamaktadır (Mincezweski vd., 1982).

1.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (BNE)

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE), bazı organik yapıdaki kimyasal türlerin ve eser ağır metal iyonlarının deriştirilmesi amacıyla yüzey aktif maddeler kullanılarak yapılan ve ilk olarak 1978 yılında bilim insanı H. Watanabe tarafından uygulanan bir ekstraksiyon yöntemidir (Watanabe vd., 1978). O zamandan beri yöntem, metal iyonları ve diğer analitlerin ön deriştirilmesi, kalıcı organik kirleticiler (POPs), pestisitler ve insektisitler, albümin ve florokinolon antimikrobiyal ajanlar gibi birçok analitin ekstraksiyonu için kullanılmaktadır (Mortada, 2020). Başlangıçta çeşitli yüzey aktif maddeler kullanılarak organik kirleticilerin ön deriştirilmesi ve analizi için uygulanmış olsa da son zamanlarda eser elementlerin matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla da kullanılmaktadır (Chappuy vd., 2010).

BNE, analizi yapılacak metallerin hidrofobik komplekslerinin elde edilmesinin ardından ayırma ve zenginleştirme amacıyla kullanılır. Yöntemin temeli, non-iyonik yüzey aktif maddelerin çözelti ortamına eklenmesiyle misellerin oluşması ve ortamın, “bulutlanma noktası sıcaklığı” şeklinde bilinen kritik sıcaklığa kadar ısıtma işlemi gerçekleştirildiğinde bulanıklaşma prensibine dayanmaktadır. Bulutlanma noktası ve faz ayrılması, entalpi ve entropi arasındaki ilişkiye bağlı olan tersinir olaylardır. Faz ayrılmasında entalpi ön planda iken, misellerin sulu çözelti içinde karışabilirliği ise entropi ile açıklanır.

BNE tekniği, hızlı, düşük maliyetli ve yüksek zenginleştirme verimine sahip bir yöntemdir. Aynı zamanda, minimum düzeyde veya hiç toksik organik çözücü kullanılmadığı için yeşil ekstraksiyon prosedürü olarak da adlandırılmaktadır (Quina vd., 1999).

BNE yöntemi, teorik olarak analit içeren çözelti ortamına ligant (kompleksleştirici) eklenerek ayrılması istenen metal iyonlarının komplekslerinin oluşturulmasına dayanır. Daha sonra, çözeltiye ilave edilen YAM ile hidrofobik hücreler (miseller) meydana getirilir. Bu işlem sonucunda, çözelti bulutlanma noktası sıcaklığının üzerine ısıtıldığında iki faz oluşur. Bu fazlar, YAM bakımından zengin olan yoğun faz ve daha az YAM içeren sulu faz olarak ayrılır (Paleologos vd., 2005). İkili faz oluşumundan sonra santrifüj işlemi

yapılır ve fazlar birbirinden ayrılır. Böylece, hidrofobik türler misellerin hidrofobik bölgeleriyle etkileşime girerek YAM bakımından daha zengin olan faza geçer ve böylece çok daha küçük bir hacimde deriştirilmiş olurlar. Sonuç olarak, eser element sulu ortamdan ayrılıp başlangıçtaki büyük hacimde olan çözelti ortamına göre çok daha küçük bir hacimde toplanmış olur (Samaddar vd., 2013).

1.5.1. Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

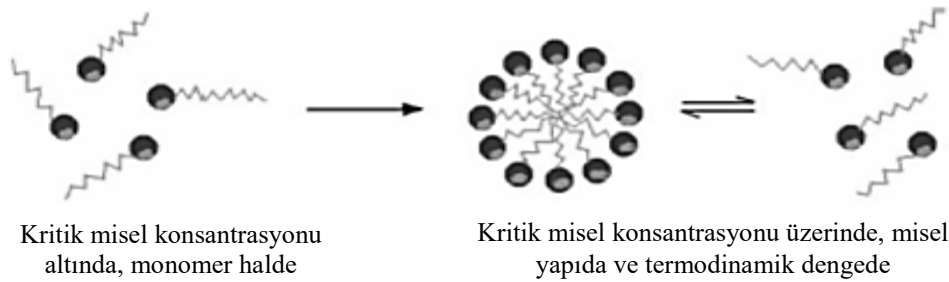
Bir çözeltide YAM gelişimini destekleyen konsantrasyon, kritik misel konsantrasyonu (KMK) olarak tanımlanır. KMK, çözeltideki yüzey aktif maddenin belirli bir değerin üzerindeki derişimlerinde, kararlı misellerin oluşmaya başladığı noktadır. Düşük derişimlerde, yüzey aktif maddeler (sürfaktanlar) gerçek çözelti şeklinde bulunur. Sürfaktan derişimi arttığında, belli bir seviyede kritik misel konsantrasyonuna ulaşılır ve sürfaktanlar, monomer halden misel yapıda oluşmaya başlar. Bu aşamada, bağımsız (birleşmemiş) sürfaktan molekülleriyle termodinamik denge sağlanmış olur. Çözelti seyreltildiğinde miseller parçalanır, derişim tekrar artırıldığında ise miseller yeniden oluşur. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde, tüm fazla sürfaktan misel formundadır. Çok yüksek sürfaktan derişimi, sıvı kristaller veya jellerin oluşumuna yol açabilir.

BNE yöntemi, yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası sıcaklığının üzerine ısıtıldığında misel oluşumuna dayanır. Sulu çözeltielerde, düşük miktardaki iyonik olmayan YAM monomerler halinde bulunur. Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, YAM konsantrasyonu KMK'yı aşar ve moleküller misel meydana getirecek şekilde düzenlenir. Tipik bir miselde, hidrofobik kuyruklar su ile temaslarını en aza indirmek amacıyla iç kısımda kümelenirken, hidrofilik baş kısımları dış yüzeyde su moleküllerine yönelir. Miseller oluşturulduktan sonra, faz ayrımı santrifüjleme işlemiyle hızlandırılabilir. Alt faz, YAM açısından zengin olup, YAM moleküllerini ve hidrofobik molekülleri (metal-ligant kompleksleri) içerir. Üst faz ise misel sistemine dahil olmayan istenmeyen molekülleri veya iyonları içeren sulu fazdır. Faz ayrımı, yüzey aktif maddelerin polar gruplarının ısıtılmasıyla dehidrasyonundan kaynaklanır. Bu, misel molekülleri arasındaki itici güçleri azaltır ve dolayısıyla misellerin toplanmasına yardımcı olur (Willie vd., 1993).

Miseller, kritik misel konsantrasyonuna (KMK) ulaşıldığında, YAM moleküllerinin oluşturduğu ve sulu çözeltide kendiliğinden toplanan kolloidal boyutlardaki supramoleküler yapılardır. Bir YAM'nin KMK'u; moleküler yapısı, sıcaklık, iyonik

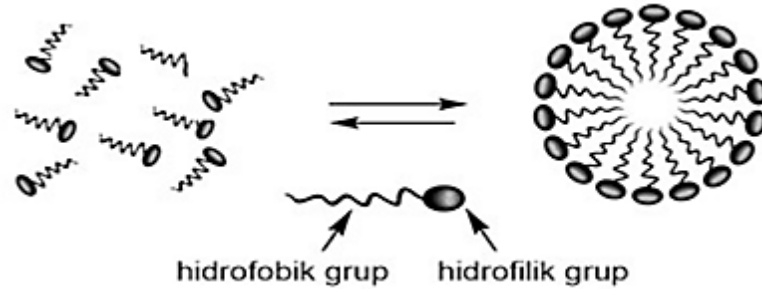
kuvvet, ve karşı iyonlar gibi deneysel koşullara bağlı olarak değişir. KMK'nın altında, YAM ağırlıklı olarak monomer formundadır fakat KMK'ye ulaşıldığında misel oluşumu gerçekleşir. Miseller statik yapılar değildirler ve KMK'ye ulaşıldıktan sonra yaklaşık olarak sabit bir konsantrasyonda kalan çözünmüş YAM monomerleri ile dinamik dengededir (Pelizzetti vd., 1985).

Misel gibi organize bir yapının meydana gelmesi, sistemin entropisinde bir azalma şeklinde yorumlanır, bu da serbest enerjinin tüketilmesine yol açar. Sulu çözeltide, su molekülleri arasında hidrojen bağları sayesinde güçlü bir etkileşim oluşur. Dolayısıyla, bir iyonik veya polar maddenin çözünmesinde, hidrojen bağlarını kırmak için gerekli enerji, çözünmüş türlerin hidrasyonu ile telafi edilir. Ancak, yüzey aktif maddelerin alifatik zincirleri önemli ölçüde hidratlanmaz. Bu durumda, YAM molekülleri ile su arasındaki temas alanı azalır ve Van der Waals kuvvetleri molekülleri birbirine çeker. Ayrıca, yüzey aktif maddelerin hidrofilik baş grubu su içinde çözünme eğilimindedir. YAM, KMK'nın üzerinde sulu çözeltide çözündüğünde, hidrofobik grup suyun sıvı yapısını bozar, bu da serbest enerjinin artmasına yol açar. Bu serbest enerji artışı, misel oluşumunu sağlamak için gerekli olan yüzey alanı yaratma çabasını dengeleyerek telafi eder. Misel fazının, kristal katı faz ve monomer fazının denge halinde olduğu sıcaklık ise "Kraft Noktası" olarak adlandırılır (Pandit vd., 1995).

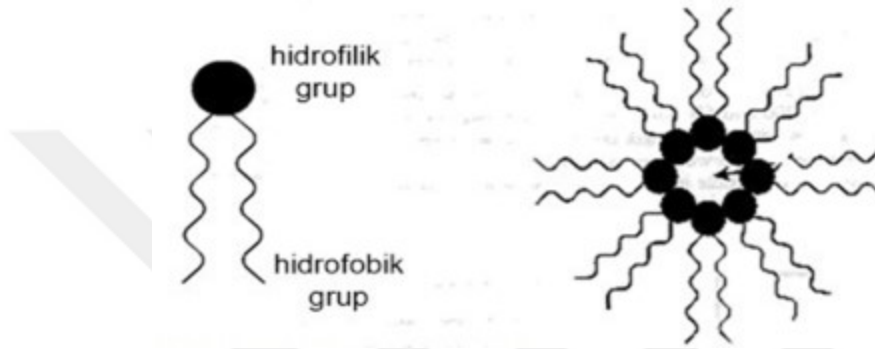


Şekil 1. Yüzey aktif madde moleküllerinin birleşerek misel adı verilen düzenli yapılar oluşturmaları (Güler, 2021)

Şekil 1, 2 ve 3'te gösterildiği üzere oluşan miseller silindirik, küresel, çift tabakalı ve elips şekilde oluşabilirler. Misellerin şekil ve boyutları; yüzey aktif maddenin geometrisine ve derişim, sıcaklık, iyonik şiddet ve pH gibi koşullara bağlıdır.



Şekil 2. Küresel misel yapısı (Korkmaz, 2019)



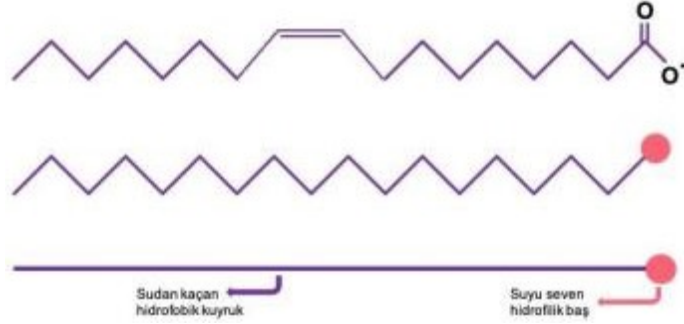
Şekil 3. Ters misel yapı

Çözeltideki metal-ligant kompleksleri, kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığında misellerin hidrofobik kısımlarına bağlanır ve hidrofilik kısımlar ise sulu çözeltide kalmış olur. Böylece bulutumsu bir halde iki faz ayrılmış olur.

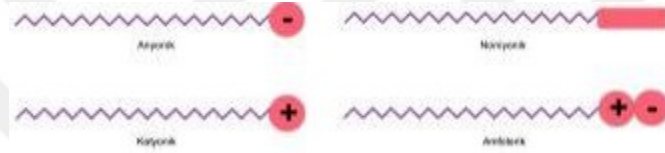
1.5.2. Yüzey Aktif Maddeler (YAM)

YAM, hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruktan oluşan, suda çözündüklerinde yüzey gerilimini değiştiren kimyasal bileşiklerdir. Bu maddeler; sabunlar, deterjanlar, ıslatıcılar ve emülsiyon oluşturucular gibi çeşitli kimyasal ürünlerin genel adıdır. Yüzey aktif maddeler, basitçe ifade etmek gerekirse, bir sıvının yüzey gerilimini düşürme özelliğine sahip kimyasal bileşiklerdir. Bu maddelerin su içinde kendiliğinden organize olabilme özelliği, uzun bir hidrokarbon zinciri ve polar bir grubun varlığıyla açıklanabilir. Uzun hidrokarbon zinciri, molekülün suyu sevmeyen (hidrofobik) kısmını oluşturarak yüzey aktif özelliği kazandırırken, polar grup suyu seven (hidrofilik) kısmını temsil eder ve suda çözünmesini sağlar. YAM'ler genellikle hidrofilik grubun yapısına ve özelliğine göre

sınıflandırılır (Çıtak, 2010). Yüzey aktif maddelerin genel yapısı ve sınıflandırılması sırasıyla Şekil 4 ve 5'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Yüzey aktif maddelerin genel yapısı (Davarcı, 2013)



Şekil 5. Yüzey aktif madde sınıfları (Davarcı, 2013)

Bulutlanma noktası ekstraksiyonunda, genellikle iyonik olmayan (noniyonik) yüzey aktif maddeler kullanılır, çünkü iyonik türlerin bulutlanma noktası sıcaklıkları 100 °C'nin üzerinde olduğundan bu işlem için uygun olmayabilir. Bulutlanma noktası sıcaklığının bu kadar yüksek olması, deneysel koşulları zorlaştırır ve metal-ligant komplekslerinin parçalanmasına neden olabilir. Bu amaçla en yaygın kullanılan yüzey aktif maddeler; Triton X-45, Triton X-100, Ponpe 7.5 ve Triton X-114'dür. Bu yüzey aktif maddelerin gözlenen bulutlanma noktası sıcaklıkları sırasıyla, 35°C, 65°C, 45°C, 60°C'dir (Olgaç, 2015).

1.5.3. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

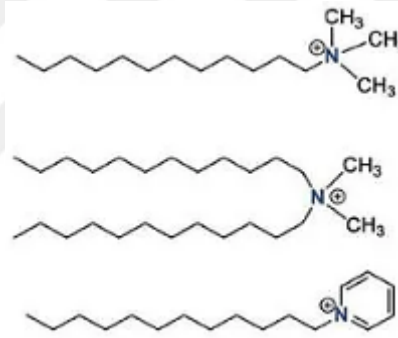
Suda çözündüklerinde hidrofilik kısmı negatif yüklü olan bu tür yüzey aktif maddelere fosfatlar, karboksilatlar, sülfatlar ve sülfonatlar örnek verilebilir (Şekil 6). Yüksek temizleme ve köpürme özellikleri sayesinde şampuanlarda, bulaşık ve çamaşır makinesi deterjanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Aynı zamanda, tekstil sektöründe kumaşlarda kalan kimyasal maddelerin temizlenmesinde de tercih edilirler.



Şekil 6. Anyonik yüzey aktif madde yapısı (Davarcı, 2013)

1.5.4. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

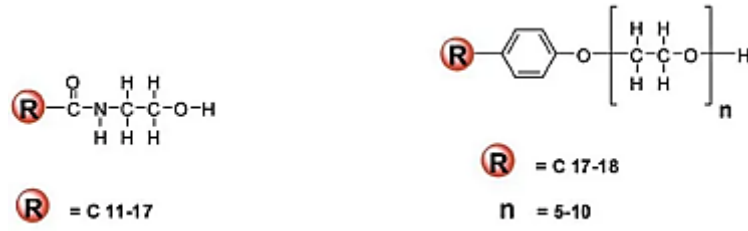
Suda çözüldüklerinde hidrofilik kısmı pozitif yüklü olan bu YAM'lere aminler ve kuaterner amonyum tuzları örnek verilebilir (Şekil 7). Yumuşatıcı özellikleri nedeniyle kumaş yumuşatıcılarında, dezenfektan özellikleri sayesinde ise banyo ve ev temizlik ürünlerinde yaygın olarak kullanılırlar.



Şekil 7. Katyonik yüzey aktif madde yapısı (Davarcı, 2013)

1.5.5. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

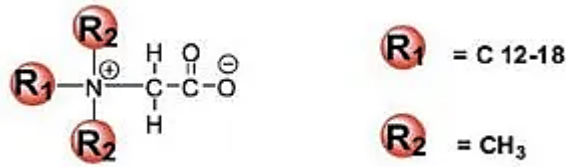
Bu tip YAM'ler, yük taşımaz ve iyonlaşmazlar. Fakat eterik oksijen atomlarının oluşturduğu hidrojen bağları nedeniyle suda çözünebilirler. Amidler, etoksilatlar ve esterler bu grupta yer alır (Şekil 8). Sert suya karşı dayanıklı olmaları yük içermemeleri nedeniyledir ve yağları etkin bir şekilde uzaklaştırarak çamaşır deterjanları, ev temizlik ürünleri ve elde bulaşık yıkama ürünlerinde kullanılırlar.



Şekil 8. Noniyonik yüzey aktif madde yapısı (Davarcı, 2013)

1.5.6. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

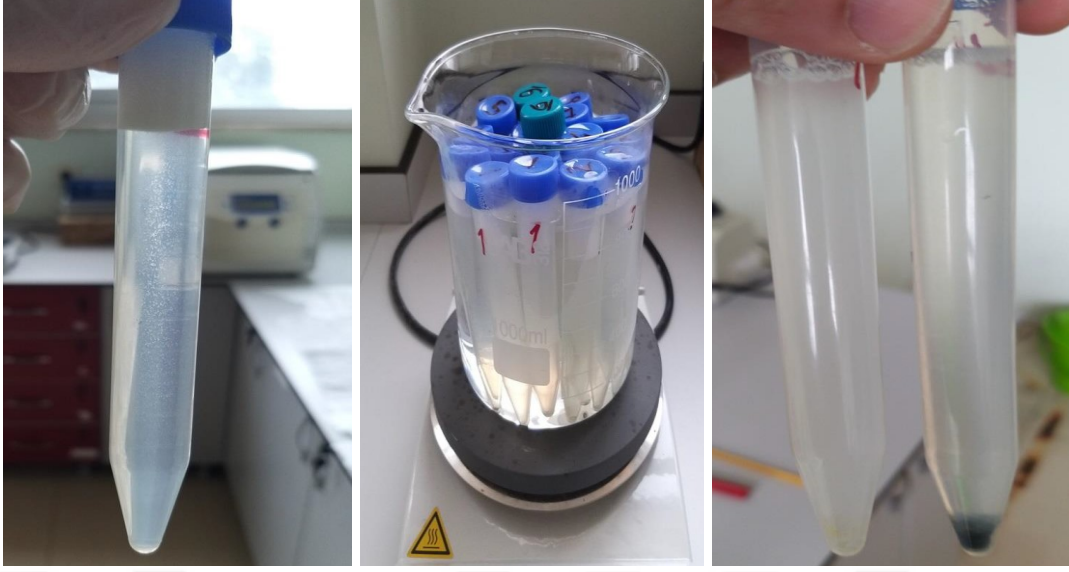
Bu yüzey aktif maddeler, aynı molekül yapısında hem katyonik hem de anyonik hidrofilik grupları birlikte barındırır (Şekil 9). Ortamın pH'ına bağlı olarak pozitif, negatif veya nötr hale gelebilirler. Cilt sağlığına olan olumlu etkileri sayesinde sıklıkla kozmetik ve bakım ürünlerinde yer alırlar. Yüksek köpürme özellikleri sayesinde bulaşık deterjanları, ev temizlik ürünleri, şampuanlar ve diğer kozmetik formülasyonlarında da sıkça tercih edilirler.



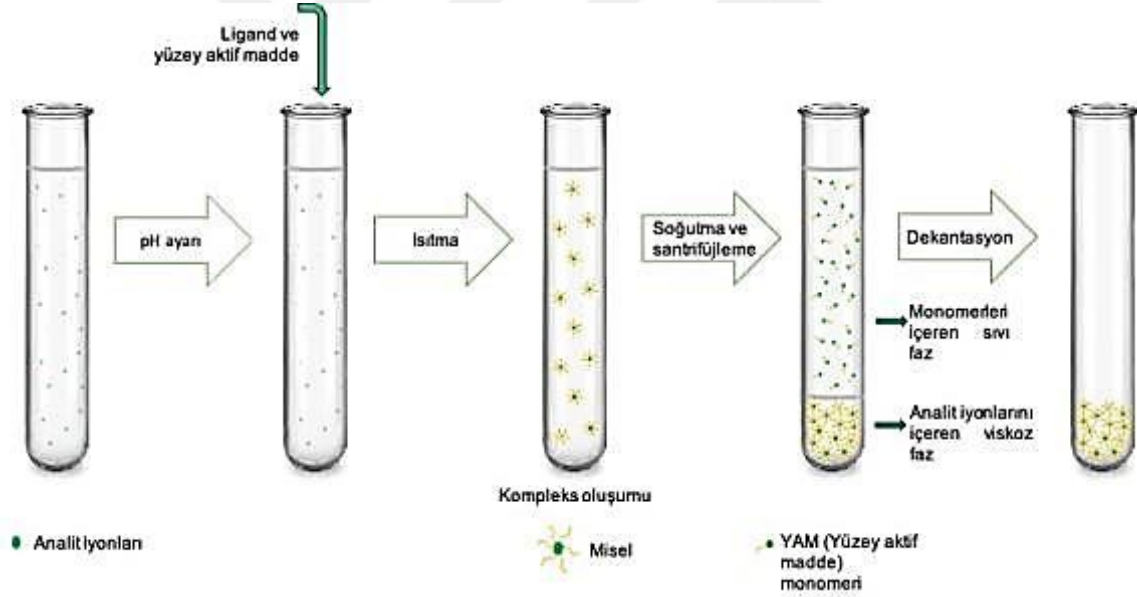
Şekil 9. Amfoterik Yüzey Aktif Madde yapısı (Davarcı, 2013)

1.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Uygulanması

Bulutlanma noktası, iyonik olmayan bir YAM çözeltisinin kritik misel derişimini aştığı durumlarda, belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında çözeltinin bulanıklaşması ve ardından iki ayrı faza ayrılmasıyla tanımlanır (Şekil 10). Fazların bu şekilde ayrılması, anyonik yüzey aktif madde kullanıldığında, özellikle yüksek asidik derişimlerde meydana gelir (Silva vd., 2006).



Şekil 10. Bulutlanma noktası sıcaklığında çözeltinin bulanıklaşması



Şekil 11. BNE'nin şematik olarak gösterimi

Şekil 11'de verilen şema incelendiğinde BNE yönteminin ana aşamaları şu şekilde sıralanabilir:

- Analit içeren çözelti ortamının pH ayarının yapılması
- Uygun kompleksleştirici (ligant) ilave edilmesi
- Metal-ligant kompleksleri oluşan ortama uygun yüzey aktif madde eklenmesi
- Çözeltinin su banyosunda bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtılması

- Faz ayrımı gözlemlendikten sonra işlemi hızlandırmak için soğutma ve santrifüjleme yapılması
- YAM açısından zengin viskoz fazın sulu fazdan dekantasyon ile ayrılması
- Dekante edilen analit iyonlarını içeren dipteki viskoz fazın, uygun bir çözücü ile çözülüp enstrümental cihazda analiz için hazırlığının yapılması.

Yöntem şematik olarak incelendiğinde, metal iyonlarının bulunduğu çözeltiye kompleksleştirici eklenmesiyle oluşan metal-ligant komplekslerin yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısımlarına bağlanarak sulu fazdan ayrıldığı şeklinde açıklanabilir. Burada amaç metalleri bulundukları ortamdaki tüm türlerden ayırmaktır.

1.6.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Avantajları

- Diğer zenginleştirme yöntemlerine göre daha yüksek verim sağlar.
- Kullanılan malzemeler kolay temin edilebilir.
- Uygulanan yöntem seçici, basit, hızlı ve pratiktir.
- Düşük maliyetli ve güvenilir sonuçlar vermektedir.
- Kullanılan yüzey aktif maddeler ticari olarak yaygın ve ucuz maliyetlidir.
- Küçük hacimli/kütleli örneklerle uygulanabilmektedir.
- Kullanılan reaktifler çevre için zararlı değildir.
- Yöntem pek çok gıda ve biyolojik örneklerle uygulanabilmektedir.
- Çevresel örneklerdeki kirleticileri deriştirmek amacıyla da kullanılabilir (Yıldız, 2011).

1.6.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Dezavantajları

- BNE yöntemi çok sayıda parametreye bağlı hassas bir yöntem olduğu için, deneysel şartlar uygun biçimde belirlenmediği takdirde hedeflenen verim elde edilemeyebilir.
- Yüksek viskoziteli yüzey aktif maddece yoğun faz, doğrudan analiz için uygun değildir. Bu nedenle, analiz öncesinde bu fazın düşük maliyetli ve toksik olmayan bir çözücü ile seyreltilmesi gerekmektedir. Bu adım, zenginleştirme faktörünü etkileyebilir.

- İdeal olarak, bulutlanma noktası sıcaklığı düşük olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda deneysel şartları korumak zordur. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, kullanılan ligantlar da bu şartlara dayanıklı olmayabilir ve metal-ligant kompleksleri bozulabilir (Öztürk, 2019; Shahab vd., 2006).

1.7. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunu Etkileyen Parametreler

BNE yönteminde, zenginleştirme verimini etkileyen çeşitli faktörler incelenmektedir. Bunlar arasında pH etkisi, kompleksleştirici madde miktarının etkisi, yüzey aktif madde miktarının etkisi, inkübasyon (denge) sıcaklığı ve süresinin etkisi, santrifüj hızı ve süresinin etkisi ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler yer almaktadır.

1.7.1. Kompleksleştirici Türü ve Derişimi

BNE yönteminde kullanılan kompleksleştiriciler (ligantlar), analiz edilecek metal ile kararlı kompleksler oluşturabilen, metal seçiciliği gösteren ve aynı zamanda hidrofobik özelliklere sahip kimyasal maddelerdir. Kompleksleştiricinin metale karşı özgülüğü arttıkça BNE metodunun duyarlılığı da artar (Peter vd., 2004). Bu nedenle BNE yönteminden yüksek verim elde edebilmek için araştırma iyi yapılmalı ve uygun ligant seçilip metal ile kararlı kompleks oluşturması için ligant derişimi de optimize edilmesi gerekmektedir. Ligant derişimi yetersiz olduğunda, ayırma verimi azalır ve bu durum bulutlanma noktası sıcaklığının değişmesine yol açarak faz ayrımını zorlaştırır (Ulusoy, 2012).

Metallerle hızlı ve yüksek verimle hidrofobik kompleksler oluşturan APDC, ditiyokarbamatlar, piridilazo bileşenleri, kinonlar, ditizon, naftol ve triazol türevleri, en sık kullanılan kompleksleştiriciler arasında öne çıkmaktadır. Kompleksleştirici olarak ticari reaktifler kullanılıyor olsa da bu tez çalışmasında olduğu gibi daha önce bu amaçla kullanılmamış ve kimya laboratuvarlarında sentezlenen ligantlar da kullanılabilir.

1.7.2. pH Etkisi

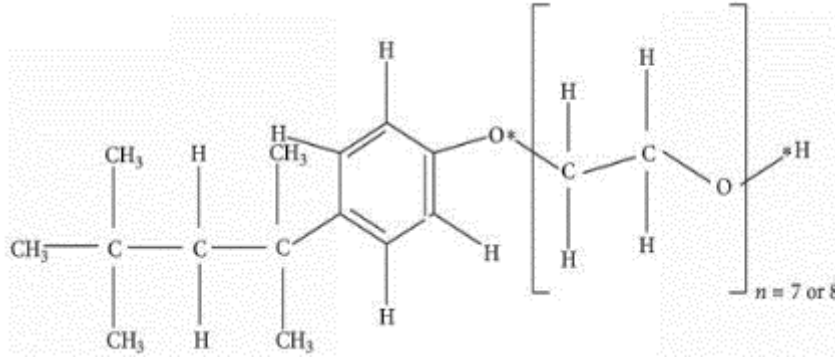
Analitin ligant ile kompleks oluşturma dengesi ve bu kompleksin YAM ortamına geçişi, çözelti ortamının pH değeriyle ilişkili olduğundan dolayı, pH takip edilmesi gereken temel parametrelerden biridir. Metal-ligant komplekslerinin yüksek verimle oluşabilmesi için en uygun pH değerinde çalışmak oldukça önemlidir. Çözelti pH'ı düştükçe yani asidik karakter kazandıkça çözeltideki pozitif yüklü iyonların derişimi artmakta ve bunun sonucu olarak surfaktanın hidrofilik kısmının aktivitesini engelleyici durum göstermektedir (Sun vd., 2006).

1.7.3. Yüzey Aktif Madde Tercihi ve Derişiminin Önemi

BNE yönteminde sıklıkla noniyonik yüzey aktif maddeler tercih edilir, zira iyonik yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası sıcaklıkları daha yüksek olmaktadır, bu durum hem deney şartlarını zorlar hem de yüksek sıcaklıktan dolayı metal-ligant komplekslerinin bozulmasına neden olur. Genellikle BNE şartlarına uygun olan Triton ve Ponpe türü iyonik olmayan YAM seçilmektedir. Bu YAM'ler, yüksek analitik saflıkta üretilebilmeleriyle birlikte, uygun maliyetli ve toksik etkisi bulunmayan çevre dostu kimyasallardır (Aksoy, 2012).

YAM derişimi hem ön deriştirme faktörünü hem de ayırma etkinliğini etkiler. Ayırma verimi, belli bir seviyeye kadar YAM derişimi ile artar ve bu noktada maksimum geri kazanım verimi elde edilir. Yüksek ön deriştirme katsayısı elde etmek için ise sulu fazın viskoz faza hacim olarak oranının büyük olması gerekir. Dolayısıyla deney şartlarında yüzey aktif madde hacminin mümkün olduğunca küçük tutulması gerekir. Fakat yüzey aktif madde derişimi optimum değerden düşük olursa bu kez de kritik misel derişimine ulaşamayacağı için faz ayrımı gözlenemez. Bunların tümünü göz önünde bulundurarak, yüzey aktif madde seçimi ve optimizasyonu dikkatlice kontrol edilmelidir (Olgaç, 2015).

Bu tez çalışmasında, kimyasal yapısı Şekil 12'de gösterilen noniyonik YAM olan Triton X-114 kullanılmıştır.



Şekil 12. Triton X-114 molekül yapısı (Ramalingam vd., 2014)

1.7.4. İnkübasyon Sıcaklığı ve Süresi

BNE yönteminin önemli adımlarından biri de denge sıcaklığı ve süresi kısmıdır. Çünkü yüksek sıcaklıkta çalışmak hem metal-ligant kompleksini bozabilmekte hem de ayırma verimini düşürmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklık sulu fazın hacmini düşürür ve zenginleştirme veriminin azalmasına neden olur. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda çalışmamak için iyonik olmayan YAM seçilmelidir. Noniyonik YAM kullanılarak yapılan çalışmalara bakıldığında 35-70°C sıcaklık ve 10-60 dakika inkübasyon süresinin yeterli olduğu görülmektedir.

Reaksiyon süresi uzatıldığında ayırma veriminde belirgin bir değişiklik gözlemlenmez. Bu nedenle, reaksiyon süresi çalışmasında amaç, ekstraksiyon işleminin en kısa sürede ve en düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesidir (Er, 2021).

1.8. Eser Element Analizinde Kullanılan Önemli Kavramlar

Eser element tayinlerinde faydalanan spektrometrik yöntemlerin performansı ile ilgili kullanılan önemli terimler ve kavramlar vardır. Bunları bilmek ve doğru kullanmak yapılan çalışmaların değerlendirilmesi açısından son derece önemlidir.

1.8.1. Kesinlik

Kesinlik, ölçüm sonuçlarının tutarlılığını ya da tekrarlanabilirliğini ifade eder; yani, aynı koşullar altında tekrarlanan deney sonuçlarının birbirine ne kadar yakın olduğunu gösterir. Kesinliği ifade etmek için standart sapma (s), varyans (s^2) ve varyasyon katsayısı (%BSS) terimleri de kullanılır. Belirsiz yani rastgele hataların ölçüsüdür.

1.8.2. Doğruluk

Doğruluk, bir ölçümün gerçek ya da referans alınan doğru değere olan yakınlığını tanımlar. Sistemik yani belirlenebilir hatalar doğruluğa etki eder. Bu kavram, genellikle mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir:

$$\text{Mutlak Hata; } E = |x_i - x_t| \quad (4)$$

$$\text{Bağıl Hata; } E_r = \left| \frac{x_i - x_t}{x_t} \right| \quad (5)$$

Burada x_i ; ölçülen değer, x_t ; söz konusu büyüklüğün gerçek veya gerçek kabul edilen değeridir.

1.8.3. Tekrarlanabilirlik

Bağımsız deney sonuçlarının kısa zaman içerisinde, aynı prosedür, aynı analizci, aynı cihaz ve aynı konumda yapılması ile elde edilmesidir. Yapılan ölçüm sonuçlarının birbirine olan yakınlığını ifade eder ve aynı veriyi tekrar elde edebilme yeteneği olarak tanımlanır. Bu durum kesinlik üzerinde etkili bir rol oynar (Kılınç vd., 1991).

1.8.4. Duyarlık

Standart çözeltilerin derişimlerine karşılık gelen absorbans değerlerinin grafiğe dökülmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi, duyarlık olarak adlandırılır.

Duyarlık, genellikle 0.0044 absorbans değerine denk gelen derişim ya da %1’lik bir absorpsiyona karşılık gelen değer olarak ifade edilir (Özdeş, 2012).

Düşük analit miktarına karşılık alınan sinyalin büyüklüğünü ifade eder. Kalibrasyon duyarlılığı ise analit derişimindeki bir birimlik değişime karşılık sinyal şiddetindeki değişim oranıdır ve kalibrasyon eğrisinin eğimi ile tanımlanır. Eğim ne kadar büyükse duyarlılık o kadar yüksektir. Ancak, yüksek duyarlılık her zaman doğruluk anlamına gelmez. Analitik duyarlılık, analiz edilen elementin özelliklerine, fiziksel ve kimyasal etkenlere ve kullanılan cihazın performansına bağlıdır (Kılınç vd., 1991).

1.8.5. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı (GS), zemin gürültüsünden ayırt edilebilen ancak miktarı kesin olarak ölçülemeyen en düşük analit derişimini ifade eder. Tayin sınırı (TS) ise yeterli kesinlik ve doğrulukla miktarı belirlenebilen en düşük analit derişimidir.

Bir yöntemin analitik performansı genellikle gözlenebilme sınırı (GS) üzerinden değerlendirilir. GS, teorik olarak analitin algılanabilen en düşük derişimi olarak tanımlanır ve genellikle derişim birimleriyle belirtilir. Uygulamada ise GS, en az 10 adet tanık çözelti ölçümünün standart sapmasının üç katı olarak hesaplanır. Ancak, tespit sınırında tekrarlanabilirlik oldukça düşük olduğundan, gerçek ölçümlerde bu sınırın üç katı olan derişim değeri tercih edilir ve bu değer tayin sınırı (TS) olarak adlandırılır (Özdeş, 2012).

1.8.6. Dinamik (Doğrusal) Aralık

Sinyalin analit derişimiyle doğrusal bir ilişki gösterdiği bölgeye dinamik ya da doğrusal aralık denir. Yüksek analit derişimlerinde bu doğrusal ilişki bozulur ve sinyalin eğimi, yani duyarlık, azalır. Dinamik aralık pek çok yöntem için tayin sınırı ile doğrusal sapmanın başladığı nokta arasındaki bölgeyi kapsar. Kalibrasyon eğrisinin doğrusal olması, özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilirliği açısından önem taşır. Geniş bir doğrusal aralık, eser elementlerin ve diğer bileşenlerin aynı anda veya aynı çözeltide belirlenmesine olanak tanır (Özdeş, 2012).

1.8.7. Geri Kazanım

Analizden elde edilen derişimin, teorik olarak hesaplanan derişime olan oranını ifade eder. Geri kazanım formülü şu şekilde ifade edilir;

$$\% \text{ Geri Kazanım} = \frac{\text{ölçülen derişim}}{\text{teorik derişim}} \times 100 \quad (6)$$

1.8.8. Sinyal/Gürültü Oranı

Ölçüm sonuçlarının doğruluğu ve tutarlılığı, Sinyal/Gürültü (S/N) oranının büyüklüğüne bağlıdır. Bu oran genellikle en az 3 olmalıdır. S/N oranı düştüğünde, bağlı standart sapma artar, bu da tekrarlanabilirliği olumsuz etkiler ve aynı zamanda gözlenebilme sınırı ile tayin sınırının yükselmesine neden olur (Armağan, 2000).

1.9. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazında yer alan atomların temel enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine geçebilmesi için ultraviyole ve görünür bölgedeki ışını absorplaması prensibine dayanır. Bu ışın absorplanması, ortamda bulunan elementin derişimi ile doğru orantılı olarak ışın şiddetinin azalmasına yol açar.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) yöntemi, kolay uygulanabilirliği, güvenilirliği ve diğer spektrofotometrik yöntemlere kıyasla düşük maliyetli olması avantajları ile atomik spektrometrik metotlar arasında en yaygın olarak kullanılandır (Skoog vd., 1998).

FAAS, temel enerji seviyesindeki atomların elektromanyetik ışınları absorplama prensibine dayanır, bu nedenle nicel analizler Lambert-Bouguer-Beer Kanunları'na göre yapılır. Atomik absorpsiyon spektrometresi, bir elementi serbest atom formuna dönüştürüp üzerine belirli dalga boylarındaki ışının gönderilmesi ve bu ışının ne kadarının absorplandığının ölçüldüğü bir cihazdır. Sonrasında, absorbans ile madde miktarı arasındaki doğrusal ilişki kullanılarak analitin derişimi belirlenir. Açıklanan bu ilişki Lambert-Bouguer-Beer kanunu olarak tanımlanır. Işın demeti, belirli bir şiddette fazla sayıda atom içeren bir ortama gönderildiğinde, ışının bir bölümü ortam tarafından adsorbe

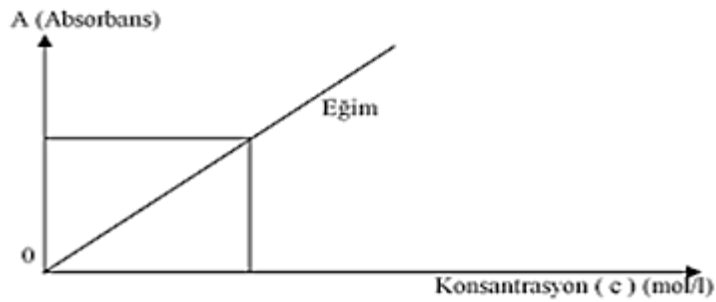
edilir ve bu durum ışın şiddetinin azalmasına neden olur. Bu olay absorpsiyondur. Işının absorplanma miktarı atomların yoğunluğuna ve ışığın geçtiği mesafeye bağlıdır. Başlangıç şiddeti I_0 olan bir ışın demeti, molar absorpsiyon katsayısı ε (L/mol.cm), derişimi C (mol/L) ve hücre uzunluğu l (cm) olan bir ortamdan geçtiğinde şiddeti azalır ve ortamdaki I şiddetiyle çıkar. I ve I_0 arasında,

$$-\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C \quad (7)$$

formülü ile gösterilen bağlantı vardır. Moleküllerin belirli bir dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu oluşan azalma, Lambert-Bouguer-Beer yasası ile ifade edilir. Bir çözelti içerisinde geçen ışının miktarı, ışının çözeltide kat ettiği mesafeye ve çözeltinin derişimine bağlı olarak logaritmik bir şekilde azalır. Burada $-\log I/I_0$ ise absorpsiyon (A) olarak ifade edilir.

$$A = \varepsilon l C \quad (8)$$

Bu formül absorpsiyon ile derişimin doğru orantılı olduğunu gösterir. Cihazda absorpsiyon ölçülerek derişime karşı grafiğe geçirilir ve grafik yardımı ile analitin bilinmeyen derişimi hesaplanır (Şekil 13).

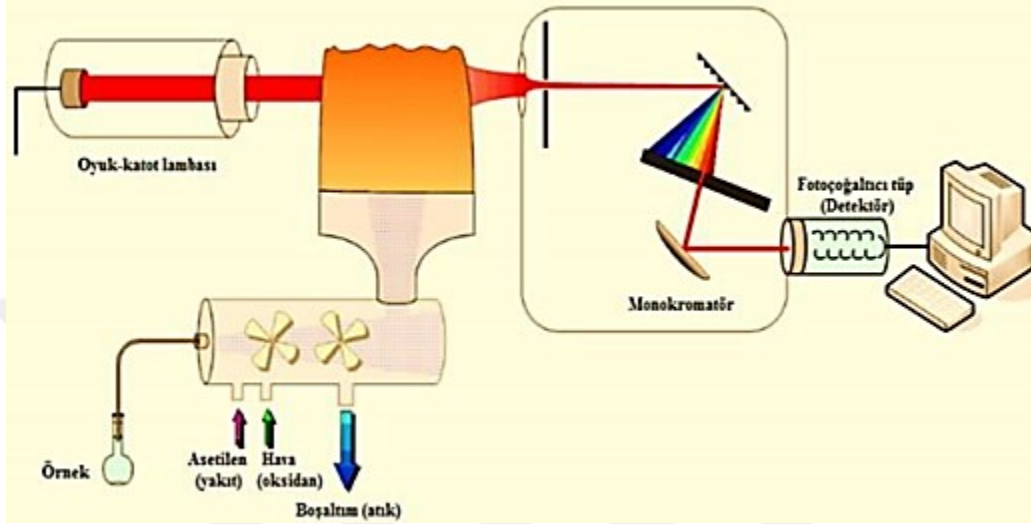


Şekil 13. Örnek kalibrasyon grafiği

1.10. Atomik Absorpsiyon Spektrometrenin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometresinin 5 ana bileşeni; ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedici olarak sıralanabilir (Şekil 14). Işın kaynağı, analitin

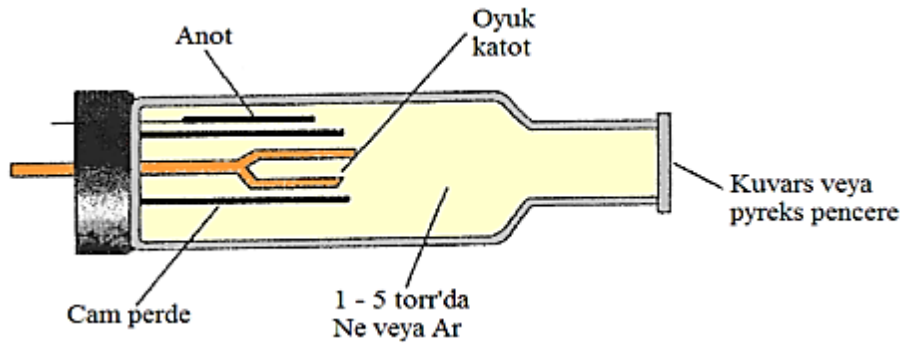
absorplayacağı ışını yayarken, atomlaştırıcı, örnek çözelti içerisindeki analiti buharlaştırarak atom haline getirir. Monokromatör, dalga boylarını ayırır, dedektör ise ışın enerjisini elektrik enerjisine dönüştürerek ışın şiddetini ölçer. Son olarak, kaydedici bu verileri kaydeder (Welz, 1985).



Şekil 14. FAAS'ın başlıca bölümleri (Mutlutürk, 2020)

1.10.1. Işın Kaynakları

AAS yönteminde, ışın kaynağı olarak genellikle iki farklı tip lamba tercih edilir: oyuk katot lamba ve elektrotsuz boşalım lambası. Bunlardan oyuk katot lamba (OKL) en çok kullanılan ışın kaynağıdır ve şematik olarak Şekil 15'te gösterilmiştir.

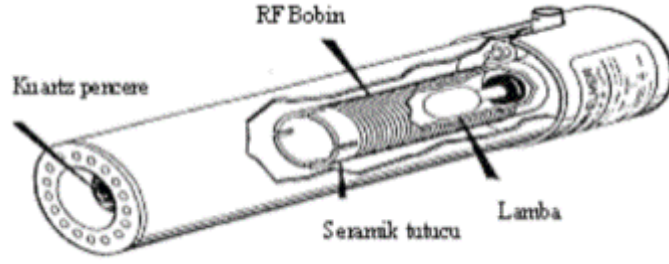


Şekil 15. Oyuk katot lamba (Skoog, 2004)

Oyuk Katot Lamba (OKL), genellikle 1-5 torr arasında bir basınca sahip inert gaz (genellikle argon) ortamında yer alan cam bir boru içerisinde bulunan bir sistemdir. Bu sistemde, tungsten bir anot ve silindirik bir katot bulunur. Katot kısmı, analiz edilecek elementin kendisinden ya da o metalin kaplanmasını sağlayabilecek özellikte bir malzemeden elde edilmiştir. Elektrotlar arasına 300 V'lık bir potansiyel uygulandığında, argon gazını iyonlaştırır ve bu iyonlar ile serbest elektronlar elektrotlara yönelir. Bu süreç, yaklaşık 5–10 mA'lık bir akım yaratır. Yeterli potansiyel sağlandığında, katota çarpan argon iyonları metal atomlarını yerinden sökebilir ve böylece bir atom bulutu oluşur. Bu olaya “sıçratma” denir. Sıçratılan metal atomlarının bir kısmı uyarılmış hale geçer, temel enerji seviyelerine geri dönerken karakteristik dalga boylarında ışımlar yapar. Bu atomlar, lamba içinde katot yüzeyine ya da lambanın iç çeperlerine geçerek burada birikir (Duran, 2000).

Analiz edilecek her element için AAS'de o elemente özel tek bir ışın kaynağı kullanılması gerektiği için, çok elementli analizlerde kullanılmak üzere çoklu elementleri içeren katot lambalarının üretilmesi gerekliliği doğmuştur. Ancak, bir lambada üç veya daha fazla element kullanıldığında, her bir elementin emisyon gücü, yalnızca bir element bulunan lamba ile karşılaştırıldığında daha düşük olur. Bu durum, çok elementli lambaların önemli bir dezavantajı olarak ortaya çıkmaktadır (Welz, 1985; Tsogas vd., 2008).

Atomik çizgi spektrumları için elektrotsuz boşalım lambası (Şekil 16), etkili bir ışın kaynağıdır ve aynı tür element için kullanılan oyuk katot lambalarına kıyasla önemli oranda daha yüksek ışın şiddeti sunabilir. Bu lambalar genellikle, analit metali veya tuzları içeren kapalı bir kuvars tüpüyle, birkaç torr basınca sahip argon gibi inert bir gazla doldurulur. Elektrot içermeyen bu kaynak, gerekli enerjiyi sağlamak için yüksek frekanslı radyo dalgaları veya mikrodalga ışıınımı kullanır. Argon, bu enerjinin etkisiyle iyonlaşır ve iyonlar, alanın yüksek frekanslı bileşenleri tarafından hızlandırılır. Sonuç olarak, hızlandırılan iyonlar, istenilen metalin atomlarını uyarmaya yetecek enerjiye ulaşır. Şekil 16'da gösterilen bir ticari elektrotsuz boşalım lambasının etkinliği oyuk katot lambalara kıyasla genellikle daha az güvenilirdir.

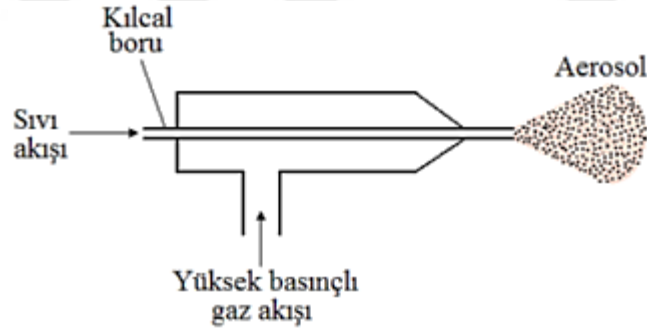


Şekil 16. Elektrotsuz boşalım lambası (Milli Eğitim Bakanlığı, 2012)

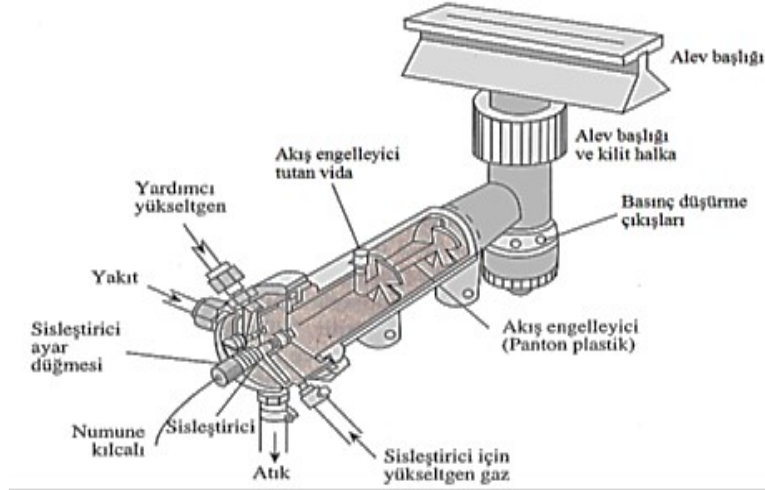
1.10.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcılar, analiz edilen atomların oluşturulduğu ve ışığın emildiği bölgelerdir. AAS analizinde atomlaştırma işlemi için genellikle iki farklı tür kullanılır: alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar.

Alevli atomlaştırıcılar, numune çözeltisini önce bir bulut ya da aerosol haline getirir ve ardından bu bulut, alev başlığına yönlendirilir. Bu işlem, eş merkezli borulardan oluşan bir sisleştirici aracılığıyla gerçekleştirilir (Şekil 17 ve 18).

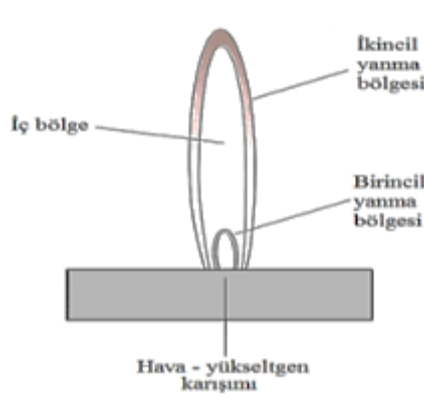


Şekil 17. Sisleştirici (Skoog, 2004)



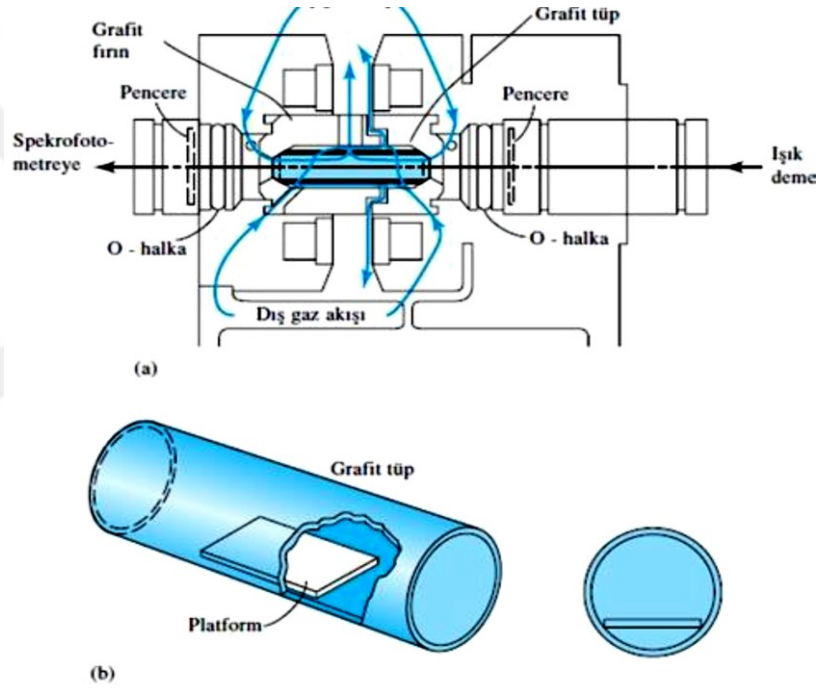
Şekil 18. Sisleştirici içeren alev başlığı (Skoog, 2004)

Yüksek basınçla verilen gaz, numune çözeltisinin emilmesini sağlar. Bu yüksek hızlı gaz, örneği farklı boyutlardaki damlacıklara parçalayıp aleve iletir. Çoğu yüksek basınçlı gaz atomlaştırıcılarında, aerosölü taşıyan gaz oksitlenir ve sonrasında yakıt gazı ile birleştirilir. Karışan aerosöl, yalnızca en küçük boyuttaki damlacıkların geçebileceği çeşitli engellerle karşılaşır. Bu engellemeler sonrasında, numune çözeltisinin önemli bir kısmı karıştırma odasında toplanır ve atık kutusuna yönlendirilir. Aerosöl, yükseltgen ve yakıt gazları daha sonra alev başlığına iletilir ve burada yaklaşık 5-10 cm uzunluğundaki alevde birleşir. Sisleştirilen numune çözeltisi, alev başlığına taşındığında çözücü, alevin hemen üst kısmında yer alan birincil yanma bölgesinde buharlaşır. Bu işlemle birlikte ince toz haline gelen katı parçacıklar, alevin ortasında bulunan en sıcak bölgeye doğru hareket eder. Bu bölge, atomların ve iyonların gaz haline dönüşmesini sağlayan alan olup, en sonunda bu gazlar ve iyonlar, alevin uç kısmına, yani ikincil yanma bölgesine taşınır (Şekil 19).



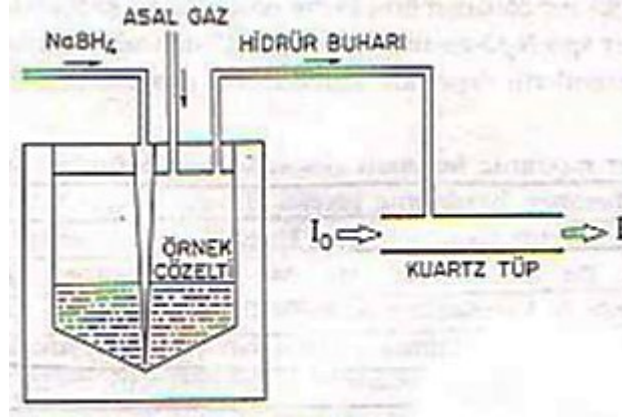
Şekil 19. Alev Bölgeleri (Skoog, 2004)

Alevsiz atomlaştırıcılar arasında en yaygın kullanılan yöntem, grafit fırın metodudur. Bu yöntemde kullanılan örnek miktarı oldukça küçüktür ve örnek, fırında sırasıyla kurutma, kül etme, atomlaştırma ve soğutma aşamalarından geçer. Fırınlara elektrikle ısıtılır ve içine yerleştirilen sıvı örnek ilk olarak kurutulup, ardından organik bileşikler uzaklaştırılmak için yakılır. Külleşme işlemi tamamlandıktan sonra, sıcaklık 2000-3000°C'ye kadar hızla yükseltilir ve atomlaştırma sağlanır. Elde edilen atomlar, ışığın absorpsiyonunu ölçmek için kullanılır. Alevsiz atomlaştırıcılarda, numune daha kısa süreyle atomlaşma ortamında kalır ve alevli atomlaştırıcılara göre daha az örnek miktarı gereklidir. Yöntemde kullanılan grafit tüpün yapısı Şekil 20'de verilmiştir.



Şekil 20. Grafit tüpü yapısı (Skoog, 2004)

Hidrür oluşturma tekniği (Şekil 21) alevsiz atomlaştırmanın farklı türlerinden biridir. Bu yöntem ile gaz halinde bulunan As, Sb, Sn, Se, Bi ve Pb elementlerinin çözeltileri atomlaştırıcıya verilir ve uçucu hidrürleri oluşturulur. Bu elementler için gözlenebilme sınırı uygulanan bu işlem ile grafit fırına göre 10 veya 100 kat düşük olur. Bu elementlerin son derece zehirli olmaları nedeniyle düşük derişiminin tayinleri oldukça önemlidir.



Şekil 21. Hidrür Sistemi Düzenegi (Öztürk, 2019)

Soğuk buhar yöntemi de alevsiz atomlaştırma tekniklerinden biridir. Bu yöntem civa tayininde kullanılmaktadır. Civa bileşenlerinin toksik etkileri ve çevreye yayılma potansiyeli nedeniyle, civa tayini birçok analizde büyük öneme sahiptir. Oda sıcaklığında buharlaşabilen ve düşük sıcaklıklarda bile yeterli buhar basıncına sahip tek metalin civa olduğu bilinmektedir. Bu özellik, civa atomlarının atomlaştırıcıya ısı verilmeden doğrudan buharlaştırılmasını sağlar. Bu yüzden, civa analizleri için özel olarak geliştirilen “soğuk buhar” atomlaştırma yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, civayı metalik hale indirmek için ortama Sn^{2+} eklenir. Sonrasında, civa absorpsiyon hücresine gaz akımıyla yönlendirilir. Analiz, 253.7 nm dalga boyunda yapılan absorbans ölçümüyle gerçekleştirilir.

1.10.3. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörler, ışık kaynağından gelen polikromatik ışığı, sadece tek bir dalga boyunda (monokromatik) ışığa indirmek ve örneğe göndermek için tasarlanmış sistemlerdir. Bu sistemler, spektral tarama yapabilme yeteneği sayesinde, ışın kaynağından gelen karmaşık ışık spektrumunu istenilen dalga boylarına ayırır. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınlar için tasarlanan monokromatörler, genellikle mekanik yapıları açısından birbirine benzerdir. Bu cihazlar, çoğunlukla slitler, lensler, pencereler ile optik ağlar ya da prizmalar gibi bileşenlerden oluşur. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde spektral hatların ayrımı, yalnızca monokromatörün performansına değil, aynı zamanda ışık kaynağının emisyon hattı genişliği (yaklaşık 0.002 nm) ve analiz edilen elementin rezonans absorpsiyon hattı genişliği (yaklaşık 0.005 nm) gibi diğer faktörlere de bağlıdır. Araştırmalar, en karmaşık elementlerin spektrumları için bile 0.2 nm ayırma gücüne sahip

monokromatörlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi uygulamaları için yeterli olduğunu ortaya koymuştur (Eser, 2013).

1.10.4. Dedektörler

AAS’de ışık sinyali elektriksel sinyale dönüştürmek amacıyla fotoçoğaltıcı tüpler tercih edilir. Fotoçoğaltıcının hangi spektral aralıkta kullanılacağı, katot üzerindeki ışığa duyarlı tabakanın ve tüpün pencere malzemesinin özelliklerine bağlı olarak değişir. Ancak atomik absorpsiyon ölçümleri sırasında tüm spektral aralık boyunca yeterli duyarlılığa sahip bir fotoçoğaltıcıyı bulmak zor olabilir. Fotoçoğaltıcılar genellikle ultraviyole (UV) ve görünür ışık bölgelerindeki kısa dalga boyları için CsSb, görünür bölge için ise Se veya CdSe katotları kullanır. İdeal bir detektör, yüksek duyarlılığa sahip olmalı, yüksek sinyal/gürültü oranı sunmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit ve orantılı bir yanıt verebilmelidir (Gündüz, 2002).

1.11. AAS’de Girişimler

AAS ve diğer spektroskopik analiz yöntemlerinde, analitin sinyalinde meydana gelen sistematik sapmalar, sonuçların hatalı olmasına sebep olabilir. Bu tür olumsuz etkiler “girişim” olarak adlandırılır ve girişimler pozitif ya da negatif hata yaratabilir. Girişimler; kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral olmak üzere çeşitli gruplara ayrılır (Gündüz, 2004).

1.11.1. Kimyasal Girişimler

Bu tür girişim bir elementin atomlaşma performansını engelleyen her türlü bileşik oluşumunu ifade eder. Analiz edilen türün bulunduğu ortamda bazı elementler veya gruplar, analitin atomlaşma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda atom veya grup halinde var olabilir. Bu atomlar veya gruplar, analitin atomlarıyla reaksiyona girip yeni bir bileşik oluşturabilirler. Bu yeni bileşik, daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığı için, analiz edilen madde daha düşük derişimde tespit edilir. Kimyasal ortamın farklı hale getirilmesi veya alev sıcaklığının artırılması birçok kimyasal girişimi engelleyebilir. Ancak bu

yöntemler yeterli ve pratik olmadığında, aşağıdaki alternatif işlemler uygulanabilir (Yıldız vd., 1993).

- Analitin bulunduğu ortam (matriks) ile standart çözeltiler birbirine benzetilebilir.
- Eğer bir anyon girişim yapıyorsa örnek çözeltiye aşırı miktarda eklenen katyona bağlanabilir.
- Bir takım ayırma yöntemleri uygulanarak analiti numune ortamından ayırmak mümkündür.
- Standart ekleme yöntemi kullanılabilir.

1.11.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, analitin çözeltisindeki vizkozite, özgül ağırlık ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerin referans çözeltilerin özelliklerinden farklılık göstermesi sonucunda oluşur. Analit çözeltisinin yüzey gerilimi, viskozitesi ve yoğunluğu, sisleşme verimliliği üzerinde etkili olabilir. Özgül ağırlığı ve viskozitesi sudan daha düşük olan organik çözücüler, püskürtme işlemini kolaylaştırır. Yüzey geriliminin düşük olması, sisleşmeyi kolaylaştırarak birim zamanda aleve taşınan örnek miktarını artırır. Bu tür fiziksel girişimleri azaltmak için, standart çözeltiler ile numunenin fiziksel özellikleri birbirine yakın hale getirilerek matriks benzetme yapılabilir. Ayrıca, standart ekleme yöntemi de fiziksel girişimleri engellemenin etkili bir yoludur (Aksoy, 2012).

1.11.3. Spektral Girişimler

Spektral girişim, girişime neden olan türlerin absorpsiyon veya emisyon çizgilerinin, analiz edilecek elementin ana çizgisiyle örtüşmesi ya da dalga boyu ayırıcı tarafından ayrıştırılamayacak kadar yakın olması durumunda ortaya çıkar (Skoog vd., 1998).

Spektral girişim türleri aşağıdaki şekillerde sıralanabilir.

- Bant genişlemesi etkileri, belirli bir dalga boyunda ölçülen absorpsiyonun azalmasına yol açan durumdur. Bu etkiler, özellikle emisyon ölçümlerinde daha önemli hale gelir. Bant genişlemesi, bir elementin veya bileşiğin ışık soğurma veya yayma özelliklerinin daha geniş bir dalga boyu aralığına yayılmasına neden

olur. Doppler etkisi ve basınç (çarpışma) etkisi, bant genişlemesinin en belirgin iki türüdür.

- Atomlaşma ortamında oluşan emisyonlar, yabancı türlerin ve analitin ortama yaydığı ışıklardan kaynaklanır. Bu emisyonlar, analiz edilen elementin atomlarının enerjilerini kaybetmeleri sonucu yaydıkları ışık dalga boylarında meydana gelir. Bu tür girişimlerin önlenmesi için, AAS cihazlarında, alevden çıkan ışıkla birlikte bu emisyonların da dedektöre ulaşmasını engellemek amacıyla, monokromatörlerden yararlanılır.
- Alevde yer alan katı parçalar ve ışığı saçan nispeten büyük moleküller, genellikle numunenin uygun biçimde süzülmemesi veya kolloidal tanecikler içermesi durumunda meydana gelir. Bu parçacıklar ve moleküller, alevdeki ışığın yayılmasına ve istenmeyen optik girişimlere neden olabilir. Alev sıcaklığı bir miktar artırılarak ya da kimyasal girişimler önlenerek bu etki bertaraf edilebilir.
- Analiz sırasında kullanılan gazların yaptığı absorpsiyon, özellikle UV bölgesinde çalışırken belirginleşir. Asetilen gibi hidrokarbonlu gazlar, UV ışınlarını soğurur ve bu da analiz sonuçlarını etkileyebilir. Bunu bertaraf etmek için UV bölgede çalışırken hidrojen-oksijen gaz karışımından faydalanılabilir.
- Tayin sırasında dalga boylarındaki çakışmalar, özellikle analiz edilen elementin dalga boyu ile başka bir elementin dalga boyunun çakışması sonucu meydana gelir. Bu çakışmaların başlıca sebepleri; uygun olmayan katot kullanımı, multi element lamba kullanımı, yarık genişliklerinin uygunsuz kullanımı ve rezonans hattı çakışması olarak değerlendirilebilir.

Spektral girişimler, analit hattı ile numunede bulunan başka bir bileşenin hattının çakışması sonucu ortaya çıkar. Bu çakışma, özellikle analiz edilen elementin rezonans hattı ile numunede bulunan başka bir elementin rezonans hattının çok yakın olduğu durumlarda görülür. Böyle bir çakışma, analit hattındaki absorpsiyonun artmasına yol açar, bu da analit konsantrasyonunun gerçekte olduğundan daha yüksek görünmesine neden olur. Bu tür girişimlere atomik spektral girişim denir. FAAS gibi yöntemlerde bu tür spektral girişimler oldukça nadirdir. Ancak, örneğin alüminyumun 308.215 nm dalga boyunda analizinde, vanadyumun 308.211 nm dalga boyunda absorpsiyon yapması bu tür bir girişime neden olabilir. Bu tür girişimi engellemek için ya analitin ikinci bir hattında çalışılır ya da girişim yapan element numune ortamından uzaklaştırıldıktan sonra tayin gerçekleştirilir.

Moleküler spektral girişim, tayin edilen elementin rezonans hattının, atomlaştırıcı ortamında bulunan moleküllerin veya radikallerin absorpsiyon ya da emisyon bandları ile örtüşmesi durumunda meydana gelir. Bu tür girişimler en yaygın tespit edilen girişim şeklidir. Bu tür girişimlerin önlenmesi için analit elementi, ayırma veya zenginleştirme işlemleri ile girişim yapan diğer bileşenlerden (matriks) uzaklaştırılmalıdır.

1.11.4. İyonlaşma Girişimleri

İyonlaşma girişimi, yüksek sıcaklık nedeniyle analiz edilen element atomlarının iyonlaşması sonucu ortaya çıkar. Atomlaşma ortamında sıcaklık arttıkça, elementler iyonlaşabilir. İyonlaşma, atomların temel haldeki sayısını azaltır, çünkü iyonlar atomik spektral hatları ile aynı dalga boylarında ışık absorplamaz. Sonuç olarak, iyonlaşma analizin doğruluğunu bozar; çünkü ölçülen absorbans, aslında atomların absorpladığı ışığın daha düşük bir değeri olur. Bu da analit miktarını doğru bir şekilde belirlemeyi engeller. Havanın yükseltgen olduğu yakma karışımlarında, atom ve moleküllerin iyonlaşması çok belirgin değildir. Ancak, oksijen veya diazot monoksit gibi yükseltgenlerin kullanıldığı yüksek sıcaklıktaki alevlerde iyonlaşma büyük oranda artar. Bu iyonlaşma, serbest elektronların yoğunluğunun artmasına neden olabilir ve bunun sonucunda daha düşük absorbans değerleri elde edilir. Bu durumu dengeleyen reaksiyonlar genellikle aşağıdaki gibi bir dengeye yol açar:



Burada M^0 yüksüz bir atom veya molekülü, M^+ ise bu türün iyonunu ifade etmektedir. M^+ türünün spektrumu M^0 'ın spektrumundan farklıdır. Böylece iyonlaşma girişimi düşük sonuçlar alınmasına sebep olur. İyonlaşma girişimini bertaraf en iyi yolu hem standart hem de numune çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi düşük olan lityum, sodyum veya potasyum gibi elementlerin tuzlarının eklenmesidir. Böylece analitin, $M^0 \leftrightarrow M^+ + e^-$ dengesi eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı ile sola kaydırılır ve analitin iyonlaşması büyük ölçüde engellenir (Kılınç vd., 1991; Yıldız vd., 1993).

1.11.5. Zemin Girişimleri

Zemin girişimi, analizi yapılan elementin belirli dalga boylarındaki ışığın, atomlaştırma ortamında bulunan moleküller veya radikaller tarafından absorplanması ve küçük parçacıkların ışığı saçması sonucu ortaya çıkar. Bu tür girişimler, analiz sırasında pozitif bir sapmaya neden olarak ölçülen absorbansın yanlış olmasına yol açar. Özellikle, numune çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı emmesi, analitik sonuçların güvenilirliğini ciddi şekilde etkileyebilir.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesi için birkaç yöntem uygulanmaktadır:

- Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi

Bu yöntemde, ölçülen sinyal bir referans ışık kaynağına ve analiz edilen örneğe ait iki farklı ışık yoluyla alınır. Bu sayede, zemin girişimlerinin etkisi daha kolay bir şekilde ortadan kaldırılır, çünkü referans ışık kaynağının etkisi izole edilebilir.

- Sürekli Işık Kaynağı İle Düzeltme Yöntemi

Sürekli ışık kaynağı kullanılarak, ışık kaynağının değişen özellikleri izlenebilir ve zemin girişimleri ile ilgili sapmalar minimize edilebilir. Bu yöntemle, ışık kaynağındaki herhangi bir değişiklik, analiz sonuçlarına yansımadan izole edilir.

- Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi

Zeeman etkisi, manyetik alan etkisi altında atomik enerji seviyelerinin bölünmesi sonucunda meydana gelir. Zeeman yöntemi, atomik spektrumda bu bölünmeyi kullanarak zemin girişimlerinin etkisini azaltır. Bu yöntem, özellikle yüksek hassasiyet gerektiren analizlerde zemin girişimlerinin minimize edilmesine yardımcı olur (Tuzen vd., 2007).

1.12. AAS ile Elementlerin Tayin Yöntemleri

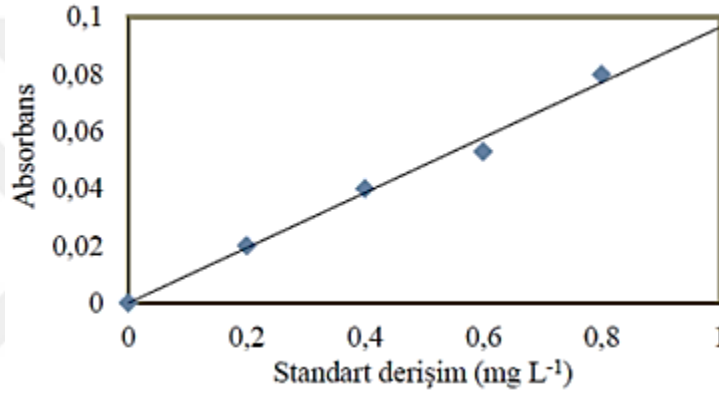
AAS ile yapılan nicel analiz, Lambert-Beer Kanunu'na dayanmaktadır. Bu kanuna göre, numune ortamına giren ışın şiddetinin (I_0) numune ortamdan çıkan ışın şiddetine (I) oranının logaritması alınarak hesaplanan absorbans (A), analiz edilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. AAS ile yapılan nicel analizlerde;

- Kalibrasyon grafiği yöntemi
- Standart ekleme yöntemi

kullanılarak analizler yapılır (Aksoy, 2012).

1.12.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS ile yapılan nicel analizlerde Lambert–Beer Kanunu temel alınır. Kalibrasyon eğrisini oluşturmak için, öncelikle analize uygun, derişimleri bilinen standart çözeltiler hazırlanır. Cihaz sıfır ayarı saf su ile yapılır ve ardından standart çözeltiler, düşük derişimden başlayarak sırasıyla ölçölür. Absorbansa karşı derişim grafiği çizilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir (Şekil 22). Bu eğrinin doğrusal bölgesi analiz için kullanılır ve korelasyon katsayısının (R^2) en az 0.99 olması beklenir. Son olarak, numunenin absorbansı ölçölüp, grafik yardımıyla analitin derişimi hesaplanır.



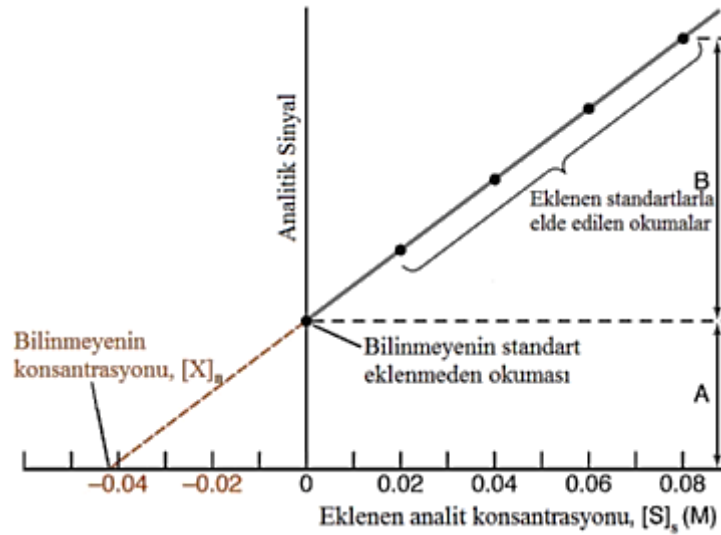
Şekil 22. Kalibrasyon Grafiği

1.12.2. Standart Ekleme Yöntemi

Bir numunedeki analizi yapılacak analit, genellikle numunedeki diğer bileşenlerden yani matriks ortamından tamamen ayrıştırılamaz. Yapılan ölçümler sırasında, numunedeki diğer bileşenler analitik sinyalleri artırarak veya azaltarak girişime sebep olabilir. Kalibrasyon grafiği, yalnızca analizi yapılacak elementi içeren saf ve temiz bir matrikse sahip standart çözeltilerle oluşturulduğu için, mevcut matriks etkilerini ortadan kaldırmak mümkün değildir. Numune çözeltisi, analitin dışında girişime sebep olabilecek birçok bileşen içeren karmaşık bir matrikse sahip olduğundan, standartlar ve numune matriksleri arasındaki farklar sonuçların doğruluğunu ve güvenilirliğini olumsuz etkiler. Bu olumsuz etkileri azaltmak ve numune matriksi ile standartların matrikslerini birbirine yaklaştırmak için standart ekleme yöntemi kullanılır.

Standart ekleme yönteminde, bilinmeyen numunenin bilinen hacmine, farklı derişimlerde hazırlanan standart çözeltiler ilave edilir. Bu ilave edilen standartlar, numunenin matriksine dahil olur ve böylece numune ile standart çözeltiler aynı matrikse sahip olur. Bu yöntemle, numunedeki matriksin analizin sonuçları üzerindeki etkisi minimize edilerek, daha doğru ve güvenilir ölçümler elde edilir. Yani, matriks etkileri bağıl olarak ortadan kaldırılmış olur.

Tek standart çözelti ile yapılan standart ekleme yönteminde, doğrusal bir grafik oluşturulmadan doğrudan sonuca ulaşılmaya çalışıldığı için elde edilen sonuçların güvenilirliği düşük olabilir. Bu yüzden güvenilir sonuçlar elde etmek için eklenen standartların sayısının artırılması gerekmektedir. Çoklu standart ekleme yönteminde, bir dizi ölçülü balon kullanılır ve her birine belirli bir hacimde numune çözeltisi eklenir. Ardından, her balona giderek artan derişimlerde veya sabit derişimde artan hacimlerde standart çözeltiler eklenir. Son olarak, tüm çözeltiler aynı hacme seyreltilir. Bu şekilde tüm numuneler aynı matrikse sahip hale getirilmiş olur. Ardından, her çözeltinin absorbansı ölçülür ve elde edilen sinyallere karşılık gelen son derişimlerle doğrusal bir grafik oluşturulur (Şekil 23). Bu yöntemle daha güvenilir ve doğru sonuçlar elde edilir.



Şekil 23. Standart ekleme grafiği (Özdeş, 2012)

Bu grafikte, X ekseninde negatif bölgede kesişen nokta, analitin seyreltilmiş derişimini gösterir. Bu kesişim noktası, numune çözeltisinin standartlarla karıştırılmadan önceki derişiminin bir ölçüsüdür. Bulunan bu seyreltilmiş derişim değeri, seyreltme katsayısı ile çarpılarak, numunedeki analitin gerçek derişimi hesaplanmış olur.

1.13. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Literatür Özeti

Chen ve arkadaşları tarafından 2005 yılında gerçekleştirilen araştırmada, Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için BNE yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada, ligant olarak 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol (5-Br-PADAP) kullanılarak Pb(II) ile kompleks oluşturulmuş ve ardından yüzey aktif madde olarak Triton X-114 eklenmiştir. Faz ayrılmasını etkileyen parametreler optimize edilerek, GFAAS ile analiz yapılmıştır. Faz ayrılması, 4000 devir/dk'da 15 dakika santrifüjleme süresiyle gerçekleştirilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir: pH 8.0, bulutlanma noktası sıcaklığı 40°C, ligant miktarı 2.5×10^{-1} mol/L, yüzey aktif madde miktarı %0.05, eklenen metanol hacmi 0.15 mL ve zenginleştirme faktörü 50. Bu şartlar altında elde edilen gözlenebilme sınırı (GS) 0.08 µg/L olarak bulunmuş ve 5.0 µg/L Pb(II) için kesinlik %2.8 olarak belirlenmiştir (Chen vd., 2005).

Öztürk, A. tarafından 2019 yılında yapılan yüksek lisans tez çalışmasında Ni(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için BNE yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada, ligant olarak (Etil(3-4(4-klorofenil)-5-(syanometil)-4H-1,2,4-triazol-4-il)karbamat) kullanılarak Ni(II) ile kompleks oluşturulmuş ve ardından yüzey aktif madde olarak Triton X-114 eklenmiştir. Faz ayrılmasını etkileyen parametreler optimize edilerek, FAAS ile Ni(II) tayini yapılmıştır. Faz ayrılması, 2000 dev/dk hızda 10 dakika santrifüjleme ile gerçekleştirilmiş ve optimum şartlar şu şekilde belirlenmiştir: pH 7.0, bulutlanma noktası sıcaklığı 70 °C, ligant miktarı 4 mg, YAM miktarı %0.2 (a/h), maksimum numune hacmi 40 mL ve zenginleştirme faktörü 20. Bu şartlar altında elde edilen GS 0.12 µg/L, TS ise 0.36 µg/L, kesinlik %1.8 olarak bulunmuştur (Öztürk, 2019).

Mohammadi ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı araştırmada, eser düzeydeki Pb(II) iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla bir BNE yöntemi geliştirilmiş ve bu yöntemle Pb(II) tayini yapılmıştır. BNE yönteminde, ligant olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanılmış ve Pb(II) iyonu ile kompleks oluşturulmuştur. Bu kompleks, iyonik olmayan YAM Triton X-114'ün hidrofobik kısmına hapsedilerek ekstrakte edilmiştir. Yöntemin optimizasyonu için numune çözeltisinin pH'ı, PAN ve Triton X-114 derişimi, denge sıcaklığı ve zamanı gibi şartlar ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Sonuçlar, karmaşık numune ortamında analit tayinini gerçekleştirmek için BNE yönteminin yüksek etkinlik gösterdiğini ve Pb(II) için 30 katlık bir zenginleştirme katsayısı elde edildiğini ortaya koymuştur (Mohammadi vd., 2010).

Rihana-Abdallah ve arkadaşları tarafından 2022 yılında yapılan çalışmada, içme suyunda bulunan ağır metallerin içme suyu kalitesinin belirlenmesinde önemli bir yer tuttuğu vurgulanmıştır. Araştırmalarının amacı, içme suyunda demir, kurşun ve kadmiyum metallerinin tayini için bir zenginleştirme yöntemi geliştirmektir. Bu amaçla, BNE yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, alınan su numunelerindeki kurşun, kadmiyum ve demir analizinden önce, kompleksleştirici reaktif olarak 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin ve 3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazin ligantları kullanılmış, YAM olarak ise Triton X-114 tercih edilmiştir. Yöntemin optimize edilmesinde sıcaklık, pH, kompleksleştirici madde ve yüzey aktif maddenin derişimleri gibi değişken faktörler dikkate alınmıştır. Sonuç olarak, optimize edilen koşullar kullanılarak geliştirilen metodun %99'a varan geri kazanım sağladığı ve gözlenebilme sınırında 20 kat azalma elde edildiği, FAAS ile su numunelerinde demir, kurşun ve kadmiyum tayininde başarıyla uygulandığı belirtilmiştir (Rihana-Abdallah vd., 2022).

Ulusoy, H.İ. tarafından 2012 yılında yapılan doktora tez çalışmasında arsenik türlerinin tayini için BNE yöntemi kullanılmıştır. As(V) ve As(III) için ayrı ayrı türlendirme çalışmaları yapılmış olup, As(V) tayini için numune çözeltisine Pyronine B ligandı eklenerek kompleks oluşumu sağlanmış ve YAM olarak hem non-iyonik Triton X-114 (TX-114) hem de iyonik cetilpiridinyum klorür (CPC) kullanılmıştır. 50°C bulutlanma noktası sıcaklığında, 20 dakika ve 3500 dev/dk hızda santrifüjleme yapılarak faz ayrımı sağlanmıştır. Oluşan surfaktanca zengin faz, 1 M metanollü HNO₃ ilavesiyle seyreltilmiş ve FAAS ile tayin edilmiştir. Optimize edilen BNE yöntemiyle As(V) için bağıl standart sapma (BSS) %2.1 ve zenginleştirme faktörü 120 olarak elde edilmiştir. As(III) tayini için de benzer bir yaklaşım izlenmiş, Pyronine B ligandı kullanılmış ve yüzey aktif madde olarak hem TX-114 hem de iyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır. Kompleks oluşumunun ardından faz ayrımı pH 10'da, 50°C bulutlanma noktası sıcaklığında ve 3500 dev/dk hızda 20 dakika santrifüjleme ile gerçekleştirilmiştir. Surfaktanca zengin viskoz faz, GFAAS ile direkt olarak tayin edilmiştir (Ulusoy, 2012).

Bahadır ve arkadaşları tarafından 2018 yılında gerçekleştirilen bir araştırmada, katı numunelerdeki Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini için bir BNE yöntemi geliştirilmiştir. Bu çalışmada, 2-[(6-Morfolin-4-ilpiridin-3-il) amino] -N '- (4-okso-3-fenil-1,3-tiyazolidin-2-iliden)] asetohidrazid (MPAPTAH) ligandı kullanılmış, YAM olarak ise Triton X-114 (TX-114) tercih edilmiştir. Yöntemi etkileyen optimizasyon parametreleri belirlenmiş ve Cd(II) ve Pb(II) iyonları için optimum koşullar şöyle belirlenmiştir: 0.7 mg MPAPTAH,

1.0 mL % 0.2 (w/v) TX-114 ve pH 8.0. Bu optimum koşullar altında, Cd(II) ve Pb(II) iyonları için GS sırasıyla 0.6 µg/L ve 1.91 µg/L olarak hesaplanmış, BSS değerleri ise sırasıyla %2.78 ve %2.86 bulunmuştur. Ayrıca, her iki metal için 50 mL örnek hacmi kullanılarak zenginleştirme faktörü 50 olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen BNE yönteminin doğruluğu, sertifikalı referans maddelerde yapılan Pb(II) ve Cd(II) analizleriyle test edilmiştir. Son olarak, bu yöntem siyah çay, tütün ve biber gibi gerçek katı numunelerde kurşun ve kadmiyum metallerini başarıyla belirlemek için uygulanmıştır (Bahadır vd., 2018).

Farajzadeh, M.A. ve Fallahi, M.R., çeşitli ağır metal iyonlarının sulu numunelerden FAAS ile tayin öncesinde ön deriştirilmesi için BNE yöntemini başarıyla uygulamıştır. Çalışmada, 100 mL çözeltide pH 7.0'da ligant olarak 10^{-3} M 8-kinolinol kullanılarak metal-ligant kompleksi oluşturulmuştur. Ardından, %1 oranında Triton X-114 (TX-114) yüzey aktif maddesi eklenmiş ve çözeltinin bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtılarak faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile pek çok metal iyonu için 100'den büyük zenginleştirme faktörü elde edilmiştir, bu da yöntemin yüksek verimlilik sağladığını göstermektedir. Bu çalışma, metal iyonlarının analitik tayini için etkili bir BNE tabanlı zenginleştirme yönteminin geliştirilmesine katkı sağlamıştır (Farajzadeh vd., 2006).

Kaptan F. tarafından 2016 yılında yapılan doktora tez çalışmasında BNE yöntemi geliştirilerek, su örneklerinde Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) ve Pb(II) iyonlarının tayini için bir yöntem uygulanmıştır. Bu çalışmada, %0.06 (a/h) Triton X-114 (TX-114) ortamında 0.1 mmol/L 5,7-diiodo-8-hidroksikinolin ligandı kullanılarak metal iyonları kompleksleştirilmiş ve optimum koşullar araştırılmıştır. Faz ayrımı sonucunda oluşan viskoz faz, 2 M HNO₃ ile çözülerek ICP-OES yardımıyla tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem, su örneklerinde başarıyla uygulanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, su ve gıda örneklerinde antimon (Sb) tayini için zenginleştirme amacıyla BNE yöntemi geliştirilmiştir. Sb tayini için pH 4.0'da 0.04 mM dithizon ve %0.06 TX-114 kullanılarak en uygun deney şartları belirlenmiş ve ayrılan surfaktanca zengin faz 2 M HNO₃ ile çözülerek ICP-OES ile analiz edilmiştir. Bu çalışma, BNE yönteminin hem ağır metallerin hem de antimonun zenginleştirilmesi ve tayini için etkili bir teknik olduğunu göstermektedir (Kaptan, 2016).

Sezgi, H.N. tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında sulu fazdaki Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) iyonları, bir şelat yapıcı ligant olan 1 (5-metil-4-{[3-fenilprop-2- en-1-ilidin]amino}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on) ve 4-((2-fluoro-4-nitrophenyl) amino)-

5-(furan-2-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol ile kompleksleştirilmiş ve YAM olarak %4'lük TX-114 ilave edilerek hidrofobik kompleksler oluşturulmuştur. Deney şartları optimize edildiğinde pH 7.5 ve 8.0, ayrıca ortamın 65°C bulutlanma noktası sıcaklığının sağlandığı ve 2500 dev/dk hızda 15 dakikalık santrifüjleme ile faz ayrımının gerçekleştiği belirtilmiştir. Yüzey aktif maddece zengin olan viskoz faz etanollü nitrik asit ile çözülerek FAAS'de tayin edilmiş 20 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir (Sezgi, 2015).

Temel, N.K. ve arkadaşları tarafından çalışmada, süt bazlı ürünlerde Ni(II) ve Co(II) iyonlarını belirleyebilmek için ses ötesi dalgaları kullanarak bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi (UA-CPE) geliştirilmiştir. Çeşitli optimizasyon parametrelerinin UA-CPE yönteminin verimine etkisi araştırılmıştır ve ayırma ve zenginleştirme sonrası örneklerdeki Ni(II) ve Co(II) iyonları derişimi FAAS kullanılarak tayin edilmiştir. Yöntemde belirlenen tayin sınırı Ni(II) ve Co(II) için sırasıyla; 0.56 ve 0.78 µg/L, zenginleştirme faktörü ise; 48.6 ve 53.9 olarak elde edilmiştir (Temel vd., 2018).

Korkmaz, S. tarafından yapılan çalışmada gıda örneklerinde molibden ve vanadyum tayini öncesi ayırma ve zenginleştirme için ultrasonik destekli BNE yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada ligant olarak Nile Blue A kullanılarak iyon çifti kompleksi oluşturulmuş ardından PONPE 7.5 yüzey aktif maddenin misel fazında ayırma sağlanmıştır. Yöntemi etkileyen analitik değişkenler incelendiğinde pH 4.5'te 2×10^{-3} M ligant, %0.45 (h/h) PONPE 7.5 yüzey aktif maddesi, 50°C bulutlanma noktası sıcaklığında 3500 dev/dk hız ve 5 dk santrifüjleme yapılarak ayrılan viskoz faza asidik etanol eklenerek FAAS ile tayini başarı ile gerçekleştirilmiştir (Korkmaz, 2019).

Çandır, S. tarafından yapılan çalışmada kurşun, bizmut, paladyum, mangan ve krom (III) iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesi için BNE yöntemi geliştirilmiş ve analit iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Yüzey aktif madde olarak, hem anyonik tür olan sodyum dodesil sülfat hem de non-iyonik tür olan Tergitol TMN6 ve Tween 80 misel ortamları oluşturmak için kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu için çözelti pH'sı, reaksiyon sıcaklığı, NaCl miktarı, yüzey aktif madde miktarı ve örnek hacmi gibi parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Faz ayrımı sonucunda elde edilen surfaktanca zengin fazın viskositesini azaltmak amacıyla metanollü nitrik asit kullanılmıştır. Elde edilen zenginleştirilmiş faz FAAS ile analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışmada, kompleksleştirici kullanmadan, pH 9.5'de ve 35°C bulutlanma noktası sıcaklığında 25 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Bu yöntem, kurşun,

bizmut, paladyum, mangan ve krom (III) iyonlarının tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Çandır, 2014).

Pytlakowska K. ve arkadaşları, bulutlanma noktası ekstraksiyonunun (BNE), sulu çözeltilerden eser miktardaki elementlerin ön deriştirilmesi ve ayrılması için çevre dostu, hızlı, ekonomik ve kolay bir yöntem olarak giderek daha fazla ilgi gördüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca, BNE'nin sıvı-sıvı ekstraksiyona bir alternatif sunduğunu ve diğer ayırma teknikleriyle kıyaslanabilir sonuçlar sağladığını ifade etmişlerdir. Bu yöntemin, tespit limitlerini düşürme ve analitik performansı geliştirme potansiyeli olduğu da vurgulanmıştır.

İlgili inceleme çalışmasında, 2000–2012 yılları arasında yapılan literatür taramalarıyla, BNE'de yaygın olarak kullanılan organik ligantların özellikleri ve çeşitli materyallerdeki metal iyonlarının analizinde modern tekniklerin kullanımı ele alınmıştır. Makale, BNE'de tercih edilen organik ligantları sınıflandırarak, son 12 yıl içinde önerilen farklı ligant türlerinin kullanım sıklıklarını göstermektedir. Bu bağlamda, azo boyaların suda düşük çözünürlükleri ve metal iyonlarıyla hidrofobik kompleksler oluşturma yetenekleri nedeniyle en sık kullanılan ligantlar olduğu belirtilmiştir. Azo boyaları sıklıkla ditiyokarbamatlar takip etmektedir. Her iki ligant grubu da, metal iyonlarıyla çok yönlü kompleks oluşturma özelliklerinden dolayı analitik kimyanın çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Pytlakowska vd.2013).

Vatankhah ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir araştırmada, kadmiyum ve kurşun iyonlarının gerçek numunelerden ayrılması ve ön deriştirilmesi için kolay uygulanabilir, hassas ve basit bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) yöntemi geliştirmişlerdir. Çalışmada, sulu ortamda bulunan metaller, 2-(3-indolil)-4,5-difenil imidazol ligandı ile kompleks oluşturulmuş ve yöntemin performansı optimize edilmiştir. Bu optimizasyon sürecinde; kullanılan Triton X–114 konsantrasyonu, HNO₃ derişimi, bulutlanma noktası sıcaklığı, santrifüj hızı ve süresi gibi parametreler üzerinde durulmuştur. Çalışma, BNE yönteminin metal iyonlarının hassas şekilde ayrılması ve önderiştirilmesi için etkili bir yaklaşım sunduğunu göstermiştir (Vatankhah vd., 2017).

Duran C. ve arkadaşları, su ve atık sularda yaygın olarak bulunan kirletici bir boya olan Rodamin 6G'nin (R6G) uzaklaştırılması için BNE yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada, R6G'nin ekstraksiyon verimliliği üzerinde etkili olan pH, TX-100 ve tuzların konsantrasyonu, denge sıcaklığı ve inkübasyon süresi gibi çeşitli analitik parametreler detaylı olarak incelenmiştir. Bu analizler sonucunda, boya ekstraksiyonu için optimum

koşullar belirlenmiştir. Araştırmanın sonuçları, tarif edilen BNE yönteminin, sulardan ve atık sulardan boyalar ile diğer kirleticilerin uzaklaştırılması için etkili bir alternatif yöntem sunduğunu göstermiştir (Duran vd., 2011).

Duran C. ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen araştırmada ise, çevresel örneklerde eser miktarda bulunan toplam demirin seçici olarak ayrılması, ön deriştirilmesi ve analiz edilmesi amacıyla bir BNE yöntemi geliştirilmiştir. Bu prosedürde, kompleksleştirici tür olarak N,N-(2,2'-(etan-1,2-diylbis(oksi))bis(etan-2,1-diyl))bis(2-kloroasetamid) (EDBOCA) kullanılmıştır. Araştırma sonuçları, bu ligandın numune matriksindeki diğer metal iyonlarının varlığına rağmen Fe(II) ve Fe(III) iyonlarına karşı seçici olduğunu göstermiştir. Geliştirilen yöntemde YAM olarak TX-114 kullanılmış ve 60°C bulutlanma noktası sıcaklığında yaklaşık 10 kat zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Bu çalışma, eser miktardaki toplam demirin seçici analizi için etkili bir yöntem sunmaktadır (Duran vd., 2012).

Yuvalı D. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerinde renk verici madde olarak kullanılan Patent Blue V'in matriksten ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla bir BNE yöntemi geliştirmiştir. Bu araştırmada, YAM olarak TX-114 kullanılmış ve analizler UV-Vis spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve hassasiyeti değerlendirilmiş, bağıl standart sapma değerlerinin %1.3-2.3 aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, metodun gözlenebilme sınırı (GS) 0.56 ng/mL, tayin sınırı (TS) ise 1.85 ng/mL olarak hesaplanmıştır (Yuvalı vd., 2019).

Sürme Y. tarafından yapılan çalışmada, Pb(II) iyonlarının sulu çözelti ortamından zenginleştirilmesi ve seçici olarak ayrılması için basit, etkili ve oldukça seçici bir BNE prosedürü geliştirilmiştir. Bu yöntem kapsamında ligant olarak Azür A maddesi kullanılmış ve pH 6.0 koşullarında Pb(II) iyonları ile kararlı bir kompleks oluşturulmuştur. Oluşan kompleks, 25°C sıcaklıkta TNP7 misel fazı içerisine ekstrakte edilmiştir. Deneysel koşullar optimize edilerek FAAS yardımıyla Pb(II) tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin performansını değerlendirmek amacıyla TS 4.7 µg/L, GS ise 2.5 µg/L olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 50 mL numune hacmi için 10 kat zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Bu yöntem, Pb(II) iyonlarının kantitatif olarak ayrılmasını sağlamış ve yaygın olarak bulunan yabancı iyonların varlığında bile başarıyla uygulanmıştır. Geliştirilen prosedür, su ve atık su numunelerindeki Pb(II) tayini için başarıyla kullanılmıştır (Sürme, 2020).

Lemos ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan araştırmada, Co(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimlerinin belirlenmesi öncesinde zenginleştirme metodu olarak BNE yöntemi uygulanmış ve FAAS ile metaller tayin edilmiştir. Yöntemde, 2-(2'-(6-metilbenzotiazol))-4- bromofenol (Me-BTABr) ligandı ile metaller kompleks oluşturmuş ardından ortama eklenen Triton X-114 ile hidrofobik miseller oluşturulmuştur. Bulutlanma noktası sıcaklığı ve diğer parametreler de incelenerek oluşan faz ayrılmasından sonra yüzey aktif maddece zengin olan viskoz faz asitlendirilmiş metanol çözeltisi ile seyreltilerek, FAAS ile Co(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi tayin edilmiştir. Geliştirilen bu metot ile Co(II) ve Ni(II) iyonlarının belirlenmesi için GS sırasıyla 0.9 ve 1.1 µg/L olarak hesaplanmıştır. Metodun validasyonu, sertifikalı referans materyal ile test edilerek su numunelerinde metal belirlenmesi için kullanılmıştır (Lemos vd., 2007).

Şatıroğlu N. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Pb(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının önderiştirilmesi için yeni bir BNE yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntem, metal iyonlarının p-nitrofenilazoresorsinol (Magneson I) ligandı ile kompleksleşmesini ve non-iyonik YAM olan Triton X-114 varlığında ekstrakte edilmesini sağlar. Metal tayini, FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin optimizasyonunda pH, kompleksleştirici madde derişimi, Triton X-114 derişimi, sıcaklık ve inkübasyon süresi gibi parametreler incelenmiştir. Optimum koşullarda, Pb(II), Cr(III) ve Fe(III) için GS sırasıyla 2.5, 2.3 ve 1.9 µg/L olarak belirlenmiş, 10 tekrarlı ölçümlerle BSS %2.4'ten düşük bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans materyallerle test edilmiş ve bu metot, musluk suyu ve gıda örneklerinde başarıyla uygulanmıştır (Şatıroğlu vd., 2013).

Jing-Long Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada su örneklerinde eser miktarda cıvanın tayini için ultrason destekli BNE ile birleşen atomik floresans spektrometresi (AFS) kullanılan basit, hızlı ve verimli bir zenginleştirme yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde, cıva iyonları Thio-Michler ketonu ile kompleksleşmiş ve Triton X-114 yüzey aktif maddesi kullanılarak zenginleştirilmiştir. AFS analizinden önce, köpük oluşumunu engellemek için tribütil fosfat eklenmiştir. Optimum koşullarda, pH, şelatlayıcı reaktif ve yüzey aktif madde miktarı gibi parametreler belirlenmiş ve yöntemin tayin limiti 0.003 µg/L, bağıl standart sapması %4.2-8.6 ve geri kazanım oranı %85-106 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, ultrason destekli BNE-AFS yönteminin, doğal su ve musluk suyu gibi örneklerde eser miktarda cıvanın tayini için etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir (Jing-Long vd., 2023).

Bişgin A. T. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, mantar türlerinde eser Cu(II) analizi için BNE yöntemi geliştirmişler. Geliştirilen yöntemde YAM olarak TNP7, Ligant olarak PAN kullanılmış ve 25 kat zenginleştirme faktörü ile optimum koşullar elde edilerek yöntem FAASde Cu (II) analizi için doğrulanmıştır (Bişgin vd., 2020).



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Çalışmada geliştirilen BNE işleminden sonra oluşan surfaktanca zengin fazdaki Cu(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Cr(III) iyonlarının analizlerinde, Perkin Elmer AAnalyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Işın kaynağı olarak analizi yapılacak metallere özgü oyuk katot lambalar kullanılmış ve belirtilen optimum akımlarda sabit tutulmuştur. FAAS’de yapılan analizler çalışılan elementlerin primer dalga boylarında gerçekleştirilmiştir. Tayini yapılan elementlerin primer dalga boyları sırasıyla: Pb; 283.31 nm, Cd; 228.80 nm, Co; 240.73 nm, Ni; 232.00 nm, Cr; 357.87 nm, Cu; 324.75 nm olarak ayarlanmıştır. Analiz sırasında oluşabilecek zemin girişimini önlemek için döteryum lambası (D2) kullanılmıştır. Elementlerin analizinde yanıcı ve yakıcı gaz olarak hava-asetilen kullanılmış, maksimum sinyal/gürültü oranı elde etmek için asetilen gazı akış hızı ve alev yüksekliği ayarlanarak analiz süresince asetilen akış hızı 3.0 L/dk, hava akış hızı 15.0 L/dk olacak şekilde tutulmuştur.

pH Metre: Hanna pH-211 model pH metre, çözeltilerin pH’ını ayarlamak için kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı: NF 815 Nüve ve Sigma 3-16P model santrifüj cihazları, faz ayırmasını kolaylaştırmak için kullanılmıştır.

Saf Su Cihazı: Merck-Millipore Direct-Q 8UV ultra saf su, çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

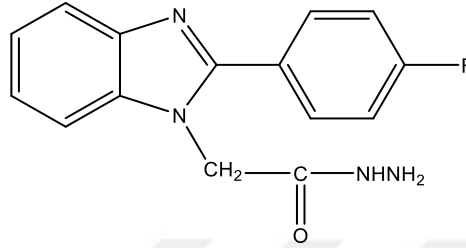
Sabit Sıcaklık Su Banyosu: Tez çalışmasında yüzey aktif madde misellerin meydana gelebilmesi için gerekli olan bulutlanma noktası sıcaklığı Nüve marka BM 402 model sabit sıcaklıkta su banyosu kullanılarak sağlanmıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt/Germany) ve Fluka (Buch/Switzerland) firmalarından temin edilmiştir.

Tez çalışmasında geliştirilen BNE yönteminde zenginleştirme işleminde kullanılan ligantlar Giresun Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiş olup bu ligantların adları ve açık yapıları aşağıda verilmiştir.

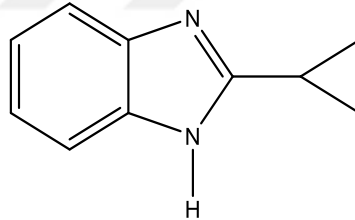
L1: 2-(2-(4-florobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-1-il)asetohidrazit (Menteşe vd., 2015).



Şekil 24. L1 Ligandının kimyasal yapısı

100 mL %0.1 (a/h)'lik L1 ligandı çözeltisinin hazırlanması için 0.1 g L1 ligandı tartılıp, 25 mL DMSO ile çözüldükten sonra etanol ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

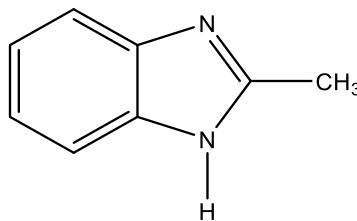
L2: 2-siklopropil-1H-benzo[d]imidazol (Quast vd., 2000).



Şekil 25. L2 Ligandının kimyasal yapısı

100 mL %0.1 (a/h)'lik L2 ligandı çözeltisinin hazırlanması için 0.1 g L2 ligandı tartılıp, 25 mL DMSO ile çözüldükten sonra etanol ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

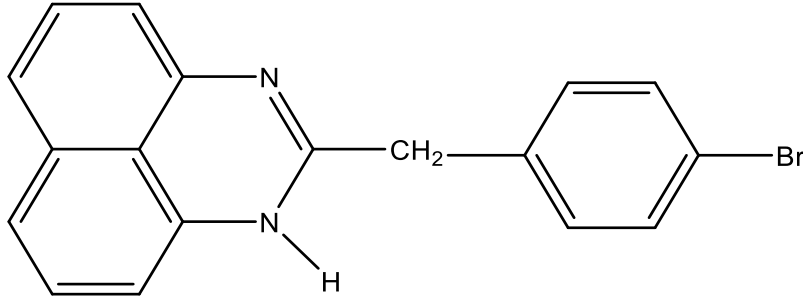
L3: 2-metil-1H-benzo[d]imidazol (Fonseca vd., 2001).



Şekil 26. L3 Ligandının kimyasal yapısı

100 mL %0.1 (a/h)'lik L3 ligandı çözeltisinin hazırlanması için 0.1 g L3 ligandı tartılıp, 25 mL DMSO ile çözüldükten sonra etanol ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

L4: 2-(4-bromobenzil)-1H-perimidin (Kahveci vd., 2013).



Şekil 27. L4 Ligandının kimyasal yapısı

100 mL %0.1 (a/h)'lik L4 ligandı çözeltisinin hazırlanması için 0.1 g L4 ligandı tartılıp, 25 mL DMSO ile çözüldükten sonra etanol ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

100 mL %5 (a/h)'lik TX-114 hazırlamak için 5.0 g TX-114 tartılıp, bir miktar saf su ile ısıtarak çözünmesi sağlanıp 100 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

Çözeltilerin pH ayarı için HNO₃ ve NaOH seyreltilerek kullanılmış olup, saf suyun pH'ı da çalışılan aralıkta ayarlanarak tamamlama pH'ı değiştirmeyecek şekilde yapılmıştır.

Çalışılan elementlerin %0.5 (h/h)'lik HNO₃'te hazırlanmış olan 1000 mg L⁻¹ derişimindeki stok çözeltileri günlük olarak analiz amacına göre derişimlerde seyreltilerek kullanılmıştır.

2.3. Yöntem

Tez kapsamında öncelikle L1, L2, L3 ve L4 ligantlarının BNE yöntemiyle; Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Pd(II), Pt(IV) ve Au(III) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygun ligantlar olup olmadığı araştırılmıştır. Bahsi geçen metal iyonlarının belli derişimlerde çözeltileri hazırlanarak BNE yöntemi, hazırlanan bu çözeltiler ile her bir ligant için ayrı ayrı test edilmiştir. Elde edilen verilere göre; L1 ligandının pH 7.0'de Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için, L2 ligandının pH 8.0'de Pb(II) iyonları için, L3 ligandının pH 7.0'de Cu(II) iyonları için ve L4 ligandının ise pH 7.0'de Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Seçilen

ligantlar ve BNE yöntemi kullanılarak gerçek numune matrislerinden eser element tayini yapılmadan önce, yöntemlerin optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla model çözeltiler üzerinde uygulamalar gerçekleştirilmiştir.

L1 ligandı ile BNE yöntemiyle Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 10.0 µg Cu(II) ve Ni(II), 20 µg Pb(II) ve 5.0 µg Cd(II) iyonlarını içeren, pH 7.0'a ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözeltiye, 2.5 mg (2.5 mL %0.1 (a/h)) L1, 25 mg (0.5 mL %5.0 (a/h)) TX-114 ilave edildikten sonra elde edilen çözelti vorteks yardımıyla yaklaşık 20 saniye boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler, 60°C'de su banyosunda 30 dakika bekletildikten sonra yüzey aktif maddece zengin faz ile sulu fazın ayrılması ve aynı zamanda viskozitenin artırılması amacıyla numuneler 30 dakika boyunca buz banyosunda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda daha yoğun olan yüzey aktif maddece zengin faz tüpün dip kısmında toplanmıştır. Sulu faz ile yüzey aktif maddece zengin fazın birbirinden daha kolay ayrılması için 3000 dev/dk hızda 5 dakika santrifüj işlemi yapılmış ve daha sonra sulu faz dekantasyon yolu ile metal iyonları içeren yüzey aktif maddece zengin fazdan ayrılmıştır. Son olarak yüzey aktif maddece zengin faz son hacim 5.0 mL olacak şekilde 1M Etanollü HNO₃ ile çözündürülerek, Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

L2 ligandı ile BNE yöntemiyle Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 10 µg Pb(II) iyonlarını içeren, pH 8.0'e ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözeltiye, 2.0 mg (2.0 mL %0.1 (a/h)) L2, 12.5 mg (0.25 mL %5.0 (a/h)) TX-114 ilave edildikten sonra elde edilen çözelti vorteks yardımıyla yaklaşık 20 saniye boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler, 50°C'de su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra yüzey aktif maddece zengin faz ile sulu fazın ayrılması ve aynı zamanda viskozitenin artırılması amacıyla 30 dakika boyunca buz banyosunda bekletilmiştir. Sulu faz ile yüzey aktif maddece zengin fazın birbirinden daha kolay ayrılması için 3000 dev/dk hızda 5 dakika santrifüj işlemi yapılmış ve daha sonra sulu faz dekantasyon yolu ile metal iyonları içeren yüzey aktif maddece zengin fazdan ayrılmıştır. Son olarak yüzey aktif maddece zengin faz son hacim 2.0 mL olacak şekilde 1M Etanollü HNO₃ ile çözündürülerek Pb(II) iyonlarının analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

L3 ligandı ile BNE yöntemiyle Cu(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 10 µg Cu(II) iyonlarını içeren, pH 7.0'a ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözeltiye, 2.5 mg (2.5 mL %0.1 (a/h)) L3, 50 mg (1.0 mL %5.0 (a/h)) TX-114 ilave edildikten sonra elde edilen çözelti vorteks yardımıyla yaklaşık 20 saniye boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler,

60°C sıcaklıkta su banyosunda 60 dakika bekletildikten sonra yüzey aktif maddece zengin faz ile sulu fazın ayrılması ve aynı zamanda viskozitenin artırılması amacıyla 30 dakika boyunca buz banyosunda bekletilmiştir. Sulu faz ile yüzey aktif maddece zengin fazın birbirinden daha kolay ayrılması için 2000 dev/dk hızda 5 dakika santrifüj işlemi yapılmış ve daha sonra sulu faz dekantasyon yolu ile metal iyonları içeren yüzey aktif maddece zengin fazdan ayrılmıştır. Son olarak yüzey aktif maddece zengin faz son hacim 2.0 mL olacak şekilde 1M Etanollü HNO₃ ile çözündürülerek Cu(II) iyonlarının analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

L4 ligandı ile BNE yöntemiyle Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için, 10.0 µg Co(II), Cu(II) ve Ni(II), 20 µg Pb(II) ve Cr(III) iyonlarını içeren, pH 7.0'a ayarlanmış 10 mL'lik sulu çözeltiye, 2.0 mg (2.0 mL %0.1 (a/h)) L4, 25 mg (0.5 mL %5.0 (a/h)) TX-114 ilave edildikten sonra elde edilen çözelti vorteks yardımıyla yaklaşık 20 saniye boyunca karıştırılmıştır. Çözeltiler, 60°C'de su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra yüzey aktif maddece zengin faz ile sulu fazın ayrılması ve aynı zamanda viskozitenin artırılması amacıyla numuneler 30 dakika boyunca buz banyosunda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda daha yoğun olan yüzey aktif maddece zengin faz tüpün dip kısmında toplanmıştır. Sulu faz ile yüzey aktif maddece zengin fazın birbirinden daha kolay ayrılması için 3000 dev/dk hızda 5 dakika santrifüj işlemi yapılmış ve daha sonra sulu faz dekantasyon yolu ile metal iyonları içeren yüzey aktif maddece zengin fazdan ayrılmıştır. Son olarak yüzey aktif maddece zengin faz son hacim 5.0 mL olacak şekilde 1M Etanollü HNO₃ ile çözündürülerek, Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının analizi FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Çevresel Numunelerin Alındığı Yerler

Su numunelerinden; dere suları Gümüşhane'de faaliyet gösteren Koza Altın İşletmeleri A.Ş.'ne 200 m mesafede bir dereden, Gümüşhane Organize Sanayi Bölgesine yine 200 m mesafede bir dereden, Gümüşhane Harşit deresinden ve Trabzon Değirmendere'den temin edilmiştir. Deniz suyu Karadeniz'den (Trabzon) ve musluk suyu Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden alınmıştır. Katı numunelerden; marul, maydanoz, biber, armut, kayısı, havuç, vişne, şeftali, elma, pirinç, bulgur ve mercimek ise marketten temin edilmiştir.

2.5. Çevresel Numunelerin Analize Hazırlanması

Geliştirilen BNE yöntemleri çeşitli gıda ve su numunelerine uygulanmıştır. Su numuneleri alındıktan hemen sonra 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzölmüş ve mikrobiyal üremeyi engellemek ve aynı zamanda metal iyonlarının stabilizasyonunu sağlamak amacıyla %1 (h/h)'lik HNO₃ içerek şekilde asitlendirilerek kullanılıncaya kadar polietilen şişelerde saklanmıştır. Katı numunelerin çözünürleştirilmesinde kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla 0.1 mg hassasiyetle 0.750 g olarak tartılmış katı numuneler teflon kaplara konulduktan sonra üzerlerine 6.0 mL derişik HNO₃, 2.0 mL derişik HCl ve 1.0 mL derişik H₂O₂ ilave edilip numuneler kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde her biri 6 dakika süren ve 45 atm basınçta sırasıyla 250, 400, 650 ve 250 W güç uygulayarak 4 basamaklı bir işlemle çözünürleştirilmiştir. Bu işlem sonunda teflon kaplar soğutularak açılmış ve numuneler kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra son hacimleri saf su ile 50 mL'ye tamamlanarak yöntemin uygulanmasına hazır hale getirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

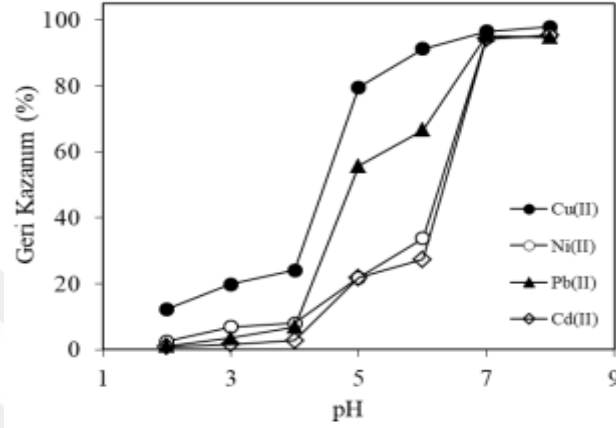
3.1. Eser Ağır Metal İyonlarının Ekstraksiyon Verimine Etki Eden Parametreler

Önerilen BNE yöntemleri ile eser ağır metal iyonlarının geri kazanımı üzerine pH, ligant miktarı, TX-114 miktarı, inkübasyon süresi ve sıcaklığı, santrifüj hızı ve süresi gibi analitik parametrelerin etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Her bir parametrenin optimizasyonunda ölçü olarak geri kazanım (%R) kullanılmıştır. Ağır metal iyonlarının analiz edileceği gerçek numunelerde analit iyonlarına eşlik eden bazı yabancı iyonların ekstraksiyon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Yöntemlerin analitik performansları çeşitli kriterler dikkate alınarak belirlenmiş olup, katı ve su numuneleri matriksine analit ekleme /geri kazanma çalışmaları yapılarak yöntemlerin doğruluğu test edilmiştir.

3.1.1. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine pH Etkisi

Ekstraksiyona dayalı ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinde sulu çözelti pH değeri verimi etkileyen en önemli parametrelerden biri olarak görülmektedir. BNE yöntemi için sulu çözelti pH değerinin önemi şu şekilde özetlenebilir; i) Analit iyonları farklı pH değerlerinde farklı kimyasal formlarda bulunabilir. Pek çok ağır metal iyonu düşük pH değerlerinde serbest iyon halinde bulunurken, pH arttıkça ortamda bulunan aşırı hidroksit iyonları nedeniyle çökme eğilimi gösterebilirler. Analitlerin uygun formda misellere etkili bir şekilde tutunması için pH değerinin optimize edilmesi gerekmektedir. ii) BNE yönteminde kullanılan yüzey aktif maddelerin çoğu çözelti pH'ına duyarlı olup, uygun miseller oluşturulması, oluşan misel yapıların bozulmaması ve böylece yüksek ekstraksiyon verimi elde etmek için pH optimizasyonu önemlidir. iii) Kompleks oluşumuna dayalı BNE yönteminde analit iyonu ile şelat oluşturuucu madde arasındaki tepkime pH değerine bağlıdır. Uygun pH seçilmediği takdirde kompleks oluşumu meydana gelmez ve ekstraksiyon verimi düşer. iv) Sulu çözelti pH değeri yüzey aktif madde ile kullanılan çözücü arasındaki etkileşimlerde değişikliklere neden olabilir. Bu durum ise yüzey aktif maddenin bulutlanma noktası sıcaklığının değişmesine neden olabilir. Sonuç olarak sulu çözelti pH değeri BNE yönteminde analitlerin kimyasal formunu ve aynı

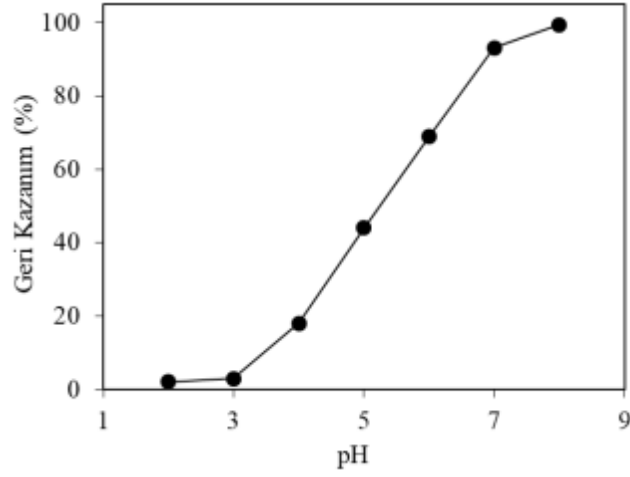
zamanda yüzey aktif maddelerin çözelti içerisindeki davranışını etkileyerek ekstraksiyon verimi üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada analit iyonlarının ekstraksiyonu üzerine pH etkisi 2.0-8.0 aralığında incelenmiştir. Önerilen her bir yöntem için pH'a karşılık % geri kazanım grafikleri Şekil 28-31 ve Tablo 2-5 aralığında verilmiştir.



Şekil 28. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi (N:3, L1 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 30 dk)

Tablo 2. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi

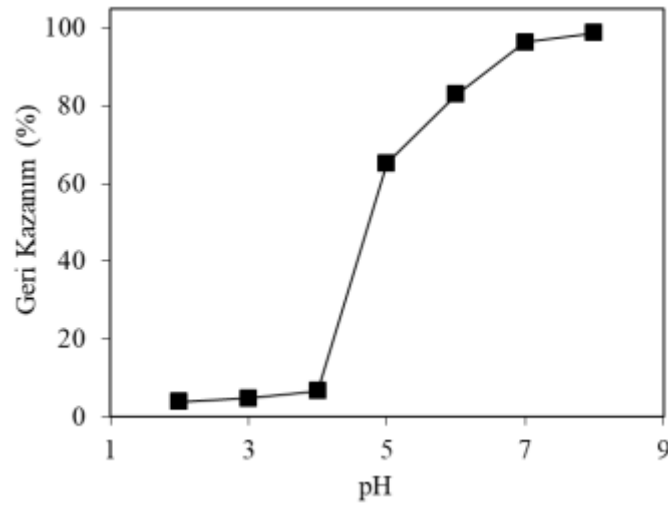
pH	Geri Kazanım (%)			
	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
2	12.3 ± 0.2	2.4 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.8 ± 0.1
3	19.8 ± 0.5	6.9 ± 0.2	3.4 ± 0.1	1.6 ± 0.1
4	24.0 ± 0.3	7.9 ± 0.5	6.8 ± 0.3	2.7 ± 0.2
5	79.6 ± 2.1	21.8 ± 0.8	55.7 ± 0.6	21.8 ± 1.1
6	91.3 ± 3.1	33.8 ± 1.2	66.7 ± 0.5	27.3 ± 0.9
7	96.5 ± 3.8	94.5 ± 2.4	95.2 ± 1.3	94.2 ± 4.1
8	97.9 ± 1.2	95.3 ± 1.8	94.8 ± 1.1	95.4 ± 3.8



Şekil 29. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi (N:3, L2 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 12.5 mg, sıcaklık: 50 °C, inkübasyon süresi: 15 dk)

Tablo 3. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi

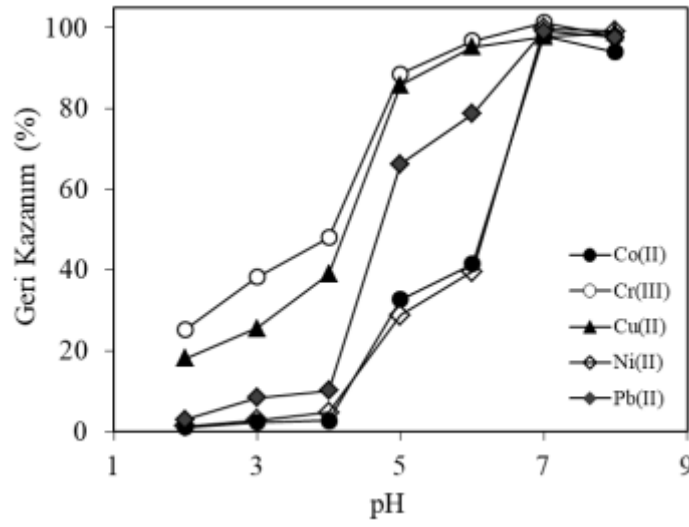
pH	Geri Kazanım (%)
2	2.1 ± 0.1
3	3.0 ± 0.1
4	18.0 ± 0.2
5	44.0 ± 0.7
6	69.0 ± 1.3
7	93.1 ± 0.9
8	99.4 ± 1.6



Şekil 30. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi (N:3, L3 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 50 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 60 dk)

Tablo 4. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi

pH	Geri Kazanım (%)
2	3.8 ± 0.1
3	4.7 ± 0.1
4	6.6 ± 0.3
5	65.3 ± 2.2
6	83.0 ± 2.9
7	96.4 ± 3.6
8	98.7 ± 3.1



Şekil 31. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi (N;3 L4 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 15 dk)

Tablo 5. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine pH etkisi

	Geri Kazanım (%)				
pH	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
2	1.1 ± 0.2	25.3 ± 1.3	18.1 ± 0.4	1.3 ± 0.1	2.9 ± 0.1
3	2.3 ± 0.1	38.2 ± 1.8	25.6 ± 0.1	2.8 ± 0.1	8.4 ± 0.1
4	2.7 ± 0.2	48.1 ± 2.0	39.0 ± 0.8	4.7 ± 0.2	10.2 ± 0.1
5	32.7 ± 1.2	88.6 ± 3.9	85.8 ± 2.9	28.8 ± 0.8	66.3 ± 0.7
6	41.5 ± 1.5	96.7 ± 4.3	95.2 ± 3.7	39.6 ± 1.4	78.7 ± 1.2
7	97.9 ± 3.4	101.3 ± 4.7	97.7 ± 2.6	99.7 ± 2.2	99.2 ± 0.9
8	93.9 ± 3.1	97.9 ± 3.7	98.8 ± 2.5	99.2 ± 3.3	97.7 ± 1.6

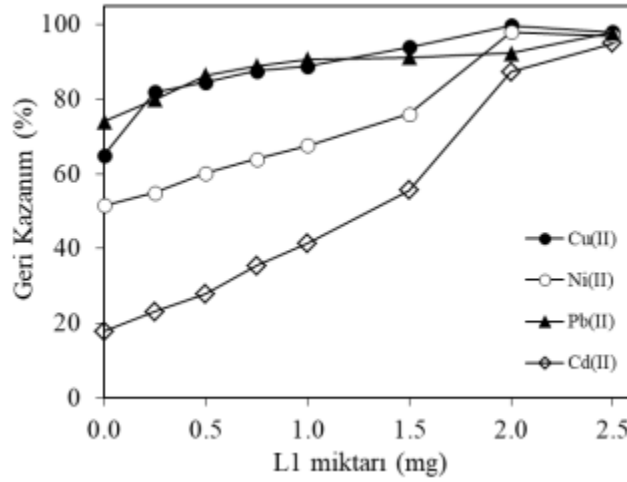
Elde edilen veriler değerlendirildiğinde geliştirilen her bir yöntem için analit iyonlarının geri kazanımının pH ile değişiminde benzer eğilimler görülmektedir. Genel

olarak düşük pH değerlerine analit iyonlarının geri kazanım verimi düşük iken pH değeri arttıkça geri kazanım veriminde önemli ölçüde artışlar meydana gelmiştir. L1 ligandının şelatlaştırıcı olarak kullanıldığı BNE yönteminde pH 2.0'dan 7.0'a artırıldığında Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı sırasıyla %12.3-%96.5, %2.4-%94.5, %1.1-%95.2 ve %0.8-94.2 aralığında değiştiği (Şekil 28); L2 ligandı ile yapılan ekstraksiyonda pH değeri 2.0'dan 8.0'a artırıldığında Pb(II) iyonlarının geri kazanım değerinin %2.1'den %99.4'e arttığı (Şekil 29); L3 ligandının kullanılması durumunda pH 2.0-7.0 aralığında Cu(II) iyonlarının geri kazanım değeri %3.8-%96.4 aralığında değişim gösterdiği (Şekil 30) ve L4 ligandının kullanılması durumunda ise pH 2.0-7.0 aralığında Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinin sırasıyla %1.1-%97.9, %25.3-%101.3, %18.1-%97.7, %1.3-%99.7 ve %2.9-%99.2 aralığında değişim gösterdiği (Şekil 31) görülmüştür. Bu sonuçlar dikkate alındığında; L1 ligandı ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı geri kazanımı, L3 ligandı ile Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı ve L4 ligandı ile Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı ekstraksiyonunda optimum pH değeri 7.0 olarak belirlenmişken, L2 ligandı ile Pb(II) iyonlarının geri kazanımında optimum pH 8.0 olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen her bir BNE yönteminde optimum pH değerinin nötral ya da nötrale yakın pH değeri olarak belirlenmesi yöntemlerin doğal su numunelerine uygulanmasında, pH ayarlamaya ve buna bağlı olarak ilave kimyasal reaktif kullanımına ihtiyaç duyulmadan kısa sürede yöntemin uygulanabilmesi açısından avantaj olarak düşünülmektedir.

3.1.2. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Ligant Miktarının Etkisi

BNE yönteminde kullanılan ligant ya da şelat yapıcı maddeler ağır metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturarak ekstraksiyon ortamında hedef analiti ya da analitleri bulundukları karmaşık matriksten ayırıp, misel fazına taşırlar. BNE yönteminde analit iyonları, yüzey aktif madde tarafından oluşturulan misel ortamına alındığı için hidrofobik yapıda komplekslerin meydana gelmesi ekstraksiyon verimi açısından oldukça önemlidir. Ağır metal iyonları ortama ligant ilave edilmeden önce suda çözünmüş iyonlar halinde kalmaya eğilim göstermelerine rağmen şelatlayıcı ligant varlığında hidrofobik kompleksler oluşturarak misel fazına çekilir. Diğer bir ifade ile şelat yapıcı ligantlar olmadan, analitin misel fazına etkili bir şekilde ekstrakte edilmesi mümkün olmayabilir. Bu nedenlerle BNE yönteminin verimliliğini etkileyen önemli parametrelerden biri de ligant ya da şelat yapıcı

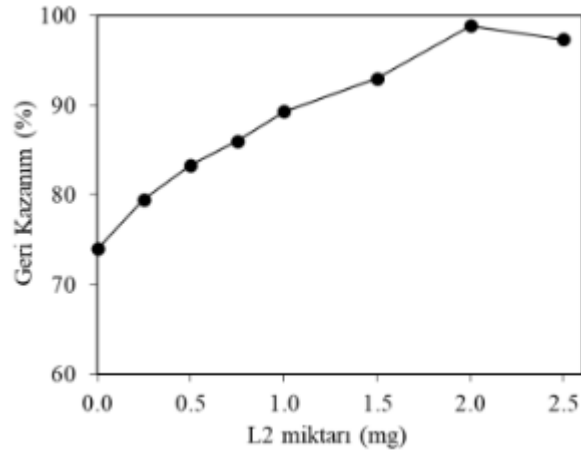
maddenin varlığıdır. Bu nedenle bu çalışmada geliştirilen her bir BNE yönteminde analit iyonlarının ekstraksiyonu için ligant miktarının etkisi 0-2.5 mg (0-2.5 mL, %0.1 (a/h)) ligant miktarları aralıklarında değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 32-35 ve Tablo 6-9 aralığında verilmiştir.



Şekil 32. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L1 ligandı miktarının etkisi (N:3, pH: 7.0, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 30 dk)

Tablo 6. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L1 ligandı miktarının etkisi

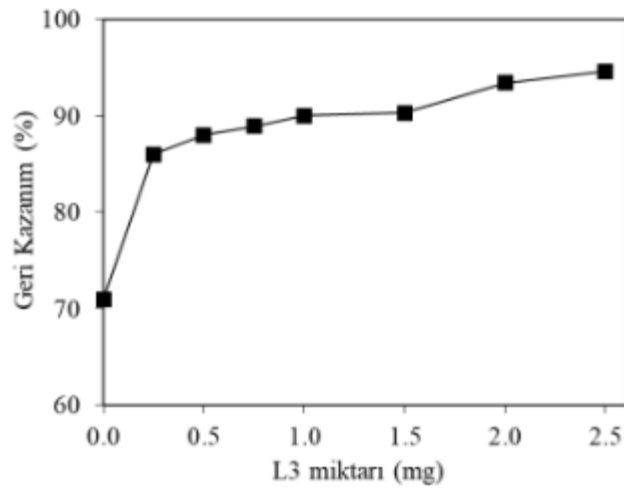
L1 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)			
	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
0.00	65.0 ± 2.5	51.6 ± 0.7	74.1 ± 1.1	17.8 ± 0.7
0.25	82.0 ± 3.1	55.0 ± 1.3	80.0 ± 1.0	23.0 ± 0.6
0.50	84.6 ± 2.6	60.2 ± 0.8	86.5 ± 1.4	27.8 ± 1.1
0.75	87.6 ± 1.9	64.0 ± 1.5	89.0 ± 0.6	35.4 ± 1.5
1.00	88.8 ± 3.2	67.6 ± 1.6	90.7 ± 1.1	41.4 ± 1.7
1.50	94.0 ± 2.2	76.0 ± 1.3	91.2 ± 0.8	55.6 ± 1.7
2.00	99.8 ± 2.6	98.0 ± 2.8	92.4 ± 0.5	87.3 ± 3.3
2.50	98.0 ± 3.5	97.0 ± 2.3	97.9 ± 1.2	95.0 ± 4.1



Şekil 33. Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L2 ligandı miktarının etkisi (N:3, pH: 8.0, TX-114 miktarı: 12.5 mg, sıcaklık: 50 °C inkübasyon süresi: 15 dk)

Tablo 7. Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L2 ligandı miktarının etkisi

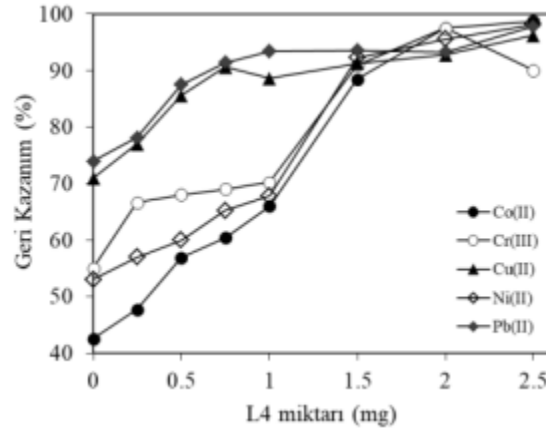
L2 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)
0	74.0 ± 2.6
0.25	79.5 ± 1.8
0.50	83.3 ± 1.3
0.75	86.0 ± 1.0
1.00	89.3 ± 0.8
1.50	93.0 ± 1.2
2.00	98.9 ± 1.6
2.50	97.4 ± 1.6



Şekil 34. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L3 ligandı miktarının etkisi (N:3, pH: 7.0, TX-114 miktarı: 50 mg, sıcaklık: 60 °C inkübasyon süresi: 60 dk)

Tablo 8. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L3 ligandı miktarının etkisi

L3 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)
0	71.0 ± 1.0
0.25	86.0 ± 3.1
0.50	88.0 ± 2.5
0.75	88.9 ± 0.9
1.00	90.0 ± 1.3
1.50	90.3 ± 3.4
2.00	93.4 ± 3.2
2.50	94.6 ± 3.4



Şekil 35. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L4 ligandı miktarının etkisi (N:3, pH: 7.0, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 15 dk)

Tablo 9. Analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine L4 ligandı miktarının etkisi

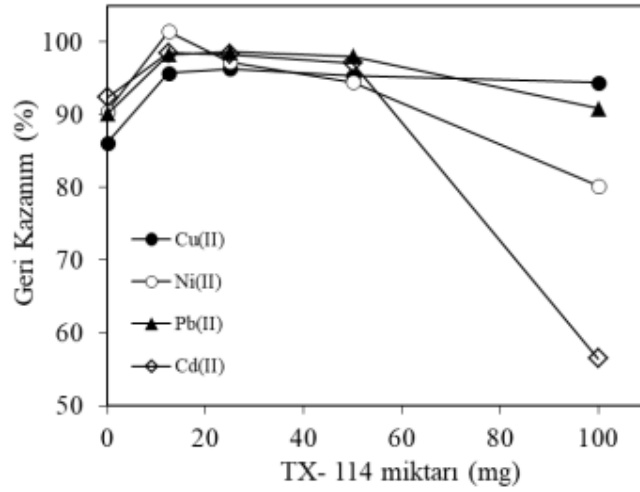
L4 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)				
	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
0.00	42.6 ± 1.7	55.0 ± 2.7	71.0 ± 2.5	53.0 ± 1.7	74.0 ± 0.9
0.25	47.7 ± 2.1	66.7 ± 2.9	77.0 ± 0.8	57.0 ± 1.9	78.2 ± 0.6
0.50	56.9 ± 2.2	68.0 ± 2.4	85.6 ± 3.0	60.0 ± 1.0	87.6 ± 1.1
0.75	60.4 ± 1.0	69.0 ± 1.2	90.6 ± 3.2	65.2 ± 2.2	91.4 ± 1.1
1.00	66.0 ± 2.6	70.2 ± 3.4	88.6 ± 3.1	67.8 ± 1.3	93.4 ± 0.8
1.50	88.5 ± 3.4	91.0 ± 4.0	91.3 ± 1.9	92.3 ± 3.0	93.6 ± 1.2
2.00	97.5 ± 3.6	97.6 ± 4.2	92.8 ± 2.7	95.6 ± 3.2	93.3 ± 1.1
2.50	98.8 ± 1.4	90.1 ± 3.9	96.2 ± 1.4	98.2 ± 3.2	97.9 ± 1.2

Ortama hiç L1 ligandı ilave etmeden deneyler gerçekleştirildiğinde, Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanımı sırasıyla %65.0, %51.6, %74.1 ve %17.8 olarak (Şekil 32), L2 ve L3 ligandı ilave edilmediği durumda Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının geri

kazanım değerleri sırasıyla %74.0 (Şekil 33) ve %71.0 (Şekil 34) ve L4 ligandı ilave edilmeden ekstraksiyon gerçekleştirildiğinde Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinin sırasıyla %42.6, %55.0, %71.0, %53.0 ve %74.0 (Şekil 35) olarak tespit edilmiştir. Ligant miktarları arttıkça her bir analit iyonunun geri kazanım değerlerinde önemli ölçüde artışlar meydana gelmiştir. Bu veriler analit iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için ortama ligant ilavesinin elzem olduğunu göstermiş olup, sonraki deneyler için optimum L1 ve L3 miktarı 2.5 mg (2.5 mL %0.1 (a/h)), L2 ve L4 miktarı 2.0 mg (2.0 mL %0.1 (a/h)) olarak belirlenmiştir.

3.1.3. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine TX-114 Miktarının Etkisi

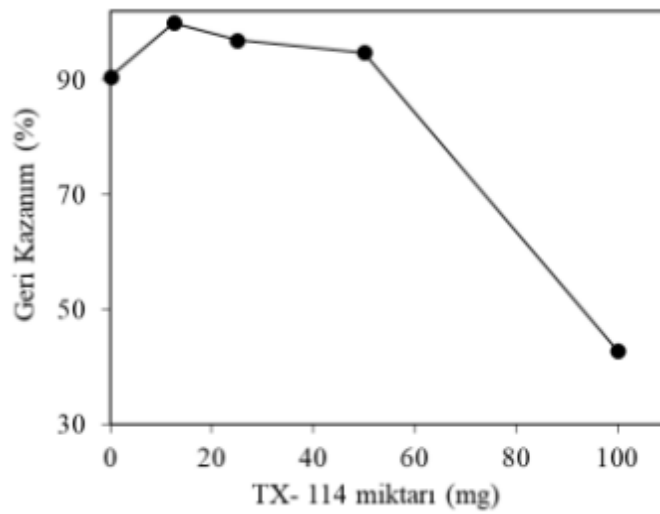
Misel oluşumunu sağlayarak analit iyonlarının bulundukları ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesini sağlayan yüzey aktif maddeler, BNE verimini doğrudan etkileyen temel bileşenlerden biri olarak görülmektedir. Ekstraksiyon ortamında bulunan yüzey aktif maddelerin derişimi kritik misel konsantrasyonuna ve ayrıca sıcaklık ta kritik sıcaklık değerine ulaştığı anda, iç kısımları hidrofobik ve dış kısımları hidrofilik yapıya sahip olan miseller oluşmaya başlar. Çözeltide bulunan analit iyonları misel yapının hidrofobik bölgesine çekilerek çözeltiden ayrılır ve misel fazında zenginleştirilir. Yüzey aktif maddenin derişimi BNE yönteminde kritik faktörlerden biridir. Yöntemde kullanılan yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonunun altındaki derişimlerinde, misel oluşumu gerçekleşmez ve bu nedenle analit iyonlarının ekstraksiyonu verimli olmaz. Derişimin çok yüksek olması durumunda ise oluşan misellerin yoğunluğu artar ve bu durumda da faz ayrımı yeterince gerçekleşmez. Bu nedenle yüzey aktif madde derişiminin optimize edilmesi gerekmektedir. Anyonik, katyonik ve non-iyonik yapıda yüzey aktif maddeler BNE yönteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak iyon yükü taşımayan non-iyonik yapıdaki yüzey aktif maddeler çözelti pH değerinden ve ortamın iyonik şiddetinden daha az etkilenir. Bu nedenle bu çalışmada yüzey aktif madde olarak non-iyonik yapıda olan Triton X-114 tercih edilmiştir. Geliştirilen BNE yöntemlerine etki eden TX-114 miktarı 0-100.0 mg (0-2.0 mL %5 (a/h)) aralığında test edilmiştir. Sonuçlar Şekil 36-39 ve Tablo 10-13 aralığında verilmiştir.



Şekil 36. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi (N:3, pH: 7.0, L1 miktarı: 2.5 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 30 dk)

Tablo 10. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi

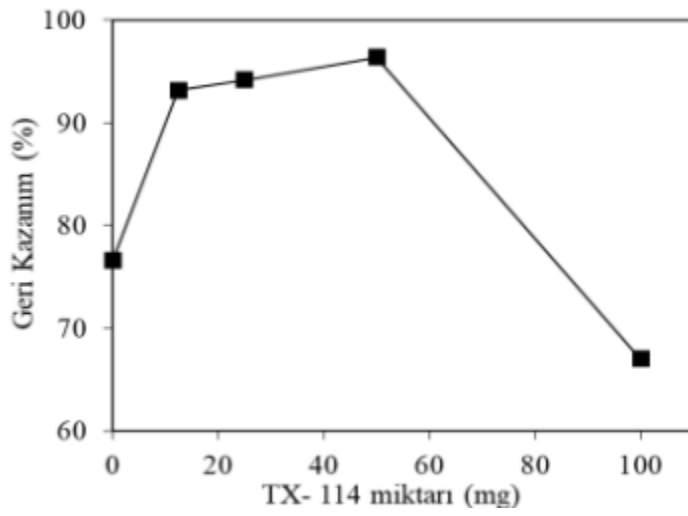
TX- 114 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)			
	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
0	86.2 ± 1.6	90.5 ± 1.9	90.2 ± 0.8	92.4 ± 3.1
12.5	95.8 ± 3.4	101.5 ± 2.4	98.3 ± 1.2	98.5 ± 4.0
25	96.3 ± 3.5	97.3 ± 2.3	98.7 ± 1.2	98.3 ± 3.2
50	95.4 ± 3.3	94.5 ± 1.3	98.1 ± 1.0	97.2 ± 2.6
100	94.4 ± 3.4	80.3 ± 1.9	90.9 ± 1.1	56.5 ± 2.3



Şekil 37. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi (N:3, pH: 8.0, L2 miktarı: 2.0 mg, sıcaklık: 50 °C, inkübasyon süresi: 15 dk)

Tablo 11. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi

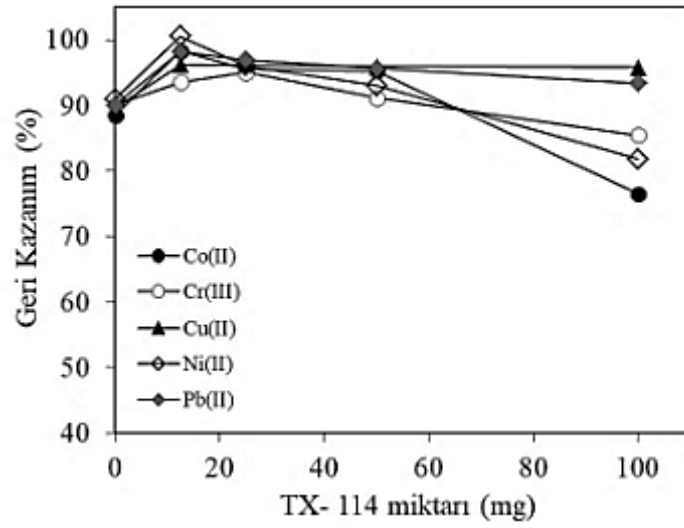
TX- 114 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)
0	90.6 $\pm$ 0.7
12.5	99.9 $\pm$ 1.6
25	96.9 $\pm$ 0.8
50	94.8 $\pm$ 1.5
100	42.8 $\pm$ 0.7



Şekil 38. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi (N:3, pH:7.0, L3 miktarı: 2.5 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 60 dk)

Tablo 12. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi

TX- 114 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)
0	76.6 $\pm$ 1.0
12.5	93.2 $\pm$ 3.2
25	94.2 $\pm$ 2.8
50	96.4 $\pm$ 3.8
100	67.0 $\pm$ 2.1



Şekil 39. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi (N:3, pH: 7.0, L4 miktarı: 2.0 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 15 dk)

Tablo 13. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine TX-114 miktarının etkisi

TX- 114 miktarı (mg)	Geri Kazanım (%)				
	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
0	88.5 ± 2.0	90.1 ± 3.2	89.6 ± 2.1	91.0 ± 1.3	90.1 ± 1.1
12.5	98.3 ± 3.8	93.5 ± 3.2	96.2 ± 1.1	100.5 ± 3.3	98.2 ± 1.2
25	95.5 ± 3.1	95.0 ± 2.9	96.2 ± 3.7	96.0 ± 2.7	96.9 ± 1.2
50	95.3 ± 3.7	91.1 ± 4.5	96.0 ± 2.4	93.0 ± 2.3	95.6 ± 1.1
100	76.5 ± 3.0	85.4 ± 4.2	95.8 ± 3.4	81.8 ± 1.9	93.4 ± 1.1

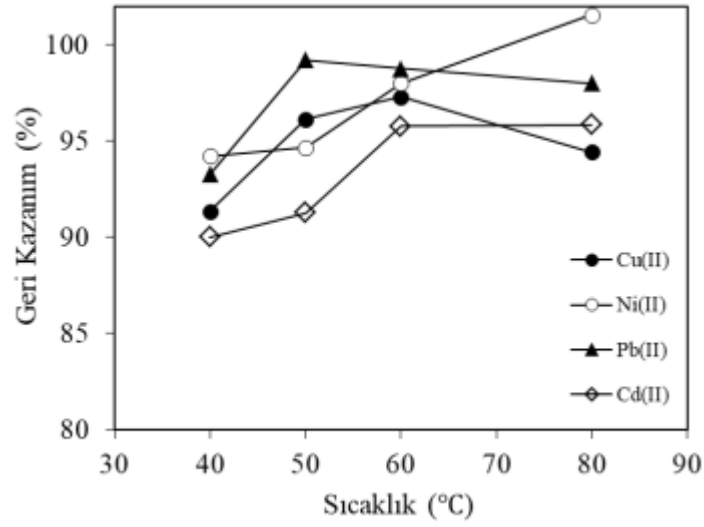
Ortama TX-114 ilave edilmediği durumda analit iyonlarının hiç biri için kantitatif geri kazanım değerleri elde edilememiştir. Geliştirilen her bir BNE yönteminde 12.5-50.0 mg TX-114 miktarları aralığında analit iyonlarının geri kazanımları kantitatif değerlere ulaşmıştır. Ancak TX-114 miktarı daha da artırıldığında (100 mg) misel yoğunluğunun artması ve faz ayrımının gerçekleşmemesi nedeniyle geri kazanım değerlerinde önemli miktarda azalmalar meydana gelmiştir. Sonuç olarak analit iyonlarının kantitatif geri kazanımları için optimum TX-114 miktarı L1 ve L4 için 25 mg (0.5 mL %5 (a/h)), L2 için 12.5 mg (0.25 mL %5(a/h)) ve L3 için 50 mg (1.0 mL %5 (a/h)) olarak belirlenmiştir.

3.1.4. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine İnkübasyon Sıcaklığının Etkisi

İnkübasyon sıcaklığı yüzey aktif maddenin çözelti içerisindeki davranışını ve analit iyonlarının misel fazına geçişini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Yüzey aktif maddelerin çözelti içerisinde bulanık hale gelerek faz ayrımını gerçekleştirebilmeleri için belirli bir sıcaklığa ulaşılması gerekmektedir. Bulutlanma noktası olarak bilinen bu sıcaklığa ulaşıldığında analit iyonları misel fazına geçerek zenginleşir. Ekstraksiyon ortamının sıcaklığı çok düşük tutulursa misel oluşumu gerçekleşmez. Sıcaklık yeterince yüksek olması durumunda ise analit iyonlarının kinetik enerjileri artarak misel fazına geçişi kolaylaşır. Buna ilaveten artan sıcaklık çözücü viskozitesinin azalmasına ve böylece analit iyonlarının daha kolay hareket ederek misel fazına taşınmasına imkan sağlar. Ancak pek çok durumda çok yüksek sıcaklıklar yüzey aktif maddenin bozulmasına ve kararsız miseller oluşumuna neden olarak ekstraksiyon veriminin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, BNE çalışmalarında sıcaklığın optimize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada analit iyonlarının geri kazanımı üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi 40-80 °C sıcaklık aralığında test edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 40-43 ve Tablo 14-17’te verilmiştir.

Tablo 14. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi (N:3, pH: 7.0, L1 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, inkübasyon süresi: 30 dk)

Sıcaklık °C	Geri Kazanım (%)			
	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
40	91.3 ± 0.3	94.2 ± 1.3	93.3 ± 1.0	90.0 ± 1.0
50	96.2 ± 0.5	94.7 ± 1.3	99.2 ± 1.9	91.3 ± 1.9
60	97.3 ± 0.5	98.0 ± 0.3	98.8 ± 2.4	95.8 ± 2.4
80	94.4 ± 1.4	101.6 ± 0.9	98.0 ± 0.3	95.9 ± 0.3

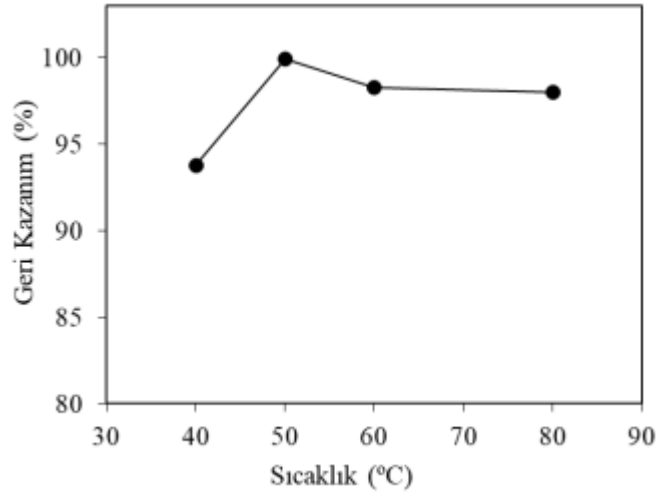


Şekil 40. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi

L1 ligandı ile geliştirilen BNE yönteminde Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının inkübasyon sıcaklığına bağlı geri kazanım değerleri incelendiğinde tüm metal iyonlarının geri kazanım değerlerinin sıcaklık artışına bağlı olarak artış eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 40). Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının 40°C’de geri kazanımları sırasıyla %91.3, %94.2, %93.3 ve %90.0 iken 80°C’de sırasıyla %94.4, %101.6, %98.0 ve %95.9 değerlerine ulaşmıştır. Sonuç olarak geliştirilen yöntem için inkübasyon sıcaklığı 60°C olarak optimize edilmiştir (Tablo 14).

Tablo 15. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi (N:3, pH: 8.0, L2 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 12.5 mg, inkübasyon süresi: 15 dk)

	Geri Kazanım (%)
Sıcaklık °C	Pb (II)
40	93.8 ± 0.8
50	99.9 ± 0.9
60	98.3 ± 2.0
80	98.0 ± 0.8

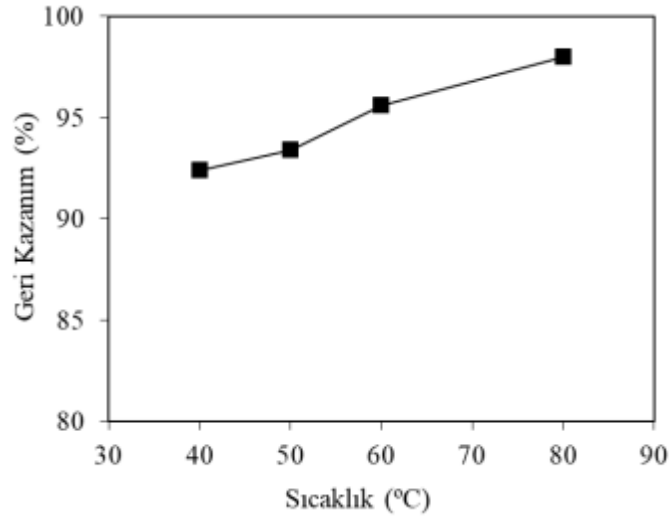


Şekil 41. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi

Pb(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için L2 ile geliştirilen BNE yönteminde analit iyonları geri kazanım değerlerinin sıcaklık arttıkça artış eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 41). Şöyle ki; 40°C’de olan geri kazanım değeri %93.8 iken, 80°C’de %98.0’a yükselmiştir (Tablo 15). Pb(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için sonraki çalışmalarda inkübasyon sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir.

Tablo 16. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi (N:3, pH: 7.0, L3 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 50 mg, inkübasyon süresi: 60 dk)

	Geri Kazanım (%)
Sıcaklık °C	Cu (II)
40	92.4 ± 1.1
50	93.4 ± 0.3
60	95.6 ± 1.2
80	98.0 ± 0.6

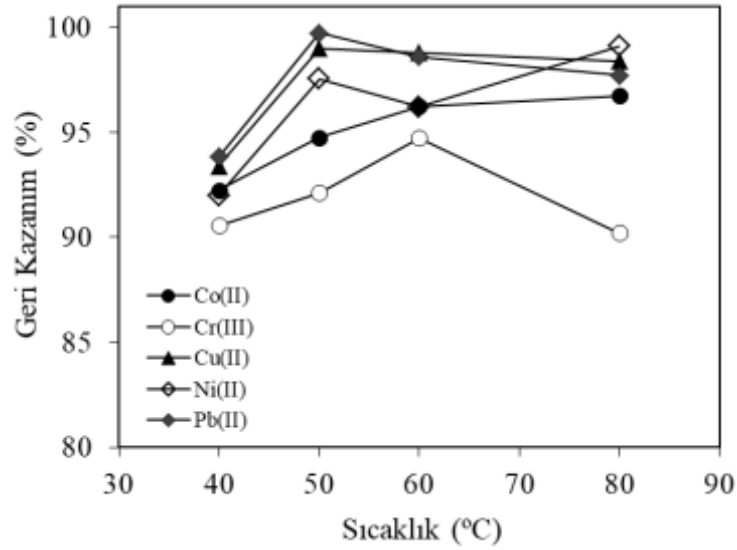


Şekil 42. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi

Cu(II) iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için L3 ile geliştirilen BNE yönteminde sıcaklık arttıkça Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin düzenli bir şekilde yükseldiği görülmektedir (Şekil 42). Cu(II) iyonlarının 40°C’de geri kazanım değeri %92.4 iken, 80°C’de %98.0’a yükselmiştir (Tablo 16). Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için inkübasyon sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir.

Tablo 17. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi (N:3, pH: 7.0, L4 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, inkübasyon süresi: 15 dk)

Sıcaklık °C	Geri Kazanım (%)				
	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
40	92.3 ± 1.1	90.6 ± 1.6	93.4 ± 3.1	92.0 ± 3.8	93.8 ± 3.5
50	94.8 ± 2.5	92.1 ± 1.1	99.0 ± 1.4	97.6 ± 0.9	99.7 ± 1.0
60	96.3 ± 2.5	94.7 ± 1.8	98.8 ± 0.6	96.2 ± 2.2	98.6 ± 1.2
80	96.8 ± 1.4	90.2 ± 0.3	98.4 ± 0.9	99.1 ± 1.3	97.7 ± 0.2



Şekil 43. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon sıcaklığının etkisi

L4 ligandı ile geliştirilen BNE yönteminde Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının inkübasyon sıcaklığına bağlı ekstraksiyon verimleri dikkate alındığında; Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının 40°C -80°C sıcaklık aralığında kantitatif olarak geri kazanılabildiği, Cr(III) iyonları geri kazanımının ise 40°C-60°C sıcaklık aralığında artış eğiliminde olduğu sıcaklık daha da arttığında geri kazanım değerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 43). Bu nedenle tüm analit iyonlarının eş zamanlı kantitatif ekstraksiyonları için optimum inkübasyon sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir (Tablo 17).

3.1.5. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine İnkübasyon Süresinin Etkisi

BNE yönteminde analit iyonları ile yüzey aktif madde arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerinin tamamlanarak analit iyonlarının misel fazına geçmesi, bulutlanma noktası sıcaklığında faz ayrımının tam olarak gerçekleşmesi ve misel fazının kararlı hale gelebilmesi için belli bir inkübasyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı zamanda analit iyonlarının ortama ilave edilen şelat yapıcı maddelerle kompleks oluşturması için de belli bir süre gerekmektedir. Bu sürenin kısa olması halinde analit iyonlarının bir kısmı misel fazına geçmeden çözeltide kalabilir ve bu durum ekstraksiyon veriminin düşük olmasına neden olur. Buna rağmen sürenin gereğinden fazla olması misel yapıların kararlılığını bozma ihtimalini meydana getirmekle birlikte zaman israfına da neden

olmaktadır. Bu nedenle inkübasyon süresi analit iyonlarının ekstraksiyon verimliliğini etkileyen önemli parametrelerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada analit iyonlarının geri kazanımı üzerine inkübasyon süresinin etkisi 1-120 dakika zaman aralığında incelenmiş olup elde edilen veriler Tablo 18-21 aralığında verilmiştir.

Tablo 18. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi (N:3, pH: 7.0, L1 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60°C)

İnkübasyon süresi (dk)	Geri Kazanım (%)			
	Cu (II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
1	96.6 ± 0.3	91.6 ± 0.3	98.8 ± 0.5	93.3 ± 2.5
15	97.0 ± 0.8	93.2 ± 3.2	98.9 ± 0.4	92.5 ± 4.2
30	96.2 ± 0.3	95.5 ± 2.1	97.7 ± 0.2	98.2 ± 2.4
60	94.6 ± 2.0	94.1 ± 3.9	96.7 ± 2.5	95.0 ± 4.5
120	94.8 ± 1.1	92.0 ± 4.2	96.4 ± 0.9	93.7 ± 1.6

L1 ligandı ile geliştirilen BNE yönteminde analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi değerlendirildiğinde Cu(II) ve Pb(II) iyonları için ekstraksiyonun 1 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştiği, Ni(II) ve Cd(II) iyonları için de 30 dakikalık inkübasyon süresinin yeterli olacağı görülmektedir. Süre daha da artırıldığında geri kazanım değerlerinde dikkate değer değişim gözlemlenmemiştir (Tablo 18). Bu sonuçlara göre analit iyonlarının eş zamanlı geri kazanımları için optimum inkübasyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 19. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi (N:3, pH: 8.0, L2 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 12.5 mg, sıcaklık: 50°C)

İnkübasyon süresi (dk)	Geri Kazanım (%)
	Pb(II)
1	85.2 ± 2.7
15	97.0 ± 0.8
30	97.5 ± 1.3
60	96.0 ± 2.5
120	96.4 ± 1.3

Pb(II) iyonlarının çevresel numunelerden tayini için L2 ligandı kullanılarak geliştirilen BNE yönteminde 1 dakikalık inkübasyon süresinin yetersiz olduğu (%85.2), kantitatif geri kazanım değerlerinin 15 dakikalık inkübasyon süresi ve sonrasında elde

edildiği görülmektedir (Tablo 19). Zamandan ve enerjiden tasarruf etmek açısından Pb(II) iyonlarının geliştirilen BNE yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için sonraki çalışmalarda kantitatif geri kazanım değerinin elde edildiği minimum süre (15 dakika) seçilmiştir.

Tablo 20. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi (N:3, pH: 7.0, L3 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 50 mg, sıcaklık: 60°C)

	Geri Kazanım (%)
İnkübasyon süresi (dk)	Cu(II)
1	75.4 ± 0.3
15	85.6 ± 2.7
30	94.4 ± 2.9
60	95.4 ± 3.7
120	92.8 ± 1.1

L3 ligandı kullanılarak geliştirilen BNE yönteminde Cu(II) iyonlarının 1 ve 15 dakikalık inkübasyon süresinde geri kazanım değerinin düşük olduğu, süre arttıkça geri kazanım değerinde önemli bir artış meydana geldiği görülmektedir (Tablo 20). Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için 60 dakikalık inkübasyon süresinin yeterli olacağı düşünülmektedir.

Tablo 21. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine inkübasyon süresinin etkisi (N:3, pH: 7.0, L4 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60°C)

	Geri Kazanım (%)				
İnkübasyon süresi (dk)	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
1	93.4 ± 1.9	97.8 ± 0.3	95.8 ± 1.4	95.5 ± 1.9	97.5 ± 0.9
15	97.9 ± 3.0	97.5 ± 0.2	95.4 ± 0.3	95.7 ± 1.6	98.0 ± 0.6
30	97.4 ± 2.2	98.9 ± 0.5	96.0 ± 0.6	95.9 ± 0.6	99.1 ± 0.3
60	95.8 ± 2.1	98.5 ± 0.1	98.3 ± 0.6	96.6 ± 1.0	97.7 ± 0.5
120	93.2 ± 1.5	98.4 ± 1.3	95.2 ± 2.8	95.0 ± 4.5	94.7 ± 0.8

Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının çevresel numunelerden tayini için L4 ligandı kullanılarak geliştirilen BNE yönteminde analit iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımı için gerekli olan sürenin oldukça kısa olması göze çarpmaktadır. İnkübasyon süresi 1 dakika iken Co(II) iyonları hariç diğer analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılmışken (>%95), Co(II) iyonlarının geri kazanım değeri %93.4 seviyesindedir

(Tablo 21). Analit iyonlarının eş zamanlı kantitatif geri kazanımları için optimum süre 15 dakika olarak belirlenmiştir.

3.1.6. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Santrifüj Hızı ve Süresinin Etkisi

BNE yönteminde misel fazı ile çözelti fazının etkin biçimde ayrışmasını ve misel fazın daha yoğun biçimde çökmesini sağlamak için santrifüj işlemine gerek duyulmaktadır. Santrifüj hızının yüksek olması, misel fazın hızlı ve etkin şekilde çökmesini sağlamakla birlikte çok yüksek hız misel yapıların bozulmasına ve ekstraksiyon veriminde azalmaya neden olmaktadır. Bu nedenle, santrifüj hızı ve süresi optimize edilerek en uygun şartlar belirlenmelidir. Bu çalışmada analit iyonlarının geri kazanımı üzerine santrifüj hızı 1000-3000 dev/dk ve santrifüj süresi de 1-10 dakika zaman aralığında test edilmiş olup elde edilen sonuçlar Tablo 22-25 aralığında verilmiştir.

Tablo 22. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi (N:3, pH: 7.0, L1 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 30 dk)

		Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
Santrifüj hızı (dev/dk)	1000	86.6 ± 1.4	89.0 ± 4.8	82.0 ± 4.2	89.5 ± 2.6
	2000	96.2 ± 0.3	92.2 ± 4.2	92.1 ± 1.8	90.1 ± 1.8
	3000	99.8 ± 0.8	97.4 ± 2.5	96.3 ± 4.1	95.2 ± 3.3
Santrifüj süresi (dk)	1	95.0 ± 2.0	94.2 ± 3.1	90.8 ± 1.2	91.9 ± 3.7
	5	97.6 ± 4.5	101.4 ± 0.8	96.3 ± 0.6	95.6 ± 2.9
	10	90.0 ± 3.4	96.8 ± 1.1	94.6 ± 0.6	94.4 ± 0.4

Tablo 23. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi (N:3, pH: 8.0, L2 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 12.5 mg, sıcaklık: 50°C, inkübasyon süresi: 15 dk)

		Pb(II)
Santrifüj hızı (dev/dk)	1000	90.8 ± 1.2
	2000	96.3 ± 0.6
	3000	94.6 ± 0.6
Santrifüj süresi (dk)	1	92.1 ± 0.9
	5	96.9 ± 1.1
	10	92.5 ± 1.2

Tablo 24. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi (N:3, pH: 7.0, L3 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 50 mg, sıcaklık: 60°C, inkübasyon süresi: 60 dk)

		Cu(II)
Santrifüj hızı (dev/dk)	1000	92.2 ± 0.4
	2000	98.1 ± 3.5
	3000	94.1 ± 2.2
Santrifüj süresi (dk)	1	95.0 ± 0.4
	5	96.8 ± 2.1
	10	94.4 ± 3.7

Tablo 25. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine santrifüj hızı ve süresinin etkisi (N:3, pH: 7.0, L4 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, inkübasyon süresi: 15 dk, sıcaklık: 60°C)

		Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
Santrifüj hızı (dev/dk)	1000	88.3 ± 3.5	88.5 ± 0.9	70.0 ± 3.4	89.0 ± 2.0	88.3 ± 4.7
	2000	95.8 ± 2.7	100.8 ± 3.3	86.4 ± 2.8	98.2 ± 4.8	97.1 ± 0.6
	3000	95.2 ± 2.4	95.6 ± 1.1	97.0 ± 3.1	95.2 ± 1.7	95.0 ± 1.2
Santrifüj süresi (dk)	1	96.6 ± 2.0	89.3 ± 3.2	99.4 ± 0.8	94.4 ± 4.0	92.1 ± 1.8
	5	95.6 ± 3.4	98.0 ± 0.4	99.2 ± 2.8	96.2 ± 0.8	96.3 ± 0.6
	10	94.4 ± 1.7	96.3 ± 2.2	92.4 ± 2.3	96.6 ± 3.1	97.5 ± 1.2

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; L1 ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ve L4 ile Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum santrifüj hızı 3000 dev/dk ve santrifüj süresi 5 dakika olarak, L3 ile Cu(II) iyonlarının ve L2 ile Pb(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum santrifüj hızı 2000 dev/dk ve santrifüj süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir.

3.1.7. Analit İyonlarının Ekstraksiyon Verimi Üzerine Yabancı İyonların Etkisi

Ekstraksiyon sürecinde analit iyonlarının dışında çözeltide bulunan çeşitli anyon ve katyonlar şelat yapıcı ligantlar ile kompleks oluşturmak üzere analit iyonları ile yarışmalı etkiye girebilir. Bu durumda analit iyonları yerine yabancı iyonlar misel fazına geçer ve bu durum geri kazanım veriminde azalmaya neden olur. Yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası sıcaklıkları ve misel oluşturma etkinlikleri ortamın iyonik şiddetine bağlı olarak değişebilir. Yabancı iyonların varlığı misel yapıları bozarak ekstraksiyon veriminde

azalmaya neden olabilir. Bazı yabancı iyonlar ise analit iyonlarının çökmesine yol açar. Katı halde çözeltiden ayrılan analit iyonları misel fazına geçemezler. Bu nedenle ekstraksiyon ortamında bulunan yabancı iyonların analit iyonlarının ekstraksiyon verimini etkilemeyecek tolerans sınırlarının belirlenmesi önemlidir. Geliştirilen BNE yöntemlerinin karmaşık matrislerde uygulanabilirliğine karar verebilmek için bazı anyon ve katyon türlerinin analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir (Tablo 26-29). Bu amaçla farklı derişimlerdeki yabancı iyonlar belli miktarda ağır metal iyonları içeren sulu çözeltilere ilave edilmiş ve optimize edilmiş şartlarda BNE deneyleri uygulanmıştır.

Tablo 26. Analit iyonlarının L1 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi (N:3, pH: 7.0, L1 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, sıcaklık: 60 °C, inkübasyon süresi: 30 dk)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)			
			Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
Na ⁺	NaCl	5000	97.1 ± 0.6	86.8 ± 4.6	95.8 ± 0.1	72.9 ± 1.6
K ⁺	KCl	1000	94.6 ± 1.8	78.5 ± 0.7	98.5 ± 0.7	89.0 ± 1.9
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	94.8 ± 0.9	75.8 ± 1.8	98.4 ± 0.4	90.0 ± 1.2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	99.0 ± 0.3	77.5 ± 3.5	101.2 ± 0.4	93.6 ± 9.5
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	96.7 ± 0.6	98.5 ± 4.9	98.0 ± 0.3	99.6 ± 4.0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	93.3 ± 1.2	76.3 ± 3.9	94.5 ± 2.5	102.1 ± 0.6
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	92.3 ± 2.7	96.1 ± 1.8	97.3 ± 0.4	93.2 ± 1.4
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	100.2 ± 0.3	73.8 ± 0.4	84.3 ± 2.6	93.0 ± 2.1
Al(III), Zn(II), Mn(II), Fe(III)	*	25	94.8 ± 3.1	92.0 ± 2.8	96.4 ± 1.3	96.3 ± 4.6
Karışım ^a			96.3 ± 3.7	96.9 ± 2.4	97.3 ± 1.3	97.7 ± 3.9

^a 1133 mg L⁻¹ Na⁺, 100 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, 1811 mg L⁻¹ Cl⁻, 1104 mg L⁻¹ NO₃⁻ *Nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

L1 ile geliştirilen BNE yönteminde yüksek derişimlerde çeşitli anyon ve katyonların Cu(II) iyonlarının geri kazanımı üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ni(II) iyonlarının geri kazanımı 5000 mg L⁻¹ derişiminde Na⁺, 1000 mg L⁻¹ derişimde K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻, ve 250 mg L⁻¹ NH₄⁺ varlığında %90'ın altına düştüğü görülmektedir. Pb(II) iyonlarının geri kazanım değeri sadece 250 mg L⁻¹ NH₄⁺ varlığında %90'ın altında tespit edilmiştir. Cd(II) iyonlarının geri kazanım değerleri dikkate alındığında ise Na⁺ ve K⁺ iyonlarının ekstraksiyon üzerinde bozucu etkiler meydana getirdiği görülmektedir (Tablo 26).

Tablo 27. Pb(II) iyonlarının L2 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi (N:3, pH: 8.0, L2 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 12.5 mg, sıcaklık: 50 °C, inkübasyon süresi: 15 dk, santrifüj hızı: 2000 dev/dk, santrifüj süresi: 5 dk)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
			Pb(II)
Na ⁺	NaCl	1000	100.5 ± 0.6
K ⁺	KCl	250	95.5 ± 2.6
Ca ²⁺	CaCl ₂	250	93.6 ± 1.3
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	250	91.4 ± 0.6
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	250	99.1 ± 0.4
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	250	92.7 ± 1.3
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	250	96.7 ± 1.6
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	87.3 ± 1.2
Al(III), Zn(II), Mn(II), Fe(III)	*	25	95.5 ± 1.3
Karışım ^a			93.2 ± 2.5

^a1133 mg L⁻¹ Na⁺, 100 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, 1811 mg L⁻¹ Cl⁻, 1104 mg L⁻¹ NO₃⁻ *Nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

Pb(II) iyonlarının çevresel numunelerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için L2 ligandı kullanılarak geliştirilen BNE yönteminde sadece 250 mg L⁻¹ NH₄⁺ varlığında geri kazanımın olumsuz yönde etkilendiği görülmektedir. Bunun haricinde pek çok anyon ve kation varlığında Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminde kayda değer bir azalma söz konusu değildir (Tablo 27).

Tablo 28. Cu(II) iyonlarının L3 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi (N:3, pH: 7.0, L3 miktarı: 2.5 mg, TX-114 miktarı: 50 mg, sıcaklık: 60°C, inkübasyon süresi: 60 dk)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
			Cu(II)
Na ⁺	NaCl	1000	90.8 ± 4.6
K ⁺	KCl	250	96.1 ± 0.3
Ca ²⁺	CaCl ₂	250	90.8 ± 1.2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	250	92.9 ± 1.8
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	250	95.0 ± 1.2
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	250	95.4 ± 0.6
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	250	76.3 ± 1.3
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	93.1 ± 0.3
Al(III), Zn(II), Mn(II), Fe(III)	*	25	91.9 ± 0.8
Karışım ^a			94.1 ± 0.5

^a1133 mg L⁻¹ Na⁺, 100 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, 1811 mg L⁻¹ Cl⁻, 1104 mg L⁻¹ NO₃⁻ *Nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

L3 ligandı kullanılarak geliştirilen BNE yönteminde Cu(II) iyonlarının geri kazanım değerlerinin pek çok anyon ve katyon varlığında olumsuz yönde etkilenmediği sadece 250 mg L⁻¹ PO₄³⁻ ortamda bulunması halinde %90'ın altında olduğu görülmektedir (Tablo 28).

Tablo 29. Analit iyonlarının L4 ligandı ile ekstraksiyon verimi üzerine yabancı iyonların etkisi (N:3, pH: 7.0, L4 miktarı: 2.0 mg, TX-114 miktarı: 25 mg, inkübasyon süresi: 15 dk, sıcaklık: 60°C)

İyonlar	Eklendiği tuzu	Kons. (mg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)				
			Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
Na ⁺	NaCl	5000	94.4 ± 3.9	95.0 ± 3.2	97.0 ± 0.6	95.0 ± 1.9	91.0 ± 0.5
K ⁺	KCl	1000	85.8 ± 4.2	99.1 ± 4.1	95.9 ± 4.1	84.2 ± 1.5	91.0 ± 1.4
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	92.5 ± 0.4	74.2 ± 0.1	97.0 ± 1.2	81.6 ± 3.0	93.7 ± 0.5
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	98.4 ± 0.7	73.3 ± 0.6	98.3 ± 0.6	93.2 ± 0.7	95.3 ± 0.3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	98.1 ± 4.7	90.0 ± 2.4	95.7 ± 2.9	98.1 ± 0.7	92.7 ± 2.8
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	98.7 ± 2.6	96.7 ± 2.4	97.2 ± 1.5	95.0 ± 1.9	96.7 ± 0.9
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	1000	95.0 ± 3.2	97.9 ± 1.8	99.6 ± 0.6	98.2 ± 2.6	95.0 ± 0.5
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	250	80.8 ± 1.9	97.1 ± 1.5	91.7 ± 1.8	74.7 ± 1.1	92.0 ± 0.3
Al(III), Zn(II), Mn(II), Fe(III)	*	25	95.8 ± 2.0	95.8 ± 2.3	96.9 ± 1.1	99.3 ± 2.3	98.1 ± 1.3
Karışım ^a			99.3 ± 3.6	94.2 ± 3.8	101.5 ± 3.3	93.8 ± 0.9	99.5 ± 2.8

^a1133 mg L⁻¹ Na⁺, 100 mg L⁻¹ K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, 1811 mg L⁻¹ Cl⁻, 1104 mg L⁻¹ NO₃⁻ *Nitrat tuzları halinde eklenmiştir.

L4 ile geliştirilen BNE yönteminde yüksek derişimlerde çeşitli anyon ve katyonların Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Co(II) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı 1000 mg L⁻¹ derişiminde K⁺ ve 250 mg L⁻¹ derişiminde NH₄⁺ varlığında, Cr(III) ve Ni(II) iyonlarının geri kazanımı 1000 mg L⁻¹ derişiminde Ca²⁺ varlığında ve yine Cr(III) iyonlarının geri kazanımı 1000 mg L⁻¹ derişiminde Mg²⁺ varlığında %90'ın altında tespit edilmiştir (Tablo 29).

3.1.8. BNE Yöntemlerinin Analitik Performans Ölçütleri

Yöntemler için kesinliğin bir ölçüsü olan bağıl standart sapma (BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında deneyler 10 kez tekrarlanmıştır. Gözlenebilme sınırı (GS); 10 adet tanık ölçümünden elde edilen standart sapmanın 3 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmış, tayin sınırı

(TS) ise 10 adet tanık ölçümünden elde edilen standart sapmanın 9 katı alınıp her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplanmıştır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin pek çok avantajı olmasına rağmen yüksek numune hacimlerine ulaşılamaması ve dolayısıyla düşük zenginleştirme faktörleri elde edilmesi gibi dezavantajı da vardır. Çalışmamızda test edilebilecek en yüksek numune hacmi 50 mL olup, bu hacimde her bir yöntem için analit iyonlarının geri kazanım değerleri kantitatifdir. Her bir analit iyonu için zenginleştirme faktörü (ZF) ise optimum numune hacminin (50 mL) son hacme bölünmesiyle hesaplanmıştır. Geliştirilen her bir yöntem için BSS, TS, GS, ve ZF değerleri Tablo 30-33 aralığında verilmiştir.

Tablo 30. L1 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri

Ölçütler	Analit iyonları			
	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)	Cd(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.47	1.27	4.37	1.66
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.42	3.80	13.1	4.97
BSS (%)	3.6	2.4	1.2	4.1
ZF	10	10	10	10
Doğrusal Aralık (mg L^{-1})	0.04-5.0	0.04-5.0	0.1-10.0	0.05-2.0
Korelasyon Katsayısı	0.9998	0.9999	0.9999	0.9995

Tablo 31. L2 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri

Ölçütler	Pb(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.77
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.32
BSS (%)	1.6
ZF	25
Doğrusal Aralık (mg L^{-1})	0.05-10.0
Korelasyon Katsayısı	0.9999

Tablo 32. L3 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri

Ölçütler	Cu(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.84
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.53
BSS (%)	3.9
ZF	25
Doğrusal Aralık (mg L^{-1})	0.05-5.0
Korelasyon Katsayısı	0.9995

Tablo 33. L4 ile geliştirilen BNE yönteminin performans kriterleri

Ölçütler	Analit iyonları				
	Co(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
GS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.76	8.38	2.08	6.32	5.63
TS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14.3	25.2	6.24	19.0	16.9
BSS (%)	3.9	4.9	3.5	3.3	1.2
ZF	10	10	10	10	10
Doğrusal Aralık (mg L^{-1})	0.1-5.0	0.2-10.0	0.05-5.0	0.1-5.0	0.1-10.0
Korelasyon Katsayısı	0.9995	0.9997	0.9997	0.9999	0.9995

3.1.9. Metot Validasyonu

Çeşitli ağır metal iyonlarının çevresel numunelerden tayini için geliştirilen BNE yöntemlerinin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini araştırmak için her bir ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri ve katı numune (gıda) matriksine analit ekleme/geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda belli derişimlerdeki analit iyonları su numunelerine ilave edilmiş ve yöntemler optimum şartlarda uygulanmıştır. Su numunelerine analit ekleme/geri kazanma çalışmalarının sonuçları Tablo 34-37 aralığında verilmiştir.

Tablo 34. L1 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma (N:3, pH:7.0, numune hacmi: 10 mL, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (μg)	Deniz suyu		Dere suyu (Koza)	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	GSA*	-	GSA	-
	12.0	11.5 ± 0.5	95.8	10.9 ± 0.3	90.8
	24.0	23.7 ± 1.1	98.8	21.9 ± 0.5	91.3
Ni(II)	0	GSA	-	GSA	-
	12.0	10.9 ± 0.2	90.8	10.8 ± 0.1	90.0
	24.0	22.8 ± 0.2	95.0	20.6 ± 0.8	85.8
Pb(II)	0	GSA	-	GSA	-
	25.0	26.1 ± 0.7	104.4	23.8 ± 0.5	95.2
	50.0	46.4 ± 0.4	92.8	43.4 ± 0.9	86.8
Cd(II)	0	GSA	-	GSA	-
	5.0	4.67 ± 0.35	93.4	4.58 ± 0.11	91.6
	10.0	9.67 ± 0.21	96.7	8.64 ± 0.32	86.4

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 35. L2 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma (N:3, pH:8.0, numune hacmi: 10 mL, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (μg)	Dere Suyu (Değirmendere)		Musluk Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Pb(II)	0	GSA*	-	GSA	-
	20	18.9 ± 0.2	94.5	18.4 ± 0.2	92.0
	40	37.3 ± 0.7	93.2	36.1 ± 0.5	90.2

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 36. L3 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma (N:3, pH:7.0, numune hacmi: 10 mL, son hacim: 2 mL)

Element	Eklenen (μg)	Dere Suyu (Harşit)		Deniz Suyu	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Cu(II)	0	GSA*	-	GSA	-
	12	11.9 ± 0.3	99.2	11.6 ± 0.2	96.7
	24	22.8 ± 0.2	95.0	24.5 ± 0.5	102.1

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 37. L4 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için su numuneleri matriksine analit ekleme/geri kazanma (N:3, pH:7.0, numune hacmi: 10 mL, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (μg)	OSB		Dere suyu (Harşit)	
		Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanım (%)
Co(II)	0	GSA*	-	GSA	-
	12.0	10.5 ± 0.3	87.5	11.4 ± 0.2	95.0
	24.0	21.4 ± 0.7	89.2	23.4 ± 0.9	97.5
Cr(III)	0	GSA	-	GSA	-
	40.0	37.4 ± 2.3	93.5	41.3 ± 1.6	103.8
	80.0	77.9 ± 3.4	97.4	72.1 ± 4.1	90.1
Cu(II)	0	GSA	-	GSA	-
	12.0	11.2 ± 0.3	93.3	11.9 ± 0.4	99.2
	24.0	22.7 ± 0.4	94.6	24.2 ± 0.9	100.8
Ni(II)	0	GSA	-	GSA	-
	12.0	11.3 ± 0.2	94.2	11.8 ± 0.6	98.3
	24.0	23.0 ± 0.7	95.8	22.1 ± 0.3	92.1
Pb(II)	0	GSA	-	GSA	-
	20.0	18.3 ± 0.3	91.5	19.6 ± 0.3	98.0
	40.0	38.4 ± 0.9	96.0	37.7 ± 0.5	94.2

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 40. L3 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma (N:3, pH:7.0, son hacim: 2 mL)

Cu(II)	Vişne		Şeftali		Elma	
Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
0	6.26 ± 0.09	-	9.12 ± 0.25	-	6.10 ± 0.01	-
12.0	17.6 ± 0.8	94.5	21.3 ± 0.2	101.5	17.1 ± 0.8	91.7
24.0	31.0 ± 1.1	103.1	32.9 ± 0.7	99.1	28.9 ± 0.5	95.0

Tablo 41. L4 ile geliştirilen ekstraksiyon yöntemi için gıda numuneleri matrisine analit ekleme/geri kazanma (N:3, pH:7.0, son hacim: 5 mL)

Element	Eklenen (µg)	Pirinç		Bulgur		Mercimek	
		Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg)	Geri Kazanım (%)
Co(II)	0	GSA*		GSA	-	0.95 ± 0.01	-
	12.0	12.2 ± 0.1	101.7	12.3 ± 0.6	102.5	12.7 ± 0.3	97.9
	24.0	22.1 ± 0.7	92.1	23.8 ± 0.6	99.2	25.6 ± 0.9	102.7
Cr(III)	0	2.36 ± 0.02	-	5.91 ± 0.01	-	2.84 ± 0.01	-
	40.0	41.4 ± 1.9	97.6	46.0 ± 1.2	100.2	39.4 ± 1.6	91.4
	80.0	77.9 ± 2.2	94.4	78.3 ± 3.1	90.5	79.0 ± 2.9	95.2
Cu(II)	0	3.83 ± 0.12	-	6.00 ± 0.14	-	9.41 ± 0.10	-
	12.0	15.7 ± 0.2	98.9	17.4 ± 0.2	95.0	21.1 ± 0.7	97.4
	24.0	26.1 ± 0.7	92.8	28.5 ± 1.1	93.8	33.6 ± 1.3	100.8
Ni(II)	0	0.82 ± 0.01	-	0.85 ± 0.01	-	2.68 ± 0.01	-
	12.0	12.2 ± 0.3	94.8	12.7 ± 0.3	98.8	14.2 ± 0.5	96.0
	24.0	23.1 ± 0.6	92.8	23.3 ± 0.7	93.5	27.7 ± 0.9	104.2
Pb(II)	0	GSA	-	GSA	-	GSA	-
	20.0	20.8 ± 0.7	104.0	19.9 ± 0.2	99.5	19.4 ± 0.8	97.0
	40.0	41.3 ± 0.6	103.2	37.7 ± 0.6	94.2	41.1 ± 0.9	102.8

*Gözlenebilir sınıırının altında

Hem katı hem de sıvı numuneler için sonuçlar değerlendirildiğinde, eklenen ve geri kazanılan analit miktarlarının kabul edilebilir seviyede uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, geliştirilen BNE yöntemlerinin su ve gıda numunelerinden analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

3.1.10. Gerçek Numune Uygulamaları

Önerilen BNE yöntemleri gıda ve su numunelerine başarıyla uygulanmış olup, sonuçlar Tablo 42-45 aralığında verilmiştir.

Tablo 42. Gerçek numune matriksinde L1 ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) tayini (N:3, Su numuneleri hacmi: 50 mL, katı numune miktarı: 0.750 g, son hacim: 5 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Deniz suyu	Dere suyu (Kozu)	Marul	Maydanoz	Biber
Cu(II)	9.30 ± 0.22	190.0 ± 7.2	12.0 ± 0.5	14.8 ± 0.4	9.05 ± 0.41
Ni(II)	GSA*	44.2 ± 1.3	GSA	8.51 ± 0.16	4.03 ± 0.07
Pb(II)	GSA	GSA	GSA	GSA	GSA
Cd(II)	GSA	16.9 ± 0.2	GSA	GSA	GSA

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 43. Gerçek numune matriksinde L2 ile Pb(II) tayini (N:3, Su numunelerinin hacmi: 50 mL, katı numune miktarı: 0.750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Musluk suyu	Dere suyu	Armut	Kayısı	Havuç
Pb(II)	GSA*	3.44 ± 0.01	GSA	GSA	GSA

*Gözlenebilme sınırının altında

Tablo 44. Gerçek numune matriksinde L3 ile Cu(II) tayini (N:3, Su numunelerinin hacmi: 50 mL, katı numune miktarı: 0.750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Deniz suyu	Dere suyu (Harşit)	Vişne	Şeftali	Elma
Cu(II)	1.46 ± 0.01	2.66 ± 0.01	8.35 ± 0.02	12.2 ± 0.08	8.13 ± 0.04

Tablo 45. Gerçek numune matriksinde L4 ile Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) tayini (N:3, Su numunelerinin hacmi: 50 mL, katı numune miktarı: 0.750 g, son hacim: 2 mL)

Element	Sıvı numuneler ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Katı numuneler ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Organize Sanayi Bölgesi	Dere suyu (Harşit)	Pirinç	Bulgur	Mercimek
Co(II)	GSA*	GSA	GSA	GSA	1.27 ± 0.01
Cr(III)	16.9 ± 0.4	18.2 ± 0.3	3.15 ± 0.01	7.88 ± 0.02	3.79 ± 0.01
Cu(II)	GSA	13.0 ± 0.5	5.11 ± 0.02	8.00 ± 0.07	12.5 ± 0.4
Ni(II)	GSA	GSA	1.09 ± 0.02	1.13 ± 0.01	3.57 ± 0.03
Pb(II)	GSA	GSA	GSA	GSA	GSA

*Gözlenebilme sınırının altında

Son olarak geliştirilen yöntemleri literatürde yapılan ve FAAS tekniği kullanılan diğer çalışmalarla karşılaştırma Tablo 46'da yapılmıştır.

Tablo 46. Geliştirilen yöntemlerin diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Analit	Ligant	YAM	Yöntem	Teknik	GS (μgL^{-1})	BSS (%)	ZF	Referans
Co Ni	Me-BTABr	TX-114	BNE	FAAS	0.9 1.1	2.9 3.4	28 23	(Lemos vd., 2007)
Pb Cr(III) Fe(III)	Magneson I	TX-114	BNE	FAAS	2.5 2.3 1.9	2.4 2.2 2.3	17 16 18	(Şatıroğlu vd., 2013)
Pb Cd	İmidazol Türevi	TX-114	BNE	FAAS	0.13 0.15	1.3 1.4	31 26	(Vatankhah vd., 2017)
Cd Pb	Asetohidrazit Türevi	TX-114	BNE	FAAS	0.6 1.91	2.78 2.86	50 50	(Bahadır vd., 2018)
Ni Co	HNB	TX-114	BNE	FAAS	0.56 0.78	3.6 3.8	48.6 53.9	(Temel vd., 2018)
Ni	Triazol Türevi	TX-114	BNE	FAAS	0.12	1.8	20	(Öztürk, 2019)
Pb	Azür A	TNP7	BNE	FAAS	2.5	4	10	(Sürme, 2020)
Cu	PAN	TNP7	BNE	FAAS	3	6	25	(Bişgin vd., 2020)
Cu	HBBTC	CTAB	BNE	FAAS	0.9	0.18	80	(Magda vd., 2021)
Pb Cd	DPT	TX-114	BNE	FAAS	5 5	- -	20 20	(Li vd., 2022)
Cu Ni Pb Cd	L1	TX-114	BNE	FAAS	1.47 1.27 4.37 1.66	3.6 2.4 1.2 4.1	10 10 10 10	Bu Çalışma
Pb	L2	TX-114	BNE	FAAS	0.77	1.6	25	Bu Çalışma
Cu	L3	TX-114	BNE	FAAS	0.84	3.9	25	Bu Çalışma
Co Cr(III) Cu Ni Pb	L4	TX-114	BNE	FAAS	4.76 8.38 2.08 6.32 5.63	3.9 4.9 3.5 3.3 1.2	10 10 10 10 10	Bu Çalışma

Tabloyu incelediğimizde, BNE yöntemlerinde genel olarak zenginleştirme faktörlerinin düşük olduğu görülmektedir. Tez çalışmasında geliştirilen yöntemlerin de pek çok yöntemden gözlenebilme sınırı, bağıl standart sapma ve tayin sınırı yönünden daha düşük, zenginleştirme faktörü yönünden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca yöntemlerin çoğunda ticari ligantlar kullanılmışken tez çalışmasında geliştirilen yöntemlerde ticari ligantlar kullanılmamıştır. Bu da geliştirilen yöntemlerin bir üstünlüğü olarak düşünülebilir.

4. SONUÇLAR

Gıda ve su numuneleri gibi karmaşık matrikse sahip numunelerde çok düşük derişimlerde bulunan eser elementlerin çeşitli aletli yöntemlerle tayinlerinden önce bulundukları ortamdan ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla farklı yöntemler araştırmacılar tarafından uygulansa bile, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (BNE) yöntemi; toksik çözücü ve diğer kimyasal maddelerin kullanımını en aza indirmesi sebebiyle yeşil kimya prensipleriyle uyumlu, düşük maliyetli, uygulaması basit ve hızlı bir ekstraksiyon yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu avantajlar dikkate alınarak mevcut tez kapsamında çeşitli eser ağır metal iyonlarının su ve gıda numunelerinden atomik spektrometrik tayinlerinden önce bulundukları matriksten ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri amacıyla BNE yöntemleri geliştirilmiştir.

Sunulan bu tez kapsamında, kimya laboratuvarlarında sentezlenmiş ve daha önce analitik amaçla kullanılmamış olan ligantların BNE yönteminde kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Uygun olan ligantlara karar verildikten sonra gıda ve su numunelerinde kantitatif olarak belirlenmesi önemli olan toksik etkilere sahip Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Cr(III) gibi eser elementlerin BNE yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri araştırılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarla; 2-(2-(4-florobenzil)-1H-benzo[d]imidazol-1-il)asetohidrazit (L1) ligandının Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin, 2-siklopropil-1H-benzo[d]imidazol (L2) ligandının Pb(II)'nin, 2-metil-1H-benzo[d]imidazol (L3) ligandının Cu(II)'nin ve 2-(4-bromobenzil)-1H-perimidin (L4) ligandının Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin BNE yöntemiyle ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Bahsi geçen ligantlar ilk defa bu tez kapsamında analitik amaçla kullanılmıştır.

BNE yöntemlerinin performansını etkileyen analitik parametreler; pH, ligant miktarı, TX-114 miktarı, inkübasyon süresi ve sıcaklığı, santrifüj hızı ve süresi ile yabancı iyon etkileridir. Elde edilen veriler dikkate alındığında L1 ligandı ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının eş zamanlı geri kazanımı, L3 ligandı ile Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı ve L4 ligandı ile Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının eş zamanlı geri kazanımında optimum pH değeri 7.0 olarak belirlenmişken, L2 ligandı ile Pb(II) iyonlarının geri kazanımında optimum pH 8.0 olarak tespit edilmiştir. Ağır metal iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için ligantların gerekli olduğu görülmüş olup, optimum

L1 ve L3 miktarı 2.5 mg (2.5 mL %0.1 (a/h)), L2 ve L4 miktarı 2.0 mg (2 mL %0.1 (a/h)) olarak belirlenmiştir. En iyi ekstraksiyon verimine TX-114 miktarı L1 ve L4 için 25 mg (0.5 mL %5 (a/h)) L2 için 12.5 mg (0.25 mL %5 (a/h)) ve L3 için 50 mg (1.0 mL %5 (a/h)) olduğunda ulaşılmıştır. İnkübasyon sıcaklığı L1, L3 ve L4 ligantları ile geliştirilen BNE yöntemlerinde 60°C olarak ve L2 ile geliştirilen yöntemde 50°C olarak optimize edilmiştir. İnkübasyon süresi ise L1, L2, L3 ve L4 ligantları kullanıldığında sırasıyla 30 dk, 15 dk, 60 dk ve 15 dk olarak optimize edilmiştir. L1 ile Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ve L4 ile Co(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum santrifüj hızı 3000 dev/dk ve santrifüj süresi 5 dakika olarak, L2 ile Pb(II) iyonlarının ve L3 ile Cu(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için optimum santrifüj hızı 2000 dev/dk ve santrifüj süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir. Geliştirilen BNE yöntemlerinin performansları hakkında fikir edinmek için BSS, GS ve TS belirlenmiştir. Yöntemlerin geliştirilmesinde asıl amaç çeşitli gıda ve su numunelerine uygulama olduğundan, söz konusu numunelerde analit iyonlarıyla birlikte bulunabilecek bazı yabancı iyonların analit iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlardan yabancı iyonların pek çok analit iyonunun ekstraksiyon verimi üzerine dikkate değer bozucu etkilerinin olmadığı görülmekle birlikte yüksek derişimlerdeki bazı yabancı anyon ve katyon varlığında analit iyonlarının bir kısmının ekstraksiyonunun olumsuz etkilendiği görülmüştür. Buna rağmen su ve katı numune matrislerine eklenen ve geri kazanılan analit miktarları arasında kabul edilebilir bir uyum olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, geliştirilen BNE yöntemlerinin su ve katı numunelerden analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca geliştirilen yöntemler literatürdeki bazı BNE yöntemleri ile de karşılaştırılmıştır. Kıyaslama ile ilgili bilgiler Tablo 46'de verilmiş olup yöntemlerimizin bağıl standart sapma, zenginleştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı yönünden literatürdeki pek çok çalışmalara göre üstünlükler sağladığı görülmektedir. Son olarak geliştirilen BNE yöntemleri su numuneleri olarak dere, deniz ve musluk sularına, katı numune olarak ta; marul, maydanoz, biber, armut, kayısı, havuç, vişne, şeftali, elma, pirinç, bulgur ve mercimek numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

Yeşil kimya ile uyumlu, çevre dostu olan BNE yönteminin toksik ağır metal iyonlarının zenginleştirmesinde kullanımının yaygın hale getirilmesi çevre kirliliğinin azaltılmasına veya önlenmesine fayda sağlanacağı düşünülmektedir. Sonraki çalışmalarda Kimya Laboratuvarlarında sentezlenmiş ve bu amaçla kullanılmamış diğer ligantların kullanımları da test edilecektir.

5. KAYNAKLAR

- Aksoy, Ü. (2012). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, CPE/FAAS ile Çevresel Örneklerde Pb ve Sn'nin Eş Zamanlı Tayin Olanaklarının Araştırılması*. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- Altundağ, H. (2007). *Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği ile Talyum Türlendirme Çalışması*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.
- Armağan, F. (2000). *Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi*. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., & Mittat, N. (2008). Heavy Metal Accumulation in Vegetables Irrigated with Water from Different Sources. *Food Chemistry*, 111, 811-815.
- Atılğan, S. (2011). *Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayin Öncesi Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi ile Zenginleştirilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Bahadır, Z., Tümay, S.O., Serencam, H., Bektaş, H., & Duran, C. (2018). Development of cloud point extraction preconcentration of cadmium and lead in solid samples using flame atomic absorption spectrometry. *Desalination and Water Treatment*, 124, 193- 201.
- Bakırcıoğlu, Y. (2000). *Bazı Eser Elementlerin DETA (DiEtilenTriAmin) Polimeri Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini*. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Edirne.
- Bharti, S. (2024). Recent advances in heavy metal removal from wastewater using nanomaterials and cloud point extraction: a comprehensive review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22, 5057-5084.
- Bişgin, A. T., Camcı, Y., Sürme, Y., Uçan, M., & Narin, İ. (2020). Micelle Mediated Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Copper in Different Mushroom Species. *Journal of Analytical Chemistry*, 75(9), 1131–1136.
- Boskabady, M. H., Boskabady, M., Marefati, N., Farkhondeh, T., Shakeri, F., & Farshbaf, A. (2018). The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms. *Environment International*, 120, 404–420.

- Chappuy, M., Caudron, E., Bellanger, A. & Pradeau, D. (2010). Determination of platinum traces contamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud point extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 207–212.
- Chen, Y., Wang, C., & Wang, Z. (2005). Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants. *Environment International*, 31(6), 778-783.
- Chiou, W.-Y. & Hsu, F.-C. (2019). Copper Toxicity and Prediction Models of Copper Content in Leafy Vegetables. *Sustainability*, 11, 621.
- Çandır, S. (2014). *Gıda, Su ve Farmasötik Örneklerdeki Bazı Eser Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Tayini*. Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.
- Çıtak, D. (2010). *Katı-Faz Ekstraksiyonu, Birlikte Çöktürme Ve Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Bazı Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi*. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Tokat.
- Davarcı, D. (2013). *Yüzey Aktif Maddeler*. Kimyagerler Derneği Bülteni, 10, 12-14.
- Duran, C. (2000). *Bazı Eser Elementlerin XAD–2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS İle Analizleri*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Duran, C., Özdes, D., Bulut, V.N., Tufekci, M. & Soylak, M. (2011). Cloud-Point Extraction of Rhodamine 6G by Using Triton X-100 as the Non-Ionic Surfactant. *Journal of AOAC International*, 94, 286-292.
- Duran, C., Özdeş, D., Celenk Kaya, E., Kantekin, H., ve Bulut, V.N., & Tüfekçi, M. (2012). Optimization of A New Cloud Point Extraction Procedure for The Selective Determination of Trace Amounts of Total Iron in Some Enviromental Samples. *Turk J Chem*, 36, 445 - 456.
- Efeçinar, M. (2009). *Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Metal İyonlarının Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Elgammal, S. M., Khorshed, M. A., & Ismail, E. H. (2019). Determination of heavy metal content in whey protein samples from markets in Giza, Egypt, using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry: A probabilistic risk assessment study. *Journal of Food Composition and Analysis*, 84, 103300.
- Elvan Bayrak, H. (2014). *Çeşitli Çevresel ve Gıda Örneklerinden Eser Element Tayini için Yöntem Geliştirme*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.

- Er, B. (2021). *Ispanaktan lutein ve β -Karotenin bulutlanma noktası tekniği ile ekstraksiyonu*. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- Eser, M. (2013). *CPE/FAAS (Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu / Alevli AAS) Yöntemi ile Gerçek Örneklerde Çözünen İnorganik Sb Türlerinin (Sb(III) Ve Sb(V)) ve Toplam Sb Belirlemesi*. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- Farajzadeh, M.A., & Fallahi, M.R. (2006). Simultaneous Cloud-Point Extraction of Nine Cations from Water Samples and Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences: the international of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 22(4), 635-639.
- Fernandez, M., Ferrarelo, C., & Sans, A. (2002). Multielement trace-element speciation in metal- biomolecules by chromatography coupled with ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(6), 412-21.
- Fonseca, T., Gigantea, B., & Gilchrist, T. L. (2001). A short synthesis of phenanthro[2,3-d]imidazoles from dehydroabiatic acid, *Application of the methodology as a convenient route to benzimidazoles*. *Tetrahedron*, 57, 1793-1799.
- Ghosh, P., Chatterjee, A., Sharaff, M. & Pal, H. (2024). Unveiling the threat of lead, cadmium, and nickel toxicity in salient commercially grown vegetables in Kolkata, India. *Environ Monit Assess*. 197(1), 41.
- Güler, E. (2021). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Akış Enjeksiyon Sistemleriyle Birleştirilmesi*. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Gündüz, T. (2002). *Enstrümental Analiz (6. Baskı)*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Gündüz, T. (2004). *İnstrümantal Analiz (7. Baskı)*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Hagarová, I. & Nemček, L. (2023). Analytical Application of Layered Double Hydroxides as High-Capacity Sorbents in Dispersive Solid Phase Extraction for the Separation and Preconcentration of (Ultra)Trace Heavy Metals. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 54(8), 3114–3127.
- Hammad, S.F., Abdallah, I.A., Bedair, A., & Mansour, F.R. (2022). Homogeneous liquid–liquid extraction as an alternative sample preparation technique for biomedical analysis. *Journal of Separation Science*, 45(1), 185-209.
- Harshitha, P., Bose, K. & Dsouza, H. S. (2024). Influence of lead-induced toxicity on the inflammatory cytokines. *Toxicology*, 503, 153771.
- Ipeaiyeda, A.R. & Ayoade, A.R. (2017). Flame atomic absorption spectrometric determination of heavy metals in aqueous solution and surface water preceded by co-precipitation procedure with copper(II) 8-hydroxyquinoline. *Applied Water Science*, 7, 4449–4459.

- Islam, M., Al Bakky, A., Saikat, M.S.M. (2024). Toxicity factors, ecological and health risk assessments of heavy metal in the urban soil: a case study of an agro-machinery area in a developing country. *Environmental Geochemistry Health*, 46(11), 437.
- Jamali, M. R., Khodayar, P., & Rahnama, R. (2023). Ultrasound-assisted dispersive magnetic solid phase extraction using toner powder for the separation and preconcentration of cobalt in water and food samples and determination by flame atomic absorption spectrometer. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 45(11), 2103–2111.
- Jawad S. K. & Hussien M. A. (2017). Separation and Determination Micro Amount Cd+2 Ion by Using Cryptand C221 Via Liquid Ion Exchange Methodology. *Orient J Chem*, 33(5), 2452-2458.
- Jing-Long, L., Qian, H., En-Yu, H., Chao, Y., & Ming-Ming, Y. (2023). Determination of Trace Mercury in Water Samples by Cloud Point Extraction Coupled with Atomic Fluorescence Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 78(3), 303–309.
- Kahveci, B., Karaali, N., Mentese, E., & Yılmaz F. (2013). Synthesis of new perimidine derivatives from the reaction of 1,8-diaminonaphthalene with iminoester hydrochlorides, *Journal of Chemical Research*, 37(6), 377–379.
- Kaptan, F. (2016). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Bazı Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlendirilmesi*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.
- Kılınç, E., & Köseoğlu, F. (1991). *Analitik Kimya*, Ankara: Bilim Yayıncılık.
- Kiran, Bharti, R., & Sharma, R. (2022). Effect of heavy metals: An overview. *Materialstoday: Proceedings*, 51(1), 880–885.
- Korkmaz, S. (2019). *Ultrasonik Destekli Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (UA-CPE) İle Ayırma Ve Zenginleştirme Sonrası Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) ile Gıdalarda Molibden Ve Vanadyumun Eşanlı Belirlenme Olanaklarının Araştırılması*. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- Laskar, M. A., Siddiqui, S. & Islam, A. (2016). Reflection of the Physiochemical Characteristics of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the Pre-concentration of Trace Heavy Metals. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(5), 413–423.
- Lemos, V.A., França, R.S., & Moreira, B.O. (2007). Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 349-354.
- Li, Z., Zhang, Y., Wang, R., & Jiang, D. (2022). Separation, Preconcentration, and Determination of Lead, Cadmium, And Iron Using Cloud Point Extraction With Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 89(2), 371-380.

- Liang, P., & Yang, J. (2010). Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(1), 95–99.
- Liu, Y., Chang, X., Guo, Y., & Meng, S. (2006). Biosorption and preconcentration of lead and cadmium on waste Chinese herb Pang Da Hai. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 389-394.
- Lotfi, Z., Mousavi, H.Z. & Sajjadi, S.M. (2020). Covalently bonded dithiocarbamate-terminated hyperbranched polyamidoamine polymer on magnetic graphene oxide nanosheets as an efficient sorbent for preconcentration and separation of trace levels of some heavy metal ions in food samples. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(1), 293–302.
- Mabrouk, M., Moustafa, A. H., Gouda, A. A., Mohamed, H. E., Alshehri, A. M., Garoub, M. M., Al-Bagawi, A. H. & El-Attar, M. A. (2023). Utilizing a newly developed carrier element free coprecipitation method for preconcentration and quantification of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) in environmental samples. *Talanta Open*, 8, 100275.
- Magda, A. A., Ammar, S. A., & Melouk, A. F. (2021). Cloud Point Extraction and FAAS Determination of Copper(II) at Trace Level in Environmental Samples using N-benzamido-N'-benzoyl thiocarbamide and CTAB. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(1), 313 - 322.
- Menteşe, E., Ülker, S. & Kahveci, B. (2015). A Synthesis and Study of A-Glucosidase Inhibitory Antimicrobial and Antioxidant Activities of Some Benzimidazole Derivatives Containing Triazole, Thiadiazole, Oxadiazole, and Morpholine Rings. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 50(12), 1671-1682.
- Millî Eğitim Bakanlığı, (2012). *Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (524KI0268)*. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı Kimya Teknolojisi, Ankara.
- Mincezweski, J., Chwastowska, J., & Dybesynski, R. (1982). *Separation and Preconcentration Method Inorganic Trace Analysis*. Ellis Horwood Ltd., New York, Chichester.
- Mizuike, A. (1983). *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*. Springer Verlag, New York.
- Mohammadi, S.Z., Afzali, D., & Pourtalebi, D. (2010). Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes. *Central European Journal of Chemistry*, 8(3), 662-668.
- Moeinadini, Z., Noroozian, E. & Mohammadi, S. Z. (2025). Preconcentration of heavy metal ions using Konjac gum-Co3O4 magnetic hydrogel prior to their determination by ICP-OES. *Microchemical Journal*, 208, 112297.

- Morrison, G.H. (1967). *Trace Analysis Physical Methods*. New York: John Wiley and Sons.
- Mortada, W. I. (2020). Recent developments and applications of Cloud point extraction: A critical review. *Microchemical Journal*, 157, 105055-105068.
- Mutlutürk, E., & Öz, S. (2020). *Aletli Analiz Laboratuvarı*. Ankara: İksad Yayınevi.
- Olgaç, E. (2015). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirme Sonrası İndirekt Spektrofotometri ile Alkollü ve Alkolsüz Bazı İçecek ve Sebzelerde Eser Nitritin Belirlenmesi*. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.
- Özdeş, D. (2012). *Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Ve Uygulamalar*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Öztürk, A. (2019). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi ile Sulu Ortamdan Ni(II) İyonlarının Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve FAAS ile Tayini*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- Paleologos, E.K., Giokas, D.L., & Karayannis, M.I. (2005). Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 426-436.
- Pandit, N.K., Kanjia, J., Patel, K., & Pontikes, D.G. (1995). Phase Behavior of Aqueous Solutions Containing Nonionic Surfactant-Polyethylene Glycol Mixtures. *Int. J. Pharm.*, 122, 27-33.
- Pelizzetti, E., & Pramauro, E. (1985). Analytical applications of organized molecular assemblies. *Anal. Chim. Acta.*, 169 (1), 1–29.
- Peter, C. K., & Neil, E. S. (2004). *Organic Chemistry*. New York: W.K., Freeman and Company.
- Pytlakowska, K., Kozik, V., & Dabioch, M. (2013). Complex-Forming Organic Ligands in Cloud-Point Extraction of Metal Ions, A review. *Talanta*, 110, 202–228.
- Qu, F. & Zheng, W. (2024). Cadmium Exposure: Mechanisms and Pathways of Toxicity and Implications for Human Health. *Toxics*, 12, 388.
- Quast, H., Ivanova, S., Peters, E., & Peters, K. (2000). Ring Expansion vs. Cleavage of the Exocyclic Double Bond of 2-Cycloalkylidenedihydrobenzothiazoles and -benzimidazoles by Methanesulfonyl Azide. *European Journal of Organic Chemistry*, 2000(3), 507-520.
- Quina, F. H., & Hinze, W. L. (1999). Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(11), 4150-4168.

- Ramalingam, A., Appusamy, A., Purushothaman, P., & Ponnusamy, K. (2014). Separation of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Triton X-114 Surfactant. *Journal of Thermodynamics*, 2014(1), 16.
- Rihana-Abdallah, A., Li, Z., & Lanigan, K.C. (2022). Using cloud point extraction for preconcentration and determination of iron, lead, and cadmium in drinking water by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, 55(8), 1296-1305.
- Saçmacı, Ş. (2006). *Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Yeni Şelat Yapıcılar Kullanarak Çeşitli Örneklerdeki Bazı Ağır Metallerin Tayini*. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri.
- Salnikow, K., & Denkhau, E. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 35–56.
- Samaddar, P., & Sen, K. (2013). Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1209-1219.
- Saygili Canlidinç, R., Turan, K., & Kalfa, O. M. (2022). Investigation of chromium preconcentration conditions by solid phase extraction method using activated carbon based ion-imprinted sorbent. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(17), 5316–5336.
- Sezgi, H. N. (2015). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonuyla Su ve Gıda Örneklerinde Bazı Ağır Metallerin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri ile Tayinleri*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- Shahab, S., & Yadollah, Y. (2006). Cloud Point Extraction and Simultaneous Determination of Zirconium and Hafnium Using ICP-OES. *J. Colloid Interface Sci*, 298, 419-425.
- Silva, M.F., Cerutti, E.S., & Martinez, L.D. (2006). Coupling Cloud Point Extraction to Instrumental Detection Systems for Metal Analysis. *Microchim Acta*, 155, 349-364.
- Sinicropi, M. S., Genchi, G., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The Effects of Cadmium Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 3782.
- Skoog, D.A., Holler, J.F., & Nieman, T.A. (1998). Principles of Instrumental Analysis, Fifth Ed.; Saunders, Philadelphia. *Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Ed.: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H.*, Ankara: Bilim Yayıncılık.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, J.F., & Crouch, S.R. (2004). Fundamentals of Analytical Chemistry, Eight Edition, USA. *Çeviri: Analitik Kimya Temel İlkeler 2, Çeviri Ed.: Kılıç, E., & Yılmaz, H.*, Ankara: Bilim Yayıncılık.
- Soylak, M., Bulut, V. N., Özdeş, D., Bekircan, O., Gündoğdu, A., & Duran, C. (2009). Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative. *Analytica Chimica Acta*, 632, 35–41.

- Sun, Z., Liang, P., Ding, Q., & Cao, J. (2006). Cloud Point Extraction Preconcentration of Manganese(II) from Natural Water Samples Using 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, 22, 911.
- Sürme, Y. (2005). *Sulu Ortamda Bulunan Kurşun (II) İyonlarının Miseller Sistem Ekstraksiyonuyla Zenginleştirilmesi ve Tayini*. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde.
- Sürme, Y. (2020). Separation and determination of Pb (II) ions from aqueous media by cloud point extraction. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4(2), 103-108.
- Şatıroğlu, N., & Efeçinar, M. (2013). Cloud point extraction for preconcentration of Pb(II), Fe(III), Cr(III) and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 41(4), 321–330.
- Tarley, C.R.T., Ferreira, S.L.C., & Arruda, M.A.Z. (2004). Use of Modified Rice Husks As A Natural Solid Adsorbent of Trace Metals: Characterization and Development of On-Line Preconcentration System for Cadmium and Lead Determination by FAAS. *Microchem. J.* 77, 163-175.
- Temel, N.K., Sertakan, K., & Gürkan, R. (2018). Preconcentration and Determination of Trace Nickel and Cobalt in Milk-Based Samples by Ultrasound-Assisted Cloud Point Extraction Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Biological Trace Element Research*, 186(2), 1-11.
- Temel, N. K., & Çöpür, M. (2023). Determination of trace cobalt (II) in spices samples by ultrasonic assisted cloud point extraction with spectrophotometry, *Journal of Molecular Structure*, 1284(96), 135433.
- Tsogas, G.Z., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G., & Evmiridis, N.P. (2008). On the Re-Assessment of the Optimum Conditions for the Determination of Platinum, Palladium and Rhodium in Environmental Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Microwave Digestion. *Talanta*, 76, 635-641.
- Tuzen, M., & Saygi, K.O. (2007). Separation and Speciation of Selenium in Food and Water Samples by the Combination of Magnesium Hydroxide Coprecipitation-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination. *Talanta*, 71, 424-429.
- Ulusoy, H. İ. (2012). *Eser Düzeydeki İnorganik Arsenik Türlerinin Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/AAS Yöntemi Geliştirilmesi*. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sivas.
- Ulusoy, H. İ., Gürkan, R., Yılmaz, Ö., & Akçay, M. (2012). Development of a Cloud Point Extraction and Preconcentration Method for Chromium(III) and Total Chromium Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 67(2), 131–139.

- Vasudhevan, P., Pu, S., Ayyamperumal, R., Manikandan, E., Sujitha, S. B., Singh, S., Ponniah, J. M., Dixit, S., & Thangavel, P. (2025). Pollution assessment, ecological risk and source identification of heavy metals in paddy soils and rice grains from Salem, South India, *Journal of Hazardous Materials Advances*, 17(2025), 100526.
- Vatankhah, G., Ebrahimi, M., & Kahani, M. (2017). Determination of trace amount of lead (II) and cadmium (II) ions in real water and real samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction using selective synthesis ligand 2-(3-indolyl)-4, 5 di phynyl imidazole. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 12(7), 987-1000.
- Watanabe, H., & Tanaka H. (1978). A Non-Ionic Surfactant As A New Solvent for Liquid—Liquid Extraction of Zinc (II) With 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol. *Talanta*, 25, 585-589.
- Welz, B. (1985). *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim, Federal Republic of Germany.
- Willie, L.H., & Pramauro, E. (1993). A Critical Review of Surfactant - Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) : Theory and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24(2), 133 -177.
- Xia, W., Ghouri, F., Zhong, M., Bukhari, S. A. H., Ali, S. & Shahid, M. Q. (2024). Rice and heavy metals: A review of cadmium impact and potential remediation techniques. *Science of The Total Environment*, 957, 177403.
- Yang, X., Zhou, Y., Hu, J., Zheng, Q., Zhao, Y., Lv, G. & Liao, L. (2024). Clay minerals and clay-based materials for heavy metals pollution control. *Science of The Total Environment*, 954, 176193.
- Yerli, C., Çakmakçı, T., Şahin, Ü., & Tüfenkçi, Ş. (2020). Ağır Metallerin Toprak, Bitki, Su ve İnsan Sağlığına Etkileri. *Turkish Journal of Nature and Science*, 9, 103-114.
- Yıldız, A., & Genç, Ö. (1993). *Enstrümental Analiz*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayını.
- Yıldız, Z. (2011). *Sulu ortamdaki bazı metal iyonlarının misel ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi*. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Yuvalı, D., Koçak, E. G., & Narin, İ. (2019). Patent Blue V (E131)'in Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Ayrılması Ve UV-Vis Spektrofotometresi ile Miktar Tayini. *Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sağlık Bilimleri Dergisi*, 118-122.
- Zhenli, L. H., Xiaoe, E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 125–140.
- Zolotov, Y.A., Kuz'min, N.M. (1990). *Preconcentration of Trace Elements*. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 15-19.

ÖZGEÇMİŞ

Olçay ÖZDEMİR, ilköğrenimini İzmir Şemikler İlkokulu ve İzmir Lamia Karer İlköğretim Okullarında bitirdikten sonra lise eğitimini İzmir Şemikler Lisesi'nde tamamladı. 2005-2006 eğitim-öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2009 yılında bu bölümden mezun oldu. 2012 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Prof. Dr. Saadettin Güner Yakıt Uygulama ve Araştırma Merkezinde Uzman kadrosunda analiz sorumlusu olarak çalışmaya başladı. 2014 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesinde bulunan Çevre ve Kimya Laboratuvarında Öğretim Görevlisi ünvanı ile Laboratuvar Sorumlusu olarak görev yapmaktadır. Yabancı dili İngilizce olup, evli ve 2 çocuk babasıdır.