

**ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ  
KULLANILARAK SU ÖRNEKLERİNDE ESER MİKTARDAKİ  
Hg(II) İYONLARININ TAYİNİ İÇİN KATILAŞTIRILMIŞ  
YÜZEN ORGANİK DAMLA İLE ULTRASON-DESTEKLİ  
EMÜLSİFİKASYON MİKROEKSTRAKSİYONUNUN  
UYGULANMASI**

**APPLICATION OF ULTRASOUND-ASSISTED  
EMULSIFICATION MICROEXTRACTION WITH  
SOLIDIFICATION OF FLOATING ORGANIC DROPLET  
FOR DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF Hg(II)  
IONS IN WATER SAMPLES USING FLAME ATOMIC  
ABSORPTION SPECTROMETRY**

**ÖZGE KENANOĞLU**

**DOÇ.DR. ÇİĞDEM ARPA ŞAHİN**  
**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

**ÖZGE KENANOĞLU'** nun hazırladığı “**Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi Kullanılarak Su Örneklerinde Eser Miktardaki Hg(II) İyonlarının Tayini İçin Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla ile Ultrason-Destekli Emülsifikasyon Mikroekstraksiyonunun Uygulanması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kadir Pekmez

Jüri Başkanı

.....

Doç. Dr. Çiğdem Arpa Şahin

Danışman

.....

Prof. Dr. Sema Bektaş

Üye

.....

Prof. Dr. Nuray Şatıroğlu

Üye

.....

Doç. Dr. Uğur Tamer

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04/02/2013

ÖZGE KENANOĞLU

## ÖZET

# ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ KULLANILARAK SU ÖRNEKLERİNDE ESER MİKTARDAKİ Hg(II) İYONLARININ TAYİNİ İÇİN KATILAŞTIRILMIŞ YÜZEN ORGANİK DAMLA İLE ULTRASON-DESTEKLİ EMÜLSİFİKASYON MİKROEKSTRAKSİYONUNUN UYGULANMASI

Özge KENANOĞLU

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN

Ocak 2014, 100 sayfa

Bilindiği gibi cıva, düşük seviyelerinde bile ciddi toksik etkileri ve metabolizmada birikmesinden dolayı toplumsal bir sağlık problemi olarak kabul edilir. Bu nedenle, su örneklerindeki eser miktarda cıva tayini için seçici ve basit bir metot geliştirmek önemlidir. Önerilen tez kapsamında eser düzeydeki cıvanın tayini için hızlı, basit ve ekonomik bir teknik olan ultrason-destekli katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (USAE-SFODME) uygulanmış ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) kullanılarak analit tayini gerçekleştirilmiştir.

Teknikte, ekstraksiyon çözücüsü olarak düşük erime noktasına (22-24°C), ve sudan daha az yoğunluğa sahip, toksisitesi ve uçuculuğu az bir çözücü olan 1-dodekanol kullanılmıştır. Çözültideki cıva(II) iyonları, suda çözünebilen bir şelatlaştırıcı olan Difenilkarbazon (DPC) ile kompleks oluşumunun ardından ekstrakte edilmiştir.

Çalışma boyunca ekstraksiyon çözücüsünün türü ve miktarı, kompleksleştirici derişimi, sıcaklık, örnek hacmi, sonikasyon süresi, pH, tuz etkisi ve emülsifikasyon tekniği gibi ekstraksiyon verimini ve kompleks oluşumunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Ayrıca, kullanılan ultrasonik banyonun optimum çalışma koşulları da belirlenmiştir.

Yöntem optimum koşullar altında 0,5–10 mg/L derişim aralığında 0,999 korelasyon katsayısıyla doğrusallık göstermektedir. Gözlenebilme sınırı 0,2 mg/L, bağıl standart sapma (RSD) değeri 4 mg/L Hg(II) çözeltisi için %4,53 olarak bulunmuştur. Sadece 10 mL hacminde örnek kullanılarak 21 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Son olarak sertifikalı referans madde kullanılarak metodun validasyonu gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntem gerçek su örneğine de uygulanmış, %98 ve üzerinde geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, FAAS ile kombine edilmiş USAE-SFODME tekniğı; eser miktardaki civa(II)'nin ayrıştırılması ve tayini için, hızlı, basit, hassas, düşük maliyetli, minimum organik çözücü gerektiren ve etkili bir analitik yöntemdir.

**Anahtar Kelimeler:** Hg(II) tayini, Katılaştırma, Su analizi, Ultrason-destekli emüsifikasyon, Mikroekstraksiyon, Önderiştirme, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

## **ABSTRACT**

# **APPLICATION OF ULTRASOUND-ASSISTED EMULSIFICATION MICROEXTRACTION WITH SOLIDIFICATION OF FLOATING ORGANIC DROPLET FOR DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF Hg(II) IONS IN WATER SAMPLES USING FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY**

**Özge KENANOĞLU**

**Master's Degree, Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN**

**January 2014, 100 pages**

As it is well known, Hg has been identified as a public health problem due to its serious effects and accumulative character in metabolism even at low exposure levels. Therefore, the development of a sensitive and simple method for the determination of trace mercury in water samples is significant. The present study demonstrates a simple, rapid and efficient method for the separation, enrichment and detection of trace amounts of Hg(II) ions in water samples using ultrasound-assisted emulsification microextraction technique based on solidification of floating organic droplet (USAE-SFOME) prior to flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

In this method, 1-dodecanol was used as extraction solvent which has a lower density than water, low toxicity, low volatility, and low melting point (22-24 °C). Mercury(II) ion was extracted after ion-pair formation with the water soluble chelating agent Diphenylcarbazone (DPC).

Parameters influencing the extraction efficiency and complex formation, such as the kind and volume of extraction solvent, concentration of chelating agent, temperature, volume of sample, sonication time, pH, salt addition and emulsification technique were thoroughly examined and optimized. Also, optimization of ultrasonic bath is done.

Under the optimal conditions, the method showed good linearity in the concentration range of 0.5 – 10 mg/L with a correlation coefficient of 0.999. The limit of detection was 0.2 mg/L and the relative standard deviation (RSD) for 4 mg/L Hg(II) solution is found to be %4.53. The enrichment factor of 21 was obtained from only 10 mL of water sample. Finally, method validation was made using certified reference materials. The proposed method has also been successfully applied to real water sample and recoveries of 98% and above were obtained.

The results showed that USAE-SFODME combined with FAAS was a rapid, simple, sensitive, low cost, minimum organic solvent consumption and efficient analytical method for the separation and determination of trace amounts of mercury(II) ions.

**Keywords:** Hg(II) determination, Solidification, Water analysis, Ultrasound-assisted emulsification, Microextraction, Preconcentration, Flame Atomic absorption spectrometry

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında ve oluşumunda, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, çalışmalarım boyunca bana hep anlayış ve dostlukla yaklaşan, öğrencisi olmaktan mutluluk ve gurur duyduğum danışmanım ve değerli hocam **Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN'** e verdiği zaman ve emek için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Saygıdeğer hocam **Prof. Dr. Sema BEKTAŞ'** a yardımları ve desteği için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen sevgili hocalarım **Arş. Gör. İlnur DURUKAN'** a, **Arş. Gör. Melis EFEÇİNAR'** a ve **Arş. Gör. Melek ALPARSLAN GÜÇOĞLU'** na teşekkürü bir borç bilirim.

Bu uzun süreçte bana destek olan, yardım ve arkadaşlıklarını esirgemeyen canım arkadaşlarım **Burcu KAYA DALCI** ve **Deniz ATAKAN** a teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu günlere getiren sevgili **aileme**, bu noktaya gelmemde buldukları özveri için teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli **A. Murat BÖLÜK'** e her zaman yanımda olduğu için teşekkür ederim.



# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET.....  | i            |
| ABSTRACT.....  | iii          |
| TEŞEKKÜR.....  | v            |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....  | vi           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | ix           |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....   | xi           |
| KISALTMALAR.....   | xii          |
| 1.GİRİŞ.....   | 1            |
| 2.GENEL BİLGİLER.....  | 3            |
| 2.1. Metal İyonlarının Ekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi.....                  | 5            |
| 2.1.1. Manyetik Balık Üzerinde Ekstraksiyon ( SBSE ) .....                     | 9            |
| 2.1.2. Tek Damla Mikroekstraksiyonu ( SDME).....                               | 10           |
| 2.1.2.1. Doğrudan Daldırma Tek Damla Mikroekstraksiyonu (DI-SDME).....         | 13           |
| 2.1.2.2. Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (HS-SDME) .....             | 13           |
| 2.1.2.3. Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (LLLME) .....                       | 14           |
| 2.1.2.4. Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu (CFME).....                           | 14           |
| 2.1.3. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu(DLLME).....                       | 15           |
| 2.1.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE).....                             | 16           |
| 2.1.5. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME) .....                  | 17           |
| 2.1.6. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME) .....                  | 20           |
| 2.1.7. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu<br>(SFODME)..... | 21           |
| 2.1.8. Alternatif Bir Yardımcı Teknik Olarak Ultrasonik Enerji.....            | 23           |
| 2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....                                    | 25           |
| 2.2.1. Giriş.....  | 25           |
| 2.2.2. Spektrometreler.....  | 27           |
| 2.2.2.1. Tek-Işın Yollu.....   | 27           |
| 2.2.2.2. Çift-Işın Yollu.....  | 27           |
| 2.2.3. Cihaz Bileşenleri.....  | 28           |
| 2.2.3.1. Işın Kaynakları.....  | 28           |
| 2.2.3.1.1. Oyuk Katot Lambası(HCL).....  | 28           |

|  |    |
|--|----|
| 2.2.3.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambası(EDL).....   | 31 |
| 2.2.3.2. Modülatör (Chopper).....  | 32 |
| 2.2.3.3. Atomlaştırıcı.....  | 32 |
| 2.2.3.3.1. Alevli Atomlaştırma.....  | 33 |
| 2.2.3.3.1.1. Nebulizer(Sisleştirici).....  | 37 |
| 2.2.3.3.1.2. Alev Başlığı.....   | 38 |
| 2.2.3.3.2. Elektrotermal Atomlaştırma (Grafit Fırın).....                                | 39 |
| 2.2.3.3.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri.....   | 40 |
| 2.2.3.3.3.1. Soğuk Buhar Tekniği .....   | 40 |
| 2.2.3.3.3.2.Hidrür Oluşturma Tekniği .....   | 42 |
| 2.2.3.4. Monokromatör (Dalga Boyu Ayırıcı).....  | 43 |
| 2.2.3.5. Dedektör.....   | 44 |
| 2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler.....                              | 44 |
| 2.2.4.1. Kimyasal Girişim.....   | 44 |
| 2.2.4.2. İyonlaşma Girişimi.....   | 45 |
| 2.2.4.3. Matriks Girişimi.....   | 45 |
| 2.2.4.4. Emisyon Girişimi.....   | 46 |
| 2.2.4.5. Spektral Girişim.....   | 46 |
| 2.2.4.6. Zemin Girişimi.....   | 46 |
| 2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulama Alanları.....                       | 48 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....   | 50 |
| 3.1.Reaktifler.....  | 50 |
| 3.2. Kullanılan cihazlar.....  | 51 |
| 3.3. Deneyin yapılışı.....   | 51 |
| 3.4. Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Faktörler .....                                     | 53 |
| 3.4.1. Sonikatör Koşullarının Optimizasyonu.....   | 53 |
| 3.4.2. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....  | 55 |
| 3.4.3.pH Etkisi.....   | 56 |
| 3.4.4. Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi ve Kullanılan Organik Faz<br>Hacminin Etkisi..... | 57 |
| 3.4.5. Kompleksleştirici Seçimi ve Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi.....             | 59 |
| 3.4.6. Sıcaklık Etkisi.....  | 60 |
| 3.4.7. Tuz etkisi.....   | 62 |

|   |    |
|---|----|
| 3.4.8. Örnek Hacminin Etkisi.....   | 62 |
| 3.4.9. Organik Damlayı Çözmek İçin Kullanılacak Çözücünün Seçimi.....                 | 63 |
| 3.4.10. Emülsifikasyon Yönteminin Etkisi.....   | 64 |
| 3.4.11. Yabancı İyonların Etkisi.....   | 64 |
| 3.5. Metodun Validasyonu.....   | 66 |
| 3.5.1. USAE-SFODME Yönteminin Hg(II) Tayini için Analitik Performans Özellikleri..... | 66 |
| 3.5.2. Metodun Doğruluğu.....   | 69 |
| 3.5.3. Musluk Suyunda Hg(II) Tayini .....   | 72 |
| 4.SONUÇLAR.....   | 73 |
| KAYNAKÇA.....   | 78 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 84 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             | <u>Sayfa</u>  |
|-------------|---|
| Şekil 2.1.  | Yaygın Olarak Kullanılan Mikroekstraksiyon Teknikleri..... 9  |
| Şekil 2.2.  | Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon Sistemi..... 10  |
| Şekil 2.3.  | SDME' nin Çeşitleri: (A) Doğrudan Daldırma Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (DI-SDME), (B) Tepede Asılı Damla Mikroekstraksiyonu (HS-SDME), (C) Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (LLLME) ve (D) Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu (CFME)..... 12 |
| Şekil 2.4.  | Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)' nun Uygulama Basamakları..... 16   |
| Şekil 2.5.  | Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)' nun Uygulama Basamakları..... 17  |
| Şekil 2.6.  | Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu , İki-fazlı Sistem(a), Üç-Fazlı Sistem(b)..... 18  |
| Şekil 2.7.  | Oyuk Fiber Çeşitleri: Çubuk-Şekilli(a), U-Şekilli (b)..... 19   |
| Şekil 2.8.  | Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME)..... 21  |
| Şekil 2.9.  | Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu ( SFODME)..... 22  |
| Şekil 2.10. | Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Elemanları..... 26   |
| Şekil 2.11. | Tek-Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi..... 27  |
| Şekil 2.12. | Çift-Işın Yollu Absorpsiyon Spektrometresi..... 28  |
| Şekil 2.13. | Oyuk Katot Lambası..... 29  |
| Şekil 2.14. | Elektrotsuz Boşalım Lambası..... 31   |
| Şekil 2.15. | Alev Sisteminin Bileşenleri..... 33   |
| Şekil 2.16. | Alev öncesinde ve alevde gerçekleşen tepkimeler..... 34   |
| Şekil 2.17. | Bir Alevde Yanma Bölgeleri..... 36  |
| Şekil 2.18. | Bazı elementlerin alev absorbans profilleri..... 37   |
| Şekil 2.19. | (a)Türbüler Akışlı Bek, (b)Laminer Akışlı Bek..... 38   |
| Şekil 2.20. | Grafit Fırın Sistemi..... 39  |
| Şekil 2.21. | Soğuk Buhar / Akış-Enjeksiyon Sistemi..... 41   |
| Şekil 2.22. | Hidrür Oluşturma Sistemi'nin Yapısı..... 42   |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.23. | Dalga Boyu Seçici'nin Yapısı.....  | 43 |
| Şekil 2.24. | Foton-Çoğaltıcı Tüp'ün Yapısı.....   | 44 |
| Şekil 3.1.  | 1-dodekanolün yapısı.....  | 50 |
| Şekil 3.2.  | Difenil Karbazonun yapısı.....   | 50 |
| Şekil 3.3.  | USAE-SFODME Tekniğinin Uygulama Aşamaları .....  | 52 |
| Şekil 3.4.  | Sonikatör Optimizasyonu İçin Uygulanan Taramalar.....  | 54 |
| Şekil 3.5.  | Ekstraksiyon süresinin Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. pH: 4.5, Örnek Hacmi: 10 mL, Organik Çözücü Hacmi: 50 µL, Sıcaklık: 40 °C, Kompleksleştirici Derişimi: % 1 (w/v).....          | 55 |
| Şekil 3.6.  | Ortam pH' ının Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Örnek Hacmi: 10 mL, Organik Çözücü Hacmi: 50 µL, Sıcaklık: 40°C, Kompleksleştirici Derişimi: %1 (w/v), Ekstraksiyon Süresi: 3 dak..... | 56 |
| Şekil 3.7.  | 1-dodekanol hacminin Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. pH: 5.5, Örnek Hacmi: 10 mL, Sıcaklık: 40 °C, Kompleksleştirici Derişimi: % 1 (w/v), Ekstraksiyon Süresi: 3 dak.....             | 59 |
| Şekil 3.8.  | DPC derişiminin (w/v) Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. pH: 5,5 , Örnek Hacmi:10 mL, Sıcaklık: 40 °C, Ekstraksiyon Süresi:3 dak, Dodekanol Hacmi: 75 µL.....                            | 60 |
| Şekil 3.9.  | Sıcaklığın Hg(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi. pH: 5,5, Örnek Hacmi:10 mL, DPC Derişimi: %1 (w/v) , Ekstraksiyon Süresi: 3 dak, Dodekanol Hacmi: 75 µL .....                                    | 61 |
| Şekil 3.10. | Örnek hacminin Hg(II) ekstraksiyonuna etkisi. pH: 5.5, DPC Derişimi: %1 (w/v), Ekstraksiyon Süresi: 3 dak, Dodekanol Hacmi: 75 µL, Sıcaklık: 35 °C .....   | 63 |
| Şekil 3.11. | Çeşitli Emülsifikasyon Yöntemlerinin Etkisi. Sıcaklık: 35 °C, pH: 5,5, DPC Derişimi: % 1, Süre: 3 dak, Dodekanol Hacmi: 75 µL..  | 64 |
| Şekil 3.12. | Önderiştirilmemiş Hg (II) iyonları ile elde edilen kalibrasyon doğrusu.....  | 66 |
| Şekil 3.13. | Hg(II) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu.....   | 67 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1. Tek Damla Mikroekstraksiyon Tekniğinin Avantaj ve Dezavantajları.....  | 11           |
| Çizelge 2.2. Oyuk Katot Lambalarının Avantaj ve Dezavantajları.....   | 30           |
| Çizelge 2.3. AAS'de Kullanılan Çeşitli Yakıt Karışımları ve Elde Edilen Sıcaklıklar.....  | 35           |
| Çizelge 2.4. Zemin Absorpsiyonunu Çözmek için Kullanılan Yöntemler..  | 47           |
| Çizelge 3.1. USAE-SFODME Tekniğinde Kullanılabilecek Organik Çözücüler.....   | 57           |
| Çizelge 3.2. 4 mg/L Hg (II) Tayininde Yabancı İyon Etkisi.....  | 65           |
| Çizelge 3.3. USAE-SFODME Tekniğine Ait Bazı Analitik Performans Kriterlerinin Tanımlanması ve Hesaplanması.....                                       | 68           |
| Çizelge 3.4. USAE-SFODME Yöntemiyle Hg(II) Önderiştirme Tekniğine Ait Analitik Performans Değerleri.....  | 69           |
| Çizelge 3.5. Sertifikalı Toprak Örneği Çözme İşleminde Uygulanan Fırın Programı Bilgileri.....  | 70           |
| Çizelge 3.6. Sertifikalı Su Örneklerine ( <i>SPS-WW1</i> , <i>SPS-WW2</i> , <i>TMDA 61.2</i> ) Ekleme (Spike) ile Yapılan Hg(II) Analiz Sonuçları.... | 70           |
| Çizelge 3.7. Sertifikalı Örneklerin İçerik Bilgileri.....   | 71           |
| Çizelge 3.8. Musluk suyunda Hg(II) tayin sonuçları.....   | 72           |
| Çizelge 4.1. USAE-SFODME ve diğer önderiştirme yöntemlerini kullanarak Hg tayininin uygulamaları.....   | 77           |

## KISALTMALAR

|         |  |
|---------|--|
| AAS     | Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Atomic Absorption Spectroscopy)   |
| CFME    | Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu (Continuous Flow Microextraction)  |
| CPE     | Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (Cloud-Point Extraction)  |
| CPT     | Bulutlanma Noktası Sıcaklığı (Cloud-Point Temperature)   |
| CVAAS   | Soğuk-Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry)                  |
| DI-SDME | Doğrudan Daldırma Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Direct Immersion Single Drop Microextraction)              |
| DLLME   | Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction)                           |
| DPC     | Difenil Karbazon   |
| DSDME   | Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (Directly Suspended Drop Microextraction)                         |
| EDL     | Elektrotsuz Boşalım Lambası (Electrodeless Discharge Lamp)   |
| EF      | Zenginleştirme faktörü (Enrichment Factor)   |
| ETAAS   | Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)            |
| ETV     | Elektrotermal Buharlaştırma (Electrothermal Vaporisation)  |
| FAAS    | Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Flame Atomic Absorption Spectrometry)                            |
| GAC     | Yeşil Analitik Kimya (Green Analytical Chemistry)  |
| GC      | Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)  |
| HCL     | Oyuk Katot Lambası (Hollow Cathode Lamp)   |
| HF-LPME | Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (Hollow-Fiber Liquid-Phase Microextraction)                         |
| HPLC    | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography)                           |
| HS-SDME | Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Head-Space Single Drop Microextraction)                         |
| ICP-MS  | İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) |

|         |   |
|---------|---|
| IL-SDME | İyonik-Sıvı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Ionic-Liquid Single Drop Microextraction)                       |
| LLE     | Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (Liquid-Liquid Extraction)  |
| LLLME   | Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (Liquid-Liquid-Liquid Microextraction)                                  |
| LOD     | Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection)  |
| LOQ     | Tayin Sınırı (Limit of Quantitation)  |
| LPME    | Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu (Liquid-Phase Microextraction)  |
| PF      | Önderiştirme faktörü (Preconcentration Factor)  |
| PMT     | Foto Çoğaltıcı Tüp (Photo Multiplier Tube)  |
| RSD     | Bağıl Standart Sapma (Relative Standart Deviation)  |
| SPE     | Katı-Faz Ekstraksiyonu (Solid-Phase Extraction)   |
| SPME    | Katı- Faz Mikroekstraksiyonu (Solid-Phase Microextraction)  |
| SBSE    | Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon (Stir Bar Sorptive Extraction)                                 |
| SDME    | Tek Damla Mikroekstraksiyonu (Single Drop Microextraction)  |
| SFODME  | Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (Solidified Floating Organic Drop Microextraction) |
| USAE    | Ultrasonik Destekli Emülsifikasyon (Ultrasound Assisted Emulsification)                                   |
| US-EPA  | Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (United States – Environmental Protection Agency)                  |



## 1. GİRİŞ

Metal iyonları doğada ve canlı metabolizmasında solunum, beslenme ve deri emilimi yollarıyla birikme ve zaman içinde metabolizmayı etkileme eğilimindedir. Gün geçtikçe gelişen ve genişleyen endüstri uygulamaları nedeniyle, metal kalıntılarının çevreye salınımında büyük artış gözlenmektedir. Bu salınımın özellikle sanayi bölgelerinin yakınında bulunduğu nüfus yoğunluğuna sahip yerleşim alanları civarlarında olması, insan ve hayvanların içme suyu ve doğal sular yoluyla toksik atıklarla temas ihtimalini arttırmaktadır. En ufak metal zehirlenmelerinin bile sağlık üzerindeki etkisi düşünüldüğünde, çevresel örneklerde rutin metal analizinin yaşamsal önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Ancak söz konusu ortamlarda metal derişimlerinin genellikle mg/L, µg/L düzeylerinde olması ve bu ortamların karmaşık yapısı nicel tayini zorlaştırmaktadır. Cıva, çevreye ve sağlığa etkisi bakımından en tehlikeli ağır metal türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle cıva analizi ve takibi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi analitik kimya alanında popülerliğe sahip bir konudur.

Analitik çalışmaların genelinde örnek hazırlama basamağı, ilerleyen bölümlerde değinileceğı üzere, kaçınılması neredeyse imkansız bir basamak olup analizin hassasiyet, doğruluk ve hızını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, doğru, hızlı ve uygulaması kolay örnek hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesi analitik çalışmaların verimi açısından büyük önem taşımaktadır. Ağır metal türleri, çevresel kaynaklarda çok düşük derişimlerde bulunmalarına rağmen, bu düşük derişimlerde bile toksik etkiye sahip olmalarından dolayı, nicel analiz öncesinde tayin sınırlarına çekilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla metal iyonlarının analizinde yaygınlıkla 'Ekstraksiyon' yaklaşımı kullanılmakta olup son yıllarda daha sağlıklı ve güvenli yöntemlere ilgi artmış, bunun sonucunda 'Mikroekstraksiyon' terimi ortaya çıkmıştır. Mikroekstraksiyon terimi, hedef metal iyonlarının karmaşık matriksten ayrılması ve önderişirme yoluyla analit derişiminin analiz tekniğinin ölçüm sınırları içine çekilmesini ifade etmektedir. Ekstraksiyonda kullanılan tehlikeli çözücü kullanımının azaltılması ve sistemin minyatürleştirme yoluyla basitleştirilmesi, mikroekstraksiyon yaklaşımının temel prensibidir. Analitik kimya alanında metallerin mikroekstraksiyonu üzerine geliştirilmiş pek çok teknik mevcuttur.

Ancak var olan tekniklerin her metale uygulanamaması, ekonomik sıkıntıları ve uygulamalarındaki zorluklar nedeniyle bu konuda yeni teknikler geliştirilmeye devam edilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, metal iyonlarının sulu ortamdan organik ortama ekstraksiyonunu incelemek, minyatürleştirmek ve hızlandırmak için etkinliği kanıtlanmış bir yöntem olan *Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)* ile sıvıların emülsifikasyonu için kullanılan *Ultrasonik Destekli Emülsifikasyon (USAE)* yöntemini birleştirerek hızlı ve etkili bir teknik geliştirmektir. Bu amaç doğrultusunda, sulu ortamda bulunan cıva iyonlarının 1-dodekanol içine ekstraksiyonu ve ekstraksiyon için gereken optimum şartların belirlenmesine çalışılmıştır. Cıvanın ekstraksiyonunu sağlamak için, cıvanın difenilkarbazon ile kompleks oluşturma özelliğinden yararlanılmıştır. Ekstraksiyon kinetiğinde ara yüzey alanının büyüklüğünün, ekstraksiyon hızını direkt olarak etkilemesi nedeniyle, ekstraksiyon çözücüsü ve sulu faz arasındaki dağılımın artırılması için, ultrasonik enerji kullanımı düşünülmüştür. Bunun için ekstraksiyon işlemi, ultrasonik banyo içinde gerçekleştirilmiştir. Uygulama sonunda incelenen metal derişimi, *Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS)* ile tayin edilmiş ve metodun analitik özellikleri belirlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

Eski çağlardan beri bilinen cıva elementi, günümüzde endüstriden tıpa kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Kimi durumlarda oldukça gerekli olan cıva, kullanım alanları, yaygınlığı, metabolizmada birikme eğilimi ve düşük dozlarda bile yüksek toksisitesi nedeniyle insan ve çevre sağlığıyla ilgili önemli bir tehdit teşkil etmektedir.

Cıva elementi, yer kabuğunda doğal olarak bulunmaktadır. Ayrıca doğal yollarla atmosferde de bulunur ancak günümüzde asıl kaynağı, endüstriyel faaliyetlerin yoğunluğu sonucu oluşan kirliliktir. Cıvanın elementel ve tuz formları, endüstride ve günlük hayatta aşağıda belirtildiği gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu alanlar; laboratuvar cihazları (termometreler, barometreler, manometreler), manuel tansiyon ölçme aletleri, dişçilik malzemeleri (amalgam dolgu olarak), cıva buharlı lambalar (floresanlar) ile reklam ışıklandırmaları, yüzey koruyucu boyalar, böcek ve mantar öldürücü ilaçlar, bazı piller, cıva arklı redresörler, tıpta bazı tedaviler ve eczacılık, elektrik devre anahtarları, altın ve klor üretimi, krematoryumlar ve kömürle çalışan elektrik santralleri olarak sıralanabilir.

Belirtilen kullanım alanlarından bazılarının kullanımdan kalkmış veya kaldırılıyor olması (civalı ölçüm aletleri yerine elektronik cihazlar, amalgam dolgu yerine yeni malzemeler, yeni tedavi yöntemleri vb.), akut zehirlenme vakalarının sayısını azaltsa da, endüstriyel kirliliğin yol açtığı riskler halk ve çevre sağlığı bakımından gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır.

Cıvaya maruz kalan bireyin görebileceği zarar ve cıvanın vücuttaki dağılımı, birkaç faktöre dayanır. Bunlar,

1. Alınan doz
2. Dozun alındığı süre aralığı
3. Bireyin yaşı ve fiziksel özellikleri
4. Maruz kalınan cıvanın kimyasal formu (metalik, organik veya inorganik)
5. Maruz kalma şekli (yeme, içme, soluma, dokunma vb.)

olarak sıralanabilir.

Tehlikeli cıva bileşikleri, inorganik cıva tuzları, organik cıva bileşikleri ve metalik cıva olarak üç grupta toplanır:

- *İnorganik cıva tuzları* suda çözünebilir olup toksisite oranları, sudaki çözünürlükleriyle doğru orantılıdır. Cıva'nın (I) değerlikli bileşikleri genelde düşük çözünürlüğe sahiptir ve toksik etkileri cıvanın (II) değerlikli bileşiklerinden daha azdır. İnorganik cıva tuzları, oral yoldan alındıklarında, sudaki çözünürlüklerine bağlı olarak metalik cıvadan çok daha tehlikelidirler [1]. Örneğin metalik cıvanın yaklaşık 70 kg'lık bir insan için ölümcül dozu 100 g iken, cıva(II) klorür için aynı değer 0,5 g'dır [2]. Bu tuzlar düşük uçuculuğa sahip olduklarından, buharlaşma ve soluma yoluyla zehirlenme, düşük bir olasılıktır. Ayrıca yağda çözünemediklerinden, kan-beyin bariyerini geçebilen miktar çok azdır. Vücutta daha çok karaciğer ve böbrekte etki gösterirler.
- *Metalik cıva* iki şekilde tehlike arz eder. İlki metalik cıva buharına maruz kalınmasıdır. Oda sıcaklığında cıvanın buhar basıncı, güvenli seviyenin 100 kat üzerindedir ve yüzeydeki çatlak ve girintilerde metalik cıva bulunması durumunda, buharlaşma ve bu buharın solunması yoluyla zehirlenmeye yol açabilir. Ayrıca cıvanın buhar basıncı, her 10°C'lik artış ile iki katına çıkmakta, dolayısıyla ortamdaki sıcaklık artışı cıva buharından kaynaklanan risklerin artışı da beraberinde getirmektedir. Bu şekilde zehirlenme yaşayan diş hekimi vakaları mevcuttur. Solunan cıva buharı vücutta, özellikle de merkezi sinir sisteminde birikir. Metalik cıva, ağız yoluyla kazara alınması durumunda, sindirim sistemi boyunca absorplanarak oldukça düşük (alınan dozun yaklaşık %0,01' i kadar) olması nedeniyle, nadiren akut toksik etkiye neden olur [3]. Buna karşın, buhar halindeki metalik cıva, akciğer dokusunda neredeyse %100 absorplanır [4,5]. Metalik cıvanın, sulu ortamlarda bulunan bazı bakteriler tarafından biyolojik olarak organik cıva bileşiklerine dönüştürülebilmesi ise ikinci yoldur. Bu şekilde dönüşüme uğrayan cıva (metil cıva), besin zinciri boyunca ilerler ve biyobirikim yoluyla en sonunda insana kadar ulaşır. 1950' li yıllarda Japonya'nın Minimata kentinde yaşayan 800' den fazla kişi bu yolla zehirlenmiş ve hayatlarını kaybetmişlerdir [6].

- Yağda çözünebilen *organik cıva bileşikleri*, kan-beyin bariyerini aşabilir ve nörolojik hasara yol açarlar. Depresyon ve davranış bozuklukları görülebilir. Özellikle beyincik ve görsel korteks hasar alır. Zararlı etkiler, haftalar, bazen aylar sonra bile ortaya çıkabilir [7]. Metil cıvanın, ikinci ve üçüncü dünya ülkelerinde fungusit olarak kullanımının, ilaçlanan bitki ve sebzelerin tüketimiyle daha direkt zehirlenme vakalarına yol açtığına dair kayıtlar mevcuttur [8,9,10].

Günlük yaşamda neredeyse her birey, metabolizmasında eser miktarda cıva taşır. Ancak endüstriyel kirlilik bölgeleri çevresinde yaşamak, kirli sulardan tutulan deniz ürünleri ve cıva içeren fungusit ve pestisitlerin kullanıldığı topraklarda yetişen ürünlerle beslenmek, cıva kullanımının olduğu bir sanayi dalında çalışmak, laboratuvarlarda cıva ve türevleriyle deneysel çalışmalar yapmak, eski tip amalgam dolgu tedavisi yaptırmak vb. nedenler cıvanın vücutta birikim ve zehirlenme riskini arttırmaktadır.

### **2.1. Metal İyonlarının Ekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi**

Analitik yöntemler yüksek doğruluk ve geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmalarına karşın, analitik cihazların hassasiyeti, analiz edilecek matriksin yapısına büyük ölçüde bağımlıdır. Ayrıca analitik cihazların sadece bir kısmı, örneğin doğrudan analizini sağlayacak hassasiyete sahiptir. Bu husus, birçok durumda analitik ölçümden önce, örnek hazırlama basamağının uygulanmasını zorunlu kılar. Örnek hazırlama basamağı, analitin içinde bulunduğu matriksten uzaklaştırılması, matriksten izole edilmesi ve mümkünse önderiştirilmesini ifade etmektedir. Ayrıca bu basamak, analitik yöntemin hızını belirleyen temel etken olarak kabul edilmektedir [11]. Bu amaçla kullanılacak birçok yaklaşım mevcuttur. Bunlardan biri de minyatürleştirme işlemidir. Örnekleme, örnek hazırlama, analiz, hesaplama ve istatistiksel değerlendirme aşamalarını içeren analitik metot uygulamalarında, her aşama, metodun doğruluğu, kesinliği ve hassaslığı üzerinde doğrudan etkilidir. Bu aşamalar arasında en çok zaman kaybettiren kısım kuşkusuz örnek hazırlama safhasıdır. Ayrıca çevre dostu yaklaşımlar ve düşük maliyet arayışı da araştırmacıları daha hızlı, basit, temiz ve hassas tekniklerin arayışına yöneltmiştir.

İdeal bir örnek hazırlama yönteminin sahip olması gereken özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- Örnek kaybı minimum, analitin kazanımı maksimum olmalıdır.
- Ortamda bulunan analit harici yabancı maddeler rahatça uzaklaştırılabilmelidir.
- Basit, hızlı ve ucuz bir yöntem olmalıdır.
- Analitik cihazlarla uyumlu olmalıdır.
- Temiz enerji kullanılmalıdır.
- Kimyasal bakımdan çevre ve insan sağlığıyla barışık olmalıdır [17].

*Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (LLE)* ve *Katı-Faz Ekstraksiyonu (SPE)* gibi klasik ekstraksiyon yöntemlerinin,

- yüksek hacimde toksik çözücü kullanımı ve bunun çevresel ve ekonomik anlamda tercih edilmemesi,
- faz ayırımının zorluğu,
- düşük önderiştirme faktörleri,
- otomasyonun zorluğu,
- uzun zaman gerektirmesi,
- atık ortaya çıkarması ve atık yönetiminin zahmetli olması ve
- katı faz kullanımında gözeneklerin tıkanması

gibi dezavantajları, araştırmacıları, mevcut ekstraksiyon kavramını minyatürleştirmeye yönlendirmiş, böylece de mikroekstraksiyon kavramı son yıllarda artan bir popülerlik kazanmıştır [12].

Yöntem olarak mikroekstraksiyon işleminin uygulanmasında en önemli etken, son yıllarda bilim dünyasında gittikçe önem kazanan *Yeşil Analitik Kimya (GAC)* yaklaşımıdır. GAC' nin temel hedefi, toksik kimyasalların kullanımının sınırlandırılması ve analitik metotların minyatürleştirme ve otomasyon yoluyla insan ve çevre sağlığına zararsız, temiz uygulamalara dönüştürülmesidir [13].

Mikroekstraksiyon yöntemleri,

- geleneksel LLE ve SPE' de büyük miktarlarda kullanılan pahalı ve toksik çözücü miktarını mikrolitre seviyesine indirmeleri,
- buharlaştırma veya saflaştırma gibi ekstra işlemlere gerek duymamaları,
- yüksek zenginleştirme faktörü elde etmeye imkan sağlamaları,
- otomasyona uygun olmaları,
- ekstraksiyon ve zenginleştirmenin yanında yabancı maddelerin ayırma işleminin de yapılabilmesi ve
- ekstraksiyon sonrasında örneğin doğrudan analitik cihaza enjekte edilebilmesi

gibi avantajlarından dolayı son yıllarda diğer klasik ekstraksiyon yöntemlerinin yerlerini almaya başlamışlardır [14].

Bu yaklaşımın sonucu olarak 1990'da, Arthur ve Pawliszyn, yeni bir yöntem olan Katı-Faz Mikroekstraksiyonu (SPME) yöntemini uygulamışlardır [15]. Bu yöntemde, hava ya da su matriksindeki maddeler, erimiş silika üzerindeki polimer kaplı fibere ekstrakte olur [16]. Kullanılan ekstraksiyon fazı genellikle yüksek molekül ağırlıklı bir sıvı polimer ya da geniş bir yüzey alanına sahip gözenekli bir katı sorbenttir [17]. Basit, hızlı, duyarlı ve organik çözücü kullanımı gerektirmeyen bir örnek hazırlama yöntemi olan SPME sistemleri, 1993 yılından itibaren ticari olarak da üretilmeye ve uygulanmaya başlamıştır.

Klasik örnek hazırlama yöntemleri ile karşılaştırıldığında SPME' nin önemli avantajları vardır [18, 19, 20, 21]:

- Hızlı, basit, organik çözücü gerektirmeyen ve hassas bir ekstraksiyon metodudur.
- Analitler, matriks ortamından ekstrakte edilirken aynı zamanda zenginleştirilir.
- Basit ve etkili bir adsorpsiyon/desorpsiyon tekniğidir.
- Geniş bir derişim aralığında doğrusal sonuçlar vermektedir.
- Taşınabilir boyutlarda portatif hale getirilebilecek kadar küçük mekanizmalıdır.
- Çok düşük analit miktarlarında bile hassas ölçüm yapmak mümkündür.

Bütün bu avantajlarına rağmen SPME uygulamalarının bazı çok önemli dezavantajları da vardır:

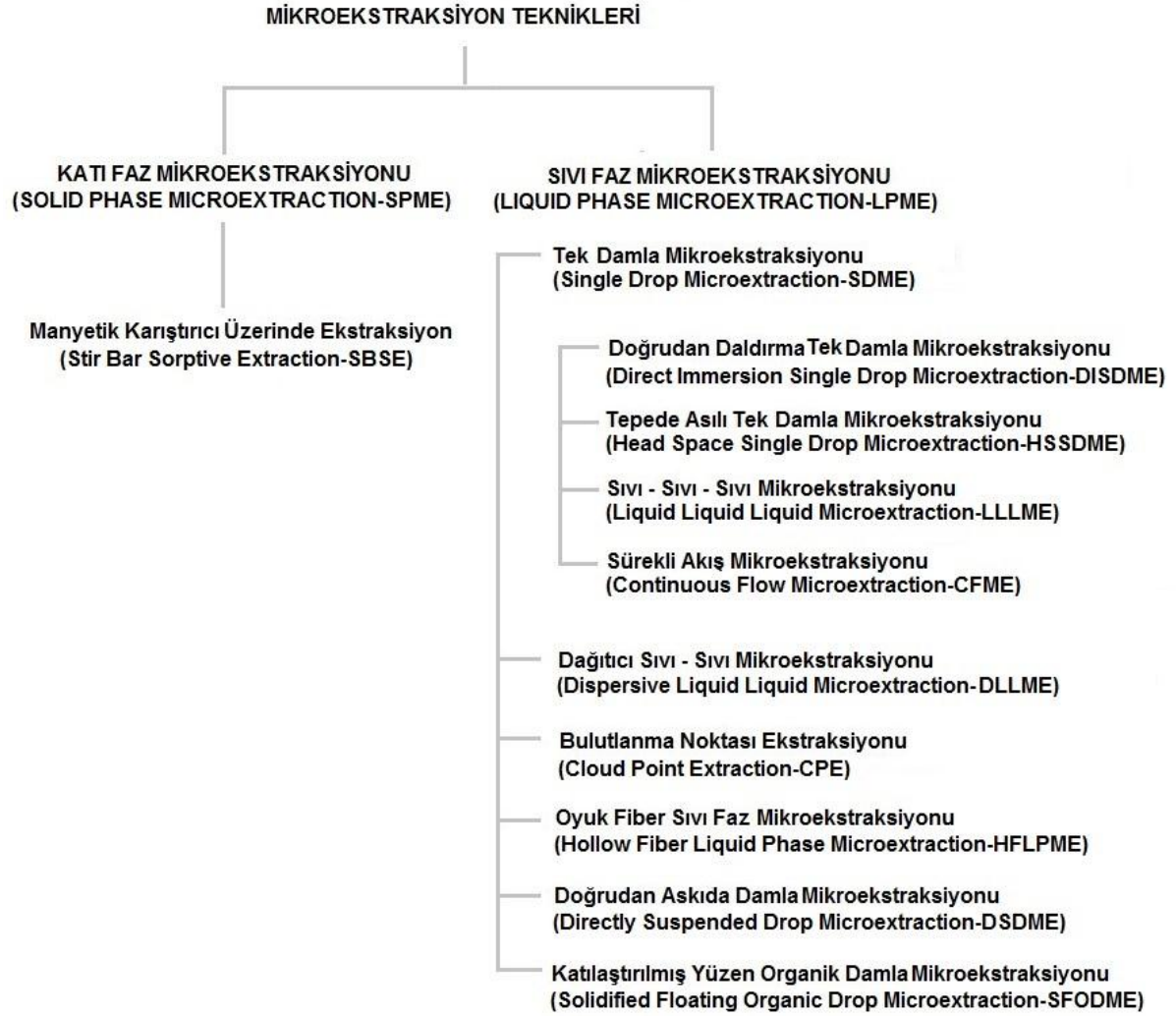
- Termal desorpsiyon ortamında nispeten düşük sıcaklıklar ( genelde 240-280°C ) gerektirirler.
- Kullanılan fiberler, organik çözücü ile temasta kararsızlık gösterir ve şişerler (bu durum HPLC ile kullanımında büyük ölçüde sınırlama yaratır).
- Fiberlerde kırılmalar ve kaplamalarda sıyrılmalar meydana gelebilir.
- İğnelerde eğilme meydana gelebilir ve bu da yüksek maliyete yol açar [20].
- Aparatların kullanım sayısı sınırlıdır [22].
- Tekrarlanabilirlik düşük ve seçicilik azdır [18].

Ancak bu dezavantajlara rağmen SPME teknolojisi biyoanalitik, çevre ve gıda gibi birçok alanda kullanılmaktadır [23].

Bu problemlerin üstesinden gelmek için, sonraki yıllarda daha basit ve daha ucuz bir seçenek olan Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu (LPME) geliştirilmiştir. LPME, LLE ile aynı mantığa sahip olup LLE' nin çok daha az organik çözücü kullanılan bir türüdür [21]. LPME' nin klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonundan en önemli farkı ekstraksiyon sıvısı hacminin mikrolitre düzeylerine indirilmesidir. Bu sayede zenginleştirme yapılırken, hem çözücü kaybı önlenir hem de çözücünün buharlaştırılmasına gerek kalmaz [14]. LPME' de analit genellikle sulu bir örnek (verici faz) içerisinde. Alıcı faz olarak su ile karışmayan organik bir çözücünden küçük bir miktar kullanılır.

Bu kısımda anlatılacak olan mikroekstraksiyon teknikleri, Şekil 2.1' de gösterilmiştir.

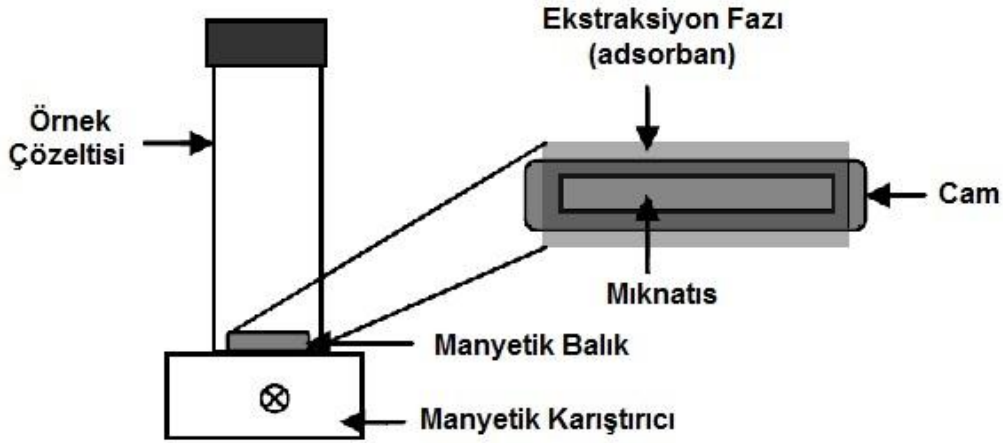




Şekil 2.1. Yaygın Olarak Kullanılan Mikroekstraksiyon Teknikleri

### 2.2.1. Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon (SBSE)

1999 yılında Baltusen ve çalışma arkadaşları tarafından literatüre kazandırılan bu teknik, üzeri ekstraksiyon fazı ile kaplanmış manyetik çubuğun, sulu örnek içinde karıştırılmasına dayanır [24]. Ekstraksiyon sonrasında apolar ya da yarı-polar analit, ekstraksiyon çubuğundan ya termal desorpsiyon ile ya da organik çözücüler (metanol, asetonitril vb.) yardımıyla geri alınır ve analitik cihaza gönderilir [25,26]. Sistemin şematik gösterimi Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2. Manyetik Karıştırıcı Üzerinde Ekstraksiyon Sistemi

Bu sistemin temel problemleri;

- özel tasarım termal desorpsiyon gerektirmesi ve
- tam otomasyona uygun olmaması [18]

olarak sıralanabilir. Ancak zorluklarına rağmen SBSE yöntemi, karmaşık matrisler söz konusu olduğunda SPME' den daha verimlidir.

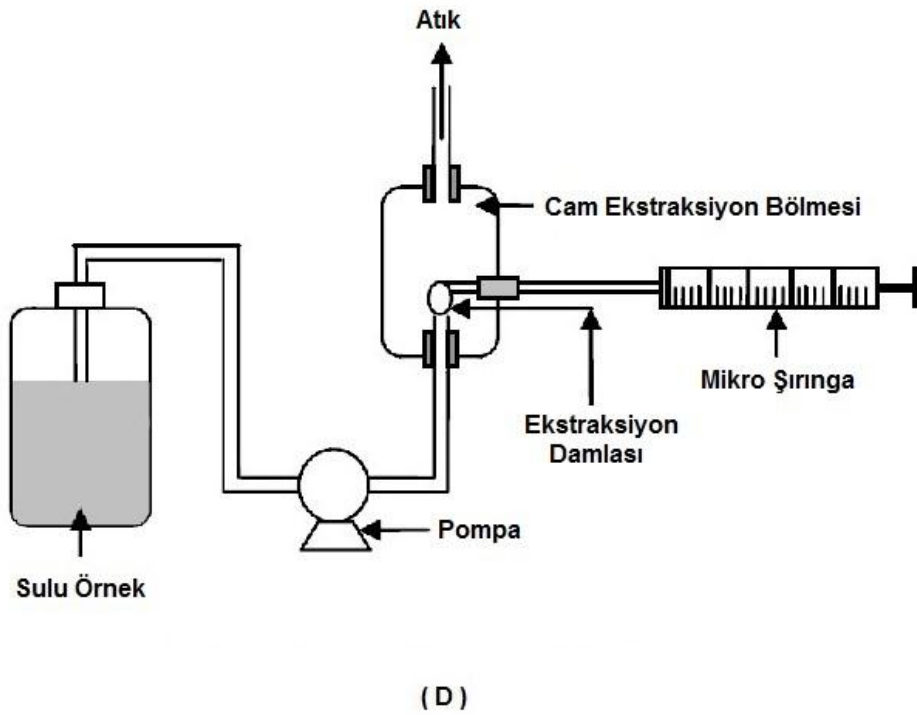
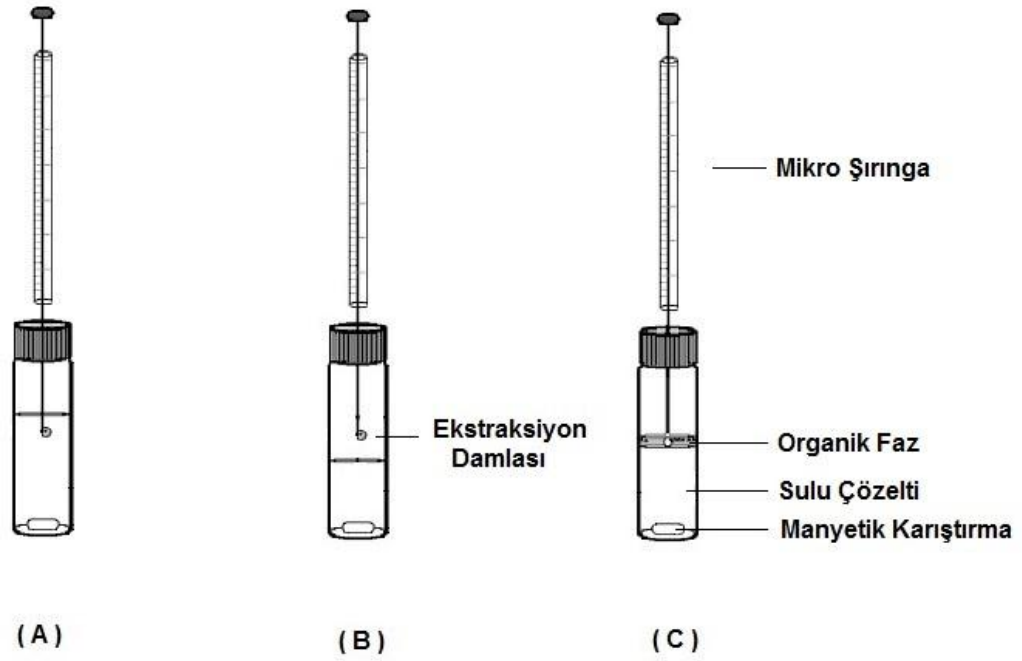
### 2.1.2. Tek Damla Mikroekstraksiyonu ( SDME)

İlk kez Jeannot ve Cantwell tarafından 1996' da geliştirilen SDME yönteminde, sulu ortamda çözülmüş ya da gaz halde bulunan analit, bir mikro şırınganın ucunda asılı halde duran organik damlacığa pasif difüzyon ile ekstrakte olur. Ekstraksiyon işleminin ardından damla şırıngaya geri çekilerek analitik cihaza gönderilir [27]. Sistemin avantaj ve dezavantajları [17] genel olarak Çizelge 2.1' deki gibi özetlenebilir:

Çizelge 2.1. Tek Damla Mikroekstraksiyon Tekniğinin Avantaj ve Dezavantajları

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>AVANTAJLAR</b>    | <ul style="list-style-type: none"><li>• Düşük bütçe gerektirmesi</li><li>• Ekipmanın basit olması ve kolay kullanım</li><li>• Süreç öncesinde herhangi bir ön işleme gerek duyulmaması</li><li>• Kullanılan organik çözücü miktarının (yeşil kimya hedefine uygun olarak) minimum düzeyde olması</li><li>• Sulu çözelti içinde analitlerin türlendirilebilmesi</li><li>• İşlem esnasında analitin buharlaşma yoluyla kaybının olmaması</li><li>• Analitik cihazlara kolayca entegre edilebilmesi [28, 29, 30]</li></ul> |
| <b>DEZAVANTAJLAR</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Organik damlacığın karıştırılan sıvı içerisindeki fiziki kararsızlığı</li><li>• Damlacığın yüzey alanının küçük olması nedeniyle ekstraksiyonun sınırlanması</li><li>• Ekstraksiyon işleminin yavaş bir kinetiğe sahip olması nedeniyle uzun sürmesi</li></ul>  |

Farklı analit türleri karşısında yöntemin uygulanabilme potansiyelini artırmak, engellemeleri azaltmak ve analiti matriksten daha iyi izole edebilmek böylece yöntemi daha karmaşık matrikslere uygulayabilmek amacıyla, SDME' nin farklı şekilleri geliştirilmiştir. Genel olarak dört ana grupta incelenebilen bu uygulamalar şematik olarak Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. SDME' nin Çeşitleri: (A) Doğrudan Daldırma Tek Damla Mikroekstraksiyonu (DI-SDME), (B) Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (HS-SDME), (C) Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (LLLME) ve (D) Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu (CFME)

### **2.1.2.1. Doğrudan Daldırma Tek Damla Mikroekstraksiyonu (DI-SDME):**

Bu yöntemde, mikro şırınganın ucunda asılı halde bulunan apolar organik damla, manyetik balıkla karıştırılmakta olan sulu çözeltinin içerisine daldırılır. Ekstraksiyon sıvı fazdan organik faza doğru gerçekleşir. Bu yöntem aynı zamanda statik SDME olarak da tanımlanır [21, 31, 32]. Yöntemin basitliği ve kolay uygulaması yanında, yüksek karıştırma hızlarında şırınga ucundaki mikro damlanın kararsızlaşması, kullanılan damla boyutunun mikro düzeyde olması nedeniyle ekstrakte edilebilen analit miktarının da sınırlı kalması ve kullanılacak organik çözücü çeşidinin sınırlı olması yöntemin uygulamasını sınırlandırmaktadır [21].

### **2.1.2.2. Tepede Asılı Tek Damla Mikroekstraksiyonu (HS-SDME):**

Uçucu, yarı-uçucu ve gaz haldeki örnekler için kullanılan bu yöntemde ekstraksiyon damlası ısıtılan sulu çözeltinin üzerinde şırınga ucunda, boşlukta asılı tutulur. Gaz hale geçen analit, boşlukta asılı duran bu damlaya ekstrakte olur. Bu nedenle matriksteki yabancı maddelerin elimine edilmesi çok kolaydır. Ekstraksiyon sonrasında damla şırıngaya geri çekilerek, analitik cihaza enjekte edilir. Damlanın kararlılığı, sulu fazın içinde uygulanan diğer üç sistemden daha yüksektir. Ayrıca bu yöntemde faz ayırımının çok net olmasından dolayı karmaşık matrikslerin analizi daha kolaydır [33, 34]. Sistemin en önemli avantajıysa, çok çeşitli çözücülerin ekstraksiyon için kullanılabilmesidir [21]. Ayrıca kullanılacak çözücü sulu fazla temas etmediği için, çözücünün sudaki çözünürlüğü, bu yöntemde dikkat edilmesi gereken noktalardan biri değildir. Tüm bu olumlu yönlerine karşın HS-SDME uygulanacağı zaman, kullanılacak çözücünün buhar basıncının, buharlaşma yoluyla kayba neden olmayacak kadar düşük olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca çok çeşitli çözücüler kullanılabilmesine rağmen, su benzeri çözücüler yüzey gerilimleri yeterince yüksek olmadığı için iğnenin ucundan düşebilir [31].

**2.1.2.3. Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (LLLME): Üç Fazlı Sistem** olarak da adlandırılan bu yöntemde pH' in ayarlanabildiği verici faz, organik çözücü faz ve pH' in ayarlanabildiği alıcı faz olmak üzere üç faz vardır ve alıcı faz olarak kullanılan mikro damla, sulu örneğin yüzeyinde teflon bir halkayla desteklenen organik faz içinde asılı durumdadır [35]. Analit, verici fazdan önce organik faza geçer, ardından organik fazın içinde asılı durumda bulunan mikro damlaya ekstrakte olur. Sulu faza alınan ekstrakt çeşitli analitik cihazlarla analiz edilebilir [14]. Sistemin konfigürasyonu yüksek hızlarda karıştırma yapılmasına uygundur. Yöntem her işlem sonrasında kabın yıkanmasını gerektirmesi, kap içerisinde teflon halkanın konumunun ayarlanma zorluğu ve yardımcı halkanın her zaman belli bir konumda sabit tutulmasının gerekmesi gibi dezavantajlara sahiptir [31].

**2.1.2.4. Sürekli Akış Mikroekstraksiyonu (CFME):** Ekstraksiyonun, manyetik karıştırma yoluyla hızlandırıldığı diğer üç sisteme karşın, bu sistemde sulu örnek, camdan yapılmış ekstraksiyon haznesi içine sürekli tazelenen şekilde pompalanır. Bu esnada örneğin hazneye alındığı noktada, bir mikro şırınga yardımıyla organik damlacık asılı halde tutulur. Sisteme gönderilen örnek, damlayla temasının ardından sistem dışına atılır. Atılan örnek tekrar sisteme geri verilerek ekstraksiyon için ihtiyaç duyulan toplam örnek hacmi daha da azaltılabilir [36, 37]. Bu sistemde, hem akıştan kaynaklanan moleküler momentum hem de pasif difüzyon etkisi, analitin organik damlacığa ekstraksiyonunu sağlar [38]. Mikro damlacığın boyutunun tamamen kontrol altında olması, istenmeyen hava baloncuklarının engellenmesi ve oldukça yüksek önderiştirme faktörlerinin elde edilebilmesi sayesinde düşük örnek hacimleriyle çalışılabilmesi yöntemin önemli avantajlarından [21].

Ekstraksiyon fazının sabit bir pozisyonda tutulduğu statik LPME yöntemlerine alternatif olarak He ve Lee tarafından geliştirilen yeni bir LPME tekniğinde, sulu faz, iç çeperleri organik ekstraksiyon fazıyla kaplı bir mikro şırıngaya manuel olarak ileri geri birçok sefer pompalanarak ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir. Ekstraksiyon işleminin ardından organik faz analiz için analitik cihaza gönderilir. Sulu fazın sürekli hareket içinde olduğu bu yöntem *Dinamik Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu* olarak adlandırılmıştır [39, 31].

Dinamik yöntemlerin statik olanlardan başlıca üstünlükleri,

- çok daha yüksek zenginleştirme faktörlerine ulaşmaları,
- daha kısa sürede sonuçlanmaları ve
- çözücü seçimi yapılırken daha esnek davranılabilmesi

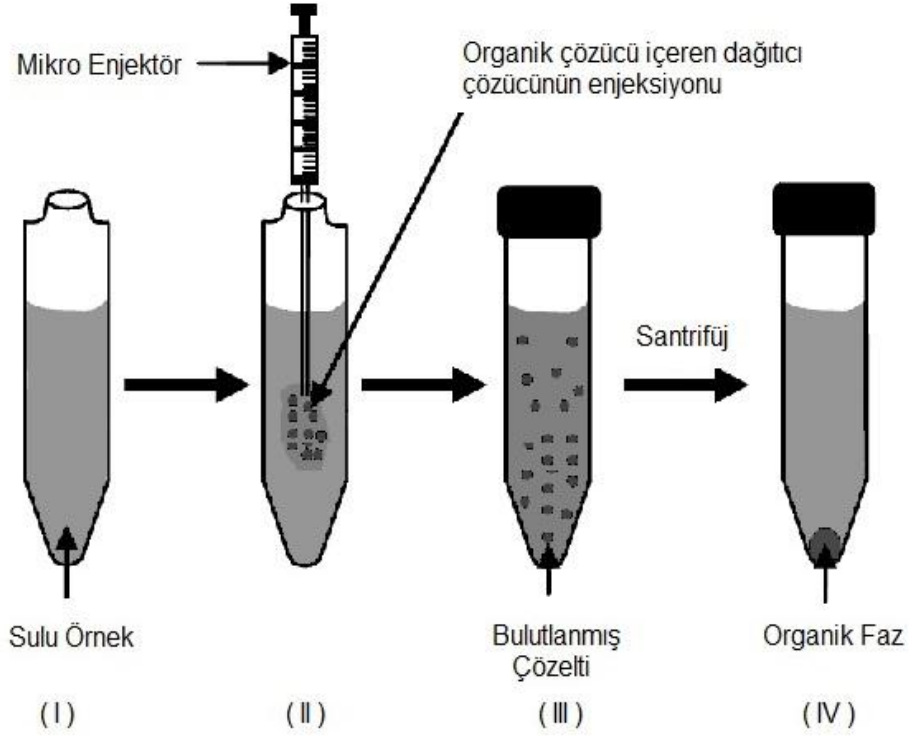
olarak sıralanabilir. Ancak tüm avantajlarının yanında dinamik yöntemlerin göz ardı edilemeyecek zorlukları da vardır. Bunlar,

- manuel uygulama nedeniyle hassasiyetin ve tekrarlanabilirliğin düşük olması ve
- şırınga kullanımının ve yöntemin uygulamasının zorluğu

olarak sıralanabilir.

### **2.1.3. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DLLME)**

İlk kez Assadi ve arkadaşları [40] tarafından ortaya konulan bu yöntem, sulu örneğin içine dağıtıcı çözücüyle beraber katılan mikrolitre düzeyindeki ekstraksiyon çözücüsünün birçok damlacığa dağılarak analitle buluşmasını temel alır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak yoğunluğu sudan büyük ve su ile karışmayan klorobenzen, karbontetraklorür ve tetrakloroetilen gibi çözücüler kullanılırken dağıtıcı çözücü olarak aseton, etanol, metanol ve asetonitril gibi su ile karışan polar çözücüler kullanılır [21, 31]. Ekstraksiyon sonrası karışım santrifüjden geçirilir ve ekstraksiyon fazı deney tüpünün dibine çöker. Daha sonrasında, dipteki faz uygun analitik cihaz kullanılarak analiz edilebilir. Yöntemin uygulaması Şekil 2.4' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu(DLLME)'nin Uygulama Basamakları

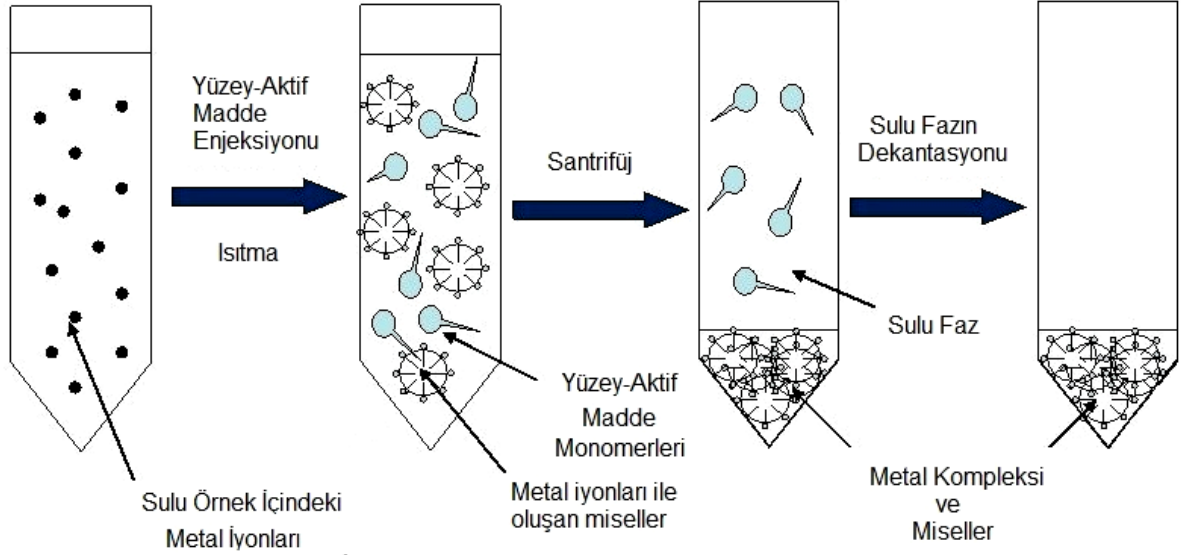
Yöntemi diğer yöntemlerden ayıran en temel özellik, kullanılan mikro damlanın çözücü yardımıyla dağıtılarak ekstraksiyon için diğer damla yöntemlerine kıyasla çok geniş bir yüzey alanı elde edilmesidir. Ekstraksiyon yüzeyindeki bu artış sadece ekstraksiyon verimini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda işlemin çok daha kısa bir sürede (neredeyse saniyeler içinde) tamamlanmasını sağlar. Uygulamanın kolaylığı ve düşük maliyeti yöntemin diğer artılarıdır. Ancak otomasyona uygun olmaması, seçiciliğin olmaması, karışık matrisler için uygulanamaması ve üçüncü bir çözücü kullanımı nedeniyle analitin dağılım katsayısının düşmesi yöntemin zayıf yanlarıdır [21].

#### 2.1.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

İlk olarak Watanabe ve arkadaşları tarafından [41] uygulanan CPE, diğer LPME teknikleriyle karşılaştırıldığında, farklı bir mekanizmaya sahiptir. Bilindiği üzere iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin birçoğu, *Bulutlanma Noktası Sıcaklığı (CPT)* olarak tanımlanan bir sıcaklık değerinin üzerine çıktığında sulu ortam içerisinde miseller oluşturarak tortulanma eğilimi gösterir.



CPE yöntemi, yüzey aktif madde içeren metal çözeltilerinde metal iyonlarının bu misellerin içinde hapsolarak hidrofobik bir kompleks oluşturması ve sulu fazdan ayrılması prensibine dayanır [42]. Santrifüjle ayrılan küçük hacimli hidrofobik faz analitik cihaza gönderilir. Uygulama aşamaları Şekil 2.5' de gösterilmiştir.



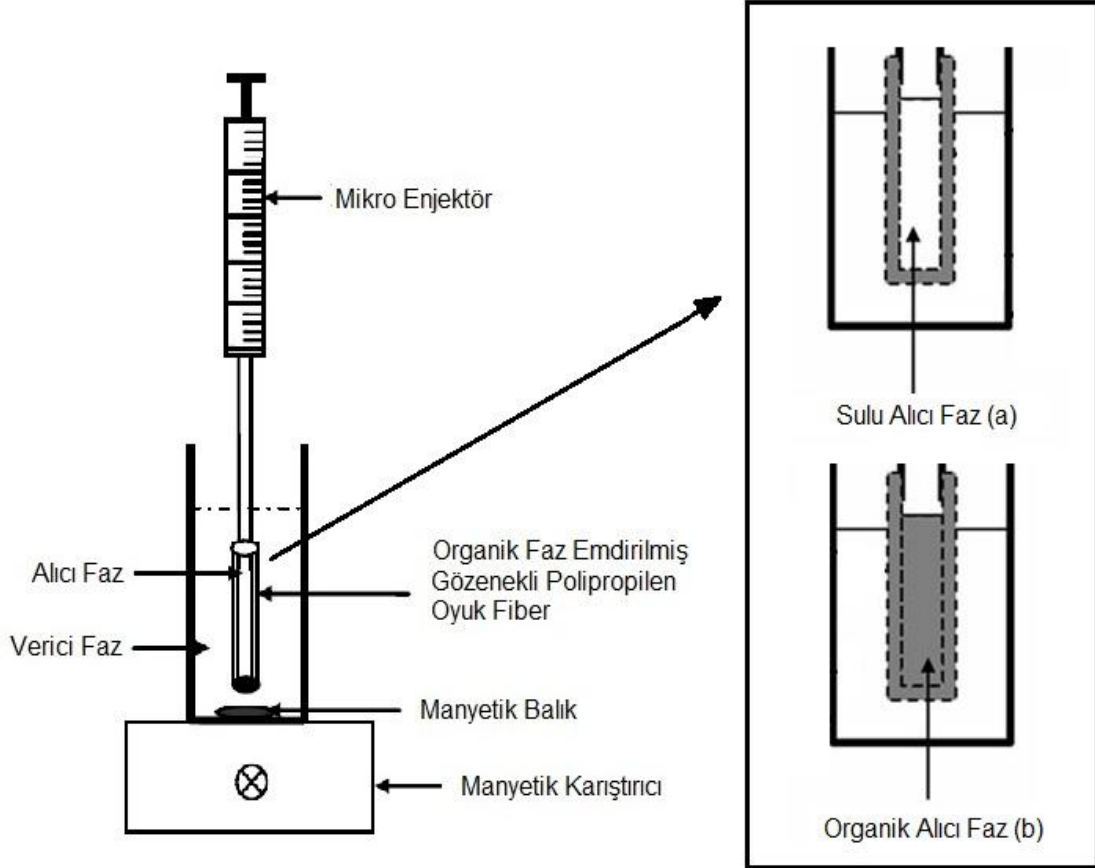
Şekil 2.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)'nin Uygulama Basamakları

Yöntem, kolaylık ve güvenli uygulanabilirlik, düşük maliyet ve çok çeşitli örneklere uygulanabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak yöntemin birçok aşamadan oluşması, yöntemi zahmetli hale getirmekte ve tekrarlanabilirliği düşürmektedir. Ayrıca otomasyonu zordur [11].

### 2.1.5. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (HF-LPME)

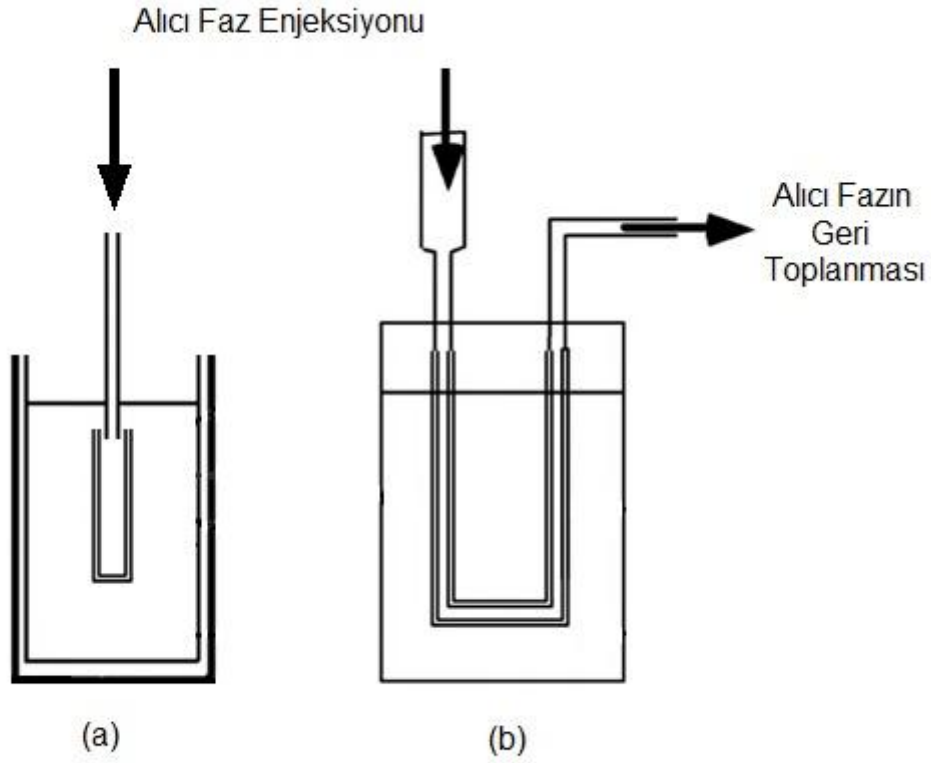
Bu teknik, kullanılan organik çözücünün kararlılığını arttırmak amacıyla genellikle polipropilenden yapılmış bir oyuk fiber kullanımına dayanır. İlk olarak 1999'da Pedersen ve Bjergaard tarafından geliştirilen yöntemde [43,44], *verici faz* (sulu örnek), *alıcı faz* (oyuk fiberin içerisine adapte edilmiş halde) ve bu iki fazı birbirinden ayıran bir tür fiber katman bulunur. Kullanılan fiber katmanın gözenekleri, ekstraksiyonu sağlayan organik faza doyurulmuş haldedir ve bu kısım *destekleyici sıvı membran* olarak adlandırılır [45]. Alıcı fazla doldurulmuş oyuk fiber, sulu örnek içine doğrudan daldırılarak ekstraksiyonun gerçekleşmesi sağlanır.

Bahsedilen konfigürasyon 'iki fazlı' ve 'üç fazlı' olmak üzere iki şekilde uygulanabilmektedir. Her iki şekilde de verici faz sulu bir sistemdir. Buna karşılık iki fazlı sistemde oyuk fiberlerin ortası da organik fazla doluyken üç fazlı sistemde organik faza doydurulmuş fiberlerin arasında yine sulu bir faz bulundurulur. İki-fazlı ve üç-fazlı HF-LPME yönteminin uygulaması Şekil 2.6' da görülebilir.



Şekil 2.6. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu, (a) İki-fazlı Sistem (b) Üç-Fazlı Sistem

Yöntem, statik ya da dinamik olarak uygulanma imkanına sahiptir. Statik uygulamada, alıcı faz bir mikro şırınga yardımıyla oyuk fibere gönderilirken dinamik uygulamada ise bu mikro şırınga programlanabilir bir pompaya bağlanır [21, 46]. Uygulama sonrası ekstraksiyon fazı geri şırıngaya çekilerek, analitik ölçüme gönderilir. Kullanılan oyuk fiberler bir mikro enjektörün ucunda takılı bir ucu kapalı çubuk ya da iki ucu da enjektöre bağlı 'U' şeklinde olabilir [43, 47]. Oyuk fiber çeşitleri Şekil 2.7' de gösterilmiştir. Alıcı faz hacmi 2-30  $\mu\text{L}$  arasında olabilirken, verici faz hacmi 50  $\mu\text{L}$  ile 1 L arasında değişebilir [21, 45, 48].



Şekil 2.7. Oyuk Fiber Çeşitleri: (a) Çubuk-Şekilli (b) U-Şekilli

Oyuk fiber kullanımının avantajlarından en göze çarpanı, kullanılan fiberin, oldukça küçük boyutlu (200 nm) gözenekleri sayesinde matris ve alıcı faz arasında bir filtre görevi görerek analit dışındaki moleküllerin alıcı faza ulaşımını engellemesidir [49]. Ayrıca fiberle çevrelenmiş olan ekstraktif faz, yüksek karıştırma hızlarında fiziksel bozunumlara karşı korunmuş olur [48]. Bunların yanında kullanılan oyuk fiberlerin ucuz maliyeti, her uygulamada yeni fiber kullanımına imkan sağlayarak uygulamalar arasında kirlenmeyi önler ve tekrarlanabilirliği artırır. Örnek sayısının fazla olduğu durumlarda oyuk fiber kullanımı ekonomik bir yaklaşımdır. Yöntem geniş bir pH aralığında kullanıma uygundur. Ek olarak, dinamik yaklaşım uygulandığında, ekstraksiyon süresi oldukça kısalmaktadır [21].

Bütün artılarına karşın yöntemin sınırlayıcı yanlarından biri, oyuk fiberin gözeneklerini doyuracak uygun bir organik faz bulma gereksinimidir [21]. Ayrıca verici ve alıcı faz arasında fiziki bir bariyerin bulunması ekstraksiyon hızını ve süresini olumsuz etkileyebilmektedir.

Buna ek olarak katı haldeki fiber yüzeyinde oluşabilecek hava baloncukları, analitin transfer hızını ve tekrarlanabilirliği düşürür. Ayrıca bazı örneklerde hidrofobik yapıya sahip matriks elemanları fiberin dış duvarına yapışarak gözeneklerin tıkanmasına neden olmaktadır [50].

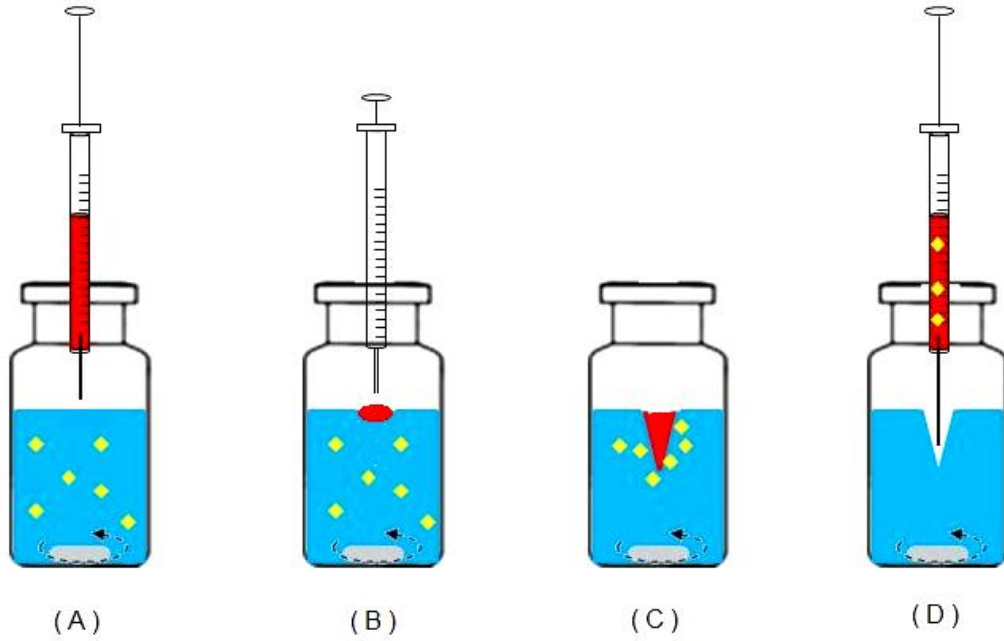
### **2.1.6. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME)**

Statik olarak uygulanan LPME yöntemlerinde karşılaşılan,

- mikrodamların yerçekimi, kayma kuvveti ve girdap etkisiyle enjektörden ya da desteğinden kopabilmesi,
- kısıtlı karıştırma hızları nedeniyle ekstraksiyon veriminin ve zenginleştirme faktörünün düşük kalması ve
- birkaç mikrolitre seviyesindeki damla hacminin, bazı analitik cihazlar için yeterli olmaması [21]

gibi dezavantajlar, araştırmacıları bu zorlukları aşacak yeni yöntemler geliştirmeye yönlendirmiştir. Bunun sonucu olarak Lu ve arkadaşları DSDME yöntemini geliştirmişlerdir [51].

İşlem olarak DI-SDME ile oldukça benzerlik gösteren yöntemde, DI-SDME' den farklı olarak, kullanılacak organik mikrodamla, bir enjektör yardımıyla karıştırılmakta olan sulu çözelti yüzeyine yavaşça bırakılır. Mikrodamla, karıştırma etkisiyle çukurlaşan çözelti yüzeyinde oluşan küçük bir girdap içerisinde dengede durur. Ekstraksiyon sonrası enjektörle geri çekilen damlacık, analiz edileceği analitik cihaza gönderilir. Yöntemin aşamaları şematik olarak Şekil 2.8' de gösterilmiştir.



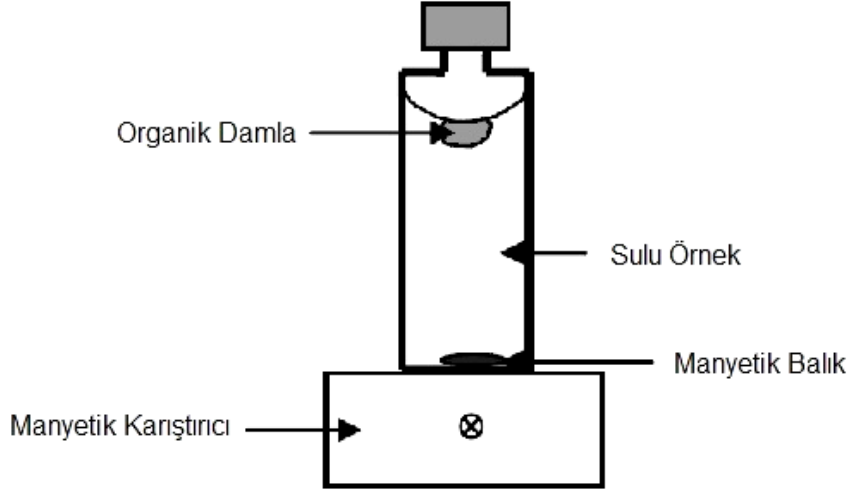
Şekil 2.8. Doğrudan Askıda Damla Mikroekstraksiyonu (DSDME) Yönteminin Şematik Gösterimi

Diğer LPME teknikleriyle karşılaştırıldığında DSDME, ekstraksiyon çözücüsü miktarı ve karıştırma hızı gibi deneysel parametrelerde daha çok esneklik sağlar. Daha büyük damla hacimlerinin kullanılmasına olanak veren yöntemde, HPLC gibi cihazlarda da ölçüm alınabilir. Ayrıca bu yöntemle daha kısa sürede ekstraksiyon gerçekleştirilebildiği gibi fazladan destek sistemlerine gerek duyulmaz. Ancak sıvı haldeki damlacığın enjektöre geri alınışında zorluk çekilmesi ve bu sırada enjektör içine bir miktar su kaçması, analiz sırasında bazı problemlere neden olabilmektedir [21].

### 2.1.7. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

İlk olarak 2007' de ortaya çıkan ve prensip olarak DSDME ile aynı mantığa sahip olan bu teknik [50], hem DSDME' nin avantajlarına sahiptir hem de DSDME' de mikrodamların geri alınmasında karşılaşılan zorluklar SFODME' de aşılmıştır. Bu yöntemde ekstraksiyon için, sıvı yüzeyinde ufak bir girdap oluşturacak hızda karıştırılan sulu örnek üzerine yavaşça bırakılan mikrolitre düzeyindeki organik çözücü, ekstraksiyon fazı olarak görev yapar. Bunun için kullanılacak çözücü, yoğunluğu sudan daha az, donma noktası oda sıcaklığına yakın (10-30°C), düşük uçuculuğa sahip, suda çözünmeyen ve toksisitesi az bir organik madde olmalıdır.

Ekstraksiyon işleminin ardından soğutulmuş sistemde kısa zamanda donarak katılaştıran mikrodamla, bir spatül yardımıyla alınır, uygun çözücüyle çözülür ve analitik cihazla analiz edilir [21, 31]. Yöntem, GC, HPLC ve AAS ile uyumludur [52]. Yöntemin uygulanışı şematik olarak Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu ( SFODME) Tekniğinin Şematik Gösterimi

SFODME'nin diğer LPME metotlarına kıyasla avantajları,

- uygulamanın basitliği ve kolaylığı
- toksik çözücü kullanımının en aza indirilmesi
- tekrarlanabilirliğin ve kesinliğin yüksek olması
- düşük maliyet
- yüksek önderiştirme faktörleri elde edilebilmesi ve
- karmaşık matrislere sahip örneklerin analizi için uygun olması

şeklinde sıralanabilir [11, 17].

Bu avantajlar yanında ekstraksiyon sürelerinin ortalama düzeyde (30-60 dak) olması, yöntemin süre bakımından geliştirilmesini gerektirmektedir. Ayrıca, kriterlere uygun çözücü çeşitlerinin oldukça sınırlı olması, yöntemin tek dezavantajı olarak görülebilir.

### 2.1.8. Alternatif Bir Yardımcı Teknik Olarak *Ultrasonik Enerji Kullanımı*

Analitik ölçümlerde öncelikli olarak uygulanan örnek hazırlama aşamasında ekstraksiyona yardımcı olarak kullanılabilen bir diğer teknik de *Ultrasonik Kaviteasyon* uygulamasıdır.

Analitik prosedürlerde ultrasonik enerji birçok uygulamada kullanılmaktadır. Kimyasal olarak analit ve matriksi değiştirmeden analitin ekstraksiyonu sağlamak ve analiti türendirmek başlıca kullanım alanlarındandır [53].

Ultrason enerjisinin deneysel ortamdaki etkisi, temel olarak 'Emülsifikasyon' işlemine dayanır. Bu terim, birbiri içinde karışmayan iki sıvıdan birinin uygulanan ultrasonik enerji etkisiyle mikro boyutta damlacıklara ayrılarak diğeri içinde homojen yapıda dağılmasıyla ekstraksiyon için maksimum yüzey alanı sağlanmasını ifade eder [54]. Sonikasyon esnasında işlem gören ortamda periyodik olarak ekstraksiyon sürecini hızlandıran mekanizmaları tetikleyen bir akustik basınç oluşturulur [55]. Bu mekanizmalardan en önemlileri kaviteasyon (hava baloncuklarının oluşumu ve patlaması) ve ara yüzeyde oluşan sürtünmedir. Bu mekanizmalara ek olarak ortaya çıkan ısı da ekstraksiyon sürecine olumlu katkıda bulunur [56]. Uygulamanın ardından oldukça kararlı yapıdaki iki fazı birbirinden tekrar ayırabilmek amacıyla santrifüj işlemi uygulamak gerekmektedir [49].

Ultrasonik enerji; temiz bir enerji olması, uygulamanın operasyonel kolaylığı, yüksek ekstraksiyon verimi ve diğeri yöntemlere kıyasla oldukça kısa ekstraksiyon süreleri (birkaç dakika) sağlanması gibi avantajlarından dolayı sıvı faz ekstraksiyon tekniklerinde yardımcı bir yöntem olarak son yıllarda popülerlik kazanmıştır [57].

Ultrasonik enerjinin uygulanması için *Ultrasonik Su Banyosu* ve *Ultrasonik Prob* olmak üzere iki tür sistem bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanı ultrasonik banyolardır. Oldukça yaygın olarak kullanılmalarına karşın ultrasonik banyolar için tekrarlanabilirliği azaltan iki tür dezavantajdan bahsedilebilir. Bunların ilki, banyoda uygulanan enerjinin, banyodaki tüm sıvıya homojen bir şekilde dağılmayıp belirli bir bölgeye maksimum verimde iletilmesidir. Cihazın optimizasyonu ile ilgili çalışmalar yapılarak aşılabilir bu zorluğu, kullanım süresinin artmasıyla cihazda güç düşüşüyle karşılanması takip eder [58].

Ancak daha önce de belirtildiği gibi ultrasonik enerjinin deneysel işlem süresini büyük oranda azaltması nedeniyle bu husus önemini kaybetmemektedir.

İlk kez 1927 yılında Wood ve Loomis tarafından tanımlanan [59] ultrason destekli emülsifikasyon (USAE) tekniğinin mikroekstraksiyon alanında uygulaması ilk olarak 2006 yılında Huang ve arkadaşları tarafından ortaya koyulmuştur [60]. USAE bu zamandan itibaren, birçok mikroekstraksiyon tekniğine uygulanmıştır. USAE ve SFODME tekniklerinin birleştirilmesi ise ilk olarak 2009 yılında gerçekleşmiştir [61]. Nispeten yeni bir teknik olan USAE-SFODME tekniği, gelecekte araştırmaya açık, uygulama alanında birçok yenilik sağlayan ve yeşil kimya yaklaşımına uygun bir tekniktir.



## 2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

### 2.2.1. Giriş

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elementlerin derişimlerini belirlemek için kullanılan nicel bir analiz tekniğidir. Gerekli kurallara uyulduğunda, özel tekniklerle, milyarda bir seviyesindeki hassasiyetle ölçüm yapılabilmektedir. Teknik, her elementin gaz fazındaki atomlarının kendine özgü dalga boyundaki ışınmasını kullanarak sonuçlara ulaşmaktadır. Diğer bir deyişle, element atomlarının uyarılması sırasında enerji seviyeleri arasındaki geçişler için gereken enerji miktarları, her element için farklıdır ve AAS bu farklılıklardan yararlanır.

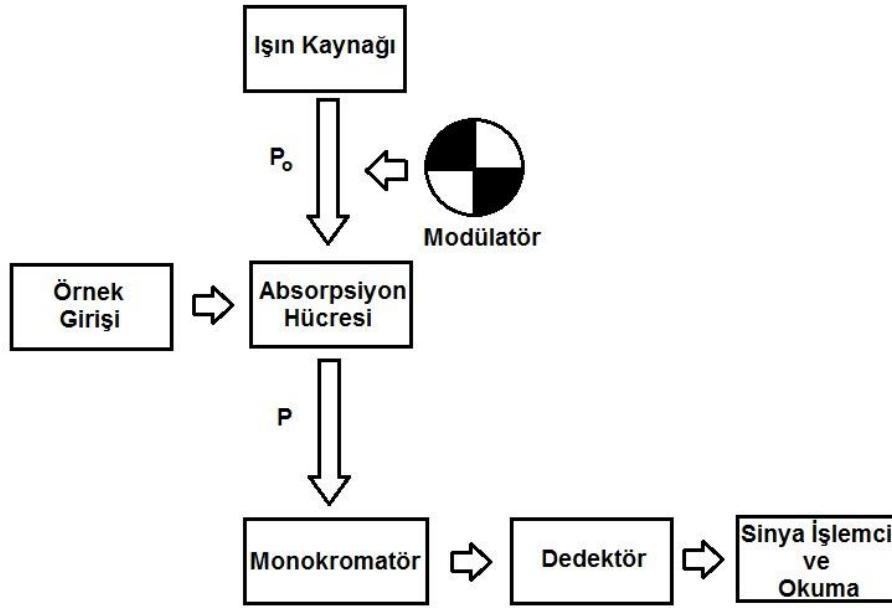
Teknik olarak sistemin aşamaları;

- çözelti ortamında bulunan örneğin atomlaştırılması,
- ışın kaynağından gelen ışınla örnek atomlarının buluşturulması,
- temel enerji düzeyindeki örnek atomlarının uyarılma sırasında absorpsiyon yapması ve
- dedektörde ölçülen absorpsiyon sinyalinin otomatik olarak örnekteki analit derişimiyle eşleştirilmesi

şeklinde sıralanmaktadır.

Analiz öncesinde derişimi bilinen standart çözeltilerle oluşturulan kalibrasyon eğrisi, örneğin absorpsiyon miktarından derişiminin belirlenmesini sağlamaktadır.

Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi Şekil 2.10' da verilmiştir. Analizde atomlaştırma için kullanılan alev ya da elektrotermal fırın, absorpsiyon hücresi görevini görürler. Buradaki ortam, atomize edilmiş örneğin seyreltik bir gaz çözeltisi gibi düşünülebilir. Kaynaktan gelen ışınla alevden çıkan ışını ayırabilmek için, kaynak ışını aleve ulaşmadan önce bir modülatörden geçirilir. Alevden ve örnekteki diğer bileşenlerden oluşan ışınları ölçülecek ışından ayırmak için bir dalga boyu seçici (monokromatör) kullanılır. Elde edilen sonuçlar elektronik sisteme veri olarak aktarılır. Dedektör bölgesi, alev emisyonundan oluşan doğru akım çıkışını görmeyecek, ancak kaynak ve örnekten gelen alternatif akım sinyalini ölçecek şekilde dizayn edilir.



Şekil 2.10. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Bileşenleri

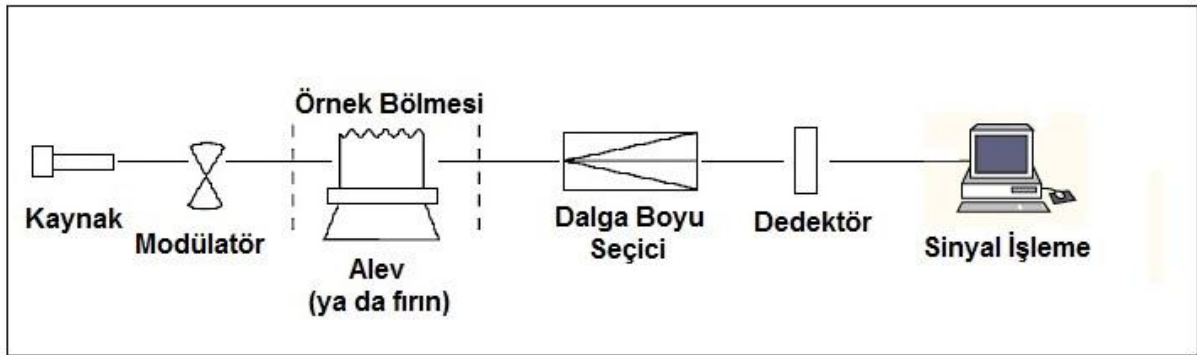
Periyodik tablodaki her element, elektromanyetik spektrumun belirli bir bölgesini absorplama özelliğine sahiptir. Temel enerji düzeyinde bulunan atom,  $h\nu$  enerjili fotonu absorblayarak bir başka enerji düzeyine geçer. Absorplanan bu ışımaya, o elementin emisyonunu yaptığı ışın türüdür. Dolayısıyla absorplanan dalga boyundaki ışın, o elementte özgüdür ve 'Karakteristik Dalga Boyu' olarak adlandırılabilir. Bu nedenle AAS' de analiz yapılacağı zaman, analiz edilecek elementin ışın kaynağı kullanılmaktadır. Gaz haline getirilmiş atomların elektromanyetik ışımayı absorblaması sonucunda sadece elektronik enerji düzeyleri arasında bir geçiş söz konusudur. Bu nedenle atomların absorpsiyon spektrumları dar hatlardan oluşmaktadır. Her elementin birçok absorpsiyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak isimlendirilen ve ışımının dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışımının dalga boyuna eşit olduğu hat seçilir. Nadiren, elementler aynı dalga boyunda absorblans verebilirler. Bu durumda spektral çakışma meydana gelir. Söz konusu durum *Girişimler* bölümünde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

## 2.2.2. Spektrometreler:

Atomik absorpsiyon ölçümünde kullanılan temel olarak iki tür spektrometre vardır:

### 2.2.2.1. Tek-Işın Yollu Spektrometreler

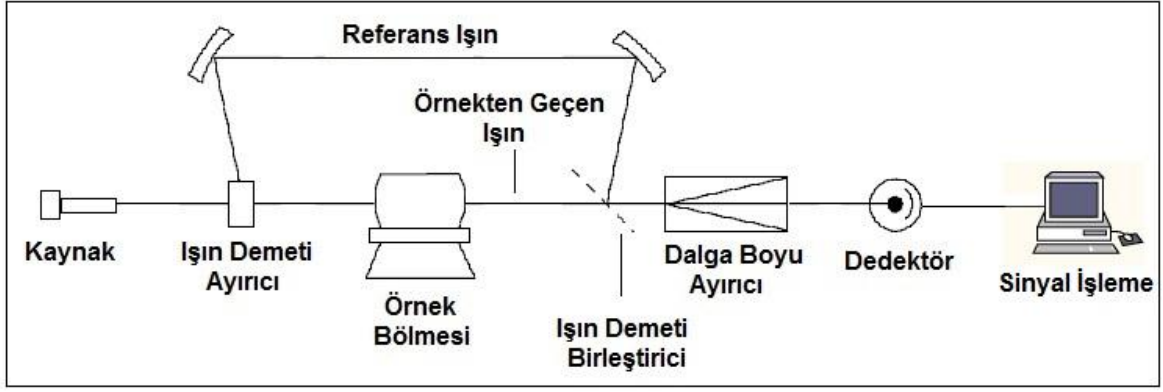
Çok sayıda elementin analizinde kullanılan klasik bir tek-ışın yollu cihaz; çeşitli oyuk katot lambaları, bir modülatör, bir atomlaştırıcı, bir dalga boyu seçici ve foton-çoğaltıcı bir dedektörden oluşur ve tüm bileşenler aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Analiz sırasında öncelikle kör çözelti ölçümü ile zemin absorpsiyonu sıfırlanır, bunu takiben örnek çözelti cihaza verilir. Şekil 2.11' de geleneksel bir tek ışık yollu spektrometre gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Tek-Işın Yollu Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Şematik Gösterimi

### 2.2.2.2. Çift-Işın Yollu Spektrometreler

Modern cihazların birçoğu, kaynaktan gelen ışını *referans ışın* ve *örnek ışını* olmak üzere iki kısma ayıran *ışın ayırıcı* yani *modülatör* içerir. Işının yarısı alevden geçerken diğer yarısı alevin etrafından dolaşır. İki ışın daha sonra yarı-gümüşlenmiş bir aynada tekrar birleştirilerek bir dalga boyu ayırıcıya gönderilir. Buradan dedektöre geçen ışının yoğunluğundaki değişimle örnek çözeltinin absorpsiyonu okunur. Spektrofotometrelerde ışık kaynağının yoğunluğu ölçüm boyunca sabit kalmayabilir. Bu yöntemin kullanılmasıyla kaynaktaki düzensizliklerin yaratacağı hatalar giderilmiş olur ve hassasiyet yükselir. Ancak çift-ışın yollu atomik absorpsiyon spektrometrelerinde referans ışının alevden geçmemesi, alevin yarattığı emisyon veya saçılmadan kaynaklanan girişimleri engellemek için diğer metodların uygulanmasını gerektirir. *Çift Işın Yollu* olarak adlandırılan bu spektrometre türü Şekil 2.12' de görülebilir.



Şekil 2.12. Çift-Işın Yollu Absorpsiyon Spektrometresinin Şematik Gösterimi

### 2.2.3. Cihazın Bileşenleri

#### 2.2.3.1. Işın Kaynakları

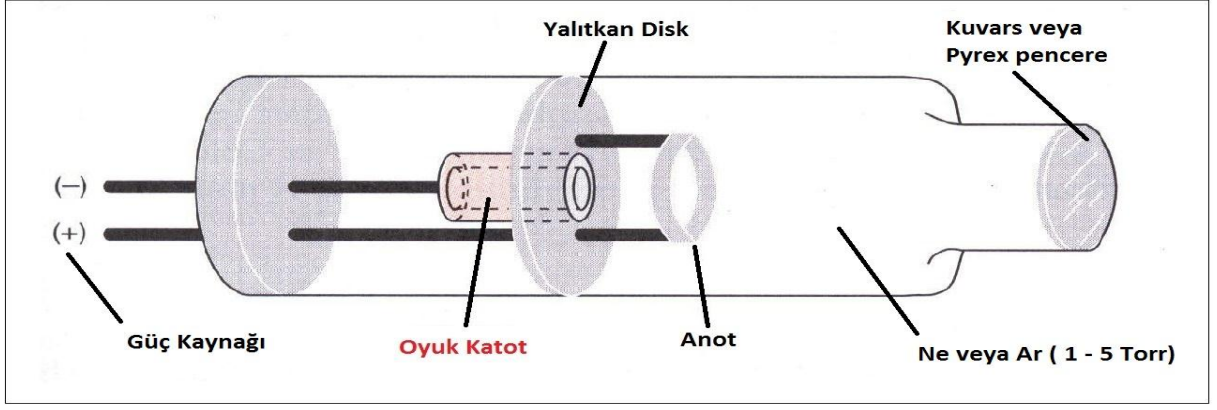
Atomik absorpsiyon hatları oldukça dardır ve kullanılacak ışın kaynakları, spektrumların örtüşmesinden kaynaklanabilecek girişimleri önlemek adına yeterli incelikte hatlar üretebilmelidir. Yapılacak analizde Beer&Lambert yasasının geçerli olabilmesi için üretilen ışığın dalga boyu, absorpsiyon pikinden daha dar olmalıdır. En iyi dalga boyu seçicilerle dahi ihtiyaç duyulan incelikte dalga boyuna ulaşamamaktadır. Bu nedenle belli bir aralıkta her dalga boyunda ışıma veren sürekli ışın kaynakları yerine analiz edilecek elemente ait dalga boyuyla birebir aynı dalga boyunu üretebilecek hat kaynakları gereklidir.

Atomik absorpsiyon spektrometresinde başlıca iki çeşit ışık kaynağı kullanılmaktadır;

- 1- Oyuk Katot Lambası
- 2- Elektrotsuz Boşalım Lambası

##### 2.2.3.1.1. Oyuk Katot Lambası (Hollow Cathode Lamp – HCL)

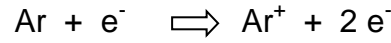
Analiz edilecek elemente özgü bir dalga boyunda ışıma elde etmek için kullanılan oyuk katot lambaları, düşük basınçlı (1-5 Torr) argon ya da neon ile doldurulmuş silindirik bir cam tüp içinde yer alan ve hedef elementten imal edilmiş bir katot ile tungsten ya da nikelden yapılmış bir anot telden oluşur. Şekil 2.13' de bir oyuk katot lambasının şematik gösterimi verilmiştir.



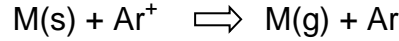
Şekil 2.13. Oyuk Katot Lambasının Şematik Gösterimi

Lambanın çalışma prensibi aşağıdaki aşamalardan oluşur;

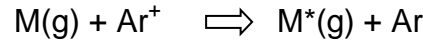
- **İyonlaşma:** Anot ve katot arasına uygulanan yüksek gerilim ( 300-400 V) sonucunda asal gazın iyonlaşması



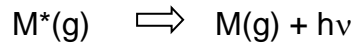
- **Saçılma:** Ortamdaki iyon ve elektronların katota çarparak metal atomları koparması



- **Uyarılma:** Asal gaz iyonları tarafında sürekli bombardımana tabi tutulan gaz fazındaki metal atomlarının uyarılmış duruma geçmesi



- **Emisyon:** Uyarılmış atomların temel enerji düzeyine inerken ışımaya yapması



Oyuk katot lambasının özel şekli, üretilen ışımının ince bir demet halinde, lambanın ön tarafını kaplayan transparan bir kuartz yada payreks pencereye odaklanmasını ve saçılan atomların katot üzerinde yeniden depolanmasını sağlar.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde oldukça yaygın kullanılan oyuk katot lambalarının, avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2' de sıralanmıştır.

Çizelge 2.2. Oyuk Katot Lambasının Avantaj ve Dezavantajları

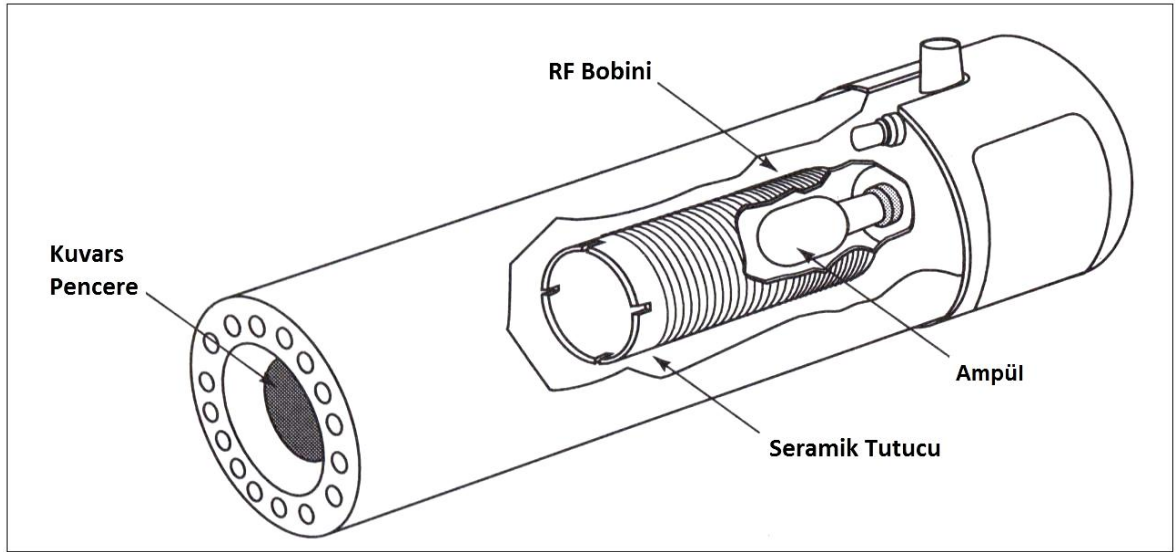
|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>AVANTAJLAR</b>    | <ul style="list-style-type: none"><li>• Dar emisyon çizgileri sağlaması</li><li>• Basit tasarım ve kolay kullanım</li><li>• Kısa ısınma süresi</li><li>• Çoklu element tasarımı sayesinde aynı lambayla birden çok elementin analiz edilebilmesi:</li></ul> <p>Her element için lamba değişimine gerek kalmaması ile hızlı analiz sağlanır ve mali olarak uygundur. Ancak sınırlı sayıda metale uygulanabilir ve hassasiyet daha düşüktür.</p>  |
| <b>DEZAVANTAJLAR</b> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Her bir element için ayrı bir lambaya ihtiyaç olması:</li></ul> <p>Her lamba değişiminden sonra, alevden mümkün olan maksimum ışımının geçmesi için tekrar ayarlama yapılması gerekir.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Her metal için uygun olmaması:</li></ul> <p>Uçucu metaller için bu türde lamba kullanılamamaktadır, ayrıca her metal, katot olmak için yeterli iletkenliğe sahip değildir.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Katotu oluşturan bazı metallerin lamba ısınırken hidrojen açığa çıkarması sürekli zemin emisyonu oluşturması</li><li>• Saçılan atomlarının lamba çeperinde birikerek lamba ömrünü kısaltması ( özellikle uçucu elementler için)</li></ul> |

Oyuk katot lambalarında dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri lamba akımı ve spektral bant genişliğidir. Yeterli akım sağlanırsa lambadan maksimum verim elde edilir ve zeminden gelen absorban gürültüsü azalır. Ancak gereğinden fazla akım verilmesi halinde lamba içinde serbest haldeki atomlar, üretilen ışımayı absorblar ve analitin sinyali azalır. Doppler genişlemesi olarak adlandırılan bu etki, kalibrasyon eğrisinin daha kavisli olmasına yol açar ve lamba ömrünü kısaltır.

Spektral bantın geniş olması sinyal/gürültü oranını iyileştirirken hedef dalga boyunun kolay ayrılmasına ve kalibrasyon eğrisinde doğrusallıktan sapmaya neden olur. Bunun aksine, daha dar bir bant kullanılmasıyla daha iyi bir çözünürlük elde edilebilir ancak bu sefer de ışımaya şiddetinin düşmesiyle sinyal/gürültü oranı azalır. Dolayısıyla optimum verim için üretici tarafından tavsiye edilen akım ve bant genişliği değerleri kullanılmalıdır.

### 2.2.3.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambası (Electrodless Discharge Lamp-EDL)

Geniş bir kullanım alanı bulmalarına rağmen, bazı elementler için düşük ışımaya vermeleri ve kısa ömürlü olmaları nedeniyle oyuk katot lambalarının yerine elektrotsuz boşalım lambaları geliştirilmiştir. Oyuk katot lambalarının aksine, elektrotsuz boşalım lambaları, özellikle uçucu ve düşük dalga boylarında emisyon yapan As, Se, Hg gibi elementler için kullanılmaktadır. Şekil 2.14' de bir ticari EDL'nin tasarımı görülebilir.



Şekil 2.14. Elektrotsuz Boşalım Lambası

Elektrotsuz boşalım lambalarında, seramik bir tutucu etrafındaki bobinin içine yerleştirilmiş ve analiz edilecek elementi metal veya tuz formunda içeren ampul, düşük basınçlı asal gaz ortamında bulunmaktadır ve kuvars bir tüple çevrelenmiştir. Elektrot bulunmayan bu lambalarda, ampulün çevresindeki bobine verilen güç sayesinde üretilen RF alanı, ortamdaki metal atomlarıyla etkileşir ve uyarılmaya neden olur. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine inerken hedef metalin karakteristik emisyon spektrumunu yayarlar.

Çok yoğun ve kararlı emisyonlara sahip elektrotsuz boşalım lambaları, aynı elementler için kullanılan ve elementin uçuculuğu veya elemente ait rezonans çizgisinin yakın-UV bölgesine denk gelmesi nedenleriyle sınırlı verim gösteren oyuk katot lambalarından iki-üç kata kadar daha düşük gözlenebilme sınırlarına (LOD) sahiptir. Daha uzun çalışma ömrüne sahip olmalarına rağmen elektrotsuz boşalım lambaları, ısınmak için oyuk katot lambalarından daha uzun sürelere ihtiyaç duyarlar.

### **2.2.3.2. Modülatör (Chopper)**

Alevli sistemlerde, alevde meydana gelen istenmeyen emisyonlardan kaynaklanan girişimlerin giderilmesi için, kaynaktan modülasyon uygulanmalıdır, diğer bir deyişle kaynaktan gelen ışının şiddeti sabit bir frekansta dalgalanacak şekilde ayarlanır. Kaynaktan çıkan ışının çoğu alev ve dedektör arasına yerleştirilen monokromatör ile uzaklaştırılabilir, yine de böyle bir sistemle analizde kullanılacak seçilmiş bir dalga boyundaki alev ışını ortamdaki diğer ışınlarla uzaklaştırılmaz. Modülasyon yapılması durumunda dedektör kaynaktan gelen değişken sinyal ve alevden gelen sürekli sinyal olmak üzere iki tip sinyal alır. Bu sinyaller uygun tipte elektrik akımına dönüştürülür. Basit bir yüksek-geçişli RC filtre ile düzenlenmemiş DC sinyalleri uzaklaştırılırken AC sinyalleri geçirilerek yükselticiye gönderilir.

Kaynaktan gelen ışını basit ve etkili bir şekilde düzenleme, kaynak ve alev arasındaki ışın demetine dairesel bir disk konularak yapılır. Diskin her dörtte birlik dilimi, ışığı geçirecek şekilde sıra ile çıkarılır. Disk sabit bir hızla döner ve istenilen frekansta ışının geçmesini sağlar. Başka bir düzenleme yönteminde ise kaynağın gücü alternatif akım veya kesikli akım kullanılacak şekilde tasarlanabilir.

Kaynak modülasyonu, cihazdan ve alevden kaynaklanan girişimleri önlemenin etkili bir yoludur ancak zemin düzeltilmesi için ekstra yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

### **2.2.3.3. Atomlaştırıcı**

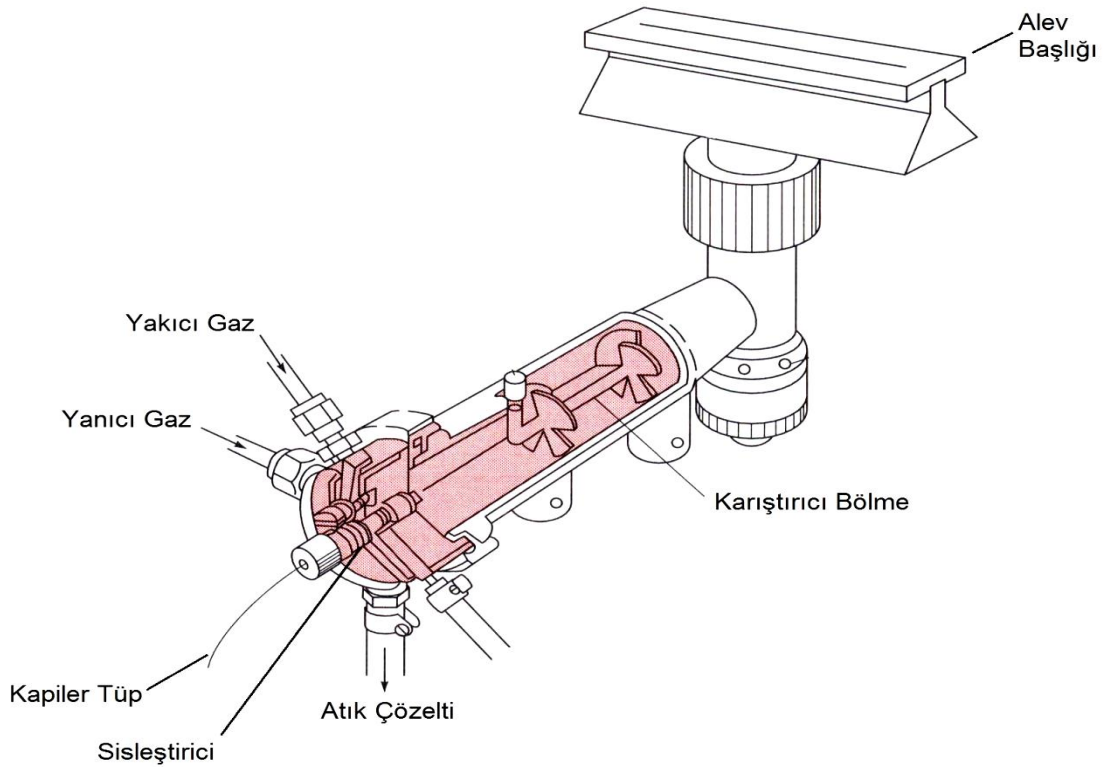
*Absorpsiyon Hücresi* olarak da adlandırılan atomlaştırıcıların görevi, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Tekniğin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır.



Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar *alevli atomlaştırıcılar* ve *alevsiz atomlaştırıcılardır*. Ancak bunların yanında bazı başka özel atomlaştırma tekniklerine de değinilecektir.

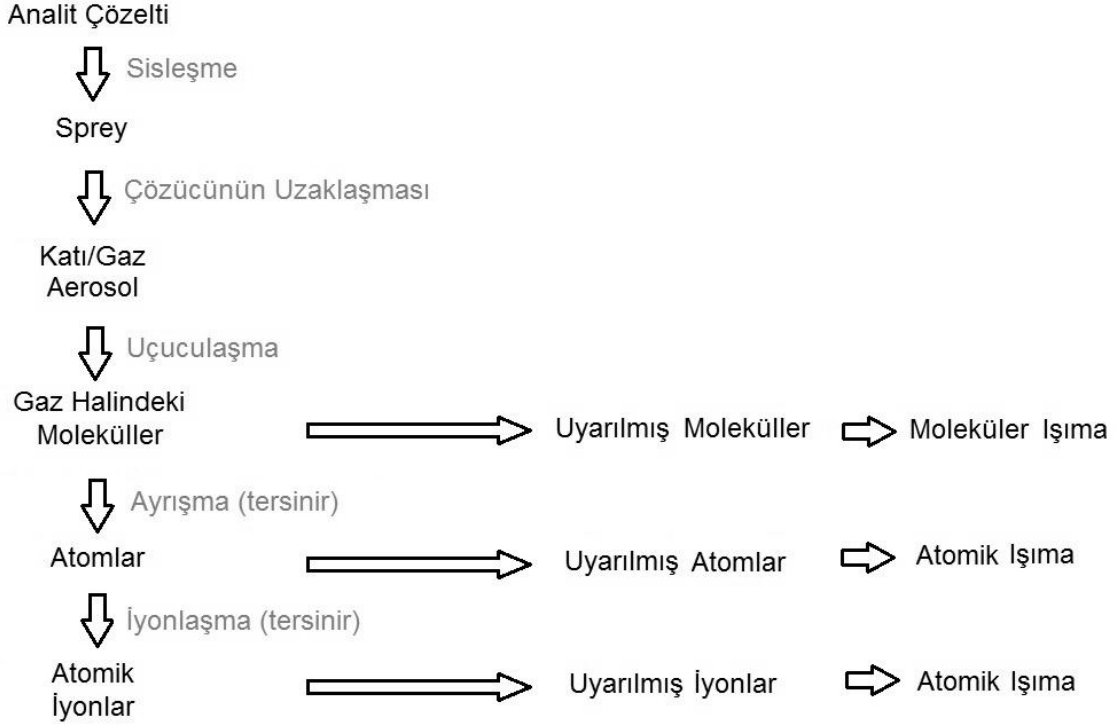
### 2.2.3.3.1. Alevli Atomlaştırma

Bu yöntemde analit çözeltisi, bir sisleştirci tarafından kapiler bir tüp aracılığıyla aspire edilir ve küçük damlacıklar haline getirilir. Nispeten büyük damlalar sistemden dışarı atılırken, ideal boyuta inmiş damlalar karıştırma bölgesinde yanıcı ve yakıcı gazlarla karıştırıldıktan sonra aleve gönderilir ve anında buharlaştırılır. Alev yardımıyla atomlaşan analit, alev yoluna yönlendirilmiş ışın kaynağı ile etkileşime geçer. Şekil 2.15' de klasik bir alevli sistemin parçaları görülebilir.



Şekil 2.15. Alev Sisteminin Bileşenleri

Aleve ulaşan analit, aldığı enerjiyle çeşitli süreçlerden geçer. Olması istenen işlem analitin tamamen atomlaşmasıdır ancak atomlaşmanın yanında bazı kontrol edilemeyen tepkimeler de gerçekleşir. Aspire edilen çözeltinin geçtiği aşamalar Şekil 2.16' da belirtilmiştir.



Şekil 2.16. Alev Öncesinde ve Alevde Gerçekleşen Tepkimeler

Atomlaşma yanında oluşan diğer tepkimeler nedeniyle alevde atomik absorpsiyon yanında atomik ve moleküler emisyon spektrumları da gözlenir. Atomlaşma harici tepkimelerin dengesi, analiz verimini direkt olarak etkilediği için, alevde atomlaştırma aşaması, hayati önem arz eder. Alev spektroskopisi yöntemlerinde uyumsuz sonuçlar elde edilmesinin en önemli nedeni alevin özelliklerindeki değişikliklerdir. Bu nedenle alevlerin en önemli özelliklerinin ve bunları etkileyen değişkenlerin bilinmesi zorunludur.

AAS' de çeşitli yanıcı-yakıcı gaz karışımları kullanılabilir. Çizelge 2.3' de alev spektroskopisinde kullanılan bazı yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve bunların stokiyometrik oranlarda bulunduğu sıcaklıklar verilmiştir. Bunlardan en yaygın olanları *Hava/Asetilen* (2125–2400°C) ve *Nitröz Oksit/Asetilen* (2600–2800°C) karışımlarıdır.

Çizelge 2.3. AAS' de Kullanılan Çeşitli Yanıcı-Yakıcı Gaz Karışımları ve Sıcaklıkları

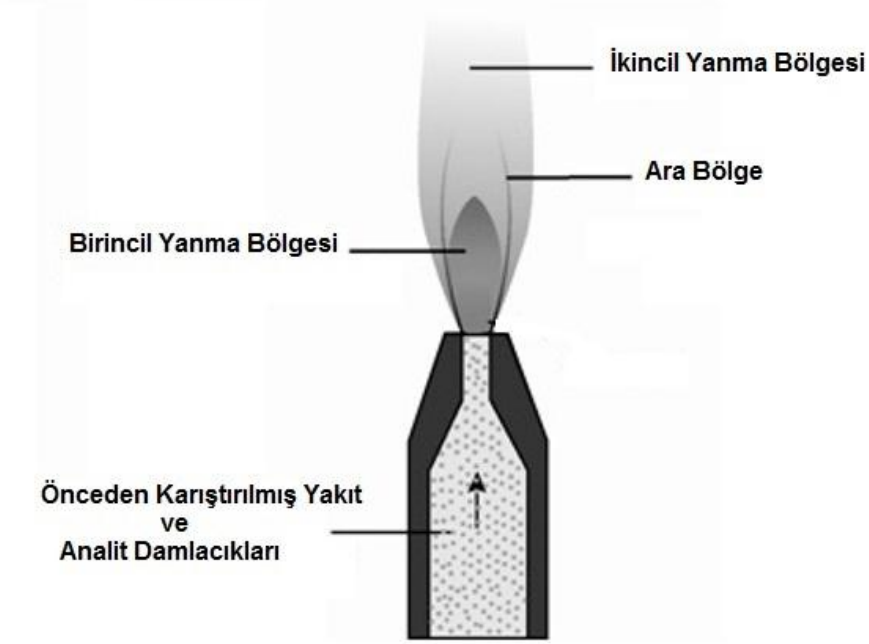
| Yakıt     | Oksitleyici  | Ölçülen Sıcaklık, °C |
|-----------|--------------|----------------------|
| Doğal gaz | Hava         | 1700-1900            |
| Doğal gaz | Oksijen      | 2740                 |
| Hidrojen  | Hava         | 2000-2500            |
| Hidrojen  | Oksijen      | 2550-2700            |
| Asetilen  | Hava         | 2125-2400            |
| Asetilen  | Oksijen      | 3060-3135            |
| Asetilen  | Nitröz Oksit | 2600-2800            |
| Siyanojen | Oksijen      | 4500                 |

Yanıcı ve yakıcı gazlar optimum verim ve kararlı bir yanma için uygun oranda karıştırılmalıdır. Gaz akışının fazla hızlı olması durumunda yanma hızı düşük kalacak ve alev yükselerek sönecektir. Gaz akışı yanmadan daha yavaş kalırsa, alev bek içinde geriye doğru ilerleyecektir. Akış ve yanma hızlarının eşit olduğu noktada alev kararlı bir yapı gösterir. Uygun akış hızı, her yakıtta göre farklıdır.

AAS'de oluşturulan alev, üç çeşit bölgeden oluşmaktadır ( Şekil 2.17) :

1. *Birincil Yanma Bölgesi* - Alev giren moleküller, ilk olarak bu bölgede bozunmaya başlar. Ara bölgeye göre sıcaklık burada daha düşüktür. Genellikle karbon bazlı radikallere bağlı olarak mavi/yeşil renkli bir luminesansla tanınır. Termodinamik anlamda dengesiz olan bu bölge, absorban için kullanılamaz.
2. *Ara Bölge (İç Koni)* - Alev içinde en yüksek sıcaklık bu bölgede görülür. Atomlaşmaya uğrayan analitin absorbanı burada gerçekleşir.

3. *İkincil Yanma Bölgesi (Reaksiyon Bölgesi ve Dış Ceket)* - Burada absorbans sonrası soğuma gerçekleşmeye başlar ve serbest haldeki atomlar kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve alev dışına dağılırlar. Beke en uzak bölge burasıdır.

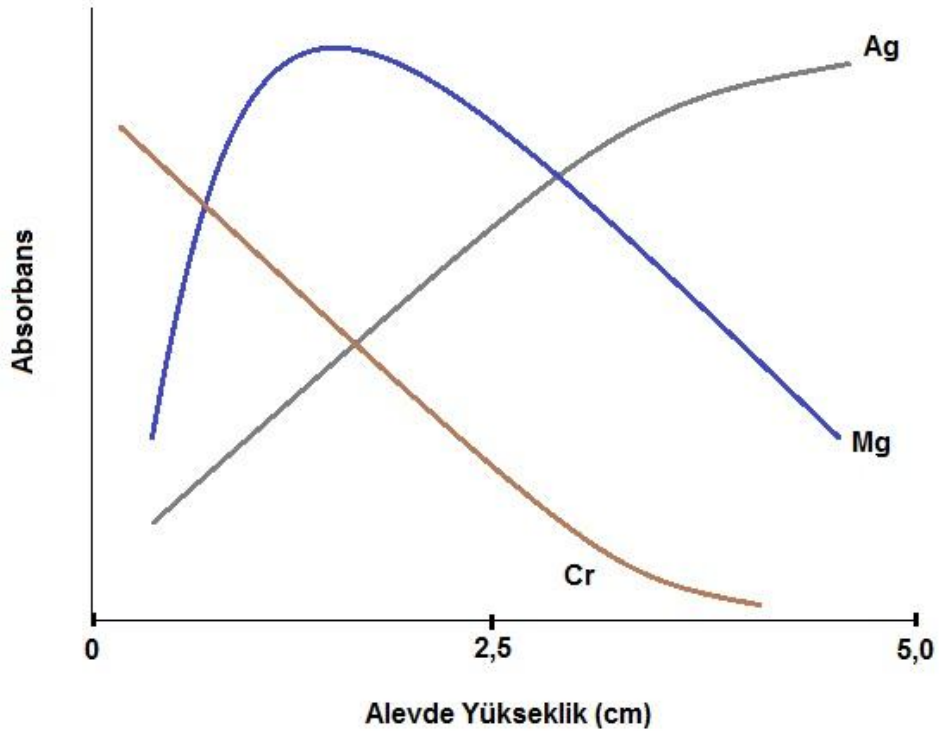


Şekil 2.17. Bir Alevde Yanma Bölgeleri

Bu bölgelerin görünümü ve büyüklüğü yakıtların karışım oranına ve yakıt tiplerine bağlıdır. Aleve püskürtülen örneğin her damlacığı bu sırayı izlemez; taneciklerin büyüklüğü ve püskürtülme hızına göre örneğin önemli bir kısmı alevden değişmemiş olarak çıkar gider. Genellikle aspire edilen çözeltinin ancak %1' i ideal anlamda aleve ulaşabilmektedir.

Analiz edilen elementlerin her biri, kullanılan alevin değişik bölgelerinde maksimum absorbans vermektedirler. Bu nedenle her element için alevde optimum bölge alev başlığı ile alev yüksekliği ayarlanarak tespit edilmelidir. Bu ayarlama yapılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Ag gibi kararlı oksitler oluşturmayan elementler için, atomlaştırmayı arttırmak amacıyla, alevin boyu yükseltilebilir. Ancak alevin daha üst bölgelerinin kullanımı, oksit oluşumunu da arttıracığından Mg gibi bazı elementlerde absorbans sinyalini düşürür.

Ayrıca Cr gibi bazı elementler havadan gelen oksijen ile kolayca tapkimeye girerek alevde bozunmayacak oksitler oluşturmaktadır. Bu tarz elementler için alevin daha alt kısımları kullanılmalıdır. Örnek olarak verilen elementlerin alev absorbands profilleri Şekil 2.18’deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Bazı Elementlerin Alev Absorbans Profilleri

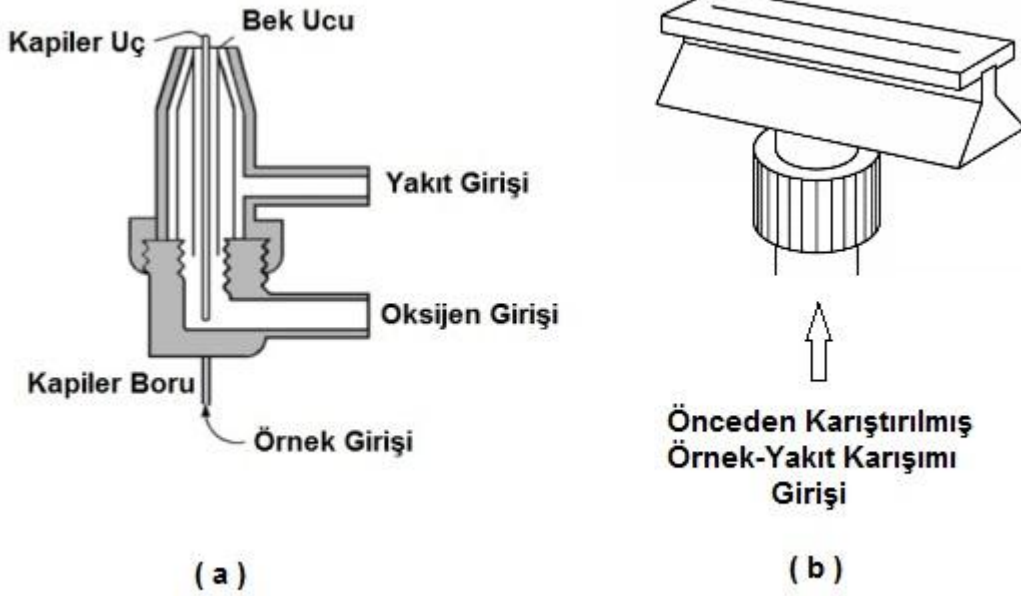
Farklı elementler analiz edilirken ışık yolu hizasında bulunan alev başlığı yukarı ve aşağı hareket ettirilerek analiz edilen elementin maksimum absorbands verdiği alev bölgesi bulunur ve analizde bu pozisyon kullanılır.

#### 2.2.3.3.1.1. Nebulizör (Sisleştirici)

AAS’de örnek çözeltisi aleve gönderilmeden önce, bir sisleştirici yardımıyla homojen bir aerosole dönüştürülür. Oluşturulan damlacıklar ne kadar küçük olursa, analizin verimi de o kadar yüksek olmaktadır. Dolayısıyla nebulizör, analiz veriminde oldukça önem taşıyan bileşenlerdendir. Kullanılan analitik cihazın ihtiyaçlarına bağlı olarak piyasada çeşitli sisleştirici tasarımları mevcuttur.

### 2.2.3.3.1.2. Alev Başlığı (Bek)

AAS'de kullanılan bekler *Türbülent (Toplam Harcamalı)* ve *Laminer (Ön Karıştırılmalı) Akışlı* olarak sınıflandırılmaktadır ( Şekil 2.19). Kullanım amacına göre seçilen alev bekleri, korozyona dayanıklılık ve yabancı element içermemesi nedeniyle titanyumdan imal edilmektedir.



Şekil 2.19. (a) Türbülent Akışlı Bek, (b) Laminer Akışlı Bek

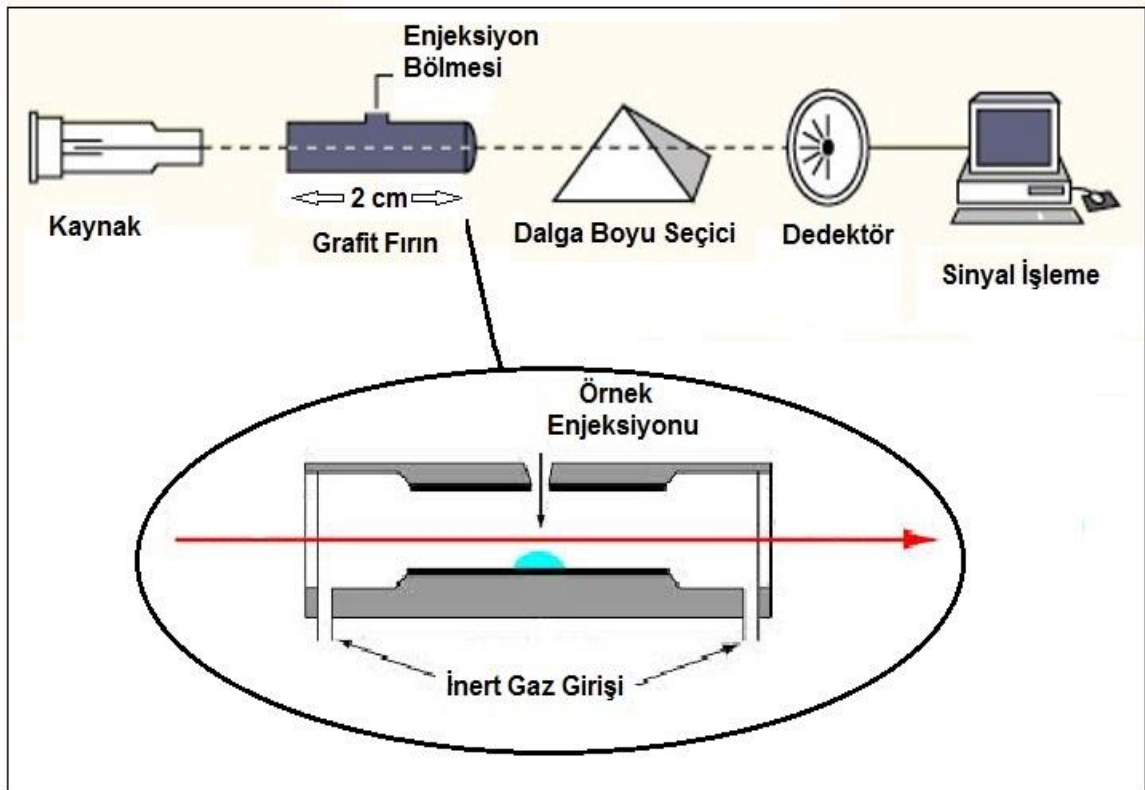
Türbülent akışlı beklerde nebulizer ve bek birleştirilmiş durumdadır. Örnek kapilere çekilir ve kapiler ucu etrafındaki gaz akışının venturi etkisiyle gazla homojen bir aerosol yaparak aleve girer. Türbülent akışlı bekler aleve çok miktarda ve örneği tanımlayan bir akış sağlarlar, geri akış ve patlama ihtimali yoktur. Bu tip beklerin dezavantajları arasında alev uzunluklarının az oluşu ve uç kısmın tıkanma sorunları sayılabilir. Ayrıca hem elektronik devreler hem de çıkan ses yönünden türbülent akışlı bekler oldukça gürültülüdür. Bazen emisyon ve floresans analizlerde de bulunmasına rağmen bu bekler daha çok absorpsiyon çalışmalarında kullanılmaktadır.

Laminer akışlı beklerdeyse örnek bir kapiler uçtan geçen oksitleyici ile aerosol haline getirilir. Bu aerosol yakıtla karışır ve sonra ince tanecikleri geçiren fakat diğerlerini ayıran bir seri bölmeden geçer. Bölmede ayrılan örneğin büyük kısmı bir

atık kabıyla bağlantılı karıştırma bölgesinde toplanır. Bölmeden geçen aerosol, oksitleyici ve yakıt, 5-10 cm uzunluğunda alevi olan yarık şeklindeki bir bekte yakılır. Laminer akışlı beklerin alevi oldukça sessizdir ve uzunluğu da fazladır. Bu özellikler deneyin hassas ve tekrarlanabilir olmasını sağlar. Hatta tıkanma sorunu da yok denebilecek kadar azdır. Dezavantajlar ise, örnek verilme hızının düşük oluşu (bu durum alev uzunluğu avantajı ile dengelenir) ve karıştırma bölgesindeki karışımdan homojen olmayan buharlaşma ihtimalidir (böyle bir durumda analitik kararsızlık ortaya çıkar). Ayrıca karışımın patlayıcı özellikte olması halinde herhangi bir geri akış tehlikeli durumlara neden olabilir. Bunu engellemek için beke basınç atma delikleri konmuştur.

### 2.2.3.3.2. Elektrotermal Atomlaştırma (Grafit Fırın)

*Grafit Fırın* olarak da bilinen elektrotermal atomlaştırma tekniği, alevli sistemle aynı prensiplere sahiptir ancak atomlaştırma ünitesi olarak alev yerine elektriksel dirençle ısıtılan minyatür bir fırın sistemi kullanılır. Bunun yanında alevde elde edilen sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklar (3000°C' ye kadar) elde edilmektedir. Kullanılan fırın sistemi ve sistemin diğer parçaları Şekil 2.20' de gösterilmiştir.



Şekil 2.20. Grafit Fırın Sistemi

Grafit fırında alevli sisteme göre çok daha az miktarda örnek kullanılır ve örnekler otomatik enjeksiyon sistemiyle fırına gönderilir. Böylece örnekler arası tekrarlanabilirlik yükselir. Örnek fırına gönderildikten sonra, fırın dört aşamalı bir sistemle ısıtılır. Birinci aşamada, örneğin içerdiği nemin kurutulması amaçlandığı için örnek 107°C' ye kadar ısıtılır. Bu aşamada lambadan gelen ışın bloke olur ancak bu durumda ölçüm alınmadığı için bunun önemi yoktur. Sonraki aşamada, örnek 350-1200°C arasında ısıtılarak örnek içindeki olası organik maddelerin yok edilmesi için *külleştirme* uygulanır. Bu aşamadaki sinyaller halen kayıt altına alınmamaktadır. Üçüncü aşamada örnek çok hızlı bir şekilde 2000-2500°C civarına çıkarılır. Bu noktada analit atomlaşarak gaz fazına geçer ve absorpsiyon sinyali kaydedilmeye başlanır. Son aşamadaysa fırın içerisinde kalan atık örneğin tamamen temizlenmesi için fırın sıcaklığı 2500-3000°C civarına çıkarılır. Temizlik işleminin ardından fırın su ile soğutulur ve yeni örnek için kullanılabilir. Isıtma programının şartları, örneğin ve çözücünün yapısına göre değişkenlik gösterebilir. Grafit fırın kullanılması durumunda, örneğin %100 oranında atomlaşması mümkündür. Bu durum tekniğin hassasiyetini diğer tekniklere oranla arttırmaktadır. Ayrıca bu şartlarda ısıtılan fırın, program boyunca argon gazı ortamında tutularak grafitin yanmasının önüne geçilir.

Yöntemin diğer tekniklere göre en önemli avantajı, otomasyon sayesinde hataların ve maliyetin azaltılmasıdır. Alevli püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılar, grafit fırında kolaylıkla analiz edilebilmektedir. Ayrıca grafit fırın sistemiyle, alevli tekniğe göre çok daha düşük derişimde (ppt seviyesinde) analit tayini yapılabilmektedir. Ancak bu sistemde, yüksek miktarda zemin absorpsiyonu ve spektral girişimler meydana gelmektedir. Bu nedenle *Zeeman zemin düzeltme tekniği* uygulanmasını gerektirir [62].

### **2.2.3.3.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri**

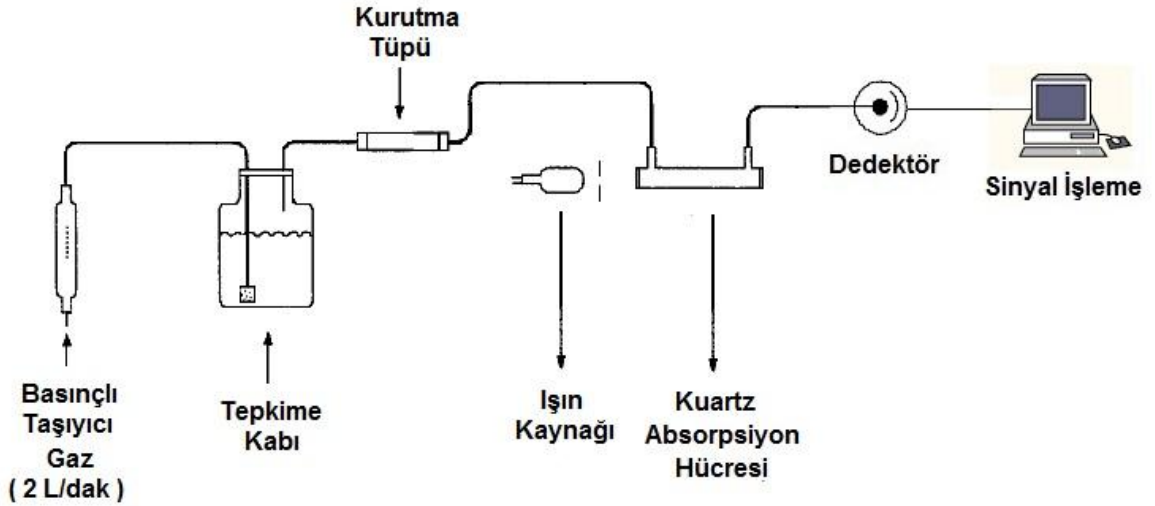
#### **2.2.3.3.3.1. Soğuk Buhar Tekniği**

Kaynama noktaları fazlasıyla yüksek elementler için uygun bir atomlaştırma tekniği olan alevli sistemin, uçucu elementler için direkt olarak kullanılması, analizin hassasiyetini oldukça düşürmektedir. Yine aynı tarz elementler için, uçuculukları fazla olması nedeniyle, grafit fırın kullanımı da uygun değildir.



Eser metal analizinde, uçucu bir metal olan cıva için, özel bir yöntem olan *Soğuk Buhar Yöntemi* geliştirilmiştir. Yöntem ilk defa 1963' te Poluektov ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur ancak günümüzde, 1968' de Hatch ve Ott tarafından geliştirilmiş versiyonu daha popülerdir [63, 64].

Bu metotta, örnekte bulunan Hg iyonları, asidik ortamda  $\text{SnCl}_2$  veya  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek elementel cıvaya dönüştürülür ve hava ya da taşıyıcı bir soy gaz yardımıyla kuartz absorpsiyon hücresine gönderilir. Bu teknikte, standart alevli analize göre dört kat daha hassas bir ölçüm yapılabilmektedir. Klasik AAS' de olduğu gibi analit, bağlı bulunduğu molekülden alev yardımıyla değil, indirgeyici bir kimyasal yardımıyla ayrılır. Cıvayı diğer metallerden ayıran uçuculuk özelliği ise, taşıyıcı gaz yardımıyla kolayca iletilmesini sağlar. Yöntemin en önemli avantajı, analitin matriksten tamamen izole edilebilmesi, bu sayede matriks girişimlerinin tamamen engellenebilmesidir. Ayrıca soğuk buhar yöntemi, tamamen otomize edilerek, *Akış-Enjeksiyon Sistemi* oluşturulmuştur. Sistemin şematik gösterimi Şekil 2.21' de verilmiştir.

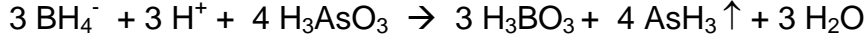


Şekil 2.21. Soğuk Buhar / Akış-Enjeksiyon Sistemi

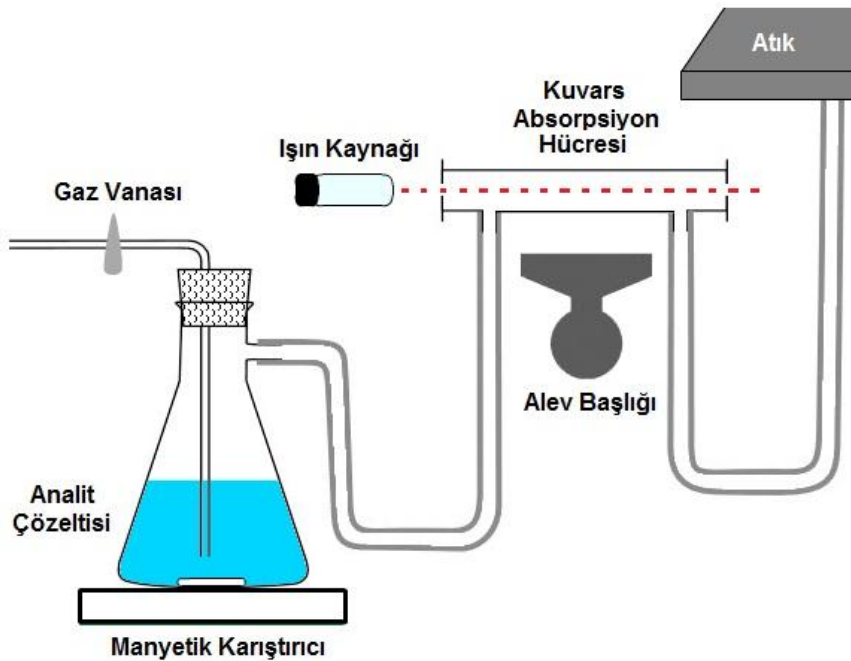
Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı'nın (US-EPA) verilerine içme suyunda izin verilen maksimum cıva miktarı 2 ppb'dir ve soğuk buhar yöntemi, bu miktarda cıva tayini için kullanılabilir, EPA onaylı tek yöntemdir [65].

### 2.2.3.3.2. Hidrür Oluşturma Tekniği

Bu teknikte, As, Hg, Se, Sb, Bi, Ge, Te, Sn ve Pb gibi elementler, asidik ortamda NaBH<sub>4</sub> ile uçucu hidrürler oluşturur. İşlemin kimyasal gösterimi aşağıdaki gibidir:



Oluşan hidrür molekülleri, bir inert taşıyıcı gaz yardımıyla (Örn: Ar, He) aleve ya da ısıtılmış kuvars küvete gönderilir. Tekniğin şematik gösterimi Şekil 2.22' de verilmiştir.

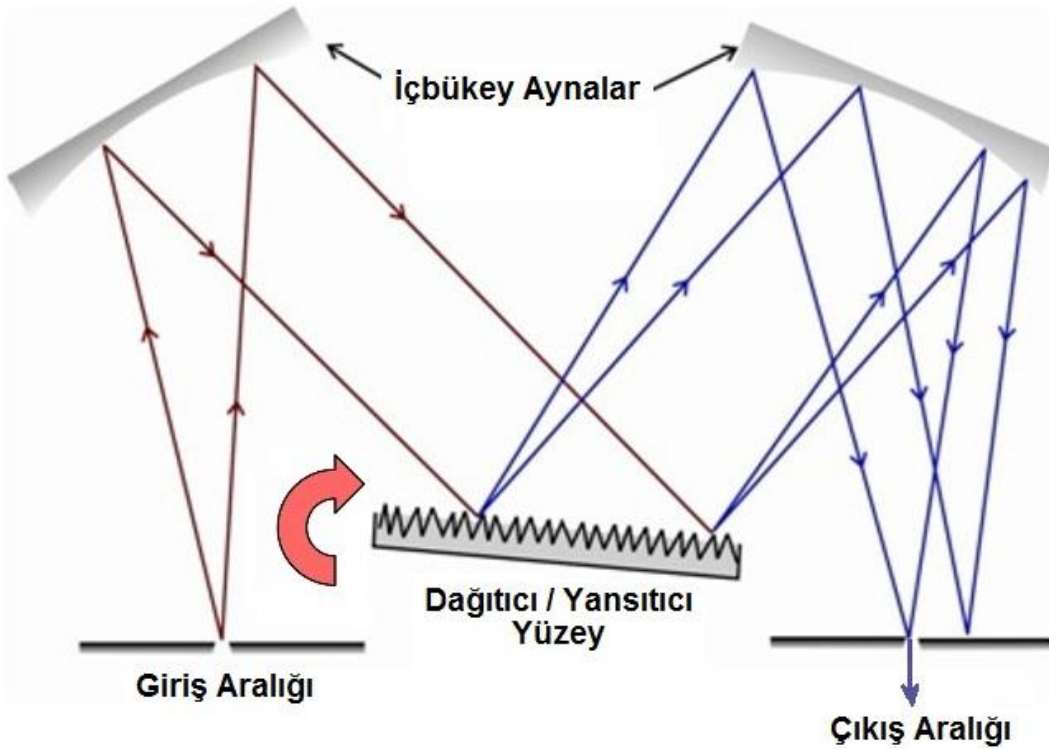


Şekil 2.22. Hidrür Oluşturma Sistemi'nin Yapısı

Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmaz çünkü hidrür yerine nitrür oluşur ve girişim meydana gelir. Gözlenen sinyaller tayini yapılacak elementin miktarı ile doğru orantılıdır. Soğuk Buhar Yöntemi' ne benzeyen bu teknikte farklı olarak, absorpsiyon hücresi hidrürleri parçalamak amacıyla ısıtılmaktadır. Hidrür tekniğinin avantajı eser düzeydeki bileşenlerin matriks ortamından rahatça ayrılması ve yüksek tayin kapasitesidir. Hidrür tekniğinde grafit fırına göre 1000 kat daha fazla hacimle çalışılır. Ancak bağıl tayin sınırları grafitte göre ortalama olarak 200 kat daha iyidir. Bir diğer açıdan bu teknik ortamdaki aynı elementin farklı türlerini tayin etmeye yarar. Teknik, türlendirme yapmaya uygundur, örneğin As(III) ve As(V) gibi türlerin tayini bu teknikle rahatça yapılabilir.

#### 2.2.3.4. Monokromatör (Dalga Boyu Ayırıcı)

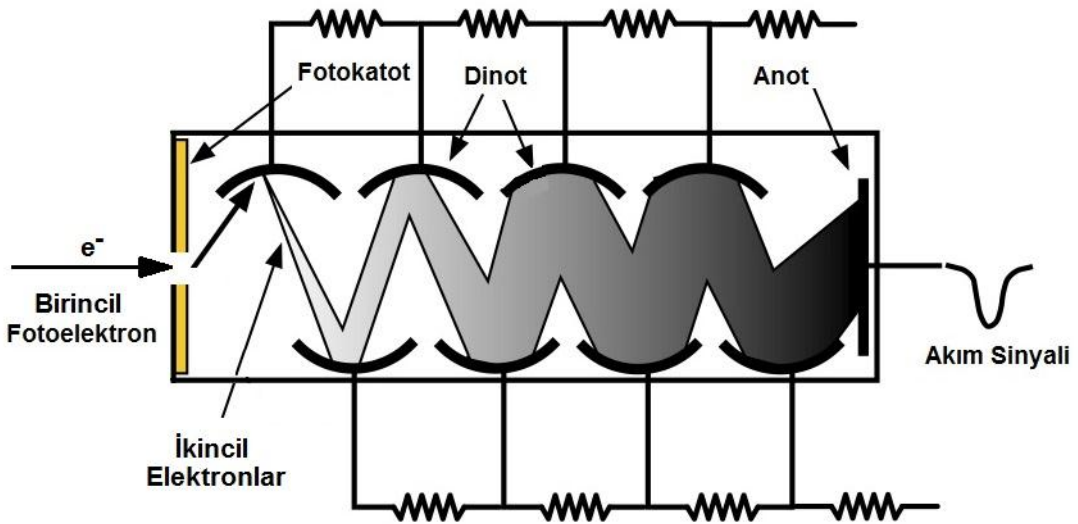
Analiz edilecek element, sadece belirli dalga boylarında absorpsiyon verir ve analiz hassasiyeti için, elementin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrılması gerekmektedir. Monokromatörler, optik aynalar ve holografik dağıtıcı yüzeyler kullanarak, herhangi bir ışın demetini, çeşitli dalga boylarına ayırma ve istenen dalga boyunu izole etme görevi görürler. Diğer bir deyişle polikromatik ışığı monokromatik ışığa dönüştürürler. Böylece alevde meydana gelen emisyonlardan kaynaklanan ve istenmeyen girişimler, hedeflenen dalga boyundan ayrılmış olur. Özellikle çoklu element lambalarının kullanılması durumunda, analite özgü dalga boyunun, yayınlanan diğer dalga boylarından ayrılması oldukça önemlidir. Tipik bir monokromatörün yapısı, Şekil 2.23' de gösterilmiştir.



Şekil 2.23. Dalga Boyu Seçici'nin Yapısı

### 2.2.3.5. Dedektör

Atomik absorpsiyon spektrometresinde dedektör olarak yaygınlıkla *Foto Çoğaltıcı Tüp (PMT)* kullanılmaktadır. Hali hazırda elektron kaynağı olarak kullanılacak katot ve karşıt uçtaki anot arasında, genellikle 90 V civarında yüksek bir gerilim uygulanır ve bu yapı *Dinot* olarak adlandırılır. Bu dedektör tipinde, monokromatörden çıkan fotoelektronlar dedektöre geldiğinde, vakum ortamında cam yada kuartz bir tüpün içinde bulunan foton çoğaltıcı dinotlara çarparak elektron kopmasına neden olurlar ve foton sinyali bu ikincil elektronların sıradaki diyotlarda ortalama olarak milyon kat mertebesinde çoğalmasıyla okunabilir bir elektrik sinyaline dönüşür. Şekil 2.24' de tipik bir PMT şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.24. Foto-Çoğaltıcı Tüpün Yapısı

### 2.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

#### 2.2.4.1. Kimyasal Girişim

Termal olarak kararlı ve refraktif özelliği yüksek bileşiklerin oluşumu ve bunların kullanılan alevin enerjisiyle tamamen parçalanamaması nedeniyle ortaya çıkan bu girişim türü, alev bölgesinde absorpsiyon miktarının düşmesine neden olmaktadır.

En sık rastlanan girişim türü olan bu etkiyi ortadan kaldırmak için,

- Daha yüksek sıcaklığa sahip alev kullanarak girişim yaratan moleküllerin parçalanması,
- *Serbestleştirici Reaktif* eklenmesiyle girişimci anyonların bağlanması ve
- *Şelatlaştırıcı (Koruyucu) Reaktif* eklenmesiyle analitin girişimci iyona bağlanmasının engellenmesi

sağlanabilir.

Bu girişim türüne örnek olarak fosfat iyonlarının ( $PO_4^{3-}$ ) kalsiyum analizi üzerindeki etkisi verilebilir. Kalsiyum iyonlarına bağlanan fosfat iyonları hava-asetilen alevinin parçalayamadığı moleküller oluşturur ve kalsiyumun absorpsiyonunu azaltır. Çözüm olarak, daha sıcak bir alev oluşturan nitroz oksit-asetilen kullanımı, fosfatı bağlamak için lantanyum veya stronsiyum eklenmesi ya da kalsiyumu bağlayarak fosfatın etkisini engelleyecek EDTA eklenmesi tavsiye edilmektedir.

#### **2.2.4.2. İyonlaşma Girişimi**

Genellikle alkali metallerin analizinde rastlanan bu tür girişimde, kullanılan alevin enerjisi nedeniyle analit atomda iyonlaşmalar meydana gelmekte ve bu da absorpsiyon miktarını düşürmektedir. Bu girişimin çözümü için iki temel yöntem önerilir. Bunlar,

- Matris ve standart çözeltilere analitten daha kolay iyonlaşabilen *İyonlaşma Baskılayıcı* bir element eklemek ve
- Daha düşük sıcaklıkta alev kullanmaktır. Ancak bu seçenek kimyasal girişime neden olabilmektedir.

İyonlaştırmayı baskılayan maddeler (örn: Li, Rb gibi kolay iyonlaşabilen elementler), ortama yüksek derişimde elektron verir. Bu durumda dengede bulunan elektron fazlalığından dolayı iyonlaşma azalır.

#### **2.2.4.3. Matris Girişimi**

Temel olarak, kullanılan çözeltilerin fiziksel karakteristiklerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin fazla miktarda çözünmüş asit ya da tuz içermesi, örnek ve standartların hazırlanmasında farklı çözücülerin kullanılması ve

sıcaklıklarının farklı olması, örnek ve standart çözeltilerin yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi, buhar basıncı ve yanma şartları gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasına, dolayısıyla ölçülen absorban miktarında artış ya da azalışa neden olabilir. Bunu engellemek için,

- matriks-örnek-standart ve kör çözeltilerin, mümkün olduğunca eşleşmesine,
- tüm çözeltiler için aynı çözücülerin kullanılmasına ve
- tüm çözeltilerin aynı sıcaklıkta olmasına

dikkat edilmelidir.

#### **2.2.4.4. Emisyon Girişimi**

Bu tür girişim, analit yoğunluğunun yüksek olduğu durumlarda, analit atomlarının emisyon sinyallerinin analitin spektral hat aralığına denk gelmesiyle oluşur. Daha yüksek lamba akımı ve daha düşük sıcaklıkta alev kullanılması, örneğin seyreltilmesi ya da slit aralığının daraltılması gibi yöntemlerle önüne geçilebilir.

#### **2.2.4.5. Spektral Girişim**

Örneğin içinde, analitle aynı dalga boyunda absorban yapan başka bir elementin varlığı durumunda nadir de olsa iki elementin absorbanları birleşir ve absorban değerinde artışa neden olur. Çoklu element lambalarının kullanımı, bu tür girişimin ihtimalini artırır. Daha dar slit aralığı kullanılması ya da analiz için alternatif bir dalga boyunun seçilmesi sorunu çözmektedir.

#### **2.2.4.6. Zemin Absorpsiyonu**

Matriksin yapısından ve yanma sırasında oluşan ürünlerden kaynaklanan bu girişime, her türlü ölçümde rastlanmaktadır. Organik bileşikler içeren örnekler, yanma sırasında, özellikle yanma tam tamamlanmadığı durumlarda, karbonlu bileşikler oluşturur. Buna ek olarak Ti, Zr, W vb. elementler içeren örnekler, yanma sırasında refraktif oksitler oluşturur. Alev bölgesinde bu tür maddelerin varlığı 'saçılma'ya neden olarak absorbansta pozitif hataya yol açmaktadır. Ayrıca alevde tam olarak bozunmayan moleküler matriks bileşenleri, absorpsiyon bandında genişlemeye yol açar. Bu tür girişimi engellemek mümkün değildir ancak geliştirilen bazı yöntemlerle zemin düzeltilmesi yapılabilir. Bu yöntemlerin uygulanışı Çizelge 2.5' te özetlenmiştir [62].

Çizelge 2.4. Zemin Absorpsiyonunu Gidermek için Kullanılan Yöntemler

| Yöntem                          | Uygulanan Teknik | Uygulama  |
|---------------------------------|------------------|---|
| Kör çözelti ölçümü              | Tümü             | Analiz öncesinde kör çözelti hazırlanarak, örnekmiş gibi ölçüm alınır. Sonrasında kör çözeltinin absorpsiyonu, örneğin absorpsiyonunda çıkarılarak analitin gerçek absorpsiyon değeri hesaplanır.   |
| Sürekli Kaynak Düzeltme Yöntemi | FAAS             | Çift-demetli cihazlarda alevden alternatif olarak sırayla iki tür ışın geçirilir. Analite özel kaynakla analitin ve zeminin absorpsiyonu beraber ölçülürken, sürekli kaynak olarak kullanılan H <sub>2</sub> ya da D <sub>2</sub> lambasıyla sadece zemin absorpsiyonu ölçülür. Aradaki fark analitin absorpsiyon değerini verir.   |
| Çift-Hat Yöntemi                | FAAS             | Bu teknikte analitin dalga boyuna çok yakın değerlerde, ancak analitin absorpsiyon vermediği bir dalga boyu referans olarak seçilerek zeminin absorpsiyon değeri bulunur ve düzeltmede kullanılır. Referans çizgisi, lambanın katodundaki safsızlıktan, lambadaki neon yada argon gazından veya tayin edilmekte olan elementin rezonans hattının dışındaki bir emisyon çizgisi olabilir. Bu tekniğin zorluğu, her zaman böyle bir dalga boyunu bulmanın mümkün olmamasıdır.   |
| Zeeman Etkisi Düzeltme Yöntemi  | ETAAS            | Analit atomlarına güçlü bir manyetik alan uygulandığında, uyarılmış elektronik enerji seviyeleri 0,01 nm gibi çok az farkla ayrılır. Bu seviyeler, polarize ışığın birbirine dik konumdaki modlarını farklı şekillerde absorblamaktadır. Dönen bir polarize kaynak kullanılarak analit ve zemin arasındaki absorpsiyon farkı bulunur.   |
| Smith-Heiftje Yöntemi           | AAS              | Oyuk katot lambası yüksek akımda çalıştırıldığı zaman yayılan ışının self absorpsiyonu ile meydana gelen girişimde, asıl absorpsiyon pikinin dalga boyuyla çakışan ve pik merkezinde bir minimuma sahip bir bant oluşturur. Bu tür girişimi engellemek için landaya yüksek akım ve düşük akım birbirini takip edecek şekilde uygulanır. Bu durumda elde edilen toplam absorpsiyon lambanın düşük akımda çalışması durumunda elde edilen absorpsiyondur. Zemin absorpsiyonu, absorpsiyon pikindeki ışının minimum olduğu zamanki ikinci devre boyutunda ölçülür. İki ölçüm arasındaki fark analit sinyalini verir. |

Tüm zemin düzeltme yöntemleri, analitin absorpsiyonu ile zeminin absorpsiyonunun farkının alınmasına dayanır:

$$(AA+BA) - BA = AA \text{ (BA = zemin absorpsiyonu , AA = atomik absorpsiyon)}$$

### 2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Uygulama Alanları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, geliştirildiği günden bu yana endüstriyel analizde neredeyse her alanda başarıyla uygulanmaktadır. Kullanımında temel amaç, yapay ya da doğal örneklerde eser miktarda (mg/L, µg/L düzeyinde) bulunan metallerin nicel analizidir. Bu amaçla öncelikle analiz edilecek örneğin çözeltisi hazırlanır. Cihazda kullanılmak üzere analiz edilecek metale özgü ışık kaynağı ve metale özgü dalga boyu seçilir. Aynı metalin bilinen derişimlerde standartları hazırlanarak, örnekten önce kalibrasyon doğrusu hazırlanır. Takiben örnek okutularak kalibrasyon doğrusunda Beer-Lambert eşitliğinin uygulanmasıyla örneğin içindeki metal miktarı belirlenir. Beer-Lambert yasasına göre, ortama giren ışık şiddetinin,  $I_0$ , ortamdaki ışık şiddetine,  $I$ , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans,  $A$ , analiz edilen metalin derişimiyle doğru orantılıdır. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde çeşitli metalik elementler için tayin sınırları  $3 \times 10^{-4}$  ppm' den 20 ppm' e kadar değişir. Elektrotermal atomlaşmada bu sınırlar 1000 kat kadar genişleyebilir.

60' in üzerinde element için uygulanabilen AAS analizi esnasında, örneklerde bulunan metal çeşidine göre örneğe çeşitli atomlaştırma teknikleri uygulanır. Örneğin Ca ve Mg gibi yüksek derişime sahip olabilen metaller, direkt olarak Alevli AAS ile tayin edilebilirken, derişimi daha düşük türler için Grafit Fırınlı AAS daha uygundur. Uçucu bir element olan cıva ise, genellikle Soğuk Buhar Yöntemi ile tayin edilir. Yine özel bir teknik olan Hidrür Oluşturma yöntemi ise daha çok As, Bi, Sn ve Se elementleri için uygulanmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi klinik çalışmalarda kan ve idrar gibi biyolojik sıvıların tahlillerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Farmasötik alanında ise, ilaç üretimi esnasında katalizör görevinde kullanılan eser elementlerin son üründe ne miktarda bulunduğu, AAS ile tespit edilebilmektedir. Endüstriyel prosesler sonrasında, üründe toksik elementlerin bulunup bulunmadığına dair ve ürünler



üzerinde yapılan kalite kontrol testleri sıklıkla AAS ile yapılmaktadır. Örneğin beton üretiminde, son üründe kurşun bulunup bulunmadığı, AAS ile tespit edilmektedir. Madencilik sektöründe ise, çıkarılan cevherdeki maden miktarının tespitinde AAS kullanılmaktadır. AAS' nin en yaygın kullanıldığı ve en başarılı uygulandığı alanlardan biri su analizidir. Çevre sağlığı ve güvenliği alanında içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve endüstriyel atık sularda eser element analizinde uzmanların başlıca kullandığı yöntem AAS' dir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

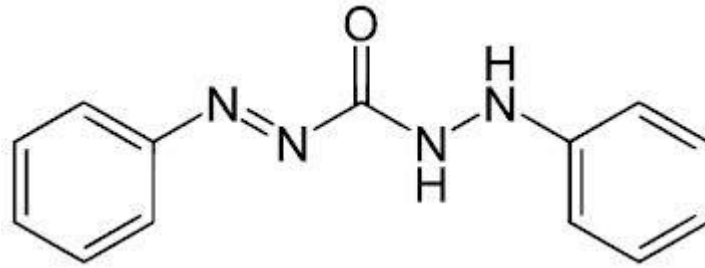
#### 3.1. Reaktifler

Hg (II) standart çözeltisi (1000 mg/L) 0,1354 g Cıva(II) klorürün (HgCl<sub>2</sub>) (Fluka Chemica) deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan ekstraksiyon çözücüsü 1-dodekanol (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>OH) (Merck), yoğunluğu 0.8309 g/mL, erime noktası 24°C olan şeffaf görünümlü sıvı bir maddedir. Kimyasal formülü Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 1-dodekanolün Yapısı

Kompleksleştirici olarak kullanılan Difenil Karbazon (DPC) (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O) (Merck), molekül kütlesi 240,26 g/mol ve erime noktası 153-157°C aralığında olan, suda çözünmeyen, toz pembe renkli bir maddedir. Kimyasal formülü Şekil 3.2' de verildiği gibidir.



Şekil 3.2. Difenil Karbazonun Yapısı

pH 3,5-6,5 aralığında tampon çözeltileri, uygun oranlarda Sodyum Asetat (Merck) ve Asetik Asit (Sigma-Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır. Seyreltme ve yıkama işlemleri için Metanol (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Engelleme çalışmalarında alkali, toprak alkali ve geçiş metallerinin tuzlarının deiyonize suda çözünmeleriyle hazırlanan çeşitli çözeltileri kullanılmıştır. Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla SPS-WW1, SPS-WW2, TMDA 61.2 ve NIST-2710A sertifikalı referans maddeleri kullanılmıştır. Deneyler esnasında kullanılan tüm laboratuvar malzemeleri, kullanılmadan önce bir gece boyunca %10' luk HCl çözeltisinde bekletilmiş ve üçer defa deiyonize suyla durulanmıştır.

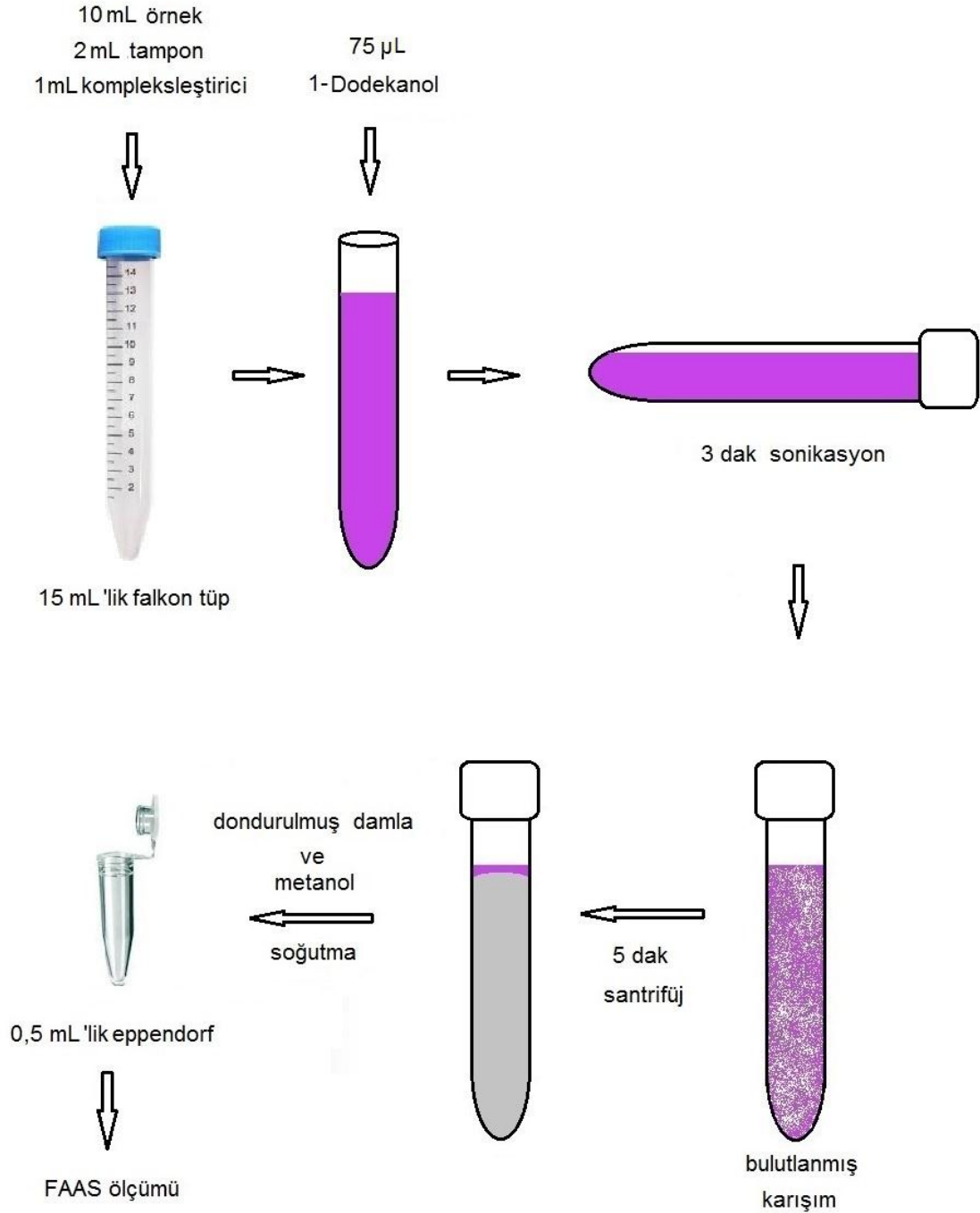
### 3.2. Kullanılan cihazlar

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su *TKA Smart2Pure* model deiyonize su cihazıyla elde edilmiştir. Çözeltilerin pH' larının ayarlanmasında *Fisher Scientific Accumet 15* model pH metre, sonikasyon işleminde ise *Kudos SK3310LHC* model ultrasonik banyo kullanılmıştır. Faz ayrımını sağlamak için *Hettich-Eba 21* model santrifüj aleti kullanılmıştır. Önderiştirme işleminden sonra organik fazda bulunan Hg(II) analizlerinde, *Perkin-Elmer AAnalyst 800* alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak kullanılan *Perkin Elmer* marka Hg elektrotsuz boşalım lambasının (EDL) akımı 85 mA' de sabit tutulmuş, dalga boyu 253,7 nm, slit aralığı 0,7 nm olarak ayarlanmıştır. Hava akış hızı 17,0 L/dak, asetilen akış hızı ise 2,3 L/dak' dır. Sertifikalı örneği çözme aşamasında *ONETOUCH-MARS-CEM* model mikrodalga yakma sistemi kullanılmıştır.

### 3.3. Deneyin yapılışı

USAE-SFODME tekniği kullanılarak alevli AAS' de yapılan cıva tayini deneylerinde ekstraksiyon süresi, pH, kullanılan organik faz hacmi, kompleksleştirici derişimi, sıcaklık, örnek hacmi, tuz ve yabancı iyon varlığının ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Bu amaçla analitin 10 mL' lik standart çözeltisi 15 mL' lik falkon deney tüpüne aktarılmıştır. pH ayarlaması için analit çözeltilere 2 mL asetik asit/asetat tampon çözeltisi ve kompleksleştirici olarak 1 mL DPC çözeltisi eklenmiştir. Son olarak ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-dodekanol eklenmesinin ardından, örneğe sonikatörde 3 dakika süreyle kavitasyon uygulanmıştır. Organik damlanın çözelti içinde tamamen dağılarak ekstraksiyon için geniş bir yüzey alanı oluşturulmasını sağlayan ultrasonik enerji nedeniyle bulutlanan çözelti vakit kaybedilmeden santrifüjlenmiş ve faz ayrımı tamamlanarak hızlıca soğutulmuştur. Bu esnada katılaştan organik damla spatül yardımıyla 500 µL' lik ependorfa alınıp metanol ile 500 µL' ye seyreltilmiştir. Metanolde çözünen analit, FAAS' de tayin edilmiştir. FAAS' de kalibrasyon doğrularının oluşturulmasında kullanılan Hg(II) standartlarının her biri uygun miktarlarda ana stoktan seyreltilerek hazırlanmıştır. Uygulanan işlemler Şekil 3.3' de şematik olarak gösterilmiştir:



Şekil 3.3. USAE-SFODME Tekniğinin Uygulama Aşamaları

### 3.4. Ekstraksiyon Verimini Etkileyen Faktörler

#### 3.4.1. Sonikatör Koşullarının Optimizasyonu

Deneyler aşamasında optimum verimin elde edilebilmesi için ultrasonik banyonun maksimum kavitasyon sağladığı bölgenin bulunması amaçlanmıştır. Bu amaçla aşağıdaki taramalar yapılmıştır:

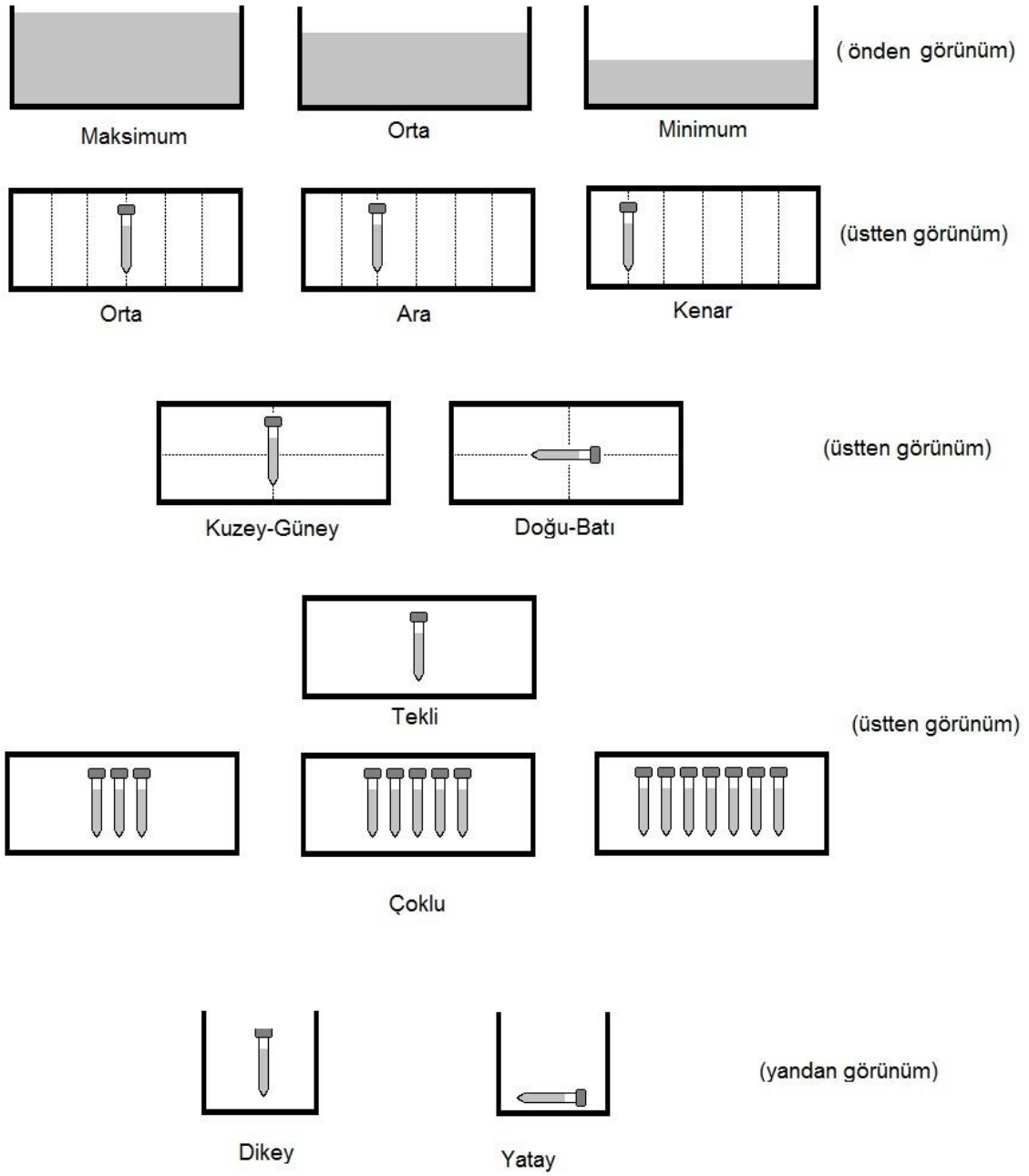
1. Deney tüpü/tüplerinin pozisyonları
  - Dikey/Yatay konum
  - Doğu-Batı/Kuzey-Güney doğrultusu
  - Ultrasonik banyodaki konum (orta-ara-kenar)
  - Aynı anda banyoda bulundurulan tüp sayısı
2. Ultrasonik banyodaki su miktarı
3. Kullanılan frekans (kHz)
4. Uygulanan güç (%)

Optimizasyon sırasında yapılan taramaların şematik gösterimi Şekil 3.4' de görülebilir.

Yapılan uygulamalarda aşağıdaki şartlarda maksimum verim elde edildiği ve bu şartlarda çalışılmasının uygun olacağı ortaya çıkmıştır:

- %100 güçle 53 kHz frekansında kavitasyon
- Yatay konumda, orta bölümde sonikasyon
- Maksimum 5 tüple aynı anda uygulama

Ultrasonik banyodaki su miktarının ve tüplerin yatay doğrultusunun (doğu-batı/kuzey-güney) sonuçlar üzerinde dikkate değer bir farklılık yaratmadığı gözlenmiştir.



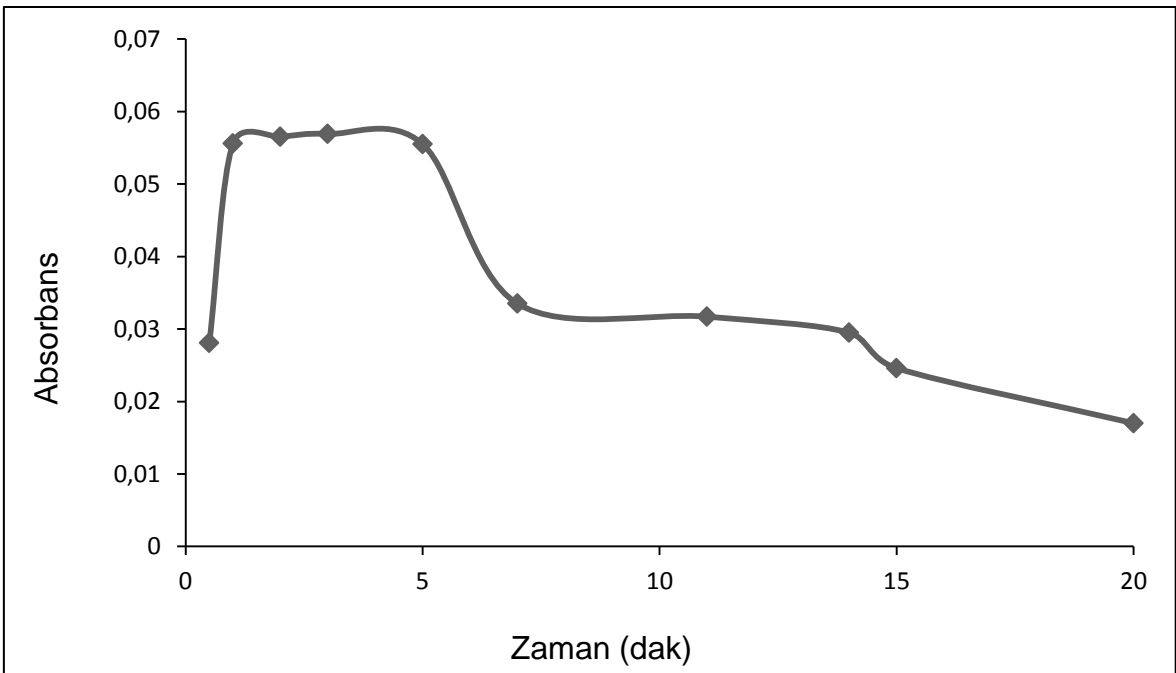
|         |        |        |
|---------|--------|--------|
| Frekans | 53 kHz | 35 kHz |
| Güç     | %100   | %50    |

Şekil 3.4. Sonikatör Optimizasyonu İçin Uygulanan Taramalar

### 3.4.2. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Deneyler sırasında uygun ekstraksiyon süresinin seçilmesi, organik fazın dağılımını doğrudan etkilediğinden ekstraksiyon verimi açısından oldukça önemlidir. Sürenin kısa olması, emülsifikasyon aşamasının tamamlanmasına ve ekstraksiyon işleminin dengeye ulaşmasına yetmeyeceğinden ekstrakte olan analit miktarını negatif yönde etkiler. Fazla uzun olması ise ekstrakte olan analitin bir kısmının sulu faza geri dönmesine ya da oluşan kompleksin bozunmasına yol açabileceğinden verim düşüşüne neden olabilir. Ayrıca gereğinden fazla uzun tutulan sonikasyon uygulaması, takip eden santrifüj aşamasında sulu ve organik fazların tamamen ayrılmasını engelleyebilir.

Ekstraksiyon veriminin zamana bağlılığı, 0 ile 20 dakika arasında değişen süreler kullanılarak diğer deneysel koşullar sabit tutularak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5' deki grafikte verilmiştir.



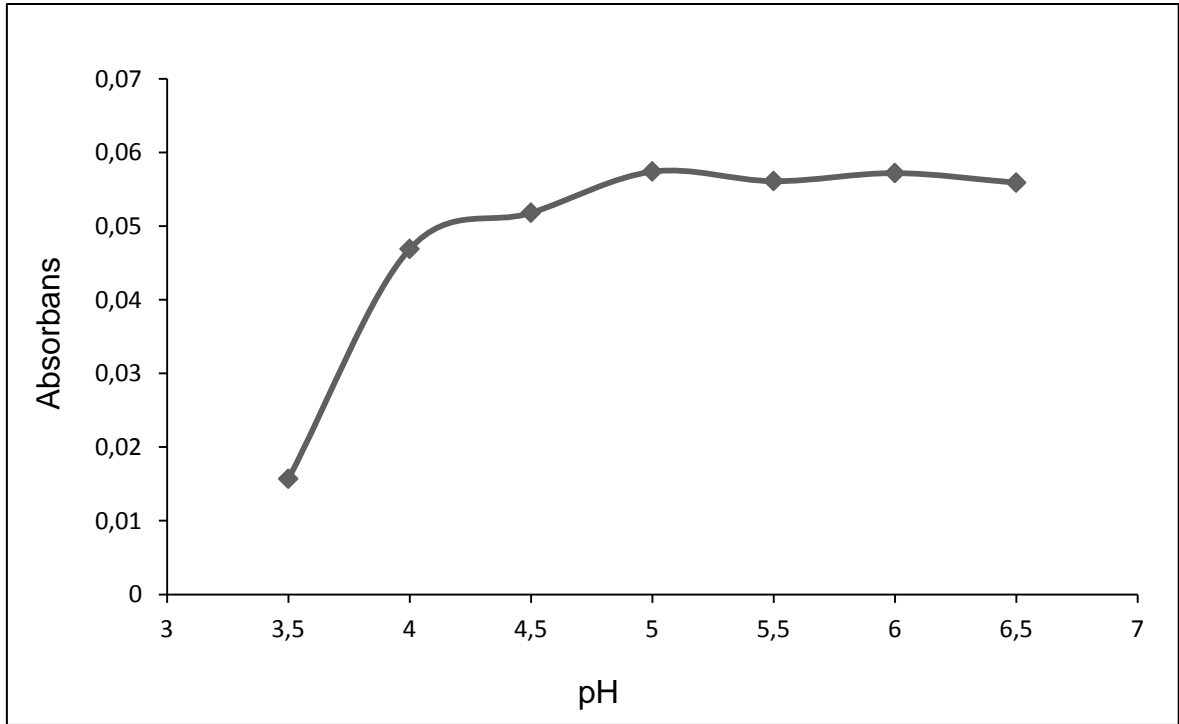
Şekil 3.5. Ekstraksiyon süresinin Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. pH: 4,5, Örnek Hacmi: 10 mL, Organik Çözücü Hacmi: 50 µL, Sıcaklık: 40 °C, Kompleksleştirici Derişimi: %1(w/v)

Grafikte görüldüğü gibi, yapılan çalışmalar sonucu birinci dakikadan itibaren absorbansta hızlı bir artış olduğu, absorbanstın 1- 5 dakika aralığında sabit kaldığı, beşinci dakikadan sonra absorbanstın kademeli olarak düştüğü gözlenmiştir.

Bu gözlemler ışığında daha sonraki deneylerde optimum ekstraksiyon süresi olarak 3 dakika seçilmiştir.

### 3.4.3. pH Etkisi

Ortam pH' ı, analit ve kompleksleştirici arasındaki metal-şelat oluşumunda ve oluşan şelatın organik faza geçişinde oldukça etkilidir. Ekstraksiyon üzerindeki pH etkisi, literatürdeki birçok çalışmada ön sıralarda yer bulmuştur. Çok düşük pH değerlerinde hidronyum iyonları ligandta protonasyona neden olarak kompleks oluşumunu olumsuz etkileyebilirken yüksek pH değerlerinde metal iyonları hidroksitler şeklinde çökerek ekstraksiyon verimini düşürebilir. Bu nedenle optimum pH' ın saptanması, ekstraksiyon verimini doğrudan etkiler. pH' ın ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla Hg(II) çözeltileri, diğer deney koşulları sabit tutularak pH 3,5 – 6,5 aralığında USAE-SFODME yöntemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.6' daki grafikte sunulmuştur.



Şekil 3.6. Ortam pH' ının Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. Örnek Hacmi: 10 mL, Organik Çözücü Hacmi: 50 µL, Sıcaklık: 40 °C, Kompleksleştirici Derişimi: %1 (w/v), Ekstraksiyon Süresi: 3 dak

Grafikte görüldüğü üzere, pH= 5' ten itibaren maksimum absorbans değerine ulaşılmış ve bu pH değerinden sonra absorbans neredeyse aynı kalmıştır.



Bu sonuçlara göre optimum çalışma aralığı pH 5,0-6,5 arası olarak saptanmış ve sonraki deneyler ortamın pH' ı 5,5 civarında bir değere ayarlanarak sürdürülmüştür.

#### 3.4.4. Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi ve Kullanılan Organik Faz Hacminin Etkisi

Uygulanan yöntemde kullanılacak organik fazın yapısı, zenginleştirme faktörünü doğrudan etkilemekte ve ekstraksiyon verimi açısından birinci derecede önem teşkil etmektedir. Seçilecek olan çözücü, şu kriterleri taşımalıdır:

- Ya suda çözünmemeli ya da suda çözünürlüğü çok düşük olmalı
- Yoğunluğu sudan daha düşük olmalı
- Uçuculuğu az olmalı
- Hedef kompleks açısından ekstraksiyon verimi yüksek olmalı
- Oda sıcaklığına yakın bir erime noktasına (10-30°C arası) sahip olmalı
- Toksik etkileri olabildiğince az olmalı
- Santrifüj sonrası tamamen toplanabilmeli
- Kullanılan analitik yöntemde sinyali olumsuz etkilememeli
- Ekonomik yönden uygun olmalı

Önerilen teknikte kullanılabilecek çözücüler, Çizelge 3.1' de belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. USAE-SFODME Tekniğinde Kullanılabilecek Organik Çözücüler

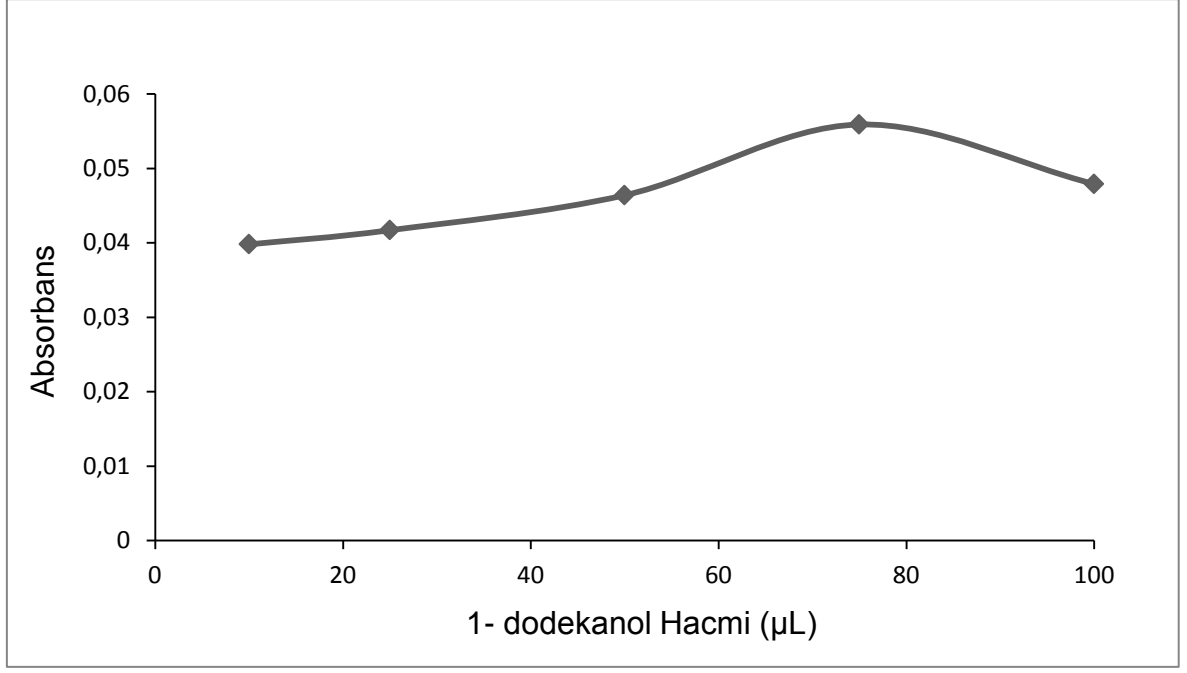
| Organik Faz       | Erime Noktası (°C) |
|-------------------|--------------------|
| Sikloheksanol     | 26                 |
| 1-hekzadekanetiol | 18-20              |
| 1,10-diklorodekan | 14-16              |
| 2-dodekanol       | 22-24              |
| 1-undekanol       | 13-15              |
| 2-undekanon       | 13                 |
| n-hekzadekan      | 18                 |
| 1-bromohekzadekan | 17,3               |
| 1-dodekanol       | 22-24              |

Bütün bunlar, özellikle de uygun fiyat avantajı göz önünde bulundurulduğunda, yapılan çalışmalarda 1-dodekanol en uygun organik faz olarak seçilmiştir.

Kullanılan organik çözücünün türü yanında miktarı da ekstraksiyon veriminde önemlidir. Bu yöntemin geliştirilmesindeki en temel etken ekstraksiyon için kullanılan çözücülerin hedef metal kompleksine karşı yüksek kimyasal seçicilikleridir. Bunun yanında bu çözücülerin organik yapılarından dolayı hem çevre ve insan sağlığına karşı risk taşımaları, hem de ekonomik yönden yüksek maliyetli olmaları, pratik uygulamada mikro miktarlarda kullanılmalarını gerekli kılar. Uygulanacak yöntemde maksimum verimin elde edildiği minimum damla hacmi belirlenmelidir.

Hedef metal iyonlarının organik mikro damla içine taşınma oranı, damlanın temas yüzeyi ile doğru, damlanın toplam hacmi ile ters orantılıdır. Mikro damlanın hacminin artmasıyla temas yüzeyi, dolayısıyla ekstraksiyon veriminin artması beklense de, yüksek hacimli damlanın FAAS' ye verilmeden önce seyreltilmesi sırasında daha fazla çözücü kullanma zorunluluğu, son hacmi arttıracak ve ekstraksiyon veriminin düşmesine yol açabilecektir. Burada uygulanan yöntemin üstünlüğü, uygulanan ultrasonik enerji ile damlanın mikro parçacıklara dağılmasını sağlayarak yüzey alanını maksimuma çıkarmak, dolayısıyla mümkün olan en yüksek ekstraksiyon verimini elde etmektir. Ayrıca yüksek hacimdeki damlayı, ekstraksiyon sonrası aşamada FAAS ölçümü öncesi uygun çözücüde çözmekte problem yaşanabilir. Dolayısıyla organik damlanın hacmi mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır.

Bu amaçla yapılan çalışmada diğer deney koşulları sabit tutularak 10–100 µL arasında damla hacimleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.7' de verilmiştir.



Şekil 3.7. 1-dodekanol hacminin Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. pH: 5,5, Örnek Hacmi: 10 mL, Sıcaklık: 40 °C, Kompleksleştirici Derişimi: %1 (w/v), Ekstraksiyon Süresi: 3 dak

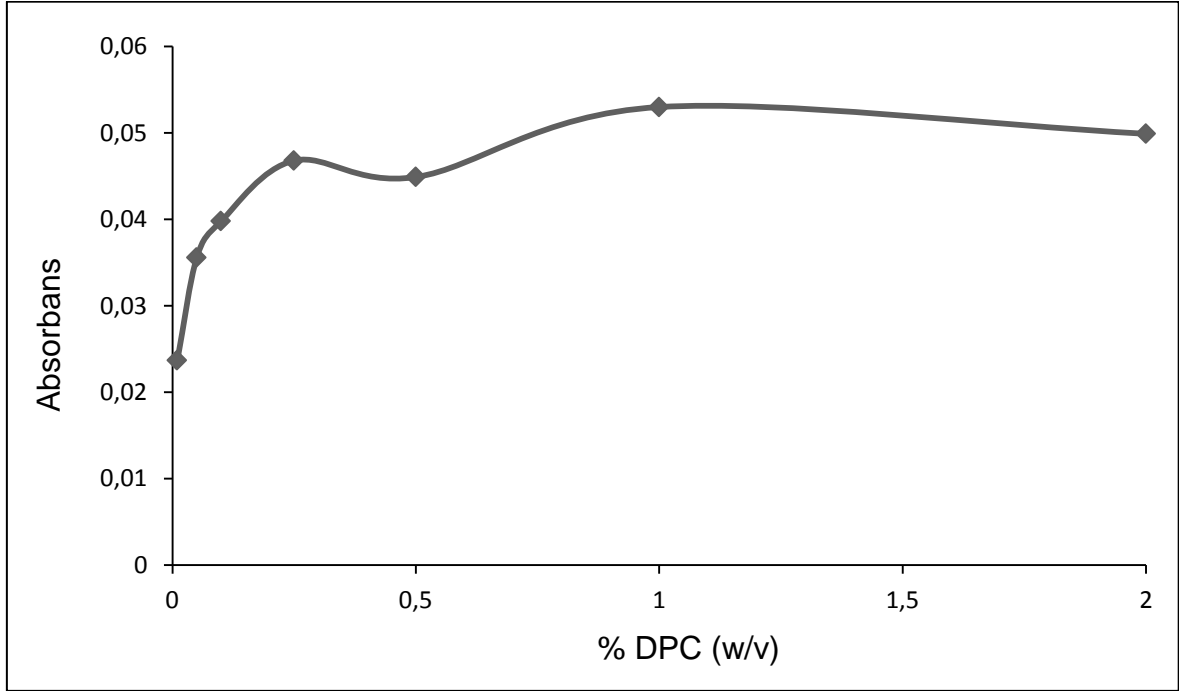
Elde edilen veriler doğrultusunda, uygulanan yöntem için en uygun 1-dodekanol hacminin 75 µL olduğu belirlenmiştir.

### 3.4.5. Kompleksleştirici Seçimi ve Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi

Uygulanan yöntemde polar analitin sulu fazdan apolar organik faza ekstraksiyonunun sağlanması, analitin polaritesi düşük ya da apolar bir kompleks haline getirilebilmesine bağlıdır. Bunun için seçilecek kompleksleştirici, ekstrakte edilmek istenen metal iyonu ile hidrofobik bir kompleks oluşturacak yapıda olmalıdır.

Kullanılacak kompleksleştirici miktarı, ekstraksiyon verimini etkileyen önemli etkenlerden biridir. Yetersiz kompleksleştirici miktarı, örnekte bulunan metal iyonlarının tümüne yetmeyeceğinden, ekstraksiyon verimini düşürür. Ortamda çok yoğun kompleksleştirici bulunması durumundaysa, sadece kompleksleştiricinin ekstraksiyonu gerçekleşip organik fazın doyması ve metal iyonlarının tamamının ekstraksiyon fazına geçememesi söz konusudur. Bu nedenlerle uygun kompleksleştirici miktarının belirlenmesi önem teşkil eder.

Bu çalışmada kompleksleştirici madde olarak difenil karbazon kullanılmıştır. pH' ı 5,5 civarında ayarlanmış 10 mL Hg(II) çözeltisine %0,01 ile %2 arasında difenil karbazon içeren 1 mL metanol eklenmiştir, sürdürülen deneyler sonucunda elde edilen veriler Şekil 3.8' de sunulmuştur.



Şekil 3.8. DPC derişiminin (w/v) Hg(II) iyonlarının ekstraksiyonuna etkisi. pH: 5,5, Örnek Hacmi: 10 mL, Sıcaklık: 40 °C, Ekstraksiyon Süresi: 3 dak, 1-dodekanol Hacmi: 75 µL

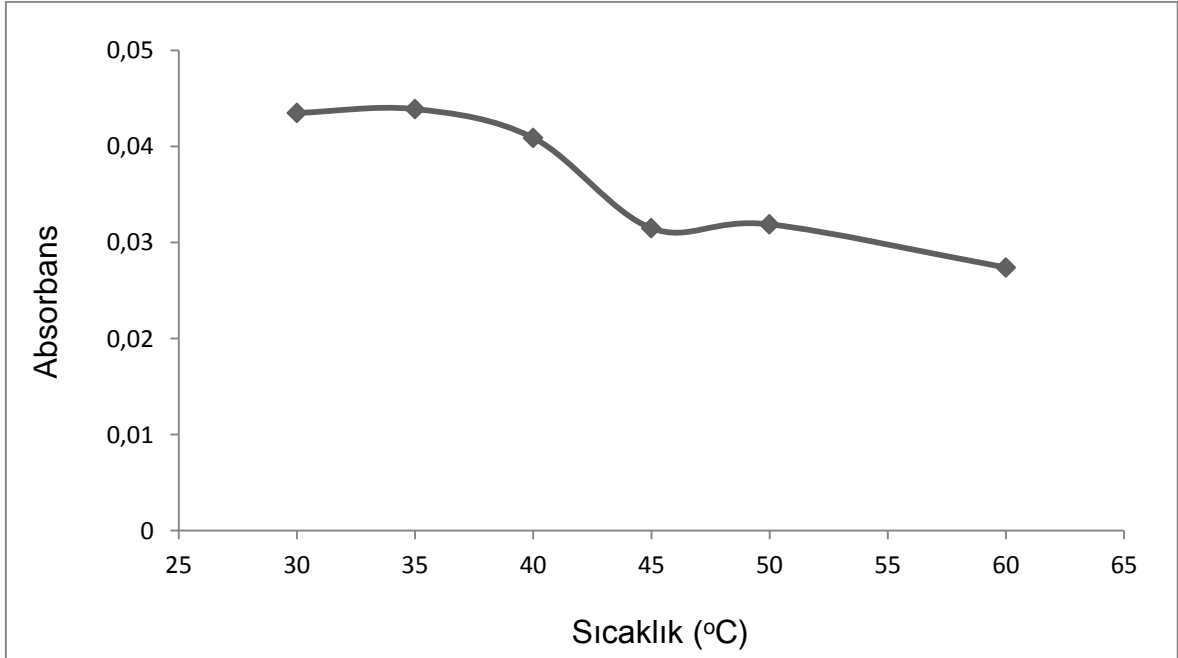
Yapılan çalışmalarda, absorbansın %0,25 (w/v) DPC derişimine kadar arttığı, bu değerden sonra neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Çözeltideki kompleksleştirici miktarının daha yüksek analit derişimlerinde de yeterli geldiğinden emin olmak için takip eden deneylerde optimum DPC derişimi olarak %1 (w/v) seçilmiştir.

#### 3.4.6. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık, hem organik fazın sudaki çözünürlüğünü, hem de emülsifikasyon prosesini etkilemesi bakımından kütle transferiyle, dolayısıyla ekstraksiyon verimiyle doğrudan ilişkilidir [66]. Sıcaklığın 30 °C' den düşük olması durumunda, ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen 1-dodekanol, donma noktasının düşük olması sebebiyle (22-24°C) daha viskoz bir durumda bulunacak, emülsifikasyon işlemi yeterli düzeyde gerçekleşmeyecektir. Bu da ekstraksiyon fazı ile sulu faz arasında işlem anında hızlı bir faz ayırımına neden olacak, dolayısıyla kütle transferi tam gerçekleşmeyecek ve ekstraksiyon verimi düşecektir.

Sıcaklık 40 °C' den daha yüksek olduğunda ise 1-dodekanolün sudaki çözünürlüğü ve buharlaşma ihtimali artacak, muhtemel damla hacmi azalmasıyla ekstraksiyon verimi ve absorpsiyon değerleri düşecektir. Ayrıca yüksek sıcaklığın, oluşan kompleksin ve bu kompleksin organik faza geçişinde oluşan dengenin bozulmasını da tetikleyebileceği düşünülmektedir. Bunlara ek olarak sıcaklığın artması ile sonikatörün kavitasyon veriminin de düştüğü, literatürdeki bazı çalışmalarda belirtilmiştir [67].

Bu çalışmada tüm bu etkileri test etmek amacıyla, diğer deney koşulları sabit tutularak, 30-60 °C aralığında farklı sıcaklıklarda çalışılmış, sonuçlar Şekil 3.9' daki grafikte sunulmuştur.



Şekil 3.9. Sıcaklığın Hg(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi. pH: 5,5, Örnek Hacmi: 10 mL, DPC Derişimi: %1 (w/v) , Ekstraksiyon Süresi: 3 dak, 1-dodekanol Hacmi: 75 µL

Grafikten görüldüğü üzere, maksimum absorbans değerleri 30-35°C aralığında elde edilmiş, ideal çalışma sıcaklığı olarak bu değerler belirlenmiştir. Gelecekteki deneylere bu sıcaklık değerleriyle devam edilmiştir.

### 3.4.7. Tuz Etkisi

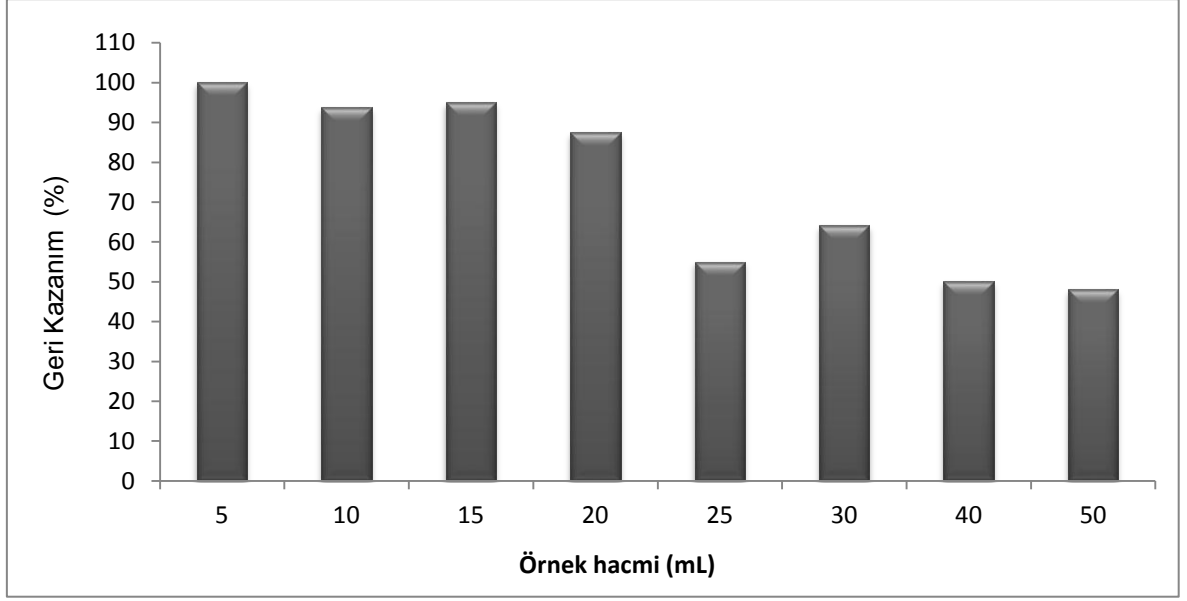
Ekstraksiyon ortamına tuz eklenmesinin iki tür etkisi vardır. Tuzun varlığı, sulu fazın iyonik kuvvetini artırır ve ortamdaki metal iyonlarının çözünürlüğünü azaltarak onları organik faza doğru itebilir. Bu da ekstraksiyon verimini artırır. Ancak aynı zamanda ortamın viskozitesi de artacağından, kütle transferi kısıtlanabilir ve ekstraksiyon negatif olarak etkilenir [68].

Bu deneyde tuz etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda, diğer deneysel koşullar sabit tutularak ekstraksiyon ortamına %0,25-5 (w/v) aralığındaki değerlerde  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  tuzu eklenmiş, eklenen tuz miktarı arttıkça absorbansın düştüğü gözlenmiştir. Aynı koşullarda NaCl tuzu kullanılarak yapılan denemelerde, absorbanstaki düşüşün daha sert olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin, yüksek derişimdeki  $\text{Cl}^-$  iyonunun engelleyici etkisi olduğu düşünülmektedir. Bu duruma literatürde daha önceki çalışmalarda da değinilmiştir [69]. Sonuç olarak, tuz varlığının ekstraksiyon verimine pozitif bir etkisi olmadığı görülmüş, sonraki deneyler tuzsuz ortamda devam ettirilmiştir.

### 3.4.8. Örnek Hacminin Etkisi

Ekstraksiyonun uygun verimde gerçekleşebilmesi için, hem kompleksleştirici madde ile metal iyonlarının kinetik anlamda çarpışma ve kompleks oluşturma olasılığı, hem de oluşan kompleksin, sulu fazda damlacıklar halinde dağılmış ekstraksiyon çözücüsüyle temasa geçebilmesi, ortamdaki moleküllerin birbirleriyle yeterli temasta olmasına bağlıdır. Eğer bu sağlanmazsa, hem kompleks oluşumu, hem de ekstraksiyon verimi yani elde edilecek zenginleştirme faktörü (EF) olumsuz etkilenir.

Bu amaçla örnek hacminin, ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bunun için, 5-50 mL arasında değişen örnek hacimleri kullanılmış ve diğer koşullar sabit tutularak ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Kullanılan santrifüj tüplerinin hacim kısıtlaması sebebiyle 50 mL' den daha büyük örnek hacimleri incelenememiştir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 3.10' daki grafikte verilmiştir.



Şekil 3.10. Örnek hacminin Hg(II) ekstraksiyonuna etkisi. pH: 5,5, DPC Derişimi: %1 (w/v), Ekstraksiyon Süresi: 3 dak, 1-dodekanol Hacmi: 75 µL, Sıcaklık: 35 °C

Grafikte, 20 mL örnek hacmine kadar ekstraksiyonun kantitatif olduğu, örnek hacmi arttıkça muhtemelen analit iyonlarının kompleksleştirici molekülleri ve hedef ekstraksiyon çözücüsü damlacıklarıyla kinetik olarak karşılaşma ihtimallerinin azalması sebebiyle verimin düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenlerle optimum örnek hacmi olarak 10 mL seçilmiş ve tüm çalışmalara bu değerle devam edilmiştir.

#### 3.4.9. Organik Damlayı Çözmek İçin Kullanılacak Çözücünün Seçimi

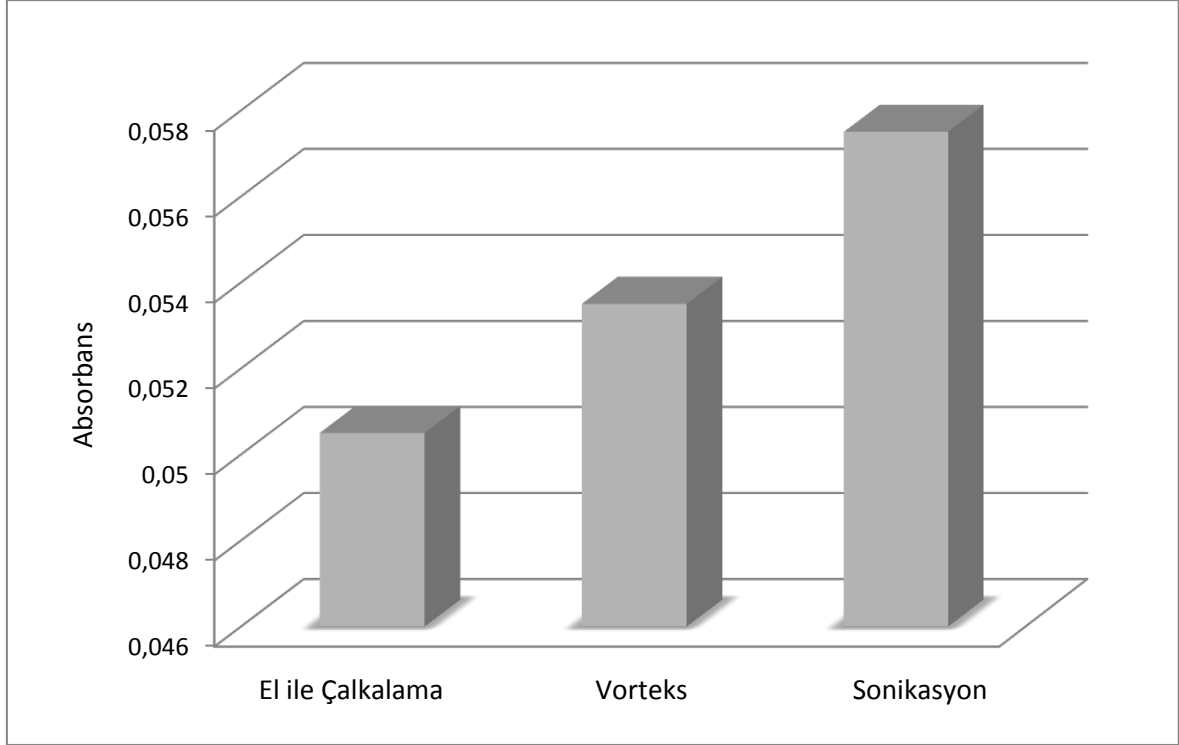
Uygulanan yöntemde donmuş organik damla FAAS ile analiz edilmeden önce analize hazırlık için çözülmelidir. Bunun için kullanılacak çözücünün aşağıdaki şartlara uygun olması gereklidir:

- AAS' de iyi bir sisleşme ve yanma performansına sahip olmak
- Çok düşük kaynama noktasına sahip olmamak
- Doğrudan enjeksiyon sistemiyle uyumlu olmak

Bu şartları taşıyan alternatif çözücülere örnek olarak metanol, etanol, aseton ve dimetilformamit verilebilir. Bu çalışmada FAAS ile uyumluluğu ve aynı zamanda seçilen kompleksleştirici için de çözücü olarak kullanılması sebebiyle, organik damlanın çözülmesi için metanol seçilmiş, son hacim 500 µL' ye tamamlanmıştır.

### 3.4.10. Emülsifikasyon Yönteminin Etkisi

Yöntemin uygulanışı sırasında mikrodamların yüzey alanını arttırmak amacıyla uygulanan çeşitli emülsifikasyon tekniklerinin sonuçları Şekil 3.11' de verilmiştir.



Şekil 3.11. Çeşitli Emülsifikasyon Yöntemlerinin Etkisi. Sıcaklık: 35°C, pH: 5,5, DPC Derişimi: %1 (w/v), Süre: 3 dak, 1-dodekanol Hacmi: 75 µL

Görüldüğü üzere emülsifikasyon tekniği olarak uygulanan el ile çalkalama, vorteks yardımıyla karıştırma ve sonikasyon işlemleri arasında en iyi sonuçlar sonikasyonla alınmış ve deneyler boyunca aynı teknik uygulanmıştır.

### 3.4.11. Yabancı İyonların Etkisi

Uygulanan metodun seçiciliğini yabancı iyonların varlığında test etmek amacıyla yapılan çalışmalarda 4 mg/L Hg(II) iyonu içeren 10 mL' lik çözeltilere farklı derişimlerde metal iyonları eklendikten sonra gerekli deney koşulları sağlanmış ve USAE-SFODME yöntemi uygulanmıştır. Tolere edilebilen sınır olarak  $\pm\%5$ ' den daha düşük bağıl hataya sebep olan eklenmiş iyon derişimi kabul edilmiştir. Sulu ortamdaki eser miktardaki civanın engelleme olmadan tayinine olanak sağlayan koşullar Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.



Çizelge 3.2. 4 mg/L Hg (II) Tayininde Yabancı İyon Etkisi

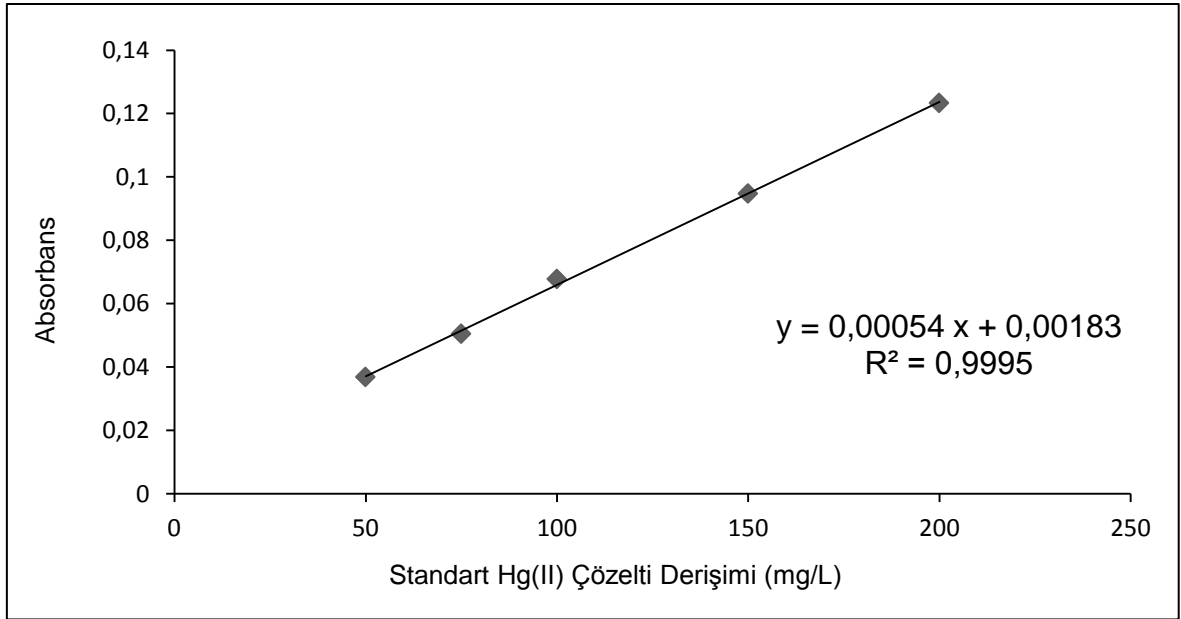
| Engelleyici İyon (M)                        | Hg(II) / M | Engelleyici İyon Kaynağı                             |
|---|------------|--|
| Na <sup>+</sup>                             | > 1:2000   | NaNO <sub>3</sub>                                    |
| Mg <sup>2+</sup>                            | > 1:2000   | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | > 1:2000   | Na <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )     |
| Cd <sup>2+</sup>                            | 1:1500     | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 1:500      | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                      |
| Pb <sup>2+</sup>                            | 1:100      | Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    |
| Mn <sup>2+</sup>                            | 1:100      | MnCl <sub>2</sub>                                    |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | 1:100      | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                      |
| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | 1:100      | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                      |
| Zn <sup>2+</sup>                            | 1:100      | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O |
| Co <sup>2+</sup>                            | 1:40       | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O |
| Cr <sup>3+</sup>                            | 1:20       | Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O |
| Ni <sup>2+</sup>                            | 1:20       | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O |
| SCN <sup>-</sup>                            | 1:10       | KSCN   |
| Fe <sup>3+</sup>                            | 1:10       | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O |
| Cu <sup>2+</sup>                            | 1:5        | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O |
| Al <sup>3+</sup>                            | 1:5        | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O |
| Ag <sup>+</sup>                             | 1:2        | AgNO <sub>3</sub>                                    |

Çizelge 3.2' de görüldüğü üzere Hg(II)' nin ekstraksiyonunda, Ag(I), Al(III) ve Cu(II) iyonlarının ortamdaki varlığı, az miktarlarda buldukları durumlarda bile işlem üzerinde oldukça negatif etkiye sahiptir. Buradan, kullanılan kompleksleştirici maddenin bu iyonlar üzerindeki doğrudan seçiciliği anlaşılabilir.

### 3.5. Metodun Validasyonu

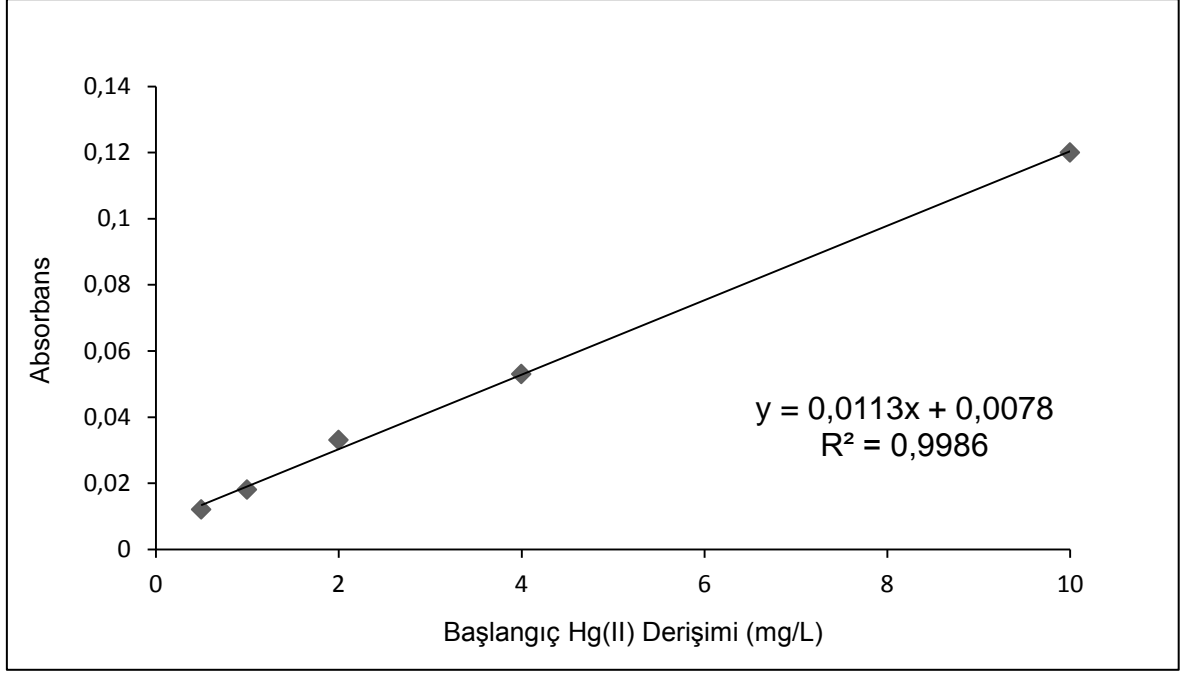
#### 3.5.1. USAE-SFODME Yönteminin Hg(II) Tayini için Analitik Performans Özellikleri

Önderiştirme yapmadan doğrudan Hg(II) iyonlarının sulu çözeltileri ile FAAS' de elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi  $A = 0,0006 C + 0,0083$  ( $R^2 = 0,9990$ ) olarak bulunmuştur. Denklemden  $A$ , absorbans;  $C$  ise cıva çözeltisinin mg/L cinsinden derişimini ifade eder. Doğrusal bir grafik elde etmek için kullanılan Hg(II) standart çözeltileri derişim aralığı 50-200 mg/L' dir. Şekil 3.12' de sulu kalibrasyon grafiğı ve doğru denklemi gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Önderiştirilmemiş Hg(II) iyonları ile elde edilen kalibrasyon doğrusu

USAЕ-SFODME tekniğinin en uygun deneysel koşullarda uygulanmasıyla elde edilen doğrusal derişim aralığı 0,5-10 mg/L' dir. Bu çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon doğrusu Şekil 3.13' de verilmiş olup, bu doğruya ait denklem  $A = 0,0113 C + 0,0078$  ( $R^2 = 0,9986$ ) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.13. Hg(II) iyonlarının önderiştirilmesi ile elde edilen kalibrasyon doğrusu

Zenginleştirme faktörü (EF), Hg(II) iyonlarının önderiştirme işleminden sonra elde edilen doğrunun eğiminin, sulu kalibrasyon doğrusunun eğimine oranından hesaplanmıştır. Bu çalışmada Hg(II) iyonları için önderiştirme faktörü 21 kat olarak hesaplanmıştır.

Analitik yöntemler için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre önerilen yönteme ait *zenginleştirme faktörü*, *önderiştirme faktörü*, *gözlenebilme sınırı*, *tayin sınırı*, *doğrusal çalışma aralığı* ve *kesinlik* gibi bazı analitik performans özellikleri Çizelge 3.5' de listelenmiştir. Yönteme ait kesinlik değerleri, *Tekrarlanabilirlik* ve *Tekrar Üretilebilirlik* olarak iki şekilde tanımlanmış ve hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. USAE-SFODME Tekniğine Ait Bazı Analitik Performans Kriterlerinin Tanımlanması ve Hesaplanması

| Analitik Özellik                   | Tanım   | Hesaplama                            |
|------------------------------------|---|--------------------------------------|
| Önderiştirme faktörü (PF)          | Ekstraksiyon sonrası organik fazdaki Hg(II) derişiminin ( $C_{org}$ ) başlangıçta sulu fazda bulunan Hg(II) derişimine ( $C_o$ ) oranı  | $PF = C_{org}/C_{aq}$                |
| Zenginleştirme faktörü (EF)        | FAAS' de ekstraksiyon sonrası alınan ölçümler sonucu elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin ( $S_{org}$ ) önderiştirme işlemi uygulanmamış civa standartları ile elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimine ( $S_{st}$ ) oranı | $EF = S_{org}/S_{st}$                |
| Gözlenebilme Sınırı (LOD) ( mg/L ) | Tanık çözeltilisinin standart sapmasının ( $S$ ) 3 katı sinyal veren analit derişimi  | $LOD = 3S/m$                         |
| Tayin Sınırı (LOQ) ( mg/L )        | Tanık çözeltilisinin standart sapmasının ( $S$ ) 10 katı sinyal veren analit derişimi   | $LOQ = 10S/m$                        |
| Doğrusal Çalışma Aralığı ( mg/L )  | Doğrusal bir kalibrasyon grafiği ile tayin edilebilir derişim aralığı   | (kalibrasyon eğrisinden elde edilir) |
| Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )     | Değişkenler arasındaki doğrusal ilişkinin derecesi  |                                      |
| Kesinlik ( % RSD )                 | <u>Tekrarlanabilirlik</u><br>Derişimi bilinen analit çözeltilisi için aynı gün uygulanan belirli sayıda ( $n$ ) ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen verilerin birbirine yakınlığı   | $\% RSD = (S/x_{ort}) \times 100$    |
|                                    | <u>Tekrar Üretilirlik</u><br>Derişimi bilinen analit çözeltilisi için arka arkaya belirli sayıda gün ( $n$ ) boyunca tekrarlanan ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen verilerin birbirine yakınlığı                            |                                      |

USAE-SFODME yönteminin uygulanmasına ait analitik performans özelliklerinin Çizelge 3.5' deki tanımlara uygun olarak hesaplanmasıyla elde edilen sonuçlar, Çizelge 3.6' da gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. USAE-SFODME Yöntemiyle Hg(II) Önderiştirme Tekniğine Ait Analitik Performans Değerleri

| <b>Analitik Özellik</b>                  | <b>Sonuç</b>   |
|--|--|
| Zenginleştirme faktörü (EF)              | 21   |
| Önderiştirme faktörü (PF)                | 20   |
| Gözlenebilme Sınırı (LOD) ( mg/L) (n=10) | 0,20   |
| Tayin Sınırı (LOQ) (mg/L) (n=10)         | 0,65   |
| Doğrusal Çalışma Aralığı (mg/L)          | 0,5-10   |
| Korelasyon Katsayısı ( $R^2$ )           | 0,9998   |
| Keskinlik (%RSD) (n=5)                   | Tekrarlanabilirlik: 4,53<br>Tekrar Üretilirlik: 5,68 |
| ( S = 0,000738 )<br>( m = 0,0113 )       |  |

### 3.5.2. Metodun Doğruluğu

Metodun doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etmek amacıyla Hg(II) içeren sertifikalı örnek (*NIST-2710A-Montana I Soil*) kullanılmıştır. Bu örnekteki metal derişimleri Çizelge 3.3' de verilmiştir. Uygulamada, sertifikalı örnek içindeki Hg(II) iyonlarının geliştirilen metotla analizi amaçlanmıştır. Uygulamada sertifikalı örnek olarak toprak malzeme kullanılması, işlem öncesinde ek olarak bir örnek çözme aşaması gerektirmiştir. Bunun için örnek üzerinde *mikrodalga fırında asitle parçalama* prosesi kullanılmıştır. Uygulamada 0,5 g civarı sertifikalı örnek 10 mL HNO<sub>3</sub> ile mikrodalga fırında uygun programda çözülmüş, ardından çözeltinin

asitliği ayarlanarak özeltiyeye USAE-SFODME tekniği uygulanmıştır. Uygulanan fırın programı izelge 3.5’ de şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. Sertifikalı Toprak rneği (NIST-2710A-Montana I Soil) için çözme işleminde Uygulanan Mikrodalga Fırın Programı Bilgileri

| <b>Metod</b>                    | <b>US EPA 3051</b>    |
|---------------------------------|-----------------------|
| Örnek Miktarı (g)               | 0,5                   |
| Kullanılan Asit ve Miktarı (mL) | HNO <sub>3</sub> , 10 |
| Güç ( Watt)                     | 800                   |
| Sıcaklık ( °C)                  | 175                   |
| Isınma Süresi (dak)             | 05:30                 |
| Fırın Süresi (dak)              | 04:30                 |

Yapılan analiz sonucunda, hem sertifikalı toprak örneğinde bulunan cıva miktarının, önerilen yöntemeye ait gözlenebilme sınırının altında kalması, hem de örnekteki diğer metal iyonlarının cıvanın ekstraksiyonu üzerindeki girişimleri nedeniyle tayin edilememiştir. Bu sebeple cıva içermeyen diğer üç sertifikalı su örneğine (*SPS-WW1-Surface Water*, *SPS-WW2-Surface Water*, *TMDA 61.2-Fortified Water*) belli derişimde ekleme (spike) yapılarak, USAE-SFODME yöntemi uygulanmış ve yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Kullanılan sertifikalı örneklerin içerikleri izelge 3.7’ de verilmiş ve elde edilen sonuçlar izelge 3.6’ da listelenmiştir.

Çizelge 3.6. Sertifikalı Su Örneklerine ( *SPS-WW1*, *SPS-WW2*, *TMDA 61,2*) Ekleme (Spike) ile Yapılan Hg(II) Analiz Sonuçları

| Sertifikalı Örnek | Eklenen ( mg/L) | Bulunan ( mg/L) | % Geri Kazanım |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| <i>TMDA 61,2</i>  | 4,0             | 4,36 ± 0,41     | 109            |
| <i>SPS-WW1</i>    | 4,0             | 4,0 ± 0,23      | 100            |
| <i>SPS-WW2</i>    | 4,0             | 1,97 ± 0,27     | 49             |

Çizelge 3.7. Sertifikalı Örneklerin İçerik Bilgileri

| Element | Sertifika Değeri    |                     |                      |                   |
|---------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------|
|         | SPS-WW1<br>( ng/mL) | SPS-WW2<br>( ng/mL) | TMDA 61,2<br>( µg/L) | NIST- 2710A       |
| K       | -                   | -                   | -                    | 2,17 ± 0,13 %     |
| Al      | 2000 ± 10           | 10000 ± 50          | 57,9                 | 5,95 ± 0,05 %     |
| As      | 100 ± 0,5           | 500 ± 3             | 34,4                 | 0,154 ± 0,01 %    |
| B       | -                   | -                   | 79                   | -                 |
| Be      | -                   | -                   | 36,3                 | -                 |
| Bi      | -                   | -                   | 22,7                 | -                 |
| Ba      | -                   | -                   | 62,7                 | 792 ± 36 mg/kg    |
| Cd      | 20 ± 0,1            | 100 ± 0,5           | 58                   | 12,3 ± 0,3 mg/kg  |
| Co      | 60 ± 0,3            | 300 ± 2             | 63                   | 5,99 ± 0,14 mg/kg |
| Hg      | -                   | -                   | -                    | 9,88 ± 0,21 mg/kg |
| Cu      | 400 ± 2             | 2000 ± 10           | 63,5                 | 0,342 ± 0,005 %   |
| Cr      | 200 ± 1             | 1000 ± 5            | 67,2                 | -                 |
| Fe      | 1000 ± 5            | 5000 ± 25           | 79,7                 | 4,32 ± 0,08 %     |
| Li      | -                   | -                   | 33,4                 | -                 |
| La      | -                   | -                   | -                    | 30,6 ± 1,2 mg/kg  |
| Mn      | 400 ± 2             | 2000 ± 10           | -                    | 0,214 ± 0,006 %   |
| Mg      | -                   | -                   | 75,7                 | 0,734 ± 0,038 %   |
| Na      | -                   | -                   | -                    | 0,894 ± 0,019 %   |
| Pb      | 100 ± 0,5           | 500 ± 3             | 61,4                 | 0,552 ± 0,003 %   |
| Sb      | -                   | -                   | 33,6                 | 52,5 ± 1,6 mg/kg  |
| P       | 1000 ± 5            | 5000 ± 25           | -                    | 0,105 ± 0,004 %   |
| Sr      | -                   | -                   | 113                  | 255 ± 7 mg/kg     |
| Ti      | -                   | -                   | 37,2                 | 0,311 ± 0,007 %   |
| Tl      | -                   | -                   | 36,8                 | -                 |
| Ca      | -                   | -                   | -                    | 0,964 ± 0,045 %   |
| U       | -                   | -                   | 36,8                 | 9,11 ± 0,3 mg/kg  |
| Si      | -                   | -                   | -                    | 31,1 ± 0,4 %      |
| V       | 100 ± 0,5           | 500 ± 3             | 71,1                 | -                 |
| Ni      | 1000 ± 5            | 5000 ± 25           | 57,5                 | -                 |
| Se      | -                   | -                   | 39,3                 | -                 |
| Zn      | 600 ± 6             | 3000 ± 15           | 71,3                 | 0,418 ± 0,015 %   |

Elde edilen sonuçlarda, *TMDA 61.2* ve *SPS-WW1* kodlu sertifikalı örneklerde geri kazanımın kantitatif olduğu görülmüştür. *SPS-WW2* kodlu sertifikalı örnekte geri kazanımın %49 düzeyinde kalması, örnek içindeki engelleyici iyonların yüksek derişiminden kaynaklanmaktadır.

### 3.5.3. Musluk Suyunda Hg(II) Tayini

USAE-SFODME tekniği, optimum çalışma koşullarının belirlenmesinin ardından tekniğin gerçek matriks ortamındaki etkinliğinin de belirlenmesi amacıyla, 10 mL' lik musluk suyu örneğine uygulanmıştır. Musluk suyunda Hg(II) için yapılan analiz sonuçları izelge 3.8' de listelenmiştir.

Çizelge 3.8. Musluk Suyunda Hg(II) Tayin Sonuçları

| <b>Eklenen ( mg/L)</b> | <b>Bulunan ( mg/L)</b> | <b>% Geri Kazanım</b> |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| <b>0</b>               | T.E.                   | -                     |
| <b>0,5</b>             | 0,53 ± 0,11            | 106                   |
| <b>1</b>               | 1,06 ± 0,19            | 106                   |
| <b>5</b>               | 5,21 ± 0,32            | 104                   |
| <b>10</b>              | 9,8 ± 0,48             | 98                    |

T.E. Tayin edilemedi

Gerçek örnekte elde edilen geri kazanım değerlerinin % 98' den büyük olması, yöntemin etkinliğini ve uygulanabilirliğini ispatlamaktadır.



#### 4. SONUÇLAR

Ultrason-Destekli Emülsifikasyon ile Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (USAE-SFODME) yöntemi kullanılarak yapılan cıva ekstraksiyonu deneylerinde, deney değişkenleri olarak ekstraksiyon süresi, sıcaklık, pH, organik faz hacmi, kompleksleştirici derişimi, örnek hacmi, emülsifikasyon yöntemi ve tuz etkisi taranmış ve optimum koşullar belirlenmiştir.

Uygulanan yöntemin bel kemiğini kullarılan ultrasonik enerjinin yarattığı kavıtasyon etkisi oluşturmaktadır. Birden çok örnekle çalışılacağı zaman, her örneğin homojen bir şekilde emülsifiye edilmesi deney hassasiyetini doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla kullanılacak ultrasonik banyonun çalışma şartlarının optimizasyonu oldukça önem taşımaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kullanılan ultrasonik enerji, su banyosunun orta/alt bölgesinde yatay şekilde konumlandırılan en fazla 5 ekstraksiyon tüpüne %100 güçle ve 53 kHz frekansla uygulandığında maksimum kavıtasyon gücüne ulaşıldığı belirlenmiştir. Ek olarak bu çalışmalarda ultrasonik banyodaki su miktarının ve tüplerin yataydaki doğrultularının (doğu-batı/kuzey-güney) sonuçlar üzerinde dikkate değer bir farklılık yaratmadığı gözlenmiştir. Ayrıca emülsifikasyon yöntemi olarak ultrasonik kavıtasyona ek olarak el ile çalkalama ve vorteks ile karıştırma yapılmış, maksimum değerler ultrasonik uygulama ile elde edilmiştir.

Sulu ortamdan organik faza metal ekstraksiyonunda, çoğu durumda metallerin tek başına yeterli düzeyde ekstrakte olmadığı, ancak bir şelatlaştırıcı yardımıyla hidrofobik ve kararlı bir kompleks oluşturduklarında geçişlerinin sağlanabildiği gözlenmiştir. Bu çalışmada kompleksleştirici olarak *Difenil Karbazon (DPC)* kullanılmıştır. Kompleksleştirici türünün yanında miktarı da, ortamdaki metal iyonlarının tamamının kompleks oluşturması için yeterli olmalıdır. Yapılan çalışmalarda en uygun kompleksleştirici derişimi %1 olarak belirlenmiştir.

Metal iyonlarının kompleks oluşumu ve ardından ekstraksiyonunda, ortam pH' ı en etkili faktörlerden biridir. Bu nedenle ekstraksiyon için optimum pH değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda pH 3,5-6,5 aralığı taranmış, en uygun değer olarak pH 5,5 belirlenmiştir.

Ekstraksiyon veriminde en önemli faktörlerden bir diğeri de ortam sıcaklığıdır. Uygun sıcaklığı belirlemek için 30-60 °C aralığı taranmış, en verimli sonuçlar 30-35 °C aralığında elde edilmiştir.

Sonikasyon uygulamalarında kullanılan ultrasonik enerji, kavitasyon açısından kuvvetli olmasına rağmen gereğinden uzun süren uygulamalarda ortamda kontrol edilemeyen tepkime ve değişimlere neden olabilmektedir. Buna ek olarak ayırma ve önderiştirme yöntemlerinin verimi açısından örnek hazırlama işleminin de mümkün olan en kısa sürede gerçekleşmesi istenir. Bu nedenlerle ekstraksiyon verimini doğrudan etkileyen faktörlerden biri de ekstraksiyon zamanıdır. Bu tez çalışmasında uygulanan teknik için zaman faktörü 0-20 dakika aralığında taranmış, optimum süre olarak 3 dakika seçilmiştir. Örnek hazırlama süresinin bu kadar kısa olması, özellikle numune sayısının fazla olduğu durumlarda uygulama açısından büyük kolaylık sağlamaktadır.

Ekstraksiyonun sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi ve işlem sonrası organik damlanın kolay işlenebilirliği yönünden organik faz olarak 1-dodekanol seçilmiş, ayrıca yapılan çalışmalarda ideal damla hacminin 75 µL olduğu bulunmuştur. Ayrıca donmuş organik damlayı ölçüm öncesi çözmek için metanol kullanılması uygun bulunmuştur.

Bu çalışmada ve gelecekteki muhtemel uygulamalar için en uygun örnek hacminin belirlenmesi için yapılan denemelerde, optimum örnek hacmi 10 mL olarak belirlenmiştir. Görüldüğü üzere oldukça düşük olan bu hacim, yöntemin az miktardaki numunelerde bile uygulanabilirliğini göstermektedir. Ayrıca yapılan denemelerde ortama tuz eklenmesinin ekstraksiyon verimine bir katkısı olmadığı ortaya konmuştur.

Yapılan ölçümlerde Hg(II) için uygulanan önderiştirme yöntemine ait gözlenebilirlik sınırı 0,20 mg/L ve tayin sınırı 0,65 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Yöntemin doğruluğunu belirlemek için Hg(II) içeren sertifikalı toprak örneğine USAE-SFODME metodu optimize edilmiş deney koşullarıyla uygulanmış, ancak bu örnekteki engelleyici iyonların derişimlerinin oldukça yüksek olması sebebiyle,

bu örnekte geri kazanım elde edilememiştir. Bu nedenle önerilen yöntem, farklı üç sertifikalı su örneğine ekleme (spike) yapılarak uygulanmış, bu örneklerdeki Hg(II) için geri kazanımın kantitatif olduğu belirlenmiştir. Yöntem son olarak musluk suyuna uygulanmış ve bu örnekteki geri kazanım değerlerinin % 98' den büyük olduğu görülmüştür.

Özetlemek gerekirse, USAE-SFODME tekniğinin Hg(II)' nin ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini için kullanımının, diğer tekniklerle kıyaslandığında birçok üstün yanı olduğu belirlenmiştir. Bu avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Çok iyi bilindiği gibi, birçok durumda örnek hazırlama için harcanan süre tayin ve veri değerlendirmesi için gereken süreden daha uzundur. Günümüzde veri değerlendirmesi için harcanan zaman bilgisayar yazılımları sayesinde, toplam analiz süresi yanında ihmal edilebilir düzeye inmiştir. Diğer parametre olan örnek hazırlama aşaması bu çalışmada oldukça kısa sürmekte, bu da özellikle fazla sayıda numune olması durumunda daha da zaman kazandırmaktadır.
- Kullanılan organik çözücü miktarının düşük olması, tekniği hem çevresel anlamda sağlıklı hale getirmekte, hem de tekniğin kullanılmasında ekonomik anlamda avantaj sağlamaktadır.
- *Hidrür Oluşturmalı ve Soğuk Buharlı AAS* tekniklerinde analiz elementinin buhar fazına taşınması gerektiğinden, örneğin doğrudan sisleştiriciye verildiği FAAS tekniğine göre daha zor bir kullanım söz konusudur. Uygulama sonrası ölçümlerin FAAS ile yapılması, bu çalışmada diğer tekniklere nazaran daha pratik bir yaklaşım sağlamaktadır.
- Teknikte kullanılan *FAAS* ve *Ultrasonik Su Banyosu* gibi cihazların, eser element analizi yapan laboratuvarlarda yaygın olarak bulunan cihazlar olmaları, ayrıca önerilen yöntemde analitin FAAS' de ölçüm hassasiyetinin artırılması ve LOD değerinin düşürülmesi, tekniğin uygulanabilirliğini arttırmakta ve FAAS ile eser düzeyde Hg(II) tayinine olanak sağlamaktadır.
- Yöntemin uygulama aşamaları oldukça basittir.
- Yöntem, az miktarda örnek gerektirmekte, böylece çok düşük örnek miktarlarında dahi uygulamaya izin vermektedir.

Eser element analizinde önemli olan hassasiyet, hız, örnek hazırlama kolaylığı, maliyet gibi parametreler göz önünde tutulduğunda, yeni bir teknik olan USAE-SFODME tekniği, gelecekte araştırmaya açık, uygulama alanında birçok yenilik sağlayan ve yeşil kimya yaklaşımına uygun bir tekniktir.

Sunulan çalışmada elde edilen değerlerin, bu alanda uygulanan diğer tekniklerle karşılaştırılması, Çizelge 4.1' de sunulmuştur. Zenginleştirme faktörü ve LOD değerlerinin diğer bazı çalışmalara göre nispeten düşük olmasına rağmen, yöntemin yukarıda özetlenen avantajları göz önünde bulundurulursa sunulan çalışmanın literatüre önemli bir katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. USAE-SFODME ve diğer önderiştirme yöntemlerini kullanarak Hg tayininin uygulamaları

| Mikroekstraksiyon Tekniği | Analitik Ölçüm Tekniği       | Ekstraksiyon Süresi (dak) | Zenginleştirme Faktörü | LOD          | % RSD         | Ref.       |
|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------|--------------|---------------|------------|
| SFODME                    | ETV-ICP-MS                   | 20                        | 324                    | 0,0041 ng/mL | 4,5<br>(n=7)  | [70]       |
| LLME                      | ET-AAS                       | 3                         | 95                     | 7,5 ng/L     | 4,1<br>(n=10) | [71]       |
| IL-SDME                   | ETV-ICP-MS                   | 10                        | 50                     | 9,8 pg/mL    | 5,2<br>(n=7)  | [72]       |
| DLLME                     | HPLC-DAD                     | 5                         | 107                    | 0,32 µg/L    | 4,1<br>(n=5)  | [73]       |
| DLLME                     | HPLC-ICP-MS                  | 2                         | 350                    | 0,0014 ng/mL | 4,4<br>(n=10) | [74]       |
| HF-LPME                   | ETV-ICP-MS                   | 15                        | 20                     | 3,3 pg/mL    | 10,2<br>(n=7) | [75]       |
| SFODME                    | ET-AAS                       | 10                        | 430                    | 70 ng/L      | 3,5<br>(n=5)  | [76]       |
| IL-DLLME                  | UV-Gör<br>Spektrofotometrisi | 7                         | 18,8                   | 3,9 µg/L     | 1,7<br>(n=5)  | [77]       |
| USAE-SFODME               | FAAS                         | 3                         | 21                     | 0,2 mg/L     | 4,53<br>(n=5) | Bu Çalışma |

## KAYNAKÇA

- [1] Friberg, L., Nordberg, G., Inorganic mercury—a toxicological and epidemiological appraisal, Chapter 1, Mercury, Mercurials and Mercaptans, Springfield, IL, 5–23, **1973**
- [2] Hursh, J.B., Clarkson, T.W., Miles, E.F., Goldsmith, L.A., Percutaneous absorption of mercury vapour by man, *Archives of Environmental Health*, 44, 120–127, **1989**
- [3] Borrimann, G., Hinke, G., Alfes, H., Mullmann, H., Ueter die enterale resorption von metallischem quicksilver, *Archives of Toxicology*, 26, 203–209, **1970**
- [4] Berlin, M., Nordberg, G., Serenius, F., On the site and mechanism of mercury vapor resorption in the lung, *Archives of Environmental Health*, 18, 42–50, **1969**
- [5] Hayes, A.D., Rothstein, A., The metabolism of inhaled mercury vapor in the rat studied by isotope techniques, *Journal of Pharmacology*, 138, 1–10, **1962**
- [6] Tsubaki, T., Irukayama, K., *Minimata Disease*, Kodansha Ltd, Tokoyo, **1977**
- [7] Clarkson, T.W., Magers, L., Cox, C., Tests of efficiency of antidotes for removal of methylmercury in human poisoning during the Iraq outbreak, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 218, 74–83, **1981**
- [8] Ferner, R.E., Chemical Disasters, *Pharmacology & Therapeutics*, 58, 157–171, **1993**
- [9] Jaselow, M.M., Louvia, D.B., Browder, A.A., Mercurialism: environmental and occupational aspects, *Annals of Internal Medicine*, 76, 119–130, **1972**
- [10] Haq IV. Argon poisoning in man, *British Medical Journal*, 1, 1579–1582, **1963**
- [11] Hu, B., H, M., Pre-concentration and Sample Treatment Techniques for Trace Element Analysis, Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, China, **2012**
- [12] Kataoka, H., Lord, H.L., Pawliszyn, J., Applications of Solid-Phase Microextraction in Food Analysis, *Journal of Chromatography*, A, 880, 35–62, **2000**
- [13] Armenta, S., Garrigues, S., De la Guardia, M., *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 497, **2008**
- [14] Alver, E., Demirci, A., Özcimder, M., Microextraction Methods, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 30, 75-90, **2012**
- [15] Arthur, C.L., Pawliszyn, J., *Analytical Chemistry*, 63, 2145, **1990**

- [16] Frazey, P.A., Barkley, R.M., Sievers, R.E., Solid-phase microextraction with temperature programmed desorption for the analysis of iodination disinfection byproducts, *Analytical Chemistry*, 70, 638–644, **1998**
- [17] Biparva, P., Matin, A.A., Microextraction Techniques as a Sample Preparation Step for Metal Analysis, *Atomic Absorption Spectroscopy*, **2012**
- [18] Dietz, C., Sanz, J., C´amara C., Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques, *Journal of Chromatography, A*, 1103, 183–192, **2006**
- [19] Malik, A. K., Kaur, V., Verma, N., A review on solid phase microextraction-High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions, *Talanta*, 68, 842–849, **2006**
- [20] Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary, D.K., Singh, B., A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications, *Analitica Chimica Acta*, 610, 1–14, **2008**
- [21] Sarafraz-Yazdi, A., Amiri, A., Liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 1, 1-14, **2010**
- [22] Psillakis, E., Kalogerakis, N., Solid-phase microextraction versus single-drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples, *Journal of Chromatography, A*, 938, 113–120, **2001**
- [23] Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C., Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33, 1174–1207, **2010**
- [24] Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles, *Journal of Microcolumn Separations*, 11, 737–747, **1999**
- [25] Baltussen, E., Cramers, C.A., Sandra, P.J.F., Sorptive sample preparation - a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373, 3–22, **2002**
- [26] Kawaguchi, M., Ito, R., Saito, K., Nakazawa, H., Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 40, 500–508, **2006**
- [27] Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., *Analytical Chemistry*, 68, 2236, **1996**
- [28] Jain, A., Verma, K.K., Recent Advances in Applications of Single-Drop Microextraction: A Review, *Analytica Chimica Acta*, 706, 37-65, **2011**
- [29] Kataoka, H., Recent Developments and Applications of Microextraction Techniques in Drug Analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, 339-364, **2010**
- [30] Xu, L., Basheer, C., Lee, H.K., Developments in Single-Drop Microextraction, *Journal of Chromatography, A*, 1152, 184-192, **2007**
- [31] Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals— A review, *Analitica Chimica Acta*, 658, 107–119, **2010**

- [32] Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle, *Analytical Chemistry*, 69, 235–239, **1997**
- [33] Theis, A.L., Waldack, A.J., Hansen, S.M., Jeannot, M.A., *Analytical Chemistry*, 73, 5651, **2001**
- [34] Tankeviciute, A., Kazlauskas, R., Vickackaite, V., *Analyst*, 126, 1674, **2001**
- [35] Ma, M.H., Cantwell, F.F., Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: Preconcentration into a single microdrop, *Analytical Chemistry*, 71, 388–393, **1999**
- [36] Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Li, L., Chen, R., 8-Hydroxyquinoline-chloroform single drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS for the fractionation of aluminium in natural waters and drinks”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 441–446, **2005**
- [37] Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Liang, Y., Single-drop microextraction combined with low-temperature electrothermal vaporization ICPMS for the determination of trace Be, Co, Pd, and Cd in biological samples, *Analytical Chemistry*, 76, 2910–2915, **2004**
- [38] Liu, W.P., Lee, H.K., Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes, *Analytical Chemistry*, 72, 4462–4467, **2000**
- [39] He, Y., Lee, H.K., Liquid phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe, *Analytical Chemistry*, 69, 4634–4640, **1997**
- [40] Rezaee, M., Assadi, Y., Millani, M.R., Aghaee, E., Ahmadi, F., Berijani, S., *Journal of Chromatography, A* 1116, 1, **2006**
- [41] Miuar, J., Ishii, H., Watanabe, H., *Japan Society of Analytical Chemistry*, 25, 808–809, **1976**
- [42] Sanz-Medel, A., Campa, M. D. F., Gonzalez, E. B., Fernandez-Sanchez, M. L., *Spectrochimica Acta B*, 54, 251–287, **1999**
- [43] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis, *Analytical Chemistry*, 71, 2650-2656, **1999**
- [44] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., Grønhaug Halvorsen, T., Liquid–Liquid Extraction Procedures for Sample Enrichment in Capillary Zone Electrophoresis, *Journal of Chromatography, A* 902, 91-105, **2000**
- [45] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., Liquid-Phase Microextraction with Porous Hollow Fibers, a Miniaturized and Highly Flexible Format for Liquid-Liquid Extraction, *Journal of Chromatography, A* 1184, 132-142, **2008**
- [46] Asensio-Ramos, M., Ravelo-Pérez, L.M., González-Curbelo, M.Á., Hernández-Borges, J., Liquid Phase Microextraction Applications in Food Analysis, *Journal of Chromatography, A*.1218, 7415-7437, **2011**



- [47] De Jager, L.S., Andrews, A.R.J., Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME), *Analyst*, 126, 1298–1303, **2001**
- [48] Psillakis, E., Kalogerakis, N., Developments in liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 22,10, 565–574, **2003**
- [49] Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 7, **2010**
- [50] Khalili Zanjani, M.R., Yamini, Y., Shariati, S., Jonsson, J.A., “A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop”, *Analitica Chimica Acta*, 585, 286–293, **2007**
- [51] Lu, Y., Lin, Q., Luo, G., Dai, Y., *Analitica Chimica Acta*, 566, 259, **2006**
- [52] Han, D., Row, K. H., Trends in liquid-phase microextraction, and its application to environmental and biological samples, *Microchimica Acta*, 176, 1–22, **2012**
- [53] Ley, S.V., Low, C.M.R., *Ultrasound and Synthesis*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, **1989**
- [54] Becher, P., *Emulsions, Theory and Practice*, Reinhold, New York, **1965**
- [55] Sliwinski, A., *Ultradzwieki i ich zastosowanie*, Publisher Science and Technology, Warsaw, **1993**
- [56] Babić, S., Petrović, M., Kastelan-Macon, M., *Journal of Chromatography, A* 823, 3, **1999**
- [57] Szreniawa-Sztajnert, A., Zabiegała, B., Namiesnik, J., Developments in ultrasound-assisted microextraction techniques for isolation and preconcentration of organic analytes from aqueous samples, *Trends in Analytical chemistry*, 49, 45–54, **2013**
- [58] Namiesnik, J., Szefer, P., Preparation of samples for analysis – the key to analytical success, *Analytical Measurements in Aquatic Environments*, Taylor & Francis Group, LLC, pp. 431–474, **2008**
- [59] Wood, R.W., Loomis, A.L., The physical and biological effects of high frequency sound waves of great intensity, *Philosophical Magazine*, 4, 414–417, **1927**
- [60] Huang, K.J., Wang, H., Ma, M., Sha, M.L., Zhang, H.S., *Journal of Chromatography, A* 1103, 193, **2006**
- [61] Saleh, A., Yamini, Y., Faraji, M., Rezaee, M., Ghambarian, M., Ultrasound-assisted emulsification microextraction method based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Journal of Chromatography, A* 1216, 6673–6679, **2009**
- [62] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5. Baskı, Brooks/Cole Yayınevi, İngiltere, 1997

- [63] Poluektov, N. S., Vikun, R. A., Zelyukova, Y. V., *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 18,33, **1963**
- [64] Hatch, W. R., Ott, W. L., Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry, *Analytical Chemistry*, 40, 2085 **1968**
- [65] US EPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-79-020, **1979**
- [66] Ma, J.J., Du, X., Zhang, J.W., Li, J.C., Wang, L.Z., Ultrasound-assisted emulsification–microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples, *Talanta*, 80, 980–984, **2009**
- [67] Nascentes, C. C., Korn, M., Sousa, C.S., Arruda, M.A. Z., Use of Ultrasonic Baths for Analytical Applications: A New Approach for Optimisation Conditions, *Journal of The Brazilian Chemical Society*, Vol. 12, No. 1, 57-63, **2001**
- [68] Jahromi, E.Z., Bidari, A., Assadi, Y., Hosseini, M.R.M., Jamali, M.R., Dispersive liquid–liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 585, 305, **2007**
- [69] Laird, F.W., Smith, S.A., Determination of Mercury with s-Diphenylcarbazide, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 10, No. 10, 576-578, **1938**
- [70] Guo, X., He, M., Chen, B., Hu, B., Solidified floating organic drop microextraction combined with ETV-ICP-MS for the determination of trace heavy metals in environmental water samples, *Talanta*, 94, 70–76, **2012**
- [71] Martinis, E.M., Escudero, L.B., Salvarezza, R., Calderon, M.F., Ibanez, F.J., Wuilloud, R.G., Liquid–liquid microextraction based on a dispersion of Pd nanoparticles combined with ETAAS for sensitive Hg determination in water samples, *Talanta*, 108, 46–52, **2013**
- [72] Xia, L., Li, X., Wu, Y., Hu, B., Chen, R., Ionic liquids based single drop microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Co, Hg and Pb in biological and environmental samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 1290–1296, **2008**
- [73] Gao, Z., Ma, X., Speciation analysis of mercury in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 702, 50–55, **2011**
- [74] Jia, X., Han, Y., Liu, X., Duan, T., Chen, H., Speciation of mercury in water samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 66, 88–92, **2011**
- [75] Xia, L., Wu, Y., Hu, B., Hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to low temperature electrothermal vaporization ICP-MS for trace element

analysis in environmental and biological samples, *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 803–810, **2007**

- [76] López-García, I., Rivas, R. E., Hernández-Córdoba, M., Liquid-phase microextraction with solidification of the organic floating drop for the preconcentration and determination of mercury traces by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anaitical and Bioanalytical Chemistry*, 396, 3097–3102, **2010**
- [77] Gharehbaghi, M., Shemirani, F., Baghdadi, M., Dispersive liquid–liquid microextraction based on ionic liquid and spectrophotometric determination of mercury in water samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 89, 1, 21-33, **2009**

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Özge KENANOĞLU  
Doğum Yeri: Ankara  
Doğum Tarihi: 15/ 06/ 86  
Medeni Hali: Bekar  
E- posta: ozgeknngl@gmail.com  
Adresi: Yenibatı Mah. Granit Sitesi 17/29 Batıkent/ANKARA

### Eğitim

Lise: 1997- 2002 Samsun Anadolu Lisesi/ SAMSUN  
2002 – 2004 Nermin Mehmet Çekiç Anadolu Lisesi/ ANKARA  
Lisans: 2004- 2010 Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü  
Yüksek Lisans: 2011-2014 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (Çok İyi)  
Almanca (Orta)

### İş Deneyimi

-

### Deneyim Alanları

-

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

-

