

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Pb(II) İYONLARININ SUPRAMOLEKÜLER ÇÖZÜCÜ
KULLANILARAK ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ
AAS İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Mustafa YEMEN**

**Tez Danışmanları
Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2018
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Pb(II) İYONLARININ SUPRAMOLEKÜLER ÇÖZÜCÜ
KULLANILARAK ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ
AAS İLE TAYİNİ**

**Tezi Hazırlayan
Mustafa YEMEN**

**Tez Danışmanları
Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2018
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Ashhan KARATEPE ve Prof. Dr. Mustafa SOYLAK danışmanlığında Mustafa YEMEN tarafından hazırlanan "Pb(II) İyonlarının Supramoleküler Çözünü Kullanılarak Zenginleştirilmesi ve Alevli AAS ile Tayini" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

0908/2018

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN
Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK
Üye : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN
Üye : Prof. Dr. Ashhan KARATEPE
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hilal İNCEBAY



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 15/8..12018...tarih ve..32/269 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atf yapıldığını bildiririm.



Mustafa YEMEN

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında hoşgörüsünü, ilgisini, hem maddi hem manevi desteğini, esirgemeyen, her zaman engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE' ye sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bana her türlü Laboratuvar ve imkanlarını sunan saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' ve ekibine bu zorlu çalıőmalarda emeğini esirgemeyen ve ufkumu açan saygı değer hocam sayın Dr. Öğretim Üyesi Erkan YILMAZ'a sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda hissettiğim, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, arkamda duran çok değerli aileme ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Pb(II) İYONLARININ SUPRAMOLEKÜLER ÇÖZÜCÜ KULLANILARAK ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mustafa YEMEN

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2018

ÖZET

Bu çalışma kapsamında 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligandı eser düzeydeki kurşunun supramoleküler çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. pH 8,0' de oluşan nötr kompleks 1-dekanol-tetrahidrofuran'dan oluşan supramoleküler çözücü fazına ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon fazındaki kurşun iyonu konsantrasyonu mikro örneklemeli alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Yöntem üzerinde etkili olan pH, supramoleküler çözücü türü ve hacmi, kompleksleştirici madde miktarı, örnek hacmi, matriks etkisi gibi analitik parametreler optimize edilmiş ve metodun doğruluğu sertifikalı referans madde olan TMDA-53.3 fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel su) analizi ile kontrol edilmiştir. Yöntem çeşitli örneklerin analizi için uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: *Kurşun, supramoleküler çözücü, sıvı faz mikroekstraksiyonu, zenginleştirme*

Tez Danışmanları: Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE ve Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Sayfa Adedi:76

**DETERMINATION OF Pb(II) IONS WITH FLAME AAS AFTER
PRECONCENTRATION BY USING A SUPRAMOLECULAR SOLVENT**

(M. Sc. Thesis)

Mustafa YEMEN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

AUGUST 2018

ABSTRACT

In this study, 4-(benzimidazolisonitrosoacetyl)biphenyl was used as ligand for the enrichment of trace amounts of lead with supramolecular solvent based liquid microextraction. The neutral complex formed at pH 8,0 was extracted to supramolecular solvent phase consisting 1-decanol and THF. The concentration of lead ions in the extract was measured by a microsample flame atomic absorption spectrophotometer. The influences of some analytical parameters including pH, type and volume of supramolecular solvent, amount of complexing agent, sample volume and matrix effect were investigated. The accuracy of the developed method was evaluated by the analysis of the certified reference material TMDA-53.3 fortified environmental water and the developed method was used to determine the Pb (II) content in various samples

Key words: Lead, supramolecular solvent, liquid microextraction, enrichment

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Aslıhan KARATEPE and Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Page Number:76

İÇİNDEKİLER

ONAY:

..... **Ошиб**
ка! Залкада не определена.

TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER	3
2.1. Eser Elementler	3
2.1.1. Eser Elementlerin Alıcı Ortamlardaki Etkisi	4
2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	4
2.2.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temeli	5
2.2.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının bileşenleri.....	5
2.2.3. Atomlaştırıcılar	6
2.2.3.1. Alevli atomlaştırıcılar.....	6
2.2.3.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar.....	8
2.2.4. Işın kaynakları.....	10
2.2.4.1. Oyuk katot lambaları.....	10
2.2.5. Numune hazırlama	10

2.2.6.	Analiz süresi.....	11
2.3.	Kurşun Metalinin Genel Özellikleri.....	11
2.3.1.	Kurşun metalinin biyolojik sistemler üzerindeki etkisi	12
2.3.2.	Kurşun metalinin analizi	12
2.4.	Zenginleştirme Yöntemleri	13
2.4.1.	Mikroekstraksiyon yöntemleri	17
2.4.1.1.	Katı faz mikroekstraksiyonu	17
2.4.1.2.	Sıvı faz mikroekstraksiyonu.....	17
2.4.1.3.	Tek damla mikroekstraksiyonu	17
2.4.1.4.	Oyuk-fiber-sıvı faz mikroekstraksiyonu	18
2.4.1.5.	Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi	18
2.4.1.6.	Supramoleküler Çözücü Mikroekstraksiyonu.....	18
2.4.1.7.	Derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu.....	20
2.4.1.8.	Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	22
2.5.	Mikroekstraksiyon Yöntemlerinin Diğer Yöntemler ile Karşılaştırıl- ması.....	23
2.6.	Kurşun Zenginleştirmede Mikroekstraksiyon ile İlgili Literatürde..... Yapılan Çalışmalar.....	24

BÖLÜM 3

MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR.....	31	
3.1.	Kullanılan Cihazlar	31
3.1.1.	Alevli atomik absorpsiyon spektrometre	31
3.1.2.	Ultrasonik su banyosu	31
3.1.3	Analitik terazi.....	32
3.1.4	pH metre.....	32
3.1.5	Saf su cihazı	32

3.2.	Stok ve ara stok çözeltileri	32	
3.2.1.	Tampon çözeltiler.....	32	
3.3.	Eser Düzeydeki Kurşunun Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler.....		
	Mikroekstraksiyonu	33	
3.3.1	pH Etkisi	33	
3.3.3.	Supramoleküler Çözücü Hacminin Etkisi	35	
3.3.4.	Örnek Hacminin Etkisi.....	36	
3.3.5.	Vorteks Süresi Etkisi.....	37	
3.3.6.	Matriks etkisi.....	37	
3.4.	Yöntemin Analitik Performansı	38	
3.5.	Ekleme Geri kazanma Uygulaması.....	39	
3.6.	Gerçek Örnek Uygulaması.....	42	
BÖLÜM 4			
TARTIŞMA VE SONUÇ			44
4.1.	Sonuç ve Öneriler.....	44	
KAYNAKLAR			47
ÖZGEÇMİŞ			62

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Alevlerin özellikleri	7
Tablo 2.2. Bazı elementlerin µg/L derişiminde tayin edilebilme sınırları	10
Tablo 3.1. Kullanılan tampon çözeltilerin bileşenleri ve miktarları	32
Tablo 3.2. Kurşunun geri kazanma değeri üzerine matriks İyonlarının etkisi (N=3) ...	38
Tablo 3.3. Yöntemin analitik verileri	39
Tablo 3.4. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N: 3)	39
Tablo 3.5. Irmak suyu örneğinde Pb(II)'nin geri kazanma çalışması (N:3).	40
Tablo 3.6. Sigara örneklerinde Pb(II)'nin geri kazanımı	41
Tablo 3.7. Metal fabrikası kaynak makinası atık suyu Pb(II)'nin geri kazanımı.....	41
Tablo 3.8. Ağır Metal fabrikası Çevresinden alınan toz Pb(II)'nin geri kazanımı	42
Tablo 3.9. Endüksiyon ocağı atık soğutma suyu Pb(II)'nin geri kazanımı.....	42
Tablo 3.10. Gıda ve çay örneklerinin analiz sonuçları.....	43

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. AAS cihazının şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Atomizasyon esnasındaki süreçler	8
Şekil 2.3. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi.....	9
Şekil 2.4. (A) Ana çözeltide SUPRAS oluşumu ve (B) çözelti ortamının (su/THF oranı) koearvat damlacıklarının boyutu ve oluşan SUPRAS hacmi üzerine etkisinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.5. Rubio ve Gomez tarafından görüntülenen damlacıkların hegzagonal yapısı.....	27
Şekil 3.1. Eser Düzeydeki Kurşunun Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonun şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.2. Pb geri kazanımına pH etkisi (N=3)	34
Şekil 3.3. Pb geri kazanımına 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil miktarının etkisi (N=3).....	35
Şekil 3.4. Pb geri kazanımına supramoleküler çözücü hacminin etkisi (N=3) ...	36
Şekil 3.5. Pb geri kazanımına örnek hacminin etkisi (N=3)	36
Şekil 3.6. Pb geri kazanımına Vorteks süresinin etkisi (N=3)	37

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

APDC	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
CCD	Central-Composite dizaynı
CCl₄	Karbon tetraklorür
ChCl	Kolin klorür
CHCl₃	Kloroform
CPE	Bulutlanma nontası mikroekstraksiyonu
CS₂	Karbon disülfür
DDTC	Dietilditiyokarbamat
DLLME	Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
DES	Derin ötektik çözücü
Dk	Dakika
DMDC	Dimetil ditiyokarbamat
ETAAS	Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi
FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
FIE	Akış enjeksiyon ekstraksiyonu
g	Gram
GC	Gaz kromatografisi
HF-LPME	Oyuk-fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri
K	Ön zenginleştirme faktörü
LLE	Sıvı faz ekstraksiyonu
µL	Mikrolitre

PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
PBD	Plackett-Burman dizaynı
PMBP	1-Fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon
R	Geri kazanım
SDME	Tek damla mikroekstraksiyonu
SPE	Katı faz mikroekstraksiyonu
SM-DLLME	Supramoleküler çözücü bazlı dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
s	Saniye
SUPRAS	Supramoleküler çözücü
THF	Tetrahidrofur
US EPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
GS	Gözlenebilme Sınırı
GSA	Gözlenebilme Sınırının Altında
TS	Tayin Sınırı
TSA	Tayin Sınırının Altında

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde çevre ve insan sağlığına zararlı birçok eser element bulunmaktadır. Bunların tespit edilmesi ve toksik etkilerinin giderilebilmesi için eser elementlerin analiz yöntemleri gerekmektedir. Eser miktardaki metal iyonlarının tayini için elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi duyarlılıkları yüksek analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi haricinde belirtilen yöntemler; pahalılıkları ve analiz süresinin fazla olması sebebiyle yeni analiz tekniklerine olan ihtiyacı arttırmaktadır. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ise düşük maliyet ve yüksek seçicilik sağlamasına rağmen eser miktar analizlerinde ön deriştirme işlemi gerektirmektedir [1]. Eser element analizlerinin gerçekleştirilebilmesi ve kullanılan yöntem sonunda uygun sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişiminin belli bir seviyenin üzerinde olması gerekmektedir. Eser miktardaki metal iyonlarının doğrudan tayini mevcut spektroskopik cihazlarla genellikle zordur. Burada, cihazın düşük duyarlılığı yanı sıra analitin içinde bulunduğu matriks sebebiyle de olumsuzluklarla karşılaşmaktadır. Dolayısıyla eser miktardaki metal iyonlarının öncelikle matriks ortamından ayrılması ve deriştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Eser miktardaki metal iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyonu [2], (SPE), sıvı-sıvı ekstraksiyonu [3], (LLE), akış enjeksiyon ekstraksiyonu [4], (FIE), bulutlanma noktası ekstraksiyonu [5], (CPE) ve dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon [6], (DLLME) gibi birçok yöntem literatürde mevcuttur. Bununla birlikte, bu yöntemler uzun ekstraksiyon süreleri, kullanılan yüksek miktardaki çözücülerin pahalı olması ve çözücülerin yüksek buhar basınçları sebebiyle çevre için zararlı olmalarından dolayı dezavantajlara sahiptir.

Bu yöntemin en önemli sorunu ise yanıcı, toksik, çevreye ve insan sağlığına zarar veren solvent içermesi olarak bilinmektedir. Bu sebeple, çevreci çözücülerin kullanımına yönelik çalışmalar son zamanlarda literatürde dikkat çekmektedir. Ancak bu tip çözücülerin yüksek maliyetli olması ve sahip oldukları düşük akışkanlığa sahip olmaları kullanımlarını kısıtlamaktadır. Çevreci diğer organik çözücülerin kullanımı ile ilgili olarak yakın zamanda supramoleküler çözücü (SUPRAS) olarak adlandırılan yeni sıvı fazlı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir [7-9]. SUPRAS; su ile karışmayan ve sürekli fazda dağılan nanokütle boyutlarında agregatlaşmaya sebep olan ters misellerden oluşur ve ligand-metal hidrofobik kompleksi, organik bileşik ile farklı etkileşimlerde bulunabilen bir çözücüdür. Dolayısıyla ekstraksiyon işlemi için uygun bir sistem olarak kullanılabilir [10-12]. Ancak bu yöntem zaman alan ve emek gerektiren bir süreçtir.

Son yıllarda geliştirilen ön deriştirme işlemlerinden olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde, yüksek miktardaki matriks içinde, çok düşük derişimde bulunan eser element bulunduğu faz içinden çok daha az hacimli, uygun ikinci bir faz içerisine alınır. Bu yolla eser element daha derişik hale getirilmiş olur.

Bu çalışmada çevresel örneklerde bulunan supramoleküler çözücü oluşumuna dayanan yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi matriks etkisinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygulanan yöntemin temeli Pb(II) iyonlarının, 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligandı ile oluşturduğu kompleksin 1-dekanol-THF' den oluşan supramoleküler çözücü fazına ekstraksiyonuna dayanır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementler

Bazı elementler, organizma kütlesinin % 0,01'inden az olarak bulunmalarından dolayı eser element olarak adlandırılmışlardır. Bunlar, organizmanın büyüme, gelişme ve iyileşmesinde gereklidir. Bazı eser elementler enzimlerin temel bileşenleri olup, metabolik enerjinin üretilmesi, biyolojik moleküllere yapısal kararlılık sağlama ve proteinlerin oluşumuna katkı sağlamak gibi birçok fonksiyona sahiptir [13].

Besin değerlerine göre 19 eser element Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından üç gruba ayrılmıştır:

- 1- İyot, çinko ve benzeri zorunlu elementler
- 2- Mangan, silisyum ve benzeri gibi kısmen zorunlu elementler Bu elementlerin insanların yaşam sürecinde yararlı bir fonksiyona sahip olma ihtimalleri düşüktür
- 3- Florür, kurşun, kadmiyum, cıva ve lityum gibi potansiyel toksik elementler Bu elementler, aşırı konsantrasyonlarda bulunursa, sağlık için tehlikeli olabilir ve bitki gelişimini engelleyebilir. Teknolojinin ve buna bağlı olarak sanayinin gelişmesiyle elde edilen ürünlerin ve bu ürünlerin elde edilmesinde çıkan atıkların içeriğinde bulunan eser elementlerin seviyesinin belirli sınırlarda tutulması hayati öneme sahiptir. Metabolik faaliyetlerin sürdürülebilmesi için canlı organizmaların ihtiyaç duyduğu Cu, Zn, Se, Mn, Fe gibi bazı ağır metaller mevcuttur. Ancak metabolik faaliyetler için canlı organizmaların ihtiyaç duyduğu metallerin dışında kalanların, yüksek toksik etkileri sebebiyle tehlikeli olduklarını belirtmek gerekir [14].

Özellikle atıklardan hava, su ve toprağa geçen eser elementlerin çevreye ve sağlığa olan zararlarının ortaya çıkmasıyla analitik kimyanın en dikkat çeken araştırma konularından biri eser element analizleri olmuştur. Eser element analizlerinin geliştirilmesiyle de eser elementlerin eser düzeyin üstüne çıktığında canlı metabolizmasındaki etkileri açığa kavuşturulmuştur. Günümüzde hala güncelliğini koruyan bu alandaki çalışmalar yoğun olarak sürdürülmektedir.

2.1.1. Eser Elementlerin Alıcı Ortamlardaki Etkisi

Eser element; numune içerisinde miktarı doğrudan ölçülemeyecek, mg L^{-1} veya $\mu\text{g L}^{-1}$ seviyesindeki element derişimlerine denilmektedir. Canlı organizmaların ihtiyaçları doğrultusunda elementleri “makro” ve “mikro” elementler diye ayırmak mümkündür. Örneğin bitkiler için makro ve mikro elementlerin işlevi bitkilerin büyümesini ve gelişmesini sağlamaktır [15].

Canlı organizmalardaki ihtiyaç duyulan elementler eser miktarda bile olsa biyolojik bakımdan öneme sahiptirler. Mutlaka yeterli miktarda ve gerekli zamanlarda alınmalıdır.

Canlılar için eser elementler yaşamsal ve yaşamsal olmayan eser elementler olmak üzere 2 sınıfa ayrılabilir. Ayrıca bazı elementler farklı canlı türleri için farklı etkiler gösterebilir. Örneğin nikel bitkilerde toksik etki gösterir ancak hayvanlarda eser miktarda bulunması gerekir. Canlı bünyesinde bulunan elementlerin yüksek derişimlerde olması çeşitli sağlık problemlerine neden olur. Bakırın fazla olması siroz ve sinirsel bozukluklara neden olurken, magnezyumun fazlası kas ve sinir sistemine zarar verir [16].

Çevresel etkileri açısından bakıldığında eser elementlerin toprakta birikmesi toprağın verimliliğini etkilerken aynı zamanda besinlerle diğer canlı organizmalara geçerek olumsuz sonuçlara neden olur. Ayrıca sulara karışarak hem sucul yaşamı olumsuz etkilemektedir [17].

Eser elementlerin çevresel etkilerine bakılacak olursa, sanayi faaliyetleri sonucunda toprakta birikimleri toprağın verimliliğini ve ekolojik fonksiyonlarını etkilerken, besinler vasıtasıyla canlı organizmalar üzerine de olumsuz etkileri mevcuttur. Kanalizasyon sularının nehirlerle oradan da denizler ve okyanuslara karışması sonucu sucul yaşam etkilenirken, toprağın geçirgenliği dolayısıyla yer altı suları da kirlenmektedir. [18]

2.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, çeşitli örneklerdeki metalik ve metalik olmayan elementlerin hem nicelik hem de nitelik analizi için kullanılır. Walsh ve arkadaşlarının 1955 yılında keşfettiği AAS, günümüzde metal analizinin rutin bir yöntemi olarak

kullanılan AAS, endüstriyel üretim, jeoloji, tıp ve tarım gibi çeşitli uygulama alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır [18].

Yöntem temelde numune üzerine gönderilen ışının absorpsiyonu ve emisyonuna dayanır. Alev veya elektriksel olarak ısıtılmış bir fırın vasıtasıyla elde edilen temel haldeki atomlara uygulanan enerji ile atomların bir kısmı daha yüksek enerji seviyesine geçer. Bir üst enerji seviyesine çıkan atomlar temel hale dönerken aldıkları enerjiyi emisyon adı verilen olayla geri salarlar. Işıma olarak yayımlanan enerji ilgili atoma ait emisyon spektrumudur ve her bir atom için karakteristiktir. AAS tekniğinin başlıca avantajları çok sayıda analitin analizine olanak sağlar ve yüksek seçiciliğe sahiptir. AAS cihazı nispeten ucuzdur ve kullanımı kolaydır. Seyreltik sulu çözeltilerde gerçekleştirilen eser miktar analizlerinde genellikle az sayıda problem görülür ancak matriksin karmaşık olduğu numunelerde matriks etkisini azaltacak ön işlemler uygulanması gerekir [19].

2.2.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temeli

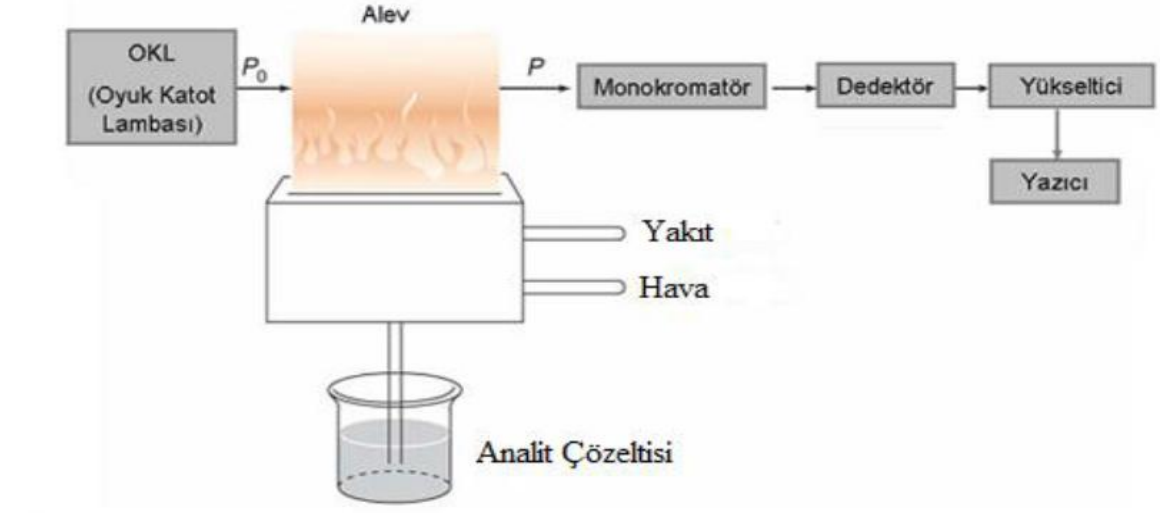
1955 yılında geliştirilen atomik absorpsiyon spektrometre cihazı, atomların yüksek sıcaklıklarda atom buharını oluşturarak elektromanyetik ışınları absorplaması temeline dayanır [20].

E_0 temel enerji seviyesindeki bir atom, $h\nu$ enerjili bir foton tarafından uyarılması ile gerçekleşen absorpsiyon sonucunda atomun temel enerji seviyesindeki elektronları E_i uyarılmış enerji seviyesine geçer. Bu yolla atom uyarılmış olur [20].

Bir atomun, absorpsiyon yapabilmesi için temel hal ve uyarılmış hal arasındaki enerji seviyesi farkına eşit enerjiye sahip bir ışın ile uyarılması gerekmektedir.

2.2.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazının bileşenleri

AAS cihazının şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir. AAS cihazının en önemli bileşenleri; analite özgü ışın yayan ışın kaynağı, analitin atomik buharının elde edildiği atomlaştırıcı, çalışma dalgaboyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışın şiddetini ölçen detektörlerdir [21].



Şekil 2.1. AAS cihazının şematik gösterimi [21]

2.2.3. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcılar, analit iyon veya moleküllerinden atom buharı oluşturmak için kullanılmaktadırlar. AAS’de alevli atomlaştırıcılar ve elektrotermal atomlaştırıcılar olmak üzere iki tip atomlaştırıcı yaygın olarak kullanılmaktadır [22].

2.2.3.1. Alevli atomlaştırıcılar

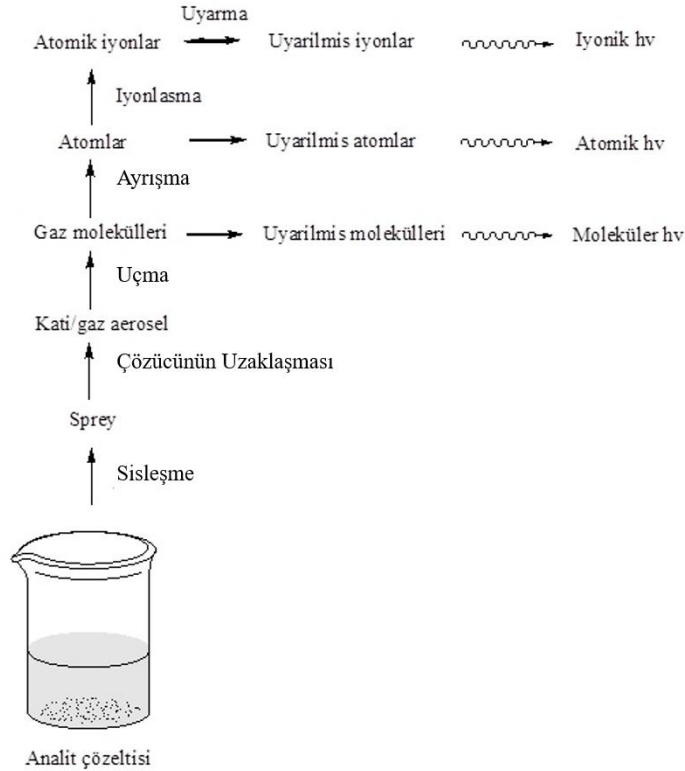
Alevli atomlaştırıcı kullanılan atomik absorpsiyon emisyon ve floresans ölçme cihazlarında nebulizör ile sis haline getirilen numune yakıcı gaz varlığında aleve gönderilir. Bu yolla çözelti emilir, ardından numune çok ince parçacıklara ayrılır (sislenme) ve ardından oluşturulan çok ince parçacıklar yanıcı gaz ile yakılır.

Alevli atomlaştırıcılarda tekrarlanabilirlik yüksektir ancak atomlaştırıcıya ulaşmadan önce oluşturulan sisin bir kısmının yoğunlaşması sebebiyle numunenin hepsinin kullanılamaması ve oluşturulan atomların alev ortamında kalma sürelerinin $\sim 10^{-4}$ s olması gibi nedenlerden dolayı hassasiyetleri düşüktür [23]. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan alev çeşitleri ve sahip oldukları sıcaklıklar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Alevlerin özellikleri [23]

Yakıt	Yakıcı	Sıcaklık °C
Hidrojen	Hava	2050
Doğal gaz	Hava	1800
Asetilen	Hava	2250
Doğal gaz	Oksijen	2750
Hidrojen	Oksijen	2600
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	Diazot monoksit	2750

Hidrojen veya hidrokarbon temelli yakıtlar kullanıldığında atomlaştırma oluşan, OH, CN ve C₂ gibi radikal molekülleri geniş bir dalgaboyu aralığında absorpsiyon ya da emisyon yapar. Oluşan birçok yanma ürünü, alevin ısıyla uyarılmış türler oluşturarak analitin tayinini zorlaştırabilir [24].



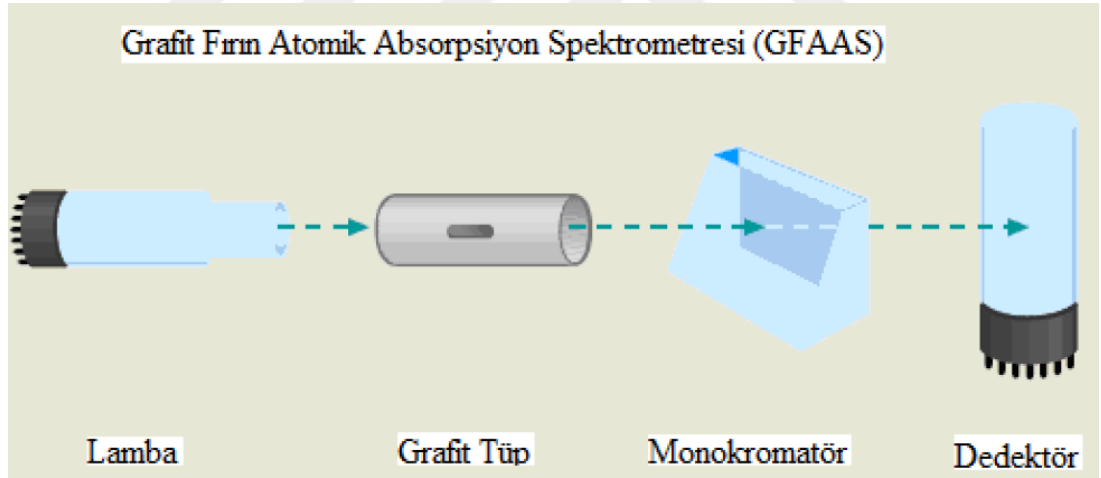
Şekil 2.2. Atomizasyon esnasındaki süreçler [24]

2.2.3.2. Elektrotermal atomlaştırıcılar

Elektrotermal atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcılardan daha iyi performansa sahiptir. Çünkü numunenin neredeyse hepsi kısa bir süre içerisinde atom formuna getirilerek ışın yolu üzerindeki atomların sayıları arttırıldığı gibi, ışın yolu üzerinde atomların kalma süreleri de arttırılmış olur. Bu sebeple hassasiyetleri alevli atomlaştırıcılara kıyasla daha yüksektir [24].

Elektrotermal atomlaştırıcılarda μL düzeyinde numune kullanıldığından bu yöntem alevin analit tayini için yetersiz olduğu durumlarda tercih edilir.

Grafit tüp içinde düşük miktarda enjekte edilen numunenin önce çözücüsü düşük sıcaklıkta buharlaştırılır. Daha sonra grafit fırının sıcaklığı artırılarak kül etme işlemi gerçekleşir. Ardından kısa sürede sıcaklık 2000-3000 °C ye çıkarılır ve atomlaşma gerçekleşir [25].



Şekil 2.3. Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi [25]

Bu metot ile genellikle 0,1-10 μL aralığında numune hacimlerinde çalışılır ve mutlak tayin sınırı 10^{-10} - 10^{-12} g aralığındadır. Alevli atomlaştırıcılara kıyasla daha kısa sürede tayin yapılır ve tayin sınırı alevli atomlaştırıcılara göre yüzlerce kez daha düşüktür [26].

Elektrotermal atomizasyon atomik absorpsiyon spektrometresinin (ETA-AAS) dezavantajlarından biri tek bir element tayini için 3 dakikaya kadar olan oldukça uzun döngü süresidir. Cihazın alevliye göre işletilmesinin daha zor ve pahalı oluşu, ikinci bir

güç kaynağı gerektirmesi nedeniyle fiziksel olarak büyük yer kaplaması ve zemin girişiminin daha yüksek oluşu da dezavantajlarından sayılabilir [27].

Tablo 2.2’te elektrotermal ve alevli atomlaştırıcılar varlığında bazı elementler için tayin edilebilme sınırları verilmiştir

Tablo 2.2. Bazı elementlerin $\mu\text{g/L}$ derişiminde tayin edilebilme sınırları[27]

Element sembolü	AAS Elektrotermal	AAS Alevli
Na	0,0002	2
Ni	0,02	5
Pb	0,002	10
Sn	0,1	20
V	0,1	20
Zn	0,00005	2
Al	0,005	30
As	0,02	100
Ca	0,02	1
Cd	0,0001	1
Cr	0,01	3
Cu	0,002	2
Fe	0,005	5
Hg	0,01	500
Mg	0,00002	0,1
Mn	0,0002	2
Mo	0,005	30

2.2.4. Işın kaynakları

AAS'de kullanılan ışın kaynaklarının yaydığı emisyon spektrumu analite ait absorpsiyon hat genişliğine eşit veya daha dar olmalıdır. AAS'de yaygın olarak kullanılan ışın kaynakları oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır [28].

2.2.4.1. Oyuk katot lambaları

Oyuk katot lambalarının anodu tungstenden yapılır ve lambanın içi 1-5 torr basınçta He veya Ar gazı ile doldurulur. Lambanın gövde kısmı camdan, ışın demetinin çıkacağı kısım ise UV ışınlarının geçebilmesi için kuvarstan yapılır. Katot ise ya analitten yapılır ya da analit ile kaplanır

İki elektrot arasına uygulanan ≈ 300 V luk bir gerilim ile inert gaz iyonlaşır. Oluşan katyonlar ve elektronlar elektrotlara doğru hareket ederken bir akım oluşur ve katyonlar katot yüzeyine çarparak metal atomlarını koparır. Buhar haline geçen katot atomları uyarılır ve temel hale dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışın yayar

Günümüzde oyuk katot lambaları tek bir metal tayini için ya da çoklu metal tayini için üretilmektedir [29].

2.2.4.2. Elektrotsuz boşalım lambaları

Elektrotsuz boşalım lambalarında kapalı bir kuvars tüp içerisinde birkaç torr basınçta Ar gibi inert gaz ile birlikte ilgili metalin kendisi veya tuzu bulunmaktadır. Bu tip lambalarda elektrot bulunmaz ve ilgili metal şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile uyarılır. Öncelikle inert gaz iyonlaştırılır ve sonrasında oluşan iyonlar ilgili metal atomlarını uyararak ilgili metale ait ışın yayılmasını sağlar. Günümüzde 15-20 kadar metal için elektrotsuz boşalım lambası üretilmektedir. Ancak bu tip lambalar oyuk katot lambalarına göre daha şiddetli ışın oluşturmalarına rağmen kesinlikleri düşüktür [30].

2.2.5. Numune hazırlama

Eğer element tayinleri çoğunlukla çözelti ortamında gerçekleştirilmekle birlikte nadiren katı örneklerde (saç ve tırnak gibi) doğrudan analiz yapılabilir.

Sıvı numuneler; sıvı numuneler uygun seyreltme ve girişim gibi etkilerin azaltılması için gerekli işlemlerin yapılmasından sonra alevli veya elektrotermal atomlaştırıcılara doğrudan verilebilir [31].

Katı numuneler; katı numune içerisindeki ilgili analit çözelti ortamına alındıktan sonra ve girişim gibi etkilerin azaltılması için gerekli işlemler uygulandıktan sonra alevli veya elektrotermal atomlaştırıcılara verilebilir [32].

2.2.6. Analiz süresi

AAS analizleri nispeten hızlı analizler olup alevli atomlaştırıcılar kullanıldığında tek bir element için sıvı numunelerde saatte 150-200 analiz yapılabilir. Elektrotermal atomizasyon tekniği ise daha yavaş bir yöntemdir ve atomizasyon öncesinde 30 ve birkaç dakika aralığında değişen numuneyi çözündürme (desolvasyon) ve küllendirme programları vardır ve yeni numune girişinden önce fırının soğutulması gerekir. Bu nedenlerle elektrotermal atomlaştırıcılar ile saatte en fazla 20 numune analiz edilebilir [33].

2.3. Kurşun Metalinin Genel Özellikleri

Kurşun, 82 atom numarasına, 207,19 g mol⁻¹ kütle numarasına sahip 5. periyot B grubunda yer alan bir ağır metaldir. 11,34 g cm⁻³ yoğunluğa sahip olan kurşun 327 °C'de kaynar. Yeryüzünde miktarı az olmasına rağmen antik çağlardan bu yana;

- Sahip olduğu düşük ergime noktası sebebiyle kolay şekillendirilebildiği,
- Fiziksel olarak yumuşak ve dövülebilir olduğu,
- Birçok metal ile alaşım oluşturabildiği,
- Yüksek yoğunluğa sahip olduğu için insanlık tarafından yaygın kullanım alanı bulan bir elementtir.

Endüstriyel olarak kullanımı yaygın olan bu element; yapı kaplamalarında, boru tesisatlarında (su, kanalizasyon ve havagazı boruları), ışıma yapan aletlerin korunmasında, lehim malzemesi gibi birçok ticari alanda kullanılmaktadır. Otomobil endüstrisi ve akü yapımında en yaygın kullanılan element (~ %50) olan kurşun, doğal olarak yerkabuğunda az miktarda bulunur. Hem saf metal hem de çeşitli bileşikleri

olarak bulunmaktadır. Kurşun organik olarak tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun halinde bulunur. İnorganik olarak da kurşun oksit kurşun klorür halinde bulunur [34].

2.3.1. Kurşun metalinin biyolojik sistemler üzerindeki etkisi

Kurşun insan yaşamı boyunca vücutta biriken zehirli bir metal olarak bilinir. Kümülatif zehirlenme etkileri arasında ciddi hematolojik hasar, beyin hasarı, anemi ve böbrek bozuklukları sayılabilir. Nörotoksin etkisi sebebiyle kurşun, canlı sistemler üzerinde anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır [35]. Bu etki sebebiyle sinir sistemindeki iletimin de yavaşlamasına sebep olmaktadır. İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahminen 125-200 mg ortalamaya sahiptir. Sağlıklı bir insan vücudu normal şartlarda günlük 1-2 mg aralığında kurşunu tolere edebilirken, günlük maruz kalınan kurşun miktarı ise 300-400 mg'ı geçmemektedir. Kemik analizlerinin karşılaştırılması insanların atalarına göre 500-1000 kat daha fazla kurşuna maruz kaldığını göstermektedir. Ayrıca kanda artan kurşun derişimi çocukların IQ sında düşüğe neden olmaktadır. Kurşunun diğer elementlerin emilimine de olumsuz etkisi olup demir ve kalsiyum emilimini azaltmaktadır. Dünya sağlık örgütü (WHO) vücut ağırlığı başına tolere edilebilecek haftalık kurşun miktarını $0,025 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak belirtmiştir. Ayrıca içme sularındaki kurşun derişimi $0,015 \text{ mg L}^{-1}$ ile sınırlandırılmıştır. Dolayısıyla kurşun tayinine yönelik yüksek hassasiyete sahip ($< 1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) yöntemlere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır [36].

2.3.2. Kurşun metalinin analizi

Kurşun analizlerinde elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) veya indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS) gibi cihazlar kullanılmaktadır. Ancak alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi haricinde belirtilen yöntemlerde; maliyet yüksek ve analiz süresi fazladır. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin düşük maliyet ve yüksek seçiciliğine rağmen eser miktar analizlerinde ön deriştirme işlemi gerektirmektedir [37].

Son yıllarda zenginleştirme işlemi için klasik yöntemler yerine hızlı, nispeten ucuz ve çevre ile dost yöntemler geliştirilmektedir. Eser miktardaki metal iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), akış enjeksiyon

ekstraksiyonu (FIE), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ve dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) gibi birçok yöntem bulunmaktadır [38].

2.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Mevcut analitiksel yöntemler ile tayin için analit derişimleri çok düşük kullanıldığından analiz öncesinde analitlerin, tayin edilebilecek seviyeye getirilmesi için uygulanan birçok zenginleştirme yöntemi vardır.

Eser miktardaki analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi işlemlerinde 3 prensip mevcuttur:

- 1- Ana bileşen çözeltiden uzaklaştırılırken, eser miktardaki analit çözeltide kalır (makro-mikro ayırma).
- 2- Eser miktardaki analit çözeltiden uzaklaştırılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma).
- 3- Eser miktardaki analit, diğer eser miktardaki analitlerden uzaklaştırılır (mikro-mikro ayırma)

Ana bileşenin çözeltiden ayrılması esnasında hedeflenen eser miktardaki analitin de ana bileşen ile sürüklenme ihtimali olmasından dolayı teorik olarak tanımlanan ilk prensip pek uygulanamaz. Eser miktardaki analitlerin analizinde başvurulan ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde;

- Eser miktardaki analitin derişimi arttırılarak tayin kapasitesi de arttırılmış olur
- Eser miktardaki analit uygun ve bileşimi bilinen bir ikinci faza alındığından girişimler önlenir ve standartlar, analit ile benzer ortamda hazırlanabilir.
- İkinci bir faz kullanılması zemin girişimlerini azaltır.
- Seçimlilik artar [39].

Zenginleştirme işlemlerinde işlemin verimliliği geri kazanım ve zenginleştirme katsayısı terimleri ile ifade edilir. Geri kazanım (R), eser miktardaki analitin zenginleştirme sonucu alındığı ortamdaki miktarının bulunduğu ilk ortamdaki başlangıç miktarını oranıdır.

$$R=qc/qs \quad (2.1)$$

Burada q_c , eser miktardaki analitin ikinci fazdaki miktarı; q_s ise bulunduğu ilk ortamdaki başlangıç miktarıdır. Yüzde geri kazanım ise,

$$\%R = q_c / q_s \times 100 \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. İdeal bir ön zenginleştirme işleminde R, %100 olmalıdır. Ancak pratik uygulamalarda $\geq 99R$ değerlerine ulaşmak mümkün olmamakla birlikte, %90-95'lik geri kazanımlar başlangıç derişimleri düşük olan analitler için yeterlidir.

Zenginleştirmede kullanılan yöntemler;

- Uçurma
- Adsorpsiyon
- İyon değiştirme
- Elektrolitik biriktirme
- Birlikte çöktürme
- Ekstraksiyon yöntemleri olarak sıralanabilir.

Uçurma yöntemi; matriks ile eser element arasındaki uçuculuk farkının büyük olduğu durumlarda başvurulan bir yöntemdir. Yöntem iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Ya matriks ya da eser miktardaki analit uçurularak deriştirilebilir. Hangisinin buhar basıncı daha yüksek ise prensip olarak o uçurulur. Ana bileşenin yani matriksin uçurularak uzaklaştırılması halinde, eser miktardaki analit tek basamakta herhangi bir başka reaktife ihtiyaç duyulmaksızın deriştirilebilir [40].

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Katı veya sıvı adsorbanın sınır yüzeyinde derişim farkından kaynaklı kütle aktarım olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Ön zenginleştirme yöntemi olarak adsorpsiyon, uygun bir adsorban yüzeyinde analit moleküllerinin tersinir tutunmasını temel alır.

İyon değiştirme yönteminde, iyon değiştirici katı yüzeyindeki iyonların çözelti ortamındaki aynı yüklü iyonlar ile yer değiştirmesi söz konusudur. Bu yöntem ile analit iyonlarını içeren büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici adı verilen kolon, kartuş gibi

ortamlardan geçirilerek iyon değiştirici yuzyeyine seğimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutunan analit iyonları uygun, kucuk hacimli bir cozucu ile muamele edilerek ikinci faza aktarımı sağlanır. Bu sayede elde edilen zenginleştirme katsayısı başlangıç hacmine bağlı olarak $10^3 - 10^5$ buyukluğindedir [41].

Elektrolitik biriktirme yonteminde eser miktardaki analitin indirgenme potansiyeline bağlı olarak ayırma ve zenginleştirme işlemi yapılır. Analitin indirgenerek elektrot yuzyeyinde biriktirilmesini esas alır.

Birlikte cöktürme yonteminde, sulu cözeltideki cöktürücü bir madde varlığında analit iyonlarının cözünürlüklerinin farklı olmasına dayanarak analitin ayrılması, zenginleştirmesi geręekleřtirilir.

Birlikte cöktürme, deney şartları altında cözünen maddelerin oluşan cökelek yuzyeyinde safsızlık halinde toplanmaları olarak tanımlanır. Birlikte cöktürme, eser elementlerin tek başına ayrılmasında yararlanılan bir yontem olmasına rağmen, ana bileşenlerin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır. Birlikte cöktürme, istenilen elementlerin konsantrasyonlarının cöktürme için çok duşuk olması ya da miktarlarının tayin için çok kucuk olması nedeniyle direk cöktürmeyle ayrılamadığı durumlarda uygulanır. [42]

Birlikte cöktürmenin, maddenin kristal örgüsü içinde saf olmayan bileşenler içermesi ve cökelti yuzyeyinde eser elementleri adsorplaması şeklinde iki şekli vardır.

Kristal oluşumu, birlikte cöken eser metal iyonları ile alıcının kristal örgüsündeki iyonların yer değiştirmesini iğerir. Bu yer değişimin oluşabilmesi için iki iyonun aynı yüke sahip olması ve buyuklukleri arasındaki farkın da %5 veya daha kucuk olması gerekir. Ancak birlikte cöken iyonların miktarı sınırlıdır ve kristaller düzensiz şekilde oluşur [43].

Birlikte cöktürmenin ikinci mekanizması tutma olarak adlandırılabilir. Cökelek oluşurken, kristal çok hızlı bir şekilde büyüme geręekleřtiriyorsa, zıt iyon tabakasındaki yabancı iyonlar büyüyen kristal içinde kalır. Yuzyey adsorpsiyonu, farklı yüklü iyonlar tarafından sarılmayan kristal yuzyeyindeki kristal iyonlarından olmayan iyonlar sebebiyle, yuzyeyin herhangi bir yükle yüklü olmamasına dayanır. Yuzyeydeki bu yük, cözeltideki farklı yüklü iyonları yani kristal iyonlarını çeker. Eğer cözeltideki ortak iyonlardan birisi varsa bununla zıt yüklü safsızlık iyonları elektriksel nötralityeyi

sağlamak için de adsorplanır. Örneğin, $PbSO_4$ eser iyonları $CaSO_4$ kristal yüzeyinde adsorplanırlar [44].

Karışım halindeki analitin, bir fazdan diğer faza alınması işlemine ekstraksiyon denilmektedir. Burada söz konusu fazlar birbiri içerisinde çözünmez. Karışım halindeki analit veya analit grubunun iki faz arasındaki çözünürlüklerinin farklı olması esas alınarak ayırma, saflaştırma işlemi gerçekleştirilir. Dolayısıyla, ekstraksiyon; teoride dağılma kanunu uyarınca ifade edilir. Yöntem, eser miktardaki analit tayinlerinde yaygın bir kullanıma sahip olup, avantajları arasında yöntemin basitliği ve yüksek geri kazanıma olanak sağladığı için seçiciliği sıralanabilir. Dezavantajları ise;

- İşlemin her zaman tek seferde gerçekleşmesi mümkün olmadığından yapılan tekrar işlemlerinin yüksek iş gücü gerektirmesi,
- Yüksek iş gücü ile orantılı zaman gerektirmesi,
- Kullanılan yüksek miktardaki organik çözücülerin çevreye olan zararlı etkileri şeklindedir. [45]

Katı faz ekstraksiyonu yöntemi, katı fazda bulunan adsorban yüzeyine analit moleküllerinin tersinir adsorpsiyonunu temel alır. Uygun forma dönüştürülen analit molekülleri önce katı yüzeyine adsorplanır ve ardından uygun bir yıkama çözeltisi ile desorpsiyonları gerçekleştirilir. Yöntem basitçe analit moleküllerinin adsorban içeren kolon, kartuş veya disk içinden geçirilerek tutunması ve sonrasında uygun bir çözücü ile elüe edilerek tayininden oluşmaktadır.

İlk kez organik kirleticilerin zenginleştirme işlemlerinde kullanılan bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde yüzey aktif maddelerden faydalanılır. Yüzey aktif madde ile etkileşen analit ısıtma işlemi sonrasında daha küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşarak misel oluşturur. Bu yöntemde iki faz elde edilir ve bu fazlardan biri yüzey aktif maddenin ve analitin bulunduğu fazdır. Diğer faz ise sulu fazdır. İki fazın ayrılması ile ön zenginleştirme işlemi gerçekleştirilir [46].

Sıvı faz ekstraksiyonunda ise eser miktardaki metal iyonları ligand varlığında kompleksleştirilerek organik faza alınır yada ana matriks organik faza alınırken, eser miktardaki metal iyonu sulu fazda bırakılır. Matriksin genellikle çok bileşenli

olmasından ötürü genellikle ilk yöntem tercih edilir. Organik faza alınan eser metaller geri ekstraksiyon ile analiz öncesinde tekrar sulu faza alınır [47].

2.4.1. Mikroekstraksiyon yöntemleri

Eser element analizinin yapılabilmesi için ve uygulanan zenginleştirme yöntemi sonunda uygun sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişiminin belli bir seviyenin üzerinde olması gerekmektedir. Eser miktardaki metal iyonlarının doğrudan tayini mevcut spektroskopik cihazlarla genellikle zordur. Burada, cihazın düşük duyarlılığı yanı sıra analitin içinde bulunduğu matriks sebebiyle girişimlerin önlenmesi için eser miktardaki metal iyonlarının matriks ortamından zenginleştirilmesi gerekmektedir [48].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi için birçok yöntem mevcut olmasına rağmen bu yöntemler beraberinde uzun zenginleştirme sürelerini, düşük verimleri, büyük miktarlarda organik çözücü ihtiyacını ve buna bağlı olarak atık kimyasal oluşumunu getirmektedir. Son yıllarda eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemleri ile organik çözücü ihtiyacı en aza indirilmiştir. [49].

2.4.1.1. Katı faz mikroekstraksiyonu

Yöntem, analitin ön zenginleştirilmesi amacıyla tek basamakta matriksten ayırma ve sonrasında tayin imkanı sağlar. Toprak, su ve hava gibi birçok matriks içinden çevresel kirleticilerin alınması ve tayininde başarılı, uygulanması ucuz ve basit bir yöntemdir [50].

2.4.1.2. Sıvı faz mikroekstraksiyonu

Yöntemin sıvı faz ekstraksiyon yönteminden en önemli farkı ve avantajı çözücü ihtiyacını mikrolitre seviyesinde olması ve işlem sonunda hem zenginleştirme yapılması hem de çözücü buharlaştırılmadan tayin basamağına geçilebilmesidir. Bu yöntemde analit genellikle sulu faz içerisinden su ile karışmayan yöntem organik faza alınır. Yöntem de düşük miktarlarda organik faz kullanılır, basit ve maliyeti düşüktür. [51].

2.4.1.3. Tek damla mikroekstraksiyonu

Tek damla mikroekstraksiyonu (SDME) yöntemi ilk kez Jeannot ve Contewell tarafından uygulanmıştır. Bir sıvı faz mikroekstraksiyonu olan yöntem ekstrakt tek bir

damla halinde elde edilir. SDME ucuz, hızlı ve basit bir yöntem olmasının yanı sıra organik çözücü ihtiyacı oldukça düşüktür ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilir. Ancak bu avantajların yanında analiz süresince gerekli olan karıştırma işleminin organik fazda bulunan damlacıkta hava kabarcığı oluşturması elde edilen damlacığın sınırlı yüzey alanına sahip olması ve ekstraksiyon işlemi için özel donanım gerekmesi ise yöntemin dezavantajlarıdır [52].

2.4.1.4. Oyuk-fiber-sıvı faz mikroekstraksiyonu

Pedersen ve Bjergaard tarafından geliştirilen oyuk-fiber-sıvı faz mikroekstraksiyonu (HF-LPME) yönteminde fiber olarak genellikle polipropilen oyuk-fiber kullanılmaktadır HF-LPME) yönteminde sulu fazdaki analit gözenekli oyuk fiberin duvarına emdirilmiş organik çözücü ve ekstrakte edilir ve fiberin içine hapsedilir. Basit ve ucuz bir yöntemdir [53].

2.4.1.5. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi

Son yıllarda zenginleştirme işlemi için klasik yöntemler yerine hızlı, nispeten ucuz ve çevre ile dost yöntemlere olan ilgi oldukça artmıştır. Bu yöntemlerden biri olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME), yöntemi üçlü bir çözücü sistemine dayanan basit ve güncel bir ekstraksiyon yöntemidir. Uygun bir ekstraksiyon ve dispersif çözücü karışımı analitin bulunduğu sulu çözeltiye enjekte edilir ve enjeksiyon sonrasında oluşan bulutlu çözelti yardımıyla analit molekülleri organik faza alınır ve bu faz ayrılarak analit molekülleri kromatografik veya spektroskopik yöntemler kullanılarak tayin edilir. DLLME yönteminin avantajları arasında işlem kolaylığı, hızı, düşük maliyeti, yüksek geri kazanımı ve yüksek zenginleştirme faktörü sayılabilir [54].

DLLME yöntemi ile literatürde metal iyonlarının [24-43,54] ve organik bileşiklerin çeşitli matrislerden ayrılması ve tayini mevcuttur [18-44,53, 55-62].

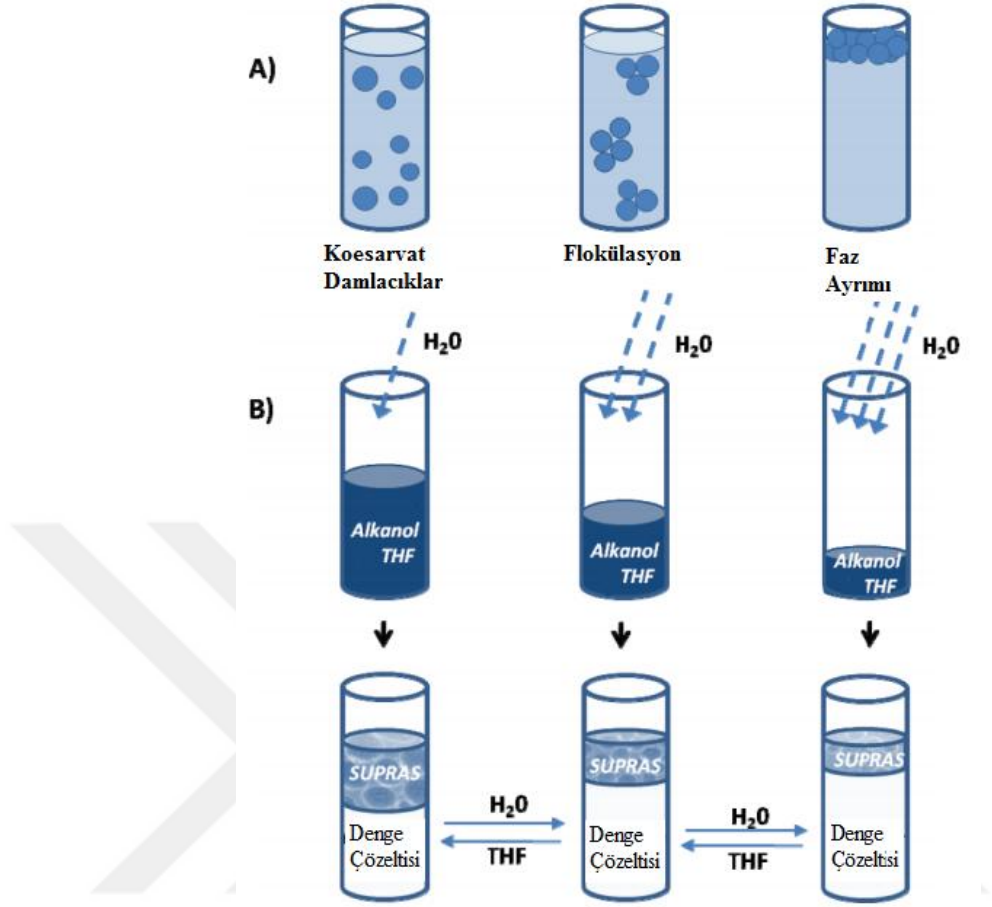
2.4.1.6. Supramoleküler Çözücü Mikroekstraksiyonu

Eser miktardaki metal iyonların analizinde kullanılan katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon gibi yöntemler uzun ekstraksiyon süreleri, kullanılan yüksek miktarda çözücü kullanımı ve pahalı olması ve çözücülerin çevre için zararlı olmalarından dolayı dezavantajlara sahiptir. Bu sebeple, iyonik sıvılar gibi çevreci çözücülerin kullanımına yönelik

çalışmalar son yıllarda literatürde dikkat çekmektedir. Ancak bu tip çözücülerin pahalı olması ve sahip oldukları yüksek vizkozite kullanımlarını kısıtlamaktadır [62].

Çevreci diğer organik çözücülerin kullanımı ile ilgili olarak yakın zamanda supramoleküler çözücü (SUPRAS) olarak adlandırılan yeni bir sıvı fazlı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. SUPRAS; su ile karışmayan ve sürekli fazda dağılan nanokütle boyutlarında ters misellerden oluşur ve ligand-metal hidrofobik kompleksi ile organik bileşik ile farklı etkileşimlerde bulunabilen bir çözücü olduğu için ekstraksiyon işleminde uygun bir sistem olarak kullanılabilir [63].

Supramoleküler çözücüler (SUPRAS), sürekli fazda dağılan bağlayıcı uçları bulduran grupların birleşiminden oluşan nano yapıları çözücülerdir. SUPRAS, THF/su çözeltisinde alkollerin kendiliğinden ters miselleri oluşturmasıyla elde edilir. Bu çözücüler THF’de çözünen hidrokarbon zincirleri ile alkollerin polar uçları ile çevrelenmiş su boşluklarından meydana gelmektedir. Boşlukların boyutu THF/su oranının ayarlanması ile ayarlanabilmektedir. THF sadece dağıtıcı çözücü olarak kullanılmaz. Aynı zamanda dekanol gibi alkollerin kendi kendine oluşmasına neden olur. Alkanol bazlı SUPRAS, hidrofobik metal kompleksinin ve organik maddelerin perdelenmesi ve zenginleştirilmesi için etkili bir ortam sağlar. Bu tür çözücüler, izolasyonu ve zenginleştirilmesi gerçekleştirilecek yapılar ile farklı türde etkileşimlere girer. Supramoleküler çözücüler, organik bileşikler ve hidrofobik metal kompleksleri için hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşim gibi farklı türde etkileşimlere olanak sağlamaktadırlar. Etkileşimler, ekstraksiyon verimini arttırmak ve analitin su fazından supramoleküler çözücü fazına geçişi için önemlidir. Bu nano yapıları sıvı ekstraksiyon işlemi için mükemmel bir ortam sağlar. Organik çözücüler yerine geliştirilen supramoleküler bazlı yöntemler, çevresel sulardan hidrofobik bileşiklerin ekstraksiyonu için çevre dostu bir çözücü sistemi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Supramoleküler çözücüler; yüksek ekstraksiyon verimi, kısa ekstraksiyon süresi, düşük maliyet, oda sıcaklığında uygun laboratuvar şartları kullanılarak basit hazırlama ve analitlerin çözünür olması gibi birçok avantaja sahiptir. Çözelti pH’ı, supramoleküler çözücünün oluşması ve hidrofobik metal kompleksinin ekstraksiyonu için supramoleküler çözücü bazlı mikroekstraksiyon yönteminde en önemli faktörlerden biridir [63,64]. Şekil 2.4’da SUPRAS oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. (A) Ana çözeltide SUPRAS oluşumu ve (B) çözelti ortamının (su/THF oranı) koesarvat damlacıklarının boyutu ve oluşan SUPRAS hacmi üzerine etkisinin şematik gösterimi [63]

SUPRAS'ın başarılı uygulamaları arasında metallerin [64-71] ve organik bileşiklerin [7-8, 12, 72-84] çevresel, biyolojik ve gıda örneklerinden ekstraksiyonları ve analizleri sayılabilir.

2.4.1.7. Derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu

Yeşil kimya çerçevesinde çözücüler büyük öneme sahiptir. Yeşil kimya kapsamında kaliteli bir çözücü bulunabilir olmalı bunun yanı sıra toksik etkiye sahip olmamalı, biyo-bozunur olmalı, tekrar kullanılabilir olmalı ve düşük fiyatlara temin edilebilmelidir. Günümüzde sınırlı sayıda yeşil çözücü mevcuttur. Derin ötektik çözücüler (DES); genellikle her bir bileşeninden daha düşük erime noktasına sahip

ötektik bir karışım oluşturmak üzere, çoğunlukla hidrojen bağları ile kendi kendine birleşebilen iki veya üç bileşen içeren karışımlardır. DES'ler genellikle 100 °C'nin altında sıvı halindedir. Bu da DES'lere iyonik sıvılara benzer fiziko-kimyasal özellikler sağlarken, iyonik sıvılara kıyasla daha ucuz ve çevrecidirler. Kayda değer bu özellikleri sayesinde DES'lere olan ilgi birçok araştırma alanında her geçen gün artmaktadır [85].

Son yıllarda araştırmalar oda sıcaklığında iyonik sıvılar da ve (RTILs); özellikle kataliz, elektrokimya, malzeme kimyası ve biyokütle saflaştırması için büyük önem kazanmıştır [85-90]. Araştırmacılar başlangıçta ağırlıklı olarak metal tuzları (çoğunlukla çinko olmak üzere alüminyum, kalay ve demir) ile amonyum tuzlarının karıştırılmasıyla iyonik sıvı oluşumu hedeflemektedirler. Her iki tuz bileşeni yüksek erime noktasına sahip olmasına rağmen, uygun koşullardaki karışımı iyonik sıvı adı verilen ötektik bir karışımın oluşmasına sebep olmaktadır yeşil kimya olgusunun oluşması ile metal içermeyen iyonik sıvılara olan ilgi artmıştır Neredeyse sınırsız sayıda katyon ve anyon kombinasyonu ile elde edilen DES'ler araştırmacılara erime noktası, çözünürlük, vizkozite, yoğunluk, iletkenlik ve refraktiflik gibi farklı fizikokimyasal özellikler sağlarlar. Yapılan çalışmalar çok farklı iyonik sıvının teorik olarak üretilebileceğini göstermiştir. Bunlardan çok fazlası günümüzde ticari olarak bulunabilmektedir [85,91]. Düşük buhar basınçları ve yüksek kaynama noktaları sayesinde tekrar kullanılabilirler ve yeşil çözücü olarak adlandırılırlar. Ancak günümüz literatüründe iyonik sıvıların çevreci oluşu tartışma konusudur [92]. Birçok araştırmacı iyonik sıvıların toksisitesi ve düşük biyo-bozunurluğunu bildirmişlerdir [93,94]. Dahası, sentezleri esnasında yüksek miktarda tuz ve çözücü gereksinimleri bu tip çözücülerini çevreci olmaktan uzaklaştırmaktadır. Ayrıca yüksek fiyatları, iyonik sıvıların ticarileşmesini engellemekte ve iyonik sıvılara muadil çözücülerin geliştirilmesine ihtiyaç doğurmaktadır.

Yakın zamanda, iyonik sıvıların yüksek maliyetleri ve toksisite problemini ortadan kaldırmak için derin ötektik çözücü adı verilen yeni bir sınıf çözücü sistemi literatüre tanıtılmıştır. DES'ler ucuz, yenilenebilir ve biyo-bozunur iki bileşenin karıştırılması ile elde edilmektedir. DES sentezinde kullanılan en yaygın bileşenlerden biri kolin klorür (ChCl)'dir. Üre, karboksilik asit grubu içeren bileşikler veya polioller ile ChCl birleşimi sonucunda DES'ler oluşmaktadır [95].

Derin ötektik çözücüler ile metal iyonları [96-100] ve organik bileşiklerin [98,101-103] ekstraksiyonu ve tayinine yönelik birçok çalışma literatürde mevcuttur. Çoğu DES, ChCl iyonik türü ile oluşmasına rağmen, iyonik olmayan türler varlığında oluşabildiği için iyonik sıvılardan farklıdır [104].

2.4.1.8. Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Uçucu çözücüler; toksik buharın solunması, alev alma ve kirli hava oluşturma gibi sağlık ve çevre problemlerine sahiptir. Uçucu olmayan organik çözücülerin bu tip sorunları ortadan kaldırdığı bilinmektedir. Ancak distillenemedikleri için endüstride kullanımları nadirdir. Distilasyon, çoğu kimyasal reaksiyon sonunda çözücünün ürünlerden ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir. Endüstrinin distilasyona olan bağımlılığı, zararları bilinmesine rağmen uçucu organik çözücülerin kullanımını devam ettirmektedir. Hidrofilliği ayarlanabilen çözücülerin (SHSs) su ile kombinasyonları çözücünün uzaklaştırılması amacıyla distilasyona olanak sağlaması bakımından uçucu organik çözücülere olan gereksinimi azaltmaktadır SHS'lerin bir hali su ile çok çok az karışabilirken, diğer hali su içerisinde çözünür ve sistemde bu iki hal arasında geçiş söz konusudur. Amidin ve tersiyer amin SHS'ler çözelti ortamına CO₂ eklenmesi veya uzaklaştırılması yoluyla iki hal arasında geçiş yaparlar [106-108]. Çözünürlükte meydana gelen değişim karbonatlı su içerisindeki karbonik asit ya da hidratlaşmış CO₂ ile SHS arasındaki asit-baz reaksiyonu sonucunda, SHS'nin protonlanması ile hidrofilik bikarbonat oluşumu ile gerçekleşmektedir.



SHS'ler amin ya da poliaminlerin suda çözünmesi ile elde edilir. Sisteme CO₂ verilmediğinde iyonik şiddet düşük olmaktadır (iyonik şiddet sıfır olarak kabul edilebilir), CO₂ varlığında bikarbonat tuzu oluşumu ile de iyonik şiddet tersinir bir şekilde yüksek miktarda artış göstermektedir [110].

Switchable çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile metallerin [111-116] ve organik bileşiklerin [117-126] ekstraksiyon çalışmaları literatürde mevcuttur.

2.5. Mikroekstraksiyon Yöntemlerinin Diğer Yöntemler ile Karşılaştırılması

Eser element analizlerinin gerçekleştirilebilmesi ve kullanılan yöntem sonunda uygun sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişiminin belli bir seviyenin üzerinde olması gerekmektedir [127]. Eser miktardaki metal iyonlarının tayini mevcut spektroskopik cihazlarla çoğu zaman zordur. Burada, cihazın düşük hassasiyeti yanı sıra analitin içinde bulunduğu matriks sebebiyle de olumsuzluklarla karşılaşmaktadır. Dolayısıyla eser miktardaki metal iyonlarının öncelikle matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Mevcut analitik yöntemler ile eser elementlerin analizi için analiz öncesi eser elementlerin zenginleştirilmesi için birçok yöntem mevcut olmasına rağmen bu yöntemler beraberinde uzun zenginleştirme sürelerini, düşük verimleri, büyük miktarlarda organik çözücü ihtiyacını ve buna bağlı olarak atık kimyasal oluşumunu getirmektedir.

Son yıllarda eser elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemleri ile organik çözücü ihtiyacı en aza indirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca avantajları arasında işlem kolaylığı, hızı, düşük maliyeti, yüksek geri kazanımı ve yüksek zenginleştirme faktörü sayılabilir. Ekstraksiyon sonrasında alınan ekstraktın analiz için doğrudan Gaz Kromatografi (GC) veya Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) ye enjekte edilebilmesi de önemli bir avantajı olarak sayılabilir [128].

2.6. Kurşun zenginleştirmede mikroekstraksiyon ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

Rosa ve çalışma ark. yaptıkları çalışmada bal örneğindeki kurşun (Pb) ve kadmiyumu (Cd) DLLME yöntemi ile deriştirerek alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (Flame atomic absorption specrometry, FAAS) ile tayin etmişlerdir [129]. Çalışmada dispersif çözücünün türü ve hacmi, ekstraksiyon çözücüsünün türü ve hacmi, kompleksleştirici ajanın derişimi, pH, sıcaklık, ekstrakt yıkama sayısı, santrifüj hızı ve analit miktarı optimize edilmiştir.

Dispersif çözücü olarak aseton, asetonitril, metanol ve etanol; ekstraksiyon çözücüsü olarak karbon tetraklorür, kloroform, diklorometan, trikloroetilen, 1,2-dikloroetan,

klorobenzen ve diklorobenzen çalışılmıştır. Tayin sınırı Cd ve Pb için sırasıyla 20 ve 140 ngL⁻¹ olarak saptanmıştır. Elde edilen tayin sınırı değerlerinin Brezilya Tarım Bakanlığı'nın bal ve diğer yiyecekler için belirlediği değerlerin altında olduğu belirlenmiştir.

Rivas ve çalışma ark. su örneğindeki düşük derişimlerdeki Pb ve Cd tayinine yönelik yöntem geliştirmişlerdir [130]. Yöntemde, amonyum pirolidin ditiyokarbamat kullanılmış, pH 6,0'ya ayarlanmış sulu numune çözeltisi küçük hacimli karbon tetraklorür ve metanol karışımı ile hızlı bir şekilde muamele edilmiştir. Faz ayrımı santrifüj yardımıyla gerçekleştirilmiş ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile organik fazdaki metal miktarı tayin edilmiştir. Pb ve Cd için tayin sınırları sırasıyla 10 ve 4 ngL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Oluşturulan analiz yöntemi şişe su, musluk suyu ve deniz suyu örneklerinde test edilmiştir. Dispersif çözücü olarak metanol varlığında karbon tetraklorür ilerleyen çalışmalar için ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilmiştir. Değişen derişimlerde kompleksleştirici ajan ile yürütülen deneyler sonucunda 10 mgmL⁻¹ derişimli APDC'nin optimum değer olduğu saptanmıştır. 4-10 aralığında değişen pH çözeltilerinde Pb için 5-7 aralığında, Cd için ise 5-10 aralığında elde edilen analitik sinyalin sabit olduğu gözlenmiştir. Çözelti ortamının pH'ını kontrol etmek amacıyla pH 6,0 fosfat tamponunda çalışmalar yürütülmüştür. Son olarak beklenildiği üzere ekstraksiyon süresinin elde edilen analitik sinyal üzerine bir etkisi olmadığı saptanmıştır.

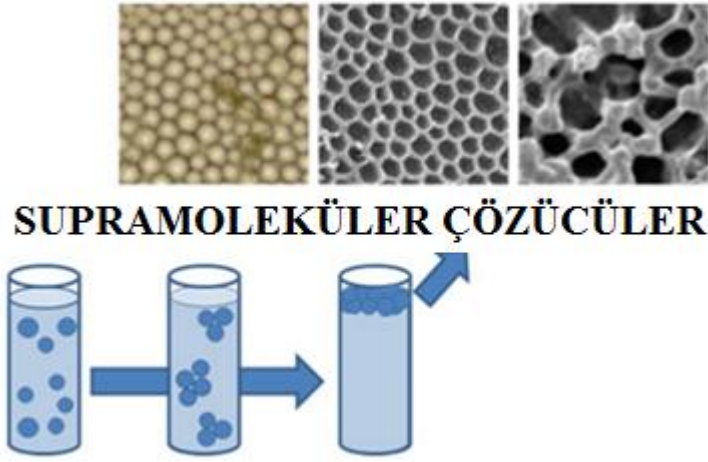
Liang ve Yang eser miktardaki Pb analizi için yeni bir DLLME ön derişirme metodu geliştirmişlerdir [131]. 1-Fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon (PMBP) kompleksleştirici ajan, karbon tetraklorür ve etanol ise sırasıyla ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücü olarak kullanılmıştır. Çalışmada ekstraksiyon ve dispersif çözücünün türü ve hacmi, çözeltinin pH'sı, kompleksleştirici ajan derişimi ve ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında kurşun için zenginleştirme faktörü 78, gözlenebilme sınırı 39 ngL⁻¹ (3σ) ve bağıl standart sapma (%3,2 (n=7,c=ngL⁻¹)) olarak saptanmıştır. Geliştirilen yöntemin, su ve insan idrarında başarılı bir şekilde uygulandığı belirtilmiştir.

Moradi ve çalışma ark. gıda ve çevre örneklerinde selenyumun AAS ile tayini için SUPRAS bazlı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmada

SUPRAS bazlı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmesine yönelik iki farklı yaklaşım uygulanmıştır. İlk yaklaşımda THF:su karışımında 1-oktanolün hegzagonal agregatları (çubuk benzeri misel, rod-like miçelle) oluşturulmuş, ikinci yaklaşımda ise THF:su karışımı içerisinde oktanoik asitin ters miselleri oluşturulmuş ve her iki yaklaşım birbiri ile kıyaslanmıştır. Selenyumun hidrofobik kompleksini oluşturmak amacıyla amonyum piroidin ditiyokarbamat (APDC) kompleksleştirici ajan olarak kullanılmış ve SUPRAS fazına ekstrakte edilmiştir.

Küresel misel bazlı SUPRAS THF içerisinde oktanoik asit içeren çözeltilere su ilavesi ile elde edilmiştir. Oktanoik asit suda az çözünürken, THF içerisinde tamamen çözünür ve 4-8 nm çaplı ters miseller olarak ardışık tip kendi kendine birleşim modeliyle bir araya gelir. Bu çözeltiye pH 1-4 aralığında olacak şekilde su ilave edilmesiyle oluşan miselin kısmen çözünmesi durdurulur ve kolaylaşan misel-misel etkileşimi sayesinde agregatlar oluşur. Sonuç olarak, oluşan bu agregatlar THF:su karışımında çözünmez hale gelir ve faz ayrımı yardımıyla ana çözeltilerden ayrılabilir. Dolayısıyla su burada oktanoik asit için bir çözücü değil, koarservasyonun gerçekleşmesi için indüktör bir maddedir. Mikroskobik düzeyde, koarservat; çok sayıda ters misellerden meydana gelen ters misellerden oluşur. gözlenebilirlik sınırı $0,1 \text{ ngL}^{-1}$ ve yöntemin tekrarlanabilirliği bağıl standart sapma olarak % 4,3 olarak belirlenmiştir. $0,4-100 \text{ ngL}^{-1}$ aralığında doğruluk elde edilirken, ilgili yöntemle ait zenginleştirme faktörü 58 olarak saptanmıştır [132].

Rubio ve çalışma arkadaşları tarafından cyro-SEM ile görüntülenen damlacıklarda yüksek görüntü büyütmelerinde gözenekli bir yüzey morfolojisi saptanmıştır [133]. Alkanollerde yüzey yapısının hegzagonal olduğu açıkça görülmüştür. Yapılan bu çalışmada da benzer morfolojilerin oluştuğu varsayılmıştır. Çubuk benzeri misel bazlı SUPRAS ise THF içerisindeki alkanollerin (C_7-C_{14}) nano yapıları ters çevrilmiş hegzagonal agregatlarına su ilavesi ile elde edilmiştir. Su, oktanolün kendiliğinden birleşerek yağmsı damlacıklar oluşturmasına sebep olmuştur. Oluşan yeni fazın (conglomerate) yoğunluğunun ana çözeltilerden daha düşük olması yardımıyla faz ayrımı gerçekleştirilir. Su, bu tarz amfifiller için zayıf bir çözücü olduğundan topaklaşmayı (yağmsı damlacıkların bir araya gelmesi) teşvik eder. Damlacıkların hegzagonal yapısı cyro-SEM yöntemi ile tespit edilmiştir



Şekil 2.5. Rubio ve çalışma arkadaşları tarafından görüntülenen damlacıkların hegzagonal yapısı [133].

Jafarvand ve Shemirani tarafından yapılan çalışmada çevre sularındaki eser miktardaki inorganik türlerin tayinine yönelik SUPRAS bazlı yeni, basit ve duyarlılığı yüksek bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Koeservat ters miselleri THF:su karışımına dekanolik asit dispersiyonu sonucunda elde edilmiştir. Yapılan çalışmada inorganik tür olarak Co(II) iyonları, kompleksleştirici ajan olarak ise 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanılmıştır.

Jafarvand ve Shemirani'nin devam eden çalışmalarında su ve sebze örneklerindeki kadmiyumun FAAS ile tayinine yönelik SUPRAS bazlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada Cd iyonları amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kompleksleştirilmiş ve dekanolik asit: THF SUPRAS fazına ekstraksiyonları gerçekleştirilerek tayinleri yapılmıştır. Cd-APDC kompleksinin ekstraksiyon verimliliğini etkileyen faktörler çalışmada araştırılmış ve optimize edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları ardından, 5,00 mL numune hacmi varlığında zenginleştirme faktörü 22, gözlenebilirlik sınırı $0,3\mu\text{gL}^{-1}$ ve sebze örneklerinde $100\mu\text{gL}^{-1}$ ile $30\mu\text{gL}^{-1}$ Cd varlığında yöntemle ait bağıl standart sapma sırasıyla % 2,5 - % 4.2 olarak saptanmıştır (n=6). Geliştirilen yöntemin doğruluğu ASTM D 3557-90 kodlu referans ile gerçekleştirilen paralel analizlerle teyit edilmiştir. [134].

Ruiz ve çalışma ark.'nın analitik uygulamalarda ters misel oluşumu için geliştirdikleri dekanolik asit:THF çözücü sistemi bu çalışma için de sırasıyla ekstraksiyon ve dispersif çözücü olarak seçilmiştir pH 1,0 optimum ekstraksiyon pH'ı olarak seçilmiştir.

Optimize edilmiş koşullar altında 5,00 mL numune ile yapılan çalışmalar için zenginleştirme faktörü 58, gözlenebilme sınırı $4,2 \mu\text{gL}^{-1}$ ve $100 \mu\text{gL}^{-1}$ ile $30 \mu\text{gL}^{-1}$ Co varlığında bağıl standart sapma sırasıyla % 2,1 ve % 3,8 olarak saptanmıştır (n=6). [135].

Yılmaz ve Soylak yaptıkları çalışmada tetrahidrofuran (THF):su içerisindeki 1-dekanolün ters misellerinden oluşan supramoleküler çözücü ortamında gerçekleştirdikleri mikroekstraksiyon yöntemi ile Cu(II) tayinini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada hidrofobik kompleks eldesi için Cu(II), dimetil ditiyokarbamat (DMDC) ile kompleksleştirilmiş ve ardından supramoleküler çözücü fazı ile ekstrakte edilmiştir. pH, supramoleküler çözücünün türü ve hacmi, kompleksleştirici ajan miktarı, ultrasonikasyon ve santrifüj süresi ve numune hacmi gibi bazı analitik parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri araştırılmışlardır. Ayrıca matriks bileşenlerinin etkileri de yapılan çalışmada belirlenmiştir. Gözlenebilme ve tayin sınırı sırasıyla $0,52 \text{mgL}^{-1}$ ile $1,7 \text{mgL}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Zenginleştirme faktörü 60, bağıl standart sapma ise %3'ten küçük elde edilmiştir. Geliştirilen supramoleküler çözücü bazlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile gıda su örneklerinde Cu(II) tayinine yönelik olumlu sonuç vermiştir. [136].

Aydın ve arkadaşları Cu(II) iyonlarının FAAS yöntemi ile tayininden önce zenginleştirilmesi amaçlı supramoleküler çözücü bazlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntemde 1-dekanol'ün ters misellerinin THF içerisinde dağıtılmasıyla oluşan SUPRAS sistemi kullanılmıştır. pH 6'da Cu(II) pirolidin ditiyokarbamat kompleksinin SUPRAS ile olan etkileşiminin yüksek olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon ortamına SUPRAS ilavesinden sonra ultrasonik banyoda nano misellerin oluştuğu gözlenmiştir. Çözelti santrifüjlenmiş ve oluşan metal kompleksi SUPRAS fazına ekstrakte edilmiştir. Yöntem için önemli olan bazı analitik parametreler çalışmada incelenmiştir. Yönteme ait gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve bağıl standart sapma sırasıyla $0,11 \mu\text{gL}^{-1}$, $0,34 \mu\text{gL}^{-1}$ ve %2,2 olarak belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü ise 60 olarak elde edilmiştir. Yöntem su ve saç örneğine de uygulanmıştır.

Aydın ve diğerleri devam eden çalışmalarında gıda örneklerinde bulunan eser miktardaki kobalt tayinine yönelik SUPRAS bazlı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Nano ve moleküler boyutta misel oluşumunu sağlamak amacıyla

supramoleküler çözücü olarak 1-dekanol:THF çözücü sistemi kullanılmış ve dietilditiyokarbamat (DDTC): Co(II) kompleksi sulu çözeltiden SUPRAS fazına ekstrakte edilmiştir. Yapılan çalışmada optimizasyon stratejisi olarak Plackett-Burman dizaynı (PBD) ve Central-Composite dizaynı (CCD) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda çözelti ortamının pH'ı 6,0 1-dekanol hacmi 125 µL, THF hacmi 450 µL, DDTC miktarı 300 µL (%0,1w/v) ve ekstraksiyon süresi 8 dk olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin bağıl standart sapması, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı sırasıyla %1,51 (n=8%94-98), 1,89 µg^L⁻¹ 6,32 µg^L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 30 olarak saptanmıştır. Yöntem TMDA 53,3 ve TTMDA 64,2 sertifika kodlu su örnekleri ile SPS-WW2 atık su, Oriental basma tütün yaprakları (INCT-OBTL-5), salata için soğan (NCS-ZC73033) örneklerine uygulanmıştır. Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi su, tahıl, toz içecek ve meyve numunelerinde mikro örnekleme FAAS ile kobalt tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. [137].

Li ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada THF-su sürekli fazına nonanoik asit ters misellerinin dispers edilmesiyle Cu ve Pb iyonlarının basit, hızlı ve etkili bir şekilde FAAS yöntemi ile tayinine yönelik supramoleküler çözücü bazlı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir Bu çalışmada kompleksleştirici ajan olarak literatürde sentezi bildirilmemiş bir Schiff bazı sentezlenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında Cu için 10-80 mg^L⁻¹ ve Pb için 10-500 mg^L⁻¹ aralığında kalibrasyon grafiklerinin doğrusal olduğu saptanmıştır. Cu ve Pb için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,29 µg^L⁻¹ ve 0,45 µg^L⁻¹; zenginleştirme faktörleri ise sırasıyla 27 ve 22 olarak hesaplanmıştır. Su örneklerinde Cu ve Pb geri kazanımları %92,1 102,1 aralığında değişkenlik göstermiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda geliştirilen yöntemin su örneklerinde eser miktarda bulunan Cu ve Pb tayinine uygun olduğu sonucu çıkarılmıştır.[138].

Rastegar ve çalışma ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada kurşunun FAAS ile tayinine yönelik SM-DLLME yöntemi geliştirilmiştir. THF içerisindeki 1-dekanol ters misellerinin sulu numuneye enjeksiyonu ile SUPRAS elde edilmiştir. 1-Dekanol:THF karışımının sulu çözeltiye enjeksiyonun ardından nano miseller ultrasonik banyo yardımıyla oluşturulmuş ve optimum pH'ta Pb-ditizon kompleksi SUPRAS fazına ekstrakte edilmiştir

Ekstraksiyon sırasında bulutlu çözelti eldesi için THF varlığında ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-dekanol, undekanol ve dekanolik asit çözücülerini denemiş ve >%95'lik geri kazanım sağlanması sebebiyle 1-dekanol:THF SUPRAS çözücü sistemi olarak seçilmiştir. Ardından, kullanılan çözücülerin hacim optimizasyon çalışmalarında 100 µL 1-dekanol ve 40 µL THF optimum çözücü hacimleri olarak seçilmiştir.

Optimize edilmiş koşullar altında Pb iyonları için gözlenebilirlik sınırı $0,4\mu\text{gL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. 3,10 ve $100\mu\text{gL}^{-1}$ Pb iyonları varlığında bağıl standart sapma değerleri sırasıyla % 4,8, % 4,5, % 4,1 olarak saptanmıştır. Son olarak geliştirilen SM-DLMME yöntemi tarım ve gıda ürünleri ile test edilmiştir. [139].

Tafti ve arkadaşları 2018 de yaptığı çalışmada vanadyumun elektrotermal AAS ile tayinine yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir. THF içerisindeki dekanolik asit ters misellerinin sulu numuneye enjeksiyonu ile SUPRAS elde edilmiştir. Dekanolik asit:THF karışımının sulu çözeltiye enjeksiyonun ardından nano miseller ultrasonik banyo yardımıyla oluşturulmuş ve optimum pH'ta için N-benzoil-N-fenilhidroksilamin SUPRAS fazına ekstrakte edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında vanadyum iyonları için gözlenebilirlik sınırı $1,2\mu\text{gL}^{-1}$ olarak belirlenmiş tayin sınırı $100,0\mu\text{gL}^{-1}$ olarak saptanmıştır. Son olarak geliştirilen yöntem sebze ürünleri ile test edilmiştir [140].

BÖLÜM 3

MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR

Bu çalışmada eser miktarda bulunan Pb (II) iyonlarının tayini için supramoleküler çözücü mikro ekstraksiyonu yöntemini esas alan bir yöntem geliştirilmiştir. Bunun için yapılan bu çalışmada tetrahidrofuran (THF):su içerisindeki 1-dekanolün ters misellerinden oluşan supramoleküler çözücü ortamında gerçekleşen mikroekstraksiyon yöntemi ile Pb(II) tayini gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Pb(II) ile hidrofobik kompleks eldesi için TÜBİTAK (1152656) projesi ile sentezlenen 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligand olarak kullanılmıştır. Ardından supramoleküler çözücü fazı ile ekstrakte edilmiştir. Oluşan organik fazın analit konsantrasyonları alevli AAS ile tayini yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometre

Geliştirilen zenginleştirme yöntemleri sonrası analitler Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında bulunan Perkin Elmer marka An Analyst 300 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Alevde yakıcı ve yanıcı olarak hava/asetilen gaz karışımı kullanılmıştır. Analizlerde alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin nebulizör kısmına direkt bağlı olan mikroenjeksiyon örnekleme sistemi kullanılmıştır. Bu sistem, mikroenjeksiyonun yapıldığı teflon bir yüzey ve örnekleme sistemini nebulizöre bağlayan kapiler bir borudan oluşmaktadır. Absorbans ölçümü şu şekilde yapılmaktadır; ekstraksiyon sonrası ekstraksiyon fazından bir mikropipet vasıtasıyla 100 µL alınıp bu sisteme enjekte edilir. Bu çözelti kapiler boru vasıtasıyla alevli AAS' nin nebulizör kısmına ve ardından alevle ulaşır. Absorbans ölçümleri cihazın sürekli okuma modunda pik yüksekliğinin ölçülmesiyle yapılır.

3.1.2. Ultrasonik su banyosu

Gerekli çözeltilerin hazırlanması ve sonikasyon işlemlerinde Sonorex marka DT-255 model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.1.3 Analitik terazi

Tartım işlemleri OHAUS Adventurer Pro tipi analitik terazi ve 0,1 mg hassasiyette tartım yapabilen Sartorius-Micro marka hassas terazi kullanılmıştır.

3.1.4 pH metre

Çözeltilerin pH'ı Sartorius marka PT-10 model pH metresi ile ölçülmüştür.

3.1.5 Saf su cihazı

Saf su elde edilmesinde Milli-Q-Direct 18 marka saf su cihazı kullanılmıştır.

3.2. Stok ve ara stok çözeltileri

Kurşun tayininde kullanılan çözeltiler 1000 mg L^{-1} stok çözeltilerden saf su ile günlük olarak uygun konsantrasyonlarda hazırlanarak kullanılmıştır. Stok çözeltiler tayin edilecek metallerin çeşitli tuzlarından hazırlanmıştır.

3.2.1. Tampon çözeltiler

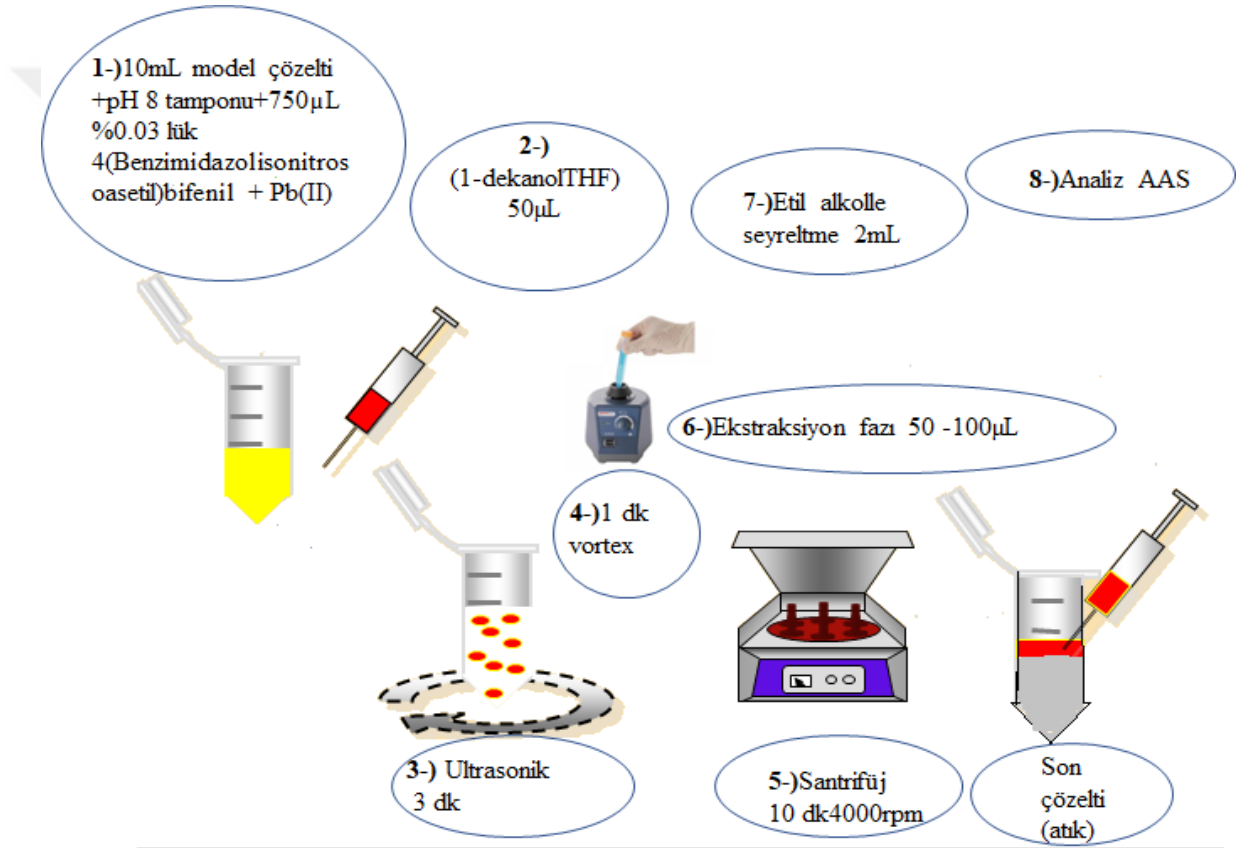
Kullanılan tampon çözeltilerden 0,5 L hazırlamak için Tablo 3.1'de gösterilen tuz ve/veya çözeltilerden belirtilen miktarlarda alınıp karıştırılmış, bileşenlerin belirli hacimde saf suda tamamen çözülmesi sağlanmış ve son hacim 0,5 L'ye tamamlanmıştır.

Tablo 3.1. Kullanılan tampon çözeltilerin bileşenleri ve miktarları

Tampon çözelti pH'ı	Gerekli kimyasallar ve miktarları		Son hacim
2,0	1,23 mL % 85 H_3PO_4	11,99 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5 L
3,0	0,675 mL % 85 H_3PO_4	11,99 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5 L
4,0	288 mL der. CH_3COOH	77 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,5 L
5,05	14,81 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,405 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 L
5,5	9,65g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,48 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 L
6,0	10,54 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,80g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 L
6,0	2,5mL der. CH_3COOH	58,5 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,5 L
7,0	6,22 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,33 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 L
8,0	53,5 g NH_4Cl	4,0 mL der. NH_3	0,5 L

3.3. Eser Düzeydeki Kurşunun Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Eser düzeydeki Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine etki eden pH, kompleksleştirici miktarı, supramoleküler çözücü olan 1-dekanol ve tetrahidrofuran hacmi, model çözeltilerin vorteks süresi, faz oluşumunda etkili olan, örnek hacmi ve matris etkisi gibi önemli analitik parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. Optimizasyon sonrası geliştirilen yöntem atık su ve gıda örneklerinin kurşun içeriklerinin analizine uygulanmıştır.

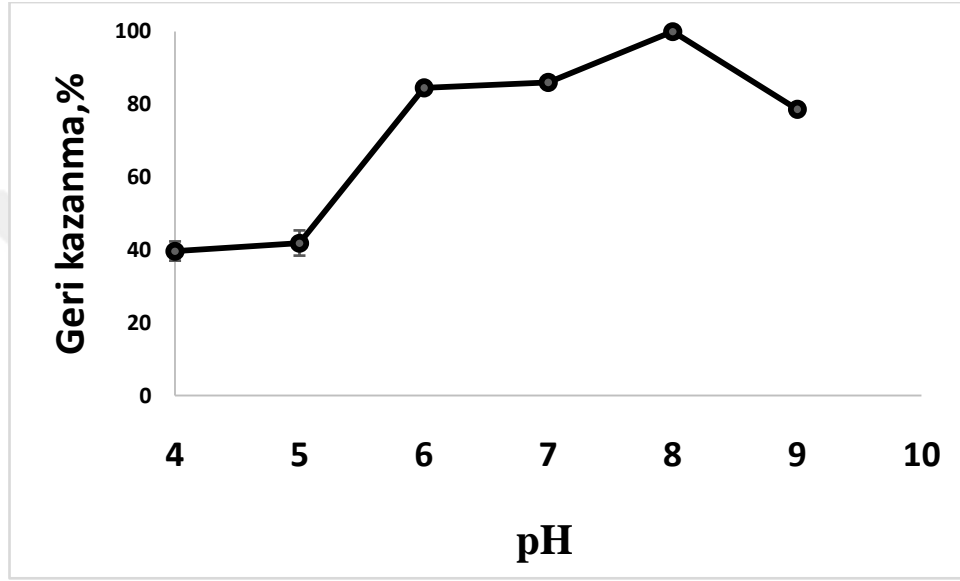


Şekil 3.1. Eser Düzeydeki Kurşunun Zenginleştirilmesi İçin Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonun şematik gösterimi

3.3.1 pH Etkisi

Mikroekstraksiyon çalışmalarında eser metal iyonlarının uygun bir tutunma ortamında kompleks oluşturması ve analitin su fazından supramoleküler çözücü fazına geçişi için ortamın pH değeri önemlidir. Pb(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu için optimum pH değerlerini belirlemek için tampon çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde

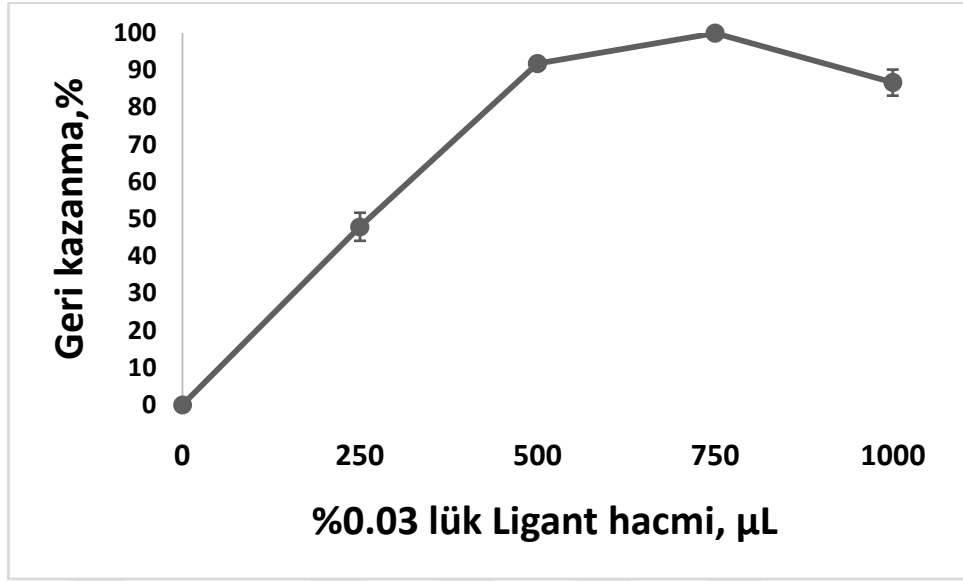
(4,0-9,0) 3 µg Pb(II) içeren model çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin uygulandığı örneklerin absorbansları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Şekil 3.2 incelendiğinde pH 4,0-9,0 arasında elde edilen sonuçlar da tek kantitatif olan ve en yüksek geri kazanma değerinin pH 8,0' da elde edildiği görülmüştür. Optimum örnek çözelti pH'ı 8,0 olarak seçilmiş ve bütün çalışmalar bu pH'da devam etmiştir.



Şekil 3.2. Pb(II) geri kazanımına pH etkisi (N=3)

3.3.2. Pb(II) geri kazanımına 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil miktarının etkisi

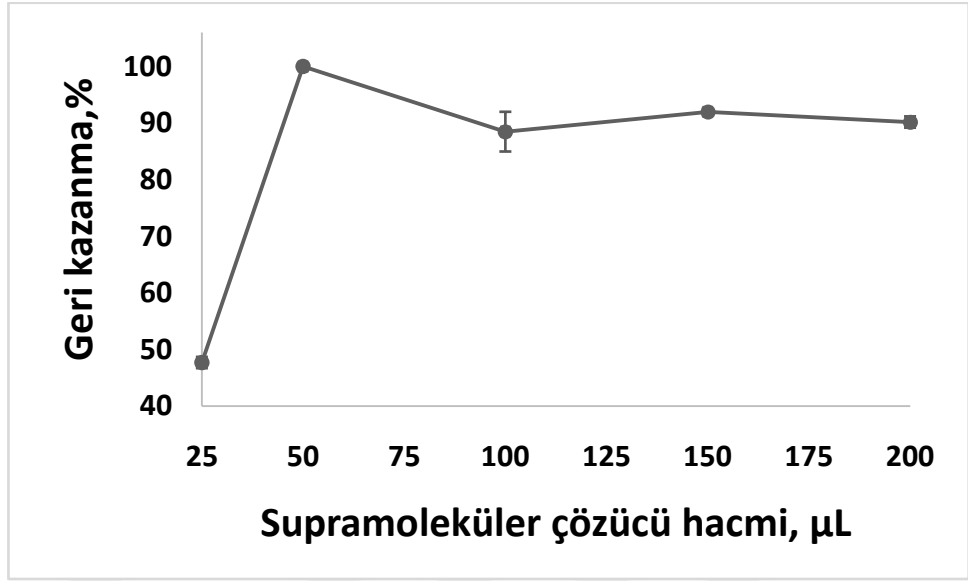
Supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonu için 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligantının Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonu için maksimum düzeyde verim sağlayabilmesi için ligant miktarı büyük önem taşımaktadır. Analitin kantitatif geri kazanma etkisi pH 8,0 olan model çözeltilere 0,0300 g 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligantından tartılıp dimetil formamid ile 10 ml ye tamamlanıp çözülerek 0-1000 mikro litre arasında değişen miktarlarda su fazına verilerek geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Şekil 3.3. incelendiğinde Pb(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için ligant miktarı 750 mikrolitre olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Pb(II) geri kazanımına 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil miktarının etkisi (N=3)

3.3.3. Supramoleküler Çözücü Hacminin Etkisi

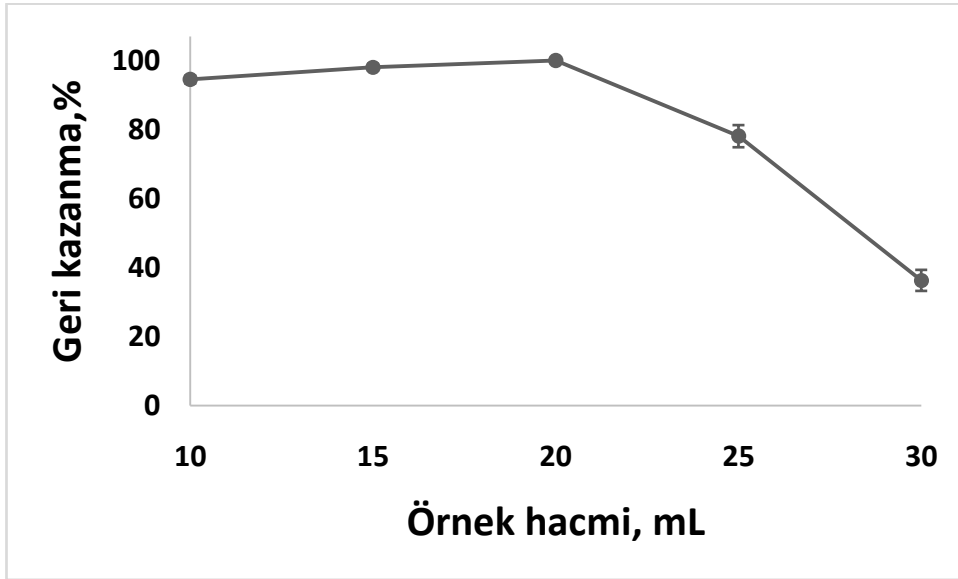
Supramoleküler çözücü içerisinde bulunması gereken optimum 1-dekanol hacmi ve Tetrahidrofuran hacmini belirlemek için farklı hacimlerde 1-dekanol ve THF içeren ekstraksiyon çözücüsü hazırlanmıştır ve uygun sonuçlar belirlendikten sonra 2,1 mL 1-dekanol ve 2,7 mL Tetrahidrofuran eklenip son hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilave edilmiştir. Ardından 1 dk ultrasonik banyoda çözdükten sonra 1 dk süreyle vorteks ve daha sonra 10 dk santrafuj işlemleriyle faz ayrımı yapılarak oluşan organik faz alınarak su fazı atılmıştır. Elde edilen bu organik faz supramoleküler çözücü faz olarak kabul edilmiş ve 25 µL–200 µL arasındaki hacimlerde model çözeltilere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar analit iyonlarının geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Bundan dolayı optimum Supramoleküler çözücü hacmi 50 µL olarak seçilmiştir.



Şekil 3.4. Pb (II) geri kazanımına supramoleküler çözücü hacminin etkisi (N=3)

3.3.4. Örnek Hacminin Etkisi

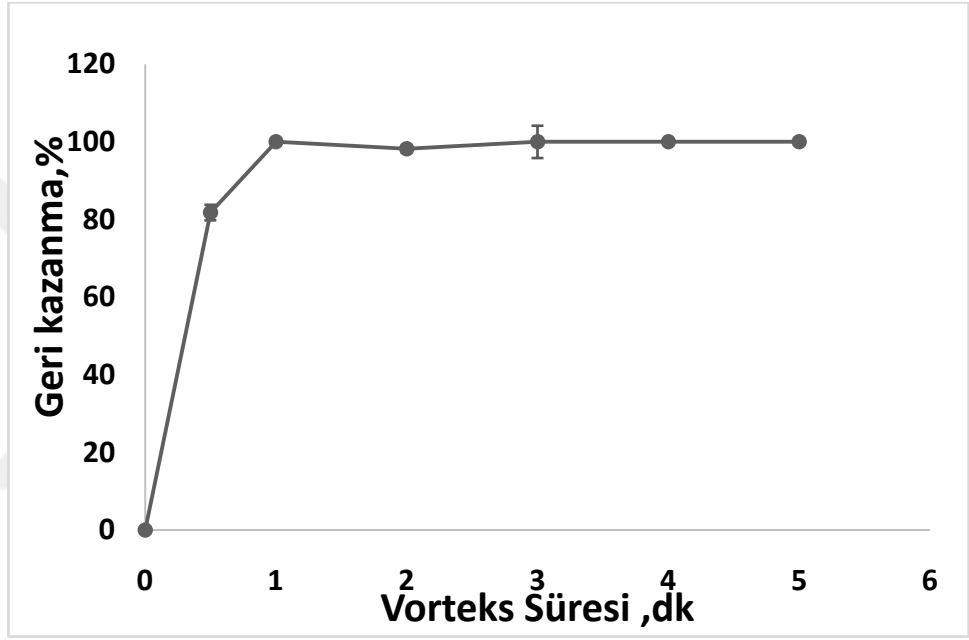
Optimum şartlar altında yöntem 10-30 mL arasındaki hacimlerde model çözeltilere uygulanmış ve elde edilen sonuçlardan analit iyonlarının geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. 10-30 mL örnek hacmi aralığında elde edilen tüm sonuçlara bakıldığında 20 mL'den sonra geri kazanım değerleri düşmektedir. (Şekil 3.5). Son hacim 0,6 mL olduğu için 33 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Pb(II) geri kazanımına örnek hacminin etkisi (N=3)

3.3.5. Vorteks Süresi Etkisi

Pb(II) iyonlarının sulu fazdan supramoleküler çözücü fazına geçişi için vorteks ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Optimum geri kazanım verimi elde etmek için geliştirilen yöntem pH'ı 8,0 olan model çözeltilere uygulanmıştır. Bu model çözeltilerin 0-5 dk aralığında vorteks ile karıştırma işlemi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.6. da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde 1 dk. dan sonra vorteks süresinde Pb(II) için kantitatif sonuçlar elde edildiği görülmüştür.



Şekil 3.6. Pb (II) geri kazanımına Vorteks süresinin etkisi (N=3)

3.3.6. Matriks etkisi

Yöntemin analitik performansını etkileyebilecek alkali, geçiş metalleri ve bazı anyonlar geliştirilen model çözeltilerde 10 mL'lik çözeltilere farklı derişimlerde eklendikten sonra bu çözeltilere optimum şartlarda geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

Tablo 3.2. Kurşunun geri kazanma değeri üzerine matriks İyonlarının etkisi (N=3).

İyon	Eklenen Tuzlar	Konsantrasyon, mg L ⁻¹	Geri Kazanma,%
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	63	99±1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	125	99±2
K ⁺	KCl	5000	99±1
Na ⁺	NaNO ₃	5000	101±1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	2,5	96±1
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	1,2	100±1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	98±2
Cl ⁻	KCl	5000	99±1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .4H ₂ O	2,5	100±1

3.4. Yöntemin Analitik Performansı

Gözlenebilme sınırının (GS) ve tayin sınırının (TS) belirlenmesi için 15 paralel 0,6 mL kör örneğe geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katının (3s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile yöntemin gözlenebilme sınırı değeri, kör analizlerden elde edilen absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katının (10s) kalibrasyon doğrusunun eğimine (m) bölünmesi ile de tayin sınırı hesaplanmıştır. Kurşun için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırası ile 0,69 µg mL⁻¹ ve 2,29 µg mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,9972 tayin katsayısı (R²) ile [y= 0,0034x + 0,0005] şeklindedir. (y= Aevli AAS' den ölçülen Absorbans Değeri, x= Konsantrasyon). Yöntem için elde edilen veriler Tablo 3.3'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

Tablo 3.3. Yöntemin analitik verileri

Parametre	Optimum değer
Tayin sınırı, 10s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	2,29
Gözlenebilme sınırı, 3s/m, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,69
Zenginleştirme faktörü	33
Kalibrasyon doğrusu denklemi (Zenginleştirme faktörü kullanılarak hesaplanmıştır).	$y = 0,0034x + 0,0005$
Tayin katsayısı, R^2	0,997

3.5. Ekleme Geri kazanma Uygulaması

Geliştirilen yöntem Kayseri Organize Sanayi bölgelerinden toplanan su örneklerine (atık su ve imalat suyu), Kayseri’de seyyar kurulan pazar yerinde satılan çeşitli sigara örneklerine, Kayseri’de faaliyet gösteren ağır metal üreten fabrika çevresinden alınan toz örneğine, bazı çaylar ve gıda örneklerine uygulanmıştır. Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu test etmek için bu örneklere analit ilavesi yapılmış ve ayrıca yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ile de test edilmiştir.

Tablo 3.4. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N: 3).

Sertifikalı referans madde	Sertifika değeri $\mu\text{g L}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g L}^{-1}$	Geri kazanma %
TMDA-53.3 Fortified environmental water(Metal ilavesi yapılmış çevresel su)	349	345±1	99

Katı örneklerden sigara örnekleri için sarmal kağıdından ayrılmış sigaralardan ve çevreden alınan toz 1,0 g hassas biçimde tartılıp 100 mL lik bir behere alındıktan sonra üzerine 15 mL HNO_3 ve 15 mL H_2O_2 eklenerek ısıtıcı üzerinde $100-110^\circ\text{C}$ ’de buharlaştırılmıştır daha sonra örnek içerisinde katı madde miktarının fazla olması sebebiyle 5 mL HNO_3 ve 5 mL H_2O_2 eklenerek ısıtıcı üzerinde tekrar $100-110^\circ\text{C}$ ’de buharlaştırılmıştır. Sonra örnek bir miktar saf su ile alınıp süzgeç kağıdı ile süzülüp membran filtreden geçirip 30 mL ye saf su ile tamamlanıp analize hazır hale getirildikten sonra eşit hacimlerde tüplere alınıp geliştirilen yeni yöntem uygulanmıştır.

Su ve katı örneklere aşğıdaki Tablo 3.5 -Tablo 3.9 arasında belirtilen miktarlarda Pb²⁺ iyonları ilave edilmiş çözeltilere 3 paralel olacak şekilde geliştirilen supramoleküler çözücü mikro ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Son hacimde bulunan analit derişimleri AAS'de tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo3.5 -Tablo3.9 da verilmiştir.

Tablo 3.5. Irmak suyu örneğinde Pb(II)'nin geri kazanma çalışması (N:3).

	Eklenen µg/L	Bulunan µg/L	Geri kazanma %
IRMAK SUYU	0,00	TSA	-
	0,83	TSA	-
	1,66	2,64±0,00	104

Tablo 3.6. Sigara örneklerinde Pb(II)'nin geri kazanımı

	Eklenen µg/g	Bulunan µg/g	Geri kazanma, %
Sigara örneği 1	0,00	TSA	-
	0,83	TSA	-
	1,66	2,74±0,08	104
	3,33	4,31±0,00	100
	Eklenen µg/g	Bulunan µg/g	Geri kazanma, %
Sigara örneği 2	0	TSA	-
	0,83	TSA	-
	1,66	2,45±0,08	101
	3,33	4,21±0,08	102

Tablo 3.7. Metal fabrikası Kaynak makinası Atık suyu Pb(II)'nin geri kazanımı

	Eklenen µg/L	Bulunan µg/L	Geri kazanma %
Metal Kaynağı Atık suyu	0,00	TSA	-
	0,83	2,34±0,00	102
	1,66	3,23±0,00	103
	3,33	4,89±0,08	102
	5,00	6,56±0,08	101
	6,67	8,23±0,00	101

Tablo 3.8. Ağır Metal fabrikası Çevresinden alınan toz Pb(II)'nin geri kazanımı

	Eklenen µg/g	Bulunan µg/g	Geri kazanma %
Fabrika Tozu	0,00	TSA	-
	0,83	TSA	-
	1,66	2,94±0,00	100
	3,33	4,70±0,00	102
	5,00	6,47±0,00	103
	6,67	8,03±0.08	105

Tablo 3.9. Endüksiyon ocağı atık soğutma suyu Pb(II)'nin geri kazanımı

	Eklenen µg/L	Bulunan µg/L	Geri kazanma %
Endüksiyon ocağı soğutma suyu	0,00	TSA	-
	0,83	2,44±0,08	102
	1,66	3,33±0,08	103
	3,33	4,99±0,00	102
	5,00	6,66±0,08	101
	6,67	8,33±0,08	101

3.6. Gerçek Örnek Uygulaması

Gıda ve Çay örneklerinden Kekik, Nane, Ihlamur metal üreten fabrikanın bahçesinde yetiştirilmiştir, adaçayı yol kenarından toplanmıştır diğerleri ise aktar ve marketlerden alınmıştır. Alınan bu örnekler 1,0 g hassas biçimde tartılıp 100 mL lik bir behere alındıktan sonra üzerine 15 mL HNO₃ ve 15 mL H₂O₂ eklenerek ısıtıcı üzerinde 100-110 °C'de buharlaştırılmıştır daha sonra örnek içerisinde katı madde miktarının fazla olması sebebiyle 5 mL HNO₃ ve 5 mL H₂O₂ eklenerek ısıtıcı üzerinde tekrar 100-110 °C'de buharlaştırılmıştır. Sonra örnek bir miktar saf su ile alınıp süzgeç kağıdı ile süzülüp membran filtreden geçirip 30 mL ye saf su ile tamamlanıp analize hazır hale getirildikten sonra eşit hacimlerde steril tüplere alınıp geliştirilen yeni yöntem uygulanmıştır. Bu analizlere ait sonuçlar Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Gıda ve çay örneklerinin analiz sonuçları

Gıda ve çay rnekleri	Pb(II), µg/g
Sarı kantaron	TSA
Yeşil ay	TSA
Kekik	TSA
Adaçayı	TSA
Nane	TSA
Rezene	TSA
Papatya ayı	TSA
Ihlamur	TSA
Biberiye	TSA

BÖLÜM 4

TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada çevresel örneklerde bulunan supramoleküler çözücü oluşumuna dayanan yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyonu kurşun tayini için geliştirilmiştir. Kurşunun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi matriks etkisinden ayrılması ve zenginleştirilmesi için yöntemin temeli Pb(II) iyonlarının, 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligantı ile oluşturduğu kompleksin 1-dekanol-THF'den oluşan supramoleküler çözücü fazına ekstraksiyonuna dayanır. Bu ekstraksiyonun verimli bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olan analitik parametreler pH, ligant miktarı, vorteks süresi, örnek hacmi yeni oluşturduğumuz supramoleküler çözücü hacmi ve matriks etkisi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Yöntemin analitik performansı yönünden zenginleştirme faktörü, gözlenebilme ve tayin sınırı belirlenmiştir.

Optimum pH'ın geri kazanım verimine etkisinin %0.03 lük 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligand ile en yüksek geri kazanma Pb(II) iyonları için pH 8,0'de gerçekleşmiştir.

Kantitatif geri kazanım için ligant miktarı büyük önem taşımaktadır. %0.03 lük 4-(Benzimidazolisonitrosoasetil)bifenil ligantının miktarı arttıkça verimi 750 µL ye kadar düzenli artış gösterdiği fakat daha sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu yüzden 750 µL optimum değer olarak belirlenmiştir.

Ekstraksiyon veriminin yüksek düzeyde olması için Vortekste karıştırılması gereklidir bunun için (0,5-5) dk aralıklarında karıştırılmıştır. Şekil 3.6.da verilen sonuçlara göre en iyi sonuç 1 dk vorteks süresinde Pb(II) iyonları için kantitatif sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Bazı numunelerin miktarı ve konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bu numunelerin sağlıklı ölçümlerinin gerçekleştirilmesi için yüksek zenginleşme faktörü oldukça önemlidir. Hacmin etkisi 10-30 mL aralığında incelenmiştir. Elde edilen tüm sonuçlara bakıldığında 20 mL den sonra geri kazanım değerleri düşmektedir. Son hacim 0,6 mL olduğu için 33 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

Supramoleküler çözücü mikroekstraksiyonunda kullandığımız organik fazın belirlendikten sonra optimum tutunma sağlanıp su fazına ekstrakte edilen metalleri aktarabilmemiz çok önemlidir. Bunun için seçilen organik fazın bileşenlerini optimum belirlemek hem maliyet hemde analizin verimi açısından çok önemlidir, bu sayede belirlediğimiz 1-dekanol hacmi ve tetrahidrafuran hacmi'nin optimum şartları için sistem üzerine yeni geliştirdiğimiz supramoleküler çözücü 2,1 mL 1-dekanol ve 2,7 mL Tetrahidrofuran eklenip son hacim 10 mL olacak şekilde saf su ilave edilmiştir. Organik ve su fazı ayrıldıktan sonra oluşan organik fazı supramoleküler çözücü fazı ve (25 µL–200 µL) arasındaki hacimlerde model çözeltilere uygulanmış ve elde edilen sonuçlar analit iyonlarının geri kazanma değerleri hesaplanmıştır. Bundan dolayı optimum Supramoleküler çözücü hacmi 50 µL olarak seçilmiştir. Matriks iyonlarının geliştirdiğimiz bu yöntemin bazı çevre örneklerine uygulanmasında girişim yapabileceği ve geri kazanım değeri üzerine etki edeceği bilinmektedir. Bu nedenle Tablo 3.2'de gösterilen iyonların kurşunun geri kazanma değerine etkisi araştırılmıştır. Yüksek konsantrasyonlu tuz içeriğinde kantitatif sonuçların elde edildiği ancak Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının çok az miktarlarda dahi sonuçların kantitatif olmadığı görülmüştür. Cu^{2+} iyonunun matriks etkisinin olmaması için 1,2 mg ve Fe^{3+} , Zn^{2+} için ise 2,5 mg'dan yüksek miktarlarda olmaması gerektiği gözlenmiştir. Yöntem optimizasyonu sonrasında, yöntemin analitik performansını temsil eden parametreler belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğunu tayin etmek amacıyla, TMDA-53.3 Fortified environmental water (Metal ilavesi yapılmış çevresel (su), standart referans maddesinin kurşun içeriğinin analizine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçların sertifika değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 3.4.). Geliştirilen yöntem Kayseri Organize sanayi bölgelerinden toplanan su örneklerine (atık su), Kayseride seyyar kurulan Pazar yerinde satılan çeşitli sigara örneklerine ve Kayseri'de faaliyet gösteren Ağır metal üreten fabrika çevresinden alınan toz örneğine , gıda ve çay örneklerine uygulanmıştır. Tüm sonuçlar Tablo 3.5-3.10'da verilmiştir Düşük gözlenebilme ve tayin sınırına sahip olması, çeşitli matrikse sahip çevre örneklerine uygulanabiliyor olması, mikro örnekleme ile analize uygunluk, düşük derişimlerde gerçek örnek kullanılabilmesi organik çözücü miktarının oldukça düşük miktarlarda olması minimum 10 dk içerisinde mikroekstraksiyon toplam 30 dk analizin sonuçlanabilmesi, ekstraksiyon veriminin oldukça yüksek olması, elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin yüksek olması gibi

bir çok avantaja sahiptir fakat pH'nın ligantın bazik bölgede ekstraksiyon yeteneğinin iyi olmasından dolayı kurşunun bazik bölgelerde çok az miktarlarda da olsa çökme eğilimine girebileceğinden dolayı kurşun iyonlarının sağlıklı sonuçlar verebilmesi açısından bir dezavantaj oluşturduğu bilinmektedir. Analitik açıdan yapılan incelemelerde yöntemin yüksek kesinlik ve doğruluğa sahip olduğu gözlenmiş ve geliştirilen bu yeni yöntemin eser düzeyde bulunan Pb(II) iyonlarını yüksek bozucu ortam etkisinde bile güzel sonuçlar elde edip yöntemin ayırma ve zenginleştirme yöntemi olduğu belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

1. Ezoddin, M., Majidi, B., Abdi, K., "Ultrasound-assisted supramolecular dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drops for preconcentration of palladium in water and road dust samples", *J. Mol. Liq.*, 209, 515-519, 2015.
2. Rastegarzadeh, S., Pourrezai N., Kiasati A.R., Yahyavii H., "Selective solid phase extraction of palladium by adsorption of its 5(p-dimethylaminobenzylidene) rhodamine complex on silica-PEG as a new adsorbent", *Microchim. Acta*, 170(1), 135-140, 2010.
3. Krishna, M.V.B., Ranjiti M., Chandrasekarani K., Venkateswarlu, G., Karunasagar, D., "On-line preconcentration and recovery of palladium from waters using polyaniline (PANI) loaded in mini-column and determination by ICP-MS; elimination of spectral interferences", *Talanta*, 79(5), 1454-1463, 2009.
4. Praveeni R.S., Daniel, S., Rao, T.P., Sampath, S., Rao, K.S., "Flow injection on-line solid phase extractive preconcentration of palladium(II) in dust and rock samples using exfoliated graphite packed microcolumns and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 70(2), 437-443, 2006.
5. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., Soylak, M., "Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples", *J. Hazard. Mater.*, 168(2-3), 1022-1027, 2009.
6. Kokya, T.A., Farhadi, K., "Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy" *J. Hazard. Mater.*, 169(1-3), 726-733, 2009.
7. Rezaei, F., Yamini, Y., Moradi, M., Daraei, B., "Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phase microextraction of benzodiazepines", *Anal. Chim. Acta*, 804, 135-142, 2013.
8. Moradi, M., Kashanaki, R., Borhani, S., Bigdeli, H., Abbasi, N., Kazemzadeh, A., "Optimization of supramolecular solvent microextraction prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry for total selenium determination in food and environmental sampdules", *J. Mol. Liq.*, 232, 243-250, 2007.

9. López J. F. J., Ballesteros G. A., Rubio, S., "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH4) in food by vesicular supramolecular solvent-based microextraction and LC–fluorescence detection", *Food Chem.*, 143, 341-347, 2014.
10. López-Jiménez, F.J., Rubio, S., Pérez-Bendito, D., " liquid chromatography-photodiode array determination", *Food Chem.*, 121(3), 763-769, 2010.
11. García-Fonseca, S., Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S., Pérez-Bendito, D., "Supramolecular solvent-based microextraction of ochratoxin A in raw wheat prior to liquid chromatography-fluorescence determination", *J. Chromatogr. A.* 1217(16), 2376-2382, 2010.
12. Costi, E.M., Sicilia, M.D., Rubio, S., "Supramolecular solvents in solid sample microextractions: Application to the determination of residues of oxolinic acid and flumequine in fish and shellfish", *J. Chromatogr. A*, 1217(9), 1447-1454, 2010.
13. Aliasgharpour M., Rahnamaye F.M., "Trace Elements in Human Nutrition: A Review" *Int. J. Med. Invest.*, 2(3):115-128, 2013.
14. Nguta J. M., "Essential trace elements: Trace elements in human and animal health" *Germany: LAP, Lambert Acad. Publishing*, 978-3-8433-7174-2, 2010.
15. Supramolecular solvent-based microextraction of Sudan dyes in chilli-containing foodstuffs prior to their
16. Friedman B. J, Jeanne H., Freeland G., Connie W. B, Fares B., Roseann L. S. K., Richard A.W., "Manganese balance and clinical observation in young men fed a manganese deficient diet", *J. Nutrition*, 117, 133-143, 1987.
17. Spak C.J., Hardell L. I., DeChateau P., Mertz W., "Trace elements in human nutrition", *Acad. Press*, 5 (1), 374, 1987.
18. Yalçın E., Maraş M., Çavuşoğlu K., "Kurşun ve civa ağır metal iyonlarının albino farelerde canlı ağırlık ve serum alkalen fosfataz düzeyi üzerine etkisi", *BAÜ FBE*, 9 (1), 61-67, 2007.
19. Anthony F. L., "Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review", *Appl. Spectrosc. Rev.*, 34 (3), 173–189, 1997.
20. Kirkbright, G. F., "Elemental analysis of biological materials: Current problems and techniques with special reference to trace elements", *Int. At. Energ. Agency*, 141-167, 1980.

21. Skoog, D. A., "Principles of Instrumental Analysis, 3rd ed.", *CBS College Publishing & Sounders College Publishing*, s. 30-32, 1985, New York.
22. Bernhard We, Maria G., Vale R., Ederson R. P., Ivan N. B., Castilho M., Dessuy B., "Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review", *J. Brazilian Chem. Soc.*, 25 (5), 799-821, 2014.
23. Lajunen, J. L. H. J., "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission", *R. Soc. of Chem.*, 5, 560-601, 1992.
24. Welz, B., "Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed.", *Wiley-Vch*, s. 103, 1999, *Weinheim*.
25. Skoog, D. A., Holler F.J., Neiman A. T., "Enstrümantal Analiz İlkeleri, 9th ed.", *Ankara Bilim Yayıncılık*, Ankara, s. 206–213, 1998.
26. Pacheco, P. H., Gil, R. A., Schmichowski, P., Polla, G., Martinez, L. D., "l-Tyrosine immobilized on multiwalled carbon nanotubes: A new substrate for thallium separation and speciation using stabilized temperature platform furnace-electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 656, 36–41, 2009.
27. Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., Souza, A. S., Ferreira, S. L. C., Welz, B., Katskov, D. A., "Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers" *Talanta*, 74, 1321–1329, 2008.
28. Galan, L., "A physicist's view on current questions in atomic spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 89, 1987.
29. Steve J. H., Andy S. F., "Atomic Absorption, Methods and Instrumentation", *Encyclopedia Spectrosc. Spectrom.*, 37–43, 2017.
30. Hill S. J., Dawson J. B., Price W.J., Shuttler I. L., Smith C. M. M., Tyson J. F., "Atomic spectrometry update – advances in atomic absorption and fluorescence spectrometry and related techniques", *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 131–170, 1998.
31. Pillow, M. E., "A critical review of spectral and related physical properties of the hollow cathode discharge", *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 36 (8), 821-843, 1981.

32. Michel, H., Anne M. K., “Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status”, *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 51 (11), 1297-1307, 1996.
33. Nabil R. B., . “Sample preparation for trace element analysis by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS): An overview”, *Der Chem. Sinica*, 2 (5), 211-219, 1980.
34. Kirkbright, G. F., “Elemental analysis of biological materials: Current problems and techniques with special reference to trace elements”, *Int. At. Energ. Agency*, 141-167, 1980.
35. Stephen J. M. “Trace elements and carcinogenicity: a subject in review” *3 Biotech*, 3, 85–96, 2013.
36. Needleman H.L., Gatsonis C. A. “Low level lead exposure and the IQ of children. A meta analysis of modern studies”, *J. Am. Med. Assoc.*, 263, 673-678, 1990.
37. Tyroler H. A., “Epidemiology of hypertension as a public health problem: an overview as background for evaluation of blood lead – blood pressure relationship”, *Environmental Health Perspect.*, 78, 3-7, 1988.
38. Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S., “Environment-Responsive Alkanol-Based Supramolecular Solvents: Characterization and Potential as Restricted Access Property and Mixed-Mode Extractants”, *Anal. Chem.*, 84(1), 342-349, 2012.
39. Yaman, M., “Determination of cadmium and lead in human urine by STAT-FAAS after enrichment on activated carbon”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 275–278, 1999,
40. Kantüer, D., “Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği ile Cu(II)’nin önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.19-24, Balıkesir, 2012.
41. Açıköz, Ş., “Su örneklerinde organik reaktifler ve UV-Vis spektrofotometre kullanarak metal tayini için bir dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirme”, *Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 7-8, Yozgat, 2014.
42. Dönmez, Ş., “Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile kurşunun tayini için yöntem geliştirilmesi”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 3-6, İstanbul, 2016.

43. Farahi, H. N., Dinarvand, R., Ganjali, M. R., "Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples", *J. Chromatogr. A*, 1172 (2), 105-112, 2007.
44. Xiong J., Hu B., "Comparison of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organosulfur pesticides in environmental and beverage samples by gas chromatography with flame photometric detection", *J. Chromatogr. A*, 1193-7, 2008.
45. Dietz, C., Sanz, J., C'ámara C., "Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques", *J. Chromatogr. A*, 1103, 183-192, 2006.
46. Shen, G. And Lee, H. K., "Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of triazine herbicides", *Anal. Chem.*, 74, 648-654.
47. Jeannot, M. A., 1996 Cantwell, F.F., "Solvent Microextraction into a Single Drop", *Anal. Chem.*, 68 (13), 2236-2240, 2002.
48. Hou, L., Lee, H. K., "Application of static and dynamic liquid-phase microextraction in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons", *J. Chromatogr. A*, 976, 377-385, 2002.
49. Myung, S. W., Yoon, S. H., Kim, M., "Analysis of benzene ethylamine derivatives in urine using the programmable dynamic liquid-phase microextraction (LPME) device", *Analyst*, 28, 1443-1446, 2003.
50. Pedersen, B. S., Rasmussen, K. E., "Liquid- liquid- liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis", *Anal. Chem.*, 71 (14), 2650-2656, 1999.
51. Rasmussen, K. E., Pedersen, B. S., "Developments in hollow fibre based, liquid phase microextraction", *Trends Anal. Chem.*, 23(1), 1-10, 2004.
52. Yilmaz, E., Soylak, M., "Development a novel supramolecular solvent microextraction procedure for copper in environmental samples and its determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 126, 191-195, 2014.

53. Nagaraju, D., Huang, S. D., “Determination of triazine herbicides in aqueous samples by dispersive liquid–liquid microextraction with gas chromatography–ion trap mass spectrometry”, *J. Chromatogr. A.*, 1161 (1), 89-97, 2007.
54. Zhao, E., Zhao, W., Han, L., Jiang, S., Zhou, Z., “Application of dispersive liquid–liquid microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in watermelon and cucumber”, *J. Chromatogr. A.*, 1175 (1), 137-140, 2007.
55. Melwanki, M. B., Fuh, M. R., “Partitioned dispersive liquid–liquid microextraction: an approach for polar organic compounds extraction from aqueous samples”, *J. Chromatogr. A.*, 1207 (1), 24-28, 2008.
56. Sanagi, M. M., Abbas, H. H., Ibrahim, W. A. W., Aboul-Enien, H. Y., “Dispersive liquid–liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplet for the determination of triazine herbicides in water and sugarcane samples”, *Food Chem.*, 133 (2), 557-562, 2012.
57. Zheng, C., Zhao, J., Bao, P., Gao, J., He, J., “Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet followed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection and liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and 2, 4-dichlorophenol in water samples”, *J. Chromatogr. A.*, 1218 (25), 3830-3836, 2011.
58. Farina, L., Boido, E., Carrau, F., Dellacassa, E., “Determination of volatile phenols in red wines by dispersive liquid–liquid microextraction and gas chromatography–mass spectrometry detection”, *J. Chromatogr. A.*, 1157(1), 46-50, 2007.
59. Dai, L., Cheng, J., Matsadiq, G., Liu, L., Li, J.K., “Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic droplet for the determination of polychlorinated biphenyls in aqueous samples”, *Anal. Chim. Acta.*, 674 (2), 201-205, 2010.
60. Farahani, H., Norouzi, P., Dinarvand, R., Ganjali, M. R., “Development of dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples”, *J. Chromatogr. A.*, 1172 (2), 105-112, 2007.

61. Farajzadeh, M. A., Bahram, M., Jönsson, J. Å., “Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography–diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants”, *Anal. Chim. Acta*, 591 (1), 69-79, 2007.
62. Wu, C., Liu, H., Liu, W., Wu, Q., Wang, C., Wang, Z., “Determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples by dispersive liquid–liquid microextraction with solidification of floating organic droplet followed by high-performance liquid chromatography”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 397 (6), 2543-2549, 2010.
63. Aydin, F., Yilmaz, E., Soylak, M., “Supramolecular solvent-based dispersive liquid–liquid microextraction of copper from water and hair samples”, *RSC Advances*, 5(50), 40422-40428, 2015.
64. Ojeda, C. B., Rojas, F. S., “Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 394 (3), 759-782, 2009.
65. Paleologos, E. K., Giokas, D. L., Karayannis, M. I., “Micelle-mediated separation and cloud-point extraction”, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 24 (5), 426-436, 2005.
66. Jafarvand, S., Shemirani, F., “Supramolecular–based dispersive liquid–liquid microextraction: A novel sample preparation technique for determination of inorganic species”, *Microchim. Acta*, 173 (3-4), 353-359, 2011.
67. Jafarvand, S., Shemirani, F., “Supramolecular-based dispersive liquid–liquid microextraction: determination of cadmium in water and vegetable samples”, *Anal. Methods*, 3(7), 1552, 2011.
68. Alothman, Z. A., Habila, M. A., Yilmaz, E., Soylak, M., Alfadul, S.M., “Ultrasonic supramolecular microextraction of nickel (II) as N,N'-Dihydroxy-1,2-cyclohexanediimine chelates from water, tobacco and fertilizer samples before FAAS determination”, *J. Mol. Liq.*, 221, 773-777, 2016.
69. Aydin, F., Yilmaz, E., Soylak, M., “Supramolecular solvent-based microextraction method for cobalt traces in food samples with optimization Plackett–Burman and central composite experimental design”, *RSC Adv.*, 5, (115), 94879-94886, 2015.

70. Liang, P., Yang, E., Yu, J., Wen, L., “Supramolecular solvent dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating drop and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace lead in food and water samples”, *Anal. Methods*, 6 (11) ,3729-3734, 2014.
71. Luo, T., Li, Y., Liu, C., Liu, M., “Supramolecular Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Determination of Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Asian J. Chem.*, 26 (15), 4835, 2014.
72. Rastegar, A., Alahabadi, A., Esrafil, A., Rezai, Z., Hosseini-Bandegharai, A., Nazari, S., “Application of supramolecular solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for trace monitoring of lead in food samples”, *Anal. Methods*, 8 (27), 5533-5539, 2016.
73. Ballesteros G., A., Sicilia, M. D., Rubio, S., “Supramolecular solvents in the extraction of organic compounds. A review”, *Anal. Chim. Acta*, 677 (2), 108-130, 2010.
74. Jafarvand, S., Shemirani, F., “Supramolecular-based dispersive liquid-liquid microextraction: a novel sample preparation technique utilizes coacervates and reverse micelles”, *J. Sep. Sci.*, 34 (4), 455-461, 2011.
75. Feizi, N., Yamini, Y., Moradi, M., Karimi, M., Salamat, Q., Amanzadeh, H., “A new generation of nano-structured supramolecular solvents based on propanol/gemini surfactant for liquid phase microextraction”, *Anal. Chim. Acta*, 953, 1-9, 2017.
76. Caballo, C., Costi, E. M., Sicilia, M. D., Rubio, S., “Determination of supplemental feeding needs for astaxanthin and canthaxanthin in salmonids by supramolecular solvent-based microextraction and liquid chromatography-UV/VIS spectroscopy”, *Food Chem.*, 134 (2), 1244-1249, 2012.
77. Ezoddin, M., Abdi, K., “Monitoring of antifungal drugs in biological samples using ultrasonic-assisted supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet”, *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, 1027, 74-80, 2016.
78. Scheel, G. L., Tarley, C. R. T., “Feasibility of supramolecular solvent-based microextraction for simultaneous preconcentration of herbicides from natural waters with posterior determination by HPLC-DAD”, *Microchem. J.*. 2017.

79. Zohrabi, P., Shamsipur, M., Hashemi, M., Hashemi, B., “Liquid-phase microextraction of organophosphorus pesticides using supramolecular solvent as a carrier for ferrofluid”, *Talanta*, 160, 340-346, 2016.
80. Abadi, M. D. M., Chamsaz, M., Arbab, Z., M. H., Shemirani, F., “Supramolecular dispersive liquid–liquid microextraction based solidification of floating organic drops for speciation and spectrophotometric determination of chromium in real samples”, *Anal. Methods*, 5 (12), 2971-2977, 2013.
81. López J. F. J., Ballesteros G. A., Rubio, S., “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH4) in food by vesicular supramolecular solvent-based microextraction and LC–fluorescence detection”, *Food Chem.*, 143, 341-347, 2014.
82. Luo, T., Li, Y., Liu, C., Liu, M., “Supramolecular Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Determination of Copper by Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Asian J. Chem.*, 26 (15), 4835, 2014.
83. Caballo, C., Sicilia, M., Rubio, S., “Stereoselective quantitation of mecoprop and dichlorprop in natural waters by supramolecular solvent-based microextraction, chiral liquid chromatography and tandem mass spectrometry”, *Anal. Chim. Acta*, 761, 102-108, 2013.
84. Moradi, M., Yamini İ. Y., Rezaei, F., Tahmasebi, E., Esrafilı, A., “Development of a new and environment friendly hollow fiber-supported liquid phase microextraction using vesicular aggregate-based supramolecular solvent”, *Analyst*, 137 (15), 3549-3557, 2012.
85. Moral, A., Sicilia, M. D., Rubio, S., “Supramolecular solvent-based extraction of benzimidazolic fungicides from natural waters prior to their liquid chromatographic/fluorimetric determination”, *J. Chromatogr. A*, 1216 (18), 3740-3745, 2009.
86. Caballo, C., Sicilia, M., Rubio, S., “Fast, simple and efficient supramolecular solvent-based microextraction of mecoprop and dichlorprop in soils prior to their enantioselective determination by liquid chromatography–tandem mass spectrometry”, *Talanta*, 119, 46-52, 2014.
87. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jerome, F., “Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications”, *Chem. Social Rev.*, 41 (21), 7108-7146, 2012.

88. Hallett, J. P., Welton, T., "Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis", *Chem. Rev.*, 111 (5), 3508-3576, 2011.
89. Wasserscheid, P., Keim, W., "Ionic liquids new solutions for transition metal catalysis", *Angew. Chemie Int. Ed.*, 39 (21), 3772-3789, 2000.
90. Wang, H., Gurau, G., Rogers, R.D., "Ionic liquid processing of cellulose", *Chem. Soc. Rev.*, 41 (4), 1519-1537, 2012.
91. Dupont, J., Scholten, J. D., "On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids", *Chem. Soc. Rev.*, 39 (5), 1780-1804, 2010.
92. Le Bideau, J., Viau, L., Vioux, A., "Ionogels, ionic liquid based hybrid materials", *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2), 907-925, 2011.
93. Earle, M. J., Katdare, S. P., Seddon, K. R., "Paradigm confirmed: the first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions", *Org. Lett.*, 6 (5), 707-710, 2004.
94. Deetlefs, M., Seddon, K.R., "Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations", *Green Chem.*, 12 (1), 17-30, 2010.
95. Romero, A., Santos, A., Tojo, J., Rodriguez, A., "Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids", *J. Hazard. Mater.*, 151 (1), 268-273, 2008.
96. Plechkova, N. V., Seddon, K. R., "Applications of ionic liquids in the chemical industry", *Chem. Soc. Rev.*, 37 (1), 123-150, 2008.
97. Hu, S., Zhang, Z., Zhou, Y., Song, J., Fan, H., Han, B., "Direct conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in biorenewable ionic liquids", *Green Chem.*, 11 (6), 873-877, 2009.
98. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., Shikotra, P., "Selective Extraction of Metals from Mixed Oxide Matrixes Using Choline-Based Ionic Liquids", *Inorg. Chem.*, 44 (19), 6497-6499, 2005.
99. Habibi, E., Ghanemi, K., Fallah-Mehrjardi, M., Dadolahi-Sohrab, A., "A novel digestion method based on a choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, and Zn in fish samples", *Anal. Chim. Acta*, 762, 61-67, 2013.
100. Karimi, M., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Tamaddon, F., Azadi, D., "Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible oils", *Talanta*. 144, 648-654, 2015.

101. Ghanemi, K., Navidi, M.A., Fallah-Mehrjardi, M., Dadolahi-Sohrab, A., "Ultra-fast microwave-assisted digestion in choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, Ni and Zn in marine biological samples", *Anal. Methods*, 6 (6), 1774-1781, 2014.
102. Yilmaz, E., Soylak, M., "Ultrasound assisted-deep eutectic solvent extraction of iron from sheep, bovine and chicken liver samples", *Talanta*, 136, 170-173, 2015.
103. Bi, W., Tian, M., Row, K. H., "Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization", *J. Chromatogr. A*, 1285, 22-30, 2013.
104. Dai, Y., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., Choi, Y.H., "Natural Deep Eutectic Solvents as a New Extraction Media for Phenolic Metabolites in *Carthamus tinctorius* L", *Anal. Chem.*, 85(13), 6272-6278, 2013.
105. Abbott, A. P., Cullis, P. M., Gibson, M. J., Harris, R. C., Raven, E., "Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid", *Green Chem.*, 9 (8), 868-872, 2007.
106. Tang, B., Zhang, H., Row, K.H., "Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples", *J. Sep. Sci.*, 38 (6), 1053-1064, 2015.
107. Francisco, M., Van den Bruinhorst, A., Kroon, M.C., "Low- transition- temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (11), 3074-3085, 2013.
108. Vanderveen, J. R., Durelle, J., Jessop, P. G., "Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents", *Green Chem.*, 16 (3), 1187, 2014.
109. Jessop, P. G., Phan, L., Carrier, A., Robinson, S., Dürr, C. J., Harjani, J. R., "A solvent having switchable hydrophilicity", *Green Chem.*, 12 (5), 809-814, 2010.
110. Jessop, P. G., Kozycz, L., Rahami, Z. G., Schoenmakers, D., Boyd, A. R., Wechsler, D., Holland, A. M., "Tertiary amine solvents having switchable hydrophilicity", *Green Chem.*, 13 (3), 619-623, 2011.
111. Mercer, S. M., Robert, T., Dixon, D. V., Chen, C. S., Ghoshouni, Z., Harjani, J. R., Jahangiri, S., Peslherbe, G. H., Jessop, P. G., "Design, synthesis, and solution behaviour of small polyamines as switchable water additives", *Green Chem.*, 14 (3), 832-839, 2012.

112. Jessop, P. G., Heldebrant, D. J., Li, X., Eckert, C. A., Liotta, C.L., "Green chemistry: Reversible nonpolar-to-polar solvent", *Nat.*, 436 (7054), 1102-1102, 2005.
113. Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D. M., "Synthesis and extraction studies of a versatile calix 4 arene-based "proton-switchable extractant" for toxic metals and dichromate anions", *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, 45(3-4), 267-270, 2003.
114. Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., "Synthesis and extraction properties of new 'proton-switchable' tri- and tetra-substituted calix 4 arene derivatives bearing pyridinium units", *Tetrahedron*, 63 (29), 6861-6865, 2007.
115. Ediz, O., Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Max Roundhill, D., "A Convenient Approach towards the Synthesis of a "Proton Switchable" Chromium(VI) Extractant Based on Calix 4 arene", *Supramol. Chem.*, 16 (3), 199-204, 2004.
116. Yilmaz, E., Soylak, M., "Switchable solvent-based liquid phase microextraction of copper (II): optimization and application to environmental samples", *J. Anal. At. Spectrom.*, 30 (7), 1629-1635, 2015.
117. Ertul, Ş., Bayrakçı, M., Yilmaz, M., "Removal of chromate and phosphate anion from aqueous solutions using calix 4 aren receptors containing proton switchable units", *J. Hazard. Mat.*, 181(1), 1059-1065, 2010.
118. Bazelaire, E., Gorbunova, M. G., Bonnesen, P. V., Moyer, B. A., Delmau, L. H., "pH- Switchable Cesium Nitrate Extraction with Calix 4 arene Mono and bis(Benzo- crown- 6) Ethers Bearing Amino Functionalities", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 22(4), 637-661, 2004.
119. Samorì, C., Torri, C., Samorì, G., Fabbri, D., Galetti, P., Guerrini, F., Pisticchi, R., Tagliavini, E., "Extraction of hydrocarbons from microalga *Botryococcus braunii* with switchable solvents", *Bioresour. Technol.*, 101 (9), 3274-3279, 2010.
120. Phan, L., Brown, H., White, J., Hodgson, A., Jessop, P. G., "Soybean oil extraction and separation using switchable or expanded solvents", *Green Chem.*, 11 (1), 53-59, 2009.
121. Boyd, A. R., Champagne, P., McGinn, P. J., MacDougall, K. M., Melanson, J. E., Jessop, P. G., "Switchable hydrophilicity solvents for lipid extraction from microalgae for biofuel production", *Bioresour. Technol.*, 118, 628-632, 2012.

- 122.Samori, C., Barreiro, D. L., Vet, R., Pezzolesi, L., Brilman, D. W., Galetti, P., Tagliavini, R., "Effective lipid extraction from algae cultures using switchable solvents", *Green Chem.*, 15 (2), 353-356, 2013.
- 123.Fu, D., Farag, S., Chaouki, J., Jessop, P.G., "Extraction of phenols from lignin microwave-pyrolysis oil using a switchable hydrophilicity solvent", *Bioresour. Technol.*, 154, 101-108, 2014.
- 124.Du, Y., Schuur, B., Samori, C., Tagliavini, E., Brilman, D. W. F., "Secondary amines as switchable solvents for lipid extraction from non-broken microalgae", *Bioresour. Technol.*, 149, 253-260, 2013.
- 125.Anugwom, I., Mäki-Arvela, P., Virtanen, P., Willför, S., Sjöholm, R., Mikkola, J. P., 2012 "Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids", *Carbohydr. Polym.*, 87 (3), 2005-2011.
- 126.Holland, A., Wechsler, D., Patel, A., Molloy, B. M., Boyd, A. R., Jessop, P. G., "Separation of bitumen from oil sands using a switchable hydrophilicity solvent", *Can. J. Chem.*, 90 (10), 805-810, 2012.
- 127.Vakh, C., Pochivalov, A., Andruch, V., Moskvina, L., Bulatov, A., "A fully automated effervescence-assisted switchable solvent-based liquid phase microextraction procedure: liquid chromatographic determination of ofloxacin in human urine samples", *Anal. Chim. Acta*, 907, 54-59, 2016.
- 128.Du, Y., Schuur, B., Kersten, S.R., Brilman, D. W., "Opportunities for switchable solvents for lipid extraction from wet algal biomass: An energy evaluation", *Algal Res.*, 11, 271-283, 2015.
- 129.Costi, E. M., Sicilia, M. D., Rubio, S., "Multiresidue analysis of sulfonamides in meat by supramolecular solvent microextraction, liquid chromatography and fluorescence detection and method validation according to the 2002/657/EC decision" *J. Chromatogr.*, 1217, 6250-6257, 2010.
- 130.Rosa, F. C., Duarte, F. A., Paniz, J. N. G., Heidrich, G.M., Nunes, M. A. G., Flores, E. M. M., Dressler, V. L., "Dispersive liquid-liquid microextraction: An efficient approach for the extraction of Cd and Pb from honey and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Microchem. J.*, 123, 211-217, 2005.

131. Liang, P., Yang, E., Yu, J., Wen, L., "Supramolecular solvent dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating drop and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace lead in food and water samples", *Anal. Methods*, 6 (11) ,3729-3734, 2014.
132. Moradi, M., Kashanaki, R., Borhani, S., Bigdeli, H., Abbasi, N., Kazemzadeh, A., "Optimization of supramolecular solvent microextraction prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry for total selenium determination in food and environmental samples", *J. Mol. Liq.*, 232, 243-250, 2017.
133. Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S., Pérez-Bendito, D., "Potential of supramolecular solvents for the extraction of contaminants in liquid foods," *J. Chromatogr. A.*, 1216(3), 530-539, 2009.
134. Jafarvand, S., Shemirani, F., "Supramolecular-based dispersive liquid-liquid microextraction in high salt concentrations", *Anal. Methods*, 4(4) ,1173-1177, 2012.
135. Ruiz, F-J., Rubio, S., Pérez-Bendito, D., "Water-Induced Coacervation of Alkyl Carboxylic Acid Reverse Micelles: Phenomenon Description and Potential for the Extraction of Organic Compounds", *Anal. Chem.*, 79 (19), 7473-7484, 2007.
136. Yilmaz, E., Soylak, M., "Development a novel supramolecular solvent microextraction procedure for copper in environmental samples and its determination by microsampling flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 126, 191-19, 2014.
137. Aydin, F., Yilmaz, E., Soylak, M., "Supramolecular solvent-based microextraction method for cobalt traces in food samples with optimization Plackett–Burman and central composite experimental design", *RSC Adv.*, 5, (115), 94879-94886, 2015.
138. Li, Z., Chen, J., Liu, M., Yang, Y., , "Supramolecular solvent-based microextraction of copper and lead in water samples prior to reacting with synthesized Schiff base by flame atomic absorption spectrometry determination", *Anal. Methods*, 6 (7), 2294, 2014.
139. Rastegar, A., Alahabadi, A., Esrafil, A., Rezai, Z., Hosseini-Bandegharai, A., Nazari, S., "Application of supramolecular solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for trace monitoring of lead in food samples", *Anal. Methods*, 8 (27), 5533-5539, 2016.

140. Tafti E. N., Dadfarnia S., Shabani A. M. H., Firouzabadi Z. D. ‘Determination of vanadium species in water, vegetables, and fruit samples using supramolecular solvent microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry’, *J. Iranian Chem. Soc.*, 8 (15), 1889-1906, 2018.



ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Yemen 1988 yılında Kayseri’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kayseride ’da tamamladı. 2008 yılında kazandığı Mustafa Kemal üniversitesi Metalurji ve malzeme bölümünü tamamladı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2015 senesinde kazandığı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: Organize sanayi bölgesi 21. Cadde no: Melikgazi /Kayseri

Telefon: 0507 529 93 85

e-posta : yemenmustafa@gmail.com

