

**T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ESER ELEMENTLERİN ÇEŞİTLİ EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ ile
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ/AYRILMASI ve AAS ile TAYİNİ**

NÜKTE TOPRAKSEVER

DOKTORA TEZİ

KİMYA

Tez Danışmanı: Prof. Dr. DİLEK BAKIRCIOĞLU

EDİRNE-2019

Nükte Topraksever'in hazırladığı "Bazı Eser Elementlerin Çeşitli Ekstraksiyon Teknikleri ile Zenginleştirilmesi/Ayrılması ve AAS ile Tayini" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):

Prof. Dr. Dilek Bakırcıoğlu

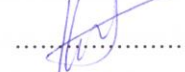
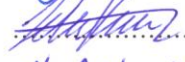
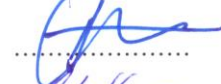
Prof. Dr. Selim Kara

Doç. Dr. Hüseyin Altındağ

Doç. Dr. Cemile Özcan

Dr. Öğr. Üyesi. Kenan Sezer

İmza



Tez Savunma Tarihi:

28/06/2019

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Dilek Bakırcıoğlu

Tez Danışmanı



Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat Yurtcan

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

28. /06 / 2019

Nükte Topraksever

İmza



Doktora Tezi

Bazı Eser Elementlerin Çeşitli Ekstraksiyon Teknikleri ile Zenginleştirilmesi/Ayrılması
ve AAS ile Tayini

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyonu ve üçlü sıvı faz ekstraksiyonu (PEG-PAA-Organik, DES-Tuz-Organik) metotları geliştirilmiştir. Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunda, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri tayin edilmiştir. Elde edilen element konsantrasyonları sırasıyla, 97.8-373, 2.32-13.8, 11.5-88.1, 11.2-16.3, 2.75-22.6, 0.95-3.66, 4.23-21.7 mg/kg olarak bulunmuştur. PEG-PAA-Organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodunda Cr(III) ve Cr(VI)'nın eş zamanlı ayrılması ve tayini gerçekleştirilmiştir. Metot optimizasyonundan sonra Cr(III) ve Cr(VI) için LOD değerleri 0.9 ve 3 µg/L, LOQ değerleri, 1.2 ve 4 µg/L olarak hesaplanmıştır. DES-Tuz-Organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda, Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) elementleri tek basamakta tayin edilmiştir. Bu elementler için elde edilen LOD değerleri sırasıyla Cu;1.6, Mg; 1.5, Zn;6.1 µg/L, LOQ değerleri ise Cu;5.3, Mg; 5.1, Zn; 20.4 µg/L olarak bulunmuştur.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 108

Anahtar Kelimeler : Element, Üçlü sıvı faz ekstraksiyonu, Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon, Gıda analizi, AAS

Doctorate Thesis

Preconcentration/Separation of Some Trace Elements by Using Different Extraction Techniques and Determination by AAS

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In this study, extraction induced by emulsion breaking and three liquid phase extraction (PEG-PAA-Organic, DES-Salt-Organic) methods developed. In the extraction induced by emulsion breaking method, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni and Zn elements were determined by flame atomic absorption spectrometry. The element concentrations obtained were 97.8-373, 2.32-13.8, 11.5-88.1, 11.2-16.3, 2.75-22.6, 0.95-3.66, 4.23-21.7 mg/kg respectively. Simultaneous separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) were performed in the PEG-PAA-Organic three liquid phase extraction method. After method optimization, LOD values for Cr (III) and Cr (VI) were calculated as 0.9 and 3 µg/L and LOQ values were 1.2 and 4 µg/L. In DES-Salt-Organic three liquid phase extraction, Cu(II), Mg(II) and Zn(II) were determined in one step. The LOD values obtained for the three elements were Cu, 1.6, Mg; 1.5, Zn, 6.1 µg/L and LOQ values Cu, 5.3, Mg; 5.1, Zn; 20.4 µg/L.

Year : 2019

Number of Pages : 108

Keywords : Element, Three liquid phase extraction, Extraction of emulsion breaking, food analysis, FAAS

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Dilek Bakırcıoğlu'na, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan sevgili hocam Prof. Dr. Yasemin Bakırcıoğlu Kurtuluş'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen her zaman destek olan değerli arkadaşlarım Serra Serap Sırman, Osman Mehmet, Ecehan Şevik ve Nurşah Fidankal'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca beni her zaman motive eden ve bu süreçte yanımda olan Ümit Seyrek'e ve son olarak çalışmalarım ve hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım annem ve babama sonsuz teşekkürler ederim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
AYIRMA ve ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	3
2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	4
2.1.1. Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon	6
2.1.2. Üçlü Sıvı Faz Ekstraksiyonu.....	9
BÖLÜM 3	10
SULU İKİ FAZLI SİSTEMLER.....	10
3.1. Ayrılma Mekanizmaları.....	11
3.2. Binodal Eğri	12
3.3. Tie-Line Uzunluğu	12
3.4. Toplu Ekstraksiyon.....	13
3.5. APTS’de Ayrılmayı Etkileyen Faktörler.....	14
3.5.1. Polimer molekül ağırlığı	15
3.5.2. Tuz, pH ve yük.....	15
3.5.3. Sıcaklık ve ara yüzey gerilimi	16
3.5.4. Yoğunluk ve vizkozite	17
3.5.5. Bekleme zamanı.....	17
3.6. Sulu İki Fazlı Sistemlerde Derin Ötektik Çözücülerin Kullanımı	18
3.7. Metal Ayrımında Sulu İki Fazlı Sistemler	21
3.8. APTS’nin Analitik Uygulamaları.....	21

BÖLÜM 4	23
MATERYAL METOT	23
4.1. Kullanılan Araç Gereçler	23
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
BÖLÜM 5	26
EMÜLSİYON KIRINIMI ile EKSTRAKSİYON METODU	26
5.1. Numune Miktarının Element Ekstraksiyonuna Etkisi	27
5.2. Organik Çözücü Çeşidinin Element Ekstraksiyonuna Etkisi	31
5.3. Sürfaktant Çeşiti, Sürfaktant Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Element Ekstraksiyonuna Etkisi	32
5.4. Nitrik Asit Konsantrasyonunun Element Ekstraksiyonuna Etkisi	37
5.5. Ultrasonik Banyo Süresinin Element Ekstraksiyonuna Etkisi	39
5.6. Santrifüj Süresi ve rpm'inin Element Ekstraksiyonuna Etkisi	40
5.7. Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon Metodu Validasyonu	43
5.8. Çikolata Numunelerinde Toplam Element Tayini için Mikrodalga ve Yaş Yakma Metotlarının Uygulanması	45
BÖLÜM 6	57
POLİMER-POLİMER-ORGANİK ÜÇLÜ SIVI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU	57
6.1. Sulu Çözelti pH'ının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi	60
6.2. PAA Miktarının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi	62
6.3. PEG Miktarının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi	64
6.4. Krom Stok Çözelti Hacminin Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi	65
6.5. Faz Karıştırma Zamanının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi	66
6.6. D2EHPA Konsantrasyonunun Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi	67
6.7. D2EHPA Fazının Seyreltildiği Organik Çözücünün Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi	68
6.8. Polimer-Polimer-Organik Üçlü Sıvı Faz Cr(III)-Cr(VI) Ekstraksiyonu Metodu Validasyonu	70
6.9. Polimer-Polimer-Organik Üçlü Sıvı Faz Cr(III)-Cr(VI) Ekstraksiyonunun Gerçek Numunelere Uygulanması	71
BÖLÜM 7	75
DES-TUZ-ORGANİK ÜÇLÜ SIVI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU	75

7.1. Sulu Çözelti pH'ının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi	79
7.2. DES Miktarının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi	80
7.3. K ₂ HPO ₄ Miktarının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi	80
7.4. Faz Karıştırma Zamanının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi	81
7.5. D2EHPA Konsantrasyonunun Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi	82
7.6. D2EHPA Fazının Seyreltildiği Organik Çözücünün Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi	83
7.7. DES-Tuz-Organik Üçlü Sıvı Faz Ekstraksiyonu Metodu Validasyonu	84
7.8. DES-Tuz-Organik Üçlü Sıvı Faz Ekstraksiyonunun Gerçek Numunelere Uygulanması	87
BÖLÜM 8	89
SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	100
TEZ ile İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER	107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

µg/L	ppb
°C	Santigrat derece
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
ATPS	Sulu Bifazik Sistem
D2EHPA	Bis2etilhegzilfosforikasit
DES	Derin Ötektik Çözücü
DLLME	Dağılımlı Sıvı sıvı Mikro Ekstraksiyon
EIEB	Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FIAAS	Akış Enjeksiyonlu Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FTIR	Forier Dönüşümlü Infrared
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre
HBA	Hidrojen Bağ Akseptörü
HBD	Hidrojen Bağ Donörü
HFLPME	Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyon
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre
IL	İyonik Sıvı
LOD	Tayin Sınırı
LOQ	Gözlenebilme Sınırı
LPME	Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyon
MAE	Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon
mg/L	ppm
PAA	Poliakrilikasit
PEG	Polietilenglikol
S/Y	Su İçinde Yağ Emülsiyonu
SDME	Tek Damla Mikro Ekstraksiyon

SFODME	Yüzen Katı Organik Damla Mikro Ekstraksiyon
SRM	Sertifikalı Referans Madde
STL	Tie Line Eğimi
TCB	Binodal Eğri
TLL	Tie Line Uzunluğu
TLPE	Üçlü Sıvı Faz Ekstraksiyonu
TLPS	Üçlü Sıvı Faz Sistemi
USE	Ultrasonik Ekstraksiyon
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
Y/S	Yağ İçinde Su Emülsiyonu



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.a.	Su içinde yağ (S/Y) emülsiyonlarının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.1.b.	Yağ içinde su (Y/S) emülsiyonunun şematik gösterimi.....	8
Şekil 3.1.	Binodal eğri.....	11
Şekil 3.4.	Sulu iki fazlı sistemde ekstraksiyonun şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.6.	Derin ötektik çözücülerin oluşumunda kullanılan bazı halojenür tuzların ve hidrojen bağ donörlerinin yapıları.....	20
Şekil 5.1.a.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi.....	27
Şekil 5.1.b.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi.....	28
Şekil 5.1.c.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Fe elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi.....	28
Şekil 5.1.d.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Mg elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi.....	29
Şekil 5.1.e.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Mn elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi.....	29
Şekil 5.1.f.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ni elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi.....	30
Şekil 5.1.g.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Zn elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi.....	30
Şekil 5.2.a.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon	

	metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna organik çözücü çeşidinin etkisi.....	31
Şekil 5.2.b.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna organik çözücü çeşidinin etkisi.....	32
Şekil 5.3.a.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi.....	33
Şekil 5.3.b.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi.	33
Şekil 5.3.c.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi.....	34
Şekil 5.3.d.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi..	34
Şekil 5.3.e.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi.....	35
Şekil 5.3.f.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi.	35
Şekil 5.3.g.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi.....	36
Şekil 5.3.h.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi.	36
Şekil 5.4.a.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi.....	38

Şekil 5.4.b.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna HNO ₃ konsantrasyonunun etkisi.....	38
Şekil 5.5.a.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna ultrasonik banyo süresinin etkisi.....	39
Şekil 5.5.b.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna ultrasonik banyo süresinin etkisi.....	40
Şekil 5.6.a.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna santrifüj süresinin etkisi.....	41
Şekil 5.6.b.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna santrifüj süresinin etkisi.....	41
Şekil 5.6.c.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna santrifüj rpm'inin etkisi.....	42
Şekil 5.6.d.	Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna santrifüj rpm'inin etkisi.....	42
Şekil 6.a.	PEG-PAA sistemi için binodal eğri.....	58
Şekil 6.b.	Saf D2EHPA ve Cr(III) ilaveli D2EHPA FTIR spektrumu.....	59
Şekil 6.c.	Saf PAA ve Cr(VI) ilave edilen PAA FTIR spektrumu.....	59
Şekil 6.1.a.	Üçlü sıvı faz sisteminde Cr(III) ve Cr(VI) olası ekstraksiyon mekanizması.....	60
Şekil 6.1.b.	Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna sulu çözelti pH'nın etkisi....	61
Şekil 6.1.c.	Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna sulu çözelti pH'nın etkisi....	61
Şekil 6.2.a.	Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna PAA miktarının etkisi.....	63
Şekil 6.2.b.	Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna PAA miktarının etkisi.....	63
Şekil 6.3.a.	Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna PEG miktarının etkisi.....	64
Şekil 6.3.b.	Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna PEG miktarının etkisi.....	64

Şekil 6.4.a.	Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna toplam krom çözelti hacminin etkisi.....	65
Şekil 6.4.b.	Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna toplam krom çözelti hacminin etkisi.....	65
Şekil 6.5.a.	Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna faz karıştırma zamanının etkisi.....	66
Şekil 6.5.b.	Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna faz karıştırma zamanının etkisi.....	66
Şekil 6.6.a.	Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna D2EHPA konsantrasyonu etkisi.....	67
Şekil 6.6.b.	Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna D2EHPA konsantrasyonu etkisi.....	68
Şekil 6.7.a.	Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna D2EHPA fazının seyreltildiği organik çözücünün etkisi.....	69
Şekil 6.7.b.	Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna D2EHPA fazının seyreltildiği organik çözücünün etkisi.....	69
Şekil 7.a.	DES sentezi reaksiyonu ve basamakları.....	76
Şekil 7.b.	Kolin klorür, üre ve Kolin klorür2üre FTIR spektrumları.....	77
Şekil 7.c.	DES-K ₂ HPO ₄ sistemi için binodal eğri.....	78
Şekil 7.1.	Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna sulu çözelti pH'ının etkisi.....	79
Şekil 7.2.	Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna DES miktarının etkisi.....	80
Şekil 7.3.	Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna K ₂ HPO ₄ miktarının etkisi.....	81
Şekil 7.4.	Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna faz karıştırma zamanının etkisi.....	82
Şekil 7.5.	Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna D2EHPA konsantrasyonunun etkisi.....	83
Şekil 7.6.	Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna D2EHPA fazının seyreltildiği organik çözücünün etkisi.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.6.	DES'lerin sınıflandırılmasında genel formül.....	19
Çizelge 4.1.a.	Kullanılan cihazlar.....	23
Çizelge 4.1.b.	FAAS çalışma koşulları.....	24
Çizelge 4.2.	Kullanılan kimyasallar.....	24
Çizelge 5.7.a.	Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn ve Zn tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun analitiksel performansı.....	44
Çizelge 5.7.b.	Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn ve Zn tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun NIST 2384 baking chocolate sertifikalı referans madde ile geri kazanım sonuçları.....	45
Çizelge 5.8.a.	Çikolata numunelerine uygulanan mikrodalga programı.....	46
Çizelge 5.8.b.	Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn analizinde mikrodalga ile çözünürleştirme sonuçları.....	47
Çizelge 5.8.c.	Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn analizinde yaş yakma ile çözünürleştirme sonuçları.....	49
Çizelge 5.8.d.	Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn analizinde emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodu sonuçları.....	51
Çizelge 5.8.e.	Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn ve Zn tayininde Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon, Mikrodalga çözünürleştirme ve Yaş yakma metotları için ANOVA testi sonuçları.....	53
Çizelge 6.8.a.	Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz Cr(III)-Cr(VI) ekstraksiyon metodunun analitiksel performansı.....	70
Çizelge 6.8.b.	Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz Cr(III)-Cr(VI) ekstraksiyonunda SRM geri kazanım sonuçları.....	70

Çizelge 6.9.a.	Numunelere uygulanan mikrodalga programı.....	71
Çizelge 6.9.b.	Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz Cr(III)-Cr(VI) ekstraksiyonu gerçek numune analiz sonuçları.....	72
Çizelge 6.9.c.	Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar.....	74
Çizelge 7.7.a.	DES-tuz-organik üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonu metodunun analitiksel performansı.....	85
Çizelge 7.7.b.	DES-tuz-organik üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonunda SRM ile geri kazanım sonuçları.....	86
Çizelge 7.8.a.	Des-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonunun gerçek numune analiz sonuçları.....	88

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Eser elementler tüm canlılar için potansiyel tehlike unsurudur. Tarımsal ve endüstriyel faaliyetler ile birlikte eser elementler doğaya karışarak canlı ekosistemi için büyük bir tehlike meydana getirmektedir (Sümer vd., 2013). Üretim proseslerindeki kirlilik, deterjan ve petrol türevi atıkları, verim arttırmak için kullanılan katalizörler ve kimyasal gübreler canlı yaşamını tehdit etmektedir (Bütün, 2006). Ağır metaller, gıda maddelerine kontamine olan kirleticiler arasında en önemlilerindendir. Eser miktarlarda alındığında, belli bir seviyeye kadar zararlı etki göstermemektedirler, canlı vücudunda birikme eğilimlerinden dolayı yüksek miktarları ciddi rahatsızlıklara ve ölümlere neden olabilmektedir. Örneğin; insanlar demir, bakır, mangan, çinko gibi elementlere ihtiyaç duyarken fazlası organizmaya zarar verebilir. Bunun yanında civa, krom, kurşun gibi toksik elementlerin ise organizma üzerinde herhangi bir yararlı etkileri yoktur. Bu olumsuz etkileri önleyebilmek ve kontrol altında tutmak için eser element tayini gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Tokalıoğlu, 1997).

Eser element tayini büyük miktardaki bir ortamı temsil eden numunenin önişlemlerden geçirilerek uygun enstrümental teknikle analiz edilmesidir. Eser element tayininde iki temel problem vardır; düşük element konsantrasyonu nedeniyle, gözlenebilme sınırı düşük enstrümental cihazlarda doğrudan tayin edilememe ve eser elementin bulunduğu matriksin bozucu etki gösterebilmesidir. İyi bir duyarlık ve gözlenebilme sınırı elde edebilmek için numune cinsi ve matriks ortamı iyi bilinmelidir. Ortaya çıkan bu problemleri çözebilmek için ayırma ve önzenginleştirme işlemleri uygulanır. Eser elementlerin bulunduğu ortamdan daha uygun bir ortama alınmasına ‘ayırma teknikleri’ denir. Matriks içerisinde çok düşük konsantrasyonda bulunan eser elementlerin bu ortamdan ayrılarak daha düşük hacimde başka bir ortama alınmasına ise ‘zenginleştirme’ denir. Böylelikle eser element konsantrasyonu arttırılarak metodun

tain kapasitesi arttırılır. Matriks girişimleri azaltılarak, standart ve numune ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır. Eser elementlerin ayırma ve zenginleştirilmesinde; birlikte çöktürme, katı ve sıvı faz ekstraksiyonu, elektrolitik biriktirme, iyon değıştirme gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler geleneksel olup çok fazla çözücü gerektiren ve zaman alan basamaklara sahiptir. Son yıllarda yeşil kimyaya olan ilginin de artmasıyla mikroekstraksiyon tekniklerinin uygulamaları hızla artmaktadır. Böylelikle daha az kimyasal ve numune sarfiyatıyla eser elementlerin ayırma ve zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilerek tain edilmelerine olanak sağlanmaktadır (Bayrak, 2014).

Bu tez çalışması kapsamında, mikroekstraksiyon tekniklerinden olan üçlü sıvı faz ekstraksiyonu (DES-tuz-organik, polimer-polimer-organik) ve emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon teknikleri kullanılarak çeşitli elementlerin konsantrasyonları tain edilmiştir. Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunda, organik çözücü ile viskozitesi azaltılan yağ bazlı numune asidik sürfaktant (Triton X-114 ve Triton X-100) çözeltisi karıştırılarak emülsiyon oluşturulmuş, ardından sıcaklık etkisi ile oluşturulan emülsiyon kırılarak sulu faza ekstrakte olan elementler (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn) Alevli AAS ile tain edilmiştir. Üçlü sıvı faz ekstraksiyon metodunda; birinci metotta polimer-polimer-organik üçlüsü kullanılarak Cr(III) ve Cr(VI)'nın eş zamanlı tayini yapılmıştır. Başlangıçta iki polimer ile (PAA ve PEG 6000) sulu iki faz elde edilmiş, ardından organik çözücü ile üç fazlı sistem oluşturulmuştur. İkinci üçlü sıvı faz ekstraksiyon metodunda ise yeni bir çözücü sistemi olan derin ötektik çözücüler (DES) kullanılmıştır. Kolin klorür-üre karışımı ile elde edilen DES ve tuz (K_2HPO_4) ile sulu iki faz elde edilmiş, ardından organik çözücü ilavesiyle üç fazlı sistem elde edilerek tek basamakta çoklu element ekstraksiyonu (Cu, Mg ve Zn) gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

AYIRMA ve ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Zenginleştirme yöntemlerinin çevre, klinik veya teknolojik alanlardaki uygulamaları farklılık göstermektedir. Yöntem; verimli, yüksek hassasiyetli ve kullanılan analitik teknik ile seçici olmalıdır.

Düşük konsantrasyon seviyelerinde ($\leq \mu\text{g/L}$) element tayini, analitik kimyadaki en önemli araştırma konularından biridir. Eser elementler çevre (su, toprak, atmosferik partikül madde gibi) ve gıda numunelerinde tayin edilmektedir. Ayrıca, organik, jeokimyasal (petrol kompozisyonu) ve arkeolojik çalışmalar için de eser element tayini gerekebilir (Swaine, 2000).

Atomik spektrometrik teknikler, metal tayini için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tekniklerden Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS); düşük maliyet, kullanım kolaylığı, yüksek analitik sinyal ve seçicilik gibi özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, bu tekniğin duyarlılıkla ilgili bazı sınırlamaları vardır. Bu sınırlamalardan birisi, analitin alev içindeki kalış süresinin az olmasıdır. Diğer bir sınırlama ise numune vermede karşılaşılan problem; nebülizasyon sırasında numunenin yalnızca küçük bir kısmının alevle ulaşmasıdır. Bunlara ilaveten, atomizasyon sürecinin kısa bir süre içerisinde (<1 ms) meydana gelmesidir. Bu sebeplerden ötürü, Alevli AAS ile ancak mg/L seviyesinde tayinler yapılabilir (Pereira & Arruda, 2003).

Enstrümental bir teknikle element analizi yapmadan önce ayırma ve ön zenginleştirme basamaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Uygulanan ayırma ve zenginleştirme teknikleri; elektrokimyasal, çöktürme, sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyonlara ve adsorpsiyon mekanizmalarına dayanan prosedürlerdir. Zenginleştirme yöntemleri off-line veya on-line sistemler olarak yürütülür. On-line sistemlerde avantaj otomasyon imkânıdır. Bu sistemlerde hassasiyet ve doğruluk artarken toksik madde, reaktif ve numune tüketimini

de en aza indirilir. Ayrıca, on-line ön zenginleştirme akış sistemlerde, analizi gerçekleştirmek için kapalı bir ortam kullanıldığı için kontaminasyon riski azalır (Wang & Harald Hansen, 2005).

Off-line ön zenginleştirme işlemlerinde çok miktarda reaktif ve numune gereklidir, böylece kontaminasyon ihtimali artar. Fazla miktarda numune tüketimi nedeniyle bu sistemler, biyolojik numuneler (kan, omurilik sıvısı, vb.) için istenmemektedir (Pereira & Arruda, 2003).

Birçok alanda farklı şekillerde uygulanabilen ekstraksiyon işlemi, katı ya da sıvı haldeki bir bileşenin uygun bir çözücü ile diğer bileşenlerden ayrılması şeklinde meydana gelir. Ekstraksiyonda fazlardan her ikisi sıvı olabileceği gibi biri katı diğeri sıvı da olabilir. Kullanılan fazlara göre katı-sıvı ya da sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak adlandırılır. Her iki ekstraksiyon metodu da kimyada büyük bir öneme sahiptir (Bayrak, 2014). Seçimli ekstraksiyon, analitin sahip olduğu molekül ağırlığı, yük, çözünürlük, polarite gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklara göre uygulanır. Analit ve matriksin yapısına uygun olan geleneksel ve yeni geliştirilen birçok ekstraksiyon tekniği vardır (Raju & Subramanian, 2007).

2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon

Çözeltiler numunelerindeki analitler, birbirine karışmayan bir çözücü ile doğrudan ekstrakte edilebilir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birbiri ile karışmayan iki fazda bulunan analitin çözünürlüğüne bağlıdır. Ekstraksiyon verimi fazlar arası ayrılma katsayısı ile ilişkilidir. Birbiri ile karışmayan iki sıvı fazın polarite farklılıkları ile analit ekstraksiyonu gerçekleşir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon geleneksel olarak yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon tekniklerinden biridir. Tipik olarak bir ayırma hunisi kullanılır. İki karışmayan faz çalkalanarak karıştırılır ve ayrılmaya bırakılır. Emülsiyon oluşumunu önlemek için, bazı durumlarda, tuz eklenebilir ve gerekirse santrifüjleme uygulanabilir (Tokaloğlu, 1997).

Son yıllarda klasik sıvı-sıvı ekstraksiyondaki çözücü kullanımının azaltılması ihtiyacı, sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) gibi mikroekstraksiyon tekniklerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu teknik; esas olarak, sıvı faz ve çok küçük bir organik çözücü hacmi arasındaki analit ayrımının yer aldığı minyatürize sıvı-sıvı

ekstraksiyondur (Liu & Dasgupta, 1996). Bir iğnenin ucunda asılı kalan ve numune çözeltisine maruz bırakılan tek bir damlacık kullanılarak yapılan ekstraksiyon, tek-damla mikroekstraksiyon (SDME) olarak adlandırılmıştır. Bugüne kadar ki su ve çevre numuneleri üzerine uygulamaları, tekniğin geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir (Shen & Lee, 2002). Bu metot sıvı numuneler için uygun olmasına rağmen, gıda numunelerine uygulamaları sınırlıdır. Ancak Zhao ve ark. (Zhao, Han, Jiang, Wang, & Zhou, 2006) portakal suyundaki organofosforlu böcek ilaçlarının analizi için SDME'yi kullanmışlardır.

Rezaee ve arkadaşları tarafından önerilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME), bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla benzerlik göstermektedir (Rezaee vd., 2006). DLLME, geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonla karşılaştırıldığında, bu metotta sadece mikro litre hacminde çözücü kullanılmaktadır. Ekstraksiyon çözücüsü ve çözücü karışımı cam şırınga ile hızlı bir şekilde numune çözeltisine enjekte edilir. Enjeksiyon sırasında, ekstraksiyon çözücüsündeki damlacıklar sulu çözeltide dağılır, böylelikle bulutlu bir çözelti meydana gelir. Çok küçük boyuttaki ekstraksiyon damlacıklarından dolayı, geniş yüzey alanı elde edilir ve analitin hızlıca bir fazdan diğerine kütle transferine olanak sağlanır. Bulutlu çözeltiye net iki faz ayrımı için santrifüj uygulanır, organik faz ve analit fazı birbirinden ayrılır (Alver, Demirci, & Özcimder, 2012).

Khalili ve arkadaşları yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME) metodunu geliştirmişlerdir. Bu metotta erime noktası oda sıcaklığına (10–30 °C) yakın olan organik çözücünün küçük miktarı numune çözeltisi yüzeyinde yüzdürülür. Çözelti bir süre karıştırıldıktan sonra buz banyosunda bekletilir. Donan organik çözücü, küçük konik bir kaba alınır. Organik çözücü çözündükten sonra analit tayini uygun bir enstrümental cihazla gerçekleştirilir. Bu metot sulardan metal iyon komplekslerinin ekstraksiyonu için de uygulanmıştır (Alver vd., 2012; Khalili Zanjani, Yamini, Shariati, & Jonsson, 2007).

Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF–LPME) metodu 1999 yılında geliştirilmiştir. Bu metotta gözenekli polipropilen oyuk fiberin duvarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla numune ekstrakte edilir. HF–LPME basit, hızlı, ucuz, seçiciliği ve zenginleştirme faktörü yüksek bir metottur (Ridgway, Lalljie, & Smith, 2007).

Son yıllarda numune ve reaktif miktarını azaltan alternatif teknikler kullanılmaya başlanmıştır. Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon, üçlü sıvı faz ekstraksiyonu gibi yöntemler bu yöntemlere örnek olarak verilebilir.

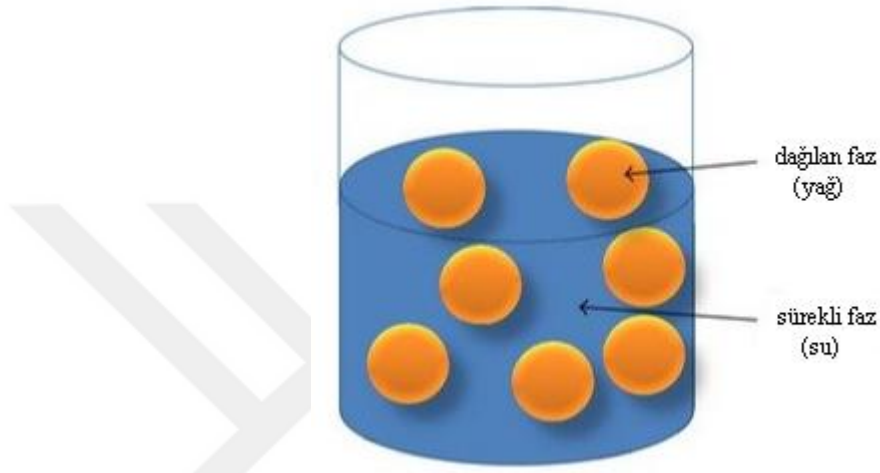
2.1.1. Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon

Emülsiyonlar, birbiri içinde dağılan ama karışmayan iki sıvıdan meydana gelen, homojen görünen heterojen sistemlerdir. Termodinamik açıdan dayanıksızdırlar. Emülsiyonu oluşturan dağılmış damlacıklar karışımdaki iç fazı, geri kalan sıvı kısım ise dış fazı (sürekli faz) oluşturur. Emülsiyonlar, kozmetik, farmasötik, gıda endüstrisinde doğal halde bulunabilmekle birlikte manuel olarak da üretilmektedirler. Krema, tereyağı, margarin, dondurma, mayonez, hazır çorbalar gibi işlenmiş gıdaların çoğu kısmen ya da tamamen emülsiyonlardan meydana gelmektedir (Güngör, Zungur, Koç, & Kaymak-Ertekin, 2013).

Yaygın kullanılan iki tip emülsiyon vardır, yağ içinde su emülsiyonları (dağılmış fazın su olduğu ve sürekli fazın yağ olduğu) ve su içinde yağ emülsiyonları (dağılmış fazın yağ sürekli fazın su olduğu). Bu tip emülsiyonlar termodinamik olarak kararsız olsa da, kinetik olarak kararlıdır ve uzun bir süre değişmeden kalabilir (Zolfaghari, Fakhru'l-Razi, Abdullah, Elnashaie, & Pendashteh, 2016).

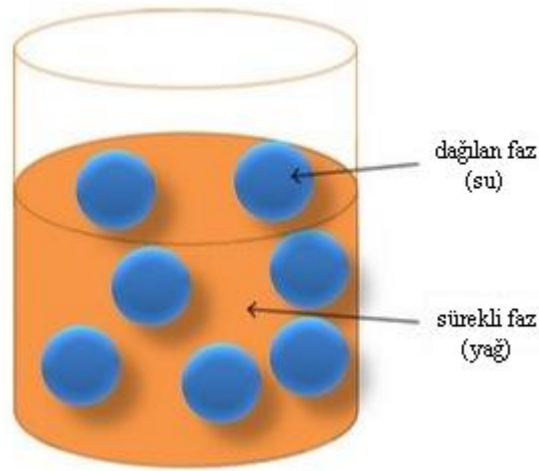
Su içinde yağ emülsiyonları: Yağın su fazında dağıldığı bir emülsiyon, geniş bir konsantrasyon aralığında çeşitli yağ türlerinden herhangi birini içerebilir (şekil 2.1.a). Bu yağlar sudan hekzan, karbon tetraklorür, kloroform veya florokarbonlar ile ekstrakte edilebilen maddeler olarak tanımlanır. Yağlara ek olarak, bu emülsiyonların kirletici maddeleri katı, metal parçacıkları, emülgatörler, temizleyiciler, sabunlar, çözücüler ve diğer artıklar olabilir. Bu emülsiyonlarda bulunan yağ tipleri sanayiye bağlıdır. Kararlı bir S/Y emülsiyonu, iyonik bir ortamla çevrelenmiş elektrik yüklü yağ damlacıklarının kolloidal bir sistemidir. Emülsiyon kararlılığı, fiziksel ve kimyasal mekanizmaların bir kombinasyonu ile korunur. Böyle bir dengeleyici mekanizma, kolloidal sistemin korunmasına yardımcı olan organik maddeler veya temizleyiciler gibi yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle oluşur. Bu moleküller genellikle bir elektrik yükü taşırlar ve emülsiyonlaştırılmış damlacıkların yağ/su ara yüzeyinde bulunurlar. Burada biriken yükler, emülsiyonun yüklenmiş damlacıklarının itilmesiyle dengelenmesine neden olur.

Noniyonik sürfaktanlar da bir emülsiyonu kararlı bir hale getirebilir, çünkü bu moleküller iki işlevlidir: bir ucu su içinde çözünabilir hidrokarbon içerir diğer ucu ara yüzeyi köprüler ve kararlı kılar. Emülsiyonlar, kuvvetli mekanik veya fiziksel çalkalama ile oluşturulan yağ ve su fazları arasındaki sürtünme ile de kararlılaştırılabilir. Bu işlem sırasında meydana gelen statik elektrik yükleri, yağ/su ara yüzeyinde toplanma eğilimindedir (Tadros, 2016).



Şekil 2.1.a. Su içinde yağ (S/Y) emülsiyonlarının şematik gösterimi
https://www.researchgate.net/figure/Concept-of-two-phase-water-in-oil-and-oil-in-water-emulsions_fig2_260376328

Yağ içinde su emülsiyonları: Yağ içinde su (Y/S) emülsiyonları, karışmayan yağ fazında dağılmış su fazından meydana gelmektedir (şekil 2.1.b). Uygulamalarına göre, bunlar üç gruba ayrılabilir: emülsiyon ürünleri, emülsiyon sıvı membran ortamları ve ham petrol gibi istenmeyen emülsiyonlar. Hammadde israfını azaltmak, çevre kirliliğini önlemek ve su fazındaki hedef ürünü elde etmek için son iki grupta demülsifikasyon işlemine gerek duyulur. Geleneksel demülsifikasyon teknikleri arasında elektrik, kimyasal, termal, akustik ve mekanik yöntemler bulunmaktadır (Devulapalli & Jones, 1999; He & Chen, 2002). Elektriksel ve kimyasal teknikler yaygın olarak uygulanmaktadır (Rios, Pazos, & Coca, 1998, Lin vd., 2007).



Şekil 2.1.b. Yağ içinde su (Y/S) emülsiyonunun şematik gösterimi
https://www.researchgate.net/figure/Concept-of-two-phase-water-in-oil-and-oil-in-water-emulsions_fig2_260376328

Emülsiyon kırınımı (demülsifikasyon), yağ bazlı emülsiyonların, yağ-su ara yüzeyinde mevcut olan dağılmış iç faz harici faz ve emülsifiye edici maddelerden oluşan kompleks, kararlı sıvı-sıvı kolloidal süspansiyonlar olduğu için karmaşık bir işlemdir. Etkili bir demülsifiye edici yol, emülsiyonun kararlılığını ortadan kaldırabilmeli/en aza indirebilmeli ve fazların ayrılmasına yol açabilmelidir. Demülsifikasyon teknikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üçe ayrılır. Fiziksel demülsifikasyon yerçekimsel çöktürme, santrifüj, pH ayarı, ısı işlem (konvensiyonel ısıtma, mikrodalga ısınlama ve donma), yüzdürme, filtrasyon (adsorpsiyon ve birleştirici filtreler), elektriksel demülsifikasyon (elektro-koalesans) ve membran ayırmayı içerir. Kimyasal demülsifikasyon, emülsiyonlara kimyasalların (yüzey aktif madde) ilave edildiği önemli bir yöntemdir. Hidrofilik ve hidrofobik grupların oranı, miktarı, sırası değiştirilerek binlerce yüzey aktif madde sentezlenebilir. Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon, son yıllarda birçok araştırmacı tarafından ilgi duyulan bir konu haline gelmiştir. Casella ve ark. (Casella, Brum, de Paula, & Lima, 2010), dizel yağ numunelerinde Triton X-114 ile emülsiyon kırınımı metodunu uygulamış ve Al, Cu, Mn, Ni Sn ve V elementlerini ICP-MS ile tayin etmiştir. Bakırcıoğlu ve ark. (Bakircioglu, Topraksever, & Kurtulus, 2014), yenilebilir yağ numunelerinde Zn elementini emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunu uygulayarak akış enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-

AAS) ile tayin etmiştir. Bir başka çalışmada Lima ve arkadaşları (Lima, Paixao, Nomura, & Gaubeur, 2017), biyodizel ve yağ numunelerine dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile birlikte emülsiyon kırınımı metodunu uygulamış ve GFAAS ile Cu ve Pb elementlerinin tayinini gerçekleştirmiştir.

2.1.2. Üçlü Sıvı Faz Ekstraksiyonu

Bir organik çözücü fazı, bir polimer ve inorganik tuz ya da bir organik çözücü ve iki polimer içeren iki sulu fazdan oluşan üç katmanlı üçlü sıvı faz ekstraksiyonu (TLPE), yüksek ayırma kapasiteleri nedeniyle geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif olarak kullanılabilecek bir metottur. Tipik bir üç fazlı sistemde (TLPS), karışımdaki her bir fazın, farklı bir bileşeni ayırmak için kendine özgü bir seçiciliği vardır. Yukarıdan aşağıya doğru farklı polaritelere sahip yeni bir ortam oluşturulur ve bileşenlerin fizikokimyasal özelliklerindeki farklılıklarına dayanılarak ayırım sağlanır. Bu metotta, üç farklı sıvı fazda iki veya daha fazla bileşenin eşzamanlı ve tek adımlı ekstraksiyonu gerçekleştirilebilir (Xie, Huang, Yang, Yu, & Liu, 2011).

Yu ve arkadaşları, üçlü sıvı faz ekstraksiyonu ile Pt(IV), Pd(II) ve Rh(III) elementlerinin ayırımı ve ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir (Yu, Huang, Liu, & Xie, 2012), Organik faz olarak diizoamilsülfid/nonan, polimer fazı olarak EOPO 2500 (etilenoksit polietilenoksit, random blok kopolimer) ve Na₂SO₄ tuz fazı kullanılmıştır. Optimum şartlarda, üst organik faz, orta polimer fazı ve alt tuz fazında, % 98.5 Pd(II), % 90.8 Pt(IV) ve % 87.1 Rh(III) ekstraksiyon yüzdelerine ulaşılmıştır. Xie ve arkadaşları, organik faz olarak, trialkil fosfin oksit (TRPO) ya da di-2-etil-hekzil fosforik asit (D2EHPA), polimer fazında, polietilen glikol 2000 (PEG 2000) ya da PEG 10000, tuz fazında (NH₄)₂SO₄ ve Na₂SO₄ kullanarak üçlü sıvı faz ekstraksiyonu ile Ti(IV), Fe(III) ve Mg(II) elementlerinin tek basamakta ayırımını gerçekleştirmiştir (Xie, Zhao, Yang, Yu, & Liu, 2010). Bir başka çalışmada, organik türleme için üçlü sıvı faz ekstraksiyonu kullanılmıştır. o-nitrofenol ve p-nitrofenol'ün ayırımı için nonan-polietilenglikol 2000 (PEG 2000)-(NH₄)₂SO₄ kullanılmıştır (He vd., 2012). Üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda en önemli basamak, sulu iki fazlı sistemin oluşturulmasıdır.

BÖLÜM 3

SULU İKİ FAZLI SİSTEMLER

Metal ekstraksiyonuna ilişkin geleneksel yöntemler; ilave basamaklar gerektirdiği için pahalı ve zaman alıcıdır. Her ilave basamakta, bir miktar analit kaybolur ve negatif hatalar meydana gelir (Albertsson, 1970). Sulu iki fazlı sistem (ATPS), elementlerin ayrılması için gereksiz reaksiyon basamaklarını azaltarak zaman kaybını ve toplam maliyeti düşüren alternatif bir yöntemdir (Naganagouda & Mulimani, 2008). Bu yöntemde iki sıvı faz kullanılarak sulu ortamda sıvı-sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Sulu iki faz, iki polimer (suda çözünen) ya da bir polimer ve/veya tuzdan oluşur. Fazların meydana gelmesi sırasındaki prosesin basit oluşu ve düşük maliyet bu yöntemin büyük ölçekli ayırma proseslerinde de kullanılabileceğini göstermektedir (Raja, Murty, Thivaharan, Rajasekar, & Ramesh, 2012).

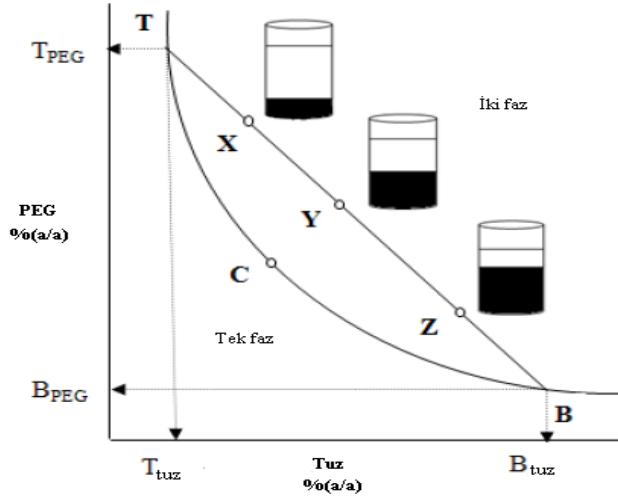
Sulu iki fazlı sistemler (ATPS), 1896'da Hollanda Delft'de Beijerinck tarafından yanlışlıkla gözlemlenmiştir (sulu nişasta ve jelatin çözeltilerinin birbiriyle karışmadığı). Per-Åke Albertsson (Albertsson, 1970), biyolojik ürünlerin saflaştırılması için sulu iki fazlı sistemlerin uygulanması üzerine ilk çalışmalarını yayınlamış ve ATPS'lerin çeşitli alanlardaki uygulamaları üzerine yüzlerce makale, kitap bölümü yayınlayarak birçok bilim insanına ilham vermiştir (Grilo, Aires-Barros, & Azevedo, 2016).

ATPS, biyolojik ürünlerin saflaştırılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyon kavramlarının uygulanması için iyi bir tekniktir. Biyolojik ürünlere zarar verebilecek organik çözücülerin ve / veya bazı proses koşullarının (yüksek sıcaklık veya basınç) varlığı, sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemini kısıtlamaktadır. Bununla birlikte, ATPS sulu ortamda polimerler ve tuzlar kullanarak oluşturulabilir (Nascimento, Yelo, Cavada, Azevedo, & Aires-Barros, 2011).

3.1. Ayrılma Mekanizmaları

ATPS’de faz ayrımını tanımlamak için birkaç termodinamik model kullanılmış olsa da, bu konuda çalışan en tanınmış yazarlar dahi bu sistemleri yöneten gerçek mekanizmalar hakkında fikir birliğini sağlayamamışlardır. Sonuç olarak faz ayrımı, farklı mekanizmaların sinerjik etkisi ile oluşmaktadır. Bununla birlikte, kullanılan kimyasallara bağlı olarak meydana gelen farklı mekanizmalar da faz ayrımında az ya da çok etkili olabilmektedir. Bazı durumlarda, faz ayrımı için hidrofobik etkileşimler gerekirken bazen de elektrostatik etkileşimler gerekmektedir (Grilo vd., 2016).

ATPS, pH ve sıcaklık gibi belirli koşullarda bir faz diyagramına sahiptir. Faz diyagramı, ilk başta iki faz oluşturmak için gerekli bileşenlerin konsantrasyonu, faz oluşumundan sonraki üst ve alt fazlardaki faz bileşen konsantrasyonu ve faz hacimlerinin oranı hakkında bilgi verir. Şekil 3.1’de, binodal eğri TCB, eğri üzerindeki alan iki fazı oluşturacak bileşen konsantrasyonu bölgesini ve eğri altındaki alan ise tek fazlı bölgeyi göstermektedir. Üç sistem X, Y ve Z başlangıç kompozisyonlarında ve hacim oranlarında farklılık gösterir. Bu eğri, birbiriyle karışmayan iki faz arasındaki ayrımı temsil eder. Binodal veriler, ATPS ekstraksiyon işlemlerinin yanında çoklu metal tayinlerinde kullanılabilir (Raja vd., 2012).



Şekil 3.1. Binodal eğri (TCB=Binodal eğri, C=Kritik nokta, TB=Tieline, T=Üst faz bileşimi, B=Alt faz bileşimi, X, Y, Z=Sulu iki fazlı sistemdeki son bileşimler) (Raja vd., 2012)

3.2. Binodal Eğri

Sulu iki fazlı sistemler oluşturulurken öncelikle binodal eğri çizilmelidir. Fazlar sistematik bir şekilde kritik nokta üzerinden ekstrapolasyon ile seçilir. Bununla birlikte, önceden oluşturulan faz diyagramları kullanılıyorsa, birkaç faz bileşenli sistem oluşturulmalı ve ortaya çıkan hacim oranları veya faz kompozisyonları önceden çalışılmış faz diyagramlarıyla karşılaştırılmalıdır. Böylece benzer deneysel koşulların sağlandığından emin olunabilir.

Faz bileşenleri karıştırıldığında faz ayrımı öncesinde bir bulanıklık meydana gelir ve görsel bir şekilde binodal verilerin elde edilmesi sağlanır. Türbidimetrik titrasyon, binodal eğri hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bileşimi ve ağırlığı bilinen bir dizi faz sistemi hazırlanır. Bu faz sistemleri uygun bir çözücü ile seyreltikten sonra karışım berrak hale gelir. Karışımın tek fazdan iki faza geçiş noktasındaki titrant hacmi hesaplanarak binodal üzerine kaydedilir. Bulutlanma noktası yöntemi de türbidimetrik yöntemle benzer şekildedir. Birinci bileşenin konsantrasyon stok çözeltisi (örneğin, dekstran veya fosfat), miktarı bilinen ikinci bileşenin konsantrasyon stok çözeltisine (örneğin, PEG) damla damla ilave edilir. Bulutlanma meydana gelen kritik noktada iki faz oluşur. Faz bileşimi, iki faz oluşumunun hemen öncesinde hesaplanır ve binodal eğri üzerinde bir nokta oluşturur (Kaul, 2009).

3.3. Tie-Line Uzunluğu

Tie-line uzunluğu (TLL) bileşen konsantrasyonları ile ilişkili, % a/a'lık birimlere sahiptir. Bağlanma çizgisinin uzunluğu, üst (t) ve alt (b) fazların hacimleri (v), yoğunlukları (ρ) ve XB ve XT'nin uzunlukları ile fazların kütlesine dönüştürülür. TLL ve tie-line çizgisinin eğimi (STL) aşağıdaki denge fazı kompozisyonuyla ilişkilendirilebilir (Raja vd., 2012):

$$TLL = \sqrt{[B_{tuz} - T_{tuz}]^2 + [T_{PEG} - B_{PEG}]^2}$$

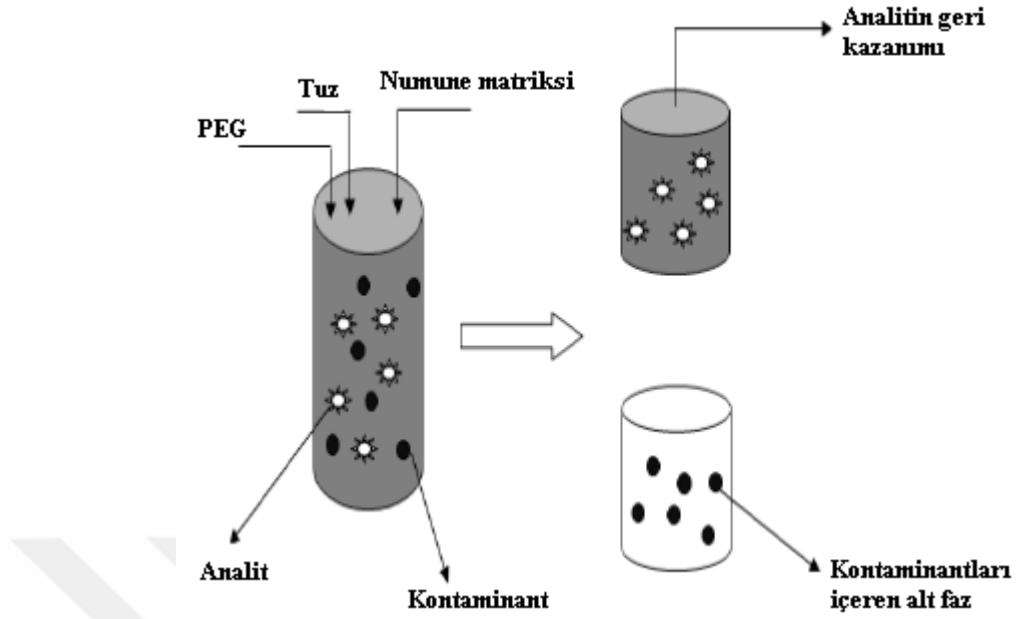
Binodal eğri üzerinde bağlanma çizgilerinin uzunluğu azaldıkça TLL=0 olan binodalın kritik bir noktasına yaklaşılr. Bu noktada, iki fazın bileşimi ve hacmi teorik olarak eşittir. Kritik noktada, binodalın hemen altındaki tek fazlı sisteme bir bileşenin eklenmesiyle birbirine eşit hacimde iki fazlı sistem elde edilir. Diğer bir yöntem ise,

binodalın yakınındaki birkaç bağlantı hattının orta noktası üzerinden ekstrapolasyon yapılmasıdır (Şekil 3.1).

Bir faz diyagramı oluşturulduktan sonra, tie-line üzerinde seçilebilecek deneysel çalışma noktası, hedef molekül ve yüksek faz hacim oranları elde edilecek şekilde seçilmelidir. Bununla birlikte, eğer fazlar geri dönüştürülecekse, faz kompozisyonunda küçük değişiklikler meydana gelebilir. Bu nedenle elde edilen sistem ‘sağlam’ olmalı, fiziksel ve kimyasal özelliklerde meydana gelebilecek herhangi bir değişikliğin sonuçları da düşünülmelidir. Sulu iki fazlı sistem oluşturulurken dikkat edilmesi gereken noktalar: faz bileşimindeki büyük değişiklikler kritik noktanın yakınında oluşabilir ve binodal yakınında tek fazlı sistem oluşabilir. Bu durum bileşen 1 veya bileşen 2 konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak seyreltme etkisi oluşturur. Bunun sonucunda, faz sistemleri, kararlılık bakımından farklılık gösterebilir ve bazı değişim ya da değişikliklerin bir kombinasyonu sonucu, tie-line uzunluğunda ve dolayısıyla fazların bileşiminde ve hacminde bir sapma olabilir (Kaul, 2009).

3.4. Toplu Ekstraksiyon

Bu tekniğin en basit prosedürlerinden biri, tek basamakta ekstraksiyondur. Faz sistemi hazırlanır ve ayrılacak karışım ilave edilir. Karıştırma işleminden sonra, faz ayrımı yer çekimi altında çöktürme veya santrifüjleme ile gerçekleştirilir. Fazlar ayrılır ve analiz edilir. Şekil 3.4’de gösterildiği gibi, analit fazlardan birinde ve/veya diğerinde zenginleştirilir. Çoğu durumda, tek bir ekstraksiyon basamağı ile ürün %90 verimle ekstrakte edilebilir. Tek basamakta ekstraksiyon ile yeterli geri kazanım sağlanmazsa, ilave ayırma basamakları eklenebilir.



Şekil 3.4. Sulu iki fazlı sistemde ekstraksiyonun şematik gösterimi (Raja vd., 2012)

Sıvı fazların, her biri %80’den fazla su içerir. Biyomoleküller, elementler ya da ayrımı yapılacak karışım eklendiğinde, uygun koşullar seçilerek fazlar arasında ayırım meydana gelir. Metallerin fazlar arasındaki ayrımı temel olarak sistemin denge ilişkisine bağlıdır. Ayrılma katsayısı, aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$K = \frac{C_{AT}}{C_{AB}}$$

Burada C_{AT} , üst fazda A bileşeninin denge konsantrasyonu, C_{AB} , alt fazdaki A’nın denge konsantrasyonunu göstermektedir. A bileşeni üst fazda ekstrakte ediliyorsa, K değeri birden büyük olur. Birçok sulu faz sisteminde K, fazların moleküler özelliklerinin değişmemesi koşuluyla, geniş bir konsantrasyon aralığında sabittir.

3.5. ATPS’de Ayrılmayı Etkileyen Faktörler

Ayrılma katsayıları, ATPS kullanılan bir ekstraksiyon işleminin oluşturulmasında önemlidir. Ayrılma katsayısı, K, birkaç özelliğin bileşimi olup aşağıdaki denklemle ifade edilebilir (Raja vd., 2012),

$$K = K^{\circ} * K_{elek} * K_{hfob} * K_{boy} * K_{konf}$$

Burada elek, hfob, boy ve konf; elektrokimyasal, hidrofobik, boyut ve K'nın tuz türü, konsantrasyon, pH ve sıcaklık gibi diğer çevresel faktörleri belirtmektedir.

3.5.1. Polimer molekül ağırlığı

Kullanılan polimerin molekül ağırlığı ekstraksiyon verimini etkiler. Polimerlerin molekül ağırlığı ne kadar yüksek olursa, faz ayrımı için gereken polimer konsantrasyonu o kadar düşük olur. Polimer konsantrasyonu arttıkça, fazlar arasındaki yoğunluk, kırılma indisi ve vizkosite farklılıkları artar. Binodal eğriler polimer mol kütlesi arttıkça orijine doğru kaymaktadır.

PEG/tuz sisteminde faz ayrımı, polimer açısından veya tuz açısından zengin faz tarafından yönetilir. Yüksek konsantrasyonlu veya yüksek molekül ağırlıklı polimer ve yüksek tuz konsantrasyonuna sahip sistemlerde, tuz etkisi nedeniyle ara fazda ayrılma meydana gelir.

PEG/tuz sistemlerinde, K'deki artış şu nedenlerden dolayı olabilir:

- Eğer PEG'in molekül ağırlığı düşükse, fazlar arasındaki ara yüzey gerilimi düşer ve K'yi artırır.
- Tuz yoğunluğu yüksekse, alt fazda iyonik şiddet artar ve molekülün üst fazda ayrımı gerçekleşir.
- Eğer PEG konsantrasyonu yüksekse, ayrılma işlemine katılan polimer birimleri sayısı da artmakta ve molekül ile PEG arasındaki hidrofobik etkileşime bağlı olarak daha fazla molekül PEG fazında ayrılmaktadır (Raja vd., 2012).

3.5.2. Tuz, pH ve yük

Albertsson modeline göre, potansiyel yük aşağıdaki denklem ile hesaplanır. Burada R ideal gaz sabiti; T mutlak sıcaklık; F, Faraday sabiti; z_+ ve z_- , pozitif ve negatif yüklü parçacıkların toplam yükleridir ve K_+ ve K_- ayrılma katsayılarını gösterir ve bu model her iyonun diğerlerinden bağımsız olarak ayrılabilceğini varsayar.

$$\Psi = \frac{RT}{(z_+ + z_-)F} \ln \left(\frac{K_+}{K_-} \right)$$

ATPS için, tuz etkisi polimerlerin bulutlanma noktalarını etkilemektedir. Tuz ilavesi bulutlanma noktasını düşürmek için kullanılabilir. NaCl gibi nötral tuzların varlığı, ATPS'nin sıvı-sıvı dengesini çok fazla etkilemez. Ancak yüksek tuz konsantrasyonu (1M'den büyük) faz diyagramını değiştirebilir. ATPS'de NaCl varlığı, fazlar arasındaki tuz iyonlarının dağılımı nedeniyle ayrılma katsayısını değiştirir. Tuz etkisi, molekülleri; tuz bakımından zengin fazdan polimerce zengin faza hareket ettirmeye zorlar.

pH, ayrılma katsayısında elektrokimyasal etkiye sahiptir. İyonize olabilen grupların yükünü değiştirerek, ATPS ile ekstraksiyon verimini etkiler çünkü çözünen maddenin yükü veya yüklü moleküllerin oranı değişebilir. Ayrıca, pH'daki değişim, faz kompozisyonunu ve faz ayrılmasını etkiler. İki fazlı bölge sıcaklık ve pH arttıkça genişler (Grilo vd., 2016; Raja vd., 2012)

3.5.3. Sıcaklık ve ara yüzey gerilimi

Sıcaklık, iki fazın denge kompozisyonunu etkiler ve bu nedenle ATPS'lerle çalışırken sıcaklık kontrolü yapılmalıdır (Grilo vd., 2016). Polimer/polimer sistemleri faz ayrımı için düşük sıcaklıkları tercih ederken, polimer/tuz sistemleri için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğunu bildirmiştir. Sıcaklık; faz bileşimi, viskozite ve yoğunluk değişimlerinden dolayı ekstraksiyon verimini etkiler. Analit ekstraksiyonu, ATPS'nin iki sıvı fazı arasındaki ara yüzey gerilimi ile büyük ölçüde kontrol edilebilir. ATPS'lerde ara yüzey gerilimi, sulu/organik sistemlere göre çok daha düşüktür. Büyük bir ara yüzey gerilimi kolay bir faz ayrımı sağlar (Albertsson, 1970),

Yapılan çalışmalarda PEG/dekstran ATPS'nin sıcaklık, polimer molekül ağırlığı ve ara yüzey gerilimi üzerindeki etkisini kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Sonuç olarak, yüksek polimer molekül ağırlığının yüksek ara yüzey gerilimlerine karşılık geldiğini göstermiştir. Molekül ağırlığı etkisi, TLL azaldığında yani kritik noktaya yaklaşıldığında önemli hale gelir. Ara yüzeydeki gerilim TLL'ye bağlı olarak artar veya

azalır, yani çalışma bileşiminin kritik noktaya olan mesafesine bağlı olarak sıcaklık ile değişebilir (Grilo vd., 2016).

3.5.4. Yoğunluk ve viskozite

Fazların yoğunluğu ve viskozitesi de ATPS’de önemli bir rol oynamaktadır. Mei ve arkadaşları, TLL ile ilişkili PEG/tuz sistemlerinin yoğunluk ve viskozite ilişkisini incelemişlerdir. TLL, üst ve alt fazlar arasındaki yüksek yoğunluk farklarıyla ve PEG fazının viskozitesi ile korelasyon halindedir. Kritik noktaya yaklaşıldığında TLL kısalır ve nokta binodal çizgiyi geçtiğinde tek bir faz elde edilir. Yoğunluk ve viskozite farklılıkları, iki fazlı sistemin kurulması için ana güçler arasında yer aldığından, bunların TLL ile artması şaşırtıcı değildir, diğer bir deyişle sistem bileşimi iki fazlı bölgeye daha yaklaşmaktadır. Tabii ki sistemlere ilave edilen maddeler, fazların yoğunluğunu ve/veya viskozitesini etkileyebilir ve bu şekilde ayrılma performansı artar. Dolayısıyla, belirli bir ekstraksiyon prosedürü için ATPS kullanılması halinde, katkı maddelerine dikkat edilmesi gerekir, bunlar ürünü etkilememelidir ve kolaylıkla uzaklaştırılabilir olmalıdırlar (Mei, Lin, Zhu, & Han, 1995).

Asenjo ve arkadaşları, PEG/fosfat sistemlerinin ve TLL’lerin yoğunlukları ve viskoziteleri arasındaki ilişkileri analiz etmişlerdir. Bu çalışmalar, ayrılma oranını PEG fazının viskozitesine ve tuz fazının yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermiştir (Asenjo, Mistry, Andrews, & Merchuk, 2002).

3.5.5. Bekleme zamanı

Göz önünde bulundurulması gereken bir diğer önemli faktör, faz ayrılma süresidir. Asenjo ve arkadaşları, PEG/tuz sistemlerini incelemiş ve TLL ile olan ilişkilerini analiz etmiştir (Asenjo vd., 2002). Faz ayrımı süresinin, fazların yoğunluğu ve viskozitesinin, damlacıkların çapının ve ara yüzey geriliminin bir fonksiyonu olduğu bu çalışmada belirtilmiştir. Laboratuvar ortamında, faz ayırma işlemi genellikle santrifüjle hızlandırılır, böylece ayrılma süresi birkaç saatten birkaç dakikaya indirilebilir (Grilo vd., 2016).

3.6. Sulu İki Fazlı Sistemlerde Derin Ötektik Çözücülerin Kullanımı

Derin ötektik çözücüler (DES'ler) IL'lerle birçok benzer özellik gösterdiği için, yeni bir iyonik sıvı (IL) sınıfı olarak kabul edilmektedir. DES ve IL terimleri birbirinin yerine kullanılabilir, ancak bunların aslında iki farklı çözücü türü olduğunu belirtmek gerekir. DES'ler, çeşitli anyonik ve/veya katyonik türleri içerebilen bir ötektik Lewis asidi veya Brønsted bazı karışımından oluşan sistemlerdir. IL'ler ayrı türde anyon ve katyondan oluşan sistemlerden oluşmaktadır. DES'lerin fiziksel özellikleri IL'lere benzer olmasına rağmen, kimyasal özellikleri, önemli ölçüde farklıdır. Derin ötektik çözücülerin (DES) iki önemli genel uygulama alanı: metal prosesleri ve sentez ortamlarıdır. Son yıllarda analitik kimya alanında yapılan çalışmalar daha çok çevreye daha az zararlı çözücü içeren DES'lerin kullanımını içermektedir. Ayrıca DES'ler çevre dostudur.

DES'ler, düşük örgü enerjisine ve dolayısıyla düşük erime noktalarına sahip büyük, simetrik olmayan iyonlar içerir. Genellikle bir kuaterner amonyum tuzunun bir metal tuzu veya hidrojen bağ donörü (HBD) ile kompleksleştirilmesi ile elde edilirler. Örneğin bir halojenür iyonu ve hidrojen verici arasındaki hidrojen bağları yoluyla oluşan yük delokalizasyonu, karışımın erime noktasının ayrı ayrı bileşenlerin erime noktalarına göre azalmasından sorumludur. Abbott ve ark. tarafından 2001'de yapılan bir çalışmada bir dizi kuaterner amonyum tuzu $ZnCl_2$ ile ısıtılmış ve elde edilen sıvıların donma noktaları ölçülmüştür. En düşük donma noktasının, 23-25 °C, amonyum tuzu olarak kolin klorür kullanıldığında elde edildiği bulunmuştur. Bu çalışmaya devam edilmiş ve ötektik tuzlar ve hidrojen bağ donörleri karışımlarından oluşan bir dizi sıvı geliştirilmiştir. Bu sıvılar, sadece ayrı anyonları içeren iyonik sıvılardan ayırmak için derin ötektik çözücüler olarak adlandırmıştır. DES terimi, karışımların ötektik bileşimine yakın sıvıları, diğer bir deyişle, en düşük erime noktasını veren bileşenlerin molar oranını belirtir (Abbott, Capper, Davies, Rasheed, & Tambyrajah, 2003; Abbott, Capper, Davies, Munro, Rasheed, & Tambyrajah, (2001).).

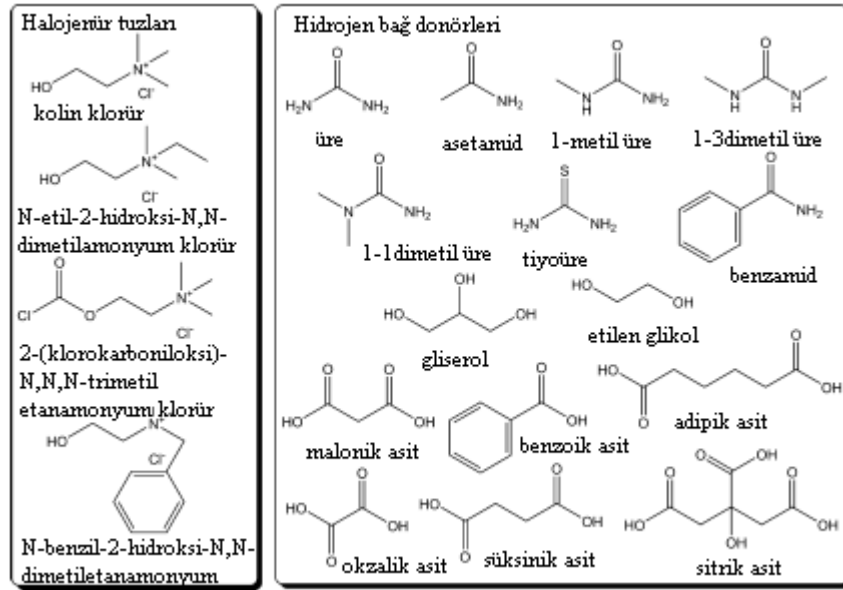
Derin ötektik çözücülerin genel formülü " Kat^+X^-zY " şeklinde gösterilebilir. Burada Kat^+ prensip olarak herhangi bir amonyum, fosfonyum ya da sülfonyum katyonudur ve X ise bir halojenür anyonu olan Lewis bazıdır. Kompleks, anyonik tür olarak X^- ve bir Lewis veya Brønsted asit Y (z, anyon ile etkileşime giren Y moleküllerinin sayısını

belirtir) arasında oluşur. Çoğunlukla kolin klorür [ChCl , $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$], kuaterner amonyum ve imidazolium katyonları üzerinde durulmuştur. DES'ler, kullanılan kompleksleştirici maddenin yapısına bağlı olarak sınıflandırılmıştır (Çizelge 3.6.).

Çizelge 3.6. DES'lerin sınıflandırılmasında genel formül (Smith, Abbott, & Ryder, 2014)

Tip	Genel formül	M, Z
Tip 1	$\text{Kat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$	$\text{M}=\text{Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In}$
Tip 2	$\text{Kat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x.\text{yH}_2\text{O}$	$\text{M}=\text{Cr, Co, Cu, Ni, Fe}$
Tip 3	$\text{Kat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$	$\text{Z}=\text{CONH}_2, \text{COOH, OH}$
Tip 4	$\text{MCl}_x+\text{RZ}=\text{MCl}_{x-1}^+\cdot\text{RZ}+\text{MCl}_{x+1}^-$	$\text{M}=\text{Al, Zn Z}=\text{CONH}_2, \text{OH}$

Kolin klorür ve hidrojen bağı donörlerinden oluşan tip III ötektikler, çözme kabiliyetleri nedeniyle ilgi çekicidirler. Şimdiye kadar, amidler, karboksilik asitler ve alkoller kullanılarak derin ötektik çözücüler oluşturularak bir dizi hidrojen bağı donörü incelenmiştir (Şekil 3.6). Bunların hazırlanması basit, suyla reaksiyona girmeyen düşük maliyetli çözücülerdir. Birçok hidrojen bağı donörü bulunması, bu sınıftaki derin ötektik çözücülerin uygulama alanını genişletmiştir. Kolin klorür ile elde edilen derin ötektik çözücüler, gliserolün biyodizelden uzaklaştırılması, metal oksitlerin işlenmesi ve selüloz türevlerinin sentezi de dahil olmak üzere geniş uygulama alanlarına sahiptir (Smith, Abbott, & Ryder, 2014).



Şekil 3.6. Derin ötektik çözücülerin oluşumunda kullanılan bazı haloenür tuzların ve hidrojen bağ donörlerinin yapıları (Smith vd., 2014)

Ortam sıcaklıklarında sıvı olan bu iyonik sıvıların çoğunluğu; genellikle amonyum, fosfonyum ve sülfonyum kısımlarından meydana gelen bir organik katyon kullanılarak oluşturulur. İnorganik katyonlar, genellikle yüksek yük yoğunluğu nedeniyle düşük erime noktalı ötektikler oluşturmazlar; bununla birlikte, metal haloenürlerin üre ile karışımları $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik erime noktalarına sahip ötektikler oluşturur. Abbott ve arkadaşları bir dizi ötektik sisteme geçiş metalleri eklemişler ve bunları tip IV DES'ler olarak adlandırmışlardır. Bu metal tuzlarının susuz ortamda iyonize olmamaları beklenirken, ZnCl_2 'nin üre, asetamid, etilen glükol ve 1,6-hekzandiol ile ötektik oluşturduğu gözlenmiştir. Burada incelenen derin ötektikler kuaterner amonyum katyonu (kolin katyonu, (2-hidroksietil)-trimetilamoniyum katyonu ve $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ olarak da bilinir) ile hazırlanmaktadır. Bunlar toksik değildir ve hazırlanmaları düşük maliyetlidir (Abbott, Barron, Ryder, & Wilson, 2007).

DES'ler ve IL'ler benzer fiziksel özelliklere sahip olmalarına rağmen farklı kimyasal özellikler gösterirler. Özellikle, ekstrakte edilecek analitler için seçicilik, düşük buhar basıncı ve yanmazlık gösterirler. DES'ler IL'lere göre pahalı olmayan bileşenler kullanılarak kolay hazırlanmaları gibi birçok avantajları vardır. Örneğin bileşenler toksik olmamakla birlikte proses işlemlerine kolayca uygulanabilirler. Ancak kimyasal

olarak daha az inerttir. DES'lerin üretimi genelde iki bileşenin ısıtma ile basitçe karıştırılmasını içerir. Bu, geleneksel IL'lere (imidazolium esaslı sıvılar) göre düşük bir üretim maliyeti sağlar ve büyük ölçekli uygulamalara izin verir. Derin ötektik çözücü terimi, başlangıçta tip III ötektik maddeleri tanımlamak üzere oluşturulmuş fakat daha sonra yukarıda tarif edilen ötektik tanımlarda kullanılmaya başlanmıştır (Martin, 2009; Smith vd., 2014)

3.7. Metal Ayrımında Sulu İki Fazlı Sistemler

Hem polimer-polimer ve polimer-tuz hem de DES-tuz esaslı ATPS, metal ayrımı için geleneksel su-organik çözücü sistemlere göre avantajlara sahiptir. Bu sistemler sulu ikili faz oluştuklarından dolayı metaller için uygun bir ortam oluşturmaktadır (Hatti-Kaul, 2001). Geleneksel organik-su çözücü sistemlerin ara yüzey gerilimleri (0.0001 ile 0.1 dyne/cm) bu sistemlerinkiler ile karşılaştırıldığında aşırı düşüktür ve fazların ara yüzey temas alanının büyük olması sayesinde etkili bir kütle transferi meydana gelir.

İki fazlı sistemde ayrılmanın temeli, maddelerin iki fazda seçici olarak dağılımıdır. Küçük moleküller, fazlar arasında daha eşit şekilde dağılır, makromoleküllerin ayrılması ise son derece değişken olup parçacıkların ayrılması genellikle bir fazda veya ara yüzde meydana gelir. Bu dağılım, faz sisteminin, maddenin özelliklerine ve ikisi arasındaki etkileşimlere ilişkin bir dizi parametrelerden etkilenebilir (Hatti-Kaul, 2001).

Sulu iki fazlı sistemler, denge ve faz ayrımını içeren iki aşamadan kolaylıkla meydana gelir. Yer çekimi ile oluşan faz ayrımı, su-organik çözücü sistemlerde olduğu kadar hızlı değildir. Bunun nedeni, iki fazın yoğunluğu ve viskozitelerindeki değişim ve karıştırma sırasında oluşan küçük damlacıkların daha büyük damlacıklara dağılmasıyla meydana gelen zaman farkıdır. Süreci hızlandırmak için genellikle düşük hızda santrifüj kullanılır (Smith, Abbott, & Ryder, 2014).

3.8. ATPS'nin Analitik Uygulamaları

ATPS, ekstrakte edilecek analitin özelliklerine duyarlılığından dolayı çeşitli uygulamalar için çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu ayırma tekniğinin hassas ve hızlı

oluşunun yanı sıra diğer bir avantajıda makromoleküler analizlere izin verebilmesidir. pH ve fazları meydana getiren kimyasallar gibi parametreler değiştirilerek ATPS ile metal ekstraksiyonu da gerçekleştirilebilir. Bu sistemler, farklı yüklerde metallerin tek bir basamakta ekstraksiyonu gerçekleştirildiğinden dolayı, metal türlemesi çalışmalarına da olanak verirler (Hatti-Kaul, 2001). Bulgariu ve ark., PEG 1550 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile sulu iki fazlı sistem oluşturarak Cd(II) ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir . (Bulgariu, Bulgariu, Sarghie, & Maluţan, 2007). Simonava ve ark., farklı moleküler ağırlıkta PEG ve inorganik tuzlar kullanarak Cr(III) ve Cr(VI)'nın 4-(2-piridilazo)rezorsinol ve 1,5difenilkarbazit ile türleme çalışmasını gerçekleştirmiş ve iki ayrı fazdaki Cr'u ETAAS ile tayin etmiştir (Simonova, Dubrovina, & Vishnikin, 2016). Bir başka çalışmada Rogers ve ark., PEG 5000 ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile sulu iki fazlı sistem oluşturarak Hg halojenürlerin ayrımını gerçekleştirmiştir (Rogers & Griffin, 1998).

Klasik ekstraksiyon basamakları oldukça maliyetlidir. Bu nedenle faz bileşenlerinin geri dönüştürülerek kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Düşük maliyet, düşük faz viskozitesi ve faz ayrımının kısa sürede gerçekleşmesi gibi sebeplerden dolayı PEG/tuz sistemleri endüstriyel kullanımlar için tercih edilmektedir. PEG fazının tekrar kullanılması için deproteinizasyon, ultrafiltrasyon ve organik bir çözücü ile ekstraksiyon ve ardından buharlaştırılması gibi farklı prosedürler vardır. Fosfat ve sülfat gibi tuzlar da geri dönüştürülmelidir. Tuzun geri dönüşümü mümkün olduğu gösterilmiş ancak geri dönüşümsüz süreçten daha ekonomik olmadığı kanıtlanmıştır (Hatti-Kaul, 2001).

BÖLÜM 4

MATERYAL METOT

4.1. Kullanılan Araç Gereçler

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon ve üçlü sıvı faz ekstraksiyonu (polimer-polimer-organik, DES-tuz-organik) metotlarında kullanılan tüm cihazların marka ve modelleri çizelge 4.1.a’de verilmiştir. Çizelge 4.1.b’de elementlerin tayininde kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi çalışma koşulları gösterilmektedir.

Çizelge 4.1.a. Kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Marka	Model
Hassas tartı	Ohaus	Adventurer Pro AV264C
Vorteks	Daihan Sci. Co. Ltd.	Wisemix VM-10
Ultrasonik su banyosu	Bandelin sonorex	RK106
Su banyosu	Daihan Sci. Co. Ltd.	Wisebath WB-22
Santrifüj	Scilogex	DMOL 12E
Saf su cihazı	Elga	Option-R7
FAAS	Perkin Elmer	AA800
Etüv	Daihan Sci. Co. Ltd.	Wiseven WON-50
Mikrodalga	Cem Corporation	Mars Xpress
Isıtıcı tabla	IKA	C-MAG HS10
Yoğunlukölçer	Anton Paar	DMA 4500
Çalkalayıcı	Daihan Sci. Co. Ltd.	SHR-2D
pH metre	Thermo Scientific	Orion 3 star
IR	Perkin Elmer	FT-IR/FIR Frontier
Vakum etüvü	MMM Group	Vacucell

Çizelge 4.1.b. FAAS çalışma koşulları

	Dalgaboyu (nm)	Slit (nm)	Akım (mA)	C₂H₂/hava (L/dk)
Cu	324.8	0.7H	15	1.4/17
Fe	248.3	0.2H	30	2.0/17
Mn	279.5	0.2H	20	2.0/17
Ni	232.0	0.2H	25	2.0/17
Zn	213.9	0.7H	15	2.1/17
Ca	422.7	0.7H	20	2.2/17
Mg	285.2	0.7H	20	2.0/17
Co	240.7	0.2H	30	2.0/17
Pb	283.3	0.7H	10	2.7/17
Cr	357.9	0.7H	25	2.5/17

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 4.2’de emülsiyon kırınımı ve üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metotlarında kullanılan kimyasalların marka ve konsantrasyonları verilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallar analitiksel safsızlıkta olup, tüm çözeltiler 18.2 MΩcm⁻¹ iletkenlikte ultra saf su ile günlük olarak hazırlanmıştır.

Çizelge 4.2. Kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Marka	Yüzde/Konsantrasyon
Ca standart	Fluka	1000 mg/L
Co standart	Merck	1000 mg/L
Cr(III) standart	Fluka	1000 mg/L
Cr(VI) standart	Fluka	1000 mg/L
Cu standart	Fluka	1000 mg/L
Çay yaprağı SRM	GBWO 7605	
Çikolata SRM	NIST 2384	
D2EHPA	Aldrich	%97
Doğal su SRM	NIST 1640a	

Fe standart	Inorganic Ventures	1000 mg/L
H ₂ O ₂	Merck	%35
Hegzan	Sigma-Aldrich	≥%95
HNO ₃	Merck	%65
H ₂ SO ₄	Merck	%98
K ₂ HPO ₄	Merck	%99
Kolinklorür (ChCl)	SIGMA	≥%98
Ksilen	Merck	≥%99.8
Mg standart	Merck	1000 mg/L
Mn standart	Merck	1000 mg/L
NaOH	Merck	≥%99
n-dekan	Fluka	≥%95
n-heptan	Merck	≥%99.3
Ni standart	Inorganic Ventures	1000 mg/L
Nonan	Merck	≥%99
PAA 15000	Aldrich	%35
Pb standart	Inorganic Ventures	1000 mg/L
PEG 6000	Merck	Ma: 5400 g/mol
pH 4 tampon	ISOLAB	
pH 7 tampon	ISOLAB	
pH 10 tampon	ISOLAB	
Siklohekzan	Riedel-Haen	%99.5
TBP (tribütil fosfat)	Aldrich	%98
Toluen	Merck	≥%99
Triton X-100	Merck	≤%100
Triton X-114	Sigma-Aldrich	≤%100
Üre	Sigma-Aldrich	≥%99.5
Zn standart	Fluka	1000 mg/L

BÖLÜM 5

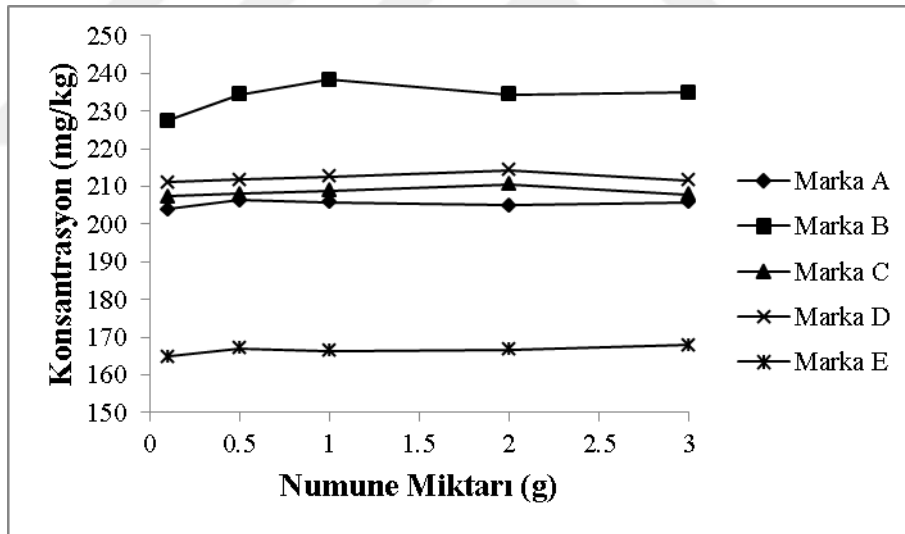
EMÜLSİYON KIRINIMI ile EKSTRAKSİYON METODU

Emülsiyon kırınımı ile element ekstraksiyonu metodu, çikolata numunelerinin asidik sürfaktant çözeltisi ile kararlı emülsiyonların oluşumuna dayanmaktadır. Öncelikle çikolata numuneleri 70 °C etüvde eritilerek homojenize edilmiştir. Ardından 3 g numune (2.34 mL) 15 mL'lik polietilen tüplere konularak üzerine, viskoziteyi azaltmak ve emülsifiye edici çözelti ile uygun bir karışım elde etmek amacıyla 1 mL tolueen ilave edilmiştir. Tolueen ile seyreltilen çikolata numunelerinin üzerine 2 mL asidik triton X-114 çözeltisi (%15 (h/h) HNO₃) ilave edilerek kuvvetli bir şekilde karıştırıldı ve sabit bir yağ-içinde-su emülsiyonu elde edildi. Daha sonra tüpler element ekstraksiyonunu arttırmak için 20 dakika boyunca ultrasonik su banyosunda tutuldu. Toplam çözelti hacmi ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltilerek, sıcaklık kontrollü su banyosunda 80 °C'de faz ayrımı gözlenene kadar bekletildi. Faz ayrımından sonra 20 dakika 4000 rpm santrifüj uygulanarak net iki faz elde edildi. Üst faz; yağ fazı, alt faz ise ekstrakte edilen elementleri ve sürfaktant içeren asidik sulu fazdır (Caldas, Brum, de Paula, & Cassella, 2013). Sulu faza ekstrakte edilen elementler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Tüm deneyler beş tekrarlı olacak şekilde yapılarak blanklere de aynı işlemler uygulanmıştır.

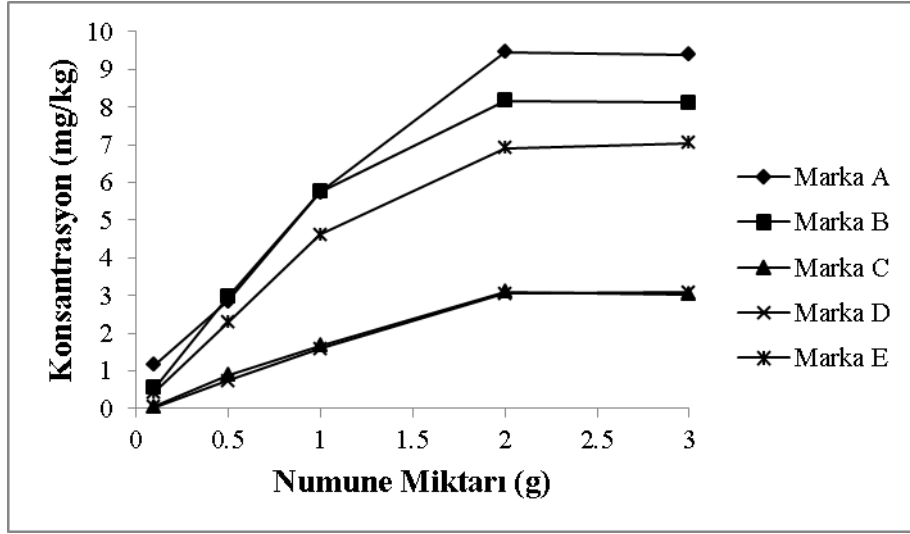
Bu çalışmada önerilen metodun optimizasyonu, bazı değişkenlerin ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu değişkenler: (i) numune miktarı, (ii) organik çözücü, (iii) sürfaktant çeşidi ve konsantrasyonu, (iv) sıcaklık, (v) HNO₃ konsantrasyonu, (vi) santrifüj zamanı, (vii) santrifüj rpm'i, (viii) ultrasonik banyo zamanı'dır.

5.1.Numune Miktarının Element Ekstraksiyonuna Etkisi

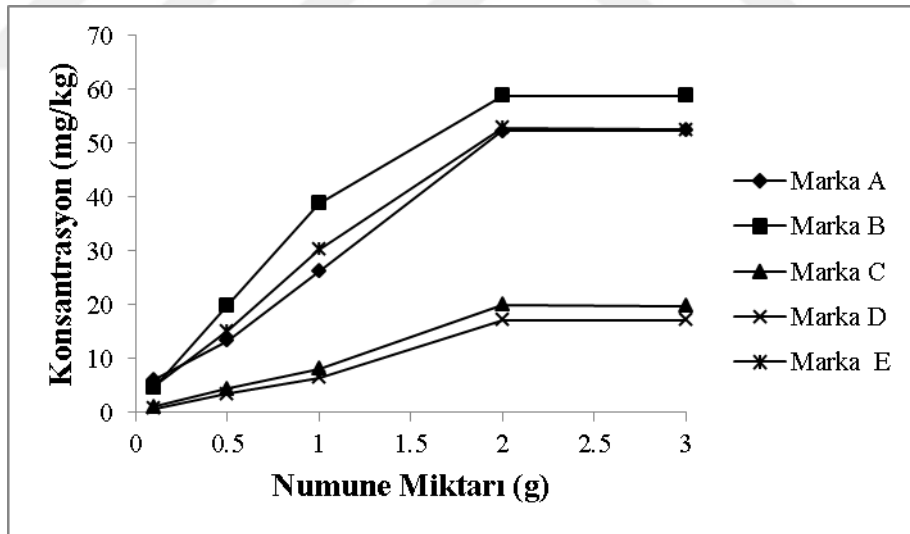
Çikolata numunelerinde eser elementler çok düşük konsantrasyonlarda bulunur. Önerilen ekstraksiyon metodunda incelenecek önemli parametrelerden biri numune miktarıdır. Bu parametre, metodun duyarlılığından ve elementlerin ayırma/ön zenginleştirilmesinden sorumludur. Numunenin miktarının ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için çikolata miktarı 0.1-3 g arasında çalışılmış sonuçlar Şekil 5.1.a-5.1.g’de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde çalışılan elementler için Zn hariç diğer elementlerin (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn ve Ni) numune miktarı 2 gramla maksimum konsantrasyon verdiği görülmektedir. Çinko elementi ise maksimum konsantrasyonu 0.5 gram numune miktarı ile vermektedir. Bu nedenle, devam eden deneylerdeki numune miktarı olarak çinko elementi için 0.5 gram ve çalışılan diğer elementler için ise 2 gram olarak karar verilmiştir.



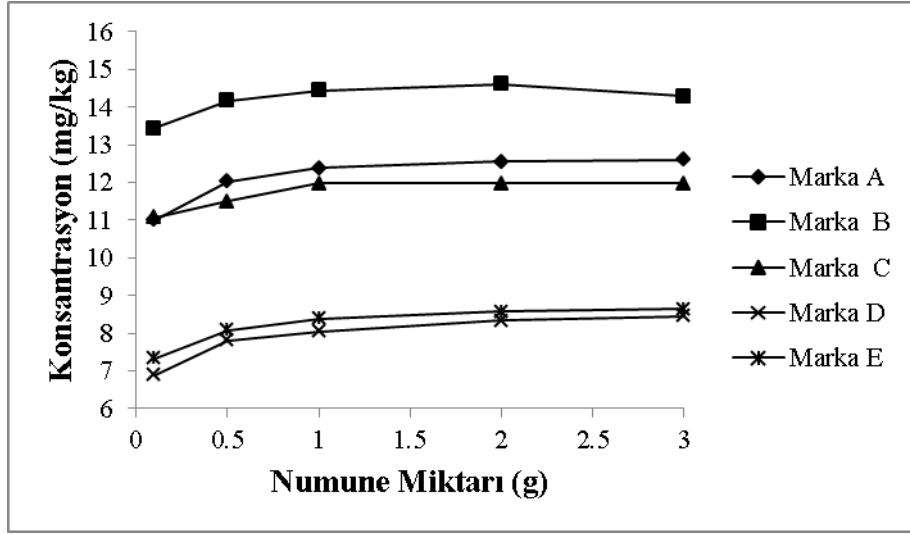
Şekil 5.1.a. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (Şartlar: organik çözücü; tolüen, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



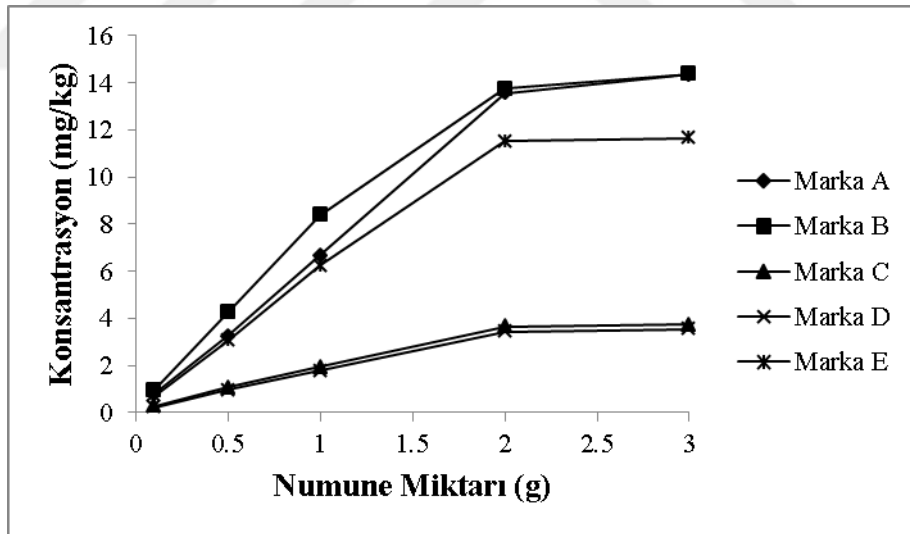
Şekil 5.1.b. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (Şartlar: organik çözücü; toluen, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



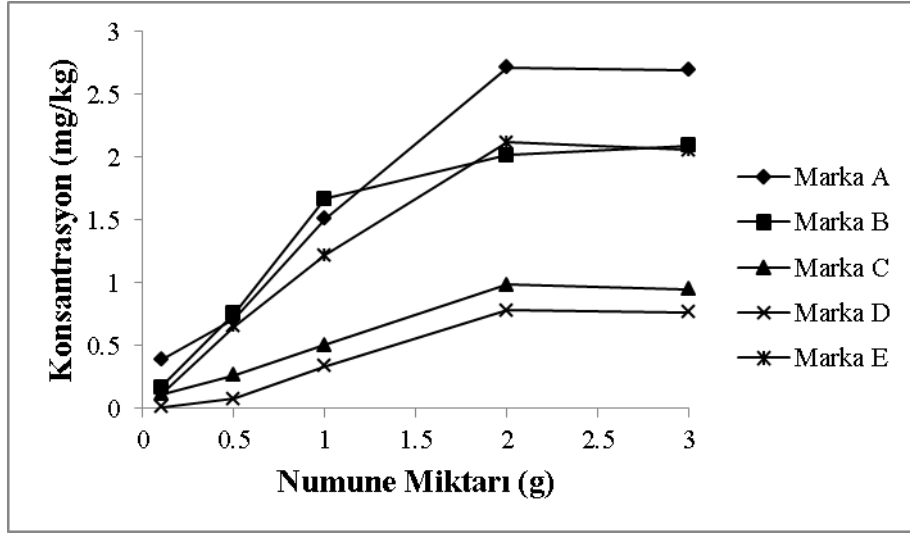
Şekil 5.1.c. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Fe elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (Şartlar: organik çözücü; toluen, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



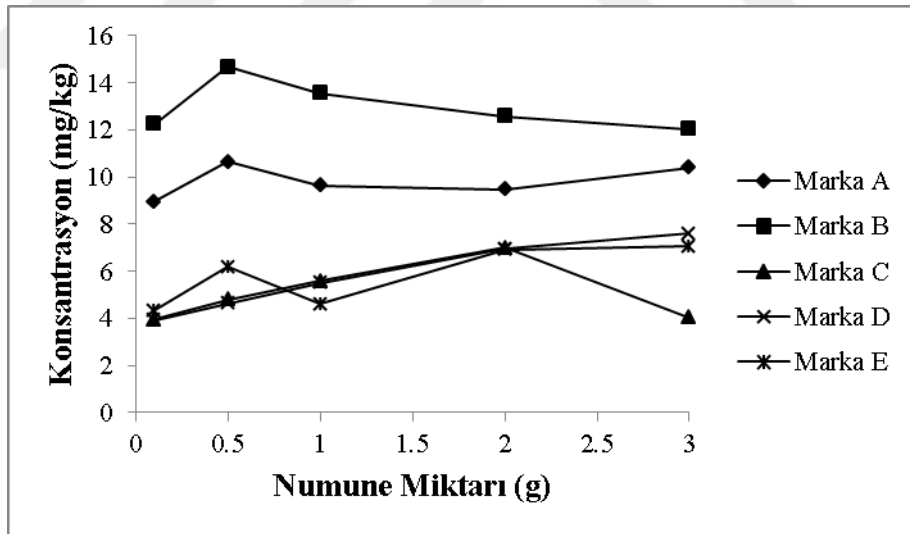
Şekil 5.1.d. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Mg elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (Şartlar: organik çözücü; toluen, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



Şekil 5.1.e. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Mn elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (Şartlar: organik çözücü; toluen, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



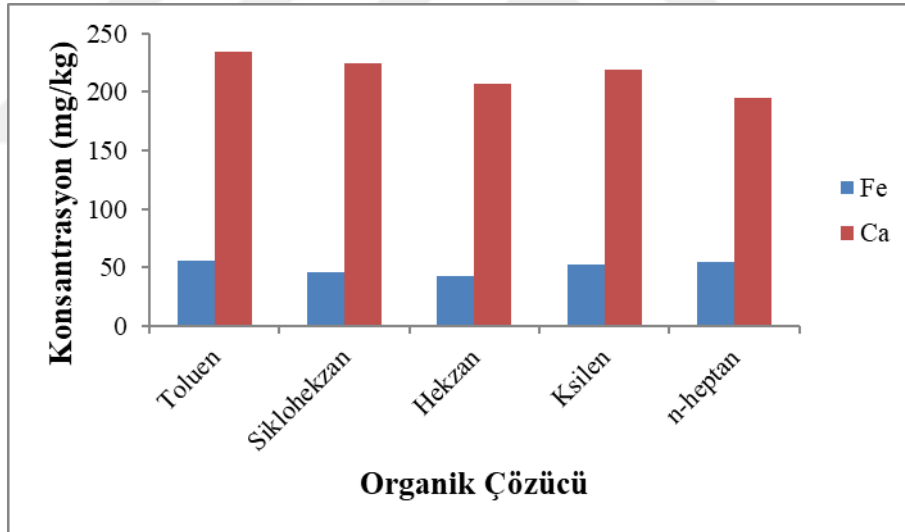
Şekil 5.1.f. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ni elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (Şartlar: organik çözücü; toluen, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



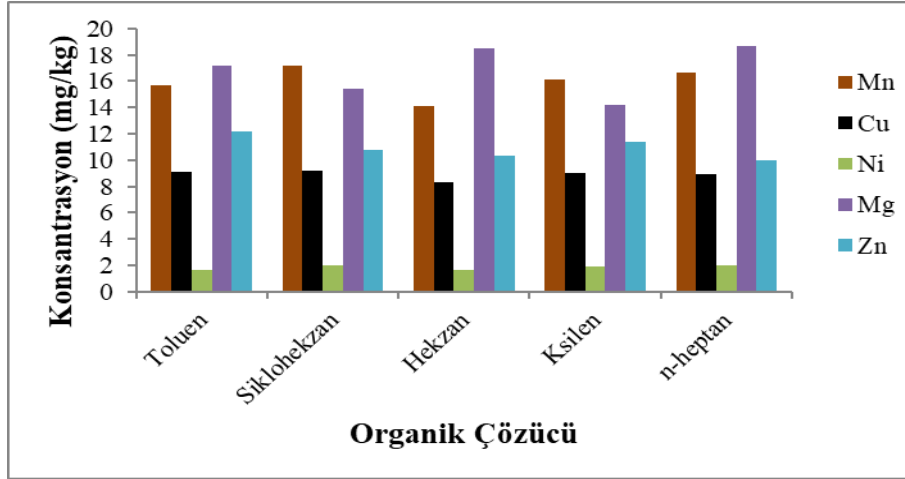
Şekil 5.1.g. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Zn elementi ekstraksiyonuna numune miktarının etkisi (Şartlar: organik çözücü; toluen, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

5.2. Organik Çözücü Çeşidinin Element Ekstraksiyonuna Etkisi

Yağ bazlı numunelerin hazırlanmasında ön işlemindeki başlıca problemlerden biri yüksek viskoziteleridir. Yüksek vizkozite emülsiyonların hazırlanmasında zorluklara neden olmaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için eritilen çikolata numunelerine organik çözücü ilave edilerek viskozitesi azaltılır (Caldas vd., 2013). Bu çalışmada, çikolata numunelerine organik çözücü olarak toluen, sikloheksan, hekzan, ksilen ve n-heptan çözücüleri ilave edilmiştir. Çözücünün hacimsel oranı %0.1’de (1mL çözücü 10 mL’de) sabit tutularak elementlerin ekstraksiyon verimliliğine etkisi incelenmiştir. Çikolata numuneleri bu beş ayrı çözücü ile seyreltildiğinde en yüksek element ekstraksiyonu ve en düşük türbiditeye sahip sulu faz toluen ile elde edilmiştir (şekil 5.2.a ve 5.2.b). Bundan sonra devam eden deneylerde organik çözücü olarak toluen kullanılmıştır.



Şekil 5.2.a. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna organik çözücü çeşidinin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃’te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

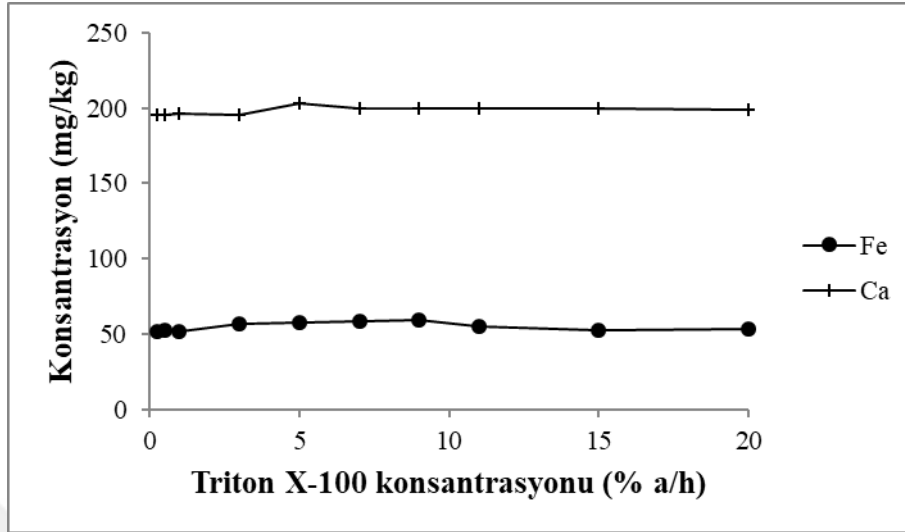


Şekil 5.2.b. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna organik çözücü çeşidinin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, %7 Triton X-114 (a/h) (%10 HNO₃'te (h/h)), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

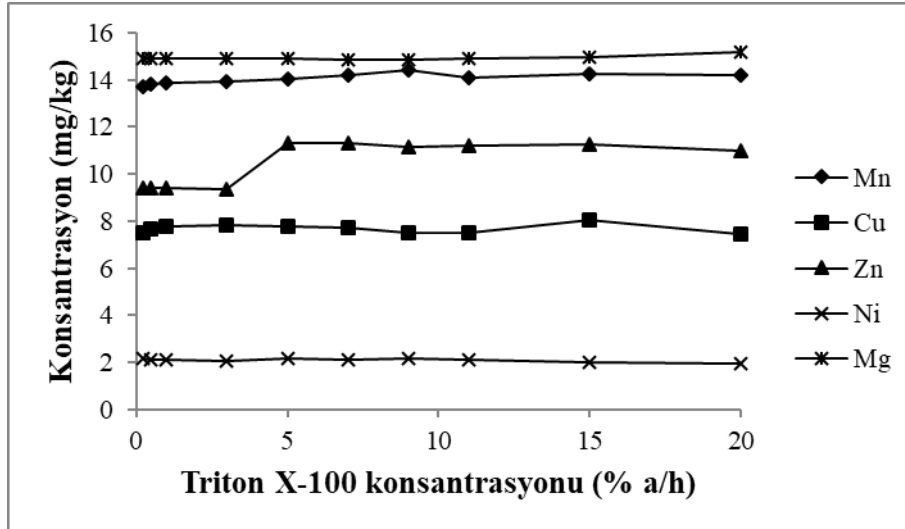
5.3. Sürfaktant Çeşiti, Sürfaktant Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Element Ekstraksiyonuna Etkisi

Emülsifiyer (sürfaktant) kullanımı önerilen metotta temel bir öneme sahiptir, çünkü emülsifikasyon işlemindeki rolü büyüktür. Polioksietilen zincirleri içeren iyonik olmayan sürfaktantlar, düşük sıcaklıkta birbirlerini iten ve yüksek sıcaklıkta birbirini çeken misel içindeki etil oksit bölümlerine sahiptir. Sürfaktant, ekstraktant çözeltisindeki küçük su damlacıklarının yağ içindeki dispersiyonunu sağlayarak fazlar arasındaki temas yüzeyini artırır. Asidik çözeltinin yağ içindeki yüksek dağılımı, yağ ve asidik sulu faz arasındaki ara yüzdeki ekstraksiyonu artırır. Emülsiyonlar, kimyasalların kullanımı veya sıcaklık değişimleri gibi çeşitli mekanizmalarla kırılabilir. Yüksek sürfaktant konsantrasyonu emülsiyon kırınımı süresini olumsuz etkiler (Caldas vd., 2013). Bu basamakta sürfaktant olarak iyonik olmayan Triton X-100 ve Triton X-114'ün %0.25-20 (a/h) değişen konsantrasyonları %10 (h/h) HNO₃'te hazırlanmıştır. Hazırlanan emülsiyonlar 70 ve 80 °C'de sıcaklık kontrollü su banyosunda emülsiyon kırınımına kadar bekletilmiştir. Şekil 5.3.a-5.3.h'de görüldüğü üzere %5 (a/h) sürfaktant konsantrasyonunda (Triton X-114) ve 80 °C sıcaklıkta en yüksek element ekstraksiyonu

ve bulanık olmayan sulu faz gözlenmiştir. Devam eden deneylerde %5 (a/h) Triton X-114 ve 80 °C sıcaklık kullanılmıştır.

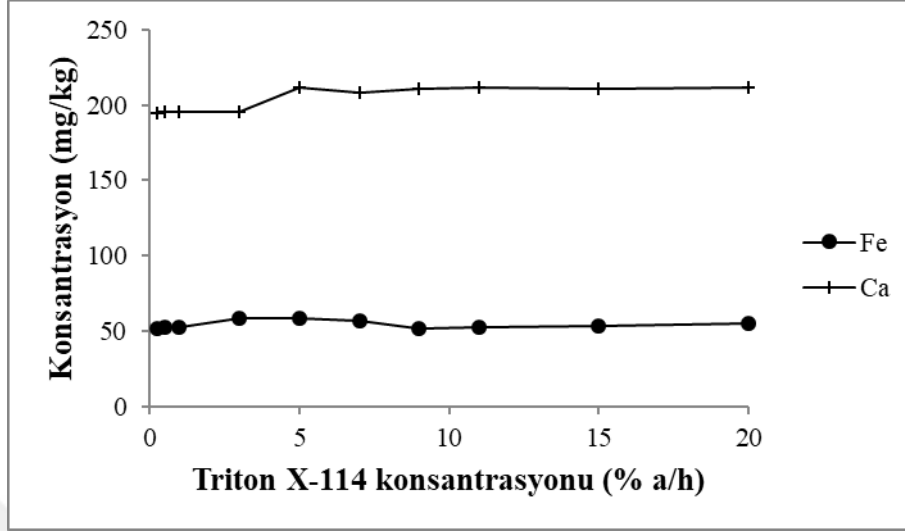


Şekil 5.3.a. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 70 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

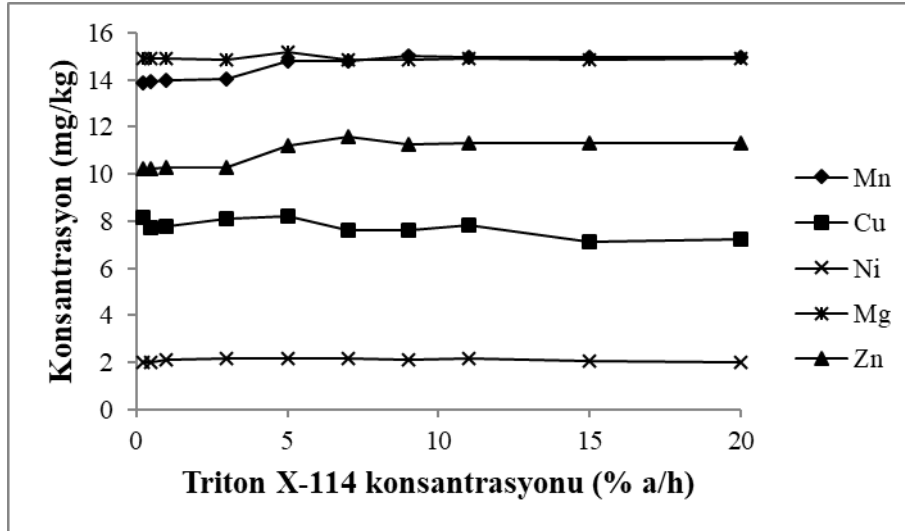


Şekil 5.3.b. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn

için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 70 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

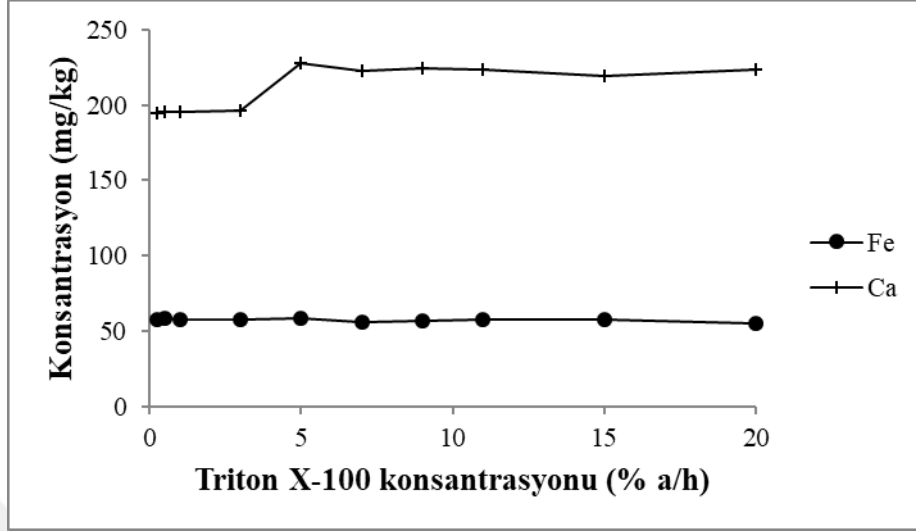


Şekil 5.3.c. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 70 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

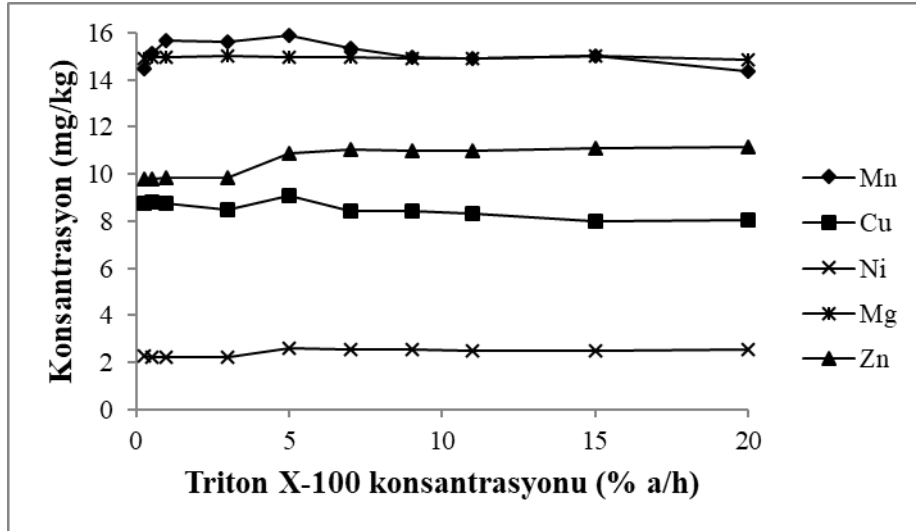


Şekil 5.3.d. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn

için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 70 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

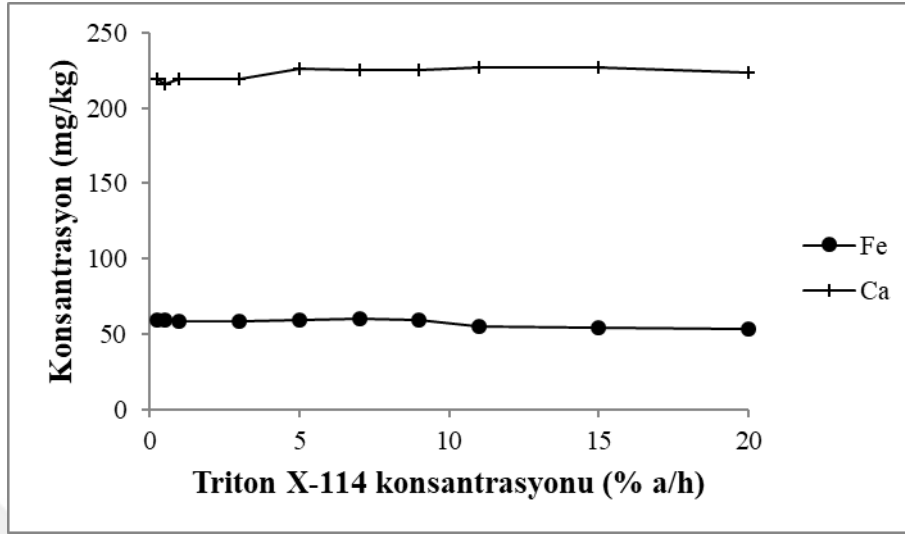


Şekil 5.3.e. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

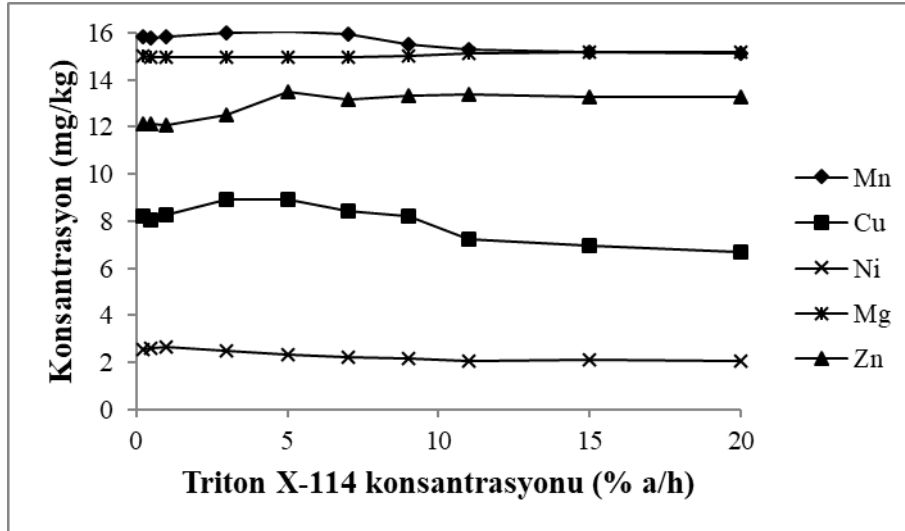


Şekil 5.3.f. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn

için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



Şekil 5.3.g. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

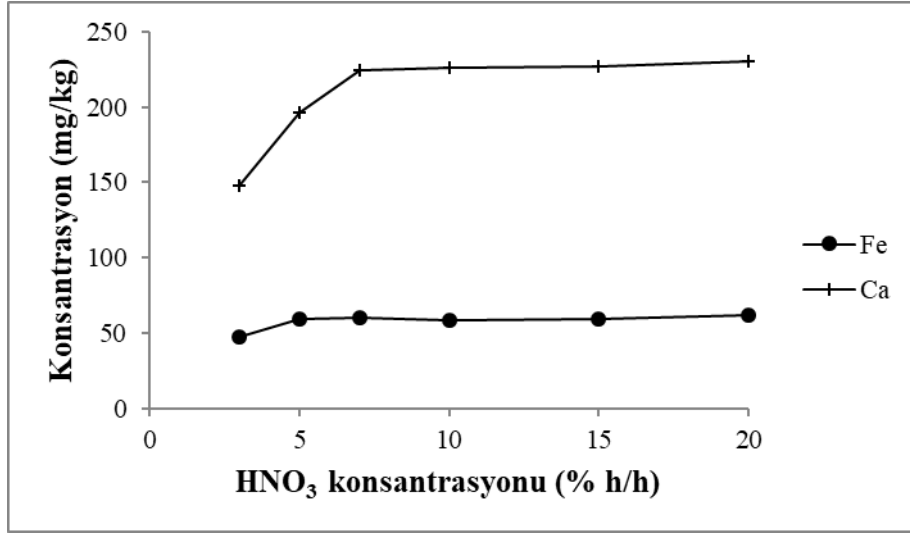


Şekil 5.3.h. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna sürfaktant konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn

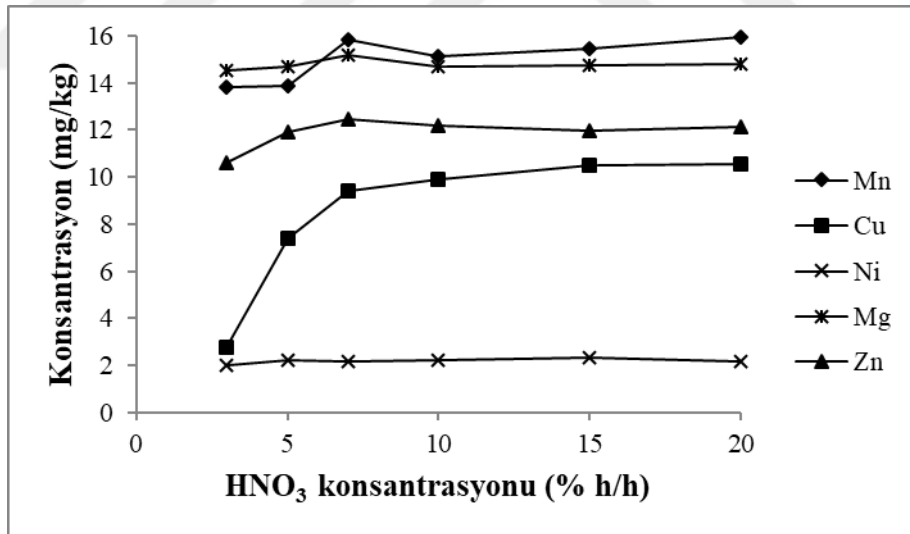
için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

5.4. Nitrik Asit Konsantrasyonunun Element Ekstraksiyonuna Etkisi

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunda önemli rol oynayan bir başka parametre, ekstraktant çözeltisindeki HNO₃ konsantrasyonudur. Genel olarak, asitler metalik iyonların hidrolizini önler ayrıca organik türleri, metalik katı parçacıkları ve analitlerin oksit türlerini inorganik formlara dönüştürürler. Ek olarak, emülsifikasyon prosedürlerindeki asitlendirilmiş numuneler, numunelerdeki analit sinyali ve sulu inorganik standartlardaki sinyali arasında doğrudan bir korelasyon sağlar. Asidik ortam kullanıldığında, organik matriks yok edilmez, sadece element ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Çoğu durumda nitrik asit tercih edilmesine rağmen, emülsiyon hazırlamada farklı inorganik asitler de kullanılabilir (Caldas vd., 2013). Bu parametrenin element ekstraksiyonu üzerindeki etkisini araştırmak için ekstraktant çözeltisindeki HNO₃ konsantrasyonu %3-20 (h/h) arasında çalışılmıştır. Bu aşamada daha önceden optimize edilen şekilde numune miktarı Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, sürfaktant konsantrasyonu %5 (a/h) Triton X-114 ve sıcaklık 80 °C olarak uygulanmıştır. Şekil 5.4.a ve 5.4.b’de görüldüğü üzere %15 (h/h) HNO₃’te tayin edilen tüm elementler için en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Nitrik asit numunelerde bulunan elementlerin organometalik moleküller veya organik kompleksleri şeklinde ekstraksiyonundan sorumludur ve ayrıca elementlerin atomlaştırılmasını kolaylaştırıp analitik sinyal gücünü arttırmaktadır. Sonuç olarak deneylere %15 (h/h) HNO₃ ile devam edilmiştir.



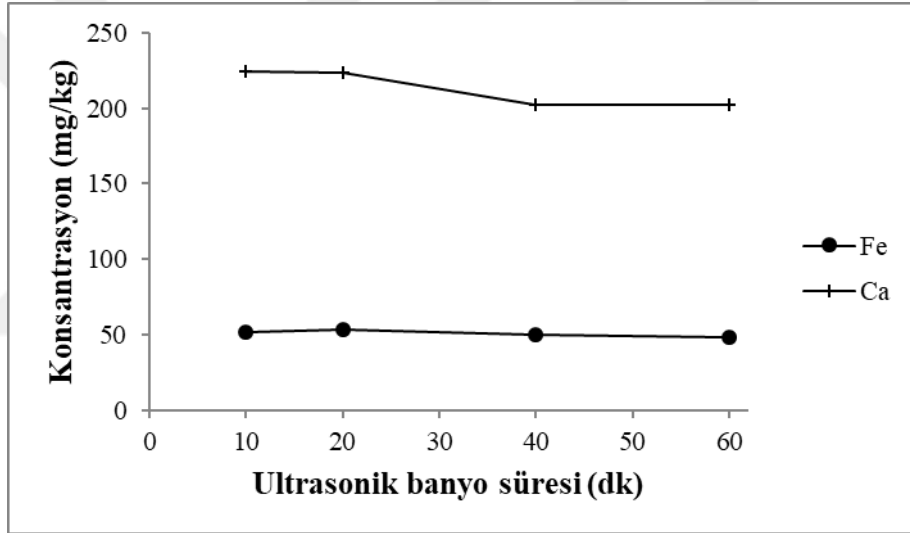
Şekil 5.4.a. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna HNO₃ konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



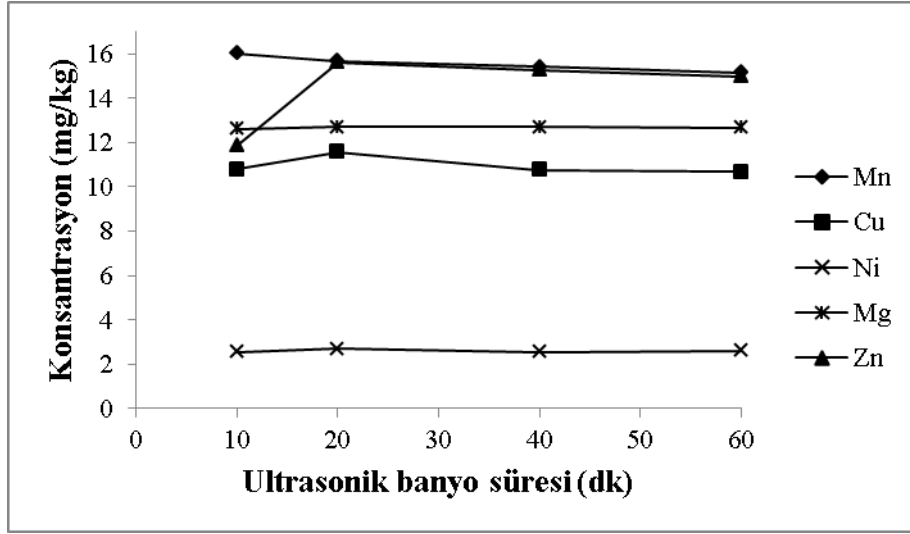
Şekil 5.4.b. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna HNO₃ konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114, ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)

5.5. Ultrasonik Banyo Süresinin Element Ekstraksiyonuna Etkisi

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunda organik çözücü ve asidik sürfaktant ile emülsifikasyonu oluşturulan çikolata numuneleri ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltildikten sonra ultrasonik banyoda bekletildi. Ultrasonik enerji çikolata numunelerinde bulunan elementlerin sulu faza geçme ekstraksiyonunu etkilemektedir. Çikolata numuneleri ultrasonik banyoda 10-60 dakika aralığında bekletilmiştir. Şekil 5.5.a ve 5.5.b'de gösterildiği gibi 20-60 dakika aralığında element konsantrasyonunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Deney süresini minimum düzeyde devam ettirebilmek adına 10 dakika ultrasonik banyo süresinin yeterli olmasına rağmen 20 dakika optimum süre olarak karar verilmiştir. Çünkü 10 dakika berrak sulu faz gözlenmemiştir.



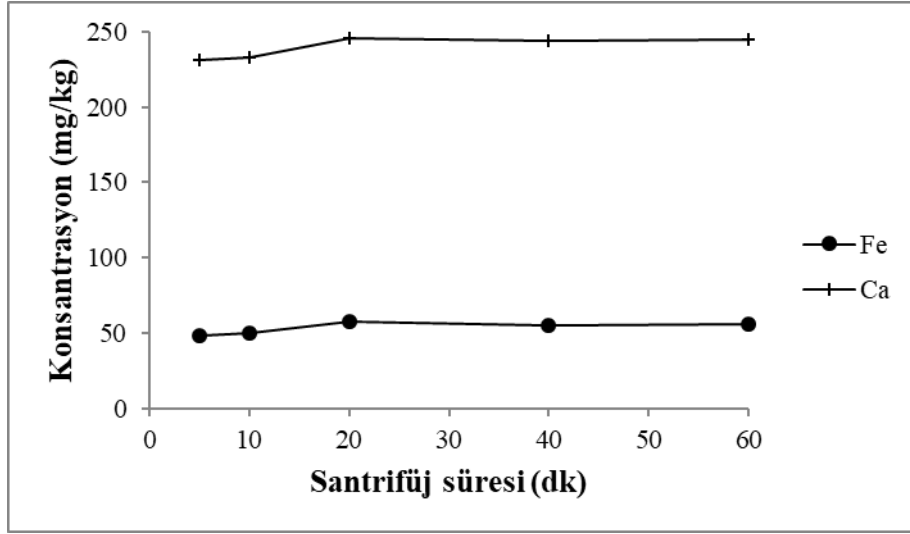
Şekil 5.5.a. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna ultrasonik banyo süresinin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114 (%15 (h/h) HNO₃'te), termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika, 4000 rpm)



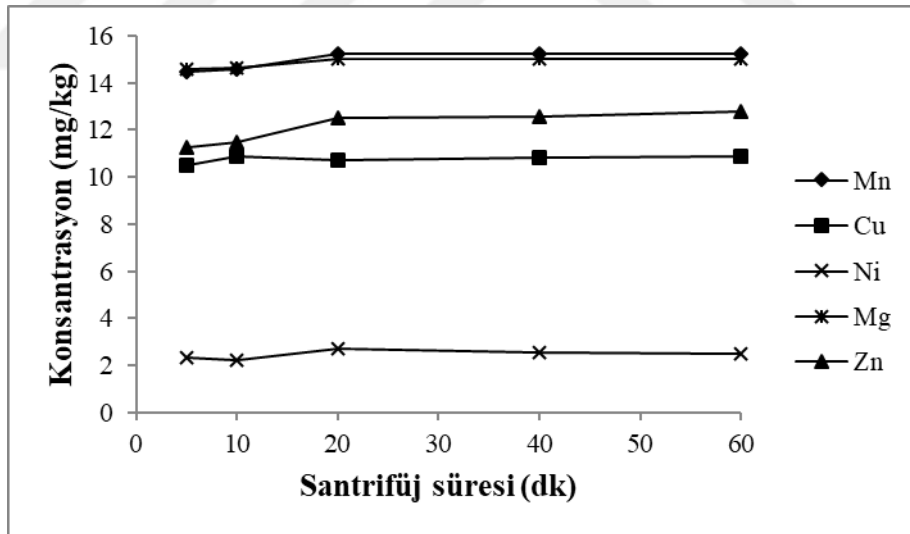
Şekil 5.5.b. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna ultrasonik banyo süresinin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114 (%15 (h/h) HNO₃'te), termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 10 dakika 4000 rpm)

5.6. Santrifüj Süresi ve rpm'inin Element Ekstraksiyonuna Etkisi

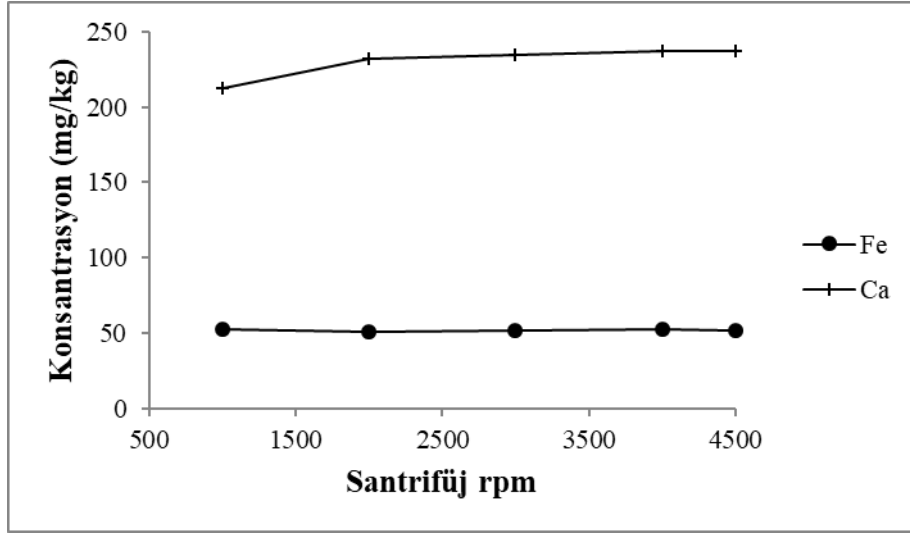
Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon verimini etkileyen diğer önemli parametre santrifüj şartlarıdır. Toluene ile seyreltilen çikolata numunelerine asidik sürfaktant eklenmiş, ultrasonik su banyosunda bekletildi ve daha sonra iki faz gözleninceye kadar sıcaklık kontrollü su banyosunda bekletildiler. Daha iyi bir faz ayrımı ve daha verimli ekstraksiyon için su banyosundan çıkarılan çikolata numunelerine 5-60 dakika 1000-4500 rpm santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj süresi ve rpm sonuçları şekil 5.6.a-5.6.d'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi 20 dakika santrifüj süresi ve 4000 rpm'de maksimum element ekstraksiyonuna ulaşılmıştır.



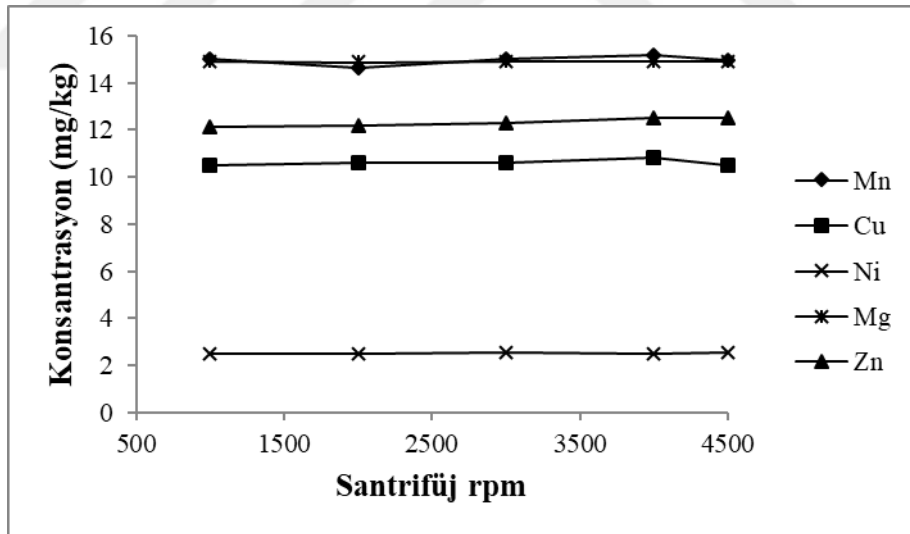
Şekil 5.6.a. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna santrifüj süresinin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114 (%15 (h/h) HNO₃'te), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 4000 rpm)



Şekil 5.6.b. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna santrifüj süresinin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114 (%15 (h/h) HNO₃'te), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj; 4000 rpm)



Şekil 5.6.c. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Ca ve Fe elementleri ekstraksiyonuna santrifüj rpm'inin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114 (%15 (h/h) HNO₃'te), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj süresi 20 dakika)



Şekil 5.6.d. Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun uygulanmasından sonra Cu, Mg, Mn, Ni ve Zn elementleri ekstraksiyonuna santrifüj rpm'inin etkisi (Şartlar: numune miktarı; Ca, Cu, Fe, Mg ve Mn için 2 g ve Zn için 0.5 g, organik çözücü; toluen, %5 (a/h) Triton X-114 (%15 (h/h) HNO₃'te), ultrasonik banyo süresi; 20 dakika, termal sıcaklık; 80 °C, santrifüj süresi 20 dakika)

5.7. Emülsiyon Kırınımı ile Ekstraksiyon Metodu Validasyonu

Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodu validasyonunda, kesinlik, doğruluk, tayin sınırı gibi değerler hesaplanmıştır. Ayrıca metodun doğruluğu NIST 2384 çikolata SRM'si ile değerlendirilmiştir (Çizelge 5.7.b). Her analit için LOD on adet blank okumasının standart sapmasının üç katı alınarak hesaplandı. Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik sonuçları on ayrı gün ve aynı gün on tekrarlı deney sonuçlarının (standart sapması/ortalama)x100 şeklinde hesaplandı. Tüm sonuçlar Çizelge 5.7.a'de verilmiştir.



Çizelge 5.7.a. Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn ve Zn tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun analitiksel performansı

Parametre	Analit						
	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Analitik doğru	A=0.033[Ca]	A=0.049[Cu]	A=0.034[Fe]	A=0.596[Mg]	A=0.057[Mn]	A=0.032[Ni]	A=0.331[Zn]
denklemleri	+0.003	+0.010	+0.007	+0.196	+0.018	-0.009	-0.014
r²	0.997	0.998	0.995	0.995	0.999	0.999	0.999
Metodolojik LOD							
(µg/L)	6.2	1.5	1.5	1.5	4.5	4.2	5.6
Metodolojik LOQ							
(µg/L)	20.6	5.0	5.1	5.0	14.9	14.1	18.6
Günler arası							
tekrarlanabilirlik	4.7	13.3	5.2	4.8	4.9	13.2	6.5
(%)							
Gün içi							
tekrarlanabilirlik	5.1	5.5	3.1	3.8	4.0	6.3	5.1
(%)							

Çizelge 5.7.b. Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn ve Zn tayini için emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodunun NIST 2384 baking chocolate sertifikalı referans madde ile geri kazanım sonuçları

Element	Konsantrasyon (mg/kg)					
	Sertifika	Bulunan		Geri Kazanım (%)		<i>t</i> _{deneysel} ^a
	Değeri	EIEB	MAE	EIEB	MAE	
Ca	840±74	828±21	811±39	98.6	96.5	1.142
Cu	23.9±1	21.3±3.6	20.4±1.1	89.1	85.4	1.444
Fe	132±11	131±4	129±1	99.2	97.7	0.5
Mg	2610±120	2583±31	2612±46	98.9	100	1.741
Mn	20.8±1.3	20.7±0.6	19.5±0.4	99.5	93.7	0.333
Zn	37.6±1.9	33.8±2.8	34.1±3.6	89.9	90.7	2.714

^a*t*_{kritik}=3.182 (P=0.05)

5.8. Çikolata Numunelerinde Toplam Element Tayini için Mikrodalga ve Yaş Yakma Metotlarının Uygulanması

Çikolata numunelerinde element ekstraksiyonu için emülsiyon kırınım metodu çalışmalarından sonra toplam element tayini için mikrodalga ve yaş yakma metotları uygulanmıştır. Yaş yakma metodunda, 250 mg çikolata örneği tartılarak üzerine 10 mL HNO₃ (%65 (h/h)) ve 5 mL H₂O₂ (%35 (h/h)) ilave edilerek 140 °C±10 °C’de ısıtıcı tabla üzerinde çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Soğuduktan sonra mavi bantlı filtre kağıdı ile süzülerek %0.5 (h/h)’lik HNO₃ ile 25 mL’ye seyreltilmiştir (da Silva vd., 2006). Mikrodalga metodunda, 1 g çikolata örneği doğrudan mikrodalga kaplarına tartılarak üzerine 9 mL HNO₃ (%65 (h/h)) ilave edildi. Çizelge 5.8.a verilen mikrodalga programı uygulandıktan sonra mikrodalga kapları oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve ardından, mavi bantlı filtre kağıdı ile süzülerek ultra saf su ile 10 mL’ye seyreltilmiştir (Grembecka & Szefer, 2012). İki metot için de beşer tekrarlı çalışılarak aynı işlemler blanklere de uygulanmıştır. Sonuçlar çizelge 5.8.b-5.8.d’te verilmiştir. Son olarak, bitter, beyaz ve sütlü çikolata numunelerinin emülsiyon kırınımı, mikrodalga ve yaş

yakma metotları kullanılarak tayin edilen element içerikleri için tek yönlü ANOVA testi uygulandı ($p=0.05$). Uygulanan üç metodun da birbiri ile uyum içerisinde olduğu anlamlı bir fark olmadığı Çizelge 5.8.e’de görülmektedir.

Çizelge 5.8.a. Çikolata numunelerine uygulanan mikrodalga programı

Güç (Watt)	Süre
250 W	48 s
0 W	48 s
250 W	6 dk 24 s
400 W	4 dk
650 W	4 dk
Soğutma 20 dk	

Çizelge 5.8.b. Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn analizinde mikrodalga ile çözünürleştirme sonuçları (mg/kg)

Çikolata Çeşidi/Element	Mikrodalga Çözünürleştirme						
	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Bitter	125±3	11.1±0.2	55.8±0.5	12.5±0.5	15.3±0.4	2.29±0.09	18.1±0.3
	165±2	13.7±0.2	87.9±1.2	14.4±0.5	22.5±0.2	3.62±0.09	21.1±0.5
	161±3	13.4±0.2	75.7±2.9	13.7±0.1	20.5±0.3	3.53±0.04	19.4±0.4
	125±3	8.98±0.13	45.1±1.2	14.5±0.1	16.1±0.2	2.06±0.07	16.3±0.4
	100±5	9.56±0.11	50.3±1.4	14.2±0.2	13.4±0.2	1.56±0.04	16.1±0.1
	124±2	9.65±0.13	41.8±1.1	14.6±0.3	14.5±0.4	2.19±0.05	17.4±0.3
	146±2	7.59±0.29	64.7±0.7	14.4±0.1	13.4±0.2	1.79±0.06	14.8±0.3
	123±5	11.3±0.4	76.1±0.4	14.4±0.2	15.1±0.3	2.41±0.13	17.4±0.4
	103±3	11.5±0.2	52.9±0.3	14.5±0.1	15.3±0.4	2.24±0.05	17.6±0.3
	105±3	11.4±0.5	66.5±0.8	14.1±0.3	14.4±0.4	2.46±0.06	16.9±0.5
Sütlü	232±5	2.74±0.06	14.9±1.7	13.4±0.5	4.31±0.37	1.87±0.33	14.7±0.1
	197±3	2.32±0.15	12.1±1.2	12.9±0.2	2.75±0.21	1.10±0.24	9.54±0.09
	206±3	2.75±0.07	13.9±2.1	13.3±0.5	4.46±0.17	1.34±0.09	12.4±0.4
	195±4	2.98±0.13	23.2±.19	13.4±0.1	5.06±0.28	1.24±0.03	14.5±0.2
	204±3	2.83±0.13	17.1±0.7	13.4±0.2	5.59±0.33	1.45±0.06	14.5±0.3
	263±4	3.56±0.06	16.7±1.1	15.1±4.1	5.24±0.08	1.41±0.08	13.2±0.1

Beyaz	195±3	3.87±0.06	13.7±0.4	13.8±0.1	5.16±0.31	1.43±0.06	11.1±0.5
	226±3	3.49±0.11	23.6±1.1	13.6±0.3	6.02±0.24	1.29±0.06	14.6±0.2
	194±3	3.79±0.03	25.4±0.4	13.7±0.1	4.49±0.15	1.13±0.05	11.2±0.2
	191±4	3.78±0.14	27.3±0.5	13.7±0.1	6.28±0.24	1.34±0.12	13.7±0.3
	363±5	<LOD	<LOD	11.2±0.6	<LOD	<LOD	10.5±0.2
	200±2	<LOD	<LOD	11.4±0.4	<LOD	<LOD	4.57±0.25
	224±3	<LOD	<LOD	11.9±0.5	<LOD	<LOD	10.3±0.6
	246±2	<LOD	<LOD	11.4±0.5	<LOD	<LOD	10.5±0.1
	273±3	<LOD	<LOD	12.2±0.4	<LOD	<LOD	9.34±1.24

Çizelge 5.8.c. Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn analizinde yaş yakma ile çözünürleştirme sonuçları (mg/kg)

Çikolata Çeşidi/Element	Yaş Yakma						
	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Bitter	128±6	10.9±0.8	56.2±1.6	12.6±0.3	15.5±0.3	2.31±0.28	18.4±0.8
	163±4	13.2±0.5	88.1±1.2	14.2±0.2	22.6±1.2	3.65±0.36	21.7±0.5
	163±3	13.6±0.4	78.8±1.6	13.6±0.3	20.8±2.5	3.41±0.11	21.2±0.2
	123±7	8.78±0.75	43.9±0.9	14.4±0.3	15.9±0.6	2.05±0.18	16.4±0.3
	99.8±3.3	9.48±0.48	49.8±2.8	14.3±0.4	13.6±0.3	1.52±0.07	16.1±0.4
	126±2	9.13±0.89	42.7±1.5	14.2±0.2	14.7±0.2	2.05±0.19	17.1±0.4
	146±3	7.43±0.43	63.1±1.1	14.4±0.2	13.2±0.2	1.73±0.12	15.9±0.9
	125±2	10.6±0.9	76.2±0.3	14.3±0.3	15.1±0.2	2.42±0.31	17.4±0.5
	104±3	10.8±0.9	52.9±1.1	14.5±0.3	14.9±0.2	2.27±0.39	17.2±0.4
	112±5	10.9±0.7	69.1±1.2	14.4±0.3	16.4±0.3	2.33±0.31	16.5±0.2
Sütlü	251±2	2.83±0.37	14.3±1.9	13.3±0.3	4.12±0.15	1.51±0.26	14.4±0.4
	195±2	2.61±0.21	11.8±0.2	13.2±0.3	2.82±0.14	1.11±0.23	9.48±0.26
	205±3	2.65±0.22	14.3±0.4	13.4±0.4	4.61±0.26	1.33±0.12	12.7±0.3
	196±2	3.12±0.48	21.6±0.4	16.3±7.6	5.25±0.31	1.27±0.12	14.3±0.4
	204±3	3.27±0.17	16.4±0.4	13.4±0.3	5.55±0.31	1.41±0.08	14.2±0.3
	204±1	3.67±0.21	17.6±0.4	13.4±0.4	5.27±0.38	1.38±0.15	13.3±0.3

Beyaz	194±2	4.11±0.41	13.5±0.4	13.5±0.3	5.55±0.43	1.38±0.12	10.9±0.6
	206±4	3.78±0.35	23.5±0.4	13.4±0.4	5.83±0.22	1.33±0.25	14.3±0.4
	194±4	4.05±0.21	25.4±0.4	13.4±0.3	4.43±0.34	1.02±0.15	11.1±0.3
	192±4	4.13±0.22	27.3±0.3	13.2±0.2	6.13±0.21	1.31±0.18	13.3±0.4
	373±10	<LOD	<LOD	11.2±0.7	<LOD	<LOD	10.3±0.2
	230±14	<LOD	<LOD	11.4±0.1	<LOD	<LOD	4.48±0.34
	223±4	<LOD	<LOD	11.6±0.4	<LOD	<LOD	10.6±0.5
	246±3	<LOD	<LOD	11.7±0.4	<LOD	<LOD	10.3±0.3
	273±3	<LOD	<LOD	12.3±0.2	<LOD	<LOD	9.41±0.42

Çizelge 5.8.d. Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn analizinde emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon metodu sonuçları (mg/kg)

Çikolata Çeşidi/Element	Emülsiyon Kırınımı						
	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Zn
Bitter	127±3	11.1±0.2	52.9±0.5	12.6±0.1	15.9±0.4	2.38±0.09	18.2±0.4
	165±2	13.8±0.3	87.5±0.9	14.3±0.1	22.1±0.2	3.66±0.14	21.1±0.8
	165±1	13.2±0.2	76.7±0.7	13.8±0.9	20.6±0.7	3.51±0.06	20.1±0.1
	123±1	9.12±0.23	44.2±0.7	14.2±0.5	16.2±0.9	2.03±0.03	16.9±0.3
	97.8±3.3	9.75±0.22	50.8±0.6	14.2±0.2	13.6±0.2	1.61±0.03	16.4±0.2
	125±1	9.61±0.11	42.1±0.7	14.1±0.4	14.6±0.2	2.18±0.08	17.2±0.1
	144±2	7.91±0.25	64.5±1.1	14.1±0.1	13.4±0.1	1.83±0.07	15.9±0.2
	122±2	10.9±0.2	76.1±0.2	14.2±0.3	15.1±0.4	2.43±0.05	17.7±0.1
	106±7	11.1±0.6	53.1±0.9	14.2±0.6	15.1±0.2	2.22±0.06	17.3±0.2
	108±2	11.4±0.3	70.8±0.9	14.2±0.2	17.4±0.1	2.41±0.09	16.7±0.2
Sütlü	217±2	3.05±0.04	13.6±0.5	13.1±0.4	4.45±0.17	1.34±0.11	14.6±0.1
	193±1	2.63±0.04	11.5±0.3	12.9±0.1	2.93±0.07	0.95±0.05	9.75±0.09
	205±10	2.81±0.04	14.4±0.1	13.1±0.2	4.82±0.17	1.33±0.16	12.4±0.2
	190±4	3.04±0.04	22.6±1.6	13.3±0.3	5.22±0.12	1.24±0.05	14.4±0.3
	203±2	3.37±0.06	16.5±0.3	13.2±0.2	5.69±0.19	1.36±0.12	14.3±0.1

	264±14	3.54±0.49	17.8±0.2	13.1±0.2	5.07±0.07	1.33±0.11	13.2±0.2
	196±3	3.75±0.04	13.8±0.4	13.2±0.5	5.63±0.09	1.43±0.13	11.1±0.1
	201±2	3.87±0.03	23.4±0.4	13.1±0.1	5.81±0.15	1.32±0.16	14.3±0.5
	191±2	3.73±0.06	26.3±0.7	13.1±0.2	4.27±0.21	1.16±0.12	11.2±0.3
	189±1	3.98±0.05	27.2±0.3	13.1±0.4	6.16±0.11	1.47±0.16	13.4±0.1
	372±4	<LOD	<LOD	11.8±0.2	<LOD	<LOD	10.5±0.1
	201±3	<LOD	<LOD	11.5±0.2	<LOD	<LOD	4.23±0.13
Beyaz	220±3	<LOD	<LOD	11.7±0.2	<LOD	<LOD	10.5±0.1
	251±1	<LOD	<LOD	11.8±0.1	<LOD	<LOD	10.2±0.1
	275±2	<LOD	<LOD	12.2±0.3	<LOD	<LOD	9.57±0.13

Çizelge 5.8.e. Çikolata numunelerinde Ca, Cu, Fe, Mg, Mn ve Zn tayininde Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon, Mikrodalga çözünürleştirme ve Yaş yakma metotları için ANOVA testi sonuçları

	Bitter	Sütlü	Beyaz
Ca			
Emülsiyon kırınımı	128±23	205±22	264±67
Mikrodalga	128±23	210±23	261±63
Yaş yakma	129±22	204±17	269±61
<i>P</i>	*	*	*
Cu			
Emülsiyon kırınımı	10.7±1.7	3.38±0.47	t.e.
Mikrodalga	10.8±1.9	3.21±0.55	
Yaş yakma	10.5±1.9	3.42±0.61	
<i>P</i>	*	*	
Fe			
Emülsiyon kırınımı	62±15	18.7±5.7	t.e.
Mikrodalga	61±14	18.8±5.5	
Yaş yakma	62±16	18.6±5.5	
<i>P</i>	*	*	
Mg			
Emülsiyon kırınımı	13.9±0.5	13.1±0.1	11.8±0.3

Mikrodalga	14.4±1.1	13.6±0.6	11.6±0.4
Yaş yakma	14.1±0.6	13.6±0.9	11.6±0.4
<i>P</i>	*	*	*
Mn			
Emülsiyon kırınımı	16.4±2.8	5.1±0.9	t.e.
Mikrodalga	16.1±3.1	4.9±1.1	
Yaş yakma	16.2±3.2	4.9±0.9	
<i>P</i>	*	*	
Ni			
Emülsiyon kırınımı	2.43±0.66	1.29±0.15	t.e.
Mikrodalga	2.42±0.67	1.36±0.22	
Yaş yakma	2.37±0.59	1.31±0.14	
<i>P</i>	*	*	
Zn			
Emülsiyon kırınımı	17.8±1.6	12.8±1.7	9.1±2.7
Mikrodalga	17.5±1.8	12.9±1.8	9.1±2.6
Yaş yakma	17.8±2.1	12.7±1.7	9.2±2.5
<i>P</i>	*	*	*

*: %95 güven aralığında ortalamalar arasında önemli bir fark yok

t.e.: tayin edilemedi

Edirne'deki çeşitli marketlerden alınan farklı markalarda beyaz, bitter ve sütlü çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon, yaş yakma ve mikrodalga çözünürleştirme metotları uygulandıktan sonra Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni ve Zn elementlerinin alevli AAS ile analiz sonuçları çizelge 5.8.b, 5.8.c ve 5.8.d'de verilmiştir. Ortalama değerlerin her biri beş ölçümün sonucudur. Tayin edilen çeşitli çikolata numunelerinde Ca konsantrasyonları 97.8-373 mg/kg arasındadır. En az Ca bitter çikolatada tayin edilirken en fazla beyaz çikolatada tayin edilmiştir. Bu çalışmadaki Ca konsantrasyonları Ieggli ve ark., ve Villa ve ark., çalışmalarında elde ettikleri sonuçlardan düşüktür (Ieggli, Bohrer, do Nascimento, de Carvalho, & Gobo, 2011; Villa, Pereira, & Cadore, 2015). Grembecka ve ark., şekerleme numunelerinde makro ve mikro elementlerin mikrodalga çözünürleştirilmesi sonrası FAAS ile tayininde, bitter ve sütlü çikolata numunelerinde elde ettiği Ca sonuçları bitter çikolata için bulunan değerlerden yüksek iken, sütlü çikolata için düşüktür (Grembecka & Szefer, 2012). Pedro ve ark., çikolata aromalı içeceklerin mikrodalga çözünürleştirilmesi ve ICP-OES ile tayininde Ca elementini 116-1680 mg/kg aralığında tayin etmiştir (Pedro, de Oliveira, & Cadore, 2006). Ayrıca WHO ve FAO, osteoporozu önlemek için günlük 400-500 mg kalsiyum alımını tavsiye etmiştir (FAO/WHO, 2001). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ortalama 60 kg bir yetişkin için bu değerlerin üzerindedir.

Tayin edilen Cu konsantrasyonları ise 2.32-13.8 mg/kg arasında değişmektedir. Pedro ve ark., çikolata aromalı içeceklerdeki Cu konsantrasyonunu 2.6-6.6 mg/kg aralığında bulmuştur, bu değerler bizim tayin ettiğimiz aralıktadır (Pedro vd., 2006). Grembecka ve ark., çalışmasında, bitter ve sütlü çikolata için bulduğu Cu sonuçları bu çalışmadaki sonuçlara göre daha yüksektir (Grembecka & Szefer, 2012). Ieggli ve ark., çikolata numunelerine mikro emülsiyon tekniği uygulayarak Cu ve Mn elementlerini GF-AAS ile tayin etmişler (Ieggli vd., 2011). Elde ettiği sonuçlara göre sütlü çikolata numunelerinde Cu elementi bu çalışma ile örtüşürken, bitter çikolata için daha düşüktür. Ayrıca üç adet beyaz çikolata numunesinde Cu elementi bu çalışmada olduğu gibi tayin edilememiştir. Türk gıda kodeksine göre (TFC, 2002), çikolatada bulunan Cu elementi için kabul edilebilir en yüksek değer 15 mg/kg'dır. Bu çalışmada tayin edilen Cu miktarları bu değer altındadır.

Fe elementi tayin sonuçları 11.5-88.1 mg/kg aralığındadır. Bu çalışmada beyaz çikolata numunelerinde Fe tayin edilemezken, Ieggli ve ark., yaptığı çalışmada beyaz çikolatada Fe elementini 1.2-3 mg/kg aralığında bulmuştur (Ieggli vd., 2011). Ayrıca sütlü çikolata için bulduğu değerler de bizim çalışmamızdan yüksektir. Grembecka, bitter çikolata için bulduğu Fe sonuçları bu çalışma ile aynıdır (Grembecka & Szefer, 2012).

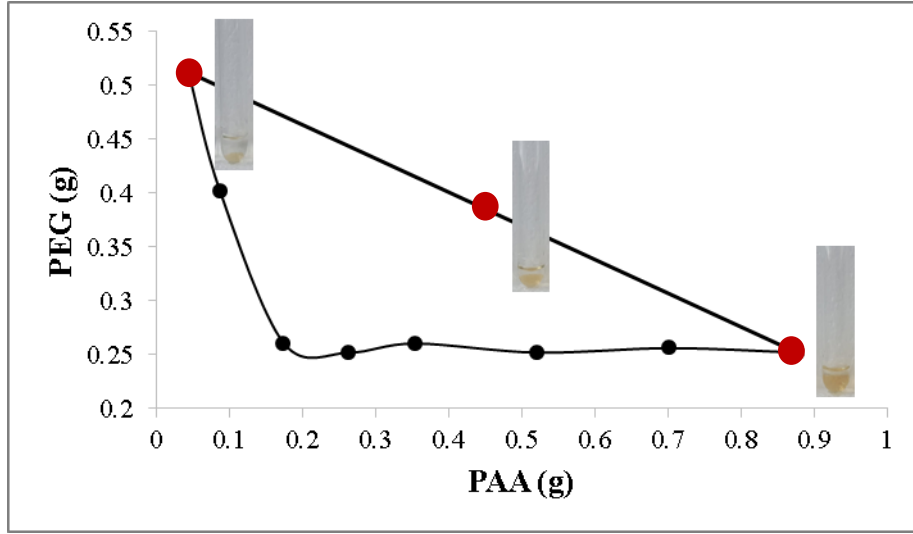
Mg, 11.2-16.3 mg/kg olarak tayin edilmiştir. Daha önce çikolata numeleri ile ilgili yapılan çalışmalara göre bu çalışmada bulunan Mg sonuçları bulunan değerlerin çok üzerindedir (Grembecka & Szefer, 2012; Villa vd., 2015; Pedro vd., 2006; Ieggli vd 2011). Mrmosanın, bitter çikolata numunelerinde ICP-OES ile multi element tayini gerçekleştirmiştir (Mrmosanın vd., 2018). Mg, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn ve Ni elementlerini sırasıyla 1390, 106, 58.2, 14.2, 13.3, 7 ve 3.2 mg/kg olarak tayin etmiştir.

Mn, Ni ve Zn elementleri sırasıyla 2.75-22.6, 0.95-3.66, 4.23-21.7 mg/kg aralığında değişmektedir. Ieggli ve ark. (Ieggli vd., 2011), çalışmasına göre Mn ve Zn elementleri sonuçları bizim bulduğumuz konsantrasyon aralığındadır. Aynı çalışmada beyaz çikolata için Mn değerleri 0.8-2.7 mg/kg aralığında değişirken bu çalışmada beyaz çikolatada Mn tayin edilememiştir. Yanus ve ark., çeşitli çikolata numunelerinde indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile element tayinini gerçekleştirmiştir. Mn için, 14.6-20.2 mg/kg aralığında sonuçlar elde etmiştir. Bu sonuçlar bu çalışma ile elde edilen bitter çikolata sonuçları ile uyumludur (Yanus vd., 2014). Scancar, kakao içeren yiyeceklerde Ni elementini ICP-MS ile tayin etmiş ve sonuçları elde ettiğimiz Ni konsantrasyonları ile uyum içerisindedir (Scancar, Zuliani, & Milacic, 2013). Kruszewski ve ark., çalışmasına göre çikolata numunelerinde bulduğu Ni elementi sonuçları bu çalışmadan düşüktür (Kruszewski, Obiedzinski, & Kowalska, 2018). Barreto, DLMME metodu ile çikolata numunelerinde Ni elementini 3-5.9 mg/kg aralığında bulmuştur. Ayrıca Cu, Fe, Mn ve Ni elementleri her üç metot ile de beyaz çikolata numunelerinde tayin edilememiştir (Barreto, dos Santos de Assis, Cassella, & Lemos, 2019).

BÖLÜM 6

POLİMER-POLİMER-ORGANİK ÜÇLÜ SIVI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU

Bir organik çözücü fazı ile birlikte iki sulu polimer fazı içeren üçlü sıvı faz ekstraksiyonu (TLPE), geleneksel çözücü ekstraksiyonun yerine kullanılabilecek alternatif ekstraksiyon tekniğidir. Bir üç fazlı sistemde her fazın kendine özgü bir seçiciliği vardır. Fazlar farklı polarite ve fizikokimyasal özelliklerine göre birbirinden ayrılır. Üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda önemli olan önce sulu iki fazlı sistemin oluşturulmasıdır. Bu çalışmada optimizasyon parametrelerine başlamadan önce iki fazlı sistem için türbidimetrik titrasyon ile binodal eğri çizilerek tie line oluşturulmuştur. Binodal eğri oluşturmak için bilinen miktarda ve konsantrasyonda poliakrilik asit (PAA) tartılarak cam tüplere konmuştur. Ardından yoğunluğu bilinen polietilenglikol 6000 (PEG 6000) çözeltisinden damla damla PAA tüplerine ilave edilmiştir. Her damladan sonra çözelti vorteks ile kuvvetle karıştırılarak 25 °C sıcaklıkta iki faz gözlenene kadar bekletilmiştir. Bulanık çözeltinin meydana geldiği PEG hacimleri kaydedilmiştir. Çünkü bu noktada çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçmektedir. Elde edilen verilerle PEG-PAA sistemi için çizilen binodal eğri Şekil 6.a.'de gösterilmiştir.

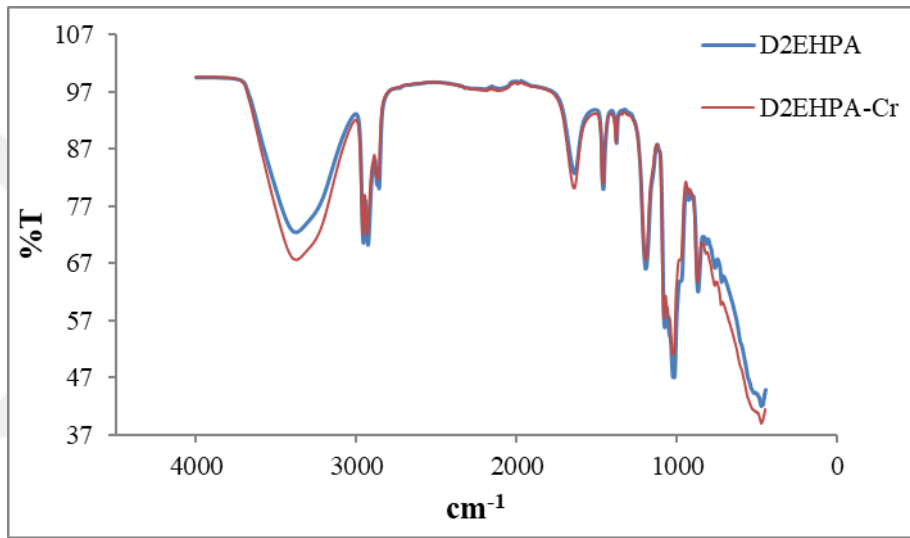


Şekil 6.a. PEG-PAA sistemi için binodal eğri

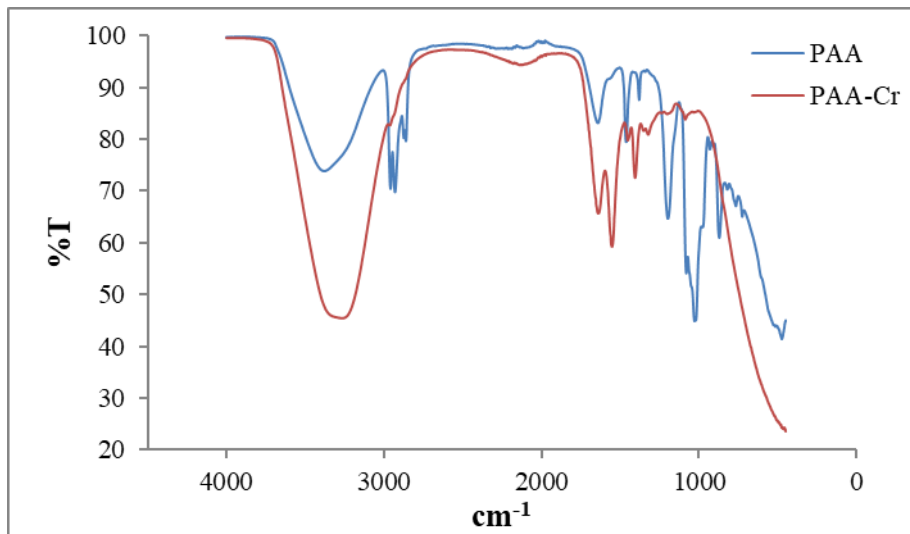
Şekil 6.a'dan elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan iki fazlı sisteme, organik ekstraktant ilave edilerek üçlü faz sistemi oluşturularak krom elementinin (Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere) iki farklı oksidasyonu için seçici ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodunda; 25 °C'de 1 g PAA 35000 (%35 (a/a)) üzerine 1.844 g PEG 6000 (%40 (a/a)) ilave edilerek ortam pH'sı H_2SO_4 (1.5 M) ve NaOH (1 M) ile 5'e ayarlandı. Üzerine 5 ppm Cr(III) ve Cr(VI) içeren çözeltiden 1 mL ilave edildi. Saf su ile 10 mL'ye seyreltilerek sulu iki fazlı sistem elde edildi. Üzerine hekzanda (%30 (h/h)) hazırlanan D2EHPA ilave edilerek ekstraksiyon verimini arttırmak için 60 dakika çalkalandı. Ardından 15 dakika 4000 rpm'de santrifüjlenerek üçlü sıvı faz sistemi elde edildi. Faz hacimleri kaydedilerek sulu fazlardaki Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonları FAAS ile tayin edildi. Organik fazdaki metal ekstraksiyon yüzdesi kütle dengesinden hesaplandı. Tüm deneyler beşer tekrarlı olacak şekilde yapılmış ve blanklere de aynı işlemler uygulanmıştır (Xie vd., 2011).

Üçlü sıvı faz sisteminin hem krom çözeltisi ilave edilerek hem de ilave edilmeden FTIR spektrumu sonuçları şekil 6.b'de ve şekil 6.c'de verilmiştir. Saf D2EHPA ve krom ilave edilen D2EHPA fazı spektrumları karşılaştırıldığında P-O-C ve P-O-H'nın üst üste binen gerilme titreşimleri, saf D2EHPA'da 1020 cm^{-1} 'den Cr(III) ilaveli D2EHPA'da 1028 cm^{-1} 'e kaymıştır. Ayrıca P=O gerilme titreşimi 1379 'dan 1280 cm^{-1} 'e, O-H deformasyon titreşimi 1642 'den 1640 cm^{-1} kaymış ve N-H gerilme bölgeleri 3373 - 3371

cm^{-1} arasındadır. PAA'in saf ve Cr(VI) ilaveli FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, Cr(VI)+PAA sisteminde $1552\text{-}1642\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O karbonil grubunun karakteristik absorpsiyon gerilme bandını gösterdiği görülmektedir. $-\text{CH}_2-$ ve CH-CO gruplarının makas ve eğilme titreşimleriyle ilişkili zayıf bantlar, saf PAA'da 1462 ve 1379 cm^{-1} ve Cr(VI) ilaveli spektrumda 1406 ve 1323 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Spektrumlardaki 1197 cm^{-1} 'deki bantlar, komşu karboksil gruplarının C-O gerilme titreşimleri arasındaki bağlantı ile ilgili olabilir (şekil 6.c) (Xie vd., 2011). Sonuç olarak, Cr(III) D2EHPA açısından zengin üst fazda ve Cr(VI) ise PAA bakımından zengin alt fazda ekstrakte olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.b. Saf D2EHPA ve Cr(III) ilaveli D2EHPA FTIR spektrumu



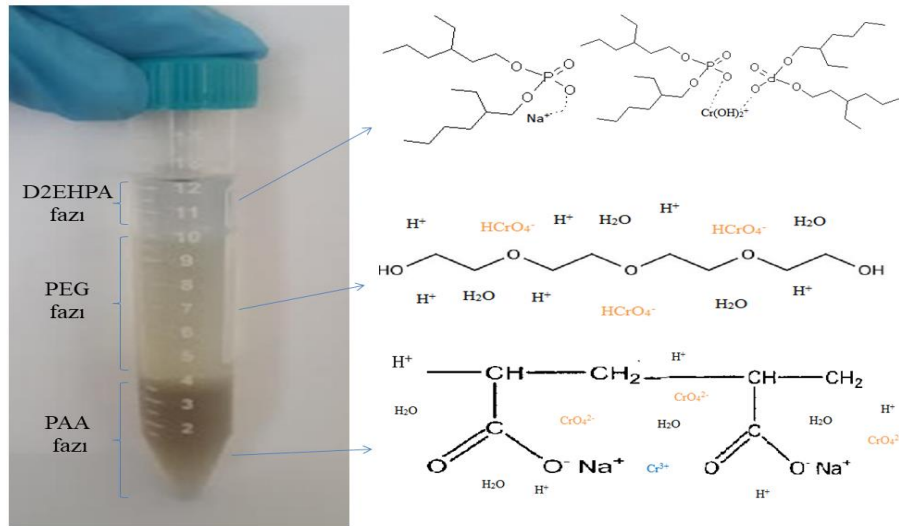
Şekil 6.c. Saf PAA ve Cr(VI) ilave edilen PAA FTIR spektrumu

Üçlü sıvı faz ekstraksiyonu optimizasyon çalışmaları için sulu çözelti pH'ı, PEG ve PAA miktarları, toplam krom stok çözelti hacmi, faz karıştırma zamanı, D2EHPA konsantrasyonu ve organik çözücü parametreleri incelenmiştir.

6.1. Sulu Çözelti pH'ının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi

Yüksek bir başlangıç pH'ının neden olabileceği çökme problemini önlemek için, önce sulu faz pH'sı ayarlandı ve daha sonra krom çözeltisi ilave edildi. D2EHPA ve PAA fazlarında bulunan Cr(III) ve Cr(VI) farklı pH'larda (4-11) ekstraksiyon yüzdeleri şekil 6.1.b ve 6.1.c'de verilmiştir. D2EHPA'nın asidik hidrojen iyonlarının neden olduğu iyon değişimi reaksiyonları nedeniyle denge pH'ı ilk pH'tan daha düşüktür. Alt fazda (PAA fazında) maksimum Cr(VI) ekstraksiyonu (%88.7) pH 5'te gözlenmiştir. Maksimum $E_{Cr(III)}$ ekstraksiyonu ise D2EHPA bakımından zengin üst fazda pH 5'de elde edilmiştir (%98.3). Yaklaşık pH 5'de hem Cr(III) ve hemde Cr(VI) için >%85 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

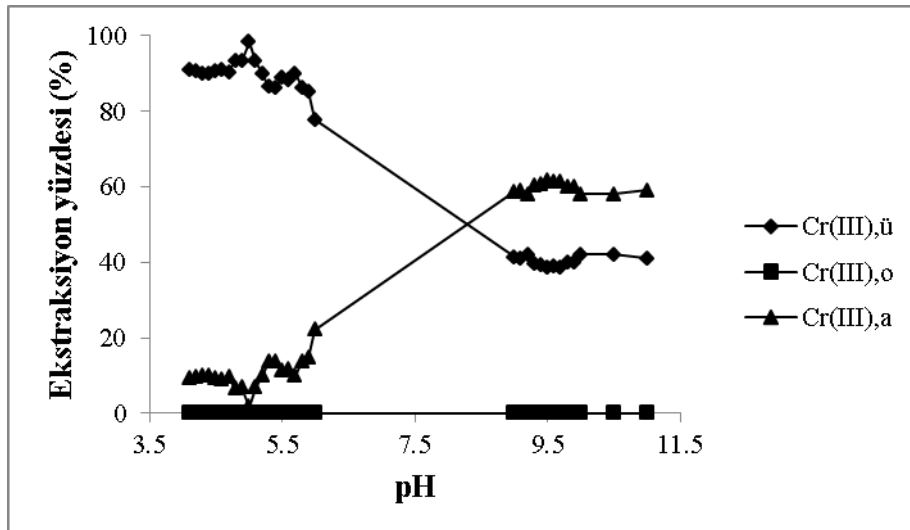
Üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda Cr(III) ve Cr(VI)'ın fazlar arası davranışı renk değişimi ile daha iyi anlaşılması için şekil 6.1.a'da gösterilmiştir. Cr(VI)'nın ekstrakte olduğu alt faz sarı, Cr(III)'ün ekstrakte olduğu üst D2EHPA fazı mavi renkli olarak gözlenmiştir. pH yükseldikçe alt fazın rengi yeşile dönmektedir.



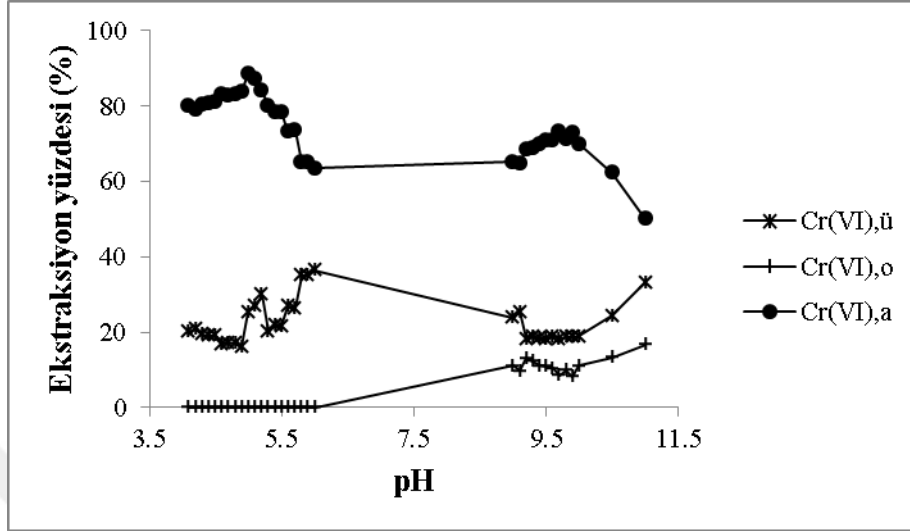
Şekil 6.1.a. Üçlü sıvı faz sisteminde Cr(III) ve Cr(VI) olası ekstraksiyon mekanizması

Cr(III) ve Cr(VI)'nın çözeltideki kimyasal formlarından fazlar arası ekstraksiyonları anlaşılabilir. pH 1-8 aralığında Cr(III), Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ şeklinde bulunabilir. pH <2.9 olan asidik çözeltide Cr(III), Cr^{3+} şeklinde bulunur, bu formdayken D2EHPA fazında ekstrakte edilmesi zordur. Çünkü kuvvetli şekilde hidratlanır ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) ve koordine su moleküllerinin ligand ile yer değiştirmesi zordur. $E_{\text{Cr(III)ü}}$, deneysel artışı, üç değerlikli krom iyonlarının hidroksit ve non-hidroksit formlarındaki hızlı değişiklikten dolayıdır. $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, pH 2.9'da oluşur ve pH 3.5-5.5 aralığında baskındır. $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ şeklinde de bulunabilir. Çözünmeyen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ve $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ anyonik türleri yüksek pH değerlerinde meydana gelir. Yalnız krom(III) hidroksit katyonik formu D2EHPA'nın asidik H^+ iyonları ile yer değiştirir (Xie vd., 2011).

D2EHPA metal katyonlarının ekstraksiyonunu sağlar. Cr(VI) sulu çözeltelerde dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrojen kromat (HCrO_4^-) ve kromat (CrO_4^{2-}) gibi anyonik formlarda bulunduğu için D2EHPA fazında ekstrakte olmaz. Cr(VI)'nın hangi formda bulunacağı pH ve konsantrasyonuna bağlıdır. pH 1-6 arasında ve Cr(VI) konsantrasyonu 0.02 M'dan az olduğunda Cr(VI), HCrO_4^- şeklinde bulunur. Ayrıca, pH değeri arttıkça ve 7'nin üzerine çıktığında CrO_4^{2-} formunda bulunur. HCrO_4^- , PAA fazında ekstrakte olmaktadır (Xie vd., 2011). Cr(VI) ekstraksiyon mekanizması hem Şekil 6.1.c'de hem de Şekil 6.c'deki FTIR spektrumunda ayrıntılı olarak verilmiştir.



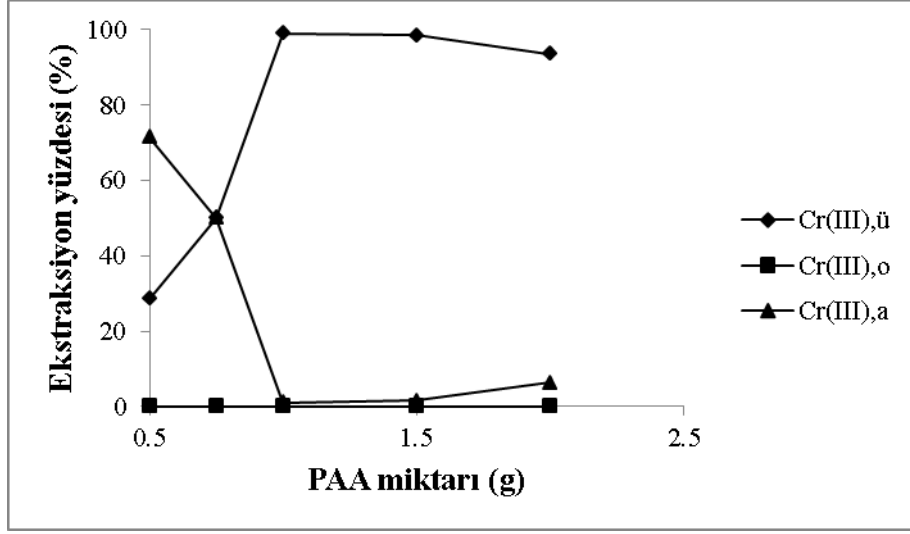
Şekil 6.1.b. Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna sulu çözelti pH'nın etkisi (Şartlar: PAA; 1.5 g, PEG; 2 g, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)



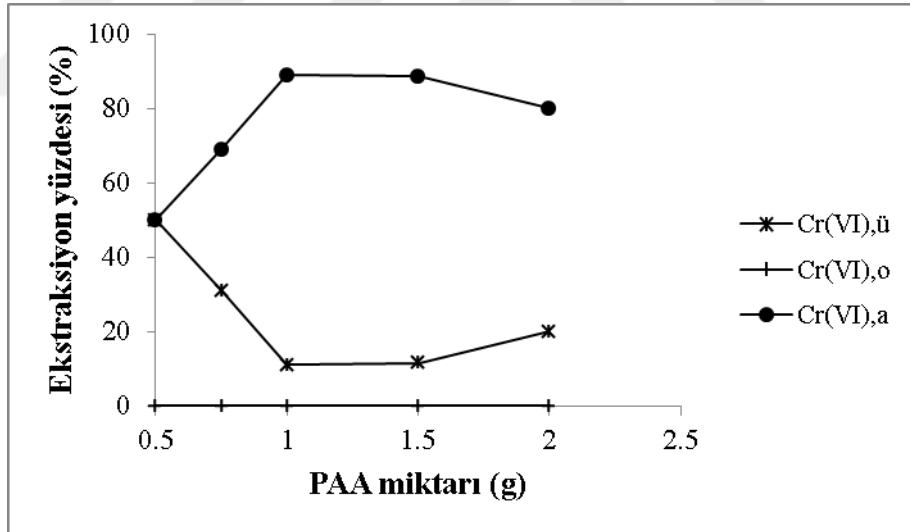
Şekil 6.1.c. Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna sulu çözelti pH'nın etkisi (Şartlar: PAA; 1.5 g, PEG; 2 g, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)

6.2. PAA Miktarının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi

Üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda PAA, polimer temelli (polimer-polimer) sulu iki fazlı sistemi oluşturmak için kullanılmıştır. PAA, toksik olmayan, ucuz, kolay bulunabilen bir polimerdir. PAA miktarının (0.5-2 g) üçlü sıvı faz Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi Şekil 6.2.a ve 6.2.b'de gösterilmiştir. Cr(III) ve Cr(VI) için maksimum ekstraksiyon yüzdesi 1 g PAA kullanıldığında elde edilmiştir. 0.5 g ile 1 g PAA aralığında $E_{Cr(III)ü}$ için ekstraksiyon yüzdesi %28'den %99'a çıkarken, $E_{Cr(VI)a}$ için ekstraksiyon yüzdesi %50'den %89'a çıkmıştır.



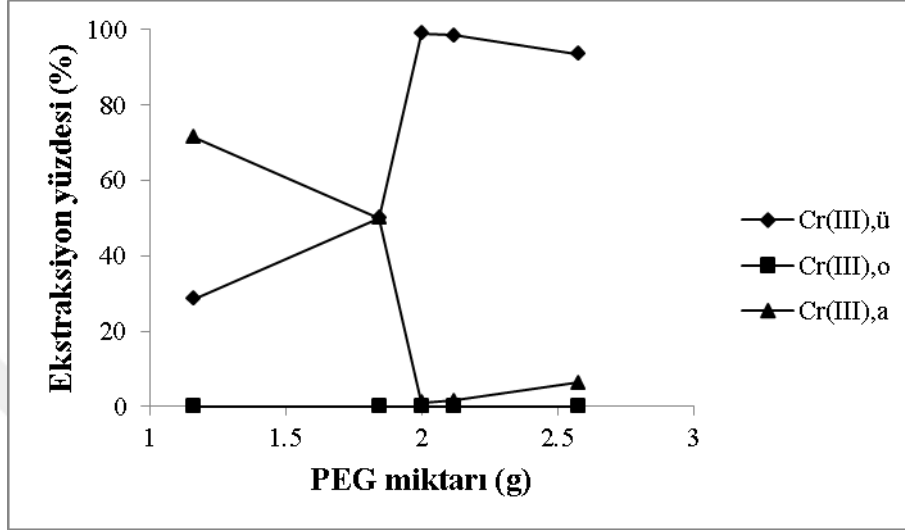
Şekil 6.2.a. Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna PAA miktarının etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)



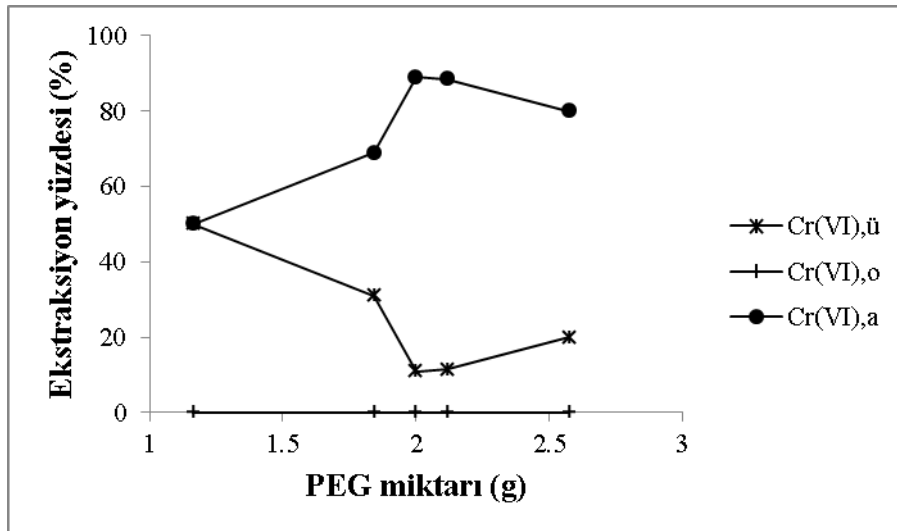
Şekil 6.2.b. Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna PAA miktarının etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)

6.3. PEG Miktarının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi

Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyonuna PEG miktarının (1-2.5 g) etkisi şekil 6.3.a ve 6.3.b’de gösterilmiştir. 2 g PEG kullanıldığında $E_{Cr(III)ü}$ ekstraksiyon yüzdesi %99, $E_{Cr(VI)a}$ ekstraksiyon yüzdesi ise %89 olarak elde edilmiştir.



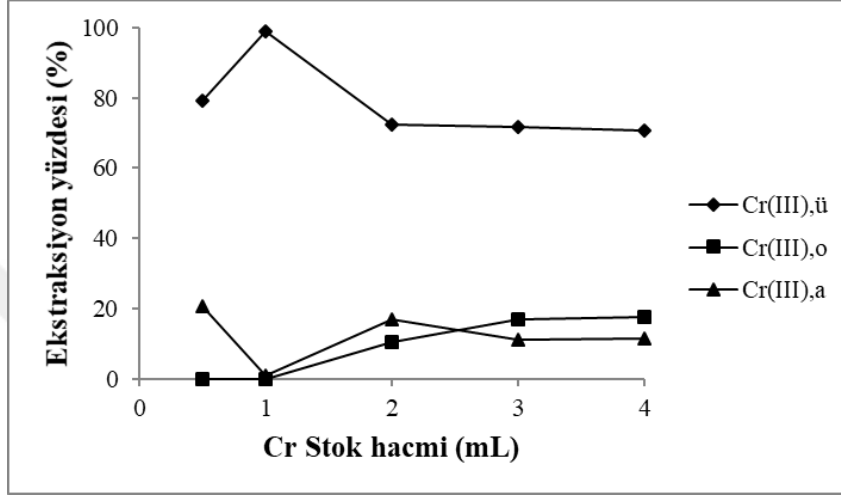
Şekil 6.3.a. Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna PEG miktarının etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)



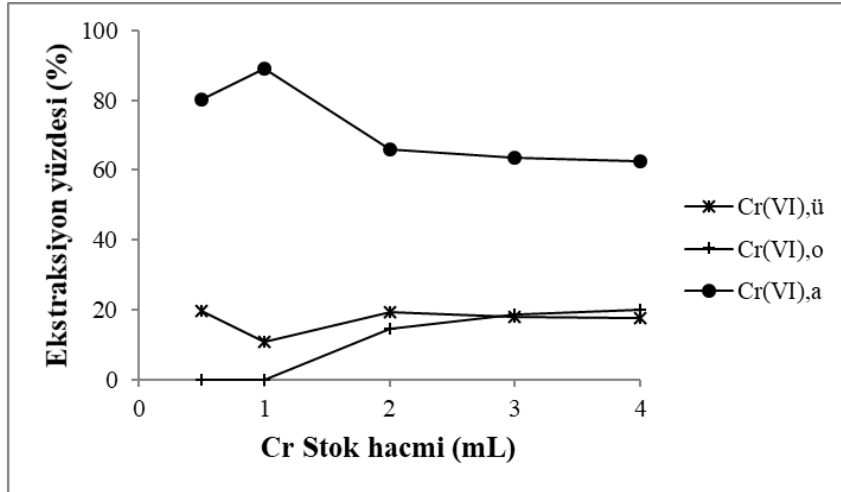
Şekil 6.3.b. Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna PEG miktarının etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)

6.4. Krom Stok Çözelti Hacminin Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi

Üçlü sıvı faz Cr(III) Cr(VI) ekstraksiyonuna krom stok çözelti hacminin (0.5-4 mL) etkisi Şekil 6.4.a ve 6.4.b’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi 1 mL stok çözelti ilavesinden sonra hem Cr(III) hemde Cr(VI) ekstraksiyonu azalmış ve 1 mL’den sonra ekstraksiyon yüzdesi sabit kalmıştır. Toplam krom çözeltisi hacmi 1 mL’de $E_{Cr(VI)a}$ ekstraksiyon yüzdesi % 89 olarak bulunmuştur.



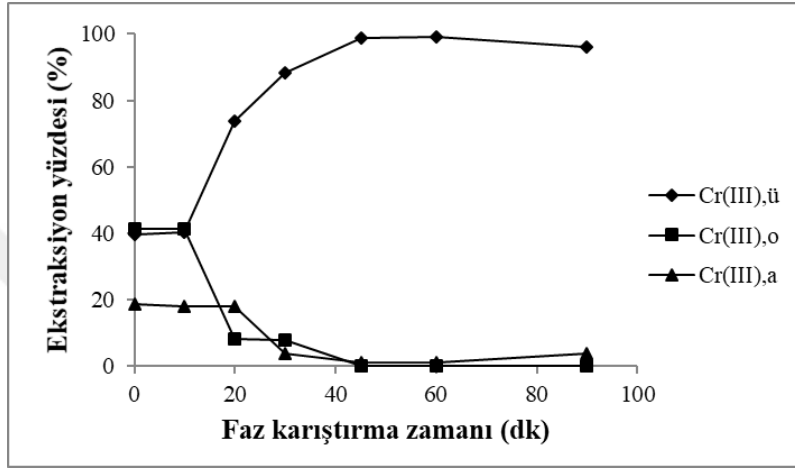
Şekil 6.4.a. Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna toplam krom çözelti hacminin etkisi (Şartlar: pH; 5, PAA; 1g, PEG; 2 g, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)



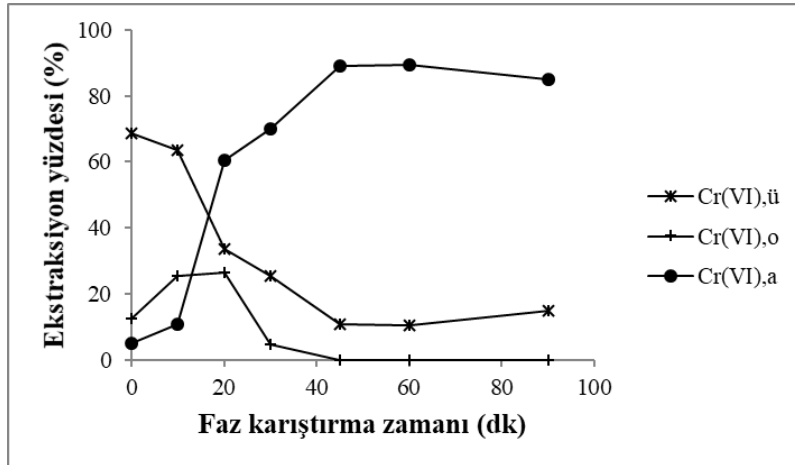
Şekil 6.4.b. Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna toplam krom çözelti hacminin etkisi (Şartlar: pH; 5, PAA; 1g, PEG; 2 g, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)

6.5. Faz Karıştırma Zamanının Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi

Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyon yüzdelere faz karıştırma zamanının etkisi Şekil 6.5.a ve 6.5.b’de verilmiştir. D2EHPA üst fazda yaklaşık olarak %40 bulunan Cr(III) ekstraksiyon yüzdesi 20 dakika karıştırıldıktan sonra %73’e çıkmıştır. PAA alt fazdaki Cr(VI) ekstraksiyon yüzdesi hiç karıştırmadan %5’ten 20 dakika karıştırıldıktan sonra % 60’a ulaşmıştır. Faz karıştırma zamanı 60 dakika sonra hem Cr(III) ve hem de Cr(VI) için maksimum ekstraksiyon yüzdeleri sırasıyla %99 ve %89.5 olarak bulunmuştur.



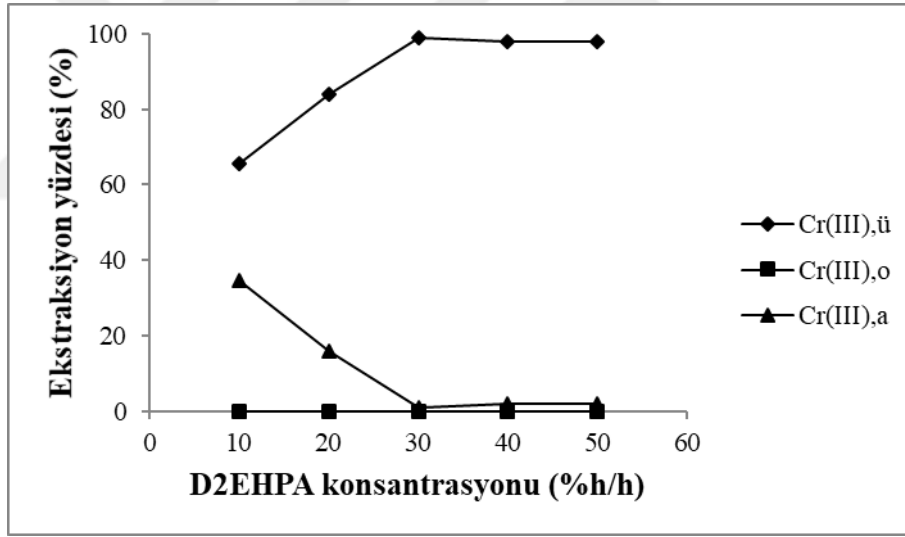
Şekil 6.5.a. Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna faz karıştırma zamanının etkisi (Şartlar: pH; 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, 5, PAA; 1g, PEG; 2 g, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan)



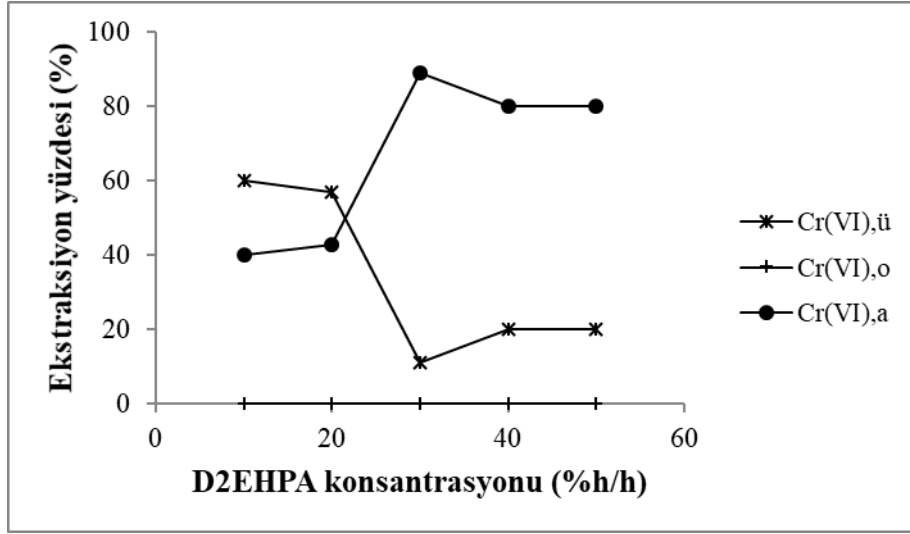
Şekil 6.5.b. Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna faz karıştırma zamanının etkisi (Şartlar: pH; 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, 5, PAA; 1g, PEG; 2 g, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan)

6.6. D2EHPA Konsantrasyonunun Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi

Hegzan içerisinde %10, %20, %30, %40 ve %50 (h/h)'lik D2EHPA çözeltisi hazırlanarak üçlü sıvı faz ekstraksiyon sisteminin Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. pH'sı 5 olan PEG+PAA sulu iki faz sistemi üzerine Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisinden (5ppm Cr(III) ve 5 pmm Cr(VI) 1 mL ilave edilmiş ve Cr(III) ve Cr(VI) için ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 6.6.a ve 6.6.b'de verilmiştir. $E_{Cr(VI)a}$ ekstraksiyon yüzdesi, D2EHPA konsantrasyonu %20'den sonra artmaya başlamış ve %30 D2EHPA konsantrasyonunda %89'a ulaşmıştır. $E_{Cr(III)ü}$ ekstraksiyon yüzdesi ise %10 D2EHPA konsantrasyonunda sonra artmaya başlayarak, %30 D2EHPA konsantrasyonunda %99'a ulaşmıştır. Bundan sonra devam eden deneyler için Cr(III) ve Cr(VI) birlikte ekstraksiyonunda D2EHPA konsantrasyonu %30 (h/h) olarak seçilmiştir.



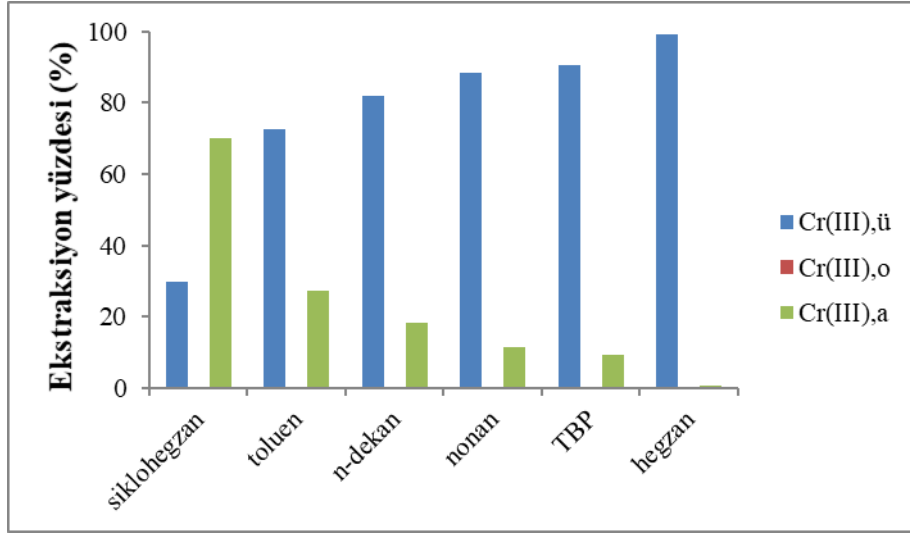
Şekil 6.6.a. Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna D2EHPA konsantrasyonu etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, PAA; 1g, PEG; 2g, organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 60 dakika)



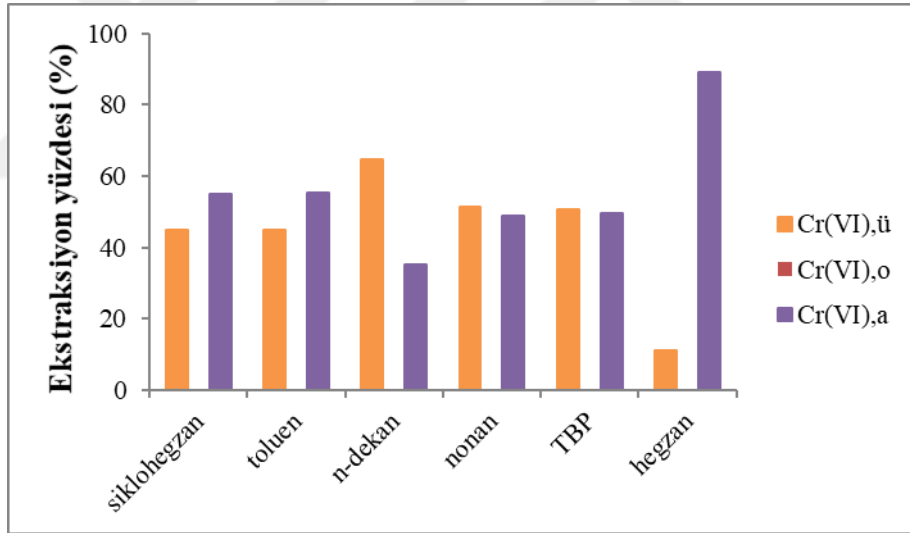
Şekil 6.6.b. Üçlü sıvı faz Cr(VI) ekstraksiyonuna D2EHPA konsantrasyonu etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, PAA; 1g, PEG; 2g, organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 60 dakika)

6.7. D2EHPA Fazının Seyreltildiği Organik Çözücünün Cr(III) ve Cr(VI) Ekstraksiyonuna Etkisi

Organik ekstraktant olarak kullanılan D2EHPA, farklı organik çözücüler ile 3:7 sabit hacim oranında karıştırılarak üçlü sıvı faz ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Organik çözücü olarak siklohegzan, toluen, n-dekan, nonan, tribütilfosfat (TBP) ve hegzan kullanılmıştır. Bu organik çözücüler kullanılarak üçlü sıvı faz Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 6.7.a ve 6.7.b’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi en yüksek ekstraksiyon yüzdesi hegzanda elde edilmiştir.



Şekil 6.7.a. Üçlü sıvı faz Cr(III) ekstraksiyonuna D2EHPA fazının seyreltildiği organik çözücünün etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, PAA; 1g, PEG; 2g, D2EHPA; %30 (h/h), faz karıştırma zamanı; 60 dakika)



Şekil 6.7.b. Üçlü sıvı faz cr(VI) ekstraksiyonuna D2EHPA fazının seyreltildiği organik çözücünün etkisi (Şartlar: pH; 5, 1 mL Cr(III) ve Cr(VI) stok çözeltisi, PAA; 1g, PEG; 2g, D2EHPA; %30 (h/h), faz karıştırma zamanı; 60 dakika)

6.8. Polimer-Polimer-Organik Üçlü Sıvı Faz Cr(III)-Cr(VI) Ekstraksiyonu Metodu Validasyonu

Üçlü sıvı faz Cr(III)-Cr(VI) ekstraksiyonu metot validasyonu için kesinlik, doğruluk, geri kazanım ve tayin sınırı gibi parametreler çalışılmıştır. Ayrıca metodun doğruluğu NIST SRM 1640a (doğal su), GBWO 7605 (çay yaprağı) sertifikalı referans maddeler ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.8.b’de verilmiştir. Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyonu için tayin sınırı, on adet blank okumasının standart sapmasının üç katı alınarak hesaplandı. Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik sonuçları beş ayrı gün ve aynı gün beş tekrarlı deney sonuçlarının (standart sapma/ortalama)x100 şeklinde hesaplandı. Hesaplanan validasyon parametreleri Çizelge 6.8.a’da verilmiştir.

Çizelge 6.8.a. Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz Cr(III)-Cr(VI) ekstraksiyon metodunun analitiksel performansı

	Cr(III)	Cr(VI)
Analitik eğri	$A=0.024[Cr^{3+}]+0.003$	$A=0.023[Cr^{6+}]+0.002$
r²	0.994	0.999
LOD (µg/L)	0.9	1.2
LOQ (µg/L)	3.0	4.0
Günler arası tekrarlanabilirlik (%)	1.4	1.2
Gün içi tekrarlanabilirlik (%)	0.8	1.5

Çizelge 6.8.b. Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz Cr(III)-Cr(VI) ekstraksiyonunda SRM geri kazanım sonuçları

	Sertifika değeri	Bulunan değer	Geri kazanım (%)	t _{deneysel} ^a
NIST SRM 1640a (doğal su)	40.54±0.30 µg/L	37.92±1.2 µg/L	93.5	4.37
GBW 07605 (çay yaprağı)	0.8 µg/g	0.85±0.05 µg/g	94.1	2.0

^at_{kritik}: 4.541 (%98 güven aralığı)

6.9. Polimer-Polimer-Organik Üçlü Sıvı Faz Cr(III)-Cr(VI) Ekstraksiyonunun Gerçek Numunelere Uygulanması

Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodu optimize edildikten sonra metodun gerçek numunelere uygulanabilirliği ve geri kazanım çalışmaları sonuçları çizelge 6.9.b’de verilmiştir. Çeşitli su (şişe su, musluk suyu, nehir suyu, maden suyu) ve çay numunelerinde üçlü sıvı faz Cr(III) ve Cr(VI) ekstraksiyonu tayini gerçekleştirilmiştir. Sıvı numuneler direkt olarak üçlü sıvı faz ekstraksiyonu uygulanırken katı numunelere tayin öncesinde çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır. Bu aşamada, yükseltgeyici asitler ile yapılan çözünürleştirme işlemlerinde numunede bulunan Cr(III) Cr(VI)’ya yükseltgeneceğinden toplam krom miktarı mikrodalga çözünürleştirme ile tayin edilmiştir (Çizelge 6.9.a). Mikrodalga çözünürleştirmede; 1 g numune PTFE kaplara tartılarak üzerine 2 mL H₂O₂ (%35 (h/h)) 6 mL HNO₃ (%65 (h/h)) ilave edilerek mikrodalga programı uygulanmıştır. Ardından mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzülerek son hacim ultra saf su ile 25 mL’ye seyreltilmiştir (Amin & Kassem, 2012). Toplam Cr(VI) miktarını tayin edebilmek için numunelere alkali ekstraksiyon uygulanmıştır. 0.25 g numune tartıldıktan sonra üzerine 0.1 M Na₂CO₃ ilave edilerek 5 dakika kaynatılmış, ardından mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzülerek son hacim ultra saf su ile 25 mL’ye tamamlanmış (Novotnik, Zuliani, Scancar, & Milacic, 2015) ve Cr(III) ve Cr(VI) konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile beş tekrarlı olacak şekilde tayin edilmiştir.

Çizelge 6.9.a. Numunelere uygulanan mikrodalga programı

Güç (Watt)	Süre
250 W	2 dk
0 W	2 dk
250 W	6 dk
400 W	5 dk
550 W	8 dk
Soğutma 20 dk	

Çizelge 6.9.b. Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz Cr(III)-Cr(VI) ekstraksiyonu gerçek numune analiz sonuçları

Numune	İlave edilen Cr(III) mg/L	İlave edilen Cr(VI) mg/L	Bulunan Cr(III)mg/L	Bulunan Cr(VI)mg/L	Geri kazanım Cr(III) (%)	Geri kazanım Cr(VI) (%)
Şişe su	-	-	0.143±0.051	<LOD	-	-
	0.1	0.1	0.237±0.083	<LOD	94	-
	1	1	1.178±0.158	<LOD	103.5	-
Maden suyu	-	-	0.238±0.018	<LOD	-	-
	0.1	0.1	0.327±0.018	<LOD	89	-
	1	1	1.285±0.208	<LOD	104.7	-
Nehir suyu	-	-	0.558±0.079	<LOD	-	-
	0.1	0.1	0.653±0.046	<LOD	95	-
	1	1	1.591±0.048	<LOD	103.3	-
Musluk suyu	-	-	0.026±0.005	<LOD	-	-
	0.1	0.1	0.127±0.003	<LOD	101	-
	1	1	0.961±0.074	<LOD	93.5	-
Kuyu suyu	-	-	0.158±0.008	<LOD	-	-
	0.1	0.1	0.257±0.045	<LOD	99	-
	1	1	1.123±0.155	<LOD	96.5	-
Çay (mg/kg)	-	-	0.432±0.083	<LOD	-	-

Çizelge 6.9.c’te Cr(III) Cr(VI) türlemesi ile ilgili literatürde bulunan farklı numunelere uygulanan bazı çalışmalar verilmiştir. Shirkhanloo ve ark., on-line mikro kolon ön zenginleştirme ile çeşitli su numunelerde Cr(III) ve Cr(VI)’nın FAAS ile tayinini gerçekleştirmiştir. Cr(III), 8.4-145.4 µg/L, Cr(VI), 9.4-163.8 µg/L aralığında tayin edilmiştir. Bulunan bu değerler bu çalışmadaki su numuneleri Cr(III) sonuçlarına yakındır (Shirkhanloo vd., 2015). Özyol ve ark., rodamin temelli florometrik metot ile çay, toprak ve su numunelerinde Cr türleme çalışması yapmışlardır. Home made

florometri cihazı ölçümlerinin sonucunda Cr(III) ve Cr(VI) sırasıyla 0.5-0.85 mg/L, 0.12-0.50 mg/L aralığında tayin etmişlerdir (Özyol, Saçmacı, Saçmacı, & Ülgen, 2018). De Andrade ve ark., su numunelerinde Cr türlemesi için ultrasonik destekli emülsifikasyon ve mikroekstraksiyon metodunu geliştirerek ekstraktant olarak TBP (tri bütıl fosfat) kullanmışlar ve krom miktarlarını GFAAS ile tayin etmişlerdir. Cr(VI) için elde edilen LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.85 ng/L 2.83 ng/L'dir (de Andrade, de Andrade, Felsner, & dos Anjos, 2018). Novotnik ve ark., alkali ekstraksiyon ile çay yaprağı numunelerinde Cr(III) ve Cr(VI)'yı yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC-ICP-MS) ile tayin etmiştir. LOD ve LOQ değerlerini 0.5 µg/kg ve 1.7 µg/kg olarak bulmuşlardır (Novotnik vd., 2015).

Yapılan çalışmalara bakıldığında üçlü sıvı faz ekstraksiyonu ile Cr(III) ve Cr(VI)'nın eş zamanlı ayrılması ve alevli AAS ile tayininde oldukça düşük gözlenebilme sınırı değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca bu metot ile ilave kompleksleştirici maddeler kullanılmadan fazlar arası krom türlerinin tayini gerçekleştirilmiştir

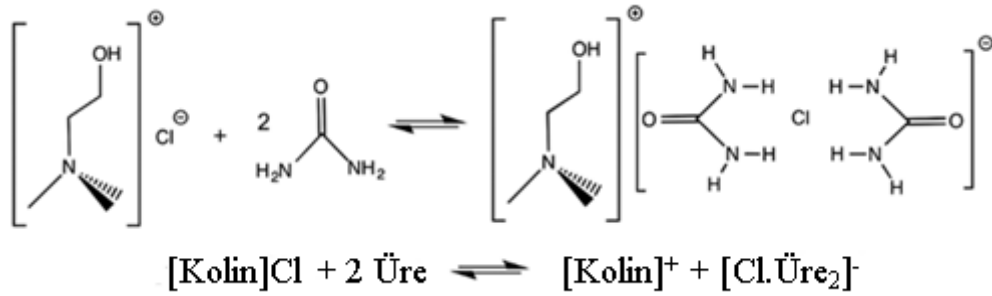
Çizelge 6.9.c. Cr(III) ve Cr(VI) türlemesi ile ilgili literatürdeki bazı çalışmalar

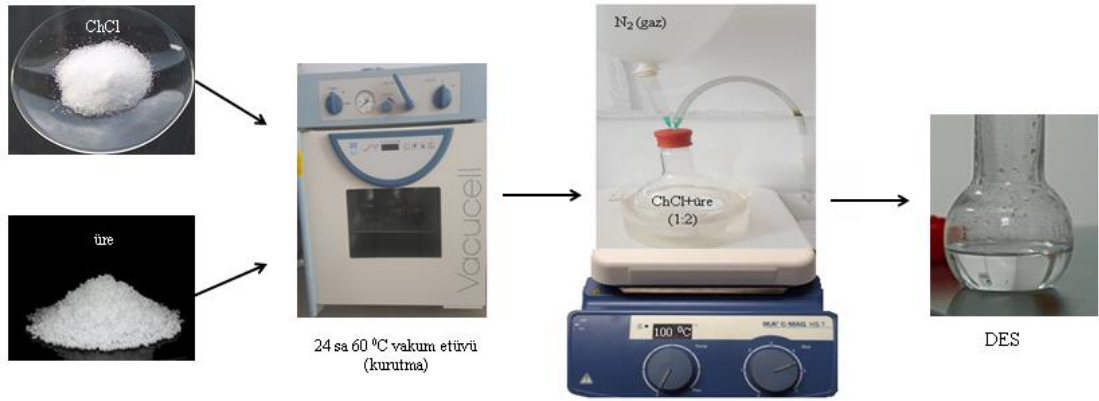
Numune	Teknik	Metot	LOD	LOQ	Ortalama	Referans
Çeşme, içme, atık, nehir, endüstriyel su	FAAS	On-line mikro kolon önzenginleştirme sistemi	1.2 µg/L	-	8.4-145.4 µg/L Cr ³⁺ 9.4-163.8 µg/L Cr ⁶⁺	(Shirkhanloo vd., 2015)
Çay yaprağı	HPLC-ICP-MS	Alkali ekstraksiyon (Na ₂ CO ₃)	0.5 µg/kg Cr	1.7 µg/kg Cr	-	(Novotnik vd., 2015)
Çeşme, nehir suyu	ETAAS	Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	1 ng/L	-	0.08 µg/L Cr ³⁺	(Ezoddin, Shemirani, & Khani, 2010)
Çay, toprak, su	Floresans	Rodamin temelli florometrik metot	0.15 µg/L	-	0.5-0.85 mg/L Cr ³⁺ 0.12-0.50 mg/L Cr ⁶⁺	(Özyol vd., 2018)
Çeşme, içme, kuyu suyu	ETAAS	in-situ termal ayırım	0.046 µg/L	0.15 µg/L	0.12-1.53 µg/L Cr ³⁺ 0.53-1.41 µg/L Cr ⁶⁺	(Cui, Guo, Jin, Guo, & Hu, 2017)
İçme, atık su	FAAS-HPLC	On-line türleme	3.7 ng/mL Cr ³⁺ 2.0 ng/mL Cr ⁶⁺	11.1 ng/mL Cr ³⁺ 6.0 ng/mL Cr ⁶⁺	9.2 µg/mL Cr ³⁺ 17-77 µg/mL Cr ⁶⁺	(Sarica, Türker, & Erol, 2006)
Mineral, doğal su	GFAAS	Ultrasonik destekli emülsifikasyon mikroekstraksiyon	0.85 ng/L Cr ⁶⁺	2.83 ng/L Cr ⁶⁺	0.02-2.3 µg/L Cr ⁶⁺	(de Andrade vd., 2018)
İçme, mineral, nehir, çeşme, kuyu suyu, çay	FAAS	TLPS	0.9 µg/L Cr ³⁺ 1.2 µg/L Cr ⁶⁺	3.0 µg/L Cr ³⁺ 4.0 µg/L Cr ⁶⁺	0.026-0.558 mg/L Cr ³⁺	Sunulan çalışma

BÖLÜM 7

DES-TUZ-ORGANİK ÜÇLÜ SIVI FAZ EKSTRAKSİYONU METODU

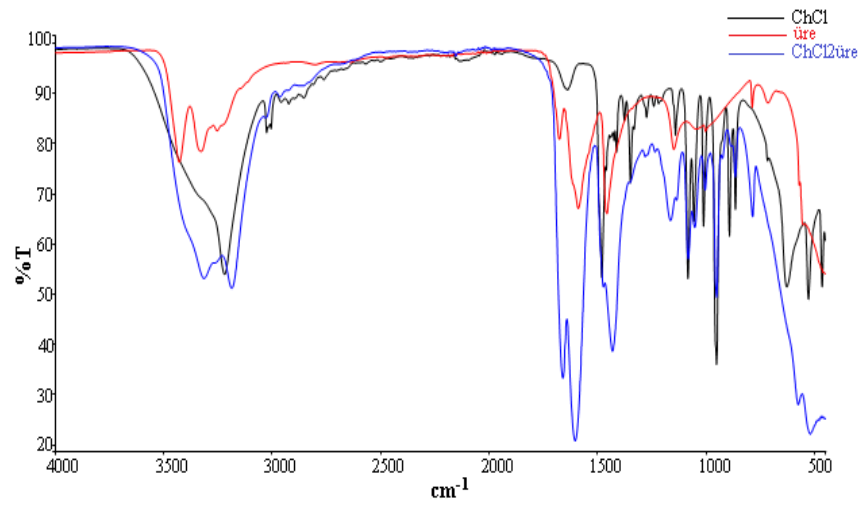
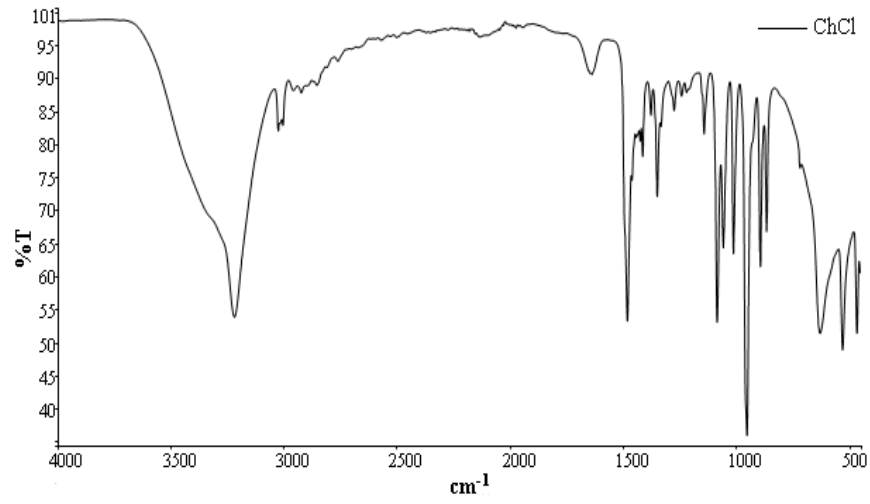
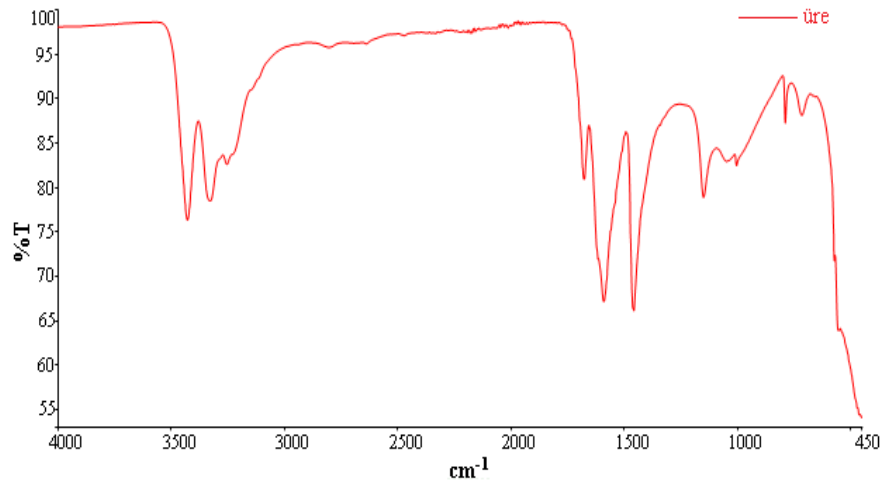
Bu çalışmada yeni bir yeşil çözücü türü olan derin ötektik çözücü (DES) kullanılarak Cu, Mg ve Zn elementlerinin ekstraksiyonu için üçlü sıvı faz ekstraksiyonu uygulanmıştır. Derin ötektik çözücü, kolin klorür (ChCl) ve üre karışımından sentezlenmiştir. Öncelikle kolin klorür ve üre katıları 24 saat boyunca 60 °C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. Ardından kolin klorür ve üre 1:2 mol oranı olacak şekilde reaksiyon balonuna tartılmıştır. İnert ortamda (N₂ gazı) 100 °C’de 350 rpm’de 3 saat karıştırılmış ardından 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığında saydam ve viskoz halde sıvı ürün elde edilmiştir. Şekil 7.a’da sentez reaksiyonu ve basamakları gösterilmiştir (Passos, Tavares, Ferreira, Freire, & Coutinho, 2016).





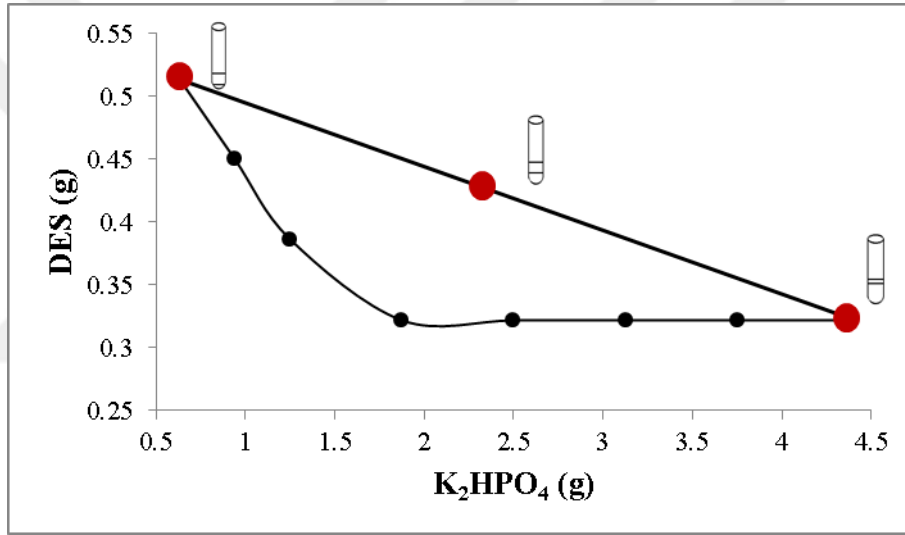
Şekil 7.a. DES sentezi reaksiyonu ve basamakları

Oda sıcaklığında saydam sıvı formda elde edilen DES'in ve başlangıç maddelerinin IR spektrumları alınarak pikler yorumlanmıştır. Şekil 7.b'de saf halde kolin klorür, üre ve kolin klorür2üre IR spektrumları verilmiştir. ChCl-2üre spektrumu üre ve kolin klorürün saf haldeki spektrumları ile örtüşmektedir. Ek olarak, CH_3 , CH_2 , CCO ve CH gibi kolin klorüre ait bantlar (1082 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} , 951 cm^{-1}) ChCl-2üre spektrumunda da gözlenmiştir. Bu sonuçlar, Ch^+ (kolin⁺) yapısının ChCl-2üre yapısında bozulmadığını göstermektedir. Özellikle ürenin $-\text{NH}_2$ gerilmesinden kaynaklanan 3429 cm^{-1} ve 3328 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları ChCl-2üre'de 3316 cm^{-1} ve 3187 cm^{-1} 'e kaymıştır. Bu kaymanın nedeni, üre ve kolin klorür arasındaki daha fazla hidrojen bağı oluşumudur. Bu bağlar $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ve $\text{O}-\text{H}\cdots\text{OH}$ 'tır (Du, Zhao, Chen, Birbilis, & Yang, 2016).



Şekil 7.b. Kolin klorür, üre ve Kolin klorür üre FTIR spektrumları

DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda DES sentezlendikten sonraki basamak sulu iki fazlı sistemin oluşturulmasıdır. Sulu iki fazlı sistem için türbidimetrik titrasyon ile binodal eğri çizilerek tie line elde edilmiştir. Binodal eğri oluşturulurken bilinen miktarda ve konsantrasyonda DES cam tüplere tartılmıştır. Ardından yoğunluğu bilinen K_2HPO_4 çözeltisinden damla damla DES içeren tüplere ilave edilmiştir. Her damladan sonra çözelti vorteks ile kuvvetle karıştırılarak 25 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bulanık çözeltinin meydana geldiği hacimler kaydedilmiştir. Çünkü bu noktada çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçmektedir. Elde edilen verilerle DES- K_2HPO_4 sistemi için çizilen binodal eğri şekil 7.c’de gösterilmiştir.



Şekil 7.c. DES- K_2HPO_4 sistemi için binodal eğri

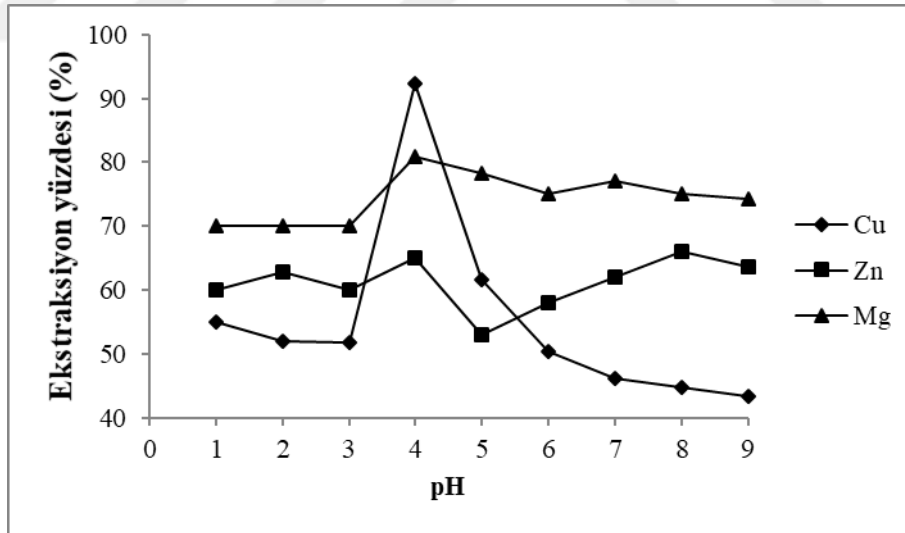
DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodunda, 15 mL’lik santrifüj tüpüne oda sıcaklığında, bilinen miktarda %75’lik (a/a) DES ve 1.25 g/mL’lik K_2HPO_4 konularak sulu iki fazlı sistem elde edilmiştir. Ekstrakte edilecek metalleri içeren (0.5 mg/L Cu(II), 5 mg/L Mg(II), 5 mg/L Zn(II)) çözeltiden 1.5 mL ilave edilerek 1.5 M H_2SO_4 ve 1 M NaOH ile pH 4’e ayarlanmıştır. Ardından nonan’da hazırlanan %20’lik (h/h) D2EHPA organik fazı eklenmiştir. Organik ve sulu faz karışımını içeren tüpler 100 rpm’de 30 dakika karıştırılmıştır. Ardından 5 dakika 4000 rpm’de santrifüjlenerek üçlü sıvı faz sistemi elde edilmiştir. Tüm fazların hacimleri kaydedilerek sulu fazlardaki

element konsantrasyonu FAAS ile tayin edilmiş ve ekstraksiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Kütle dengesinden üst fazdaki ekstraksiyon yüzdesi hesaplanmıştır. Tüm deneyler beşer tekrarlı olacak şekilde yapılmış ve blanklere de aynı işlemler uygulanmıştır.

DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodu optimizasyonunda; i) pH, ii) DES miktarı, iii) K_2HPO_4 miktarı, iv) faz karıştırma zamanı, v) D2EHPA konsantrasyonu, vi) D2EHPA'nın seyreltildiği organik çözücü tipi gibi parametreler incelenmiştir.

7.1. Sulu Çözelti pH'nın Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi

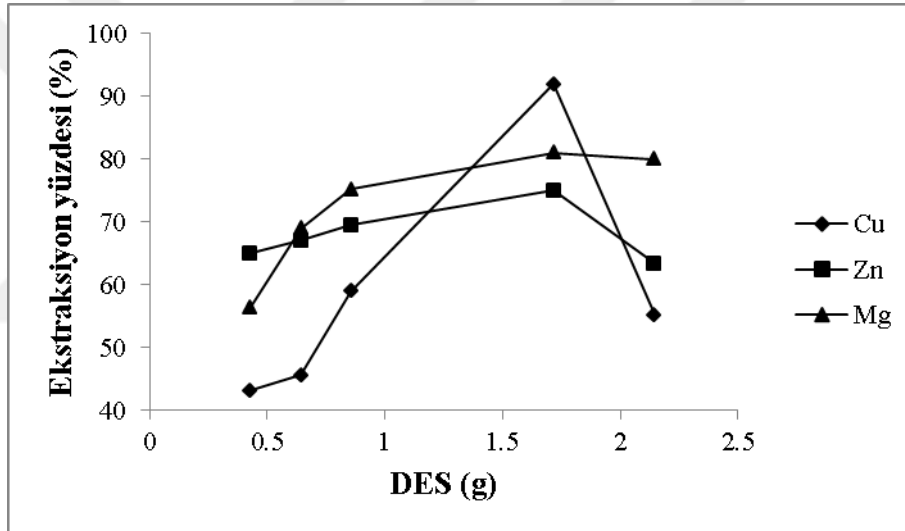
DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodu ile Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) elementlerinin ekstraksiyon yüzdelерinin sulu çözelti pH'ındaki değişim ile birlikte değiştiği şekil 7.1'de görülmektedir. Sulu çözelti pH'ı 1-9 aralığında (1.5 M H_2SO_4 , 1M NaOH) ayarlanarak elementlerin ekstraksiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Üç element için de (Cu(II), Mg(II), Zn(II)) en yüksek ekstraksiyon yüzdeleri pH 4'te elde edildiğinden devam eden deneylerde optimum pH değerine 4 olarak karar verilmiştir.



Şekil 7.1. Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna sulu çözelti pH'nın etkisi (Şartlar: K_2HPO_4 ; 2.5g, DES; 1.7g, Cu(II); 0.5 mg/L, 0.5 mL, Zn(II); 5 mg/L, 0.5 mL, Mg(II); 5 mg/L, 0.5 mL, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 30 dakika)

7.2. DES Miktarının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi

DES miktarının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 7.2’de DES miktarı 0.4-1.7 g arasında değiştirildiğinde ekstraksiyon yüzdesi arttığı görülmektedir. DES miktarı arttırılmaya devam edildiğinde ise ekstraksiyon yüzdesi azalmaktadır. Bunun nedeni, DES misellerinin sayı ve büyüklüğü arttıkça metal tuzları ile agregat oluşturur. Ayrıca DES’in artan vizkozitesi nedeniyle metallerin fazlar arası geçişi önlenmektedir. Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) için elde edilen maksimum ekstraksiyon yüzdeleri sırasıyla 92, 81 ve 75’tir. Bu yüzden devam eden deneylerde optimum DES miktarına 1.7 g olarak karar verilmiştir.

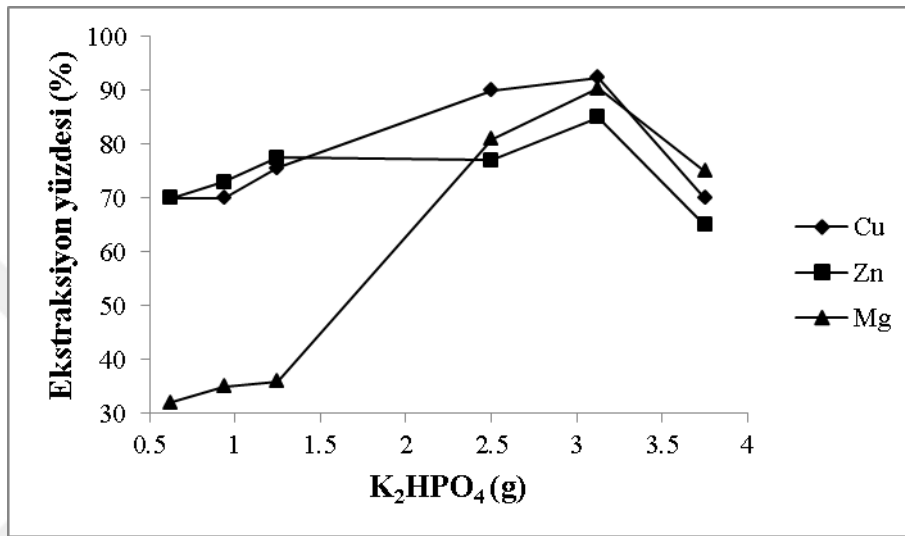


Şekil 7.2. Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna DES miktarının etkisi (Şartlar: pH; 4, K₂HPO₄; 2.5g, Cu(II); 0.5 mg/L, 0.5 mL, Zn(II); 5 mg/L, 0.5 mL, Mg(II); 5 mg/L, 0.5 mL, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 30 dakika)

7.3. K₂HPO₄ Miktarının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi

K₂HPO₄ miktarının DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonuyla Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyon yüzdesine etkisi şekil 7.3’de gösterilmektedir. K₂HPO₄ miktarı 0.6-3.7 g aralığında değiştirilmiştir. 3.1 g’a kadar K₂HPO₄ miktarı arttıkça her element için

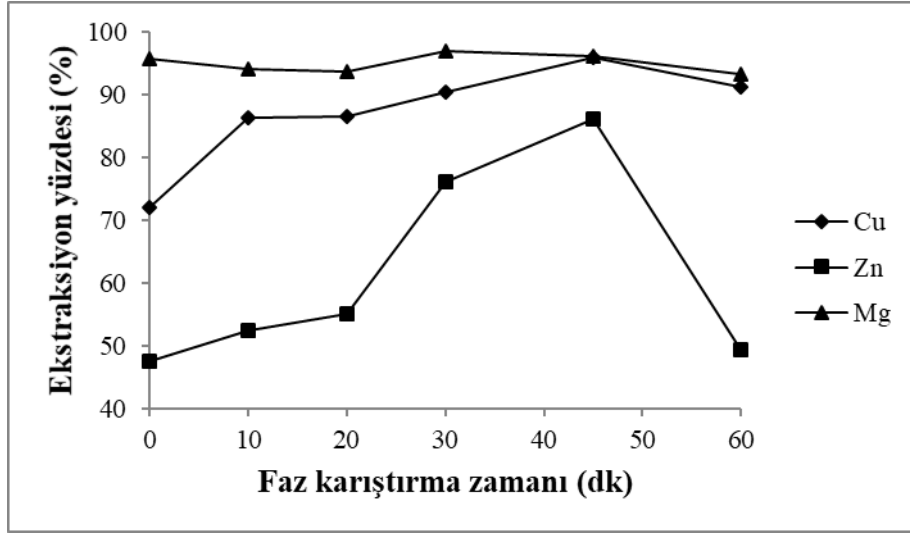
ekstraksiyon yüzdesi artmaktadır (Cu(II) için; %92.4, Mg(II) için %90.4 ve Zn(II) için; %85'tir). Yüksek tuz konsantrasyonu alt fazın hidrofobikliğini arttırmaktadır. Bunun sonucunda metal tuzlarının çözünürlüğü, K_2HPO_4 iyonlarından kaynaklanan rekabet sonucu azalmaktadır. Bu yüzden devam eden deneylerde optimum K_2HPO_4 miktarına 3.1 g olarak karar verilmiştir.



Şekil 7.3. Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna K_2HPO_4 miktarının etkisi (Şartlar: pH; 4, DES; 1.7g, Cu(II); 0.5 mg/L, 0.5 mL, Zn(II); 5 mg/L, 0.5 mL, Mg(II); 5 mg/L, 0.5 mL, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 30 dakika)

7.4. Faz Karıştırma Zamanının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi

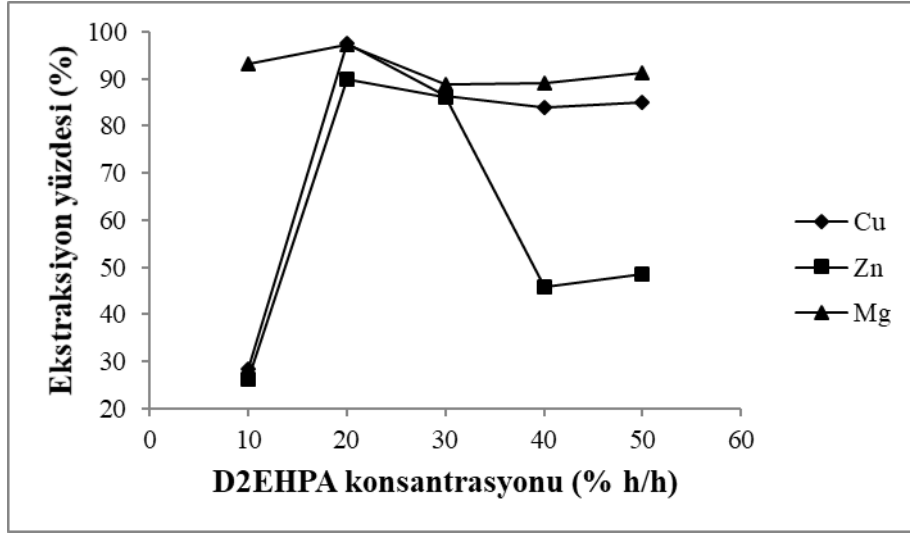
Faz karıştırma zamanının Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi şekil 7.4'de gösterilmektedir. Sulu ve organik çözeltileri içeren tüpler fazlar arası metal ekstraksiyonu için 25 °C'de 0 ile 60 dakika aralığında 100 rpm'de karıştırılmıştır. Her üç element içinde karıştırılmadan elde edilen ekstraksiyon yüzdeleri; Cu(II) için %72, Mg(II) için, %95.7, Zn(II) için %47.5'tur. 45 dakika karıştırma süresinde maksimum ekstraksiyon yüzdeleri elde edildiğinden optimum karıştırma zamanı 45 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 7.4. Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna faz karıştırma zamanının etkisi (Şartlar: pH; 4, DES; 1.7g, K₂HPO₄; 3.1 g, Cu(II); 0.5 mg/L, 0.5 mL, Zn(II); 5 mg/L, 0.5 mL, Mg(II); 5 mg/L, 0.5 mL, D2EHPA; %30 (h/h), organik çözücü; hegzan)

7.5. D2EHPA Konsantrasyonunun Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi

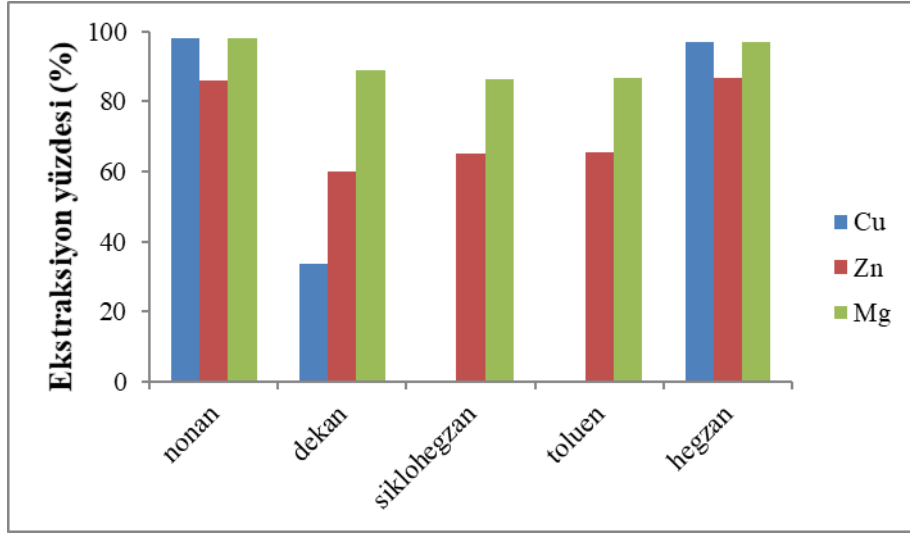
DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metoduyla Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) elementlerin ekstraksiyonunda, sulu iki fazlı sistem elde edildikten sonra ortama hegzanda hazırlanan D2EHPA çözeltisi ilave edilerek üç fazlı sistem oluşturulmaktadır. Bu optimizasyon basamağında hegzanda %10 ile %50 (h/h) aralığında hazırlanan D2EHPA'nın ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiş ve şekil 7.5'de gösterilmiştir. %20 (h/h) D2EHPA konsantrasyonundan sonra ekstraksiyon yüzdelerinde azalış meydana geldiği için optimum D2EHPA konsantrasyonuna %20 (h/h) olarak devam edilmiştir.



Şekil 7.5. Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna D2EHPA konsantrasyonunun etkisi (Şartlar: pH; 4, DES; 1.7 g, K₂HPO₄; 3.1 g, Cu(II); 0.5 mg/L, 0.5 mL, Zn(II); 5 mg/L, 0.5 mL, Mg(II); 5 mg/L, 0.5 mL, organik çözücü; hegzan, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)

7.6. D2EHPA Fazının Seyreltildiği Organik Çözücünün Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) Ekstraksiyonuna Etkisi

Organik ekstraktant olarak kullanılan D2EHPA, farklı organik çözücüler ile 2:8 sabit hacim oranında karıştırılarak üçlü sıvı faz ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Kullanılan organik çözücüler, dekan, hegzan, nonan, siklohegzan ve toluendir. Bu organik çözücüler kullanılarak üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda Cu(II), Mg(II) ve Zn(II)'nin ekstraksiyon yüzdeleri şekil 7.6'da verilmiştir. En yüksek ekstraksiyon yüzdesi nonanda elde edilmiştir.



Şekil 7.6. Üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonuna D2EHPA fazının seyreltildiği organik çözücünün etkisi (Şartlar: pH; 4, DES; 1.7 g, K₂HPO₄; 3.1 g, Cu(II); 0.5 mg/L, 0.5 mL, Zn(II); 5 mg/L, 0.5 mL, Mg(II); 5 mg/L, 0.5 mL, %20 (h/h) D2EHPA, faz karıştırma zamanı; 45 dakika)

7.7. DES-Tuz-Organik Üçlü Sıvı Faz Ekstraksiyonu Metodu Validasyonu

Üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metot validasyonunda, kesinlik, doğruluk, geri kazanım ve tayin sınırı gibi parametreler çalışılmıştır. Ayrıca metodun doğruluğu NIST SRM 1640a (doğal su), GBWO 7605 (çay yaprağı) sertifikalı referans madde ile değerlendirilmiştir (Çizelge 7.7.b). Cu(II), Mg (II) ve Zn(II) için LOD on adet blank okumasının standart sapmasının üç katı alınarak hesaplandı. Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik sonuçları beş ayrı gün ve aynı gün beş tekrarlı deney sonuçlarının (standart sapma/ortalama)x100 şeklinde hesaplandı. Tüm validasyon parametreleri çizelge 7.7.a'de verilmiştir.

Çizelge 7.7.a. DES-tuz-organik üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonu metodunun analitiksel performansı

	Cu(II)	Mg(II)	Zn(II)
Analitik eğri	$A=0.056[Cu^{2+}]+0.002$	$A=0.544[Mg^{2+}]+0.008$	$A=0.251[Zn^{2+}]+0.007$
r²	0.999	0.998	0.998
LOD (µg/L)	1.6	1.5	6.1
LOQ (µg/L)	5.3	5.1	20.4
Günler arası tekrarlanabilirlik (%)	3.8	8.9	10.3
Gün içi tekrarlanabilirlik (%)	4.2	4.8	4.3

Çizelge 7.7.b. DES-tuz-organik üçlü sıvı faz Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) ekstraksiyonunda SRM ile geri kazanım sonuçları

	Sertifika değeri			Bulunan değer			Geri kazanım (%)			t_{deneysel}^a		
	Cu(II) (µg/L)	Mg(II) (mg/L)	Zn(II) (µg/L)	Cu(II) (mg/L)	Mg(II) (mg/L)	Zn(II) (mg/L)	Cu(II)	Mg(II)	Zn(II)	Cu(II)	Mg(II)	Zn(II)
NIST SRM 1640a (doğal su)	85.75±0.51	1.058±0.004	55.64±0.35	0.096±0.003	0.998±0.004	0.052±0.002	111	94.3	93.5	5.92	-25.9	3.15
GBW 07605 (çay yaprağı)	17.3 µg/g	-	26.3 µg/g	16.7±0.8	-	25.5±0.9	96.5	-	96.9	-1.30	-	- 1.541
$t_{\text{kritik}}: 3.182$												

7.8. DES-Tuz-Organik Üçlü Sıvı Faz Ekstraksiyonunun Gerçek Numunelere Uygulanması

DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodu optimize edildikten sonra metodun gerçek numunelere uygulanabilirliğine bakılmış ve geri kazanım çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.8.a'da gösterilmektedir. Çeşitli su numunelerinde (şişe su, nehir suyu, maden suyu) Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Tüm işlemler beş tekrarlı olacak şekilde, blanklere de uygulanmıştır.

Çeşitli su numunelerindeki bazı eser elementlerin tayini ile ilgili çalışmalar incelendiğinde; Denma ve ark., polimer membran kullanarak çevresel su numunelerinde Cu(II)'yi online akış AAS ile 0.44-0.51 mg/L olarak tayin etmiştir. Elde ettikleri değerler bu çalışmadaki değerlerin altındadır (Denma vd., 2017). Mesquita ve ark., su numunelerinde bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulayarak As, Au, Cd, Cu, Pb ve Se elementlerini ICP-MS ile tayin etmiştir. Cu elementi için elde edilen sonuçlar; 0.001-0.02 mg/L'dir ve bu değerler bu çalışmanın çok altındadır (da Silva, Frescura, & Curtius, 2000). Radulescu ve ark., yüzey suyu numunelerinde Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Zn ve Fe elementlerini FAAS ve GFAAS ile tayin etmiştir. Zn elementi tayin sonuçları 214-297 mg/L aralığında bulunarak çalışmada elde edilen sonuçların üzerindedir (Radulescu vd., 2014). Bir başka çalışmada Lopez ve ark., ICP-MS ile su numunelerinde makro ve mikro elementleri tayin etmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Mg; 5.4-11.9 mg/L, Cu; 0.152-3.98 mg/L ve Zn; 3.97-111 mg/L aralığında tayin edilmiştir (Lopez vd., 2002). Bu sonuçlara göre, Mg ve Cu bulunan sonuçlara yakınken Zn elementi bu çalışmanın oldukça üzerinde tayin edilmiştir. Elsheikh ve ark., içme sularında bazı eser elementleri ICP-OES ile tayin etmiş ve Cu elementini 0.001-0.005 mg/L aralığında bulmuştur (Elsheikh, 2016). Babu ve ark., su numunelerine morfolin ditiyokarbamat ile önzenginleştirme tekniği uygulayarak ICP-AES ile bazı eser elementlerin tayinini gerçekleştirmiştir. Cu; 0.008 mg/L, Zn elementi ise tayin edilememiştir (Babu, Kumar, Krishnaiah, & Chiranjeevi, 2007). Kantoma ve ark., Nijerya'daki içme sularında yaptıkları çalışmada, AAS ile bazı metalleri tayin etmiştir. Cu; 1.72-0 µg/L, Mg; 331-186 µg/L ve Zn; 199-0 µg/L olarak tayin edilmiştir (Kantoma, Yusuf, & Bidam, 2017).

Çizelge 7.8.a. Des-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonunun gerçek numune analiz sonuçları

Numune	İlave edilen mg/L	Bulunan Cu(II) mg/L	Bulunan Mg(II) mg/L	Bulunan Zn(II) mg/L	Geri kazanım (%)		
					Cu(II)	Mg(II)	Zn(II)
Şişe su	-	0.72±0.04	6.92±0.43	0.050±0.011	-	-	-
	0.5	1.22±0.06	7.50±0.09	0.52±0.02	89.6	116	95.8
	1	1.68±0.06	7.93±0.09	1.05±0.02	96	100.8	100.1
Maden suyu	-	1.19±0.08	44.3±0.5	0.072±0.008	-	-	-
	0.5	1.73±0.04	44.7±0.1	0.57±0.01	107.2	76	100.6
	1	2.14±0.08	45.4±0.1	1.07±0.023	94.5	114	100.6
Nehir suyu	-	3.71±0.31	14.9±0.3	0.099±0.007	-	-	-
	0.5	4.25±0.04	15.4±0.8	0.59±0.04	107.2	90	100
	1	4.67±0.06	15.9±0.9	1.09±0.08	96.1	99	99.7

BÖLÜM 8

SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, emülsiyon kırımını ile ekstraksiyon, polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu ve DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu olmak üzere üç ayrı metodun optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Emülsiyon kırımını ile ekstraksiyon metodu çikolata numunelerine uygulanmıştır. Çikolata her yaştan insan tarafından tüketilen, yüksek organik içeriğe sahip karmaşık ve birçok temel element ile birlikte toksik elementleri de içerebilen bir üründür. Eser elementlerin doğru bir şekilde tayini zor bir işlemdir ve element içeriğinin tam olarak belirlenebilmesi için kesin yöntemlere ihtiyaç vardır. Çikolatada bulunan metal içeriği için mevcut teknikler, genellikle eski, zaman alan ve toksik kimyasallar kullanılan yöntemlerdir. Sürfaktanlar ile emülsifikasyon, organik matriksin yok edilmesi gerekmediğinden numune hazırlama işlemi için kullanılan hızlı bir metottur. Bu metot, numunenin viskozitesini ve organik içeriğini azaltır, böylece çikolata numuneleri, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile analiz edilebilir. Emülsiyon kırımını ile ekstraksiyonda yağ esaslı numunelerdeki analitler sulu faza ekstrakte olduğundan kalibrasyon için de sulu standartlar kullanılabilir. Az miktarda reaktif kullanıldığından kimyasal olarak çevreye duyarlı bir metottur. Sonuç olarak geliştirilen bu metot; yağlı numunelerdeki metalik türlerin tayini için basit, hızlı, tekrarlanabilir, hassas ve ekonomik bir numune hazırlama tekniğidir.

Üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metodu, polimer-polimer-organik ve DES-tuz-organik olmak üzere iki ayrı metot olarak optimize edilmiştir. Polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonu iki ayrı polimer fazı (PAA ve PEG) ve organik faz olmak üzere üç ayrı sıvı ortamından oluşmaktadır. Optimizasyon çalışmalarından önce bulutlanma noktası titrasyonu ile sulu iki fazlı sistem elde edilmiş ve metot optimizasyonu

alışmalarından sonra metot gerçek numunelere uygulanarak Cr(III) ve Cr(VI)'nın eř zamanlı tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen metot basit ve oldukça seçicidir. Üçlü sıvı faz ekstraksiyonu ile Cr(III) ve Cr(VI)'nın üst ve alt fazlarda ayrılması, krom türlerinin iki farklı oksidasyon basamağının AAS ve ICP-AES gibi enstrümantal teknikler ile tayinine olanak sağlamıştır. Bu yöntemin diğeri bir avantajı, hem Cr(III) hem de Cr(VI)'nın tek bir ekstraksiyon işlemi ile sulu çözeltilerden ayrılması veya geri kazanılmasıdır. Fe(II) ve Fe(III), Sb(III) ve Sb(V), As(III) ve As(V), Se(IV) ve Se(VI) gibi birçok geçiş metalleri değışken oksidasyon basamaklarına sahiptir. Bu farklı oksidasyon basamaklarına sahip metal ve ametalleri içeren endüstriyel atıklar ya da atık sular üçlü sıvı faz ekstraksiyonu uygulanarak tayin edilebilir.

DES-tuz-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda da polimer-polimer-organik üçlü sıvı faz ekstraksiyonunda olduğu gibi sulu iki fazlı sistem elde edilerek çalışmalara başlanmıştır. DES, iki farklı katının (hidrojen bağ donörü ve hidrojen bağ alıcısı) belirli sıcaklıklarda karışırılması ile sentezlenen yeni ve çevre dostu bir çözücü türüdür. Reaksiyona giren iki ayrı katı, başlangıçtaki erime noktalarından daha düşük erime noktasına sahip sıvı DES'leri meydana getirir. Bu çalışmada kullanılan DES kolin klorür ve üre karışımından elde edilmiştir. Elde edilen DES-tuz-organik üçlü sıvı faz sistemi ile Cu(II), Mg(II) ve Zn(II) elementlerinin eř zamanlı ayrımı ve tayini gerçekleştirilmiştir. Böylelikle üç farklı element farklı fazlarda eř zamanlı tayin edilmiştir. Ayrıca metotta kullanılan kimyasal miktarları oldukça az ve toksisiteleri düşük olduğundan çevreye duyarlı bir metottur.

Yeni geliştirilen üçlü sıvı faz ekstraksiyonu metotları (DES-tuz-organik, polimer-polimer-organik) mikro hacimde reaktif kullanımı sunmakla birlikte basit, hızlı ve enstrümantal cihazlarla uyumlu şekilde tayine olanak sağlamaktadır. Hem polimer-polimer hem de des-tuz organik fazlardan oluşan üç fazlı sistemler biyoanalitik kimya, organik izomerlerin ayrımı, tek basamakta elementel ekstraksiyon (farklı ya da aynı değeriikte elementlerin eř zamanlı tayini) gibi uygulama alanlarında kullanılabileceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Barron, J. C., Ryder, K. S., & Wilson, D. (2007). Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chemistry - A European Journal*, 13(22), 6495–6501.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel Solvent Properties of Choline Chloride /Urea Mixtures. *Chemical Communication*, (1), 70–71.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2001). Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*, 19, 2010–2011.
- Albertsson, P. (1970). Partition of cell particles and macromolecules in polymer two-phase systems. *Advances in Protein Chemistry*, 24(C), 309–341.
- Alver, E., Demirci, A., & Özcimder, M. (2012). Microextraction Methods. *Journal of Engineering and Natural Science*, 75–90.
- Amin, A. S., & Kassem, M. A. (2012). Chromium speciation in environmental samples using a solid phase spectrophotometric method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96, 541–547.
- Asenjo, J. A., Mistry, S. L., Andrews, B. A., & Merchuk, J. C. (2002). Phase separation rates of aqueous two-phase systems: Correlation with system properties. *Biotechnology and Bioengineering*, 79(2), 217–223.
- Babu, S. H., Kumar, K. S., Suvardhan, K., Kiran, K., Rekha, D., Krishnaiah, L., Janandhanam, K., & Chiranjeevi, P. (2007). Preconcentration technique for the

- determination of trace elements in natural water samples by ICP-AES. *Environmental monitoring and assessment*, 128(1-3), 241-249.
- Bakircioglu, D., Topraksever, N., & Kurtulus, Y. B. (2014). Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure. *Food Chemistry*, 151, 219–224.
- Barreto, J. A., dos Santos de Assis, R., Cassella, R. J., & Lemos, V. A. (2019). A novel strategy based on in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of nickel in chocolate samples. *Talanta*, 193(September 2018), 23–28.
- Bayrak, E. H. (2014). *Çeşitli Çevresel ve Gıda Örneklerinde Eser Element Tayini için Yöntem Geliştirme*. Karadeniz Teknik Üniversitesi
- Bulgariu, L., Bulgariu, D., Sarghie, I., & Malutan, T. (2007). Cd(II) extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phases. *Central European Journal of Chemistry*, 5(1), 291–302.
- Bütün, M. (2006). *Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda at kestanesi ile adsorpsiyonu*. Gazi Üniversitesi.
- Caldas, L. F. S., Brum, D. M., de Paula, C. E. R., & Cassella, R. J. (2013). Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 110, 21–27.
- Cassella, R. J., Brum, D. M., de Paula, C. E. R., & Lima, C. F. (2010). Extraction induced by emulsion breaking: A novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(11), 1704–1711.
- Cui, H., Guo, W., Jin, L. L., Guo, Q. H., & Hu, S. H. (2017). Direct speciation of Cr in drinking water by in situ thermal separation ETAAS. *Analytical Methods*, 9(8), 1307–1312.
- da Silva, E. G. P., Santos, A. C. D., Costa, A. C. S., Fortunato, D. M. D., Jose, N. M.,

- Korn, M. G. A., dos Santos, W. N. L., Ferreira, S. L. C. (2006). Determination of manganese and zinc in powdered chocolate samples by slurry sampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 82(2), 159–162.
- da Silva, M. A. M., Frescura, V. L. A., & Curtius, A. J. (2000). Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 803-811.
- de Andrade, J. K., de Andrade, C. K., Felsner, M. L., & dos Anjos, V. E. (2018). Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the chromium speciation in water samples. *Talanta*, 191, 94–102.
- Denna, M. C. F. J., Camitan, R. A. B., Yabut, D. A. O., Rivera, B. A., & Co, L. D. (2017). Determination of Cu(II) in environmental water samples using polymer inclusion membrane-TAC optode in a continuous flow system. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 260, 445-451.
- Devulapalli, R., & Jones, F. (1999). Separation of aniline from aqueous solutions using emulsion liquid membranes. *Journal of Hazardous Material*, 70(3), 157-170.
- Du, C. L., Zhao, B. Y., Chen, X. B., Biribilis, N., & Yang, H. Y. (2016). Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. *Scientific Reports*, 6, 1-14
- Elsheikh, M. A. A., Ali, D. M. H., Monem, A. A., & Khalid, M. A. A. (2016). Validation and quantification of some trace elements in drinking water and wells from Turabah province, KSA by ICP-OES. *International Journal of Multidisciplinary Research and Development*, 3, 13-22.
- Ezoddin, M., Shemirani, F., & Khani, R. (2010). Application of mixed-micelle cloud point extraction for speciation analysis of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Desalination*, 262(1–3), 183–187.
- FAO/WHO. (2001). Human Vitamin and Mineral Requirements. *Human Vitamin and*

Mineral Requirements, 303.

Gomez-Nieto, B., Gismera, M. J., Sevilla, M. T., & Procopio, J. R. (2017). Determination of essential elements in beverages, herbal infusions and dietary supplements using a new straightforward sequential approach based on flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 219, 69–75.

Grembecka, M., & Szefer, P. (2012). Differentiation of Confectionery Products Based on Mineral Composition. *Food Analytical Methods*, 5(2), 250–259.

Grilo, A. L., Aires-Barros, M. R., & Azevedo, A. M. (2016). Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends. *Separation and Purification Reviews*, 45(1), 68–80.

Güngör, Ö., Zungur, A., Koç, M., & Kaymak-Ertekin, F. (2013). Emülsiyonların Özellikleri ve Emülsifikasyon Koşullarının Aroma ve Yağların Mikroenkapsülasyonu Üzerine Etkisi. *Academic Food Journal*, 11(2), 116–124.

Hatti-Kaul, R. (2001). Aqueous Two-Phase Systems – A general overview. *Molecular Biotechnology*, 19(19), 269–277.

He, G. H., & Chen, G. H. (2002). Lubricating oil sludge and its demulsification. *Drying Technology*, 20(4–5), 1009–1018.

He, X. Q., Huang, K., Yu, P. H., Zhang, C., Xie, K., Li, P. F., Wang, J., An, Z. T., Liu, H. Z. (2012). Liquid-liquid-liquid three phase extraction apparatus: Operation strategy and influences on mass transfer efficiency. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(1), 27–35.

https://www.researchgate.net/figure/Concept-of-two-phase-water-in-oil-and-oil-in-water-emulsions_fig2_260376328

Ieggli, C. V. S., Bohrer, D., do Nascimento, P. C., & de Carvalho, L. M. (2011). Determination of sodium, potassium, calcium, magnesium, zinc and iron in emulsified chocolate samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 124(3), 1189–1193.

- Ieggli, C. V. S., Bohrer, D., do Nascimento, P. C., de Carvalho, L. M., & Gobo, L. A. (2011). Determination of aluminum, copper and manganese content in chocolate samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a microemulsion technique. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(3), 465–468.
- Kaul, A. (2009). The phase diagram. *Methods in Biotechnology*, 11-21.
- Kantoma, D., Yusuf, J., & Bidam, M. Y. (2017). Assessment of heavy metals concentration in drinking water samples from selected areas of Kauru Local Government Area of Kaduna State, Nigeria. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 10(1), 509-515.
- Khalili Zanjani, M.R., Yamini, Y., Shariati, S., & Jonsson, J.A. (2007). A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. *Analytica Chimica Acta*, 585, 286–293.
- Kruszewski, B., Obiedzinski, M. W., & Kowalska, J. (2018). Nickel, cadmium and lead levels in raw cocoa and processed chocolate mass materials from three different manufacturers. *Journal of Food Composition and Analysis*, 66, 127–135.
- Lima, L. C., Paixao, T. R. L. C., Nomura, C. S., & Gaubeur, I. (2017). Combination of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Emulsion Breaking for the Determination of Cu(II) and Pb(II) in Biodiesel and Oil Samples. *Energy and Fuels*, 31(9), 9491–9497.
- Lin, C., He, G. H., Li, X. C., Peng, L., Dong, C. X., Gu, S., & Xiao, G. K. (2007). Freeze/thaw induced demulsification of water-in-oil emulsions with loosely packed droplets. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 175–183.
- Liu, H., & Dasgupta, P. K. (1996). Analytical chemistry in a drop. solvent extraction in a microdrop. *Analytical Chemistry*, 68(11), 1817–1821.
- Lopez, R. N., Segovia, N., Cisniega, M. G., Lopez, M. B. E., Armienta, M. A., Seidel, J. L., Pena, P., Godinez, L., & Tamez, E. (2002). Determination of radon, major and trace elements in water samples from springs and wells of northern Mexico State, Mexico. *Geofísica Internacional*, 41(4), 407-414.

- Martin, J. (2009). Structure-Property Relationships in Ionic Liquids. *North Carolina State University* (pp. 413–427).
- Mei, L. H., Lin, D. Q., Zhu, Z. Q., & Han, Z. X. (1995). Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol + Salt + Water Systems at 20 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(6), 1168–1171.
- Mrmosanin, J. M., Pavlovic, A. N., Krstic, J. N., Mitic, S. S., Tosic, S. B., Stojkovic, M. B., Micic, R. J., Dordevic, M. S. (2018). Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES. *Journal of Food Composition and Analysis*, 67, 163–171.
- Naganagouda, K., & Mulimani, V. H. (2008). Aqueous two-phase extraction (ATPE): An attractive and economically viable technology for downstream processing of *Aspergillus oryzae* α -galactosidase. *Process Biochemistry*, 43(11), 1293–1299.
- Nascimento, K. S., Yelo, S., Cavada, B. S., Azevedo, A. M., & Aires-Barros, M. R. (2011). Liquid-liquid equilibrium data for aqueous two-phase systems composed of ethylene oxide propylene oxide copolymers. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(2), 190–194.
- Novotnik, B., Zuliani, T., Scancar, J., & Milacic, R. (2015). Content of trace elements and chromium speciation in Neem powder and tea infusions. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31, 98–106.
- Özyol, E., Saçmacı, Ş., Saçmacı, M., & Ülgen, A. (2018). A new turn-on fluorimetric method for the rapid speciation of Cr(III)/Cr(VI) species in tea samples with rhodamine-based fluorescent reagent. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 191, 62–68.
- Passos, H., Tavares, D. J. P., Ferreira, A. M., Freire, M. G., Coutinho, J. A. P. (2016). Are Aqueous Biphasic Systems Composed of Deep Eutectic Solvents Ternary or Quarternary Systems?. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 2881–2886.
- Pedro, N. A. R., de Oliveira, E., & Cadore, S. (2006). Study of the mineral content of chocolate flavoured beverages. *Food Chemistry*, 95(1), 94–100.
- Pereira, M. D., & Arruda, M. A. Z. (2003). Trends in preconcentration procedures for

- metal determination using atomic spectrometry techniques. *Microchimica Acta*, 141(3–4), 115–131.
- Radulescu, C., Dulama, I. D., Stihi, C., Ionita, I., Chilian, A., Necula, C., & Chelarescu, E. D. (2014). Determination of heavy metal levels in water and therapeutic mud by atomic absorption spectrometry. *Romanian Journal of Physics*, 59(9-10), 1057-1066.
- Raja, S., Murty, V. R., Thivaharan, V., Rajasekar, V., & Ramesh, V. (2012). Aqueous Two Phase Systems for the Recovery of Biomolecules – A Review. *Science and Technology*, 1(1), 7–16.
- Raju, C. S. K., & Subramanian, M. S. (2007). Sequential separation of lanthanides, thorium and uranium using novel solid phase extraction method from high acidic nuclear wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1–2), 315–322.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, 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.
- Ridgway, K., Lalljie, S. P. D., & Smith, R. M. (2007). Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. *Journal of Chromatography A*, 1153(1–2), 36–53.
- Rios, G., Pazos, C., & Coca, J. (1998). Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138(2–3), 383–389.
- Rogers, R. D., & Griffin, S. T. (1998). Partitioning of mercury in aqueous biphasic systems and on ABEC resins. *Journal of Chromatography B*, 711(1–2), 277–283.
- Sarica, D. Y., Türker, A. R., & Erol, E. (2006). On-line speciation and determination of Cr(III) and Cr(VI) in drinking and waste water samples by reversed-phase high performance liquid chromatography coupled with atomic absorption spectrometry. *Journal of Separation Science*, 29(11), 1600–1606.
- Shen, G., & Lee, H. K. (2002). Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of

triazine herbicides. *Analytical Chemistry*, 74(3), 648–654.

Shirkhanloo, H., Khaligh, A., Golbabaie, F., Sadeghi, Z., Vahid, A., & Rashidi, A. (2015). On-line micro column preconcentration system based on amino bimodal mesoporous silica nanoparticles as a novel adsorbent for removal and speciation of chromium (III, VI) in environmental samples. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1), 1–12.

Simonova, T. N., Dubrovina, V. A., & Vishnikin, A. B. (2016). Speciation of chromium through aqueous two-phase extraction of complexes of Cr(III) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and Cr(VI) with 1,5-diphenylcarbazide. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81(6), 645–659.

Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114, 11060–11082.

Sümer, A., Adiloğlu, S., Çetinkaya, O., Adiloğlu, A., Sungur, A., & Akbulak, C. (2013). Karamenderes Havzası Topraklarında Bazı Ağır Metallerin (Cr, Ni, Pb) Kirliliğinin Araştırılması. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(1), 83–89.

Swaine, J. D. (2000). Why Trace Elements are Important. *Fuel Processing Technology*, 65, 21–33.

Tadros, T. F. (2016). Chapter 11, Emulsion Breaking. In *Emulsions* (pp. 11.1-11.18).

TFC. (2002). *Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ*, Türk Gıda Kodeksi

Tokaloğlu, Ş. (1997). *Sultanağzı Su ve Sediment Örnekleri Metal Türlemesi ve Faktör Analizi*. Erciyes Üniversitesi.

Villa, J. E. L., Pereira, C. D., & Cadore, S. (2015). A novel, rapid and simple acid extraction for multielemental determination in chocolate bars. *Microchemical Journal*, 121, 199–204.

Wang, J. H., & Hansen, E. H. (2005). Trends and perspectives of flow injection/sequential injection on-line sample-pretreatment schemes coupled to

ETAAS. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(1), 1–8.

- Xie, K., Huang, K., Yang, L. R., Yu, P. H., & Liu, H. Z. (2011). Three-liquid-phase extraction: A new approach for simultaneous enrichment and separation of Cr(III) and Cr(VI). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(22), 12767–12773.
- Xie, K., Zhao, J. M., Yang, L.R., Yu, P. H., & Liu, H. Z. (2010). Investigation of three-liquid-phase extraction systems for the separation of Ti(IV), Fe(III) and Mg(II). *Separation and Purification Technology*, 76(2), 191–197.
- Yanus, R. L., Sela, H., Borojovich, E. J. C. , Zakon, Y., Saphier, M., Nikolski, A., Gutflais, E., Lorber, A., Karpas, Z. (2014). Trace elements in cocoa solids and chocolate: An ICPMS study. *Talanta*, 119, 1–4.
- Yu, P. H., Huang, K., Liu, H. Z., & Xie, K. (2012). Three-liquid-phase partition behaviors of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III): Influences of phase-forming components. *Separation and Purification Technology*, 88, 52–60.
- Zhao, E.C., Han, L.J., Jiang, S.R., Wang, Q. X., & Zhou, Z. Q. (2006). Application of a single-drop microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in juice. *Journal of Chromatography A*, 1114(2), 269–273.
- Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L. C., Elnashaie, S. S. E. H., & Pendashteh, A. (2016). Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, 170, 377–407.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nükte TOPRAKSEVER

Doğum Tarihi: 09/08/1989

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Trakya Üniversitesi	2011
Y. Lisans	Fen Bil. Enst. Kimya	Trakya Üniversitesi	2013
Doktora	Fen Bil. Enst. Kimya	Trakya Üniversitesi	2019

Yüksek Lisans Tez Başlığı ve Tez Danışman (lar)ı:

“Emülsiyon Kırınımı Yöntemi Uygulayarak Bitkisel Yağlarda Çinko ve Kadmiyumun Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini”,

Danışman: Prof. Dr. Yasemin Bakircioğlu Kurtuluş

Doktora Tezi/ S. Yeterlik Çalışması/ Tıpta Uzmanlık Tezi Başlığı ve Danışman(lar)ı :

“Bazı eser elementlerin çeşitli ekstraksiyon teknikleri ile zenginleştirilmesi/ayrılması ve AAS ile tayini”,

Danışman: Prof. Dr. Dilek Bakircioğlu

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Kısmi statülü öğrenci asistanı	Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi	2012-2013
Kısmi statülü öğrenci asistanı	Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi	2016-2017

Projelerde Yaptığı Görevler:

1. “Çeşitli çözünürleştirme yöntemleri uygulayarak fermente hardaliye numunelerinde bazı eser elementlerin analizi” *Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri TÜBAP-2015/43, Proje araştırmacı, (29/04/2015-10/10/2016)*

Ödüller :

1. “Üçlü-Sıvı-Faz Ekstraksiyonu ile Cr(III) ve Cr(VI)’nın eş zamanlı Ayrılması/ Zenginleştirilmesi” başlıklı IV. Eser Analiz Kongresi, poster ikinciliği (Mayıs 2016)
2. “Preconcentration/Separation of Metals from Chocolate Sample Using Two Phase Extraction Followed by Temperature-induced Phase Separation” presented at ITAC 2018, International Trace Analysis Congress (20-23 June 2018), Sivas, Turkey (The best poster award (second prize))

ESERLER LİSTESİ

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

A1.D. Bakircioglu, N. Topraksever, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Determination of zinc in edible oils by flow injection FAAS after extraction induced by emulsion breaking procedure” Food Chemistry, 151, 219-224 (2014).DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.11.069

A2. D. Bakircioglu, N. Topraksever, Y. Bakircioglu Kurtulus “Separation/Preconcentration System Based on Emulsion-Induced Breaking Procedure for Determination of Cadmium in Edible Oil Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry” Food Analytical Methods, 8, (9),2178-2184 (2015)DOI: 10.1007/s12161-015-0112-z

A3. D. Bakircioglu, N. Topraksever, Y. Bakircioglu Kurtulus “Determination of Several Element Levels in Hardaliye Beverages Using Flame Atomic Absorption Spectrometry After Ultrasound-Probe Extraction” Journal of AOAC International, 100 (5), 1531-1538 (2017) DOI: 10.5740/jaoacint.17-0117

A4. D. Bakircioglu, N. Topraksever, S. Yurtsever, M. Kizildere, Y. Bakircioglu Kurtulus “Investigation of macro, microandtoxic element concentrations of milk and fermented milks products by using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer, to improve food safety in Turkey” Microchemical Journal, 136, 133-138 (2018) DOI: 10.1016/j.microc.2016.10.014

A5. D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, S. Yurtsever, Y. Bakircioglu Kurtulus “ICP-OES Determination of Some Trace Elements in Herba lOils Using a Three-Phase Emulsion Method and Comparison with Conventional Methods” Atomic Spectroscopy, 39 (1), 38-45 (2018)

A6. Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, A. C. Babac, **N. Topraksever**, Extraction induced by emulsion breaking liquid-liquid extraction procedure for Cu, Fe, Mn and Ni determination in margarine samples, Journal of AOAC International (major revision)

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

B1.Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, D. Temurlenk, M. Yurtbasi, B. Yilmaz, G. Ucar, “Separation and preconcentration of heavy metals from aqueous solutions onto sorghum in nature and chemically activated as a low-cost biosorbent” Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVII Buzios - Rio de Janeiro - Brazil - August 28 - September 2, 2011 (p. MO08).

B2. D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Separation/preconcentration system based on emulsion induced breaking procedure for determination of cadmium in edible oil samples by -flow injection FAAS” European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2014 & 15th Czech - Slovak Spectroscopic Conference March 16 - 21, 2014 in Prague, Czech Republic (p. 137).

B3. Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, S. Yurtsever “Comparison of extraction induced by emulsion breaking procedure to other wet digestion and ultrasonic extraction methods for the determination of trace metal in herbal oil samples by ICP-OES” European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2014 & 15th Czech - Slovak Spectroscopic Conference March 16 - 21, 2014 in Prague, Czech Republic, p. 138..

B4. D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, M. Kizildere, **N. Topraksever** “Determination of Some Trace Elements in Milk and Yogurt Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)” Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX, 30 August- 3 September 2015, Figueira da Foz, Portugal (PS1.13), page: 129.

- B5.** Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, M. Kuscü, **N. Topraksever** “Analyze of Aflatoxins in Animal Feed” Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIX, 30 August- 3 September 2015, Figueira da Foz, Portugal (PS2.46), page:221.
- B6.** D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, **N. Topraksever**, M. Kizildere “Investigation of macro, micro and toxic element concentrations of fermented traditional beverage kefir by using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer, to improve food safety in Turkey” XV Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry – Pharmacological Research and Analytical Approaches, 12-16 June 2016, Pisa, Italy, page: 150.
- B7.** Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, A. C. Babac, **N. Topraksever** “Oil-in-water emulsion broken by heating into three-separated-phase procedure: A new approach for simultaneous separation/ preconcentration of iron in solid oil samples” XV Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry – Pharmacological Research and Analytical Approaches, 12-16 June 2016, Pisa, Italy, page: 151.
- B8.** D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, M. Kuscü, Y. Bakircioglu Kurtulus “Element Analysis of Animal Feed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer after microwave digestion extraction” 10th Aegean Analytical Chemistry Days, AACD 2016 (29 Sept-2 Oct), Canakkale, Turkey, page: 131-134.
- B9.** **N. Topraksever**, Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu “Determination of Macro and Micro Element Concentrations in Hardaliye Beverages Using Flame Atomic Absorption Spectrometer After Ultrasound-Assisted Extraction, Microwave-Assisted Extraction and Wet Extraction Procedures” 10th Aegean Analytical Chemistry Days, AACD 2016 (29 Sept-2 Oct), Canakkale, Turkey, page:110-113.
- B10.** **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus “Determination of Iron and Lead in Raw and Refined Canola Oil by FI-FAAS Use of a New Extraction System Based on Emulsion Breaking” 10th Aegean Analytical Chemistry Days, AACD 2016 (29 Sept-2 Oct), Canakkale, Turkey, page:114.
- B11.** D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, **N. Topraksever**, M. Kizildere “Investigation of macro, micro and toxic element concentrations of fermented traditional beverage kefir by using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer to improve food safety in Turkey” XV Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, (12-16 June 2016), Pisa, Italy, page 150.

- B12.** Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, A. C. Babac, **N. Topraksever** “Oil-in-water emulsion broken by heating into three-separated-phase procedure: a new approach for simultaneous separation/preconcentration of iron in solid oil samples” XV Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, (12-16 June 2016), Pisa, Italy, page 151.
- B13.** D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, A. Gogercin, Y. Bakircioglu Kurtulus “Simultaneous Determination of Copper, Iron, Chromium, Lead, Manganese, Magnesium, Nickel and Sodium in Chocolate Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Extraction Induced by Emulsion Breaking” Colloquium Spectroscopicum Internationale XL CSI (11-16 June 2017), Pisa, Italy, PP9.
- B14.** D. Bakircioglu, S. S. Sirman, **N. Topraksever**, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Ultrasonic-Probe Extraction Procedure for the Determination of Selected Elements in Aromatic Plants and Spice Samples” European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS&CANAS (March 20-23 2018), Berlin, Germany, page 142.
- B15.** Y. Bakircioglu Kurtulus, **N. Topraksever** and D. Bakircioglu, “One Step Separation of Cr(III) and Cr(VI) with Three Liquid Phase Extraction System” European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS&CANAS (March 20-23 2018), Berlin, Germany, page 82. (oral presentation)
- B16.** **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Preconcentration/Separation of Metals from Chocolate Sample Using Two Phase Extraction Followed by Temperature-induced Phase Separation” ITAC 2018, International Trace Analysis Congress (20-23 June 2018), Sivas, Turkey, page 125.
- B17.** Y. Bakircioglu Kurtulus, S. S. Sirman, **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, “A novel Ionic Liquid-based Extraction Induced Emulsion Breaking (IL-EIEB) Procedure Combined with ICP-MS for Determination of Cu, Cr, Fe and Mn in Cosmetic Products” ITAC 2018, International Trace Analysis Congress (20-23 June 2018), Sivas, Turkey, page 129.
- B18.** D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, **N. Topraksever**, “Analysis of Dietary Intake of Metals from Probiotic Yogurt Samples by ICP-OES” ITAC 2018, International Trace Analysis Congress (20-23 June 2018), Sivas, Turkey, page 130.
- B19.** **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Determination of Ca, Cu, Co and Ni elements after breaking of water-in-chocolate oil emulsions procedure”

IBCC 2018, 1stInternational Balkan Chemistry Congress (17-20 September 2018), Edirne, Turkey, page 42 (oral presentation)

B20. S.S. Sirman, Y. Bakircioglu Kurtulus, **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, “Determination of Cu and Zn in aromatic plants and spice samples by flame atomic absorption spectrometry after microwave-assisted digestion, wet digestion and ultrasonic probe-assisted digestion” IBCC 2018, 1stInternational Balkan Chemistry Congress (17-20 September 2018), Edirne, Turkey, page 56.

B21. O. Sarp, Y. Bakircioglu Kurtulus, **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, “Determination of Cu and Zn by AAS in mint samples using microwave, wet and dry ashing digestion procedures” IBCC 2018, 1stInternational Balkan Chemistry Congress (17-20 September 2018), Edirne, Turkey, page 57.

C. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulanve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

C1. D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Emülsiyon kirinim yöntemi uygulayarak bazı bitkisel yağlarda çinkonun akciş enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini” III. Eser Analiz Çalıştay, 15-18 Mayıs 2014, Tokat, Türkiye (p.70).

C2. Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, “Yağ örneklerinde bazı elementlerin ICP-OES ile tayininde emülsiyon kirinim ekstraksiyonu, ultrasonik ekstraksiyon ve yağ yakma yöntemlerinin karşılaştırılması” III. Eser Analiz Çalıştay, 15-18 Mayıs 2014, Tokat, Türkiye (p.70).

C3. D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, M. Kızıldere, **N. Topraksever**, “Ticari olarak satılan inek sütü ve fermente ürün olan yoğurtta bazı elementlerin ICP-OES ile tayini”IV. Eser Analiz Kongresi, 19-22 Mayıs 2016, Sakarya, Türkiye (p.57).

C4. Y. Bakircioglu Kurtulus, D. Bakircioglu, M. Kuşcu, **N. Topraksever**, “Hayvan yemlerinde aflatoksin tayini”IV. Eser Analiz Kongresi, 19-22 Mayıs 2016, Sakarya, Türkiye (p.109).

C5. **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Üçlü-sıvı-faz ekstraksiyonu ile Cr(III) ve Cr(VI)’nın eş zamanlı ayrılması/ zenginleştirilmesi” IV. Eser Analiz Kongresi, 19-22 Mayıs 2016, Sakarya, Türkiye (p.111).

C6. **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Çikolata numunelerine emülsiyon kırımını yöntemi uygulanarak Ca, Mg, Cu ve Fe elementlerinin alevli atomik

absorpsiyon spektrometresi ile tayini” XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 17-19 Mayıs 2017, Yalova, Türkiye (sayfa 68).

C7. D. Bakırcıoğlu, N. Topraksever, M. Kızıldere, Y. Bakırcıoğlu Kurtuluş “Çeşitli çözünürleştirme yöntemleri ile doğal ve ticari keçi sütü ve yoğurdunda element analizi” XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 17-19 Mayıs 2017, Yalova, Türkiye (sayfa 57).

C8. N. Topraksever, A. Gögerçin, H. E. Elitaş, S. S. Sırman, D. Bakırcıoğlu, Y. Bakırcıoğlu Kurtuluş, “Baharat ve aromatik bitki örneklerinde eser elementlerin çeşitli çözünürleştirme teknikleri ile tayini” XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 17-19 Mayıs 2017, Yalova, Türkiye (sayfa 76).

C9. N. Topraksever, S. S. Sırman, D. Bakırcıoğlu, Y. Bakırcıoğlu Kurtuluş, “Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Aromatik Bitki veBaharat Örneklerinde Element Analizi”XIII. Uluslararası Katılımlı Ekoloji ve Çevre KongresiUKECEK 2017, 12-15 Eylül 2017, Edirne-Türkiye (sayfa 78)

G. Diğer aktiviteler:

G1. Ant Teknik “Shimadzu’dan İleri Analitik Teknolojiler” semineri (3 Nisan 2018)

G2. İş Güvenliği Uzmanlığı (Eylül 2017) (sertifik ID 9607422, sertifika no 153015)

G3. “Spektroskopi Çalıştayı” SEM Laboratuar Cihazları Pazarlama Sanayi ve Ticaret A.Ş. (16 Mayıs 2017)

G4. İncekaralar Olympus mikroskopi semineri (3 Mayıs 2017)

G5. İncekaralar Eppendorf Pipet Semineri (12 Nisan 2017)

G6. TÜBİTAK Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü “Uygulamalı Metot Validasyonu ve Belirsizlik Hesaplamaları” kursu katılım sertifikası (01-03 Kasım 2016)

G7. Trakya Üniversitesi Teknoloji Transfer Ofisi ve Trakya Üniversitesi Tübitak Ardeb Ofisi İşbirliği ile “TÜBİTAK ARDEB Projeleri Hazırlama Eğitimi” (30-31 Mayıs 2016)

G8. Kimyagerler Derneği Tarafından Düzenlenen “İyi Üretim Uygulamaları (GMP)” Sertifika Eğitim Programı (7-8 Mayıs 2011)

G9. Kimyagerler Derneği Tarafından Düzenlenen “Gıda İşletmelerinde Sorumlu Müdürlük” Sertifika Eğitim Programı (27-28 Mart 2010)

TEZ ile İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

Ödüller :

- “Üçlü-Sıvı-Faz Ekstraksiyonu ile Cr(III) ve Cr(VI)’nın eş zamanlı Ayrılması/ Zenginleştirilmesi” başlıklı IV. Eser Analiz Kongresi, poster ikinciliği (Mayıs 2016)
- “Preconcentration/Separation of Metals from Chocolate Sample Using Two Phase Extraction Followed by Temperature-induced Phase Separation” presented at ITAC 2018, International Trace Analysis Congress (20-23 June 2018), Sivas, Turkey (The best poster award (second prize))
- D. Bakircioglu, **N. Topraksever**, A. Gogercin, Y. Bakircioglu Kurtulus “Simultaneous Determination of Copper, Iron, Chromium, Lead, Manganese, Magnesium, Nickel and Sodium in Chocolate Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Extraction Induced by Emulsion Breaking” Colloquium Spectroscopicum Internationale XL CSI (11-16 June 2017), Pisa, Italy, PP9 (poster)
- Y. Bakircioglu Kurtulus, **N. Topraksever** and D. Bakircioglu, “One Step Separation of Cr(III) and Cr(VI) with Three Liquid Phase Extraction System” European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS&CANAS (March 20-23 2018), Berlin, Germany, page 82 (oral presentation)
- **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Preconcentration/Separation of Metals from Chocolate Sample Using Two Phase Extraction Followed by Temperature-induced Phase Separation” ITAC 2018, International Trace Analysis Congress (20-23 June 2018), Sivas, Turkey, page 125 (poster)
- **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Determination of Ca, Cu, Co and Ni elements after breaking of water-in-chocolate oil emulsions procedure” IBCC 2018, 1stInternational Balkan Chemistry Congress (17-20 September 2018), Edirne, Turkey, page 42 (oral presentation)
- **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Üçlü-sıvı-faz ekstraksiyonu ile Cr(III) ve Cr(VI)’nın eş zamanlı ayrılması/ zenginleştirilmesi” IV. Eser Analiz Kongresi, 19-22 Mayıs 2016, Sakarya, Türkiye (p.111). (poster)

- **N. Topraksever**, D. Bakircioglu, Y. Bakircioglu Kurtulus, “Çikolata numunelerine emülsiyon kırınımı yöntemi uygulanarak Ca, Mg, Cu ve Fe elementlerinin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini” XV. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 17-19 Mayıs 2017, Yalova, Türkiye (sayfa 68) (poster)

