

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**N,N'-BİS (2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL) 1,2
DİAMİNOPROPAN KULLANILARAK DİSPERSİF SIVI SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR VE
KADMIYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ
VE FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN ARSLAN

BALIKESİR, OCAK - 2016

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



N,N'-BİS (2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL) 1,2
DİAMİNOPROPAN KULLANILARAK DİSPERSİF SIVI SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR VE
KADMIYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ
VE FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OSMAN ARSLAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Derya KARA FISHER (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Nalan TEKİN

Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

BALIKESİR, OCAK - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Osman Arslan tarafından hazırlanan “N,N’-BİS (2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL) 1,2 DİAMİNOPROPAN KULLANILARAK DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR VE KADMİYUM İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.01.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Derya KARA FISHER


.....

Üye
Prof. Dr. Nalan TEKİN


.....

Üye
Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU


.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015/199 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**N,N'-BİS (2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL) 1,2 DİAMİNOPROPAN
KULLANILARAK DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON
YÖNTEMİ İLE BAKIR VE KADMIYUM İYONLARININ
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OSMAN ARSLAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)

BALIKESİR, OCAK - 2016

Bu çalışmanın amacı ligand olarak N,N'-bis (2-hidroksi-5-bromo-benzil) 1,2 diaminopropan (HBDAP) kullanarak dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bitki ve doğal su örneklerinde bakır ve kadmiyum elementlerinin önderiştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirmektir. Optimum deneysel koşullar belirlenmiş ve geliştirilen dispersif sıvı sıvı ekstraksiyon yönteminin Cu (II) ve Cd(II) iyonlarının tayini için uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Bu çalışmanın birinci aşamasında kompleks oluşumu ve ekstraksiyon verimi için ekstraksiyon ve dispersiyon çözücülerinin hacimleri, pH ve ligand ve yüzey aktif maddelerinin konsantrasyonlarının etkileri gibi bazı önemli parametreler optimize edilmiştir. Ayrıca değişik metal iyonları içeren sentetik karışımlarda Cu(II) ve Cd (II) iyonunun tayinine girişim yapabilecek metallerin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen bulgular geliştirilen yöntemin birçok farklı örnekte Cu(II) ve Cd (II) iyonlarının tayini için analitik amaçlı uygulanabileceğini göstermiştir.

Geliştirilen bu yöntemin doğruluğu sertifikalı standart referans maddelerin SLRS-5 standardı ve 1573 a Tomato Leaves analizi ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar sertifikalı değerler ile uyumlu bulunmuştur. Önerilen yöntem deniz suyu, dere suyu ve bitki gibi farklı örneklere uygulanmıştır. Analiz edilen örneklerde geri kazanım değerleri % 94,8 ile % 118,1 arasında bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Dispersif sıvı sıvı ekstraksiyon, N,N'-bis (2-hidroksi-5-bromo-benzil) 1,2 diaminopropan, kadmiyum, bakır.

ABSTRACT

**PRECONCENTRATION OF COPPER AND CADMIUM IONS WITH
DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION METHOD USING
N,N'-BIS (2-HYDROXY-5-BROMO-BENZYL) 1,2 DIAMINOPROPANE
BY FAAS DETECTION
MSC THESIS
OSMAN ARSLAN
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)

BALIKESİR, JANUARY 2016

The purpose of this study is to develop a new method for the preconcentration of Cu(II) and Cd(II) ions from plant materials and natural waters via a dispersive liquid-liquid microextraction method using N,N- bis (2-hydroxy-5-bromo-benzyl) 1,2 diaminopropane (HBDAP) as ligand with determination using FAAS. Optimum experimental conditions were determined and the applicability of the proposed method was investigated to determine Cu(II) and Cd(II) ions.

In the first step of the work, the parameters that affect complex formation and extraction, such as volume of extractant/disperser solvent, pH, the concentration of NaCl and of the ligand were optimized. The interference effects from other ions on the determination of Cu(II) and Cd(II) ions were investigated in synthetic mixtures that contain different ions. These results showed the analytical applicability of the proposed method in different kinds of samples.

The accuracy of the developed method was checked through the analysis of a certified standard reference materials (SLRS-5, River water, Tomato Leaves 1573 a). Results obtained were in agreement with certified values. The proposed method was applied to river water, seawater and a plant material. The recovery values in these samples from spike experiments were between 94.8 and 118.1 %.

KEYWORDS: Dispersive liquid liquid extraction, N,N'-bis (2-hydroxy-5-bromo-benzyl) 1,2 diaminopropane, cadmium, copper.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
2. AĞIR METALLER	4
2.1 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	5
2.2 Ağır Metallerin Çevreye Olan Etkileri	6
3. BAKIR METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	7
3.1 Bakır Metalinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	7
3.2 Bakır Metalinin Çevre Üzerindeki Etkileri	9
4. KADMİYUM METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	10
4.1 Kadmiyum Metalinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	10
4.2 Kadmiyumun Çevre Sağlığı Üzerindeki Etkileri	11
5. ÖNDERİŞTİRME	12
5.1 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu.....	13
5.2 Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon	14
6. ÇALIŞMANIN AMACI	15
7. MATERYAL VE METOT	16
7.1 Deneyleerde Kullanılan Araç ve Gereçler	16
7.2 Deneyleerde Kullanılan Reaktifler.....	16
7.3 Metal Standartları	17
7.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar	18
7.5 Çözeltilerde Kullanılan Asitler ve Bazlar	19
7.6 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı	19
7.6.1 Metal Stok Çözeltileri	19
7.6.2 Tamamlama Çözeltisi	19
7.6.3 Tampon Çözeltiler	20
7.6.4 N.N'-bis (2-hidroksi-5-bromo-benzil) 1,2 diaminopropan (HBDAP) Ligand Sentezi	20
7.6.5 HBDAP Çözeltisinin Hazırlanması	21
7.7 Yöntem	22
7.7.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	22
7.7.1.1 pH'ın Etkisi	22
7.7.1.2 Karbontetraklorür Hacminin Etkisi.....	22
7.7.1.3 Ligand Değişiminin Etkisi	23
7.7.1.4 Ligand Hacminin Etkisi	23
7.7.1.5 NaCl Değişiminin Etkisi.....	23
7.7.1.6 Yabancı İyon Etkisi.....	24
7.7.1.7 Önderiştirme Deneyleeri.....	24
7.7.2 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	25
7.7.3 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri	25

7.7.4	Örnek Analizleri	26
7.7.4.1	Referans Nehir Suyu Analizi	26
7.7.4.2	Dere Suyu Örneğinin Analizi.....	26
7.7.4.3	Deniz Suyu Örneğinin Analizi.....	27
7.7.4.4	Bitki Örneğinin Analizi.....	27
8.	BULGULAR	29
8.1	Optimum Şartların Belirlenmesi.....	29
8.1.1	pH' ın Etkisi.....	29
8.1.2	Karbontetraklorür Hacminin Etkisi	30
8.1.3	Ligand Değişiminin Etkisi.....	32
8.1.4	Ligand Hacminin Etkisi	35
8.2	NaCl Değişiminin Etkisi	37
8.3	Yabancı İyon Etkisi	38
8.4	Önderiştirme Deneyleri	40
8.5	Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	41
8.6	Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri.....	43
8.7	Örnek Analizleri	44
8.7.1	Doğal Su Örneklerinin Analizi	44
8.7.2	Bitki Örneklerinin Analizi	45
9.	SONUÇ VE ÖNERİLER	47
9.1	Optimum Şartların Belirlenmesi.....	47
9.1.1	pH' ın Etkisi.....	47
9.1.2	Karbontetraklorür Hacminin Etkisi	47
9.1.3	Ligand Değişiminin Etkisi.....	47
9.1.4	Ligand Hacminin Etkisi	48
9.1.5	NaCl Değişiminin Etkisi	48
9.1.6	Yabancı İyon Etkisi	48
9.2	Önderiştirme Deneyleri	49
9.3	Geliştirilen Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması	49
9.3.1	Doğal Su Örneklerinin Analizi	49
9.3.2	Bitki Örneği Analizi.....	50
10.	KAYNAKLAR.....	51

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.1: HBDAP ligandının yapısı.....	21
Şekil 8.1: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesine pH'ın etkisi.	29
Şekil 8.2: Cd (II) iyonlarının önderiştirilmesine pH'ın etkisi.....	30
Şekil 8.3: Cu (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl ₄ hacminin etkisi.....	31
Şekil 8.4: Cd (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl ₄ hacminin etkisi.....	32
Şekil 8.5: Ligand derişiminin Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	33
Şekil 8.6: Ligand derişiminin Cd (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	34
Şekil 8.7: Ligand hacminin Cu (II) metal iyonunun ekstraksiyonuna etkisi... ..	35
Şekil 8.8: Ligand hacminin Cd (II) metal iyonunun ekstraksiyonuna etkisi... ..	36
Şekil 8.9: NaCl derişiminin Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.....	37
Şekil 8.10: NaCl derişiminin Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.....	38
Şekil 8.11: Cu (II) için oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	42
Şekil 8.12: Cd (II) için oluşturulan kalibrasyon grafiği.....	43

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Endüstri gruplarından atılan metal türlerin dağılımı.....	6
Tablo 7.1: Metal iyonları ve markaları.....	17
Tablo 7.2: Anyon tuzları ve markaları.....	18
Tablo 7.3: Organik madde ve markası.....	18
Tablo 7.4: Tampon çözeltiler için kullanılan kimyasallar ve markaları.....	18
Tablo 7.5: Kullanılan inorganik asit ve bazlar.....	19
Tablo 8.1: Cu (II) metal iyonunun önderiştirilmesi üzerine pH etkisi.....	29
Tablo 8.2: Cd (II) metal iyonunun önderiştirilmesi üzerine pH etkisi.....	30
Tablo 8.3: Cu (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl ₄ hacminin etkisi.....	31
Tablo 8.4: Cd (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl ₄ hacminin etkisi.....	31
Tablo 8.5: Ligand derişiminin Cu (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	33
Tablo 8.6: Ligand derişiminin Cd (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	34
Tablo 8.7: Ligand hacminin Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.....	35
Tablo 8.8: Ligand hacminin Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.....	36
Tablo 8.9: NaCl derişiminin Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.....	37
Tablo 8.10: NaCl derişiminin Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.....	38
Tablo 8.11: Cu (II) için yabancı iyon etkisi.....	39
Tablo 8.12: Cd (II) için yabancı iyon etkisi.....	40
Tablo 8.13: Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna örnek hacminin etkisi.....	41
Tablo 8.14: Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna örnek hacminin etkisi.....	41
Tablo 8.15: Cu (II) iyonu için elde edilen absorbands değerleri.....	42
Tablo 8.16: Cd (II) iyonu için elde edilen absorbands değerleri.....	42
Tablo 8.17: Cu (II) için referans nehir suyu (SLRS-5),dere suyu ve deniz suyunda bulunan sonuçlar.....	44
Tablo 8.18: Cd (II) için referans nehir suyu (SLRS-5),dere suyu ve deniz suyunda bulunan sonuçlar.....	45
Tablo 8.19: Cu (II) için referans bitki örneği (1573 a Tomato Leaves) ve siyah çay örneğinde bulunan sonuçlar.....	46

Tablo 8.20: Cd (II) için referans bitki örneği (1573 a Tomato Leaves) ve siyah çay örneğinde bulunan sonuçlar.....	46
--	----

SEMBOL LİSTESİ

S_{bl} : K r n standart sapması

m : Kalibrasyon Grafiğinin Eğimi

R : Geri Kazanım

%R: Yüzde geri kazanım

ppm: Milyonda bir

LOD: Gözlenebilme sınırı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımın her aşamasında bana bilgi ve deneyimlerini aktaran, destek veren, büyük ilgi gösteren ve yüksek lisans tezimin yazılmasında yardımcı olan değerli hocam Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. DERYA KARA FISHER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığım çalışmalar sırasında destek ve yardımlarını gördüğüm, FAAS ile yapılan çalışmalarda bana yardımcı olan hocam Doç. Dr. CENNET KARADAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve bana destek veren canım annem ALİYE ARSLAN, sevgili babam MEHMET ARSLAN, abim MUHARREM ARSLAN, ablam MEHTAP YAKUT, eniştem FERAMUS YAKUT ve yeğenlerim ENES YAKUT ve BÜŞRA YAKUT'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Yirminci yüzyıl başlarından itibaren dünyada hızla artan nüfusun etkisiyle modern tarıma geçilmesi, hızlı sanayileşme ve kentleşme sonucunda çevre kirliliği problemleri ortaya çıkmaya başlamıştır. Endüstrileşme ve kentleşmenin sonucu olarak artan çevre kirliliği ile birlikte toprak kirliliğinde artışlar meydana gelmiş ve bu kirlilik düzeyi canlılar üzerinde tehlikeli olabilecek boyutlara ulaşmıştır. Doğrudan ve dolaylı yollarla oluşabilen çevre ve toprak kirliliğine paralel olarak gıda kaynakları, besin zinciri yoluyla kirlenmeye uğramakta ve insanlar için önemli sağlık sorunları oluşturabilmektedir [1].

Çevrenin canlı öğelerinin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen, cansız öğelerin üzerinde ise yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması olayına "çevre kirliliği" adı verilmektedir. Hızla artan insan nüfusu ihtiyaçları arttırmakta, insan eliyle yaratılan kirliliğin tabiata ve çevreye verdiği zararın boyutu her geçen gün artmaktadır. Daha sağlıklı ve uzun bir ömür sağlayabilmek amacıyla dönük bazı gelişmelerin, kırsal ve kentsel alanlarda doğal kaynakları bozduğu, su, hava, toprak kirlenmesine yol açtığı, bitki ve hayvan varlığına ve sağlığına zarar verdiği açıkça görülebilen bir gerçek haline gelmiştir [2].

Çevre kirliliğine neden olan metal kirleticiler, etkilediği ortamın niteliğine göre kirlilik; hava, su ve toprak kirliliği olarak sınıflandırılabilir. Hava kirliliği içerisinde endüstrinin payı ülkeden ülkeye değiştiği gibi ülkelerin endüstride kullandığı teknolojiye göre de değişiklik göstermektedir. Demir çelik ve metal endüstrisi, maden endüstrisi, kimya endüstrisi, petrol endüstrisi, kağıt endüstrisi, tekstil endüstrisi, çimento endüstrisi hava kirliliğine neden olan başlıca endüstri kuruluşlarıdır. Toprak kirliliği, bilindiği gibi temizlenmesi en zor, kimi zaman da mümkün olmayan tehlikeli bir ortam yaratır. Bilinçsizce yapılan ilaçlama, gübreleme ve sulama, kaliteli ve birinci sınıf toprakların yerleşim ve çeşitli endüstri kuruluşları için kullanıma açılması, toprak kirliliğini hızlandırmıştır. Toplumun yapısı değişip kentleşme ve endüstrileşme süreci geliştikçe, su kaynaklarının çok yönlü kullanımı artmakta pek çok metal kirleticiler de sulara karışıp su kirliliği yaratarak, su

kaynaklarının sulama, su ürünleri vb. çeşitli amaçlar için kullanılabilirliğini azaltmaktadır. Tarım ilaçları, böcek öldürücüler, kimyasal gübreler, evlerden, ticaret ve sanayi kuruluşlarından kaynaklanan atıkları da su kirliliğine neden olmaktadır [3].

Çevre kirliliği yaratan kirleticiler içinde en tehlikelisi olan ağır metal kirlenmesinin önüne geçmek için, endüstriyel kuruluşların atık suları fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere üç ana grupta arıtılmaktadır. Bunlardan fiziksel arıtmada çöktürme ve flotasyon işlemleriyle çökebilir veya yüzebilen tanecikler ayrılmakta; kimyasal arıtmada çözünmüş ya da kolloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilmekte; biyolojik arıtmada ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek oluşturduğu kolay çökebilir yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer stabilize olmuş son ürünlere dönüşmektedir. Biyolojik ve kimyasal arıtma ünitelerinin yükünü azaltmak için, öncelikle fiziksel ön işlemler uygulanır. Mekanik arıtma olarak isimlendirilen ve genellikle ızgara, kum tutucu ve ön çöktürme ünitelerinden oluşan ön işlemlerden sonra, biyolojik ve kimyasal arıtma uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtmada oluşan yumaklar, mekanik işlemlerle sudan uzaklaştırılır. Ancak bu yöntemlerin yüksek maliyetli olması arıtımın düzenli olarak yapılmasını engellemektedir [3].

Toksik metaller zamanımızda en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alır. Eser elementler veya metaller çevre kirlenmesi bakımından, bol bulunan elementlerden çok daha tehlikelidir. Canlılar eser denilen bu elementlerle jeolojik devirler boyunca çok az veya hiç temas gelmedikleri için, bunlarla uyum sağlama mekanizmalarını geliştirememişlerdir. Başka bir deyişle, canlılar bu metallere hep yabancı kalmışlardır. Halbuki, eser olmayan veya bol bulunan metallerle jeolojik devirler boyunca haşır neşir olmuşlar ve onlara uyum sağlamışlardır [4].

Atık sular; yer altı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler: radyoaktif atıklar, ağır metal bileşikler, siyanür, organik çözücüler, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, hızlı sanayileşme, aşırı nüfus artışı ile birlikte artan nüfusun yaşam standartlarının yükselmesi ve kentleşme olgusu

gibi nedenlerle şehir merkezlerinde, sanayi tesislerinde ve tarımsal faaliyetler sonucunda önemli miktarlarda atık su oluşmaktadır [5].

Atık sularda kirletici etki oluşturan unsurlar;

- a) Ağır metaller ve bileşikler
- b) Patojen bakteriler ve toksinler
- c) Radyoaktif maddeler
- d) Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan bileşiklerdir [5].

2. AĞIR METALLER

Ağır metaller ile ilgili kesin bir tanım bulunmasa da; genel olarak yapılan tanımlamalarda “yoğunluk” ve “sağlık üzerine olumsuz etkileri” üzerine yoğunlaşmaktadır. Ağır metaller; yoğunluğu 5 g/cm³'ten daha yüksek olan, genel olarak çevre kirliliğine neden olan ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan metaller ile metalloidler için kullanılan genel bir terimdir. Bu gruba atom ağırlığı 24 olan kromla (Cr), metal olmayan selenyum (Se); kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), arsenik (As), kalay (Sn), alüminyum (Al), nikel (Ni), civa (Hg) ve çinko (Zn) olmak üzere 60'tan fazla metal dahil edilmektedir. Arsenik de metalloid grubunda olmasına rağmen sıklıkla ağır metal olarak sınıflandırılmaktadır [1].

Ağır metaller; doğada genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatların içerisinde bulunmaktadırlar. Ağır metallerin doğal çevirimlerden ziyade, insan faaliyetlerinin çevreye yayılımında daha etkili olduğu gözlenmektedir. Çeşitli yollarla çevreye bulaşan ağır metaller; çevreden tahıllara, metallerle kirlenmiş otlarla beslenen hayvanlardan süt ve etlerine, kirlenmiş sulardan avlanılan balıklara veya yiyecek üretimi esnasında kullanılan araç ve gereçlerden bulaşabilmektedir. Ayrıca endüstriyel atıklar ile yer altı ve içme sularına, toprağa ve havaya karışabilmektedirler [1].

İnsanın temel gereksinim maddesi olan su, zararlı kimyasallarla insan vücudunun buluşmasında köprü vazifesi görmektedir. Dolayısıyla içtiğimiz suyun önemi yaşamsal fonksiyonların düzenliliği ve sürekliliği açısından önem arz etmektedir. Dünya sağlık örgütünün raporuna göre gelişmekte olan ülkelerde neredeyse nüfusun yarısı içme suyunun gereken standartlarda olmamasından dolayı sağlık problemleri çekmektedir. İçme suyunda belli seviyenin üzerinde olması istenmeyen kimyasallar kirletici adıyla bilinir. Kirleticiler, inorganik, organik, pestisit ve dezenfektan olarak sınıflandırılabilirler. Bu kirleticiler arasında inorganik sınıfta bulunan ve sağlık açısından ciddi tehdit oluşturan ağır metaller, içme suyundaki konsantrasyonları bakımından izlenmesi gereken en önemlileridir. Ağır

metallerin içme sularından uzaklaştırılması için çeşitli yöntemlerin geliştirilmesi hızla artarak devam etmektedir [6].

Ağır metaller içme suyunda ppm (mg/L) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) konsantrasyonlarında bulunurlar. Ağır metallerin içme suyundaki limit değerlerini belirlemek önemlidir [6].

Ağır metallerin bitkiler tarafından alınma miktarı değişiktir. Bütün bitkiler toprak ve sudan kendi büyüme ve gelişimleri için şart olan ağır metalleri toplama kabiliyetine sahiptirler. Bu metaller Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo ve Ni içermektedirler. Bazı bitkiler de biyolojik fonksiyonları bilinmeyen ağır metalleri biriktirme kabiliyetine sahiptirler. Bunlar Cd, Cr, Pb, Co, Ag, Se ve Hg içermektedirler. Yüksek konsantrasyonlardaki ağır metallerin hem tolere edilebilir hem de biriktirilebilir üst sınırları farklı bitki türlerine göre değişmektedir [7].

2.1 Ağır Metallerin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Yerkabuğunda, okyanuslarda ve atmosferde 92 ve ayrıca 22 kuramsal veya gözlenen element olduğu bilinmekte olup bunların bir kısmının insan sağlığındaki rolü henüz keşfedilmemiş yüzlerce izotopu bulunmaktadır. Element ve minerallerin insan sağlığı ile olan ilişkisini, insan vücudundaki her doku, sıvı, hücre ve organda dengelerini koruduğunu bilmenin insan sağlığını korumada temel olduğu açıktır [8].

Metaller ile insan sağlığı arasındaki ilişkilerin en iyi örneklerinden birisi Japonya'nın Minamata körfezinde gözlenen metilciva salgınıdır. 1950'li yıllarda Minamata Körfezinde atıklarını doğrudan denize boşaltan kimyasal fabrikalar bulunmaktaydı. Bu fabrikaların bazıları katalizatör olarak inorganik civa kullanmaktaydı ve bunun bir kısmı denize dökülmeden metilleniyordu. Mikroorganizmalar inorganik civayı metilcivaya dönüştürmekte, daha sonra da planktonlar tarafından tutulmaktadır. Planktonlar aracılığı ile balıklara geçen metilciva besin zinciri yolu ile insanlara ulaşmaktadır. Bu yolla 1953 yılında görülen zehirlenmede 46 ölüm olmuştur. Minamata hastalığının yarattığı salgın ve benzeri olaylar, dünyanın değişik bölgelerinde, özellikle de sanayileşme ile birlikte daha sık gözlenir olmuştur [8].

Metallerin, özellikle de ağır metallerin yarattığı sağlık problemlerinin çoğu ileri derecede tanı ve tedavi olanakları gerektiren kronik hastalıklar ya da kanserlerdir. Çoğunda da tedavi imkânları kısıtlı olup sıklıkla ölüm gözlenebilmektedir [8].

2.2 Ağır Metallerin Çevreye Olan Etkileri

Endüstriyel kullanımının artmasıyla metaller ve ağır metaller öncelikle meslek hastalıkları sorunları olarak gözlenmiştir. Daha sonra toprak, su kaynaklarının kirliliğinin artmasıyla çevresel salgınlar olarak gündemimize girmeye başlamıştır. Kurşun, krom, civa, bakır, arsenik, kadmiyum önemli örneklerdir. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayılımları incelendiğinde doğal çevirimlerden ziyade insan elinin çevreye yayılımında daha etkili olduğu gözlenmektedir. Endüstriyel üretimler arasında çimento, demir-çelik, termik santraller, cam, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gibi alanlar önde gelmektedir. Ağır metallerin doğaya yayılımında en önemli etkenler sanayi kuruluşlarıdır [8].

Tablo 2.1’de bazı endüstri gruplarından atılan metal türlerinin dağılımı görülmektedir.

Tablo 2.1: Endüstri gruplarından atılan metal türlerin dağılımı.

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor- Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir- Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+

3. BAKIR METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Bakır 1B geçiş grubu elementi Kıbrıs'ta kaynakları bolca rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediğı tahmin edilmektedir. Simyacılar tarafından Venüs aynası ile gösterilmiştir [9].

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriğı diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapmasıdır [9].

Bakır yaygın olarak çevre ve gıda numunelerinde belirlenir. Bakır bir eser element olarak yaşayan tarafından gereklidir. Endüstriyel ağır metal kirliliğı gelişmiş ve gelişmemiş ülkelerde önemli bir husustur [10]. Saf bakır, özellikle elektrik sanayisinde kullanılırken kullanım alanlarına göre kimi değışiklikler yapılarak bakırın özelliklerinden yararlanılabilir. Gerek sıvı, gerek katı halde bakırla birçok element çözelti verdiğinden uzun zamandan beri, çeşitli özellikler gösteren bakır alaşımlarından faydalanılmıştır. Bakıra başka elementlerin katılması, elektrik ve ısıl iletkenliğini düşürür, fakat mekanik dayanım özelliklerini artırır. Özellikle de tuzlu ortamlardaki aşındırıcı etkiye karşı dayanıklılığı artar [11].

3.1 Bakır Metalinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Bakır elementi pek çok enzimin bir parçası olduğundan, bu elementten yoksunluk ciddi hastalıklara yol açabilmektedir. Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Vücudun günlük bakır ihtiyacı 1,5 – 3 mg arasında değışir. Bakır, vücut tarafından zor emilen bir maddedir. Besinlerdeki bakırın ancak % 5' i vücut tarafından emilir. Zeytin, badem, fındık, ceviz, taze kuru üzüm, arpa, tam buğday ekmeğı, bal, kuzu ciğeri, portakal, pancar, pekmez, brokoli, fasulye ve bezelye gibi

besin kaynaklarında bol miktarda bulunan bakır vücuda alındıktan sonra indirgenmiş halde (Cu(I)) duramaz. Bu mineral elektron kaybederek Cu (II)' ye dönüşür ve çok amaçlı fonksiyonlar için tüm canlı organizmalar tarafından kullanılır [11].

Bakırın insan vücudundaki pek çok organın çalışması veya enzimlerin üretilmesi bakımından büyük önemi vardır:

- 1) Birçok enzimin fonksiyonunu ve kalbin çalışmasını düzenler.
- 2) Kırık kemiklerin kaynamasını hızlandırır.
- 3) Vücut dokusunun yenilenmesinde ve kemik yapısının sağlamlığının artmasında görevli enzimler için gereklidir.
- 4) Protein sentezlenmesinde ve enerji üretiminde görev alır.
- 5) Beyin, sinir sistemi ve bağ dokusu sağlığı için bakır miktarı çok önemlidir [11].

İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır sağlık problemlerine yol açabilir [11].

Bakır çok yaygın kullanılan bir metal olmakla birlikte alınan bakır vücuttan atılmadığında Wilson hastalığına neden olmaktadır. Bakırın neden olduğu bu hastalık, bir çok organda ve dokuda özellikle de karaciğerde, beyinde ve gözde zehir etkisi yapabilecek seviyelerde bakır depolanması ile karakterize edilir [11].

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alındığında karaciğer hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Uzun süreli yüksek konsantrasyonlarda bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır [11].

Bakır elementi hemen hemen tüm gıdalarda ve içme sularında bulunduğundan, vücudumuzda bakırın emilim ve atılımı belirli bir düzen içinde yürür. Vücuttaki bakır düzeyi, günlük beslenmedeki bakır, molibden ve sülfat dengesine bağlıdır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme sularındaki bakır derişimini 0.05-1.5 mg/L olarak belirlemiştir [12].

3.2 Bakır Metalinin Çevre Üzerindeki Etkileri

Bakır genel olarak kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılıbilir bu nedenle de çevresel açıdan iki grubun arasında değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1’ i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım sedimente olarak çökelir [13].

4. KADMIYUM METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Doğada saf olarak bulunmayan kadmiyum, çinko ve diğer metallerle birlikte maden filizleri halinde bulunur. Genellikle çinko, bakır ve kurşun eldesinde yan ürün olarak elde edilir. Bu metal, plastik ve boya endüstrisinde kullanılır. Ziraatte kullanılan süper fosfat ve bazı gübreler bol miktarda kadmiyum içermekte ve onu çevreye yaymaktadır [14].

Kadmiyum organizmaya solunum ve gıda yoluyla girer. Gıda yoluyla alınan kadmiyum oranı daha azdır. Hayvansal gıdalardan karaciğer ve böbrekler kadmiyumca zengindir. Kadmiyum mide rahatsızlığı, bronşit, anfizem, anemi, böbrek taşı gibi hastalıklara sebep olmaktadır. Kadmiyum zehirlenmesi olan kimselerde hemoglobin seviyesinin ve üreme sistemi nekrozlarının da düştüğü görülmüştür [14].

4.1 Kadmiyum Metalinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Endüstriyel faaliyetler, gübre ve ilaç kullanımı ve sanayi atıkları aracılığıyla hava, toprak ve su ortamlarına yayılan kadmiyum besin zinciri ve solunum yoluyla insan ve hayvanların bünyelerine ulaşarak etkin olur. Kadmiyum kirliliğinin olduğu topraklarda yetişen bitkiler, bu bitkilerle beslenen hayvanlardan üretilen hayvansal gıdalar ve içme sularına karışan sanayi atıkları aracılığıyla insan bünyesine ulaşır. İnsan yaşamını etkileyen en önemli Cd kaynakları sigara dumanı (1 adet sigara 1-2 µg Cd içerir), rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, gübre kullanımı ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Dünya Sağlık Örgütü'nün bildirdiğine göre haftalık 0.4-0.5 mg (60 kg'lık insan için) tolere edilebilir olarak kabul edilmektedir. Vücuda alınan kadmiyumun % 3-8'i özellikle ciğer ve böbreklerde birikim gösterir. Bu miktar Cd tüm vücutta bulunan miktarın yaklaşık % 50'si kadardır. Kadmiyumun biyolojik yarılanma ömrünün insanlarda uzun olması sonucunda (19-38 yıl), ciğer ve böbreklerdeki kadmiyum miktarı yaşa bağlı olarak artmaktadır. Bu

nedenle yüksek Cd'dan kaynaklanan böbrek rahatsızlıkları genellikle elli yaşın üzerindeki insanlarda görülmektedir [15].

4.2 Kadmiyumun Çevre Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Kadmiyum ana materyal veya endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübre uygulamaları gibi insan aktiviteleri sonucunda toprağa ulaşmaktadır. İnsan faaliyetleriyle toprağa ulaşan Cd'un % 54-58'i fosforlu gübrelere, % 39-41'i atmosferik depolanmadan, % 2-5'i ise atık çamur ve çiftlik gübresi uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Yer kabuğunda ortalama 0.1 mg/kg, topraklarda ise 0.53 mg/kg Cd bulunmaktadır. Toprakta 3 mg/kg'dan fazla Cd toksik etkilere yol açmaktadır. Özellikle son 20-30 yıllık süreçte dünya topraklarının Cd içeriğinin arttığı bildirilmektedir. Kadmiyum içeriğindeki bu artışın en önemli nedeni olarak fosforlu gübre ve arıtma çamurlarının yoğun olarak kullanılması gösterilmektedir [15].

Toprakta Cd birikiminin en önemli nedenlerinden biri de arıtma çamuru kullanımınıdır [15].

5. ÖNDERİŞTİRME

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirmek için birçok önderiştirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlere çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon gibi yöntemler örnek olarak verilebilir [11]. Teknolojinin ilerlemesiyle yüksek saflıktaki maddelere duyulan ihtiyaç da giderek artmaktadır. Dünya nüfusunun son yıllardaki hızlı artışı, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği, enerji ve besin yetersizliği, çevre kirliliğini beraberinde getirmiştir. Bu tarz çevre ve sağlık sorunlarının giderek artması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir [16].

Eser analizdeki tekniklerinin ilerlemesiyle birlikte “eser derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı da zamanla ilerlemelere paralel olarak değişmektedir. 1940’ lardan önce, % 10^{-1} - 10^{-2} , seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise % 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak kabul edilmiştir. İlk adlandırma ve sistematik yaklaşımı öneren Kaiser’dir. Kaiser, ppm (parts per million) ve ppb (parts per billion) tanımlarını izah etmiştir. Bugünkü kabul edilen eser derişim aralığı; % 10^{-2} - 10^{-6} dir, % 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak kabul edilmiştir. İlk yapılan kantitatif eser element analizi, 1879’da Gutzeit’in kalitatif Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir [16].

Son zamanlarda geliştirilen tekniklerle eser bileşenler de ayrıca alt gruplara ayrılmıştır.

Bunlar şu şekildedir:

- a) Eser bileşenler, derişimleri 100–10000 ppm veya gramda 100–10000 mg olanlar,
- b) Mikro–eser bileşenler, derişimleri 10^{-7} - 10^{-4} ppm veya gramda 0.1-100 pg (pikogram) olanlar,
- c) Nano eser bileşenler, derişimleri 10^{-10} - 10^{-7} ppm veya gramda 0.1-100 fg (femtogram) olanlar,

Ayrıca örnek miktarı 0.1-1 mg kadarsa ve bu numunede eser bileşenin derişimi % 0.01 seviyesindeyse, buna sub-eser analiz, mikro eser analiz denir [16].

Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Eser element analizinde karşılaşılan problemler ise şöyledir:

- 1) Analit derişimi, tayin tekniğinin gözlenebilme sınırının altında kalması,
- 2) Analitin, örnek içinde homojen şekilde dağılmamış olması,
- 3) Numunenin yüksek toksiteli veya radyoaktif olması,
- 4) Analitin bulunduğu ortamda bozucu etki yapacak maddelerin varlığı,
- 5) Kalibrasyon için uygun standartların bulunamaması,
- 6) Doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmamasıdır [17].

5.1 Sıvı-sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) çoğu standart analitik metotta yaygın olarak kullanılan klasik örnek hazırlama tekniğidir. Ancak klasik LLE yöntemi, bağıl olarak çok toksik organik çözücü ve reaktif tüketimi, ekstraksiyon süresinin uzun olması nedeniyle, pahalı ve çevre dostu olmayan bir yöntemdir [18]. LLE uygulamalarında karşılaşılan bu problemleri gidermek veya azaltmak amacıyla sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) teknikleri geliştirilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. LPME ile ilgili ilk çalışmalar Liu ve Dasgupta [19] ile Jeannot ve Cantwell [20] tarafından yapılmıştır.

Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde ekstraksiyon, analitleri içeren sulu örnek çözeltilisinden su ile karışmayan çözücünün çok küçük miktarına analitlerin geçişi ile gerçekleşir [21].

5.2 Dispersif Sıvı-sıvı Mikroekstraksiyon

Rezaee ve arkadaşları [22] düşük hacimde dispersif çözücü ile birlikte mikro hacimde ekstraksiyon çözücüsünün kullanıldığı yeni bir mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir.

Yöntemin basamakları şu şekildedir; Sulu ortamdaki analit içeren örnek çözeltisi santrifüj tüpüne alınır. Bu örnek çözeltisinin içerisine dispersif ve ekstraksiyon çözelti karışımı şırınga veya mikropipet ile hızlı bir şekilde enjekte edilir. Ekstraksiyon çözücüsü toplam çözelti hacminin % 1–3' ünü oluşturur. Karışım (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü) çalkalanır ve bulutumsu bir çözelti elde edilir. Örnek içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla formları oluşur. Bu sırada analit sulu fazdan ekstraksiyon çözücü fazına ekstrakte olur. Ardından santrifüj tüpü santrifüjlenerek, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü (sediment fazı şeklinde) birbirinden ayrılır. Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun enstrümental yöntemler ile tayin edilir [23].

DSSME yönteminin avantajları sırası ile şunlardır:

- Küçük hacimde ekstraksiyon ve dispersif çözücüsü kullanılır.
- Düşük maliyetlidir ve kolay bulunabilir laboratuvar ekipmanları kullanılır.
- Dispersif çözücüsünün kullanılması geniş yüzey alanına sahip ekstraksiyon fazı oluşumuna sebep olur. Bu da ekstraksiyon verimini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda prosedürün çok daha kısa bir sürede tamamlanmasını sağlar.
- Yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir.
- Tekrarlanabilirlik yüksektir [24].

6. ÇALIŞMANIN AMACI

Doğal su örnekleri ve bitki örneklerinde eser miktardaki bir elementin tayini önderiştirme işleminden sonra derişimi artırılarak yapılır. Örnek numuneler içerisinde girişim yapabilecek katyon ya da anyon bulunuyorsa bunların ortamdaki analiz öncesinde uzaklaştırılması gerekir. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi ile girişim yapan anyon ve katyonlar ortamdaki ayrılır ve tayin edilecek metal iyonu önderiştirilerek analize hazırlanır.

Bu çalışmada eser miktarlarda bulunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının tayini için bu iyonların önderiştirilmesi ve matriks içeren ortamdaki ayrılmasını sağlayabilecek yeni bir dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin geliştirilmesi amaçlandı. Geliştirilen yöntemde, bir amino fenol bileşigi olan N,N -bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil) 1,2 diaminopropan (HBDAP) ligandının dispersif sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılabilirliğı araştırıldı. Geliştirilen yöntem ile Cu(II) ve Cd(II) için en iyi ekstraksiyonu sağlayan pH, organik çözücü cinsi, ligand derişimi, ligand hacmi, tuz etkisi, yabancı iyon etkisi gibi parametreler çalışıldı ve geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğı araştırıldı. Doğal sular ve bitki örneklerinde bulunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının yüksek geri kazanım verimi ile önderiştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yöntem geliştirildi.

7. MATERYAL VE METOT

7.1 Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Tüm reaktifler ve çözeltiler 18.2 MΩ dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı. Saf su için AQUA Reverse Osmosis System marka cihazdan yararlanıldı.

Kütle tartımları için 0,1 mg hassasiyetli Kern ALS marka analitik terazi kullanıldı.

Çözücü ve çözelti hacimlerinde kullanılmak üzere Brand marka mikropipetler kullanıldı.

pH ölçümlerinde Hanna Instruments marka HI 221 Microprocessor marka pH metre ile yapıldı.

Bakır ve kadmiyum iyonlarının sinyallerinin ölçümü için Perkin Elmer marka AAnalyst 200 model döteryum zemin düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Cu ve Cd oyuk katot lambası ışık kaynağı olarak kullanıldı.

Bulanık çözeltilerde organik fazın çökmesini sağlamak amacıyla Rotofix A marka santrifüj cihazı kullanıldı.

7.2 Deneylerde Kullanılan Reaktifler

Hazırlanan metal standartları ve tampon çözeltiler için kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır.

7.3 Metal Standartları

Deneylelerde kullanılan anyon, katyon ve hümik asit çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan bileşikler ve markaları Tablo 7.1, Tablo 7.2 ve Tablo 7.3' de verilmiştir.

Tablo 7.1: Metal iyonları ve markaları.

Metal İyonları	Metal Tuzları	Marka
Ni (II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Fluka
Fe (III)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Cr(III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Fluka
Co(II)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Mn(II)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Sr(II)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Riel de Haen
Mg(II)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Fluka
Ba(II)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Fluka
Ca(II)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Cu(II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen

Tablo 7.2: Anyon tuzları ve markaları.

Anyon	Anyon Tuzları	Marka
NO_3^-	KNO_3	Merck
CO_3^{-2}	NaHCO_3	Fluka
PO_4^{-3}	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fluka

Tablo 7.3: Organik madde ve markası.

Bileşik Adı	Markası
Hümkik Asit	Aldrich

7.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Kompleks oluşumunun incelenmesi ve pH etkisinin belirlenmesi amacıyla pH 2-10 arası tampon çözeltiler hazırlandı. Kullanılan kimyasalların isimleri ve markaları Tablo 7.4 te verilmiştir.

Tablo 7.4: Tampon çözeltiler için kullanılan kimyasallar ve markaları.

Kimyasal Adı	Bileşik Formülü	Marka
Sodyum asetat trihidrat	$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Amonyum Asetat	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	Riedel de Haen
Amonyum Klorür	NH_4Cl	Merck

7.5 Çözeltilerde Kullanılan Asitler ve Bazlar

Tampon çözeltiler hazırlanırken pH değerlerinin istenilen değerde olmasını sağlamak ve örneklerin bozundurulmasını sağlamak için kullanılan inorganik asit ve bazlar Tablo 7.5 te verilmiştir.

Tablo 7.5: Kullanılan inorganik asit ve bazlar.

Kimyasal Madde	Marka
NaOH	Fluka
HNO ₃	Sigma Aldrich
HCl	Sigma Aldrich

7.6 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı

7.6.1 Metal Stok Çözeltileri

Tablo 7.1 de verilen metal tuzları kullanılarak 1000 mg L⁻¹ metal stok çözeltileri % 2 lik HNO₃ içinde hazırlandı. 1000 mg L⁻¹ Cu (II) stok çözeltisi ve 1000 mg L⁻¹ Cd (II) stok çözeltisi kullanılarak 0,8 mg L⁻¹ Cu ve 0,4 mg L⁻¹ Cd içeren çalışma çözeltisi % 2 lik HNO₃ içinde hazırlandı.

7.6.2 Tamamlama Çözeltisi

Ekstraksiyon aşaması bittikten sonra CCl₄ içeren faza geçen metal iyonlarının FAAS ile direkt tayini için bir tamamlama çözeltisi kullanıldı. Tamamlama çözeltisi olarak 0,1 M HNO₃ içinde hazırlanmış % 0,1' lik Triton X-100 çözeltisi kullanıldı.

7.6.3 Tampon Çözeltiler

Sulu fazın pH değerinin ayarlanması için pH 2-9 arasındaki tampon çözeltiler hazırlandı.

a) pH 2 çözeltisi

1,86 g KCl hassas terazide tartılıp suda çözüldü ve pH metre ile HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak istenilen pH değeri pH metre ile ayarlandıktan sonra 250 mL ye tamamlanarak 0,1 M lık tampon çözeltisi hazırlandı.

b) pH 3-4-5 tampon çözeltileri

17,01g NaCH₃COO.3H₂O hassas terazide tartılıp suda çözüldü. pH metre ile HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak istenilen pH değeri pH metre ile ayarlandıktan sonra 250 mL ye tamamlanarak 0,5 M lık tampon çözeltileri hazırlandı.

c) pH 6-7-8 tampon çözeltilerini hazırlama

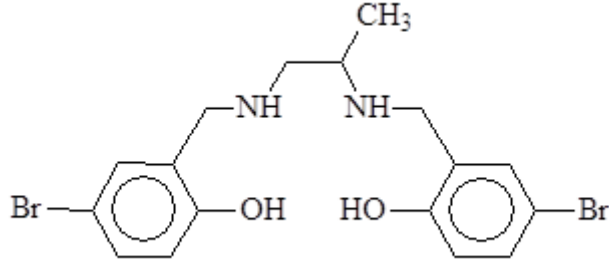
9,64 g NH₄CH₃COO hassas terazide tartılıp suda çözüldü. pH metre ile HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak istenilen pH değeri pH metre ile ayarlandıktan sonra 250 mL ye tamamlanarak 0,5 M lık tampon çözeltileri hazırlandı.

d) pH 9 tampon çözeltisi

1,34 g NH₄Cl hassas terazide tartılıp suda çözüldü ve pH metre ile HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak istenilen pH değeri pH metre ile ayarlandıktan sonra 250 mL ye tamamlanarak 0,1 M lık tampon çözeltisi hazırlandı.

7.6.4 N.N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil) 1,2 diamino propan (HBDAP) Ligand Sentezi

Çalışmanın başlangıç aşaması olarak bir amino fenol bileşiği olan N.N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil) 1,2 diamino propan (HBDAP) (Şekil 7.1) bileşiği Derya Kara [25] tarafından hazırlanan doktora tezinde verilen prosedüre göre sentezlendi. Sentez yöntemi kısaca aşağıda verilmiştir.



Şekil 7.1: HBDAP ligandının yapısı.

2 eşdeğer (40 mmol) 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ile 1 eşdeğer (20 mmol) 1,2 diaminopropan 100 mL etanol içinde 4 saat reflaks edildi. Parlak sarıya dönen çözelti soğuduğunda sarı schiff baz katısı çöktü. Etil alkol döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve katı sıcak etil alkolden tekrar kristallendirildi. Yaklaşık 10 mmol Schiff baz katısı 100 mL etanol içinde çözüldü ve 2g (52 mmol) sodyum borhidrür ilave edilerek indirgendi. Karışım 2 saat karıştırıldı ve yaklaşık 40 mL saf su ilave edilerek HBDAP çöktürüldü. Oluşan çökelek adi süzgeç kağıdından süzüldü ve etanolden tekrar kristallendirildi.

7.6.5 HBDAP Çözeltisinin Hazırlanması

Hassas terazide tartılan 0,222 g HBDAP ligandı yaklaşık 5 mL aseton içerisinde çözüldü ve daha sonra 10 mL lik balon jøjeye aktarılarak hacmine tamamlandı.

7.7 Yöntem

7.7.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

7.7.1.1 pH' ın Etkisi

Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının HBDAP ile ekstraksiyonunda pH'ın etkisini incelemek üzere pH 2-9 arasında tampon çözeltiler kullanıldı. 15 mL'lik falkon tüp içine $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cu (II) ve $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II) içeren multielement ara stok çözeltilisinden 5 mL, 10^{-2} M ligand çözeltilisinden 0,5 mL , ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 den 50 μL ve tampon çözeltilisinden 1 mL eklendi. Hazırlanan bu çözeltiler ekstraksiyonun sağlanması için 5 dk karıştırıldı. Karıştırılan örnek çözeltiler 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi ve santrifüjden sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi. Dipte kalan kısma % 0.1 lik Triton X-100 çözeltilisinden 2 mL eklendi ve elde karıştırıldı ve FAAS ile Cu (II) ve Cd(II) iyonlarına ait absorbans değerleri ölçüldü.

7.7.1.2 Karbon Tetraklorür Hacminin Etkisi

Örneklerin hazırlanması sırasında ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılacak CCl_4 miktarının belirlenmesi için 5 farklı hacimde CCl_4 kullanılarak deneyler yapıldı. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 den 30 μL ,50 μL , 80 μL ,100 μL ve 130 μL hacimlerinde alınarak 15 mL'lik falkon tüplere aktarıldı. Falkon tüplere sırasıyla 10^{-2} M ligand çözeltilisinden 0,5 mL, 1 mL pH=9 tamponu ve $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cu (II) ve $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II) içeren multielement ara stok çözeltilisinden 5 mL eklendi. Hazırlanan örnekler 5 dk süreyle elde çalkalandıktan sonra 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi. Dibe çöken kısım üzerine % 0.1 lik Triton X-100 çözeltisi eklenerek 2 mL'ye tamamlandı ve karışması için elde kısa bir süre elde çalkalandı. FAAS de ölçüm almadan önce her bir CCl_4 hacmi için kör çözelti hazırlandı. Hazırlanan örneklerde Cu (II) ve Cd (II) için absorbans sinyalleri FAAS de ölçüldü ve sinyalin en yüksek olduğu CCl_4 hacmi optimum çözücü hacmi olarak tespit edildi.

7.7.1.3 Ligand Derişiminin Etkisi

Ligand miktarının kompleks oluşturma verimine etkisi belirlenen pH için farklı ligand miktarları eklenerek incelendi. Falcon tüplere 0,4 mg L⁻¹ Cu (II) ve 0,2 mg L⁻¹ Cd(II) içeren multielement ara stok çözeltilisinden 5 mL , 1 mL pH=9 tamponu, 50 µL CCl₄ ve 2×10⁻⁴ M ,5×10⁻⁴ M ,5×10⁻³ M ,1×10⁻² M ,2×10⁻² M ve 5×10⁻² M derişimlerinde hazırlanan ligand çözeltilerinden 0,5 mL eklendi. Hazırlanan örnekler 5 dk süreyle elde çalkalandıktan sonra 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Santrifüj edildikten sonra sulu faz dekante edildi ve dipte kalan kısmın üzerine % 0,1 lik Triton X-100 çözeltilisinden 2 mL seviyesine kadar eklendi ve karıştırıldı. FAAS de Cu (II) ve Cd(II) için absorbands sinyalleri ölçüldü. En yüksek absorbands sinyalinin bulunduğu ligand derişimi optimum olarak seçildi.

7.7.1.4 Ligand Hacminin Etkisi

Belirlenen ligand derişimindeki çözeltilinin farklı hacimlerinin etkisi belirlenen pH da çalışılarak incelendi. 5×10⁻² M ligand çözeltilisinden 0,2 mL, 0,3 mL, 0,4 mL , 0,5 mL , 0,7 mL ve 1mL hacimlerinde falkon tüplere ilave edildi. Üzerine sırasıyla, 1 ml pH=9 tamponu, 0,4 mg L⁻¹ Cu (II) ve 0,2 mg L⁻¹ Cd(II) içeren multielement ara stok çözeltilisinden 5 mL ve ekstraksiyon çözücüsü olarak kullandığımız CCl₄ den 50 µL eklendi. Hazırlanan örnekler ekstraksiyon işlemini için 5 dk elde çalkalandı ve 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi ve üzerine 2 mL seviyesine kadar % 0,1 lik Triton X-100 ilave edildi. Kısa bir süre çalkalandı. FAAS ile Cu(II) ve Cd(II) iyonları için absorbands sinyalleri ölçüldü. Absorbansın en yüksek olduğu ligand hacmi optimum ligand hacmi olarak belirlendi.

7.7.1.5 NaCl Derişiminin Etkisi

Ekstraksiyon verimi üzerine NaCl derişiminin etkisini incelemek için hazırlanan 2 M NaCl çözeltilisinden 0 M, 0,01 M , 0,05 M , 0,1 M , 0,25 M ve 0,5 M NaCl derişimlerini örnek çözeltilerde elde etmek için 0 mL , 0,025 mL , 0,125 mL , 0,25 mL , 0,625 mL ve 1,25 mL hacimlerinde alınarak falkon tüplere eklendi.

Eklenen NaCl çözeltileri üzerine 1 mL pH=9 tamponu, ekstraksiyon çözücüsünden 50 µL , 5×10^{-2} M ligand çözeltilisinden 0,3 mL ve $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ Cu (II) ve $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II) içeren multielement ara stok çözeltilisinden 2,5 mL ekleyip saf su ile son hacim olan 6 mL ye tamamlandı. Falkon tüpler elde 5 dk çalkalandı ve 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Üstte kalan sulu faz dekante edildi. Dipte kalan kısmın üzerine % 0,1 lik Triton X-100 çözeltilisinden 2 mL seviyesine kadar eklendi. Elde kısa bir süre karıştırıldı. Hazırlanan bu çözeltilerin FAAS de Cu (II) ve Cd (II) ye ait sinyalleri ölçüldü ve tuz etkisinin sinyale olan etkisi incelendi.

7.7.1.6 Yabancı İyon Etkisi

Cu (II) ve Cd(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine yabancı anyon ve katyonların etkisi araştırıldı. Yabancı anyonlar (NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) ve yabancı katyonlar (Ni^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+3} , Ba^{+2}) için 1000 mg L^{-1} ve 500 mg L^{-1} humik asit stok çözeltileri hazırlandı. Ayrı ayrı falkon tüplerin içerisine farklı hacimlerde yabancı iyonlar ve humik asit stok çözeltilerinden eklendi. Her bir falkon tüpe sırasıyla $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ Cu (II) ve $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II) ara stok çözeltilisinden 2,5 mL, 1 mL pH=9 tamponu, 5×10^{-2} M ligand çözeltilisinden 0,3 mL ve CCl_4 'den 50 µL eklendi ve son hacim 5 mL olacak şekilde saf su ile tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 5 dk süreyle elde çalkalandı ve 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Üstte kalan sulu faz dekante edildi ve dipte kalan kısım % 0,1 lik Triton X-100 ile 2 mL seviyesine kadar tamamlandı. Cu (II) ve Cd(II) ye ait absorbans sinyalleri FAAS de ölçüldü. Eklenen yabancı iyonların Cu ve Cd sinyaline olan etkisi incelendi.

7.7.1.7 Önderiştirme Deneyleri

5 farklı önderiştirme deneyi yapılarak çalışılan yöntemin önderiştirme için uygunluğu incelendi. Denemelerde son hacimler saf su ile 5 mL , 10 mL , 20 mL , 30 mL ve 40 mL ye tamamlandı. 5 adet falkon tüpe 1 mL pH=9 tamponu , 5×10^{-2} M ligand çözeltilisinden 0,3 mL , ekstraksiyon çözücüsü olarak kullandığımız CCl_4 den 50 µL ve $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ Cu (II) ve $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cd(II) içeren çözeltiliden 2,5 mL eklendi.

Son hacimler saf su ile 5 mL, 10 mL ,20 mL , 30 mL ve 40 mL ye tamamlandı. Ekstraksiyon işlemi için falkon tüpler 5 dk çalkalandı ve 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Üstte kalan sulu faz dekante edildikten sonra 2 mL seviyesine kadar % 0,1 lik Triton X-100 ile tamamlandı. Elde kısa bir süre karıştırıldı ve FAAS de ölçüme hazır hale getirildi. Cu (II) ve Cd(II) ye ait absorbans sinyalleri FAAS de ölçüldü.

7.7.2 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Falkon tüplerin içerisine 0,8 mg L⁻¹ Cu (II) ve 0,4 mg L⁻¹ Cd(II) içeren multi element ara stok çözeltisinden 0 mL , 0,25 mL, 0,5 mL , 1 mL , 1,5 mL , 2 mL hacminde eklendi. Her bir falkon tüpe 1 mL pH=9 tamponu eklendikten sonra 10 mL hacmine kadar saf su ile tamamlandı. 5×10⁻² M ligand çözeltisinden 0,3 mL ve 50 µL CCl₄ ekstraksiyon çözücüsü eklendi ve falkon tüpler 5 dk elde çalkalandı ardından 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Santrifüj işlemi bittikten sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi ve % 0,1 lik Triton X-100 ile 1 mL seviyesine tamamlandıktan sonra kısa bir süre elde çalkalandı.

Standart çözeltilerin içerisinde bulunan Cu (II) ve Cd (II) metaline ait absorbans sinyalleri ölçüldü. Standartların içerisinde bulunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının konsantrasyonlarına karşı absorbans sinyalleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturuldu.

7.7.3 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 10 tane farklı kör örneğine geliştirilen önderiştirme yöntemi uygulanarak FAAS ile Cu(II) ve Cd (II) sinyalleri ölçüldü. Gözlenebilme sınırı kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü (3Sbl/m), tayin sınırı ise kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü (10Sbl/m) ile hesaplandı.

7.7.4 Örnek Analizleri

7.7.4.1 Referans Nehir Suyu Analizi

SLRS-5 Referans Nehir suyu örneğinde Cu (II) ve Cd (II) derişimlerinin tayini yapılarak uygulanan yöntemin doğruluğu belirlendi. Referans su örneğinden 10 mL beher içerisine aktarıldı ve 1 mL pH 9 tamponu eklendikten sonra NaOH çözeltisi ile pH değeri 9 a ayarlandı. Üzerine 5×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, CCl₄ den 50 µL eklendi. Ayrıca 3 tane falkon tüp içerisinde üstte verilen SLRS-5 içeren örnekden 10 mL katıldı ve üzerine 0,5 mg L⁻¹ Cd içeren metal çözeltisinden 200 µL eklendi ve 5 dk elde çalkalandı. 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi ve santrifüj işlemi bittikten sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi. % 0,1 lik Triton X-100 ile 1 mL seviyesine tamamlandıktan sonra elde kısa bir süre çalkalandı. Bu ekstratlardaki Cu (II) ve Cd (II) a ait absorbans sinyalleri ölçüldü ve bulunan sonuçlar karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı.

7.7.4.2 Dere Suyu Örneğinin Analizi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin dere suyu için uygulanabilirliği incelendi. İnceleme için Küçükbostancı deresinden alınan örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Dere suyu örneği Whatman süzgeç kağıdından sonra 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz asetat membran filtreden geçirilerek süzüldü. Nitrik asit ile pH' sı 1,8 yapılan dere suyu örnekleri temiz polietilen kaplarda saklandı.

Analiz edilecek olan dere suyu örneğinden 10 mL 6 adet beher içine aktarıldı ve pH değeri 9 oluncaya kadar NaOH çözeltisi ilave edildi. Falkon tüplere aktarılan dere suyu örneklerinin içerisine 5×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullandığımız CCl₄ den 50 µL eklendi. Bu hazırlanan örneklerin 3 tanesine 0,4 mg L⁻¹ Cd ve 0,8 mg L⁻¹ Cu içeren multi element ara stok çözeltisinden 0,25 mL eklendi. Falkon tüplerin ağızları kapatılarak 5 dk elde karıştırıldı ve 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildi. Santrifüj işlemi bittikten sonra üstte kalan sulu faz

dekante edildi ve % 0,1 lik Triton X-100 ile 1 mL seviyesine tamamlandıktan sonra elde kısa bir süre çalkalandı.

Cu (II) ve Cd (II) katılan ve katılmayan dere suyu örneklerinden elde edilen ekstraktlardaki Cu(II) ve Cd(II) ye ait olan sinyaller FAAS ile ölçüldü. Bulunan sonuçlarda % geri kazanım değerleri her iki element içinde hesaplandı.

7.7.4.3 Deniz Suyu Örneğinin Analizi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin deniz suyu için uygulanabilirliği incelendi. Deniz suyu örneği Balıkesir'in Edremit Sahilinden alınmıştır. Deniz suyu örneği önce Whatman süzgeç kağıdından sonra 0.45 µm gözenek boyutuna sahip selüloz asetat membran filtreden geçirilerek süzüldü. Nitrik asit ile pH'ı 1,8 e ayarlanan örneğimiz polietilen kaplarda saklandı.

Analize hazırlanan deniz suyu örneğinden 10 mL 6 adet beher içerisine aktarıldı ve pH değeri 9 oluncaya kadar NaOH çözeltisi ilave edildi. Falkon tüplere aktarılan deniz suyu örneklerinin içerisine 5×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullandığımız CCl_4 den 50 µL eklendi. Bu hazırlanan örneklerin 3 tanesine $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cd ve $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ Cu içeren multi element ara stok çözeltisinden 0,25 mL ekledikten sonra falkon tüplerin ağzı kapatıldı ve 5 dk elde karıştırıldı. 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildikten sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi ve % 0,1 lik Triton X-100 ile 1 mL seviyesine tamamlandıktan sonra elde kısa bir süre çalkalandı.

Cu (II) ve Cd (II) katılan ve katılmayan deniz suyu örneklerinden elde edilen ekstraktlardaki Cu(II) ve Cd(II) ye ait olan sinyaller FAAS ile ölçüldü. Bulunan sonuçlardan % geri kazanım değerleri her iki element içinde hesaplandı.

7.7.4.4 Bitki Örneğinin Analizi

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin bitki örnekleri için uygulanabilirliği incelendi. Bu amaçla siyah çay analiz için seçildi.

Siyah ay örneğinin analize hazır hale gelebilmesi için yaş yakma yöntemi kullanıldı. Siyah ay örneklerinden yaklaşık 0,5 g tartılarak 50 mL lik beherlere konuldu. Tartılan ay örneklerinin üzerine 10 mL % 65 lik derişik HNO₃ eklendi ve beherlerin üzeri saat camı ile kapatılarak 1 gece bekletildi. Siyah ay örneklerinin ağızları saat camıyla kapalı olarak eker ocak içinde ısıtıcı üzerinde yaklaşık 2 saat süreyle kaynaması sağlanarak bozundurma işlemi yapıldı. Beherler kurulaşmaya yakın ısıtıcı üzerinden alınarak soğumaya bırakıldı. Beherlere saf su eklenip örnekler seyreltildi ve 50 mL lik balon jodelere aktarılarak saf su ile hacmine tamamlandı.

6 adet 15 mL lik falkon tüp içerisine yaş yakma sonucu elde edilen siyah çay örneklerinden 10 mL alındı ve üzerine 1 mL pH 9 tamponu eklendikten sonra NaOH zeltisi ile pH değeri 9 a ayarlandı. Bu hazırlanan örneklerin 3 tanesine 0,4 mg L⁻¹ Cd ve 0,8 mg L⁻¹ Cu içeren multi element ara stok çözeltisinden 200 L eklendi. Örneklerin zerine 5×10⁻² M ligand çözeltisinden 0,3 mL, 50 L CCl₄ ekledikten sonra falkon tüplerin ağzı kapatıldı ve 5 dk elde karıştırıldı. 4000 rpm de 10 dk santrifüj edildikten sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi ve % 0,1 lik Triton X-100 ile 1 mL seviyesine tamamlandıktan sonra elde kısa bir süre çalkalandı.

Bitki rneklerindeki Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için Tomato Leaves örneğine yukarıda siyah çay için verilen yöntem uygulandı.

Cu (II) ve Cd (II) katılan ve katılmayan bitki ve referans örneklerinden elde edilen ekstraktlardaki Cu(II) ve Cd(II) ye ait olan sinyaller FAAS ile lld. Bulunan sonuçlarda % geri kazanım değerleri her iki element içinde hesaplandı.

8. BULGULAR

8.1 Optimum Şartların Belirlenmesi

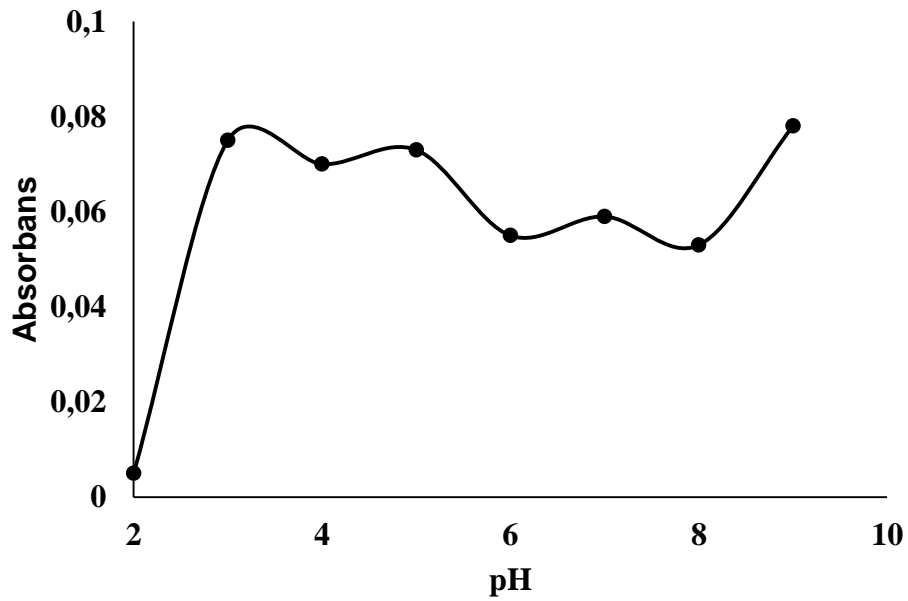
8.1.1 pH' ın Etkisi

Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi pH 2-9 arasında hazırlanan örneklerin analizi ile incelendi. Ortamın pH'ının sürekli sabit kalması için uygun tamponlar kullanıldı.

Elde edilen sonuçlar Tablo 8.1, Tablo 8.2 , Şekil 8.1 ve Şekil 8.2 de verildi.

Tablo 8.1: Cu (II) iyonunun önderiştirilmesine pH'ın etkisi.

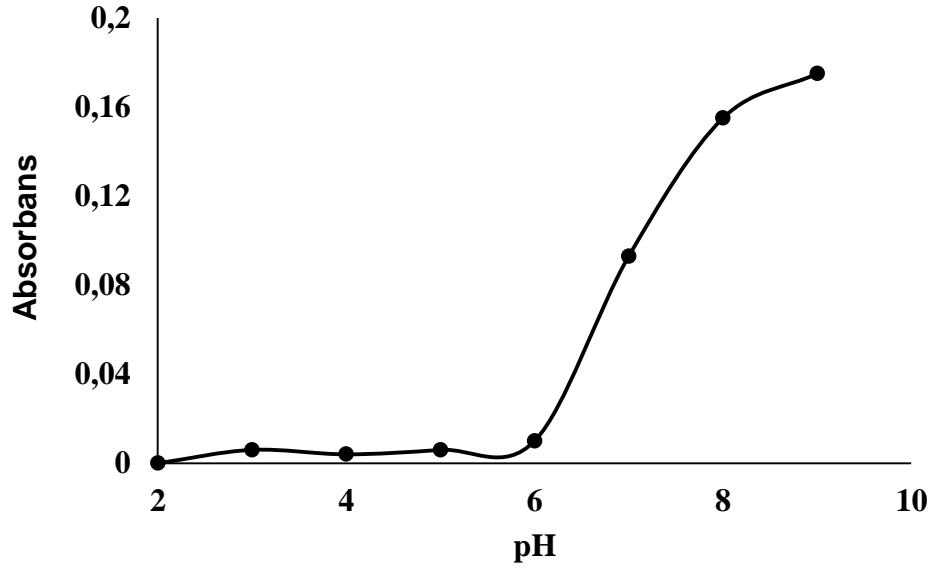
pH	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbans	0,005	0,075	0,070	0,073	0,055	0,059	0,053	0,078



Şekil 8.1: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesine pH'ın etkisi.

Tablo 8.2: Cd (II) iyonlarının önderiştirilmesine pH'ın etkisi.

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	
Absorbans	0	0,006	0,004	0,006	0,010	0,010	0,093	0,155	0,175



Şekil 8.2: Cd (II) iyonlarının önderiştirilmesine pH'ın etkisi.

Farklı pH tamponları kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen absorbans değerleri incelendiğinde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının aynı anda ekstrakte olabildiği maksimum sinyal değerleri pH 9'da elde edilmiştir. O nedenle bu pH değeri bundan sonraki çalışmalarda deneysel pH değeri olarak seçildi.

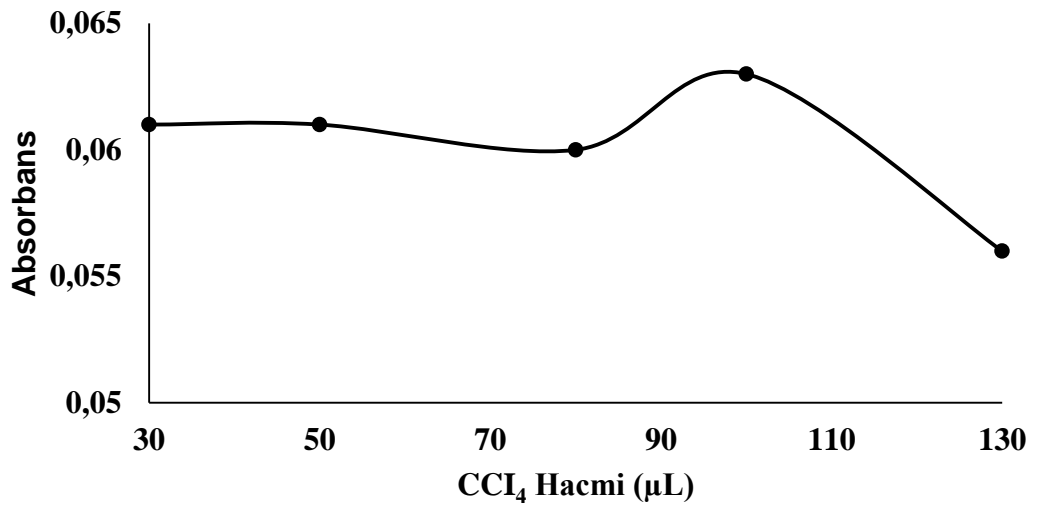
8.1.2 Karbontetraklorür Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 'ün hacminin Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi 30 μ L-130 μ L arasında CCl_4 örneklere katılarak incelendi.

Elde edilen sonuçlar Tablo 8.3 , Tablo 8.4 , Şekil 8.3 , Şekil 8.4 de verildi.

Tablo 8.3: Cu (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl₄ hacminin etkisi.

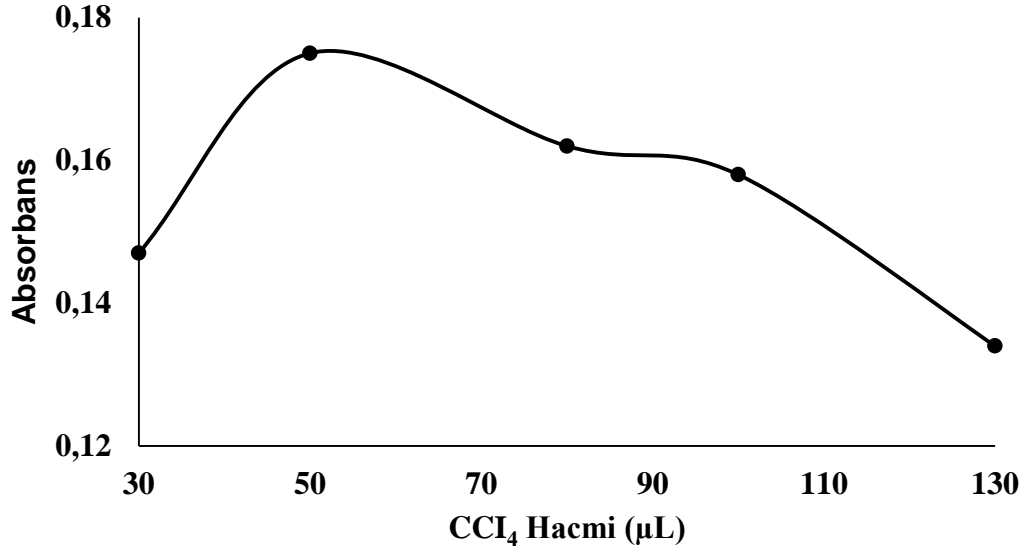
CCl ₄ Hacmi (μL)	Absorbans
30	0,061
50	0,061
80	0,060
100	0,063
130	0,056



Şekil 8.3: Cu (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl₄ hacminin etkisi.

Tablo 8.4: Cd (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl₄ hacminin etkisi.

CCl ₄ Hacmi (μL)	Absorbans
30	0,147
50	0,175
80	0,162
100	0,158
130	0,134



Şekil 8.4: Cd (II)'nin ekstraksiyon verimine CCl₄ hacminin etkisi.

Tablo 8.3 , Tablo 8.4 , Şekil 8.3 ve Şekil 8.4 den de görüldüğü gibi her iki elementinde aynı anda ekstrakte olabildiği maksimum sinyal değerleri 50 µL CCl₄ ile elde edildi. O nedenle aksi söylenmedikçe bundan sonraki çalışmalar 50 µL CCl₄ varlığında gerçekleştirildi.

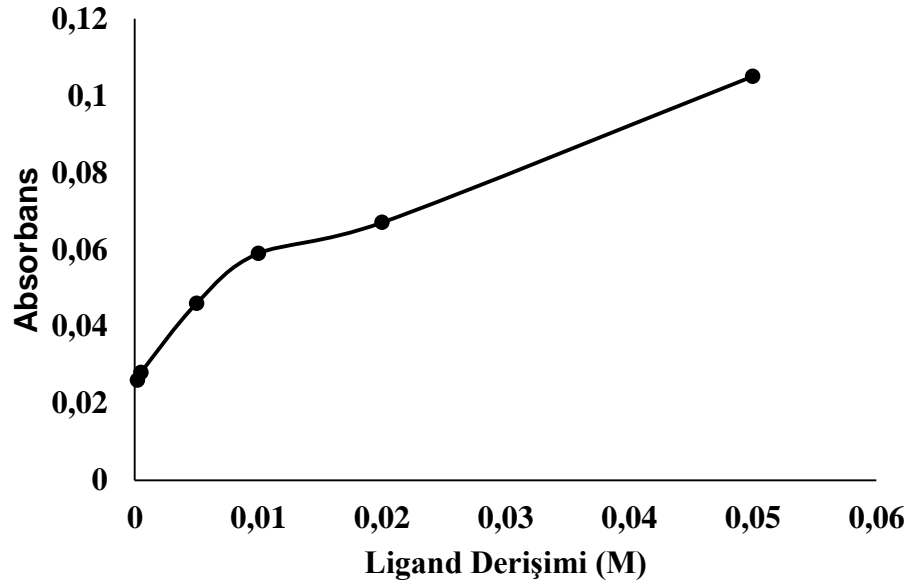
8.1.3 Ligand Derişiminin Etkisi

Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının en iyi kompleks oluşturduğu ligand derişimini belirlemek için farklı derişimlerde ligand içeren çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilere geliştirilen yöntem pH 9 da 50 µL CCl₄ ve Tablo 8.5 ve Tablo 8.6 da verilen derişimlerdeki ligand çözeltilerinden 0,5 mL kullanılarak uygulandı.

Elde edilen sonuçlar Tablo 8.5 , Tablo 8.6 , Şekil 8.5 , Şekil 8.6 da verildi.

Tablo 8.5: Ligand derişiminin Cu (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

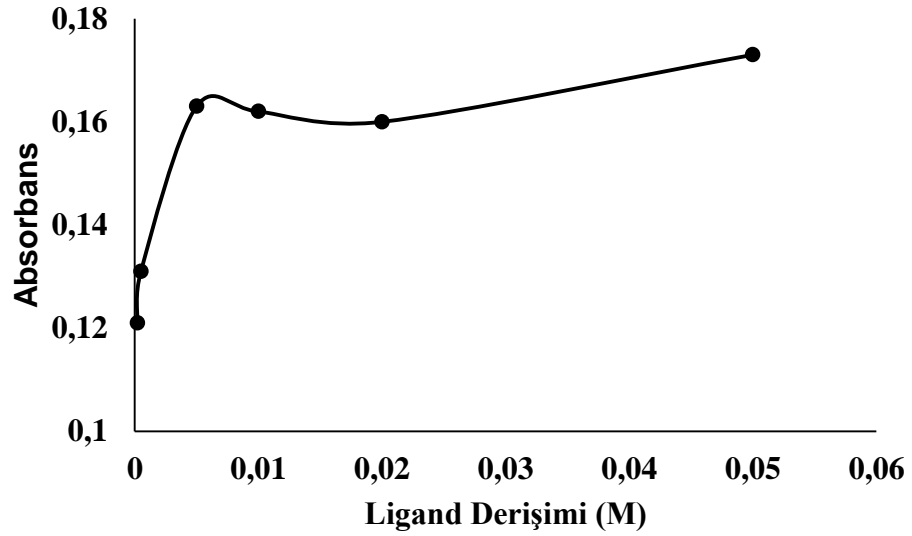
Ligand Derişimi (M)	Absorbans
2×10^{-4}	0,026
5×10^{-4}	0,028
5×10^{-3}	0,046
1×10^{-2}	0,059
2×10^{-2}	0,067
5×10^{-2}	0,105



Şekil 8.5: Ligand derişiminin Cu (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

Tablo 8.6: Ligand derişiminin Cd (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

Ligand Derişimi (M)	Absorbans
2×10^{-4}	0,121
5×10^{-4}	0,131
5×10^{-3}	0,163
1×10^{-2}	0,162
2×10^{-2}	0,160
5×10^{-2}	0,173



Şekil 8.6: Ligand derişiminin Cd (II) iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

Tablo 8.5, Tablo 8.6, Şekil 8.5, Şekil 8.6'dan da görüldüğü gibi her iki elementinde aynı anda ekstrakte olabildiği maksimum sinyal değerleri 0,05 M ligand derişiminde çalışıldığında elde edildi. O nedenle aksi söylenmedikçe bundan sonraki çalışmalar 0,05 M ligand varlığında gerçekleştirildi.

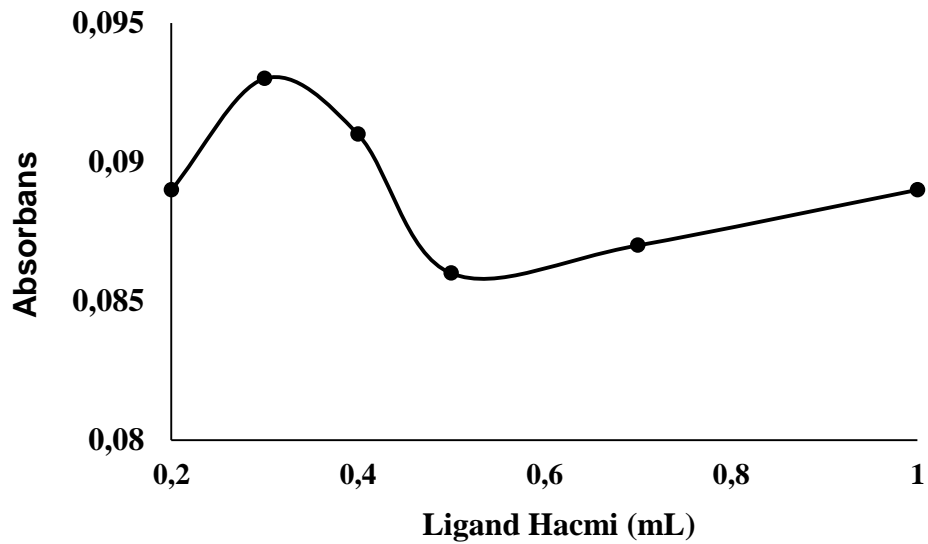
8.1.4 Ligand Hacminin Etkisi

Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine 0,05 M ligand çözeltilisinin hacminin etkisi incelendi. pH 9 da 50 µL CCl₄ ve Tablo 8.7 ve Tablo 8.8 de verilen hacimlerdeki 0,05 M ligand çözeltileri kullanılarak geliştirilen yöntem uygulandı.

Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo 8.7, Tablo 8.8, Şekil 8.7, Şekil 8.8 de verildi.

Tablo 8.7: Ligand hacminin Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

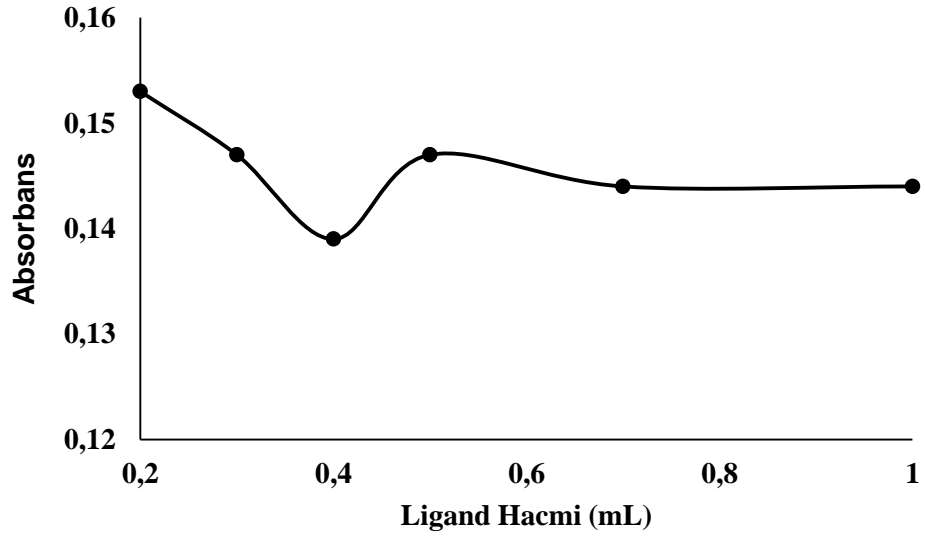
Ligand Hacmi (mL)	Absorbans
0,2	0,089
0,3	0,093
0,4	0,091
0,5	0,086
0,7	0,087
1,0	0,089



Şekil 8.7: Ligand Hacminin Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

Tablo 8.8: Ligand hacminin Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

Ligand Hacmi (mL)	Absorbans
0,2	0,153
0,3	0,147
0,4	0,139
0,5	0,147
0,7	0,144
1,0	0,144



Şekil 8.8: Ligand Hacminin Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

Tablo 8.7, Tablo 8.8, Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'den de görüldüğü gibi her iki elementinde aynı anda ekstrakte olabildiği maksimum sinyal değerleri 0,3 mL ligand çözeltisi ile yapılan çalışmalardan elde edildi. O nedenle söylenmedikçe bundan sonraki çalışmalar 0,3 mL 0,05 M ligand varlığında gerçekleştirildi.

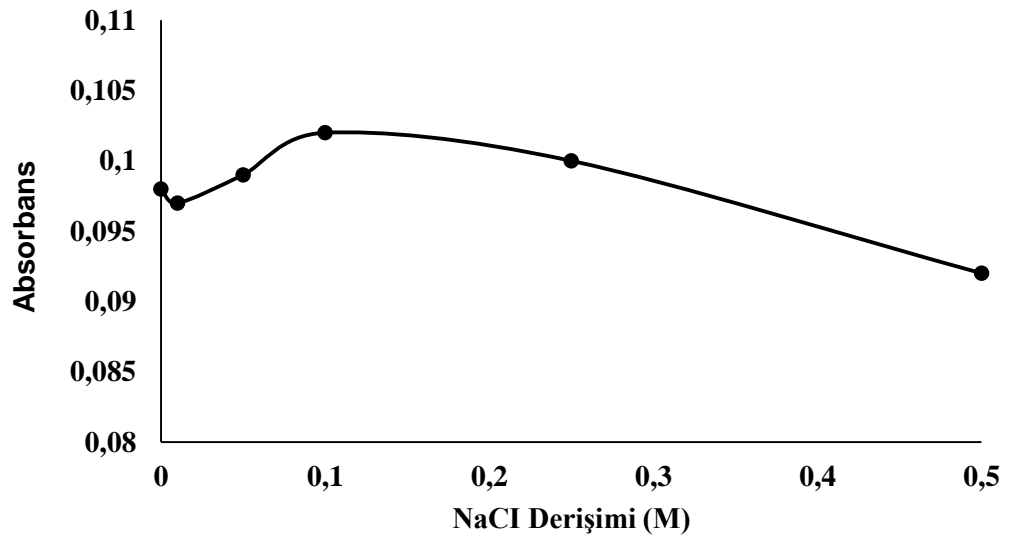
8.2 NaCl Derişiminin Etkisi

NaCl tuzunun derişiminin Cu(II) ve Cd (II) metal iyonlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelendi.

Elde edilen sonuçlar Tablo 8.9 , Tablo 8.10 , Şekil 8.9 ve Şekil 8.10 da verildi.

Tablo 8.9: NaCl derişiminin Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

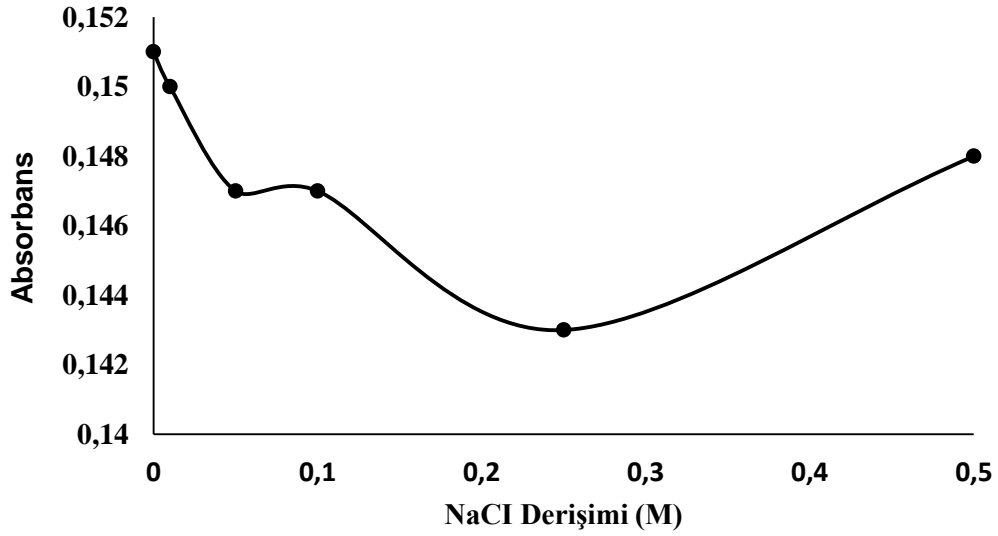
NaCl Derişimi (M)	Absorbans
0,00	0,098
0,01	0,097
0,05	0,099
0,10	0,102
0,25	0,100
0,50	0,092



Şekil 8.9: NaCl derişiminin Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

Tablo 8.10: NaCl derişiminin Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

NaCl Derişimi (M)	Absorbans
0,00	0,151
0,01	0,150
0,05	0,147
0,10	0,147
0,25	0,143
0,50	0,148



Şekil 8.10: NaCl derişiminin Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna etkisi.

Tablo 8.9 , Tablo 8.10 , Şekil 8.9 ve Şekil 8.10 da verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi NaCl'ün her iki element için elde edilen absorbans sinyalleri üzerine etki etmediği görüldü. O nedenle bundan sonraki çalışmalarda NaCl ilave edilmedi.

8.3 Yabancı İyon Etkisi

Analit içerisinde bulunan girişimcilerin etkilerini saptamak için örneklerde bulunması muhtemel yabancı iyon türlerinin Cu (II) ve Cd (II) iyonuna ait sinyallere olan etkisi incelendi. 0,4 mg L⁻¹ Cu ve 0,2 mg L⁻¹ Cd ve farklı derişimlerde yabancı

iyon içeren çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar ve analizin % geri kazanımı Tablo 8.11 ve Tablo 8.12 de verildi.

Tablo 8.11: Cu (II) iyonu için yabancı iyon etkisi.

Yabancı İyon	Eklenen yabancı iyon derişimi (mg L⁻¹)	% Geri Kazanım
Sr ⁺²	100	109,7 ± 2,6
Mg ⁺²	100	112,3 ± 0,7
Ca ⁺²	100	114,7 ± 2,5
NO ₃ ⁻	100	120,8 ± 1,4
CO ₃ ⁻²	100	118,8 ± 1,4
PO ₄ ⁻³	100	112,1 ± 4,3
Ni ⁺²	50	106,7 ± 1,0
Cr ⁺³	50	109,9 ± 8,1
Co ⁺²	50	109,1 ± 2,4
Mn ⁺²	50	113,9 ± 4,8
Pb ⁺²	50	118,7 ± 1,7
Hümik Asit	50	124,8 ± 3,4
Fe ⁺³	10	114,8 ± 4,5
Ba ⁺²	10	97,1 ± 6,4

Tablo 8.12: Cd (II) iyonu için yabancı iyon etkisi.

Yabancı İyon	Eklenen yabancı iyon derişimi (mg L⁻¹)	% Geri Kazanım
Sr ⁺²	100	105,5 ± 7,0
Mg ⁺²	100	111,1 ± 1,0
Ca ⁺²	100	113,3 ± 1,8
NO ₃ ⁻	100	121,8 ± 3,9
CO ₃ ⁻²	100	115,4 ± 3,6
PO ₄ ⁻³	100	113,5 ± 2,7
Hümik Asit	50	102,9 ± 5,9
Ni ⁺²	10	106,1 ± 5,3
Cr ⁺³	10	100,9 ± 6,6
Co ⁺²	10	114,2 ± 9,8
Mn ⁺²	10	97,1 ± 2,1
Pb ⁺²	10	96,4 ± 3,5
Fe ⁺³	10	99,8 ± 1,9
Ba ⁺²	10	93,5 ± 3,2

8.4 Önderiştirme Deneyleri

5 farklı hacimde Cu (II) ve Cd (II) içeren örnek çözeltiler geliştirilen yöntem ile analiz edilerek örnek hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ekstraksiyonuna olan etkisi incelendi.

Elde edilen sonuçlar Tablo 8.13 ve Tablo 8.14 de verilmiştir.

Tablo 8.13: Cu (II) iyonunun ekstraksiyonuna örnek hacminin etkisi.

Hacim (mL)	Son Hacim (mL)	Bulunan Ortalama (mg L⁻¹)	% Geri Kazanım
5	2	1,08 ± 0,01	107,8 ± 0,98
10	2	0,99 ± 0,03	98,7 ± 3,15
20	2	0,96 ± 0,03	95,6 ± 3,47
30	2	0,79 ± 0,02	79,1 ± 2,47
40	2	0,71 ± 0,05	70,9 ± 4,63

Tablo 8.14: Cd (II) iyonunun ekstraksiyonuna örnek hacminin etkisi.

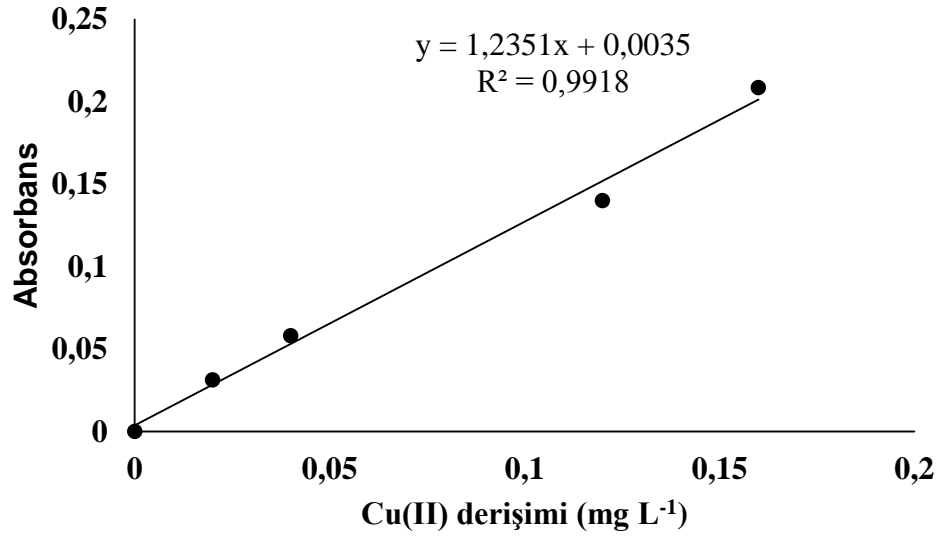
Hacim (mL)	Son Hacim (mL)	Bulunan Ortalama (mg L⁻¹)	% Geri Kazanım
5	2	1,03 ± 0,01	103,3 ± 0,94
10	2	0,97 ± 0,03	96,9 ± 2,78
20	2	0,96 ± 0,04	96,4 ± 4,29
30	2	0,90 ± 0,02	90 ± 2,40
40	2	0,90 ± 0,04	89,7 ± 3,85

8.5 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Cu (II) ve Cd (II)' nin farklı derişimlerde hazırlanan standartları kullanılarak geliştirilen yöntem bu çözeltilere uygulandı. Elde edilen ekstraktların absorbens değerlerine karşı Cu(II) ve Cd(II) standart çözeltilerinin derişimi grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Cu (II) ve Cd (II) için elde edilen absorbens değerleri Tablo 8.15 , Tablo 8.16 da ve çizilen kalibrasyon eğrileri Şekil 8.11 ve Şekil 8.12' de verildi.

Tablo 8.15: Cu (II) iyonu için bulunan absorbans değerleri.

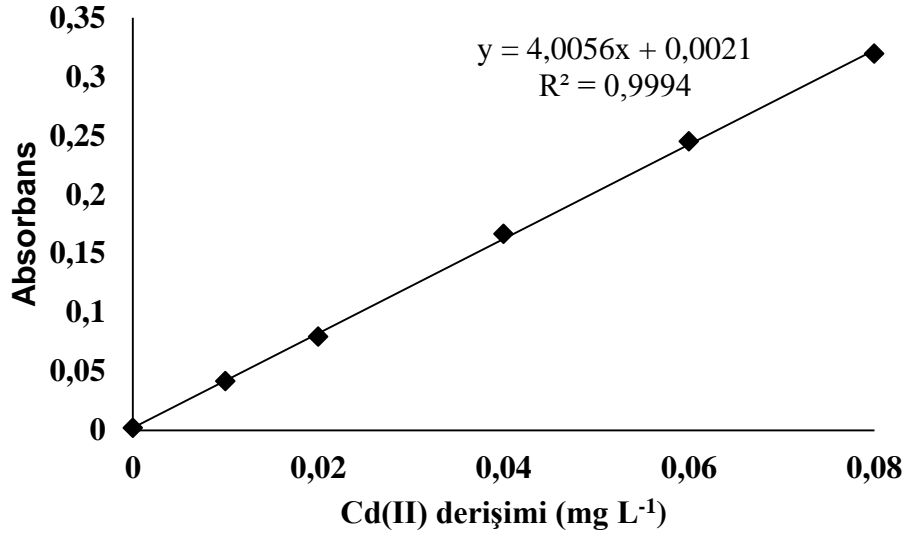
Cu(II) (mg L⁻¹)	Absorbans
0	0,001
0,02	0,025
0,04	0,047
0,12	0,097
0,16	0,191



Şekil 8.11: Cu (II) için oluşturulan kalibrasyon grafiği.

Tablo 8.16: Cd (II) için bulunan absorbans değerleri.

Cd(II) (mg L⁻¹)	Absorbans
0	0,002
0,01	0,042
0,02	0,079
0,04	0,167
0,06	0,245
0,08	0,319



Şekil 8.12: Cd (II) için oluşturulan kalibrasyon grafiği.

8.6 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

Geliştirilen yöntemin FAAS ile ölçülebilen minimum konsantrasyon değerini saptayabilmek amacıyla Cu(II) ve Cd (II) içermeyen 10 ayrı kör çözeltiler optimize edilen şartlarda hazırlandı ve damla oluşumundan sonra ayrı ayrı tamamlanarak oluşturulan çözeltiler FAAS ile okutuldu. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda Cu (II) ve Cd (II) içeren çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin absorbans değerleri FAAS ile okutularak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü (3Sbl/m ve 10Sbl/m) ile hesaplandı. Elde edilen sonuçlardan 10 kat önderiştirme ile Cu (II) için gözlenebilme sınırı 1,98 µg L⁻¹ Cu ve tayin sınırı ise 6,6 µg L⁻¹ Cu olarak ve Cd (II) için elde edilen gözlenebilme sınırı 0,69 µg L⁻¹ Cd ve tayin sınırı ise 2,29 µg L⁻¹ Cd olarak bulundu.

8.7 Örnek Analizleri

8.7.1 Doğal Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntemin referans nehir suyunda (SLRS-5), dere suyu ve deniz suyunda Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini için uygulanabilirliği incelendi. pH değeri 9 a ayarlanan örneklerden 6 adet falkon tüp içerisine 10 mL alındı ve bu örneklere geliştirilen yöntem uygulandı.

Uygulanan yöntemin doğruluğunun kontrolü için dere suyu ve deniz suyu örneklerinin 3 tanesine 0,8 mg L⁻¹ Cu (II) ve 0,4 mg L⁻¹ Cd (II) içeren çözeltiden 0,25 mL eklendi. Referans nehir suyu içeren 3 falkon tüpe 0,5 mg L⁻¹ Cd (II) içeren çözeltiden 200 µL eklendi. Çözeltiler için elde edilen sonuçlar Tablo 8.17 ve Tablo 8.18 de verildi.

Tablo 8.17: Cu (II) için referans nehir suyu (SLRS-5), dere suyu ve deniz suyunda bulunan sonuçlar.

	İlave Edilen (µg L⁻¹)	Bulunan (µg L⁻¹)	% Geri Kazanım
SLRS-5 (Referans nehir suyu)	-	15,50 ± 0,58	89,05
Dere Suyu	-	4,95 ± 0,47	-
	20	26,27 ± 1,23	106,60
Deniz Suyu	-	4,68 ± 0,49	-
	20	26,81 ± 1,24	110,66

- SLRS-5 örneğindeki referans Cu derişimi =17.4 ± 1.3 µg L⁻¹

Tablo 8.18: Cd (II) için referans nehir suyu (SLRS-5), dere suyu ve deniz suyunda bulunan sonuçlar.

	İlave Edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım
SLRS-5 (Referans nehir suyu)	-	<LOD	-
	10	10,85 \pm 0,98	108,48
Dere Suyu	-	<LOD	-
	10	11,52 \pm 0,63	115,20
Deniz Suyu	-	0,59 \pm 0,18	-
	10	10,06 \pm 0,18	94,76

8.7.2 Bitki Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntemin referans bitki örneği (1573 a Tomato Leaves) ve siyah çay örneğinde Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının önderiştirilmesi ve tayini için uygulanabilirliği incelendi. pH değeri 9 a ayarlanan örneklerden 6 adet falkon içerisine 10 mL alındı ve bu örnekler geliştirilen yöntem uygulandı.

Uygulanan yöntemin doğruluğunun ve tayininin kontrolü için bu örneklerin 3 tanesine 0,8 mg L⁻¹ Cu (II) ve 0,4 mg L⁻¹ Cd (II) içeren çözeltilerden 200 μL eklendi. Örnekler için elde edilen sonuçlar Tablo 8.19 ve Tablo 8.20 de verildi.

Tablo 8.19: Cu (II) için referans bitki örneği (1573 a Tomato Leaves) ve siyah çay örneğinde bulunan sonuçlar.

	İlave Edilen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Geri Kazanım
1573 a Tomato Leaves (Referans bitki)	-	4,61 \pm 0,10	98,10
	1,6	6,44 \pm 0,08	116,98
Siyah Çay	-	5,16 \pm 0,28	-
	1,6	7,03 \pm 0,29	116,72

- 1573 a Tomato Leaves referans örneğindeki referans Cu derişimi =4,70 \pm 0,14 $\mu\text{g g}^{-1}$

Tablo 8.20: Cd (II) için referans bitki örneği (1573 a Tomato Leaves) ve siyah çay örneğinde bulunan sonuçlar.

	İlave Edilen ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Geri Kazanım
1573 a Tomato Leaves (Referans bitki)	-	1,70 \pm 0,16	111,70
Siyah Çay	-	LOD	-
	0,8	0,78 \pm 0,06	97,20

- 1573 a Tomato Leaves referans örneğindeki referans Cd derişimi =1,52 \pm 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

9.1 Optimum Şartların Belirlenmesi

9.1.1 pH'ın Etkisi

Geliştirilen yöntem ile Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisinin incelenmesi Bölüm 7.7.1.1 de belirtilen şartlarda altında yapıldı ve Şekil 8.1 ile Şekil 8.2 de görüldüğü üzere Cu (II) ve Cd (II) metal iyonlarının ligand ile etkileşmeleri sonucu en yüksek absorbands değerleri pH 9 da gözlemlendi. Bu sonuçlara bağlı olarak Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının beraber ekstraksiyonu için en iyi ekstraksiyonun gerçekleştiği pH değeri 9 olarak belirlendi.

9.1.2 Karbontetraklorür Hacminin Etkisi

Geliştirilen ekstraksiyon yöntemi üzerine CCl₄ hacminin Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının ekstraksiyonunda elde edilen absorbands sinyallerine olan etkisinin incelenmesi Bölüm 7.7.1.2 de belirtilen şartlar altında yapıldı. Şekil 8.3 ile Şekil 8.4 de görüldüğü üzere her iki iyonun beraber ekstrakte edilebileceği en uygun CCl₄ hacmi olarak 50 µL seçildi ve bundan sonraki aşamalarda bu hacim CCl₄ hacmi olarak uygulandı.

9.1.3 Ligand Değişiminin Etkisi

Geliştirilen yöntem ile ekstraksiyon verimi üzerine ligand değişiminin etkisinin incelenmesi Bölüm 7.7.1.3 de belirtilen şartlar altında gerçekleştirildi.

Tablo 8.5 ve Tablo 8.6 da verilen absorbands değerleri incelendiğinde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının aynı anda kantitatif olarak ekstrakte edilebildiği ligand

konsantrasyonunun 5×10^{-2} M da olduğu görüldü. O nedenle bundan sonraki çalışmalarda ligand derişimi olarak 5×10^{-2} M seçildi.

9.1.4 Ligand Hacminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine ligand hacminin etkisinin incelenmesi Bölüm 7.7.1.4 de belirtilen şartlarda yapıldı. Ligand hacminin etkisi 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7 ve 1 mL hacimlerinde 5×10^{-2} M HBDAP ligandı kullanılarak incelendi. Tablo 8.7 ve Tablo 8.8 de görüldüğü gibi her iki iyonun aynı anda ekstrakte edilebildiği en yüksek absorbands sinyallerinin elde edildiği HBDAP hacminin 0,3 mL olduğu görüldü. Bulunan sonuçlar doğrultusunda Cu ve Cd için en iyi ligand hacmi 0,3 mL olarak belirlendi.

9.1.5 NaCl Derişiminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle Cu (II) ve Cd (II) metal iyonlarının ekstraksiyonu üzerine NaCl derişiminin etkisinin incelenmesi Bölüm 7.7.1.5 de belirtilen şartlar altında yapıldı. Tablo 8.9 ve Tablo 8.10 da görüldüğü üzere NaCl ilavesinin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının absorbands sinyallerini değiştirmediği görüldü. Her iki iyonun ekstraksiyon verimi üzerine NaCl ilavesinin bir etkisi olmadığından dolayı örnek çözeltilere NaCl katılmamasına karar verildi.

9.1.6 Yabancı İyon Etkisi

Dere suyu, deniz suyu ve bitki örneği ile yapılan çalışmalarda yabancı iyonların yaptığı girişim etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Yabancı iyonların kompleksleşme ya da FAAS ile ölçümlere yapabileceği herhangi bir girişim elde etmek istediğimiz sonuçları negatif ya da pozitif yönde etkileyeceğinden yabancı iyon etkisinin ne derece önemli olduğu yöntemin uygulanabilirliğinin ve uygulamasının pratikliği açısından önemlidir.

Doğal örneklerde sıkça karşılaşılan iyon türlerinin geliştirilen yöntem üzerine etkisi Bölüm 7.7.2 de belirtilen şartlarda altında yapıldı.

Tablo 8.9 ve Tablo 8.10 da Cu (II) ve Cd(II) iyonlarının önerilen yöntem ile tayinine girişim yapan yabancı anyonlar, katyonlar ve hümik asidin girişim yapan derişimleri verilmiştir. Tablo 8.9 ve Tablo 8.10 da da görüldüğü gibi girişim yapan derişimlerin 100 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} ve 10 mg L^{-1} olması nedeni ile bu derişimlerdeki bu türlerin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının tayinine doğal su örneklerinde ve bitki örneklerinde girişim etkisi yapmayacakları anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar geliştirilen yöntemin doğal su ve bitki örneklerine uygulanabileceğini göstermiştir.

9.2 Önderiştirme Deneyleri

Eser miktardaki elementlerin analizleri önderiştirme çalışmalarının da önemini arttırmıştır. Kullanılan tayin cihazlarının pek azının ölçme alt sınırının düşük konsantrasyonlarda çalışmaya olanak verdiği düşünülüğünde önderiştirme işlemlerinin eser miktardaki çalışmalar için anahtar rol oynadığı söylenebilir. Geliştirdiğimiz yöntemin önderiştirme faktörünün belirlenmesi çalışmaları Cu ve Cd için Bölüm 7.7.3' de belirtildiği şekilde yapıldı. Tablo 8.11 ve Tablo 8.12'de verilen yüzde geri kazanım değerleri değerlendirildiğinde en iyi önderiştirme veriminin 20 mL örnek hacmi ile elde edildiği görülmüştür. 20 mL örneğin ekstraktı 1 mL ye tamamlama çözeltisi ile tamamlandığında 20 katlık bir önderiştirme faktörü her iki element içinde geliştirilen yöntem ile elde edilmiştir.

9.3 Geliştirilen Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

9.3.1 Doğal Su Örneklerinin Analizi

Doğal su örneklerinde uygulanan yöntemin doğruluğunu belirlemek için SLRS-5 referans nehir suyu örneği kullanıldı. Cu ve Cd metal iyonları için bulunan sonuçlar Tablo 8.17 ve Tablo 8.18 de verildi. SLRS-5 örneği için bulunan Cu(II) sonucu incelendiğinde elde edilen sonucun referans değere çok yakın olduğu ve geri

kazanım değerinin oldukça tatmin edici olduğu gözlemlendi. Ayrıca belirli miktar Cu (II) ve Cd(II) iyonları katılan doğal su ve referans örneklerinde bulunan geri kazanım değerlerinin de oldukça iyi olduğu görüldü.

9.3.2 Bitki Örneği Analizi

Geliştirilen yöntemle bitki örneklerinin analizlerinin doğruluğunun belirlenmesi amacı ile Referans madde olarak 1573 a Tomato Leaves kullanıldı. 1573 a Tomato Leaves referans örneği ve siyah çay örneğinde elde edilen sonuçlar Tablo 8.19 ve Tablo 8.20' de verildi. Referans örnek için elde edilen sonuçların referans değerlere çok yakın olması bu geliştirilen yöntemin bitki örneklerinde bu iki elementin önderiştirilmesi ve tayini için kullanılabilceğini gösterdi. Belirli miktar Cu(II) ve Cd(II) katılan örneklerde elde edilen geri kazanım değerlerinin tatmin edici seviyede olduğu Tablo 8.19 ve Tablo 8.20 de görülmektedir.

10. KAYNAKLAR

- [1] Türköz, D., Şanlıer, N. (2014). Gıdalardaki Ağır Metal Kontaminasyonları: Bulaşma Kaynakları, Sağlık Riskleri ve Ulusal/Uluslararası Standartlar. Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Ankara, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 9 (3), 29-46.
- [2] https://tr.wikipedia.org/wiki/Çevre_kirliliği (13 Ocak 2016)
- [3] Ayhan, B. Ekmekçi, Y., Tanyolaç, D. (2006). Bitkilerde Ağır Metal Zararları ve Korunma Mekanizmaları. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (7) 1, 1-16.
- [4] Eşer, S. (2012). *Salinivibrio Sharmensis* Tutturulmuş Amberlit XAD 4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Cd(II) ve Ni(II) İyonlarının FAAS İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır.
- [5] Dündar, Ş. M., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V., Acar, A. (2012). Çeşitli Endüstriyel Atık Sularda Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, *SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi*, 16 (1), 6-12 .
- [6] Poyraz, B. (2014). Farklı Lokasyonlardan Alınan İçme Sularında Ağır Metal Analizi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2 , 16-27.
- [7] Okcu, M., Tozlu, M., Kumlay, M. A., Pehlivan, M. Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri. Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Erzurum, *Iğdır Üniversitesi Ziraat Fakültesi*, Iğdır, 17 (B) – 2009, 14-26, ISSN:1307-3311.
- [8] Bakar, Ç., Baba, A. Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu. 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştay, 30 Ekim-1 Kasım 2009, Ürgüp Bld., Kültür Merkezi, Ürgüp/ NEVŞEHİR.

- [9] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır> (1 Ocak 2016)
- [10] Othman, A. Z., Ünsal, E. Y., Habila, M., Shabaka, A., Tuzen, M., Soylak, M. (2015). Determination of Copper in Food and Water by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 48, 1738-1750.
- [11] Kantürer, D. (2012). Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon Tekniği ile Cu(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- [12] Altun, F. (2013). Zenginleştirme Yöntemleri İle Bazı Ağır Metallerin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- [13] Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. Metallerin Çevresel Etkileri-II. İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf
- [14] Kırış, T. (2012). Bazı Eser Elementlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- [15] Asri, Ö. F., Sönmez, S., Çıtak, S. Kadmiyumun Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri. Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Antalya, dergipark.ulakbim.gov.tr/derim/article/download/.../5000016938.
- [16] Kıranartlıgiller, E. (2014). Mikroekstraksiyon ile Bakırın Deriştirilmesi ve Spektrometrik Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Kayseri.
- [17] Elyas, N. (2011). DLLME Yöntemi İle Antimon (III)'ün Zenginleştirilmesi, Faktöriyel Tasarım Kullanarak Deneysel Koşulların Optimizasyonu ve FAAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.

- [18] Dadfarnia, S. and Haji Shabani, A. M. (2010). Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review, *Analytica Chimica Acta*, 658, 107-119.
- [19] Liu, H. and Dasgupta, P. K. (1996). Analytical Chemistry in a Drop. Solvent Extraction in a Microdrop, *Analytical Chemistry*, 68, 1817-1821.
- [20] Jeannot, M. A. and Cantwell, F. F. (1996). Solvent Microextraction into a Single Drop, *Analytical Chemistry*, 68(13), 2236-2240.
- [21] Höl, A. (2011). Bazı Metal ve Organometalik Bileşiklerin Kromatografik ve Spektroskopik Tayinleri. Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- [22] Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghae, E., Ahmadi, F., Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116 (1-2), 1-9.
- [23] Soylak, M., Yılmaz, E. (2011). Ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Desalination*, 275 (1-3), 297-301.
- [24] Karaca, M. (2014). Mikroekstraksiyon-Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri Kombinasyonu İle Eser Metal Ayrılması Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Kayseri.
- [25] Kara, D. (2011). Bazı Metal Katyonlarının N,N'- Bis(2-Hidroksi-5-Bromo-Benzil)1,2-Diaminopropan İle Çözücü Ekstraksiyonu Ve Uygulamaları. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir.