

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ NESİL MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ
İLE BAZI ESER TÜRLERİN AYRILMASI VE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE YENİ YAKLAŞIMLAR**

**Hazırlayan
Zeliha ERBAŞ**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

Doktora Tezi

**Ekim 2020
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ NESİL MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ
İLE BAZI ESER TÜRLERİN AYRILMASI VE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE YENİ YAKLAŞIMLAR**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Zeliha ERBAŞ**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından TDK-2018-8318 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Ekim 2020
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu tezin kendi çalışmam olduğunu, tüm bilgilerin akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda akademik ve etik kuralların gerektirdiği gibi tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve kaynaklar listesinde gösterdiğimi belirtirim.

Zeliha ERBAŞ



YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Yeni Nesil Mikroekstraksiyon Yöntemleri İle Bazı Eser Türlerin Ayrılması Ve Zenginleştirilmesinde Yeni Yaklaşımlar” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Zeliha ERBAŞ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. İbrahim NARİN

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK Danışmanlığında **Zeliha ERBAŞ** tarafından hazırlanan “**Yeni Nesil Mikroekstraksiyon Yöntemleri İle Bazı Eser Türlerin Ayrılması Ve Zenginleştirilmesinde Yeni Yaklaşımlar**” başlıklı bu tez, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

16/10/2020

JÜRİ**İmza**

Danışman : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Prof. Dr. İbrahim NARİN

Üye : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN

Üye :Doç. Dr. Teslima DAŞBAŞI

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Fatma KILIÇ DOKAN

ONAY

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulununtarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2020

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Bilal AKYÜZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen üstün bilimsel ahlakıyla beni yetiştiren, sonsuz desteğiyle gelişmeme katkıda bulunan ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi değerli hocam, tez danışmanım Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca tez izleme komitemde yer alarak değerli görüşlerini benimle paylaşan, tez ile ilgili problemlerime anlayışla çözümler sunarak beni motive eden değerli hocalarım Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Uğur ŞAHİN'e ve Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. İbrahim NARİN' e, teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana her konuda destek olan, bilgilerinden ve deneyimlerinden faydalanmamı sağlayan Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Erkan YILMAZ' a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında ve tezimi yazarken bana yardım ve destekte bulunan değerli arkadaşlarıma ve Arş. Gör. Özgür ÖZALP'e teşekkür ederim.

TDK-2018-8318 numaralı tez projesi ile maddi olarak destek sağlayan Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca bana sabrederek her türlü destekleri ve teşvik edici hareketleriyle destek veren değerli annem, babam ve canım kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Zeliha ERBAŞ

Kayseri, Ekim 2020

**YENİ NESİL MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ İLE BAZI ESER
TÜRLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE YENİ
YAKLAŞIMLAR**

Zeliha ERBAŞ

Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Ekim 2020

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu tez kapsamında, minimum seviyelerde ekstraksiyon çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen, çevre dostu sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemleri ile yeşil kimya kapsamında çalışmalar planlanmıştır ve geleneksel yöntemlerde büyük miktarda toksik çözücü kullanımını önlemek ve yüksek ekstraksiyon verimliliğini sağlamak için, eser miktardaki nikel, eritrosin ve rodamin B için çeşitli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir.

Tezin birinci bölümde; farklı örnek ortamlarındaki eser miktardaki nikel ve eritrosinin, hassas, basit ve etkili bir şekilde derin ötektik çözücüler kullanılarak zenginleştirilmesi ve analizi için iki farklı sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. İkinci bölümde ise; farklı örnek ortamlarında bulunan Rodamin B'nin zenginleştirilmesi için, amintemelli ekstraksiyon çözücüsü kullanılarak yöntem geliştirilmiş ve UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak Rodamin B'nin tayini gerçekleştirilmiştir. Üçüncü bölümde, switchable çözücü destekli sıvı faz mikroekstraksiyonu ile eser düzeydeki Rodamin B'nin ayırma-zenginleştirilmesi ve spektrofotometre ile tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Bu tezde sunulan yöntemlerin hepsinde, etkili olan analitik parametreler optimize edilmiştir. Yöntemlerin doğruluğu sertifikalı referans madde analizleri ve çeşitli örneklerle yapılan ekleme-geri kazanma çalışmaları ile doğrulanmıştır. Geliştirilen yöntemler eser düzeyde bulunan analitlerin ayrılması ve zenginleştirilmesine başarı ile uygulanmıştır. Geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinin farklı örnek ortamlarında eser organik ve inorganik kirleticilerin analizinde geleneksel yöntemlere oranla mükemmel sonuçlar vererek alternatif olabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Mikroekstraksiyon, eser türler, derin ötektik çözücü, switchable çözücü

**NEW APPROACHES TO SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF
TRACE SPECIES WITH VARIOUS MICROEXTRACTION METHODS**

Zeliha ERBAŞ

Erciyes University, Institute of Health Sciences

PhD Thesis, October 2020

Advisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

Within the scope of this thesis, it is focused on conducting studies within the scope of green chemistry with minimal and environmentally friendly liquid phase microextraction methods. Various liquid phase micro-extraction methods have been developed to avoid the use of large amounts of toxic solvents in traditional methods and to ensure high extraction efficiency.

Methods have been developed for the determination of trace amounts of nickel, erythrosine and rhodamine B after separation-preconcentration with liquid phase microextraction studies using environmentally friendly new generation solvents within the scope of green chemistry.

In the first part, two different liquid phase microextraction methods have been developed for the preconcentration and analysis of traces of nickel and erythrosine in different sample media in a sensitive, simple and effective manner using deep eutectic solvents. In the second part, a method was developed by using an amine-based extraction solvent to enrich the Rhodamine B in different sample, and determination of Rhodamine B was carried out using UV-Vis spectrophotometer. In the third part, separation- preconcentration of trace level Rhodamine B was performed by using spectrophotometer after switchable solvent supported liquid-liquid microextraction.

Analytical parameters that are effective in all of the methods presented in this thesis have been optimized. The accuracy of the methods was verified by certified reference material analysis and addition-recovery studies on various samples. The developed methods have been successfully applied to the separation and preconcentration of analytes at trace level. It shows that the developed liquid phase microextraction methods can be an alternative to traditional methods in the analysis of trace organic and inorganic pollutants in different sample media, giving excellent results.

Keywords: Microextraction, trace species, deep eutectic solvent, switchable solvent.

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER.....	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
1.GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2.GENEL BİLGİLER	5
2.1. Eser Element ve Önemi.....	5
2.1.1 Nikel	7
2.2. Boyar Maddeler	9
2.2.1.Rodamin B	11
2.2.2. Eritrosin	13
2.3. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	14
2.4. Mikroekstraksiyon Yöntemleri.....	17
2.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (KFME).....	18
2.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	20
2.4.3. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	28
2.4.4. Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu.....	31
2.4.5. Homojen Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu	34

3.GEREÇ VE YÖNTEM	37
3.1. Kullanılan Cihazlar	37
3.2. Kullanılan Kimyasallar	38
3.3. Nikelin Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	39
3.3.1. Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması.....	39
3.3.2. Zenginleştirme Yöntemi	40
3.3.3. Gerçek Örneklerin Hazırlanması.....	41
3.4. Eritrosinin Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu ...	42
3.4.1. Yöntem.....	42
3.4.2. Gerçek Örnek Analizleri.....	43
3.5. Rodamin B' nin amin temelli homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu.....	43
3.5.1. Yöntem.....	43
3.5.2. Gerçek Örnek Analizleri.....	44
3.6. Rodamin B'nin Switchable Çözücü kullanılarak Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	45
3.6.1.Trietilamonyum bikarbonatın Sentezi	45
3.6.2.Zenginleştirme Yöntemi	46
3.7. Gerçek Örnek Analizleri	47
4.BULGULAR	48
4.1. Nikel (II) İçin Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	48
4.1.1. pH'nın Ni(II)'nin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi	48
4.1.2. Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Miktarının Etkisi.....	49
4.1.3. Derin Ötektik Çözücü Bileşenleri Mol Oranlarının Etkisi	50
4.1.4. Derin Ötektik Çözücü (DÖÇ) Hacminin Etkisi	51
4.1.5. THF Hacminin Etkisi.....	51
4.1.6. Örnek Hacminin Etkisi	52
4.1.7. Matriks Etkisi	53

4.1.8. Yöntemin Analitik Performansı	54
4.1.9. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması.....	55
4.2. Eritrosin için Yeni Bir Mikroekstraksiyon Yaklaşımı	56
4.2.1. pH Etkisi	57
4.2.2. Derin Ötektik Çözücü Mol Oranı ve Hacminin Etkisi	57
4.2.3. Tetrahidrofurana Hacminin Etkisi.....	58
4.2.4. Örnek Hacminin Etkisi	59
4.2.5. Matriks Etkisi	60
4.2.6. Yöntemin Analitiksel Parametreleri	61
4.2.7. Gerçek Örnek Uygulaması.....	62
4.3. Rodamin B'nin için Amin Temelli Mikroekstraksiyon Yöntemi.....	63
4.3.1. Rodamin B'nin Geri Kazanma Değerleri üzerine pH Etkisi.....	63
4.3.2. NaCl Miktarı Etkisi	64
4.3.3. Sıcaklık Etkisi	65
4.3.4. Ekstraksiyon Çözücüsünün Hacminin Etkisi	66
4.3.5. Örnek Hacminin Etkisi	67
4.3.6. Matriks Etkisi	67
4.3.7. Yöntemin Analitik Performansı	68
4.3.8. Gerçek Örnek Uygulaması.....	69
4.4. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	69
4.4.1.pH Etkisi	70
4.4.2.Trietilamonyum Bikarbonat Hacminin Etkisi.....	71
4.4.3.NaOH Hacminin Etkisi.....	71
4.4.4. Örnek Hacminin Etkisi	72
4.4.5.Matriks Etkisi	73
4.4.6.Yöntemin Analitik Performansı	74

4.4.7. Yöntemin Gerçek Örnek Uygulaması	74
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	76
5.1. Nikel(II)'nin Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	76
4.2. Eritrosin'in Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu.....	79
5.3 Rodamin B'nin Siklohegzilamin ile Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu.....	82
5.4. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	85
5.5. Genel Değerlendirme	87
6. KAYNAKLAR.....	89
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMALAR ve SİMGELER

% R	: % Geri kazanma
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
BSS	: Bağlı Standart Sapma
dk	: Dakika
DÖÇ	: Derin Ötektik Çözücü
DSSME	: Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
GS	: Gözlenebilme Sınırı
GSA	: Gözlenebilme Sınırının Altında
L	: Litre
N	: Çalışılan Paralel Sayısı
ng	: Nanogram
OF-SFME	: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
ppb	: Milyarda Bir
ppm	: Milyonda Bir
s	: Standart sapma
SFME	: Sıvı faz mikroekstraksiyon
SSE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyon
TS	: Tayin Sınırı
TSA	: Tayin Sınırının Altında
YKOD-ME	: Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon
ZF	: Zenginleştirme faktörü

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Kullanılan tampon çözeltileri hazırlamak için gerekli bileşenleri ve miktarları	38
Tablo 4.1.	Nikelin geri kazanma değeri üzerine bazı matriks iyonlarının etkisi (N=3).	54
Tablo 4.2.	Sertifikalı referans madde analizi sonuçları (N: 3).	55
Tablo 4.3.	Farklı su örneklerinden Ni(II) için ekleme-geri kazanma sonuçları (N: 3).....	56
Tablo 4.4.	Bazı Su Örneklerinin Ni(II) içeriği (N=3).....	56
Tablo 4.5.	Bazı Gıda Örneklerinin Ni(II) içeriği (N=3).....	56
Tablo 4.6.	Eritrosinin geri kazanma değeri üzerine matriks türlerinin etkisi (N=3).	61
Tablo 4.7.	Farklı matriks ortamlarında bulunan eritrosin için geri kazanma değerleri (N: 3).....	62
Tablo 4.8.	Farklı matriks ortamlarında bulunan eritrosin için geri kazanma değerleri (N: 3).....	63
Tablo 4.9.	Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine matriks türlerinin etkisi (N: 3).	68
Tablo 4. 10.	Farklı matriks ortamlarında Rodamin B için geri kazanma çalışması (N: 3).....	69
Tablo 4.11.	Rodamin B'nin geri kazanma değeri üzerine matriks iyonlarının etkisi (N: 3).	73
Tablo 4.12.	Farklı matriks ortamlarında Rodamin B için geri kazanma çalışması (N: 3).....	75
Tablo 4.1.	Ni(II)'nin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreleri.	77
Tablo 5.2.	Ni(II)'nin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon çalışmasına ait analitik performans değerleri.	77
Tablo 4.3.	Ni(II)'nin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi yönteminin literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması.	78

Tablo 4.4. Eritrosin boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu için optimum deneysel parametreler.	80
Tablo 5.5. Eritrosin boyar maddesinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonuna ait analitik performans değerleri.	80
Tablo 5.6. Eritrosinin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu çalışmasının literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması.	81
Tablo 5.7. Rodamin B boyar maddesinin amin temelli sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen optimum deneysel parametreler.	83
Tablo 5.8. Rodamin B boyar maddesinin amin temelli sıvı faz mikroekstraksiyonuna analitik performans değerleri.	83
Tablo 5.9. Rodamin B boyar maddesinin amin temelli sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yönteminin literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması.	84
Tablo 5.10. Rodamin B'nin switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyonuna ait optimum deneysel parametreler.	85
Tablo 5.11. Rodamin B'nin switchable çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ait analitik performans değerleri.	85
Tablo 5.12. Rodamin B'nin switchable çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması.	86

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Rodamin B	13
Şekil 2.2.	Eritrosin.....	14
Şekil 3.1.	Sodyum dietil ditiyokarbamat	39
Şekil 3.2.	Dietil ditiyokarbamatın Ni (II) ile oluşturduğu kompleks	39
Şekil 3.3.	Ni(II)'nin derin ötektik çözücü mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yöntemine ait şematik gösterim.	41
Şekil 3.4.	Eritrosinin için derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi	43
Şekil 3.5.	Rodamin B' nin amin temelli mikroekstraksiyonuna ait şematik gösterim.....	44
Şekil 3.6.	Switchable çözücü esaslı sıvı faz mikroekstraksiyon UV-Vis spektrofotometresi kombinasyonu.....	46
Şekil 4.1.	Nikelin geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).....	49
Şekil 4.2.	Nikelin geri kazanma değeri üzerine ligand miktarının etkisi (N: 3).....	50
Şekil 4.3.	Nikelin geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi (N: 3).....	52
Şekil 4.4.	Nikelin geri kazanma değeri üzerine örnek hacminin etkisi (N: 3).....	53
Şekil 4.5.	Eritrosinin geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).....	57
Şekil 4.6.	Eritrosinin geri kazanma değeri üzerine DÖÇ hacminin etkisi (N: 3).....	58
Şekil 4.7.	Eritrosinin geri kazanma değeri üzerine THF hacminin etkisi (N: 3).....	59
Şekil 4.8.	Eritrosinin geri kazanma değeri üzerine örnek hacminin etkisi (N: 3).....	60
Şekil 4.9.	Rodamin B' nin geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).....	64
Şekil 4.10.	Rodamin B'nin Geri Kazanma Değeri Üzerine Tuz Miktarının Etkisi (N: 3).....	65
Şekil 4.11.	Rodamin B Geri Kazanma Değeri Üzerine Ekstraksiyon Sıcaklığın Etkisi (N: 3).....	66
Şekil 4.12.	Rodamin B Geri Kazanma Değeri Üzerine Siklohegzilamin Hacminin Etkisi (N: 3).....	66
Şekil 4.13.	Rodamin B'nin Geri Kazanma Değerine pH Etkisi (N: 3).....	70

Şekil 4.14. Rodamin B'nin Geri Kazanma Değerine TEA-BC Hacminin Etkisi (N: 3).....	71
Şekil 4.15. Rodamin B'nin Geri Kazanma Değerine 10 M NaOH Hacminin Etkisi (N: 3).....	72



1.GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya nüfusunun son yıllardaki hızlı artışı ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, düzensiz kentleşme oranının artması, insanların aşırı tüketim isteği, enerji ve besin yetersizliğinin giderek daha da artması, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Son yıllarda, insan faaliyetlerinin bir sonucu olarak çevrenin büyük miktarda toksik kirleticiler tarafından kirlendiği düşünülmektedir. Bu toksik türlere maruz kalmak, sadece insan sağlığı için değil aynı zamanda bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar için de risk oluşturmaktadır. Bu tür çevre ve sağlık sorunlarının giderek artması analitik kimyayı daha da önemli kılmaktadır. Bundan dolayı çevre kirliliği, elektronik, sanayi gibi birçok değişik alanda bu etkilerin araştırılması ve tayinlerinin yapılması gerekli hale gelmiştir (Anthemidis ve Loannou, 2009; Uysal, 2016).

su, bitki ve toprak, gıda, endüstriyel atıklargibi çevresel numunelerdeki toksik etki yapabilecek türlerin varlığı endişe vericidir ve suyun içerisinde bulunan eser türlerin derişimleri, toksik ve son derece zararlı etkileri nedeniyle belirli derişimlerden daha düşük olmalıdır. Bu toksik türler vücutta metabolize olmazlar, yumuşak dokularda birikerek mutajenik reaksiyonlara ve kanser gibi ölümcül hastalıklara neden olurlar. Ağır metaller, gıdalarda doğal yollarla veya yapay olarak; gübreleme uygulamaları, endüstriyel emisyonlar, egzoz gazları, vb. insan aktivitelerinin Etkisi ile doğaya karışabilmektedirler. Ağır metallerin, sağlık üzerindeki uzun vadeli etkileri ve gıdalardakivarlığı arasında bir ilişki vardır ve bu nedenle halk sağlığı açısından toksik etki oluşturduğu kabul edilen bu ağır metalleri kabul edilebilir seviyelerde tutmak önem arz etmektedir. (Yana ve Wang, 2013; Kocot vd., 2016; Qian vd., 2018 Fahimirad vd., 2018).

Eser türlerin kirliliği, günümüzde en ciddi sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle, su, gıda ve toprak gibi çevresel örneklerde toksik türlerin doğru ve kesin olarak belirlenmesi, eser seviyelerinden dolayı analitik kimyagerler için en büyük zorluktur. Atomik spektroskopik teknikler, farklı matrikslerde eser türlerin tayini için önemli analitik özelliklerine rağmen, düşük analit derişimleri ve matriks etkileri vealetlerin

yetersiz duyarlılıklarından dolayı , toksik organik ve inorganik türlerin eser düzeylerinin tanımlanması ve ölçülmesi için hassas, tekrarlanabilir bir zenginleştirme yöntemi geliştirilmesi gerekmektedir. gerektirir (Anthemidis ve Loannou, 2009; Asghar vd., 2018).

Mikroekstraksiyon teknikleri ve inorganik eser analiz alanındaki uygulamaları hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır. Organik ve inorganik türlerin saptanması için kullanılan analitik yöntemlerin etkinliğini ve hassasiyetini artırmayı amaçlayan ekstraksiyon yaklaşımlarının farklı modifikasyonları kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Günümüzde, eser düzeydeki organik ve inorganik türlerin tayini için, çok çeşitli analitik yöntemler kullanılmaktadır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS), ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrisi (UV-Vis), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografi-kütle spektrometrisi (GC-MS), sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi (LC-MS) gibi çeşitli enstrümental cihazlarla yöntem uygulanarak analitik türlerin analizi gerçekleştirilmektedir (Soylak ve Ercan, 2009; Mahpishanian vd., 2010; Rajabi vd., 2014; Kocot vd., 2016; Fahimirad vd., 2018; Alimohammadi vd., 2020;).

Yukarıda belirtilen teknikler hassas, tekrarlanabilir ve doğru olarak kabul edilebilir olsa da, eser organik ve inorganik türlerin enstrümental cihazlar ile direkt tayin edilebilmesi, cihazın hassasiyeti, çevresel veya biyolojik matrikslerin karmaşıklığı ve düşük analit derişimleri nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle, analizinden önce uygun ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir. . Birtakım önışlemler yapılarak istenilen türleri enstrümental sistem ile uyumlu bir yapıya dönüştürürken, genellikle ekstraksiyon, temizleme ve derişimin etkileri bu süreçte önemlidir.

Yaygın olarak uygulanan analitik yöntemlerde, farklı gelişmelerin ortaya çıkması, minyatürleştirme, işlem kolaylığı, otomasyon, ekonomik ve daha az çözücü kullanımı, çevre dostu bu alternatiflere yönelik mevcut eğilimleri izleyerek uygulanacak yöntemin geliştirilmesine imkan sağlamaktadır. Bu amaçla, farklı analitik yöntemler getirilmiştir (Yalçın vd., 2014).

Analizi yapılacak örneklerde analitik yöntemlerle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementlerin, ölçülebilecek seviyeye getirilmesi için

zenginleştirme yöntemleri kullanılır. Ayırma ve zenginleştirme işlemleri analitik uygulamalarda oldukça yaygın kullanılan en önemli basamaktır. Analitik türlerin zenginleştirilmesi için, geleneksel yöntemlerden bulutlanma noktası ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme gibi birçok yöntem farklı matrislerdeki eser türlerin tayini için geliştirilmiş ve zenginleştirme yöntemleri olarak uygulanmıştır. Ancak bu ekstraksiyon yöntemleri büyük örnek hacimleri, toksisitesi yüksek organik çözücü tüketimi, düşük zenginleştirme faktörü, zaman alıcı ve çok aşamalı parametrelerin olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, son zamanlarda yeşil kimya yöntemleri ile sunulan modern teknikler, organik çözücü tüketimi gibi dezavantajları azaltarak düşük hacimlerde, yüksek zenginleştirme faktörü elde ederek evrensel olarak uygulanan zenginleştirme-ayırma tekniklerinden biri haline gelmiştir. Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyon gibi geleneksel yöntemler yerini giderek minyatür eşdeğerleri olan sıvı faz mikroekstraksiyon ve katı faz mikroekstraksiyon gibi numune hazırlama işlemlerinin minyatürleştirilmesini ve basitleştirilmesini sağlayarak ve yeni literatür araştırmalarına yol açmıştır(Nagajyoti vd., 2010; Zeeb vd., 2011; Hashemi ve Daryanavard, 2012; Yalçın vd., 2014; Kazemi vd., 2015; Altunay vd., 2018;).

Bu tez çalışmasında sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemleri yeşil kimya kapsamında yeni nesil çözücüler kullanılarak farklı çevre örneklerindeki eser miktarda bulunan bazı türlerin analizleri AAS ve/veya UV-Vis spektrofotometresi ile tayinleri gerçekleştirilerek 4 farklı çalışma yapılmıştır.

İlk yapılan çalışmada; eser düzeydeki Ni(II)'nin derin ötektik özütüsü içeren yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi sonrası mikro örnekleme atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini gerçekleştirilirken bu Ni(II)'nin geri kazanılmasında etkisi olan parametreler araştırılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Optimize edilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans madde analizi ve farklı su örneklerine uygulanan ekleme-geri kazanma çalışmaları ile belirlenmiştir.

İkinci yapılan çalışmada; amin temelli çözücü sistemi kullanılarak yeni ve duyar bir homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle rodamin B'nin zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayini için sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen buyöntem kullanılarak, oje, ruj, dudak nemlendiricisi gibi kozmetik ürünlere

bilinen miktarlarda Rodamin B ilave edilerek ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılmıştır.

Üçüncü alışma; eritrosinin yeni bir derin ötektik çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile çeşitli ilaçlarda ve su örneklerindeki spektrofotometrik tayinini içermektedir. Yine aynı şekilde geliştirilen bu yöntem, gıda, su ve ilaç örneklerinde geliştirilen yöntem uygulanmış ve bu örneklere ekleme-geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Dördüncü çalışmada ise, yeni duyar ve evre dostu bir switchable çözücü destekli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi kullanılarak Rodamin B'nin matris ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi sonrası UV-Vis spektrofotometre ile tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem doğal su örneklerine uygulanarak ekleme-geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Element ve Önemi

Ağır metaller 20. yüzyılın başından beri önemli çevresel kirleticilerdir ve toksik özelliklerinden dolayı tarım, gıda, sağlık gibi hayati unsurlarda artan bir öneme sahiptir. "Ağır metal" terimi, nispeten yüksek bir yoğunluğa sahip ve düşükderişimlerde bile toksik veya zehirli herhangi bir metalik elementi ifade etmektedir. Ağır metaller, yüksek atom numaraları, atom ağırlığı ve yoğunlukları (yer kabuğunda yaklaşık % 5) olan, doğal olarak oluşan elementlerdir. Ağır metaller çevresel matrikslerde 10 mg kg^{-1} seviyelerinde bulunması nedeniyle eser elementler olarak da adlandırılırlar. 'Ağır metal' terimi, 5 g cm^3 ten daha fazla spesifik ağırlığa sahip olan metaller için yaygın olarak kullanılan bir kavramdır. Bu grupta Pb, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, As, Sn, Ni, Hg ve Zn başta olmak üzere 40'tan fazla element yer almaktadır (Sharma ve Agrawal, 2005; Nagajyoti vd., 2010; Soysal, 2019; Manoj vd., 2020).

Eser elementler, çevre sorunları ve bitki, hayvan ve insan sağlığı ile ilişkileri nedeniyle önemlidir; ayrıca artan sanayileşme ve kentleşme, ağır metallerin biyosferdeki antropojenik katkısını artırmıştır. Ağır metaller toprak ve su ekosistemlerinde en büyük kullanıma ve tanecik veya buhar olarak atmosferde daha küçük bir orana sahiptir. Bitkiler için ağır metal toksisitesi; bitki çeşidi, derişim, kimyasal form ve toprak bileşimi ve pH'a göre değişir. Çünkü birçok ağır metal, bitki gelişimi için gerekli kabul edilmektedir. Benzer şekilde birçok ağır metal, hayvanların ve insan vücudunun temel eser besin maddeleridir (Swaine, 2000; Sharma ve Agrawal, 2005). Bazı eser elementler (Cu, Fe, Zn gibi) canlı hücrelere etkileri nedeniyle yaşamsal öneme sahiptir. Bu elementlerin fizikokimyasal özellikleri, çevresel faktörler ve türüne bağlı olarak değişen sınır derişim değerlerinin üzerinde iken sağlık açısından olumsuz etkiler göstermektedir. Bu derişim seviyelerine bağlı olarak ağır metaller yaşamsal ve yaşamsal olmayantoksisite özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Yetersiz alımı işlev

bozukluğuna neden olan ve fizyolojik alımı sonucunda ilgili bozukluğun düzelmesini sağlayan elementler yaşamsaldır. Bakır, demir, ınko ve iyot gibi elementler insan/hayvan sağlığı açısından yaşamsaldır ve hücrelerde belirli derişimde bulunmaları gerekir ve besinler yoluyla düzenli olarak alınmalıdır. Bu eser elementler, canlı organizmalar için gereklidir. Bununla birlikte, yukarıda belirtilen faktörlere ve türlere göre değişen bir eşik derişimlerin üzerinde yüksek toksik etki göstererek olumsuz sağlık etkileri oluşturacaklardır. Vücudun yapı ve işlevleri için gerekli olmayan elementler yaşamsal olmayanelementler olarak adlandırılırlar. Yaşamsal olmayan kadmiyum, kurşun, arsenik ve cıva gibi elementler çok düşük derişimlerde bile ölümcül olabilecek sağlık sorunlara neden olabilmektedir (Swaine, 2000; Shaheen vd., 2013; Baytak ve Arslan, 2015; Arıdaşır, 2018; Soysal, 2019; Baytak, 2020).

Bu ağır metallerin bazıları biyobirikimli olup ve ne çevrede kolayca parçalanabilir ne de kolayca metabolize olabilirler. Bu metaller, birincil üretici düzeyinde alım ve sonra tüketici seviyelerinde tüketim yoluyla ekolojik gıda zincirinde birikir. Bununla birlikte, kentleşme ve trafik, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler, atık yakma ve madencilik gibi faaliyetler sonucu farklı yollarla da olsa ağır metallerin metabolizmaya katılmasına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur (Sharma ve Agrawal, 2005; Nagajyoti vd., 2010; Baytak, 2020).

Ağır metaller, büyüme ve gelişme, kanser, organ hasarı, sinir sistemi hasarı ve vücuda aşırı emilim durumlarında ölüm gibi ciddi sağlık etkilerine neden olur. Çeşitli elementler incelendiğinde; nikel, hayvanlarda eser element olarak bulunması gerekirken bitkilerde toksik etki gösterir. Kadmiyum, krom, cıva ve kurşun gibi elementlerin fazlasına maruz kalındığında insan vücuduna girer ve biyobirikmeözelliklerinden dolayı, kümülatif zehirlenmeye neden olurlar. Bakır, özellikle fotosentez için bitkiler ve algler için önemli bir elementtir. Demir, birçok metabolik süreçte önemli bir elementtir ve tüm organizmalar için vazgeçilmezdir. Kobalt, B12 vitamininin bir parçası olmasından dolayı insanlara faydalıdır. Ancak eser miktarda gerekli olan kobalt metaline uzun süreli maruz kalındığı durumlarda, vücutta istenmeyen çeşitli sağlık sorunları oluşabilmektedir. Daha yüksek dozlardaağır metal alımlarında organizmada geri dönüşümü mümkün olmayan hasarlara neden olabilir (Barakat, 2011; Shaheen vd., 2013; Soysal, 2019).

Ağır metaller hem doğal hem de antropojenik aktivitelerin bir sonucu olarak çevrede her yerde bulunur ve insanlar çeşitli yollarla bunlara maruz kalırlar. Eser elementlerin doğal kaynakların aktivitelerinden kaynaklandığı durumlar kayala, volkanlar, kaplıcalar, göl ve nehir sedimentlerinin ve metal madenciliği fosil yakıtların yakılması, petrol ve ahşapların işlenmesi gibi olaylardır. Antropojenik aktivitelerden kaynaklanan ağır metal salınımı ise; endüstriyel işlemler, atık bertarafı tarımsal faaliyetler, ulaşım vb. gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır..

Eser elementler üst toprakta birikebilir ve uzun vadeli bir çevresel tehlike oluşturabilir, çünkü bitkiler tarafından alınır ve besin zincirine tekrar girerek suyun kirlenmesine neden olurlar. Tarım ve içme suyu yoluyla gıda zincirine katılarak çevreye yayılır ve toprak, su ve havayı kirletirler. Ayrıca doğrudan veya dolaylı olarak bitkiler yoluyla canlı organizmaya da dahil olurlar (Swaine, 2000; Khan ve Zheng, 2008; Baldantoni vd., 2010; Manoj vd., 2020; Siddiqui vd., 2020).

Bu metal iyonlarının, birçok enstrümantal yöntem kullanılarak eser veya ultraeser düzeylerde belirlenmesi, matriks etkileşimleri nedeniyle mümkün değildir. Bu dezavantajlar, saptama sınırlarını ve seçimliliği geliştirmek için etkili doğru analitik ayırma ve zenginleştirme teknikleri kullanılarak çözülebilir. Bu tez kapsamında çalışılan nikel elementinin, çevre ve canlılar için önemi aşağıda belirtilmiştir. Bu nedenle, çevresel öneme sahip çeşitli örneklerde eser miktarda nikelin belirlenmesi için hassas, hızlı ve ekonomik bir yöntem geliştirmek çok önemlidir.

2.1.1 Nikel

Nikel bileşikleri ve alaşımları, endüstriyel ve ticari uygulamalarda yaygın kullanım alanına sahiptir. Nikel çoğunlukla paslanmaz çelik ve alaşımları, elektrokaplama ısıya dayanıklı malzemeler, kompozitler, seramikler, cerrahi ve diş protezleri, manyetik bantlar ve bilgisayar bileşenleri ve nikel katalizörlerinde, madeni para, mücevher, seramik endüstrisinde, akülerde, yüksek korozyon ve sıcaklık direnci özelliklerine sahip nikel esaslı süper alaşımlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Rekha vd., 2007; Reck vd., 2008; Lemos vd., 2012; Bazel vd., 2017; Bostancı, 2018; Heydaria ve Ramezani, 2019).

Nikel, günlük ekipmanlarda ve birçok alanda endüstriyel faaliyetlerin ilerlemesi ile birlikte yaygın olarak kullanılan ağır bir metal olarak atmosfere salınarak, düşük derişimlerde olsa dahi insan sağlığına zarar verebilecek ve su kaynaklarına karışarak

sağlığı tehdit edebilecek bir kirleticidir. Ayrıca, nikel, sulara kaya ve toprakların çözünmesinden, biyolojik döngülerden de karışabilir ve bazı bitkiler ve organizmalar için vazgeçilmez bir öneme sahiptir (Lemos vd., 2007; Afzali vd., 2011; Hol vd., 2014; Bazel vd., 2017; Yolcu ve Fırat, 2018; Tekenya vd., 2019; Razmi ve Dehghanzade, 2020).

Yaygın olarak uygulanan farklı alaşımların en bol bileşenlerinden biri olarak bilinir ve yerkürenin kabuğunda doğal olarak, yaklaşık % 0,0075 seviyesinde bulunan nikel, diğer geçiş metallere kıyasla orta derece toksisiteye sahip bir elementtir (Lemos vd., 2007; Lemos vd., 2012; Bazel vd., 2017; Khazaeli vd., 2017; Bostancı, 2018). Bununla birlikte, günlük kullanımlar ve sanayileşmeye bağlı olarak genel olarak hava, toprak ve su kütlelerinin çeşitli atıklarla doğrudan kirlenmesi yoluyla çevrenin büyük ölçüde kirlenmesine yol açmıştır. Sürekli artan tüketimler göz önüne alındığında, ağır metallere kirlenme sadece tarım ürünlerini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda gıda döngüsünde atmosferin kalitesini, nikel içeren ürünlerden kaynaklanan çevre kirliliği ve insanların ve hayvanların sağlığını da etkiler (Yolcu vd., 2018; Tekkenya vd., 2019; Razmi ve Dehghanzade, 2020).

Nikel, küçük bir besin olarak kabul edilir ve canlı vücutların hayati aktivitesinde önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, yüksek derişimlerde, nikelin toksik etkisi vardır ve tehlikeli olabilir. Nikel, doğal su örneklerinde eser miktarda bulunan bir elementtir, nehir sularında $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ nikel derişim seviyeleri bulmak mümkündür. İçme suyunda Nikel için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından izin verilen maksimum seviye $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ dir. Bunun yanı sıra ABD Çevre Koruma Dairesi (EPA), nikelin içme suyunda $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ değerini limit değeri olarak belirlemiştir. AB' de, içme suyunda $20 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit edilirken, gıdalarda maksimum nikel seviyeleri düzenlenmemiştir. Nikelin günlük ortalama tahmini alımı $0,1-0,3 \text{ mg gün}^{-1}$ arasında farklılık gösterirken gıda yoluyla nikel alımının günde $0,2 \text{ mg}$ 'dan düşük olduğu tahmin edilmektedir. İçme sularında ise günde $5-25 \mu\text{g}$ nikel alımına katkıda bulunurlar ve bu da günlük toplam nikel alımının yaklaşık %2-11'ini oluşturmaktadır. İçme suyundaki nikelin ana kaynağı, içme suyu ile temas eden metal boru ve armatürlerden kaynaklanırken, yeraltı sularındaki nikel derişimleri, toprak tipi ve pH' sına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde ise içme sularında daha yüksek derişimlerde nikel olduğu tespit edilmiştir. Yüksek seviyelerdeki Nikel

derişimi, doğal su kaynaklarında insan için tehlikeli durumlara yol açabilir (Shirkhanloo ve Rouhollahia, 2010; Bostancı, 2018; Tekeny vd., 2019; Ozdemir vd., 2019).

Nikel zehirlenmesi çoğunlukla gıda ürünleri, su ve çalışma ortamları veya atmosferik hava ile birlikte vücuda girdikten sonra görülür. Nikel bileşiklerinin cilt teması üzerine insan için herhangi bir tehlike oluşturmadığı düşünülse de bu metale maruz kalındığında alerji ve cilt hastalıkları gibi istenmeyen durumlar oluşturabilir. Ayrıca nikel, üreaz enziminin temel bileşenidir ve bitkilerde ve mikroorganizmalarda biyolojik bir rol oynamaktadır. Kuru fasulye ve soya fasulyesi gibi üre bakımından zengin baklagiller genellikle yüksek oranlarda nikel içerir. Çevresel örneklerde ve gıda örneklerinde nikel gibi ağır metal iyonlarının derişiminin halk sağlığı ve çevre açısından belirlenmesinin önemi sıklıkla vurgulanmaktadır, çünkü bu türler insan organizması için potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır (Shirkhanloo ve Rouhollahia, 2010; Khazaeli vd., 2017; Shemirani ve Behgozin, 2018).

Nikel, birkaç enzim için aktivatör rolü nedeniyle vücutta önemli bir element olarak kabul edilmesine rağmen, nikelin izin verilen derişim aralığına bağlı olarak yüksek nikel emilimine maruz kalmak toksik etki de gösterebilir. Nikelin vücuda uzun süreli teması sonucu egzama olarak bilinen sağlık sorunları ve alerjik reaksiyonlara, akciğer kanseri, kardiyovasküler hastalıklar, nörolojik defisitler ve yüksek tansiyon, nadiren astım atakları gibi sağlık sorunlarına yol açabilir. Ayrıca, çevresel ve mesleki bir kirlenici olduğu bilinen birçok kanserojen metalden biridir (Shirkhanloo ve Rouhollahia, 2010; Tekeny vd., 2019; Razmi ve Dehghanzade, 2020). Bu nedenle, çevre ve doğal su kaynaklarındaki düşük nikel derişimlerinin doğru bir şekilde belirlenmesi için hassas yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir (Afzali vd., 2011; Razmi ve Dehghanzade, 2020).

2.2. Boyar Maddeler

Renk, endüstride büyük bir önem arz etmektedir. Renk, tüketicilerin seçimini ve ürünün ticari başarısını doğrudan etkilediği için endüstrinin her alanında geniş bir alana sahip olduğu için büyük bir önem teşkil etmektedir. Dünyada her yıl boyarmadde ve pigment üretimi 700.000 tonun üzerindedir ve sadece Hindistan' da 80.000 tona yakındır. Bunların arasında dünya genelinde her yıl 10.000 farklı boya ve pigment üretilmektedir. Bu boyalar kimyasal olarak, fotolitik ve biyolojik olarak oldukça stabildir ve doğada oldukça kalıcıdır (Nidheesh vd., 2018; Rubioa vd., 2019).

Boyalar genellikle doğal veya doğala yakın boyalar ve sentetik boyalar olarak sınıflandırılır. Doğal gıda renklendiricileri uygun bitkilerden, mantarlardan veya böceklerden izole edilebilir ve doğal gıda boyaları tüketici tercihinde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Sentetik renklendiriciler, tek bağlarla değişen basit bağlar, basit veya konjuge aromatik halkalar ve azo bileşikleri içeren, kimyasal yapıya sahip organik bileşiklerdir. Başlangıçta, gıdalarda bulunan doğal boyalar kararsızdır, gıda işleme vedepolama sırasında hızla değişmektedir. Ancak, sentetik boyalar, üretim kolaylığı, düşük fiyat, depolama sırasında doğal rengi korumak, ışığa karşı mükemmel stabilite, sıcaklık, pH, redoks ajanları ve daha iyi renklendirme özellikleri gibi çeşitli yönlerden birçok avantaja sahip olduğu için gıdalarda yaygın olarak tercih edilmektedir (Bento vd., 2015; Bişgin vd., 2015; Hua vd., 2020).

Sentetik renklendiriciler istenmeyen ve zararlı etkilerle bağdaştırıldığı için çoğunun dünya genelinde kullanımı yasaktır. Herhangi bir seviyede gıdalarda bulunmalarına izin verilmez. Ancak düşük maliyet, renk ve mükemmel stabiliteden dolayı görsellik nedeniyle farklı endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda kullanılmaktadır. Sentetik renkler, tekstil, ipek, tahta, deri, plastik ve pamuk boyama, gıda, kozmetik, kâğıt baskı, adli tıp, renkli fotoğrafçılıkta ve petrol ürünlerinde gibi çeşitli endüstriyel alanlarda katkı maddesi olarak, farklı gıda maddelerinde, içeceklerde ve farmasötik preparatlarda yaygın olarak kullanılır. Gıda boyaları olarak bilinen katkı maddeleri, boyalar, içeceklerde meyve sularında veya yiyeceklerde, et ürünlerinde ve tatlılarda, ilaçlara veya kozmetiklere renk veren maddeler olarak tanımlanır (Bişgin vd., 2015; Nambiar vd., 2017; Nidheesh vd., 2018; Ahmedi vd., 2019; Sun vd., 2020).

Gıda endüstrisi, doğal veya sentetik gıda renklendiricilerini, gıda boyaları yalnızca tüketicilerin kabulünü ve yiyecek seçimini doğrudan etkilemekle kalmaz, aynı zamanda gıda endüstrisinde kullanımı dünya çapında yaygın bir gıda katkı maddesi grubudur. Çünkü bir ürünün rengini tüketiciye görsel olarak daha çekici hale getirmek ve işleme ve depolamada kaybolan doğal renkleri dengelemek için işleme ve depolama sırasında; havaya, ışığa, sıcaklığa ve maruz kalması nedeniyle doğal renk kaybını telafi etmek için gıda maddelerine eklenir (Bento vd., 2015; Nambiar vd., 2017; Hua vd., 2020).

Boyaların tehlikeli, toksik ve kanserojen yapıya sahip oldukları bilinmektedir. Suda yüksek oranda çözünürlüğe sahip boyalar, gıda, ilaç, kozmetik, tekstil gibi çeşitli endüstrilerde üretim sırasında kullanılan boyalar, boyama işleminden sonra çevreye

büyük miktarda atık bırakarak çevre için en büyük sorunlardan özellikle doğal su numuneleri için potansiyel kirleticilerdir. Artan endüstriyel faaliyetler nedeniyle, boya gibi renklendirici kimyasal kullanımı da gün geçtikçe artmaktadır. Bu kirleticilerin düşük derişimlerde bile doğal sulara ve atık sulara karışması, çevreye salınması, doğal suların renklenmesi ve boyaların toksisitesi, mutajenitesi ve kanserojenliği ve bunların biyotransformasyon ürünleri nedeniyle sudaki yaşamı ve besin zincirini etkileyerek canlı sistem üzerinde zararlı etkileri olduğu için ciddi çevre sorunlarına ve ağız yoluyla alındığında veya cilt tarafından absorbe edildiğinde olası kromozomal hasar, tiroid tümörleri, alerji ve astım reaksiyonlarına kalp atım hızı, hızlı solunum, kusma, zihinsel bozukluklar ve sarılık gibi insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olabilir (Razmara vd., 2011; Alothmam vd., 2012; Nidheesh vd., 2018; Ahnedi vd., 2019; Badiee vd., 2019; Sun vd., 2020). Bununla birlikte, boyaların kullanım alanları ve dozajları tüm dünyada kesinlikle sınırlıdır ve sıkı bir şekilde kontrol edilmektedir. İzin verilen tüketim miktarları, insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri nedeniyle de önem arz etmektedir (Alothman vd., 2012; Bonan vd., 2013; Bento vd., 2015; Hua vd., 2020). Sonuç olarak, birçok ülke halk sağlığını korumak için gıdalardaki yasal boya çeşitlerini ve gıdalardaki sentetik boya derişimlerini kontrol etmek için sıkı düzenlemeler oluşturmuştur.

Gıda dolandırıcılığını önleyerek gıda güvenliğini sağlamak, sudaki kirletici oranlarını tespit ederek ortamdan uzaklaştırmak, insan sağlığı üzerindeki etkilerini tespit edebilmek, endüstriyel atık sularında ve çevre sularında, gıda ve sentetik renklendiricilerin tayin edilebilmesi için doğru ve güvenilir bazı tayin yöntemleri geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir (Long vd., 2011; Alothman vd., 2012; Wu vd., 2013; Bento vd., 2015; Ahnedi vd., 2019; Hua vd., 2020).

2.2.1.Rodamin B

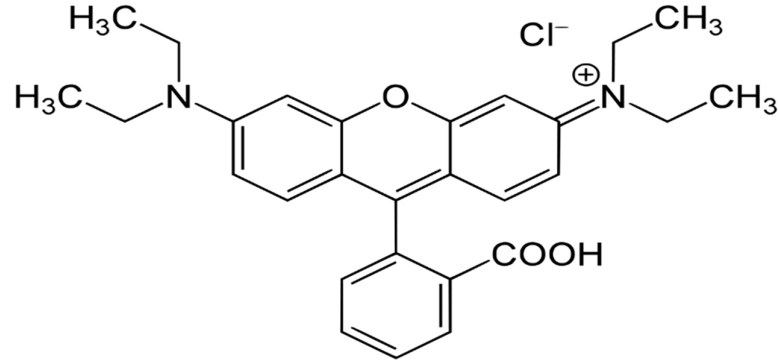
Rodamin B, en eski ve en yaygın kullanılan sentetik boyalar arasındadır (Long vd., 2011; Wu vd., 2013). Rodamin B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$; ağırlıkça 479; IUPAC Adı N- [9-(orto-karboksifenil) -6- (dietilamino) -3H-ksanten-3-idenden] dietil amonyum klorür), boyaların sınıflandırılmasında ksanten boya grubunda yer alan, suda metanol ve etanolde oldukça iyi çözünen, sentetik bir boyadır (Jaina vd., 2007; Soylak vd., 2011; Khan vd., 2012; Zhai vd., 2017).

Şekil 2. 1' de kimyasal yapısı gösterilen rodamin B, tekstil endüstrisinde pamuk, yün ve ipek boyamada, deri, boyama, baskı ve fotoğraf endüstrilerinde, gıda maddelerinde, özellikle ilaç ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda renklendirici bir katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca Rodamin B, floresan özelliğinden dolayı belirteç ve suda floresan izleyici olarak da kullanılmaktadır (Jaina vd., 2007; Soylak vd., 2011; Nekoeinia vd., 2016; Li vd., 2017; Ulusoy, 2017).

Rodamin B' nin toksik bir boya olarak yaygın kullanımı neticesinde, hem tüketimi açısından insanlarda ve hayvanlarda toksik etki göstermekte, hem de doğaya bırakıldıklarında doğal kaynakları kirletmek gibi yan etkileri de mevcuttur. Rodamin B'nin; insanlarda ve hayvanlarda, cilt, gözler ve solunum yollarında iltihaplanma ve tahrişe, kanserojen etkiye, üreme ve gelişimsel toksisiteye, nörotoksosite ve insan ve hayvanlarda kronik toksisiteye neden olabileceği için potansiyel bir tehlikeye sahip olduğu birçok bilimsel çalışma sonucunda kanıtlanmıştır (Jaina vd., 2007; Soylak vd., 2011; Khan vd., 2012; Alesso vd., 2012; Bhattacharyya vd., 2014; Qi vd., 2014; Nekoeinia vd., 2016; Chen ve Zhu, 2016; Jia vd., 2019).

İnsan sağlığı üzerindeki belirtilen kötü etkilerinin bir sonucu olarak, bazı ülkelerde yasalaştırılarak kullanımı yasaklamıştır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından kanserojen olarak sınıflandırılmıştır ve Avrupa, Amerika Birleşik Devletleri ve Çin'de gıda katkı maddesi olarak kullanılması yasaktır. Ancak, üretim maliyetlerini azaltmak için düşük fiyatı ve parlak renginden dolayı, yasadışı kullanmaya devam ederek tüketicilerin sağlığı için tehlike oluşturmaktadır (Chen ve Zhu, 2016; Shokrollahi ve Zarghampour, 2016).

Rodamin B'nin olumsuz etkilerinden dolayı; farklı örnek türlerinde belirlenmesi halk sağlığı ve çevre açısından önemlidir, bu nedenle tayin edilebilmesi için hassas, basit, hızlı ve güvenilir yöntemlere ihtiyaç vardır (Jia vd., 2019).



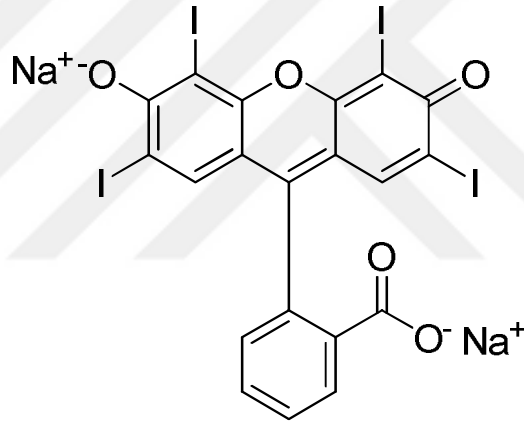
Şekil 2.1 Rodamin B'nin Kimyasal Formülü

2.2.2. Eritrosin

Eritrosin (E127) ($C_{20}H_{64}Na_2O_5$), Disodyum 2-(2, 4, 5, 7 tetra iodo- 3- oxido- 6- oxoxanthine- 9- yl) benzoat monohidrat) boyaların ksantan sınıfına ait, suda çözünen sentetik renklendiricilerden biridir (Shokrollahi ve Zarghampour, 2016; Shokrollahi vd., 2017; Zhao vd., 2018). Eritrosinin kimyasal molekül formülü Şekil 2.2' de gösterilmiştir.

Eritrosin, canlı rengi ve düşük fiyatı ve kuvvetli boyama gücünden dolayı; çoğunlukla gıda maddesi (şekerler, şekerlemeler, pudingler, enerji içeceği, alkolsüz içecekler, reçeller, meyve suyu tozu, atıştırılmalıklar, unlu mamuller, dondurmalar, hamur işlerinde) renklendirici olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca farmasötik ve kozmetik ürünlerinde de yaygın olarak kullanılır. Mürekkep, fotografik materyaller, diş plağı, bakteri plağı ve kanser hücrelerini belirlemek için reaktif olarak kullanılırlar ancak, toksik olduğu için, çeşitli alerjilere, tiroit aktivitesini artırmaya, kansızlığa ve DNA hasarına, kanser ve tümör gibi sağlık sorunlarına neden olabilir (Shokrollahi ve Zarghampour, 2016; Shokrollahi vd., 2017; Zhao vd., 2018). Kabul edilebilir günlük alım değerleri, Gıda Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından özellikle belirlenmiş ve değerlendirilmiştir. Kabul edilebilir günlük eritrosin alımı, WHO raporuna dayanarak $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ vücut ağırlığıdır (Shokrollahi ve Zarghampour, 2016; Shokrollahi vd., 2017; Zhao vd., 2018). Sentetik bir gıda renklendiricisi olan eritrosinin yapısındaki dört iyot atomunun varlığı, tiroid bezini olumsuz yönde etkileyebilir (Shokrollahi vd., 2017). Bu nedenler üreticileri, tüketiciler tarafından daha güvenli olarak algılanan doğal kaynaklı renklendirme alternatifleri almaya teşvik etmiştir (Rubioa vd., 2019).

Organik boyalar; tekstil, deri, gıda, plastik ve kozmetik endüstrilerinden boşaltılan atık sularda yaygın olarak bulunur. Endüstriyel boya atıkları; yüksek toksisiteleri, kimyasal stabiliteleri, yavaş bozunmaları ve potansiyel kanserojenlikleri nedeniyle ciddi çevre ve sağlık sorunlarına neden olabilir. Ayrıca, suda çözünür bir ksantan boya sınıfı olarak eritrosin, gıda, tekstil, ilaç ve kozmetikte renklendirici olarak yaygın şekilde kullanılır. Yüksekderişimlerde, insanlarda ve hayvanlarda alerji tipleri, tiroid aktiviteleri, kanserojenlik, DNA hasar davranışı ve nörotoksitite gibi çeşitli hasarlara neden olur. Toksik yan ürünlerin oluşumu nedeniyle eritrosinin fotokimyasal ve biyokimyasal bozunması önerilmez (Karimi vd., 2017).



Şekil 2.2 Eritrosin'in Kimyasal Formülü

2.3. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Modern endüstrinin gelişimi insan için büyük yarar sağlarken, toprak, su veya atmosferi kirletebilecek zararlı maddeleri ortaya çıkararak doğa için tehdit oluşturur. Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri; metaller, böcek ilaçları ve diğer kalıcı organik bileşiklerden kaynaklanan kirlilik olasılıklarının artması nedeniyle son yıllarda araştırılması gereken konular arasındadır. ilgi görmektedir (Hashemia vd., 2001; Ashtari vd., 2005; Suleiman vd., 2007; Habila vd., 2018; Baghban vd., 2018).

Modern analitik kimyanın genel eğilimi, derişimi düşük eser bileşenlerin fiziksel veya fizikokimyasal yöntemlerle belirlenmesi, eser türlerin analizi için güvenli, hassas ve

seçici analitik tekniklerin geliştirilmesine yönelik ihtiyaç söz konusudur. Eser türlerin tayini için olağan yöntemler arasında spektrofotometrik yöntemler, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS), indüktif olarak bağlı plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) indüktif olarak bağlı plazma-atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) yöntemleri, spektroflorimetri gibi çeşitli analitik teknikler kullanılmaktadır (Kendüzler vd. 2006; Afzali vd. 2007; Khan vd. 2009; Thongsaw vd. 2019; Jiang vd. 2008; Xia vd. 2007; Altunay vd. 2019; Eskandarpour vd. 2020).

Eser türlerin enstrümantal cihazlarla doğrudan belirlenmesi yüksek seçicilik, hız, işlemsel kolaylıklar, yüksek analitik frekans ve iyi seçicilik içeren avantajlara sahip olmasına rağmen, karmaşık bir matrisin etkisi ve örneklerdeki düşük derişim seviyeleri nedeniyle direk analiz etmek kolay değildir. Düşük derişim düzeylerinde analit tayini için önemli analitik kimyasal kapasitelerine rağmen, istenen ölçüm hassasiyetini ve seçiciliğini kolaylaştırmak ve verimliliğin artırılması için örneğe uygun bir ayırma-zenginleştirme basamağı gerektirmektedir. Bu problemlerin üstesinden gelmek için bu gibi cihazlarla analitler ölçülmeden önce bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi gerektirmektedir.

Örnek önışlemleri, analizdeki ilk ve en önemli adımdır. Hem analitlerin matris ortamından ayrılması hem de istenilen analitik türlerin zenginleştirilmesi bu sürecin önemli yönleridir. (Hashemia vd., 2001; Ashtari vd., 2005; Kendüzler vd., 2006; Suleiman vd., 2007; Khan vd., 2009; Shamspur ve Mostafavi, 2009; Zgola ve Grzeskowiak, 2011; Habila vd., 2018; Baghban vd., 2018). Bu nedenle, çevresel ve biyolojik numunelerdeki eser türlerin geri kazanımı ve analizi için basit, etkili ve çevre dostu yöntemler geliştirilmesi arzu edilmektedir. Ekstraksiyon, matris etkileşimlerinin ve istenmeyen bileşiklerin ortadan kaldırılması için gerekli etkenlerden biridir. Ayırma-zenginleştirme için iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi çeşitli zenginleştirme yöntemleri kullanılmıştır. Klasik ekstraksiyon yöntemlerinin kullanımı zaman alıcı, yüksek iş gücü yoğunluğu ve ekstraksiyon için büyük miktarlarda organik ve toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanımını gerektirerek hem çevre kirliliğine yol açarak doğaya zarar vermekte hem de insan sağlığı açısından büyük tehlike

oluşturmaktadır (Hashemia vd., 2001; Safai vd., 2004; Ashtari vd., 2005; Suleiman vd., 2007; Kagaya vd., 2009; Zgola ve Grzeskowiak, 2011; Wen vd., 2011; Wang vd., 2012; Habila vd., 2018).

Bu teknikler organik çözücüler kullanıldığı için sadece pahalı değil, aynı zamanda büyük miktarda atık da üreterek çevrede daha büyük tehdit oluşturur. Geleneksel yöntemlerin dezavantajlarının üstesinden gelmek için ve yeni sürdürülebilir analitik yöntemler tasarlanırken son yıllarda basit, hızlı, hassas, ucuz, çevre dostu ve az miktarda ekstraksiyon çözücüsü gerektiren ve yöntemi basitleştirmek için daha yeşil analitik yöntemlerin yaygın şekilde kullanılmasına yol açan yöntemler örnek hazırlama aşamasında son yıllarda daha önemli hale gelmiştir (Afzali vd., 2007; Kagaya vd., 2009; Zgola ve Grzeskowiak, 2011; Wen vd., 2011).

Kullanılan analitik yöntemleri; sadece reaktif, enstrümantal maliyetler ve analitik parametreler açısından değil, aynı zamanda çevre üzerindeki olumsuz etkileri temelinde de değerlendirmek gerekir. Son zamanlarda, geliştirilen bu mikroekstraksiyon yöntemleri doğruluk, düşük tayin limiti, basit kullanım araçları, minimum maliyeti, reaktiflerin düşük tüketimi, hızlı faz ayrımı ve yüksek zenginleştirme faktörü gibi avantajlarından dolayı geleneksel yöntemlere göre avantajlar sağlamaktadır (Suleiman vd., 2007; Xu vd., 2007; Kagaya vd., 2009).

Toplumumuzu çevremizi koruma konusunda artan endişe, yeşil kimya kavramını ortaya çıkarmıştır. Bu kavram, Birleşik Devletlerde, her biri kendi kirliliğini azaltmaya yönelik kendi programlarına sahip olan üniversite ekipleri, bağımsız araştırma grupları, sanayi, bilimsel toplumlar ve devlet kurumlarının disiplinlerarası iş birliğinden kaynaklanan ortak bir araştırma programı olarak ortaya çıkmıştır.

Yeşil kimya fikrinin kökeni sürdürülebilir kalkınmadır. Yeşil kimya atom ekonomisi, enerji verimliliği ile ilgilidir ve tehlikeli maddelerin kullanımını ve üretimini en aza indiren kimyasal ürünlerin ve yeni işlemlerin tasarımına odaklanmıştır (Wardencki vd., 2005; Curylo vd., 2007; Filippou vd., 2017). Yeşil kimya “insan sağlığı ve çevre için zararlı hammaddeler, ürünler ve yan ürünlerin kullanımını veya üretimini azaltan veya ortadan kaldıran kimya tekniklerinin kullanılması” olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlar belirli alanlara kadar genişletilmiştir ve toksik reaktiflerin kullanımını ortadan kaldıran veya azaltan analitik metodolojileri tanımlamak için “Yeşil analitik kimya”, “Çevre dostu analitik kimya” ve “Temiz analitik yöntemler” terimleri kullanılmıştır (Melcherta

vd., 2012). Yeşil kimya, on iki ilke aracılığıyla sunulan kavramdır ve kimyasal proses ürünleri ve bileşenlerinin olumsuz etkilerini azaltarak günlük yaşama uygulamayı amaçlamaktadır. İlkeler, profesyonel kimyagerlerin yeni kimyasal bileşikler, yeni sentezler ve yeni teknolojik süreçleri uygulama talimatlarını içerir. Yeşil kimya aynı zamanda branşa özgü değil, kimya çapındadır, bu nedenle her alandan kimyager sürdürülebilir kimyaya yaklaşmak için çaba gösterir. Yeşil analitik kimya alternatif, daha zararlı çözücülerden kaçınmak veya çevre dostu ve ucuz yöntemlerin kombinasyonunu uygulamak için birçok olasılık önermektedir. Analitik laboratuvarlarda uygulanan çözücü kullanılmadan yapılan çalışmalar esas olarak numune hazırlama aşamasında gerçekleştirilir. Yeşil kimyanın on iki ilkesi düşünüldüğünde, analitik kimyanın “yeşil” karakteri hakkında karar verebilecek yönleri belirtmek kolaydır. Yeşil kimyanın on iki ilkesi, daha çevreye zararsız kimyanın oluşturulmasında yol göstericidir (Wardencki vd., 2005; Curylo vd., 2007; Tobiszewski ve Namiesnik, 2017).

On iki ilkenin ilk ilkesi, yeşil kimyanın temel fikrini açıklar (çevreyi kirlilikten korumak). Geri kalan ilkeler enerji tüketimi, atom ekonomisi, toksisite, çözücü ve diğer ortamlar, yenilenebilir kaynaklardan hammadde uygulaması ve kimyasal ürünlerin çevre dostu basit, toksik olmayan maddelere ayrılması gibi konulara odaklanmaktadır (Wardencki vd., 2005). Her şeyden önce, tüm bu ihtiyaçları karşılamak için seçicilik, duyarlılık, güvenilirlik ve analiz süresi gibi analitik yöntemlerin ana parametrelerinin gerekli düzeyde olması ve kabul edilebilir fiyatlarının temin edilmesi gerekmektedir (Koel ve Kaljurand, 2006).

Yeşil kimyanın dikkate alınmasının başlıca nedenleri kullanılan çözücülerin azaltılması, analiz süresinin kısaltılması, enerji tasarrufu, ekstraksiyon süresinin kısaltılması ve daha az miktarlarda uygulanan çözücülere bağlı olarak çözücü maruziyetinin azaltılması, daha küçük örnek miktarı gibi avantajlara sahiptir (Wardencki vd., 2005).

2.4. Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Doğal sular, akaryakıtların yanması, endüstriyel faaliyetler gibi bazı faaliyetler istenmeyen türlerin çevreye karışmasına neden olabilir. Bazı gerçek numunelerdeki düşük analit miktarı nedeniyle, analit miktarının belirlenmesinden önce yeni ve pratik ayırma-zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi, analizcinin önemli bir görevidir.

Uygun bir örnek hazırlama yönteminin seçilmesi; kompleks matriks ortamlarında örneklerin, analizi ve eser seviyedeki analitik türlerin belirlenmesine olanak tanır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu gibi çeşitli geleneksel ekstraksiyon yöntemleri, yıllardır kullanılmaktadır. Bu geleneksel yöntemler, büyük miktarlarda organik çözücüler gerektirir, ancak günümüzde, organik çözücülerin azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması, daha yüksek ekstraksiyon verimliliği, minimum zaman gereksinimi çeşitli avantajlar sunan çevre dostu ve analiz maliyetini düşüren yenilikçi yaklaşımlardan mikroekstraksiyon odak noktası haline gelmiştir. Bu mikroekstraksiyon teknikleri, temel geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin minyatürleştirilmesine dayanmaktadır.

Sonuç olarak, son zamanlarda daha hızlı, daha ucuz, daha kolay ve daha çevre dostu numune hazırlama yöntemlerini kullanmaya yönelik örnek hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HLE) ve tek damla mikro ekstraksiyon (SDME), çeşitli türlerin ayrılması ve ön konsantrasyonunda kullanılan oldukça yeni yöntemlerdir ve geleneksel ön arıtmada karşılaşılan bazı problemleri çözebilir (Rutkowskaa vd., 2019; Ojeda ve Rojas 2009, Bezerra vd., 2005).

2.4.1. Katı Faz Mikroekstraksiyonu (KFME)

KFE ilkesi, iki faz arasında çözünen maddelerin ayrılmasını içeren sıvı-sıvı ekstraksiyonuna (SSE) benzer bir yöntemdir. Bununla birlikte, SSE' de olduğu gibi, iki karışmayan sıvı fazı yerine, KFE bir sıvı (numune matriksi veya analitik çözücü) ve bir katı (emici) faz arasında ayırmayı içerir. Bu örnek ayırma tekniği, katı bir sorbent üzerinde sorpsiyon ve ekstraksiyondan sonra ekstraktın saflaştırılması yoluyla analitlerin çözüldükten ayrılması ve zenginleştirilmesini sağlar. Genel bir yöntem olarak bakıldığında, bir çözeltiyi KFE katı fazına yüklemek, istenmeyen bileşenleri yıkamak ve daha sonra istenen analitleri başka bir çözücü ile bir toplama tüpüne toplamaktır. KFE' nin uygulanabilirliği esas olarak ekstraksiyon sütununda kullanılan sorbent tarafından belirlenir. Hidrofobik ve hidrojen bağlanma enerjileri, elektrostatik etkileşim enerjilerine kıyasla oldukça küçüktür. Daha yüksek enerji etkileşimleri kullanılarak daha seçici bir ekstraksiyon yapılabileceği söylenebilir. Günümüzde çok sayıda sorbent mevcuttur ve en sık kullanılan sorbentler; kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel, polimer emiciler, grafit veya gözenekli karbonlar denilebilir.

Katı faz ekstraksiyonu, uygun fiziksel özelliklere ve kimyasal özelliklere sahip, silis esaslı veya organik reçine esaslı sorbentler kullanılarak gerçekleştirilir. Ana malzemenin doğası ve ilave fonksiyonel gruplar, katı maddelerin kullanım şeklini etkiler. Her durumda katı materyaller, yüksek bir yüzey alanına sahip çok gözenekli ancak sert bir malzeme sağlamak için tasarlanmış koşullar altında üretilen üç boyutlu malzemelerdir (Zwir ve Biziuk, 2006).

KFE' de ekstrakte edilecek analitler, bir katı ve bir sıvı arasında ayrılır (SSE'deki gibi iki karışmayan sıvı arasında değil) ve bu analitlerin katı faz için örnek matriksine göre daha fazla afinitesi (tutma veya adsorpsiyon aşaması) olmalıdır. Katı faz üzerinde tutulan bileşikler, analitler için daha fazla afiniteye sahip bir çözücü ile ilerleyen basamakta ayırma sağlanır (elüsyon veya desorpsiyon aşaması). Farklı tutma veya elüsyon mekanizmaları, analit, adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgeler ve sıvı faz veya matriks arasındaki moleküller arası kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Analitin iki faz arasındaki dağılım dengesine ulaşıldıktan sonra, fazlar süzme veya boşaltma ile ayrılır. Eğer adsorban malzeme etkili ise, analit esasen katı fazda olacaktır ve sıvı fazdan neredeyse tamamen ekstrakte edilmiş olacaktır. Daha sonra analit, uygun bir çözücü kullanılarak katı fazdan desorbe edilebilir (Berrueta vd., 1995). KFE, genellikle, ekstraksiyon işlemi sırasında sulu bir numune hareketsizleştirilmiş bir fazdan geçer ve daha sonra uygun organik çözücülerle ekstrakte edilir. Bununla birlikte, çok polar analitler için yetersiz alıkoyma, yani düşük atılım hacimleri nedeniyle sınırlı verimlilik gözlemlenebilir. KFE' de ekstrakte edilecek analitler, bir katı faz ile bir sıvı-sıvı faz arasında paylaşılır. Bu analitlerin katı faz için örnek matriksinden daha fazla afinitesi olmalıdır. Genel olarak KFE dört adımdan oluşur: kolon hazırlama, örneğin katı faza yüklenmesi, yıkama sonrası kolon ve numune desorpsiyonu. Yukarıda belirtilen ön yıkama adımı, sabit fazın koşullandırılması için ve yıkama sonrası istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması için kullanılır. Hedef analitler, matriks yıkadıktan sonra uygun yatak sorbenti üzerinde tutulur. Daha sonra ilgili elüsyon çözücüleri, geri kazanım için kullanılır. SPE ayrımı, analitlerin katı paketleme malzemesi ile sıvı mobil faz arasındaki seçici dağılımına dayanmaktadır (Buszewski ve Szultka, 2012).

Mikroekstraksiyon yöntemleri, klasik ekstraksiyon ve numune hazırlama yöntemlerine alternatif olarak dikkat çekmiştir. Katı fazlı mikroekstraksiyon (KFME), numune hazırlamada kullanılan en popüler yeşil tekniklerden biridir. 1990 yılında Pawliszyn

tarafından geliştirilen çözücü içermeyen bir işlem olan katı faz mikroekstraksiyon; sulu numunelerden veya numunelerin üst boşluğundan, analitlerin eşzamanlı ekstraksiyonunu ve zenginleştirilmesini içeren nispeten yeni bir ekstraksiyon yöntemidir. KFME kimyasal analizde; farklı fiziksel yapıdaki ortamlarda mevcut olan örneğin, çevresel, biyolojik ve gıda numuneleri gibi karmaşık matris bileşimi ile karakterize edilen analitlerin geniş spektrumundan numune almak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Farajzadeh vd., 2012). Bu yöntemin sağladığı avantajlara rağmen, KFME' de kullanılan çoğu ticari adsorban nispeten pahalı ve kırılmalıdır ömürleri sınırlıdır. Ayrıca, örnek aktarımı olası bir eksikliklerdir.

KFME, numune hazırlamada değerli bir ilerlemedir ve çevresel örneklerden organik bileşimin ekstraksiyonu için geleneksel tekniklere kıyasla bir dizi avantaja sahiptir. Sıklıkla pahalı ve sağlığa ve çevreye zararlı olan organik çözücüler gerektirmez. Teknik basit ve hızlıdır, tüm ekstraksiyon ve analit transfer işlemi genellikle sadece birkaç dakika alır ve kolayca otomatik, taşınabilir (Alonso vd., 2003; Farajzadeh vd., 2012). Bu eksiklikler sıvı faz mikroekstraksiyonunun (SFME) gelişmesine yol açmıştır.

2.4.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE), kompleks sulu numunelerin günlük rutin analizinde uygulanan en yaygın kullanılan ayırma-zenginleştirme yöntemidir. Örnek, seçilen bir organik çözücünün veya polaritesinde artan çeşitli çözücülerin hacimleriyle işlenir ve bunun sonucunda hedeflenen analit veya analit grubunun ayrılması sağlanır. SSE bazı dezavantajları beraberinde getirmektedir. Artan zaman gereksinimi, analit kaybı için yüksek olasılık, örnek kontaminasyonu ve düşük yatkinlik ile zahmetli bir yöntemdir, ancak daha da önemlisi büyük hacimlerde organik çözücüler gerektirir. Bu çözücüler genellikle toksiktir, bu nedenle hem kullanan analist için hem de çevre için zararlıdır. Analitik kimyadaki mevcut eğilim; tatmin edici ekstraksiyon verimliliğini korurken daha basit, minyatür, otomatik, çözücüsüz numune hazırlama yöntemlerinedoğru ilerlemektedir.

Sıvı faz mikroekstraksiyonunda (SFME) analitler, sulu bir örnekten az miktarda, genellikle birkaç mikrolitrede bir suyla karışmayan bir çözücü içerisine ekstrakte edilir. Klasik SSE' ye göre bir gelişme olarak SFME, analit konfigürasyonunda analit ekstraksiyonu, zenginleştirme ve numune enjeksiyonunu birleştirir (Filippou vd., 2017) Sıvı fazlı mikroekstraksiyon yöntemleri temel olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonunun

minyatürleştirilmesidir: analitleri karmaşık matriks ortamından ayırmak için birkaç mikrolitre çözücü kullanılarak yapılan ve kullanılan çözücünün azalmasına ve analistin potansiyel olarak toksik maruziyetinin azalmasını sağlar. SFME' nin uygulanması ve kullanımı kolaydır, genellikle hızlıdır ve uygun fiyatlı cihazlara veya malzemelere güvenmesi ve uygunluğu ile karakterizedir. Ayrıca, çok yönlüdür ve otomasyon potansiyeli yüksektir (Farajzadeh vd., 2012; Farahania vd, 2012; Vensona vd., 2019). Tek damla mikro ekstraksiyon (TDME), sürekli akış mikroekstraksiyon (SFME), dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DSSME) ve içi boş fiber sıvı fazlı mikro ekstraksiyon (HF) dahil olmak üzere birçok SFME yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemler hem hızlı hem de ucuz olan geleneksel yöntemlerin dezavantajlarının çoğunun üstesinden gelir (Dadfarnia ve Shabani, 2010; Shalash, 2017; Vensona vd., 2019).

TDME olarak adlandırılan bu SFME yönteminin temeli, analitlerin az miktarda suyla karışmayan bir çözücü ile ilgili analitleri içeren sulu bir faz arasındaki dağılımıdır. Bir mikro-enjektörün ucunda bir damla süspansiyonundan (organik bir çözücünün birkaç mikrolitresi) oluşur. TDME çok basit ve verimli olmasına ve numune başına organik çözücülerin tüketimini birkaç mikrolitreye düşürmesine rağmen, ekstraksiyon sırasında numuneye kolayca kaybolan asılı damlanın düşük stabilitesi problemidir. Zaman alıcıdır ve karıştırma hızından önemli ölçüde etkilenir. Bu dezavantajlar, içi boş elyaf (HF) tekniği uygulanarak kısmen aşılmıştır. 1999'da Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen içi boş elyaf SFME (HF-SFME) adı verilen yeni bir SFME yöntemi getirmiştir. HF-LPME yönteminde, numune matriksinin ekstraksiyon ile birlikte temizlenmesi için içi boş bir lif kullanılır. Bununla birlikte, bu yöntem uzun ekstraksiyon süreleri gerektiren fiberin küçük temas yüzeyi alanı ile sınırlıdır.

2006'da Assadi ve arkadaşları homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonuna benzer şekilde, üçlü bileşen çözücü sistemine dayanan yeni bir SFME adı verilen dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DSSME) öne sürmüştür. Bu yöntemde, uygun ekstraksiyon çözücüsü ve dağıtıcı çözücü karışımı, ilgili analitleri içeren sulu numuneye hızla enjekte edilerek bulutlu bir çözelti oluşturur. Ekstraksiyon çözücüsü sudan daha yüksek bir yoğunluğa sahip olmalı ve dispersiyon çözücüsü, ekstraksiyon çözücüsü ve sulu numunede karışabilir olmalıdır. Sulu faza dağılmış

ekstrakte edici çözücünün ince partikülü, analit ile etkileşerek organik fazda zenginleştirilir (Dadfarnia ve Shabani, 2010; Farajzadeh vd., 2012; Shalash, 2017).

Tek Damla Mikroekstraksiyonu (TDME): İlk olarak 1996 yılında Liu ve Dasgupta tarafından geliştirilen yöntemde, ekstraksiyon işlemi boyunca karıştırılmaya devam edilerek sulu çözeltiye batırılmış olan mikroşırınga iğnesinin ucunda süspansiyon haline getirilebilen, karışmayan tek bir organik çözücü damlası kullanır. Ekstraksiyon tamamlandıktan sonra, mikrodamla mikroşırınganın içine geri çekilir ve doğrudan analiz için kapiler elektroforez, GC veya HPLC, ETAAS, ICP-MS gibi analitik cihazlara enjekte edilerek analiz edilir. Tek damla mikroekstraksiyonu basit, geri kazanma oranları yüksek, herhangi bir numune taşıma etkisi olmadan hızlı, tek bir adımda gerçekleştiği ve organik çözücü kullanımının az olduğu için düşük maliyetlidir. Araştırmacılar tarafından; mikrodamların kararlılığını arttırmak, yöntemin uygulama aralığını genişletmek, daha iyi otomasyon sağlamak ve daha analitik tekniklerle daha uyumlu hale getirmek için doğrudan daldırılmalı SFME, tepe boşluklu TDME gibi çeşitli analitik uygulamalar geliştirilmiştir (Pena ve Lavilla, 2010; Yufeng. 2013; Shalash, 2017).

Sürekli akışlı mikroekstraksiyon (SAME): SAME Liu ve Lee tarafından 2000 yılında geliştirilen bir mikroekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde örnek, sürekli bir akış hızında ve devamlı bir şekilde 0,5 mL' lik bir camlı bir bölmeye bağlanarak polietereeterketon (PEEK) boruları ile pompalanır. Numune çözeltisi, hedef analitlerin verimli bir şekilde çıkarılmasını sağlamak için damlanın etrafına sürekli olarak pompalanır ve ekstraksiyonun sonunda, analiz için uygun bir ekstraksiyon çözücüsü miktarının toplanması için odaya bir mikroşırınga yerleştirilir. Bu teknikte, iğnenin ucunda oluşturulan, ekstraksiyon odasındaki PEEK, boru çıkışının hemen yukarısına yerleştirilen bir damlacık kullanılmaktadır. Bu ekstraksiyon düzeni, çözücü enjektörünün ve iki ayrı mikroşeritin kullanılmasını önlerir. Başka bir modifikasyon da (döngü akışı mikroekstraksiyonu), ekstraksiyon odasının atıklarını tekrar sulu numune rezervuarına geri döndürmek ve tekrar tekrar ekstraksiyon için kullanmaktır. Numune çözeltisinin yeniden sirkülasyonu, azaltılmış numune hacmi (1-2 mL) üzerinde analize izin verir, böylece numune rezervuarını yanlışlıkla kurutmaktan kaçınılır. SAME için, ekstraksiyon çözücüsü tamamen ve sürekli olarak örnek çözeltisiyle temas eder, böylece mekanik kuvvetlerden kaynaklanan difüzyon ve moleküler ivmenin etkinliğine katkıda

bulunur. Bir başka avantaj, yüksek zenginleştirme elde edilebildiğinden, ekstraksiyon için daha küçük hacimlerde sulu numunelere ihtiyaç duyulmasıdır. Bu yöntemle ve statik direk daldırma yöntemi karşılaştırılırsa, direk daldırma yöntemi iyi tayin limitleri ve hassasiyet sağladığını göstermiştir. Sürekli akış mikroekstraksiyon yöntemi, sadece polar olmayan ekstraksiyon çözücülerinin çözünme oranları az sulu numunelerdeki sistemde kararlılığı ve kapsamı nedeniyle PAH'lar ve pestisitler gibi yapıların analizi ile sınırlıdır. Bu yöntemin bir başka eksikliği, mikroinfüzyon pompası gibi ilave ekipman ihtiyaç duyulmasıdır (Asensio vd., 2011; Yufeng. 2013).

Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (OF-SFME): Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu, içi boş liflerin gözeneklerindeki organik çözücünün immobilizasyonu için gözenekli bir polipropilen içi boş elyaf kullanan bir mikroekstraksiyon yöntemidir. 1999'da Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından kısa sürede, az miktarda organik çözücü tüketimi ve düşük maliyetli bir mikroekstraksiyon yöntemi olarak geliştirilmiştir (Shalash, 2017; Esrafilı vd., 2018).

Çözücüyü gözeneklerinde sabitlemek için organik çözücü içine kısa bir gözenekli içi boş fiber parçası daldırılır. Böylece, içi boş fiberin duvarı içinde ince bir organik çözücü tabakası oluşur. Bir sonraki adımda, içi boş fiberin lümeni uygun bir ekstraksiyon çözücüsüyle doldurulur. Yani, yöntemde ekstraksiyon çözücüsü polipropilenden yapılmış gözenekli içi boş bir fiberin lümenine yerleştirilerek ve bu oyuk fiber çözücünün içine daldırılarak hareketsiz hale getirilir ve ekstraksiyon çözücüsünün numune çözeltisiyle karışması ince bir tabaka oluşturarak önlenmiş olur. Analitler sulu bir numuneden, desteklenen bir sıvı membran olarak hareketsiz hale getirilen organik çözücüye ve içi boş elyafın lümeninin içine yerleştirilmiş alıcı çözeltiye ekstrakte edilir. Ekstraksiyon, verici fazdan içi boş elyafın duvarlarındaki organik tabakaya ve daha sonra içi boş elyafın lümeni içindeki alıcı fazda gerçekleşir. Daha sonra, ekstraksiyon çözelti bir mikro şırıngayla çıkarılır ve analiz için son cihaza aktarılır. İçi boş elyafın korunmasıyla, alıcı faz numune çözeltisi ile doğrudan temas halinde değildir, bu, örnek matrikslerdeki büyük molekülün alıcı faza girmesini önleyerek yüksek miktarlarda örnek temizleme performansı elde edilebilir (Sharifi vd., 2016; Yufeng. 2013).

HF-SFME' nin önemli bir avantajı, örneğin mekanik olarak korunduğu için ekstraktif sıvının kaybı olmadan kuvvetli bir şekilde karıştırılabilmesi veya titreştirilebilmesidir, bu nedenle düşük miktarda organik çözücü tüketimi elde edilebilir. Tipik olarak, içi boş

bir fiber bölümünün gözeneklerinde hareketsiz hale getirilen organik çözücünün hacmi 5 ila 30 μL arasında değişmektedir. Dahası, SFME yüksek derecede esneklik sağlar. Aynı ekstraksiyon cihazı ile GC, HPLC ve kılcak elektroforez ile uyumluluk sağlayarak 2- veya 3- fazlı ekstraksiyonlar gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, nispeten uzun bir ekstraksiyon süresi asıl problemdir (Pena ve Lavilla, 2010; Kokosa, 2015; Shalash, 2017).

Bu yöntemde; ekstraksiyon çözücüsü analit için seçiciliği yüksek olmalı ve analit için yeterli çözünme kapasitesine, fiber ile aynı gözenekliliğe sahip olmalı ve numune çözeltisindeki bileşiklerin hiçbirisiyle reaksiyona girmemelidir (Yan vd., 2014). Yüksek analit zenginleştirme ve mükemmel örnek temizlemeye ek olarak, oyuk fiberin gözenekli yapısı ekstraksiyon çözeltisinin örnek çözeltiye karışmasını önler. Böylelikle bu yöntem tek damla mikroekstraksiyonla karşılaştırıldığında tekrarlanabilir ve daha doğru olabilir. Ek olarak, karmaşık örnek matrisleri kullanmak oyuk fiberin gözeneklerini tıkayarak ekstraksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini azaltabilir. Büyük hacimlerde ekstrakte edici çözücü kullanılabilmesi avantajını da sunmaktadır. Geliştirilen bu yöntem, biyomedikal, biyolojik, gıda ve çevre örneklerinde çok çeşitli analitlerin ekstraksiyonunda kullanılmıştır (Kokosa, 2015; Shalash, 2017; Yamini vd., 2019).

Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu (DSSME): DSSME yöntemi eski klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında ekstraksiyon çözücü tüketiminin önemli ölçüde daha düşük olduğu ve elde edilen zenginleştirme faktörünün daha yüksek olduğu minyatürleştirilmiş seviyelerde kullanım sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemin dikkat çeken yönü oldukça hızlı, düşük maliyetli ve basit uygulama kolaylığı olmasıdır bu avantajlar nedeniyle, eczacılık, toksikoloji, mühendislik, tarım ve modern analitik kimya gibi birçok alanda araştırmacı tarafından kullanılan modern bir ekstraksiyon yöntemidir. Geleneksel DSSME, dağıtıcı çözücü, ekstraksiyon çözücüsü ve analiti içeren sulu faz numunesi içeren üçlü bir bileşen çözücü sistemine dayanmaktadır.

DSSME yönteminde uygun bir ekstraksiyon çözücüsünün seçimi esastır. Bu çözücüler yoğunluğa, analitlerin ekstraksiyon kabiliyetine, sudaki çözünürlüğe ve uygun kromatografik tepkiye göre seçilir. Bu teknik genellikle yüksek yoğunluklu bir ekstraksiyon çözücüsü, suyla karışabilir ve polar bir dağıtıcı çözücü ve sulu bir örnek içeren bir üçlü bileşen çözücü sistemine dayanır. DSSME' de ekstraksiyon koşullarının

ve analitlerin ekstraksiyonu için dağıtıcı çözücülerin seçimi önemlidir. İki faz arasındaki etkileşimi artıran ve yüksek ekstraksiyon verimliliğine neden olan bulutlu çözeltinin üretilmesi için uygun bir dağıtıcı çözücünün hem ekstraksiyon hem de sulu fazlarla karışabilir olması gerekir. Klorobenzen, diklorometan, kloroform, karbon disülfid, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi yüksek yoğunluklu veya 1-dekanol, 1-undekanol, 1-dodekanol, 1-oktanol ve iyonik sıvılar gibi suyla karışmayan düşük yoğunluklu ekstraksiyon çözücüsü ve her iki ekstraksiyon çözücüsünde yüksek karışabilirliği olan metanol, etanol, asetonitril, aseton veya tetrahidrofuran gibi organik çözücüler düşük toksisite ve maliyetlerinden ötürü dağıtıcı çözücüler olarak kullanılır ve bu dağıtıcı çözücüsünün uygun bir karışımının, bir şırınga ile örnek çözelti içine hızlı bir şekilde enjeksiyonu ile ekstraksiyon çözücüsü sulu numunede çok ince damlacıklar halinde dağılır ve bulutlu bir çözelti meydana gelir. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu numune arasındaki geniş yüzey alanı sayesinde, denge durumu hızlı bir şekilde elde edilir, ekstraksiyon zamandan bağımsızdır. Bu da yöntemin en önemli avantajıdır. Ekstraksiyon çözücüsü ile numune çözeltisi arasındaki temas alanı çok büyüktür; böylece ekstraksiyon dengesi hızla elde edilir. Bulanık çözelti santrifüjlendiğinde, ekstraksiyon çözücüsü normalde tüpün dibinde tortulanır (yoğunluk, suyunkinden yüksekse) ve daha sonra uygun bir enstrümantal cihazla analiz edilebilir. Düşük organik çözücü tüketimi, kullanım kolaylığı, yüksek zenginleştirme faktörü, ve çok kısa ekstraksiyon süresi (birkaç saniye) gibi bazı avantajlara sahiptir böylelikle popüler bir mikroekstraksiyon yöntemi haline gelmiştir (Sarafraz vd., 2010; Kocûrová vd., 2012; Yufeng, 2013; Yan vd., 2014; Shalash, 2017; Hashemi vd., 2017).

Her ne kadar DSSME ile hızlı ve basit analizler gerçekleştirilebilse de, düşük yoğunluklu çözücü ve iyonik sıvıların eklenmesiyle daha iyi çevre dostu davranışlar gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, göreceli olarak büyük hacimli (birkaç yüz mikrolitre) dağıtıcı çözücü gereklidir, bu sadece organik çözücü tüketimini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda ekstraksiyon çözücüsüne ayrışma katsayısını düşürerek ekstraksiyon verimini bir dereceye kadar azaltır. Bu nedenle, farklı türlerde minyatür, çevre dostu DSSME numune hazırlama yöntemleri bu tarz sorunları çözmek için farklı mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilerek ekstraksiyon verimliliğini arttırmak, yöntemi basitleştirmek, çevre üzerindeki etkiyi en aza indirmek, maliyetini düşürmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir (Kocurova vd., 2012; Yufeng, 2013; Sharifi vd., 2016; Shalash, 2017).

Katılaştırılmış yüzen organik damla metodu: Ekstraksiyon fazının toplanması, düşük yoğunluklu çözücü bazlı DSSME'de zorlu bir adımdır. Böylece, düşük yoğunluklu özütleme çözücülerinin toplanmasını kolaylaştırmak için çeşitli numune bölmeleri ve özütleme sistemleri tasarlanmıştır. Bununla birlikte, organik çözücünün katılaştırılması, özel kurulumlara gerek kalmadan son fazın toplanması için basit bir yöntemdir. Bu yöntemde, sudan daha düşük bir yoğunluğa ve ortam sıcaklığına yakın bir erime noktasına sahip (10–30°C) bir organik çözücünün küçük miktarda örnek çözeltisi yüzeyinde yüzdürülür. Bu çözelti karıştırıldıktan sonra buz banyosuna konularak bir süre beklenir. Bekleyen organik çözücü donar. Katılaştırılmış çözücü ayrı bir şişeye aktarılır ve analiz cihazına enjekte edilir analit tayini için uygun enstrümantal cihazı ile tayin gerçekleştirilir (Yamini vd., 2019; Babaç, 2019). Maliyetin az olması, kolay uygulanabilir, yüksek doğruluk ve kesinlik, ekstraksiyon süresinde zaman tasarrufu, organik çözücü kullanımının düşük düzeyde olması ve basit malzemelerle yapılması gibi avantajlara sahipken ekstraksiyon seçiminin zorluğu ve ekstraksiyon çözücüsünün dondurulması dezavantaj oluşturmaktadır (Babaç, 2019).

Supramoleküler Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (SUPRAS): Laboratuvarlarda kromatografik analizden önce örnek hazırlama esnasında organik çözücü tüketimini azaltarak doğru ve hassas analizler gerçekleştirebilmek için yeşil kimyanın önemi giderek artmaktadır. Bu nedenle, alternatifleri kullanarak numune kullanımının minyatürleştirilmesi ve iyileştirilmesi, birkaç araştırmacı tarafından tartışılan bir sorundur. Bu bakış açısı, sürfaktan bazlı örnekler için iyi bir seçim olduğunu göstermektedir. 2007 yılında Pérez-Bendito ve arkadaşları, bir alkil karboksilik asit esaslı çözücü ve bir yığın sulu numune arasında analit bölünmesine dayanan bir supramoleküler çözücü (SUPRAS) mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir (Li vd., 2013; Rezaia vd., 2013; Moradi vd., 2017).

SUPRAS'lar, suyla karışmayan sıvılar, farklı polariteler ve çok sayıda bağlanma yerine olanak sağlayan yüksek derişimlerde amfifillerden organik ve inorganik türler de dahil olmak üzere çeşitli tipteki maddeleri ekstrakte etme kabiliyetleri nedeniyle ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinde kullanılmakta olan çözücü sistemine dayanan bir mikroekstraksiyon yöntemidir (Li vd., 2013; Rezaia vd., 2013; Yılmaz ve Soylak, 2014; Alothman vd., 2015; Moradi vd., 2017; Seebunrueng vd., 2017; Campillo vd., 2018; Deng vd., 2019).

Supramoleküler çözücü bazlı ekstraksiyon tekniği, başlangıçta Watanabe ve arkadaşları tarafından iyonik olmayan misellerin sulu çözeltilerinin sıcaklığının (bulutlanma noktası sıcaklığının) belirli bir değerin üzerine çıkarılmasıyla oluşturulan bulanıklaşan bir özelliğe sahip bulutlanma noktası ekstraksiyonunun bazı organik ve inorganik bileşiklerin analiz duyarlılığını arttırmak için tercih edilen bir zenginleştirme yöntemi olmasından bu yana, ekstraksiyon yöntemlerinde yüzey aktif cisimlerinin kimyasal özelliklerine odaklanan önemli çalışmalar arasındadır (Moral vd., 2009; Li vd., 2013; Moradi vd., 2017).

Supramoleküler çözücüler, bir koaservatif ajanın (sıcaklık, pH, elektrolit vb.) etkisiyle sürekli bir fazda dağılmış yüzey aktif cisimlerine dayanan birleştirme işlemleri yoluyla kendiliğinden oluşan yapılardır. Sürekli fazda dağılmış amfifil gruplarından ve nano yapıli sıvılar olmak üzere iki ölçekte meydana gelen sıralı, kendi kendine montaj işlemi ile oluşan suyla karışmayan nanoyapılı sıvılardır (Moral vd., 2009; Li vd., 2013; Moradi vd., 2014; Aydın vd., 2015; Deng vd., 2019; Hafeza vd., 2019). Bu teknikte, yüzey aktif madde açısından zengin fazın küçük hacmi, bir adımda analitlerin zenginleştirilerek ekstraksiyonuna izin verir (Moradi vd., 2017).

Sümfaktanlar, amfifilik moleküller, kritik toplanma konsantrasyonlarından daha yüksek konsantrasyonlarda birbirleri ve su ile birleştirildiğinde miseller, veziküller, mikroemülsiyonlar ve sıvı kristaller gibi amfifilik birleşme yapıları oluşturmaktadır. Sıvı fazda karıştırılmış büyük miktarda yüzey aktif madde konsantrasyonu olduğunda, tüm yüzey aktif madde molekülleri için faz yüzeyinde toplamak için yeterli alan olmayabilir. Böylece, sümfaktanlar, misel ve ters misel olarak adlandırılan kümelerde toplanmaya başlayacaktır (Moradi vd., 2014; Moradi vd., 2017; Gissawong vd., 2019). Daha sonra, üretilen nanoyapılar, harici bir etkisiyle nano ve mikro ölçekli rejimlerde geniş bir boyut dağılımına sahip olan ve daha küçük olan bir mekanizma tarafından ayrılan büyük bir topluluğa kendiliğinden monte edilir (Moradi vd., 2014; Gissawong vd., 2019). THF, sadece bir dağıtıcı çözücü olarak değil, aynı zamanda dekanol, dekanolik asit veya 1-dekanol gibi uyarıcılar ilave edilerek kendi kendine birleşmesine neden olan koloidal yapı oluşturulur (Liv vd., 2013; Aydın vd., 2015).

SUPRAS' lar hidrofobik etkileşimlerin yanı sıra hem dispersiyon hem de hidrojen bağı etkileşimlerini içerir. İyonik olmayan misellerden oluşan SUPRAS'ın, özellikle çevresel ve biyolojik sıvı örneklerinden olmak üzere hidrofobik organik bileşiklerin ve

metallerin ekstraksiyonuna uygulanması, sürfaktan polar gruplarının doğasına ve analitler ile kurdukları etkileşimlerin türüne (yani iyonik, hidrojen bağı, katyon vb.) bağlıdır (Costi vd., 2010; Alothman vd., 2015; Aydın vd., 2015; Moradi vd., 2017; Hafeza vd., 2019; Gissawong vd., 2019).

Geleneksel örnek hazırlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında supramoleküler yapılardaki etkileşim alanları yüksek bir ekstraksiyon verimi ve kısa bir ekstraksiyon süresi, analiz esnasında farklı cihazlarla ölçüm kolaylığı sunarak büyük miktarlarda toksik madde gerektirmeden minimum seviyede çözelti tüketimi gibi avantajlara sahiptir. Supramoleküler çözücülerin, ucuz ve zararsız kimyasallar kullanılarak oda sıcaklığında hazırlanması, yöntemin en önemli avantajıdır (Yılmaz vd., 2014; Dimpe ve Nomngongo, 2010; Deng vd., 2019; Hefeza vd., 2019).

2.4.3. Derin Ötektik Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

İyonik sıvılar (IL), özel kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle genellikle mikroekstraksiyon yöntemlerinde “yeşil çözücü” olarak yaygın olarak kullanılırlar da IL'nin toksik etkisi ve biyolojik olarak bozunması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, piridinyum veya imidazolyum bazlı iyonik sıvılar tamamen “yeşil” değildir çünkü toksisiteleri geleneksel organik çözücülerle aynı veya daha fazladır. Ayrıca, IL'lerin daha fazla geliştirilmesi ve uygulamaları, yüksek maliyetleri ve saf formların gerekliliği nedeniyle sınırlı kalmıştır. IL'lerin toksisitesini ve yüksek maliyet sorunlarını çözmek için IL'lerle benzer fizikokimyasal özelliklere sahip olan yeni nesil derin ötektik çözücüler (DÖÇ'ler) ortaya çıkmıştır (Matong vd., 2017; Kanberoğlu vd., 2019).

DÖÇ'ler, iyonik sıvılara benzer şekilde fiziksel özellikleri (Viskozite, yoğunluk, yüzey gerilimi, iletkenlik, vb.), düşük buhar basıncı, yanmazlık, yüksek kimyasal, termal stabilite, çok çeşitli inorganik ve organik bileşikler çözme kabiliyeti gibi özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, DÖÇ'ler yalnızca IL'lerin yararlarına sahip değildir, DÖÇ'lerin sentezi çok daha basit ve ucuzdur ayrıca iyonik sıvılardan daha az toksiktir ve biyolojik olarak parçalanması kolaydır. DÖÇ'ler biyoyumlu bileşiklerden kolay hazırlanması ve basit laboratuvar koşullarında herhangi ekstra bir cihaza gerek kalmadan kolaylıkla hazırlanabilmesi, sentez sırasında herhangi bir yan ürün oluşmaması ve çevre dostu olmaları gibi daha iyi özelliklere sahip olması organik çözücülerin yanı sıra iyonik sıvılara da alternatiftir. Bu olumlu özelliklerden dolayı,

DÖÇ' ler geleneksel zararlı organik çözücüler ve IL' ler yerine ekstraksiyon çözücülerini olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Zhang vd., 2014; Huang vd., 2015; Xu vd., 2016; Lameia vd., 2017; Li vd., 2018; Safavi vd., 2018; Mako vd., 2018; Zhanga vd., 2018).

Derin ötektik çözücüler (DÖÇ), 2004 yılında Abbott ve arkadaşları tarafından ilk kez ortaya çıkmıştır. DÖÇ' ler, ekstraksiyon çalışmaları için kullanılan yeni tip çözücülerdir. (Safavi vd., 2018; Khataei vd., 2018; Kanberlioğlu vd., 2019; Liu vd., 2019). DÖÇ, bir hidrojen bağ alıcısı (HBA) (kuaterner amonyum veya fosfonyum tuzları) (genellikle kolin klorür olarak daha fazla dikkat çekmiştir çünkü daha ucuz ve biyolojik olarak parçalanabilir) ve moleküller arası hidrojen bağı (HBD) donöründen (aminler, karboksilik asitler, alkoller, polioller veya karbonhidratlar içeren (örneğin, üre, gliserol, karboksilik asitler veya polioller gibi HBD) fonksiyonel gruplarla birbirine bağlanan iki veya daha fazla bileşenden belirli mol oranlarında birleşerek oluşan düşük toksisiteye sahip bir ötektik karışımdır (Huang vd., 2015; Lameia vd., 2017; Shishov vd., 2017; Wang vd., 2017; Li vd., 2018; Akramipoura vd., 2018; Farajzadeha vd., 2018; Liu vd., 2019). DÖÇ' ler kendini oluşturan bileşenlerinden daha düşük bir erime(donma) noktasına sahiptir (Shishov vd., 2017; Wang vd., 2017; Akramipoura vd., 2018). DÖÇ' ler 25 °C'de sıvı haldedir. Bu, DÖÇ' lerin mikroekstraksiyon çalışmalarında kullanımı için bir avantaj sağlar (Matong vd., 2017). Genel olarak, DÖÇ bazlı HSSE yöntemlerinde, su ile karışabilen DÖÇ ilavesinden sonra, homojen bir çözelti oluşur. Bu nedenle, bulanık bir çözelti elde etmek için bir emülsiyonlaştırıcı çözücünün (genellikle tetrahidrofuran kullanılır) eklenmesi gerekir ve bir ultrasonik banyoda sonikasyon, toplanmış DÖÇ damlacıklarının sulu numuneye dağıtılması için sıklıkla kullanılır. Faz ayrımı genellikle santrifüjleme ile sağlanır (Shishov vd., 2017).

Bu avantajlara dayanarak, DÖÇ' ler organik ve materyal kimyası, katalitik işlemlerde, sentez, elektrokimya, metal ekstraksiyonu, metal oksit çözünmesi, ayırma işlemleri, ilaç ve biyodizel saflaştırma, DNA stabilizasyonu, nanoteknoloji ve geçiş metal katalizli reaksiyonları gibi birçok farklı alanda yeni nesil çözücüler olarak artan araştırma alanlarına sahiptir. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan geleneksel çözücülere göre DÖÇ' ler tercih edilmekle birlikte, ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinde DÖÇ'lerin uygulamaları, hidrojen bağlama kabiliyetleri ve sulu ortamlarda çözülebilirliklerinden dolayı sınırlandırılmıştır (Bi vd., 2013; Liu vd., 2019).

DÖÇ' lerin analitik kimya uygulamalarının son zamanlarda popüler hale gelmiştir. Literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıda anlatılmıştır.

Yılmaz ve Soylak yaptıkları çalışmada; koyun, sığır ve tavuk karaciğerinde bulunan demirin tayini için ultrason destekli kolin klorür- laktik asit derin ötektik çözücüsü yöntemi geliştirmişlerdir. 50 mg NIST SRM 1577b sığır karaciğeri sertifikalı referans maddeleri kullanılarak optimize edilerek gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla $0,026 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,085 \mu\text{g mL}^{-1}$, olarak bulunmuştur (Yılmaz vd., 2015).

Karimi ve arkadaşları; yenilebilir yağlarda kurşun ve kadmiyumun ligand kullanmadan ekstraksiyon ve zenginleştirilmesi için çözücü olarak derin ötektik çözücü kullanarak yöntem geliştirerek tayini için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) kullanmışlardır. Optimize edilmiş ekstraksiyon koşulları altında ve 28 g'lık bir yağ numunesi için kurşun ve kadmiyum için sırasıyla zenginleştirme faktörleri; 198,195 ve gözlenebilme sınırı ise 8 ve $0,2 \text{ ng kg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Yöntem, çeşitli yemeklik yağlarda kurşun ve kadmiyum tayinine başarıyla uygulanmıştır (Karimi vd., 2015).

Yılmaz ve Soylak; çevresel örneklerde kromun (III/VI) değerlik tayini için mikroenjeksiyon alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile birleştirilmiş emülsifikasyon sıvı faz mikroekstraksiyonuna dayanan ultrason destekli derin ötektik çözücü yöntemini geliştirmişlerdir. Gözlenebilme ve tayin sınırı, zenginleştirme faktörü sırasıyla $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$, $18,2 \mu\text{g L}^{-1}$, 20 olarak bulunmuştur (Yılmaz ve Soylak, 2016).

Thongsaw ve arkadaşları elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile su ve biyolojik örneklerde cıvanın türlendirilmesi ve tayini için basit, hızlı, duyarlı ve çevre dostu ultrason destekli derin ötektik çözücü sıvı fazlı mikro ekstraksiyon (UA-DES- LPME) yöntemi geliştirilmiştir. Cıva türlerinin belirlenmesi için bir ekstrakt olarak kolin-fenol bazlı DES (1:3, molar oran) kullanılmış, Hg^{2+} ile ditizon ve kompleksler içeren hidrofobik kompleksler daha sonra DES kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, Hg^{2+} ve CH_3Hg^+ gözlenebilme sınırları, sırasıyla $0,073$ ve $0,091 \text{ ng mL}^{-1}$ dir. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu, SRM-1566b istiridye dokusunun analizi ile doğrulanarak, yöntem farklı su ve tatlı su balığı örneklerinde civatayini için uygulanmıştır (Thongsaw vd., 2019).

Aydın ve arkadaşları, DÖÇ kullanarak kurkumin'in ayrılması zenginleştirilmesi bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirerek kolin klorür ve fenolün karıştırılmasıyla oluşan

derin ötektik çözücüsü ile mikroekstraksiyon çalışmasında pH 4,0' de kurkumin ekstrakte etmek için bir ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanmışlardır. Zenginleştirilmiş DÖÇ fazındaki kurkumin konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilerek zenginleştirme faktörü 12,5 olarak tespit ederek; yöntem gıda ve bitki çayı örneklerinde kurkumin tayinine başarıyla uygulanmıştır (Aydın vd., 2018).

Bağda ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, manganın DÖÇ temelli ekstraksiyonunda tayini için basit ve hassas bir yöntem geliştirmişlerdir. Kolin klorür (B4 vitamini) ve tartarik / oksalik / sitrik asitler içeren üç derin ötektik çözücü hazırlanmıştır. Ekstraksiyon parametreleri standart referans maddeleri (1573a domates yaprağı) kullanılarak optimize edilmiştir. Tayin limiti sırasıyla DÖÇ-tartarik, DÖÇ-oksalik ve DÖÇ-sitrik asit için, 0,50, 0,34 ve 1,23 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon yöntemi, fesleğen otu, ıspanak, dereotu ve salatalık kabukları gibi farklı örneklere ekleme geri kazanma çalışmalarıyla yöntem kontrol edilmiş ve geri kazanım değerleri kantitatif olarak elde edilmiştir (Bağda vd., 2017).

Yuvalı ve arkadaşları, (1-oktanol/tetrabutyl amonyum bromür (1:2)) içeren DÖÇ sistemini kullanarak, idrar, kan ve farmasotik örneklerde eser düzeyde bulunan eritrosinin tayini için bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir (Yuvalı vd., 2020). DÖÇ sisteminin karakterizasyonunu FTIR ve NMR yöntemleriyle gerçekleştirmiştir. Zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı, gün içi ve günler arası bağıl standart sapma değerlerini sırasıyla; 40, 3,75 $\mu\text{g L}^{-1}$, %2,6 ve %4,6 olarak belirtmiştir (Yuvalı vd., 2020)..

Zhu ve arkadaşları, çeşitli içecek örneklerinde aralarında eritrosininde bulunduğu sekiz sentetik pigmentin aynı anda zenginleştirilmesi ve ayrılması için bir DÖÇ esaslı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir (Zhu vd., 2018). Oktanik asit/tetrabutyl amonyum klorür (1:2) içerekl DÖÇ çözeltisi ile zenginleştirilmesi ve ayrılma işleminden sonra analitler HPLC ile tayin edilmiştir. Eritrosin için gözlenebilme sınırı değeri 0,032 ng mL^{-1} olarak verilmiştir.

2.4.4. Switchable Çözücü Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu (SHS-SFME)

Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinde; ekstraksiyon süresince ikincil atıklar üreten ve yüksek oranlarda toksik organik çözücü tüketimini minimuma indirmek için yeşil kimya kapsamında birçok ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu kapsamda toksisitesi yüksek çözücü kullanımını minimize ederek yüksek toksisiteye sahip çözücülerin

kullanımından kaçınılır. Bu da çevreci ve ekonomik açıdan yeni çözücülerin geliştirilmesi ve farklı uygulama alanları sunmaktadır (Habibiyan vd., 2017; Memon vd., 2017).

“Değiştirilebilir veya akıllı” çözücüler olarak adlandırılan switchable çözücüler; Jessop ve arkadaşları tarafından, 2005 yılında yeşil çözücü olarak ortaya çıkmıştır (Zhu vd., 2017; Habibiyan vd., 2017; Memon vd., 2017). Değiştirilebilir ekstraksiyon stratejisinde kullanılan çözücüler, ekonomik, toksik olmayan, güvenli ve çoğu tespit sistemiyle uyumlu ekstraksiyonlar sunar. Dolayısıyla, değiştirilebilir çözücüler doğa dostu bileşikler olarak kabul edilebilir. Değiştirilebilir çözücüler kullanmanın temel avantajı, dağıtıcı çözücüye gerek kalmadan analitlerin homojen bir faza ekstraksiyonunun kolaylığıdır (Erarpat vd., 2018; Tekin vd., 2019; Yuvali vd., 2020).

Switchable çözücüler (SHS)'lerin, fiziksel özelliklerini tersinir olarak değiştirebildiğinden dolayı yeni nesil çözücüler olarak dikkat çekmiştir. SHS' ler, CO₂ eklenerek veya çıkarılarak su ile karışabilen bir formdan başka bir forma geri dönüştüğü bir akıllı çözücü sistemidir. Amidinler ve üçüncül aminler, spesifik davranışa sahip değiştirilebilir bir grup çözücüdür. Amidinler ve üçüncül aminler, CO₂ ilavesiyle iki form arasında değiştirilebilen ve daha sonra azot, inert gaz ve / veya sodyum hidroksit ilavesiyle iyonik olmayan formlarına geri döndürülebilen değiştirilebilir çözücüler olarak belirlenmiştir. (Habibiyan vd., 2017; Memon vd., 2017; Wang vd., 2018). CO₂, kolay çıkarılması, düşük maliyeti ve düşük toksisitesi nedeniyle anahtarlama işleminde tetikleyici olarak kullanılır.(Wang vd., 2018). CO₂' in bu özelliklerinden dolayı, iyonik olmayan yapının iyonik hale dönüştürülmesi için uygun bir uyarıcı olarak, aminin suda çözünür bir karbonat tuzuna protonlanması amacıyla kullanılan ideal bir faz geçiş tetikleyicisidir (Habibiyan vd., 2017; Tekin vd., 2019; Yuvali vd., 2020). CO₂ eklendikten sonra, protonlanmış aminin bir hidrofilik karbonat veya bikarbonat oluşur ve bu su ile karışabilir hale gelir. Bu protonlanmış amin, azot, inert gaz veya sodyum hidroksit ile CO₂ uzaklaştırılarak tekrar eski haline dönüştürülebilir. Bu nedenle switchable çözücüler olarak adlandırılmaktadır (Habibiyan vd., 2017; Erarpat vd., 2018; Ararpat vd., 2019). SHS' ler; ekstraksiyon, ayırma ve zenginleştirme, bileşiklerin sentezinde ve kataliz reaksiyonları gibi birçok uygulama alanına sahiptir (Erarpat vd., 2018; Ahmar vd., 2018; Erarpat vd., 2019).

Switchable çözücülerin kullanım alanlarına ait bazı literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Fırat ve arkadaşları; yaptıkları çalışmada, alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile belirlenmesi için eser miktarda Cd'nin ekstraksiyonunda N, N-dimetilbenzilaminin switchable çözücüsünü kullanmışlardır.. Optimum koşullar altında, gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla 0,7 ve 2,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, standart referans malzeme (SRM 1633c), göl suyu ve atık su örneklerine ekleme- geri kazanma çalışmaları yapılmıştır ve (% 90-103) aralığında geri kazanma değerleri sağlamıştır (Fırat vd., 2018).

Durak ve arkadaşları; yaptıkları çalışmada Quechers ve SHS-SFME yöntemi ile, seçilen organoklor pestisitlerin ve hormonların gaz kromatografisi kütle spektrometrisi (GC-MS) ile eser analizi için bir ayırma- zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. SHS-SFME yönteminin musluk suyu, kuyu suyu, göl suyu, tıbbi atık su ve çay örneklerine uygulamışlardır. Geleneksel kalibrasyon grafiği kullanılarak çay numuneleri hariç tümü için yeterli geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. Çay örneklerinde analitlerin geri kazanım yüzdesini neredeyse % 100'e çıkarmak için matris uyumlu kalibrasyon standartları kullanmıştır. Domates örneklerine kombine QuEChERS ve SS-LPME yöntemi uygulanmış ve analit geri kazanımlarını önemli ölçüde iyileştirmek için matris eşleştirme de kullanılmıştır (Durak vd., 2020).

Khan ve arkadaşları, cıvanın ayrılma ve zenginleştirilmesi için değiştirilebilir çözücü bazlı sıvı fazlı mikro ekstraksiyon (SHS-SFME) ve ardından UV- Vis spektrofotometrik tayin yöntemi kullanılarak yeni ve çevre dostu bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Ditizon, 574.7 nm'de UV-Vis spektrofotometre kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlenen Hg (II) ile hidrofobik kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Sunulan çalışmada N, N-dimetilsikloheksilamin/ protonlanmış N, N-dimetil-sikloheksilamin karbonat solvent çifti kullanılarak gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve zenginleştirme faktörü sırasıyla; 0,19 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 40 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğu, NCS ZC81002B insan saç sertifikalı referans maddesi ile analiz edilerek değerlendirilmiş, yöntem, su ve saç örneklerindeki civa tayini için başarıyla uygulanmıştır (Khan ve Soylak, 2016).

Soylak ve arkadaşları, U (VI) 'nın SHS-SFME ve UV-Vis spektrofotometrik tayini için yeni ve yeşil bir yaklaşım ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmada; 1- (2-piridilazo)-2-naftol

(PAN) kompleks yapıcı madde, trietilamin (TEA) ve protonlanmış trietilamin bikarbonatın (P-TEA-BC) yeşil ve ucuz switchable çözücüsü olarak kullanılarak pH 9.0' da hidrofobik U (VI)-PAN kompleksinin mikroekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yöntem; su, tortu, toprak ve kaya örneklerine uranyum tayinine başarıyla uygulanmıştır (Soylak vd., 2016).

Lasarte-Aragone's ve arkadaşları, switchable çözücülerin kullanımına dayanan homojen bir sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntem, su örneklerinde bulunan triazin herbisitlerinin GC-MS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Swichable çözücü olarak 125 µL protonlanmış N,N-dimetilsikloheksilamin kullanılmıştır (Lasarte vd., 2015).

2.4.5. Homojen Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyonu

Homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (HSSE), ekstraksiyon için geniş bir temas yüzeyi sağlayan alıcı ve donör fazların iki fazın tamamen karışabilirliği ve daha sonra bu fazların analitlerin mikrolitre seviyesinde ekstrakte edilmesini sağlayan bir mikroekstraksiyon yöntemidir (Farajzadeh vd., 2009; Anthemidis ve Loannou, 2019).

Homojen sıvı - sıvı mikroekstraksiyonu; hızlı denge ulaşması, yüksek ekstraksiyon verimi, basit uygulama, düşük maliyet ve düşük çözücü tüketiminin avantajları nedeniyle örnek hazırlama basamağında basit bir zenginleştirme basamağıdır (Ebrahimzadeh vd., 2007; Farajzadeh vd., 2009; Anthemidis ve Loannou, 2019).

HSSE, sudaki çözünürlüğü yüksek olanasetonitril, metanol, aseton vb. gibi düşük dielektrik sabit organik çözücünün kullanılmasına dayanır, yani, bir faktör, iki farklı faz oluşturmak için homojen bir çözelti içinde bir faz ayrılması olgusu olarak kullanılır.(Ebrahimzadeh vd., 2007; Sorouraddin vd., 2017). HSSE' de fazlar arasındaki temas alanı pratik olarak SSE ve DSSME ile karşılaştırıldığında sonsuzdur, ara yüz yoktur, kuvvetli çalkalama ve karıştırmaya gerek kalmaz ve böylelikle hızlı kütle transferini kolaylaştırır (Ebrahimzadeh vd., 2007; Jamali vd., 2009; Abkenar vd., 2011; Yazdanfar vd., 2014; Sorouraddin vd., 2017; Anthemidis ve Loannou, 2019). Ayrıca, HSSE, ekstraksiyon sırasında organik faz ile sulu faz arasındaki sınırlı yüzey teması nedeniyle engellerin bulunmaması,denge durumuna hızla ulaşmasıve yüksek zenginleştirme faktörü ile kısa bir ekstraksiyon süresine sahip olma gibi avantajları bulunmaktadır (Farajzadeh vd., 2009; Sorouraddin vd., 2017; Anthemidis ve Loannou, 2019).

HSSE, ikili ve üçlü bileşen SHS sistemleri üzerinden uygulanmıştır. Üçlü bir çözücü sistemi kullanan homojen sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, enstrümantal analiz için basit ve yüksek güçlü bir ön-deriştirme yöntemi olarak geliştirilir ve uygulanır. Homojen bir sistem elde etmek için, iyon çifti oluşumuna, yüzey aktif madde sistemi ve pH' a bağlı sistem gibi çeşitli sistemler mevcuttur (Abkenar vd., 2011; Anthemidis ve Loannou, 2019).

Baroumand ve arkadaşları akış enjeksiyonlu alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (FI-FAAS) ile birlikte yüzdürme destekli yöntemi (HSSME-FA) ile birleştirilen homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, eser miktarda bakır ve kadmiyumun belirlenmesi için kullanılmıştır. Tiyol grupları ile verimli 2- (3,4-dihidroksifenil) -1,3-ditiolan (DHPDTO), kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Süreçteki tüm optimum koşulları uygulayarak, Cd ve Cu için gözlenebilir sınırları, doğrusal aralıklar ve %RSD hassasiyetleri (n=7) sırasıyla; 0,008 ve 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$; 0,08-40 ve 0,1-45 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve %3,4 ve %3.9 olarak elde edilmiştir. Önerilen yöntem musluk suyu, nehir suyu, kuyu suyu ve deniz suyunun analizi için kantitatif sonuçlar saptanmıştır (Baroumand vd., 2015).

Hassana ve arkadaşları, pestisitlerin (diazinon, klorpirifos ve trifluralin) tortu örneklerinden ekstraksiyonu için düşük yoğunluklu minyatürleştirilmiş homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonunu-gaz kromatografisi kütle spektrometresi tayini gerçekleştirerek temelinde basit, hızlı ve çevre dostu bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem, sudan düşük yoğunluklu bir çözücü n-heksan kullanılarak geliştirilen homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayanmaktadır (Hassan vd., 2010).

Abkenar ve arkadaşları, yeni bir Schiff bazı N, N-bis (diasetilmonoksim) -naftilen-1,8-diimin ile kompleks oluşturulduktan ve Cu^{2+} nin ekstraksiyonu ve tayini için basit ve etkili bir (su/ tetrabutilamoniyum iyonu (TBA)/kloroform), üçlü bileşen sistemi homojen sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem ile ekstraksiyon sonrası, doğal su örneklerinde Cu^{2+} iyonu tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemin doğruluğu ve uygulaması, farklı miktarlarda Cu^{2+} iyonu doğal ve sentetik sularda ekleme geri kazanma çalışmaları ile test edilmiştir (Abkenar vd., 2010).

Sheijooni-Fumani ve arkadaşları, pirinç ve tahıl örneklerinde aflatoksin B1 (AFB1) belirlenmesini homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu sonrasında floresans dedektörü- HPLC ile gerçekleştirilmiştir. Optimize koşullar altında, kalibrasyon grafiği 0,01- 1,0 ng g^{-1}

derişim aralığında doğrusaldır ve gözlenebilme sınırı $0,003 \text{ ng g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Shejjooni-Fumani vd., 2011).

Wanga ve arkadaşları, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve elektron yakalama detektörü (GC-ECD) ile gaz kromatografisi kullanılarak toprak örneklerinden bazı pestisit kalıntılarının analizi için yeni bir yöntem geliştirerek yöntemi gerçek toprak numunelerindeki hedef pestisit kalıntılarının belirlenmesi için başarıyla uygulamışlardır (Wanga vd., 2008).



3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi: Bu tez kapsamında Ni(II) tayini için geliştirilen yöntem sonrasında tayin işlemi Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Perkin Elmer marka Model A 800 (Norwalk, CT, USA) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alevli AAS'de yakıcı ve yanıcı hava/asetilen gazları karışımı kullanılmıştır. Analizlerde, alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin nebulizör kısmına direkt bağlı olan mikroenjeksiyon örnekleme sistemi kullanılmıştır. Bu sistem, mikro enjeksiyonun yapıldığı teflon bir yüzey ve örnekleme sistemini nebulizöre bağlayan kapiler bir borudan oluşmaktadır. Absorbans ölçümü şu şekilde yapılmaktadır; ekstraksiyon sonrası ekstraksiyon fazından bir mikropipet vasıtasıyla 100 µL alınıp bu sisteme enjekte edildi. Bu çözelti kapiler boru vasıtasıyla alevli AAS'nin nebulizör kısmına ve oradan da gerekli işlemlerden sonra aleve ulaşması sağlanmıştır (Al Othman vd., 2013; Yılmaz ve Soylak, 2013).

UV-Vis spektrofotometresi: Rodamin B ve eritrosin boyar maddelerinin sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi işleminden sonra analitlerin spektrofotometrik analizi için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi'nde bulunan mikro küvetli Hitachi UH 5300 model UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır.

Ultrasonik su banyosu: Çözelti hazırlama ve sonikasyon işlemlerinde Sonorex marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı: Faz ayrımı için analitik kimya araştırma laboratuvarındaki Rotofix 32A marka santrifüj kullanılmıştır.

Analitik terazi: Yapılan çalışmalar sırasında gerçekleştirilen bütün tartımlar için OHAUS Adventurer Pro model terazi (1 mg duyarlılıktaki) kullanılmıştır.

pH metre: Yapılan çalışmalardaki sulu çözeltilerin pH ölçüm ve ayarlamaları; Sartorius- PT-10 model (Göttingen, Germany), pH metrede gerçekleştirilmiştir.

Deiyonize su cihazı: Milli-Q-Direct 18 marka arıtım cihazı çalışmalar esnasındaki tüm deiyonize su ihtiyaçları için kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Stok ve ara stok çözeltileri: Nikel analizi için kullanılan standart çözelti 1000 mg L^{-1} stok çözeltisinden günlük olarak istenilen derişimlerde hazırlanarak kullanılmıştır.

Günlük olarak etanol-su karışımı içerisinde $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ Rodamin B stok çözeltisi ve $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ eritrosin stok çözeltisi hazırlanmıştır.

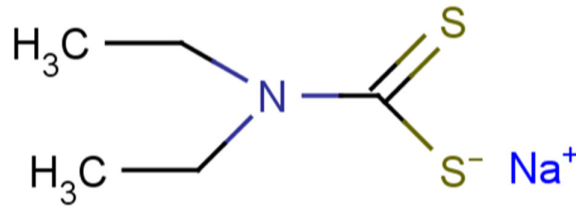
Tampon çözeltiler: Deneyle esnasında kullanılan tampon çözeltiler Tablo 2.1' de belirtilen tuzlardan ve çözeltilerden tamponu hazırlamak için istenilen miktarlarda alınarak deiyonize suda tamamen çözünmesi sağlanmış ve son hacimleri 1 L ' ye tamamlanmıştır.

Tablo 3.1. Kullanılan tampon çözeltileri hazırlamak için gerekli bileşenleri ve miktarları (Karatepe, 2006; Aydın, 2008).

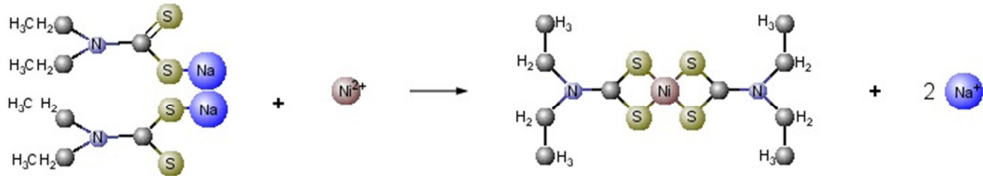
Tampon çözelti pH' ı	Gerekli kimyasallar ve miktarları		Son hacim
2,0	2,45 mL % 85 H_3PO_4	23,98 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 L
3,0	1,35 mL % 85 H_3PO_4	23,98 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 L
4,0	576 mL der. CH_3COOH	154 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1 L
5,05	29,63 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,81 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 L
6,0	21,09 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,61g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 L
6,0	5,0 mL der. CH_3COOH	117 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1 L
7,0	12,44 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,67 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 L
8,0	107 g NH_4Cl	8,0 mL der. NH_3	1 L
10,0	70 g NH_4Cl	570,0 mL der. NH_3	1 L

3.3. Nikelin Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Ni(II)'nin ekstraksiyon verimini artırmak için etanolde hazırlanan % 0,15 (w/v) sodyumdietilditiyokarbamat (DDTC) kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Sodyumdietilditiyokarbamat ve derin ötektik çözücü için kullanılan tetrabutilamonyum klorür ve dekanolik asit Sigma firmasından, tetrahidrofuran Merck firmasından temin edilmiştir. Şekil 3.1 de kompleksleştirici reaktif sodyumdietilditiyokarbamatın kimyasal formülü ve Şekil 3.2 de dietilditiyokarbamat ile Ni(II) iyonları arasında oluşan kompleks yapınının formülü verilmiştir.



Şekil 3.1. Sodyum dietil ditiyokarbamatın molekül yapısı



Şekil 3.2. Dietil ditiyokarbamatın Ni(II) ile oluşturduğu kompleks yapı (Sunderman, 1990)

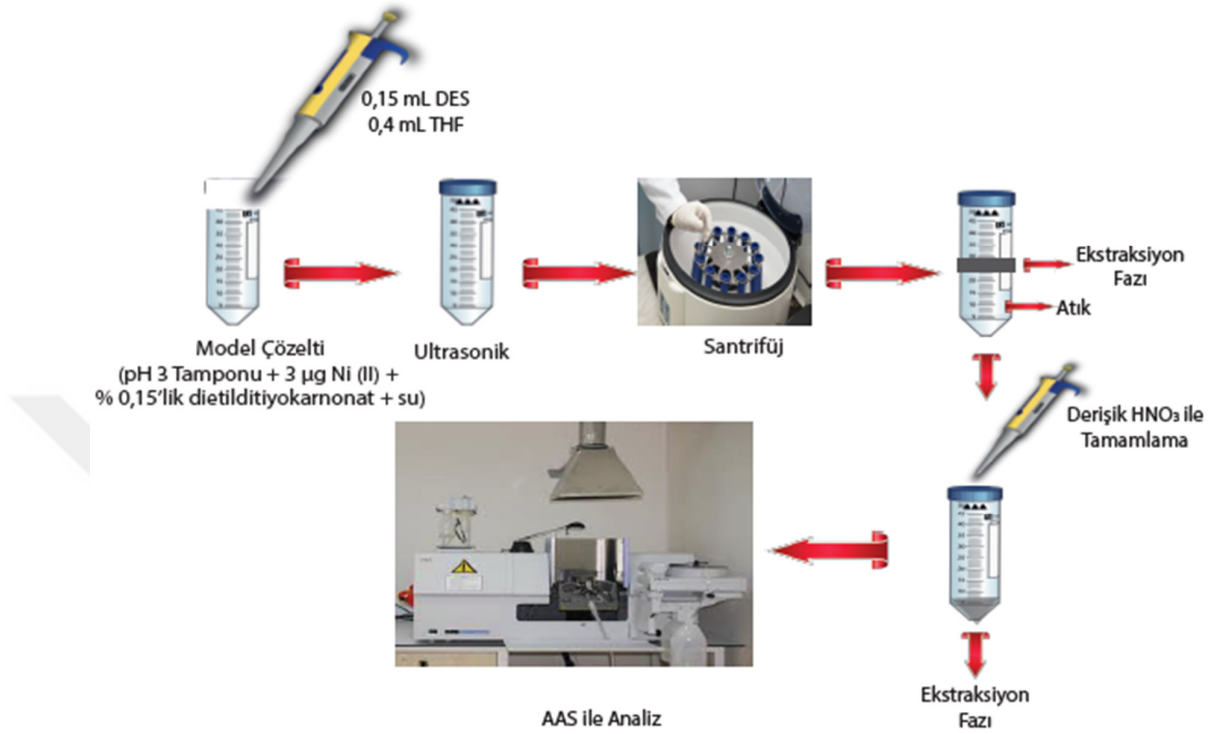
3.3.1. Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması

Derin ötektik çözücüleri hazırlamak için özel cihazlara gereksinim duyulmadan basit laboratuvar koşullarında hazırlanıyor olmaları en büyük avantajlarındandır. Uygun bir beherde DÖÇ hazırlamak için; farklı mol oranlarında tetrabutilamonyum klorür-dekanoik asit ötektik çözücüsü hazırlanmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan ötektik

karışım; homojen bir çözelti elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve ötektik karışım elde edilmiştir.

3.3.2. Zenginleştirme Yöntemi

Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilen mikroekstraksiyon yöntemi, Ni(II)'nin farklı matriks ortamlarından ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygulanmıştır. Bu amaçla yöntem optimizasyonu çalışmaları için model çözeltiler, 50 mL'lik santrifüj tüplerinde 3 µg Ni(II) içeren pH'sı 3,0' a ayarlanmış 10 mL'lik örnek çözelti ortamına, % 0,15 (w/v)' lik dietilditiyokarbamat kompleksleştiricisinden 0,2 mL ilave edilerek hazırlanmıştır. Çözeltiye dietilditiyokarbamat kompleksleştiricisi ilavesinden sonra model çözeltide kompleks oluşumu için 1-2 dakika beklenmiş ve sonra bu çözelti içerisine 0,1 mL tetrabutil amonyum klorür- dekanolik asit ötektik çözücüsü ve 0,25 mL terahidrofuran ilave edilmiş ve 35 KHz'de çalışan ultrasonik banyoda titreşim etkisi ile daha iyi bir karışım sağlanmış ve bu titreşim etkisi sayesinde çözelti içerisinde bulutumsu bulanık bir çözelti elde edildiği gözlenmiştir. Ni(II)-DDTC kompleksinin su fazı ortamı ile ekstraksiyon fazı ortamının ayrımının yapılması ve bu faz ayrımının hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi için 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjleme yapılmıştır. Santrifüjleme işlemi sonrası tüpün üst kısmında oluşan ekstraksiyon fazı, altta kalan su fazından enjektörle ayrıştırılarak ayırma sağlanmıştır. Tüpün içinde kalan ekstraksiyon fazı son hacim 0,5 mL olacak şekilde derişik nitrik asit ile tamamlanmıştır. Elde edilen çözelti mikroenjeksiyon ile atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Ni(II)'nin sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi sonrası alevli AAS ile tayinine ait şematik gösterim.

3.3.3. Yöntemin Gerçek Örnek Uygulamaları

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek; içme suyu, kaplama fabrikası atık suları ve göl suyu örneklerine, TMDA-53.3 fortified environmental water (eklemeli çevresel su) ve TMDA-51.3 Lake Ontario water (Ontario göl suyu) sertifikalı referans materyalleri kullanılarak yöntem uygulanmıştır. Toplanan su örneklerinde askıda katı madde olmadığı sürece direkt kullanımı gerçekleştirilmiştir, eğer askıda madde var ise 0,45 µm membran filtreden geçirildikten sonra kullanılmıştır.

Ayrıca gıda ve çeşitli su örneklerine herhangi bir analit eklemesi yapılmadan Ni (II) tayini gerçekleştirilmiştir. Alınan örnekler etüvde kurutulularak öğütülmüştür. Geliştirilen yöntem uygulanmadan önce değişen miktarlarda gıda ve sigara örneklerinden beherlere alınarak üzerlerine 10 mL HNO₃ ilave edilmiş ve ısıtıcı tabla üzerinde kuruluğa yakın şekilde buharlaştırılmıştır. Bu örneklere tekrar 10 mL HNO₃ ve 5 mL H₂O₂ eklenerek ısıtıcı tablada tekrar kuruluğa yakın şekilde buharlaştırılmıştır.

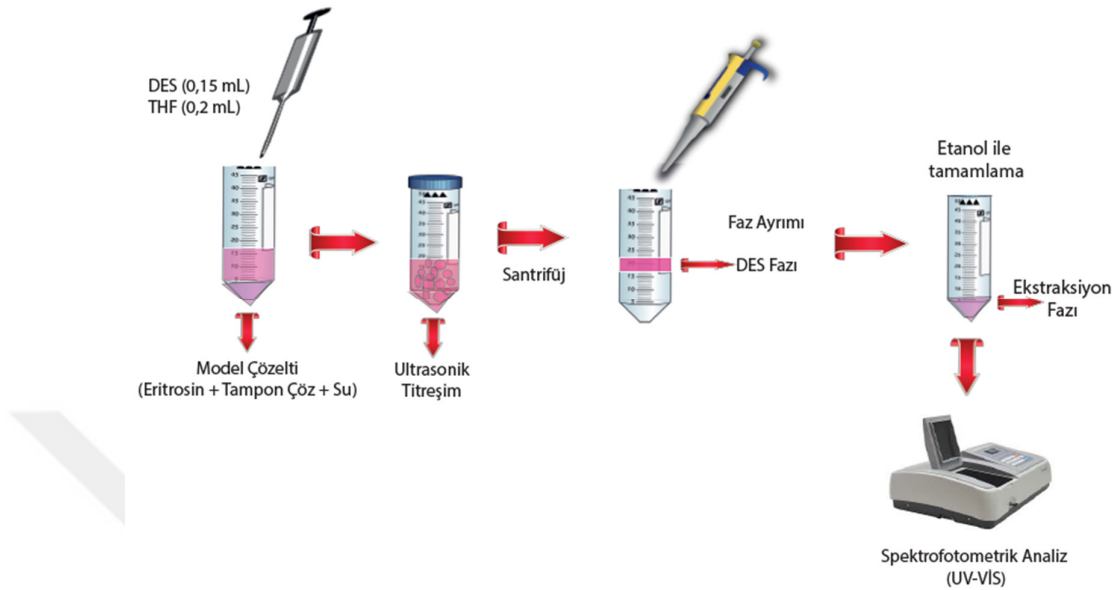
Beherlere deiyonize su ilave edilerek örnekler beherden alınmıştır. Çözünmeyen kısımlar için örnekler, mavi band süzgeç kağıdından süzülerek süzüntü deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanıp Ni(II)'nin tayini için zenginleştirme yöntemi uygulanmıştır.

3.4. Eritrosinin Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Eritrosin (E127) boyar maddesi Sigma–Aldrich (St. Loius, MO, USA) stok çözeltisi etanolde hazırlanmıştır. Derin ötektik çözücüyü hazırlamak için kullanılan tetra-n-bütillamonyum bromür ve dekanolik asit Sigma firmasından, tetrahidrofuran ise Merck firmasından temin edilmiştir.

3.4.1. Yöntem

Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilen mikroekstraksiyon yönteminin optimizasyonu, 50 mL' lik santrifüj tüplerinde 3×10^{-7} M eritrosin bulunan çözelti ortamına, pH'sı 3'e ayarlanan 10 mL son hacimli model çözeltiler hazırlanarak yöntem geliştirilmiştir. Model çözelti içerisine, öncelikle 0,15 mL tetrabutil amonyum bromür- dekanolik asit ötektik çözücüsünden ilave edilmiş, daha sonra bu çözeltiliye 0,2 mL tetrahidrofuran ilave edilerek elde edilen karışım 35 KHz de çalışan ultrasonik su banyosuna konulmuştur. Burada ultrasonik titreşimle birlikte çözelti bulutumsu bulanık görünümde ve moleküler boyutta misellerin oluştuğu gözlenmiştir. Eritrosin boyarmaddesinin ekstraksiyon fazına daha iyi bir faz ayrımının yapılarak, faz ayrımının hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için, çözelti 4000 RPM' de 5 dakika santrifüjleme yapılmıştır. Santrifüjleme işlemi yapıldıktan sonra, santrifüj tüpünün üst kısmında oluşan ekstraksiyon fazı, alt kısımdaki su fazından ayrılmıştır. Altta kalan su fazı enjektörle ayrıştırılarak, atılmıştır. Ekstraksiyon sonrasında kalan faz, etanol ile 0,5 mL' ye tamamlanarak son çözeltildeki eritrosin derişimi 540 nm'de UV-Vis spektrofotometre ile tayini gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Eritrosinin sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesinin şematik gösterimi.

3.4.2. Yöntemin Gerçek Örnek Uygulamaları

Her örneğin eritrosin içeriği geliştirilen yöntem ile çeşitli ilaç ve içme suyu örneklerine, Kayseri marketlerinden satın alınan meyve suyu tozlarına uygulamak amacıyla uygulanmıştır. 1,00 g vişne aromalı ve kuşburnu meyve tozu örnekleri tartılarak sırasıyla 40 mL ve 30 mL suda çözülerek kullanılmıştır.

3.5. Rodamin B' nin amin temelli homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu

Rodamin B (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA) etanol içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Deneilerde kullanılan sikloheksilamin ve sodyum klorür Merck firmasından (Darmstadt, Germany) temin edilmiştir.

3.5.1. Yöntem

Geliştirilen homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin optimizasyon çalışmaları, 6×10^{-7} M Rodamin B içeren 50 mL'lik santrifüj tüplerinde, pH'ı 11 olan model çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bu çözelti içerisine mikro hacimde ekstraksiyon fazı oluşturmak ve Rodamin B'yi bu faza ekstrakte etmek için 3,0 g NaCl ilave edilmiş, çözülmüş ve daha sonra 400 μ L sikloheksilamin ekstraksiyon çözücüsü ilave edilmiştir. Bu karışım yaklaşık 40-45°C sıcaklıkta 10 dakika 35 KHz de çalışan ultrasonik su

banyosuna konulmuş ve ultrasonik titreşim ile çözeltide bulutumsu yapının oluştuğu gözlenmiştir. Bu esnada model çözelti ortamındaki rodamin B' nin ekstraksiyon fazına ekstrakte olduğu görülmüştür. Faz ayrımını hızlı bir şekilde gerçekleştirebilmek için model çözelti 4000 RPM'de santrifüj edilmiştir. Santrifüjleme sonrasında sikloheksilamin fazı, santrifüj tüpünün üst kısmında bir faz oluşturmuş, alt kısımda kalan faz ise bir enjektörle ayrılmıştır. Geride kalan ekstraksiyon fazı etanol ile 1,0 mL'ye tamamlanarak, çözeltideki rodamin B derişimi UV-Vis spektrofotometresinde 550 nm'de tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirdiğimiz metodun doğruluğunu tespit etmek için kozmetik ve temizlik ürünlerine ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle Rodamin B' nin zenginleştirilmesi Şekil 3.5' de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Rodamin B' nin amin temelli mikroekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesine ve UV-Vis spektrofotometresi ile tayinine ait şematik gösterim.

3.5.2. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi, kozmetik marketlerinden temin edilen 2 adet ruj, 1 adet aseton (oje temizleme çözeltisi), 1 adet kolonya ve Kayseri marketlerinden temin edilen 1 adet cam temizleme suyu çözeltisine uygulanmıştır. Ruj örneklerinin hazırlanması; 0,1 gram ruj örneklerinden tartılarak üstüne 10 mL etanol ilavesi yapılarak karışım yaklaşık 30 dk ultrasonik banyoda ve 1

saat çalkalama banyosunda karıştırılmıştır (Soylak vd., 2011; Yılmaz ve Soy lak, 2018). Bu karışım daha sonra santrifüj edildiğinde üst kısımda çözücü fazına geçen rodamin-B çözeltisi, alt kısımda ise çözünmeyen kısım kalmıştır. Bu çözelti kısmından 0,1 mL alınarak homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Kolonya ve oje temizleme çözeltilerinden santrifüj tüplerine 10 mL alınarak çözeltide bulunan aseton ve alkolün sıcak su banyosunda (~50 °C) uzaklaştırılması sağlanmıştır. Geride kalan ~0.5 mL hacmindeki örnek son hacmi 10 mL olacak şekilde etanol/su karışımı ile tamamlanmış (Soylak vd., 2011; Yılmaz ve Soy lak, 2018) ve bu çözeltiden 1 mL alınarak yöntem uygulanmıştır.

3.6. Rodamin B'nin Switchable Çözücü kullanılarak Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

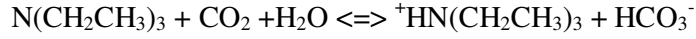
Rodamin B'nin ayırma ve zenginleştirilmesi için switchable çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu çalışmada Rodamin B'nin hidrofobik bir yapıya dönüştürülüp mikro hacimdeki hidrofobik trietil amin fazına ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hidrofobik trietil aminde, hidrofilik trietilamonyum bikarbonat yapısı sentezlenmiştir. Sentezlenen trietilamonyum bikarbonatın Rodamin B yapısını içeren çözelti ortamına ilave edildiğinde homojen çözelti elde edildiği gözlenmiştir. Bu çözelti ortamına NaOH ilave edilmiş ve hidrofilik yapıdaki trietilamonyum bikarbonattan tekrar mikro hacimdeki hidrofobik trietilamin fazı oluşturularak Rodamin B yapısı, trietilamin fazına ekstrakte edilmiştir.

Rodamin B etanol içerisinde çözülerek hazırlanmış ve kullanılmıştır. Trietilamin de Merck firmasından temin edilmiştir.

3.6.1. Trietilamonyum bikarbonatın Sentezi

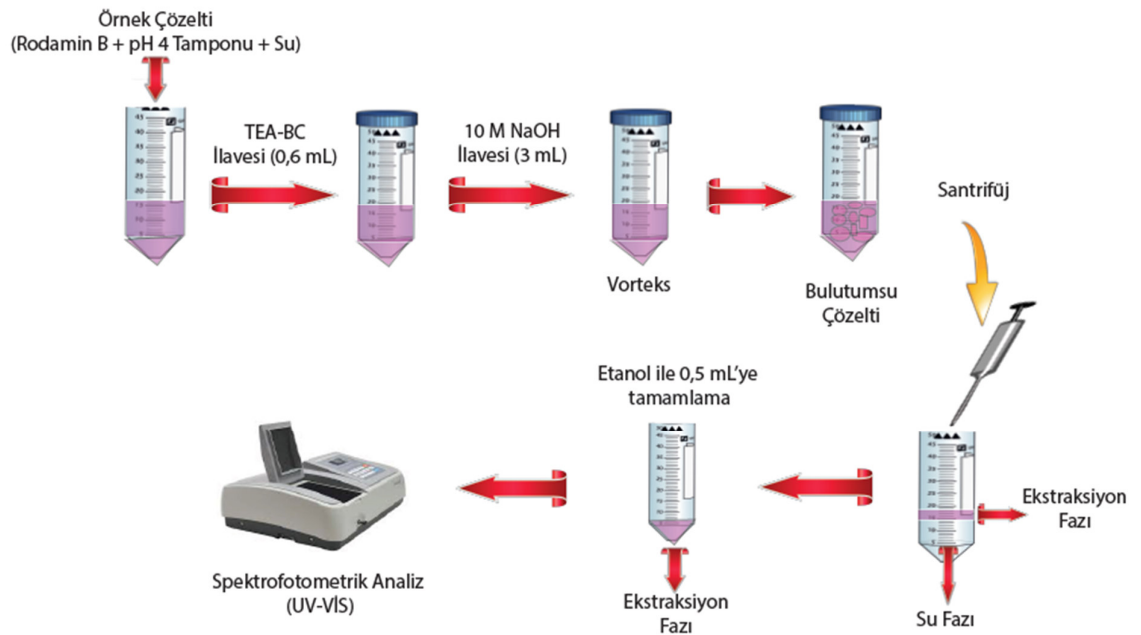
Switchable çözücüsü olarak trietil amin (TEA, apolar)-trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC, polar) yapısı kullanılmıştır. Switchable çözücüsünün polar yapısının sentezi için 1:1 oranına sahip eşit hacimde trietilamonyum ve deiyonize su kullanılmıştır. Bir cam şişeye trietilamin ve deiyonize su konularak elde edilen iki fazlı karışıma Ateş (Kahramanmaraş, Türkiye) firmasından sağlanan kuru buz (CO₂) belirli aralıklarla ilave edilerek oda sıcaklığında sürekli manyetik karıştırma altında karıştırılmaya devam edilmiştir. Kuru buz ilavesi, iki fazlı yapıdan reaksiyonun tamamlandığını gösteren tek faz gözlenene kadar kademeli olarak işlemlere devam edilmiştir. Sentezlenen switchable çözücü karışımı sonunda yaklaşık 200 mL protonlanmış trietilamonyum karbonat ekstraksiyon çözücüsü elde edilmiştir. Tam karışabilirliği sağlayabilmek için bu çözelti

oda sıcaklığında yaklaşık 3 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Trietilaminin protonlamasını gösteren sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



3.6.2. Zenginleştirme Yöntemi

Optimizasyon çalışmaları, santrifüj tüplerine Rodamin B içeren çözeltilere 1 mL pH 4,0 tamponu ilave edilerek model çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere içerisine 0,6 mL switchable çözücü (trietilamonyum bikarbonat (TEA-BC)) ilave edilerek 5 saniye karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Oluşan trietilamonyum bikarbonattan mikro hacimde trietil amin fazı oluşturularak analitin apolar faza ekstraksiyonu için 10 M NaOH'dem 3 mL eklenmiştir. Faz oluşumunu hızlandırarak Rodamin B'yi trietilamin fazına kolaylıkla ekstrakte etmek için 30 saniye boyunca çözelti vortekslenmiştir ve ekstraksiyon ve sulu fazların ayrılmasının gerçekleştirilmesi için çözelti 4000 RPM' de santrifüjlenmiştir. Santrifüjden sonra çözeltilerin alt kısmındaki su fazı enjektör yardımı ile ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Kalan organik faz etanol ile hacmi 0,5 mL' ye tamamlanarak UV-Vis spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Rh-B'nin switchable temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemin deneysel gösterimi Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6. Rodamin B'nin switchable çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi ve tayinine ait şematik gösterim.

3.7. Yöntemin Gerçek Örnek Uygulamaları

Geliştirilen swichable çözücü esaslı mikroekstraksiyon yöntemi Kayseri ilinden temin edilen baraj suyu ve kuyu suyu örneklerine ekleme- geri kazanma çalışmaları ile yöntem uygulaması gerçekleştirilmiştir. Su örnekleri 0,45 μm ' lik membran filtreden süzülerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.



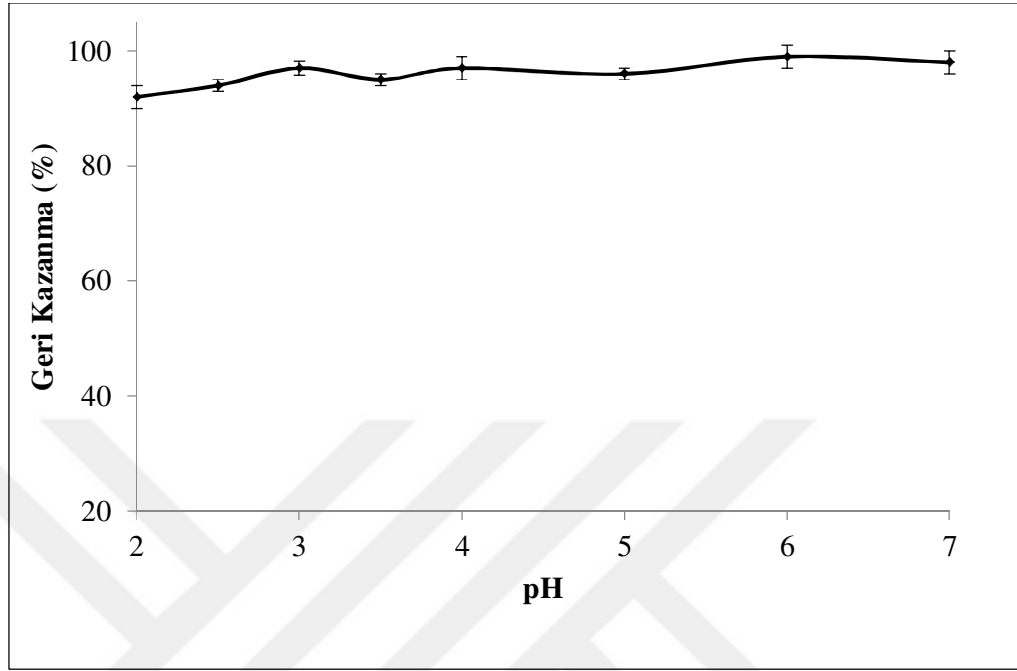
4.BULGULAR

4.1. Nikel (II) İçin Derin Ötektik özücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde Ni(II) iyonlarının kantitatif geri kazanılması üzerine etki eden pH, kompleksleştirici miktarı, derin ötektik çözücüsü türü ve hacmi, tetrahidrofuran hacmi, örnek hacmi ve yabancı iyonların etkisi gibi önemli parametreler incelenerek optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Optimize edilen yöntemin analitik parametreleri belirlendikten sonra geliştirilen yöntem, çeşitli su ve gıda örneklerindeki nikel içeriklerinin belirlenmesi için uygulanmıştır.

4.1.1. pH'nın Ni(II)'nin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Etkisi

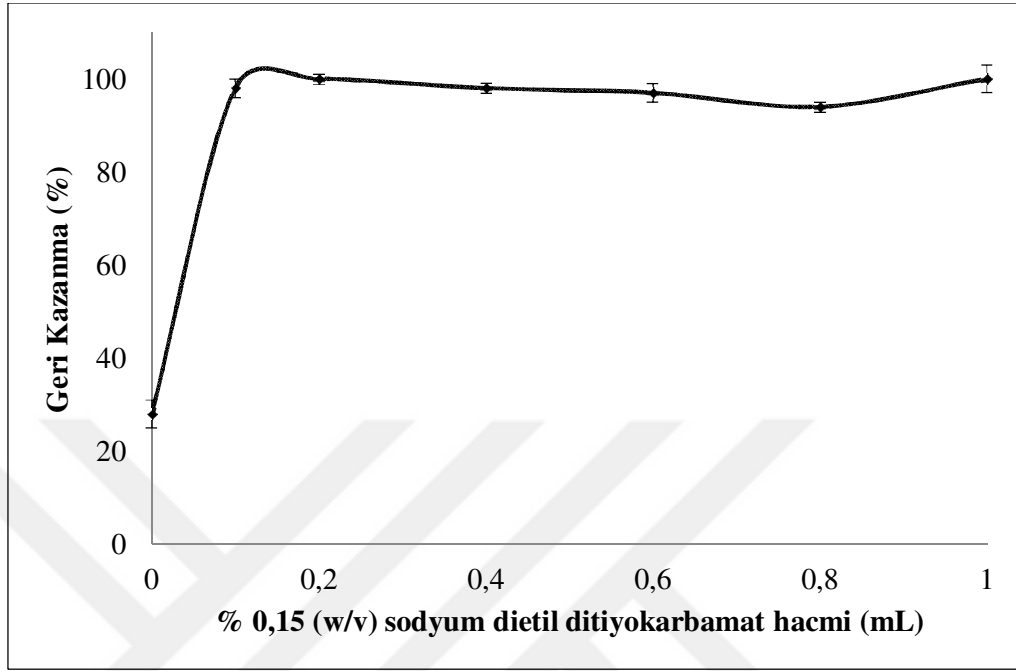
Ekstraksiyon alışmasında Ni(II) iyonlarının uygun bir kompleksleştirici ile kompleks oluşturarak kantitatif pH aralıklarını tespit etmek için pH 2,0-7,0 aralığında tampon çözeltiler kullanılarak farklı pH değerinde Ni(II)'nin kantitatif ekstraksiyonu için model çözeltiler hazırlanarak yöntem uygulanmış ve geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin analizi alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel alışmalar sonucu elde edilen veriler incelendiğinde çalışılan tüm pH aralıklarında sonuçların kantitatif olduğu görülmüştür. Bunun nedeni kararlı ve hidrofobik Ni(II)-diethylammonium kompleksinin oluşumu pH 2,0 ile 7,0 arasında meydana gelir. Bu verilerde göz önünde bulundurularak daha sonraki çalışmalar için örnek çözelti pH'sı 3,0 olarak seçilerek devam edilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Ni(II) geri kazanma değerine pH'ın etkisi (N: 3).

4.1.2. Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Miktarının Ni(II) için Geri Kazanma Üzerine Etkisi

Derin ötektik çözücü fazına Ni(II)'nin ekstraksiyon verimliliğini artırabilmek için uygun bir kompleksleştirici ile kompleks oluşturması gerekmektedir. Bu etkileşimi sağlayarak Ni(II)'nin geri kazanma verimini arttırmak için sodyum dietil ditiyokarbamat (Şekil 4.2) kullanılmıştır. Kantitatif dietil ditiyokarbamat niceliğini tespit etmek için pH' ı 3,0 olan model çözeltilere 0 ile 1mL arasında değişen miktarlarda % 0,15' lik (w/v) sodyum dietil ditiyokarbamat çözeltisi ilave edilmiştir. Ligand olmadan geri kazanma değeri %30'un altında olduğu 0,2 mL ligand ilavesi ile kantitatif sonuçların elde edildiği görülmektedir. Artan dietilditiyokarbamat hacminde de geri kazanma değerlerinde değişiklik gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, optimum değer olarak 0,2 mL sodyum dietilditiyokarbamat ilavesi seçilmiştir. Kompleksleştirici miktarı tarama sonuçları Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2. Ni(II) geri kazanma değerine ligand miktarının etkisi (N: 3).

4.1.3. Ni(II)'nin Geri Kazanma Değeri Üzerine Derin Ötektik Çözücü Bileşenlerinin Mol Oranlarının Etkisi

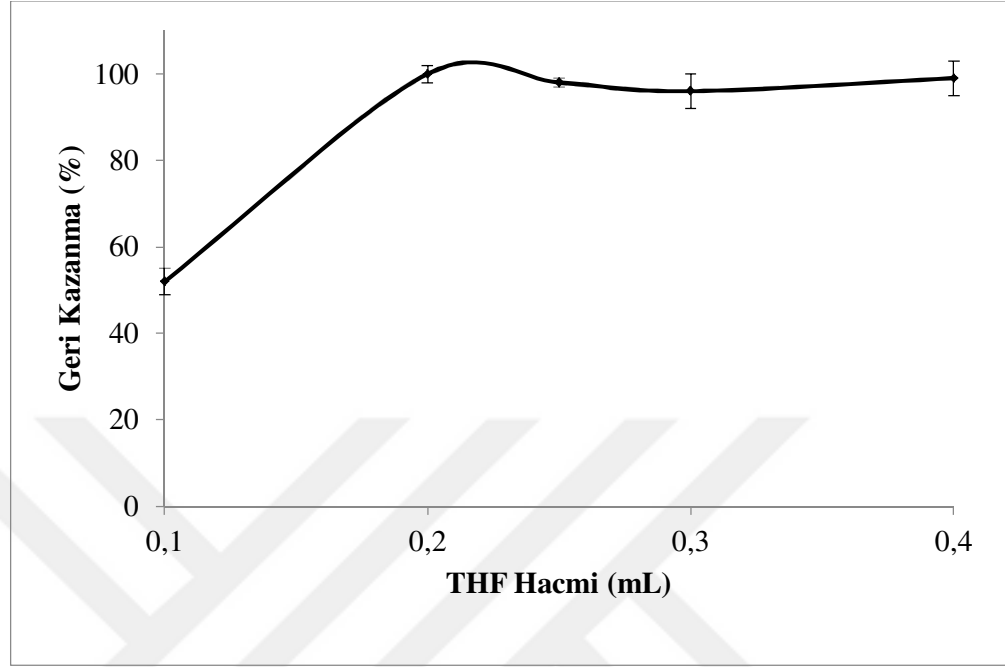
Mikrostraksiyon yöntemlerinde ekstraksiyon fazını oluşturan çözücünün bileşenleri ve miktarları optimizasyonu yapılması gereken parametreler arasında yer almaktadır. Bu nedenden dolayı tetrahidrofuran ilavesiyle su ile karışmayan misel oluşturan ötektik çözücüsünün analitin ekstraksiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Farklı mol oranlarında hazırlanan derin ötektik çözücülerin Ni(II) iyonu ile etkileşimi farklı olacağından dolayı kantitatif ekstraksiyon için tetrabutil amonyum klorür-dekanoik asit ötektik çözücüsü farklı oranlarda hazırlanarak pH' ı 3,0 olan, 0,2 mL kompleksleştirici içeren çözelti ortamına ilave edilmiştir. Ni(II)'nin ekstraksiyon fazına kantitatif ekstraksiyonu için geri kazanma değerleri, tetrabutilamonyum klorür-dekanoik asit ötektik çözücüsünün mol oranları 1: 3 ve 1: 4 oranlarında kantitatif olarak elde edilmiştir. Bu ötektik çözücü kullanılarak gerçekleştirilen faz ayrılması 1:3 mol oranında da iyi gerçekleştiği için optimum tetrabutilamonyum klorür-dekanoik asit mol oranı 1: 3 olarak seçilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu mol oranındaki DÖÇ kullanılmıştır.

4.1.4. Ni(II)'nin Geri Kazanma Değerine Derin Ötektik Çözücü (DÖÇ) Hacminin Etkisi

Derin ötektik çözücü hacminin Ni (II) iyonunun ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisi, diğer deney koşulları sabit tutularak 0,1- 0,3 mL arasında farklı hacimlerde DÖÇ içeren çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmış , elde edilen sonuçlara göre Ni (II) için geri kazanma değerleri, çalışılan tüm hacimler için kantitatif olduğu belirlenmiştir. Devam eden çalışmalarda optimum DÖÇ hacmi 0,1 mL olarak seçilmiştir.

4.1.5. Ni(II)'nin Geri Kazanma Değerine THF Hacminin Etkisi

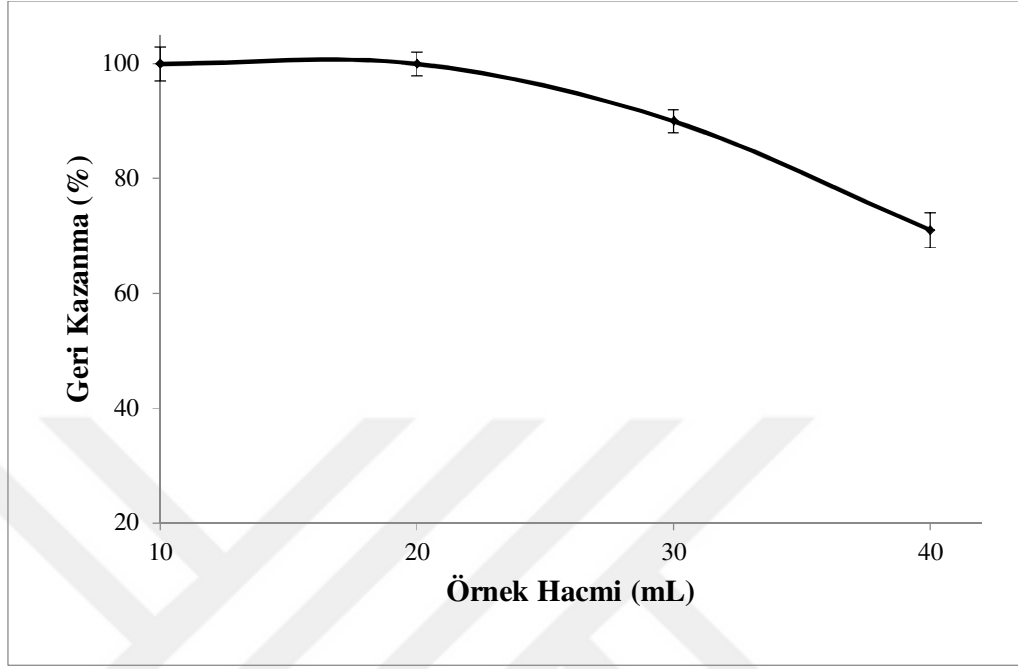
Sıvı faz mikroekstraksiyon çalışmalarına bakıldığında analitin kantitatif ekstraksiyon verimliliğine yol açan etkili ekstraksiyon fazı elde etmek için, emülgatör çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) seçilmiştir. Örnek çözeltilisine THF ilave edildiğinde, DÖÇ fazı emülsifikasyonu başlar, DÖÇ agregaları suda / THF'de çözünmez hale gelir ve sulu numune fazından DÖÇ açısından zengin faza analit ekstraksiyonu meydana gelir. Nikelin ekstraksiyon verimine THF'nin etkisini tespit edebilmek için model çözeltilere, artan hacimlerde (0,1-0,4 mL aralığında değişen) THF ilave edilmiş ve yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.3' de verilmiştir. 0.2 mL THF hacminde daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda 0,25 mL THF kullanılmıştır.



Şekil 4.3. Ni(II) geri kazanma değerine THF hacminin etkisi (N: 3).

4.1.6. Ni(II)'nin Geri Kazanma Değerine Örnek Hacminin Etkisi

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi optimum deneysel koşullar altında, 10-40 mL aralığında değişen hacimlerde çözeltiler hazırlanarak örnek hacminin geri kazanma değerleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Ni(II) için geri kazanma değerleri 30 mL örnek hacmine kadar elde edilen tüm sonuçların kantitatif, üzerindeki örnek hacimlerinde ise kantitatif olmadığı görülmüştür (Şekil 4.4). 30 mL örnek hacminde son hacim 0,5 mL olduğu dikkate alınarak yöntemin zenginleştirme faktörü 60 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4. Ni(II) geri kazanma değerine örnek hacminin etkisi (N: 3).

4.1.7. Ni(II)'nin Geri Kazanma Değerine Matris Etkisi

Gerçek örnek ortamında bulunan ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininde yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek farklı derişimlerdeki bazı metaller ve anyonların Ni(II) iyonlarının kantitatif ekstraksiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.1' de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, incelenen matris iyonlarında belirtilen derişimlerde geliştirilen yöntemin başarılı bir şekilde uygulanarak kantitatif geri kazanma değerleri elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 4.1. Ni(II) geri kazanma değerine bazı matris iyonlarının etkisi (N=3).

İlave Edilen Tür	Eklenen Madde	Konsantrasyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri Kazanma (%)
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	95 \pm 2
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	97 \pm 2
Mn^{2+}	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	91 \pm 1
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1000	92 \pm 1
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2500	94 \pm 2
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	99 \pm 2
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.5	92 \pm 1
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5	97 \pm 2
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5	97 \pm 3
Na^+	Na_2SO_4	250	99 \pm 2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	250	98 \pm 2
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,5	98 \pm 3
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	100	100 \pm 1

4.1.8. Yöntemin Analitiksel Parametreleri

Derin ötektik çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemiyle Ni(II)'nin zenginleştirildiği yöntemde gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, % bağıl standart sapma, zenginleştirme faktörü gibi çeşitli analitiksel parametreler belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırının (TS) tayini için 10 paralel kör numunesine Ni(II)'nin ayırma ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Gözlenebilme sınırı $3s/m$ formülü ile (s =Kör örneklerin absorbanasının standart sapması, m = kalibrasyon doğrusundan elde edilen eğim), tayin sınırı ise $10s/m$ formülü ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 60 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındığında gözlenebilme sınırı $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı değeri ise $0,43 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde % bağıl standart sapma $150 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni (II) çözeltisinin tekrarlanan beş tayini için % 3,2 olarak bulunmuştur. Analizde, model çözelti ortamında artan derişimlerde Ni (II) iyonları içeren standart çözeltiler hazırlanarak, analiz

kalibrasyon eğrisini oluşturmak için kullanılmıştır. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,9995 tayin katsayısı (r^2) ile $y=0.0075x - 0.0002$ şeklindedir. (y =Absorbans değeri, x = Derişim). Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde 30 mL örnek çözelti hacmine kadar Ni(II) kantitatif elde edildiği için 0,5 mL son hacime bölünmesi ile zenginleştirme faktörü değeri 60 olarak belirlenmiştir.

4.1.9. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğunu değerlendirmek için TMDA 51.3 Lake Ontario Water (Ontario göl suyu) ve TMDA-53.3 fortified water (Metal ilavesi yapılmış) sertifikalı referans maddelerine uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2' te verilmektedir ve geri kazanımlar % 97-105 arasında değişmektedir. Ayrıca geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi atık su ve göl suyu örneklerine farklı miktarlarda nikel (II) ilavesi yapılarak çalışılmıştır. Geliştirilen yöntem 3 paralel şekilde uygulanarak son hacimdeki Ni(II) derişiminin tayini AAS' de gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.3' de verilmektedir. Analit için yüzde geri kazanım değerleri % 91-98 aralığındadır, bu nedenle sertifikalı referans maddesi ve ilave geri kazanım deneyleri için geri kazanım değerleri, sunulan DÖÇ-SFME yönteminin ayırma/ zenginleştirme yönteminin başarılı bir şekilde uygulandığını göstermektedir. Geliştirilen DÖÇ-SFME yöntemi, Kayseri, Türkiye'den farklı su örneklerine ve Kayseri' den temin edilen, yiyecek ve sigara örneklerinin analizinde kullanılmıştır Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4 ve 4.5' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı Sertifikalı Referans Maddelerinde Ni(II) Analizi Sonuçları (N: 3).

	TMDA 53.3 Metal ilave edilmiş referans maddesi	TMDA 51.3 Ontario göl suyu referans maddesi
Sertifika Değeri ($\mu\text{g L}^{-1}$)	313	68,3
Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	331 \pm 18 ^a	66,2 \pm 7,0
Geri Kazanma (%)	105	97

^a $\bar{X}_{\text{ort}} \pm s$ (\bar{X}_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s : standart sapma).

Tablo 4.3. Farklı su örneklerinden Ni(II) için ekleme-geri kazanma sonuçları (N: 3).

Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Atık Su		Göl Suyu	
	Bulunan (μg)	Geri Kazanma (%)	Bulunan (μg)	Geri Kazanma (%)
0	110 \pm 3 ^a	-	TSA ^b	-
33,3	143 \pm 3	99	30,7 \pm 0,1	93
66,6	170 \pm 0	91	60,7 \pm 0,0	91

^a $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s : standart sapma).

^bTSA: Tayin sınırının altında,

Tablo 4.4. Ni(II)'nin Tayini için Geliştirilen Yöntemin Bazı Su Örneklerine Uygulanması (N=3).

Örnek	Bulunan, $\mu\text{g L}^{-1}$
Atık Su-I	0,50 \pm 0,08
Atık Su-II	2,46 \pm 0,10
Deniz Suyu	TSA
İçme Suyu	TSA
Kuyu Suyu	TSA

^aTSA: Tayin sınırının altında,

^b $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s : standart sapma).

Tablo 4.5. Ni(II)'nin Tayini için Geliştirilen Yöntemin Bazı Gıda Örneklerine Uygulanması (N=3).

Örnek	Bulunan, $\mu\text{g g}^{-1}$
Soğan	TSA
Maydanoz	TSA
Sigara	0,25 \pm 0,03

^aTSA: Tayin sınırının altında,

^b $X_{\text{ort}} \pm s$ (X_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s : standart sapma).

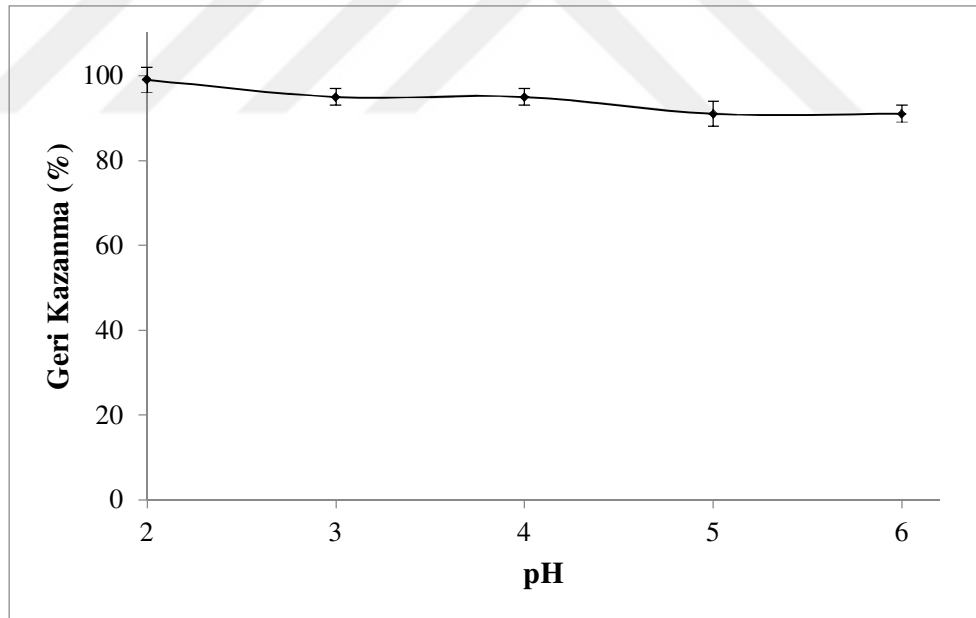
4.2. Eritrosin için Yeni Bir Mikroekstraksiyon Yaklaşımı

Derin ötektik çözücüler kullanılarak sıvı fazda bulunan eritrosinin farklı matris ortamlarından ayırma ve zenginleştirilmesi üzerine etki eden çözeltinin pH'sı, DÖÇ türü ve hacminin etkisi, THF hacminin etkisi, örnek hacminin etkisi ve yabancı türlerin etkisi gibi analitik parametreler incelenerek optimizasyonu yapılmıştır. Eritrosinin tayini

için önerilen bu yöntem farklı matriks ortamlarına sahip örneklerde bilinen miktarlarda eritrosin ilave edilerek geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Eritrosinin Geri Kazanma Değeri Üzerine pH Etkisi

Model çözeltinin pH değeri, analitin ekstraksiyon verimliliğini etkileyen temel parametrelerden biridir. Geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemiyle eritrosinin tayininde kantitatif ekstraksiyon veriminde, pH'ın etkisini belirlemek için eritrosin içeren model çözeltinin pH'sı 2,0- 6,0 aralığında değiştirilerek geliştirilen yöntem uygulanmış ve analit derişimleri UV-Vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Şekil 4.5' de de görüldüğü gibi geri kazanma değerleri çalışılan tüm pH aralığında kantitatif olarak elde edilmiştir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde model çözeltinin pH' dan etkilenmediği için ilerleyen çalışmalarda çalışma pH' sı pH 3,0 olarak seçilmiştir.



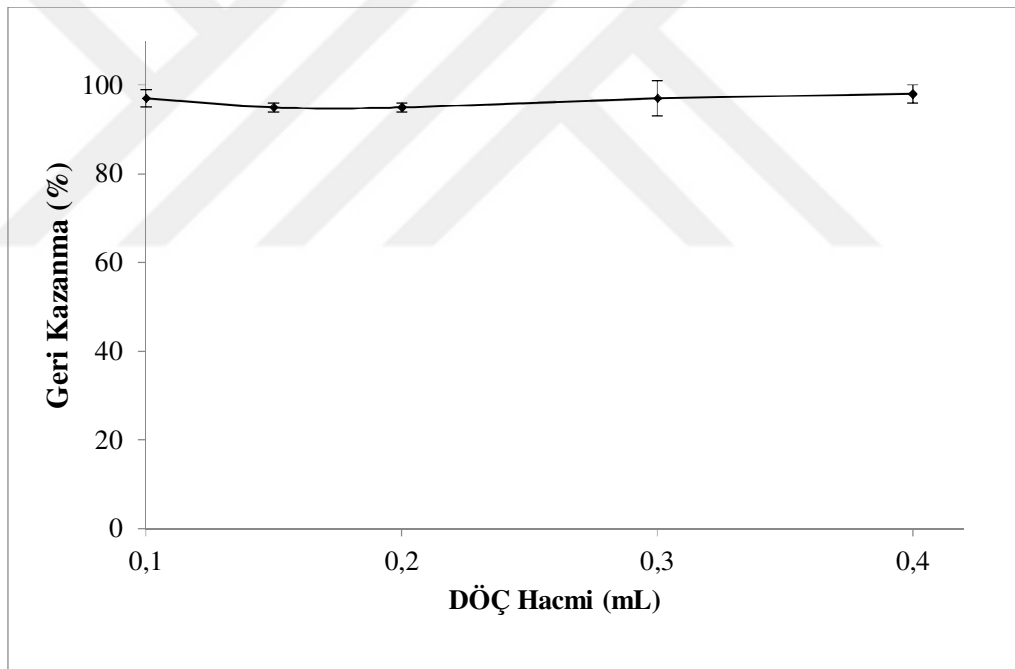
Şekil 4.5. Eritrosinin geri kazanma değeri üzerine pH etkisi (N: 3).

4.2.2. Eritrosinin Geri Kazanma Değeri Üzerine Derin Ötektik Çözücüsünün Mol Oranı ve Hacminin Etkisi

Eritrosinin ekstraksiyonunda, tetrabutil amonyum bromür- dekanolik asitin farklı mol oranları hem kantitatif geri kazanma değerleri hemde ekstraksiyon gerçekleştirildikten sonra faz ayrımını kolaylıkla gerçekleştirebilmek için dikkat edilmesi gereken parametrelerden biridir. Tetrabutil amonyum bromür- dekanolik asit çözücüsü 1: 2, 1: 3

ve 1: 4 mol oranlarında hazırlanarak yöntem uygulanmış ve ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Geri kazanma değerleri tüm mol oranlarında kantitatif olarak elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda tetrabutil amonyum bromür-dekanoik asit çözeltisinin mol oranı 1:2 olarak seçilmiştir.

Çözelti ortamında bulunan eritrosin boyar maddesinin kantitatif ekstraksiyonu için gereken optimum DÖÇ (1:2) çözelti hacmini saptamak için (0,1 mL–0,4 mL) aralığında değişen farklı hacimlerde ekstraksiyon çözücüsü içeren model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.6'da gösterilmiştir. 0,1-0,4 mL DÖÇ ilavelerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Sonraki çalışmalar için DÖÇ hacmi 0,15 mL olarak seçilmiştir.

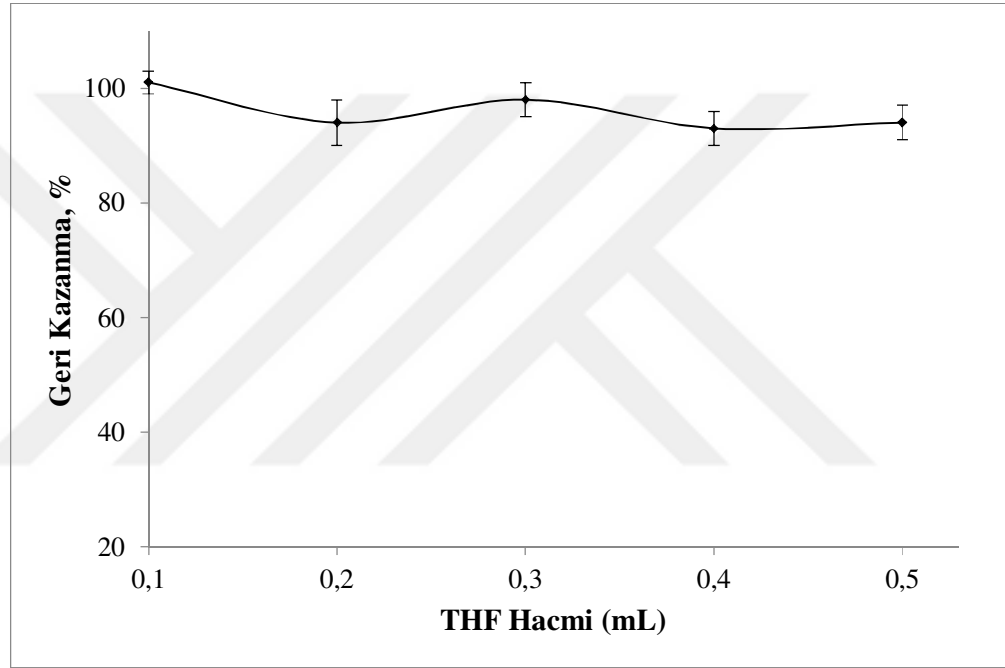


Şekil 4.6. Eritrosinin geri kazanma değerine DÖÇ hacminin etkisi (N: 3).

4.2.3. Eritrosinin Geri Kazanma Değeri Üzerine Tetrahidrofuran Hacminin Etkisi

Sıvı faz mikroekstraksiyon çalışmalarına bakıldığında; tetrahidrofuran apolar özellikte ötektik çözücüsünün model çözelti ortamında kolay bir şekilde dağıtımını sağlayarak misel oluşturmak için etkilidir ve sulu fazdaki yüzey alanının artmasıyla eritrosinin ekstraksiyon verimi artmaktadır. Eritrosinin geri kazanma verimi üzerine, ekstraksiyon çözücüsü ile birlikte bulunması gereken THF'in hacminin etkisi araştırılmıştır. 0,15 mL DÖÇ içeren model çözeltilere, THF misel oluşturucu ajanın etkisi 0,1-0,5 mL arasında

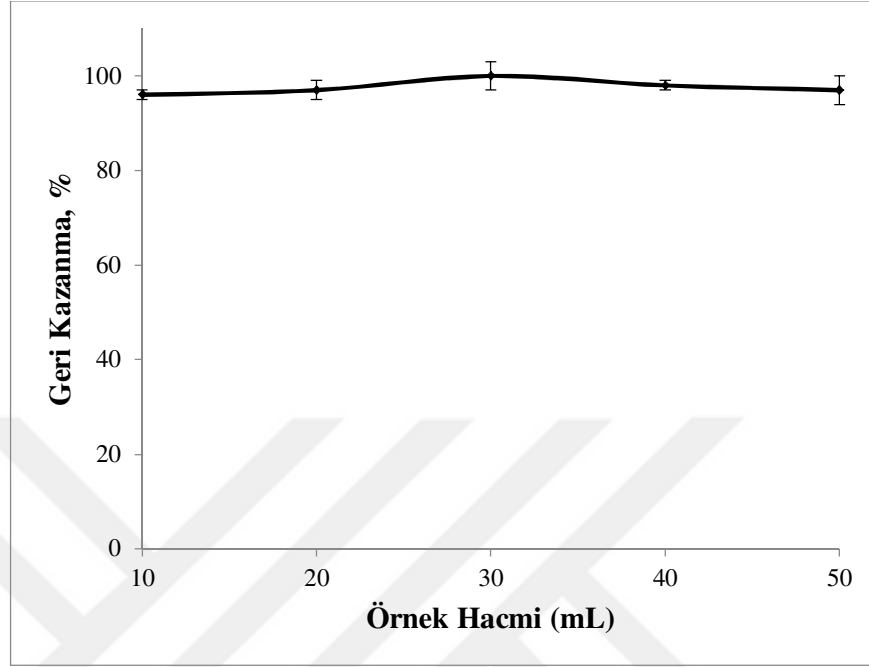
değişen hacimlerde THF ilave edilerek araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.7' de gösterilmiştir. Eritrosinin geri kazanımı için çalışılan tüm hacimlerde THF ilavelerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda tüm THF ilavelerinde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Sonraki çalışmalar için THF hacmi 0,2 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.7. Eritrosinin geri kazanma değerine THF hacminin etkisi (N: 3).

4.2.4. Eritrosinin Geri Kazanma Değeri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacmi zenginleştirme faktörünün belirlenmesinde önemli bir faktördür. Bu nedenle eritrosinin tayini için geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde hacmi 10 ile 50 mL hacim aralığında ki model çözeltilere yöntem uygulanarak örnek hacminin etkisi araştırılmıştır. UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen geri kazanım değerleri, 50 mL örnek hacmide dahil olmak üzere elde edilen tüm hacimlerde kantitatif olarak bulunmuştur (Şekil 4.8). Son hacim 0,5 mL olduğu dikkate alınarak 100 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.



Şekil 4.8. Eritrosinin geri kazanma değerine örnek hacminin etkisi (N: 3).

4.2.5. Eritrosinin Geri Kazanma Değeri Üzerine Matris Etkisi

Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerle uygulanması esnasında seçiciliğini tespit etmek için, gerçek örnek ortamında mikroekstraksiyon yönteminde bozucu etki yapabilecek çeşitli katyonlar, anyonlar ve boya maddelerinin eritrosin boyarmaddesinin analizindeki bozucu etkileri incelenmiştir. Model çözeltilere farklı derişimlerde matris türleri ilave edildikten sonra, geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır (Tablo 4.6). İncelenen tüm matris türleri için geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin eritrosinin zenginleştirilmesinde belirtilen derişimlerde kantitatif tayininin mümkün olduğunu göstermektedir. Geliştirilen yöntem, eritrosin için iyi seçiciliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.6. Eritrosinin geri kazanma değerine bazı matriks türlerinin etkisi (N=3).

İlave Edilen Tür	İlave Edilen Miktar (mg L ⁻¹)	Geri Kazanma (%)
K ⁺	500	95±3 ^a
Ca ²⁺	1000	101±2
Mg ²⁺	250	98±2
Cd ²⁺	10	96±3
Cu ²⁺	10	92±2
SO ₄ ²⁻	500	96±2
Al ³⁺	25	98±2
Na ⁺	500	98±3
Zn ²⁺	10	96±1
Co ²⁺	10	92±2
Fe ³⁺	2,5	92±2
Sudan Orange	2,14	92±3
Patent Blue V	5,66	98±3
Tartrazine	5,34	93±0
Malachite Green	1,82	96±2
Kurkumin	3,68	100±3
Kuersetin	0,3	93±1

^aX_{ort} ± s (X_{ort}: Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s: standart sapma).

4.2.6. Yöntemin Analitiksel Parametreleri

Bu çalışmada, gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) değerlerini tayin edebilmek için 10 paralel kör örneğe geliştirilen derin ötektik çözücü temelli mikroekstraksiyon yöntemi uygulanarak UV-Vis spektrofotometresi ile tayin yapılmıştır. Gözlenebilme sınırı 3s/m formülü ile (s=Kör örneklerin absorbansının standart sapması, m= kalibrasyon doğrusundan elde edilen eğim), tayin sınırı ise 10s/m formülü ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 100 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alınarak gözlenebilme sınırı eritrosin boyar maddesi için 0,53 µg L⁻¹ ve tayin sınırı ise 1,78 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin kesinliği için % bağlı standart sapma değeri (% BSS) % 1,9 olarak bulunmuştur. Model çözelti ortamında artan derişimlerde eritrosin boyarmaddesi içeren model çözeltiler hazırlanmış ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Zenginleştirme sonrasında elde edilen kalibrasyon doğrusu 0,9989 tayin katsayısıyla y=0,1237x+ 0,0107 şeklinde bir denklem elde edilmiştir (y= Ölçülen absorbans değeri, x= derişim). Eritrosinin tayini için geliştirilen

mikroekstraksiyon yönteminde 50 mL model çözelti hacminin 0,5 mL son hacime bölünmesi ile 100 katlık bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir.

4.2.7. Geliştirilen Mikroekstraksiyon Yönteminin Gerçek Örneklerle Uygulaması

Geliştirilen yöntemin doğruluğu belirlemek için, çeşitli ilaç gruplarından örneklerle ve çeşme suyu ve toz içeceklere yöntem uygulanarak geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Eritrosin boyarmaddesinin tayini için geliştirilen bu yöntemin doğruluğunu belirleyebilmek için farklı örnek gruplarına bilinen derişimlerde eritrosin ilave edilmiştir. Metod, her örnek için 3 paralel olacak şekilde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7 ve 4.8' de verilmiştir. Bütün ekleme-geri kazanma çalışmaları için %91-104 aralığında geri kazanma değerleri elde edildiği belirlenmiştir. Böylelikle geliştirilen bu yönteminin, farklı matriks ortamlarında etkili bir şekilde çalıştığı ispat edilmiştir.

Tablo 4.7. Farklı matriks ortamlarında bulunan eritrosin için geri kazanma değerleri (N: 3).

Örnek	Eklenen, µg	Bulunan, µg	Geri Kazanma (%)
Meyve Suyu Tozu (Vişne)	0	1,11±0,16 ^a	
	1,76	2,71±0,14	91
	3,52	4,59±0,16	99
Meyve Suyu Tozu (Kuşburnu)	0	1,34±0,21	
	1,76	3,02±0,11	95
	3,52	4,81±0,42	98
Kayseri Çeşme Suyu	0	TSA	
	1,76	1,67±0,09	95
	3,52	3,42±0,26	97
Niğde Çeşme Suyu	0	TSA	
	1,76	1,61±0	91
	3,52	3,36±0,04	95

^a $\bar{X}_{ort} \pm s$ (\bar{X}_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s: standart sapma).

^bTSA: Tayin sınırının altında,

Tablo 4.8. Farklı matriks ortamlarında bulunan eritrosin için geri kazanma değerleri (N: 3).

Örnekler	Eklenen, µg	Bulunan, µg	Geri Kazanma (%)
Demir içeren ilaç (kan ilacı)	0	0,97±0,15 ^a	
	1,76	2,60±0,20	93
	3,52	4,54±0,02	101
Kas gevşetici ilaç	0	1,92±0,10	
	1,76	3,76±0,22	104
	3,52	5,47±0,18	101
Kalp ilacı	0	3,25±0,21	
	1,76	4,85±0,15	91
	3,52	6,53±0,12	93

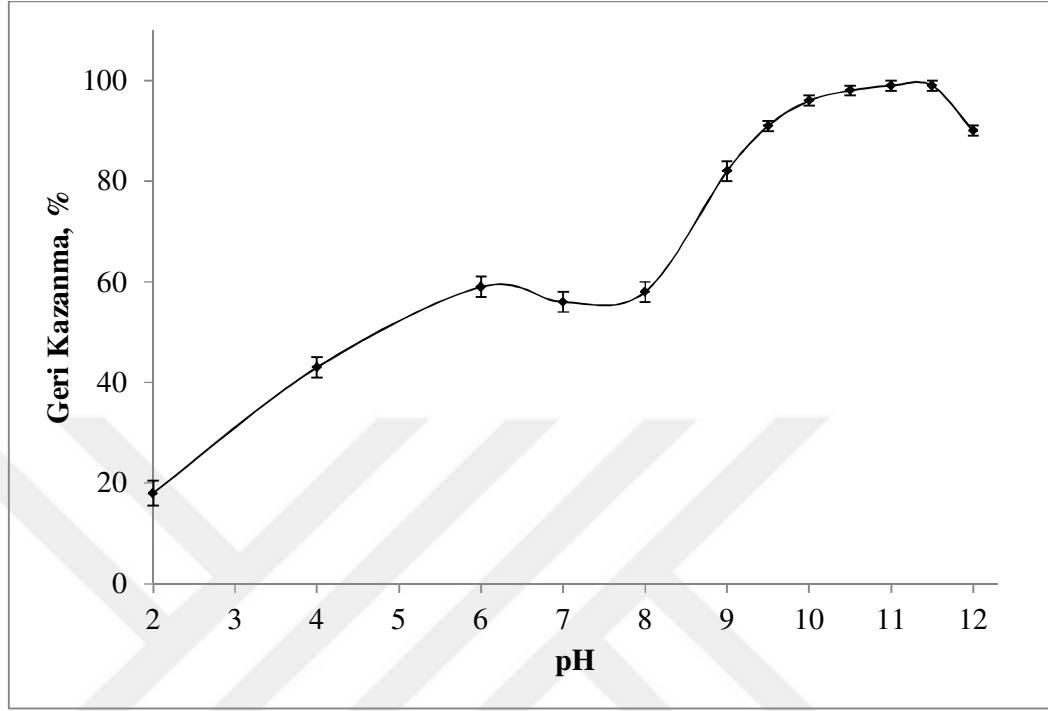
^a $\bar{X}_{ort} \pm s$ (\bar{X}_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s: standart sapma).

4.3. Rodamin B'nin Ayrılma ve Zenginleştirilmesi için Amin Temelli Mikroekstraksiyon Yöntemi

Bu çalışmada çeşitli örneklerdeki Rodamin B'nin tayini için amin temelli sıvı faz mikroekstraksiyonunda ekstraksiyonuna etki eden parametrelerden örnek pH'sı, sikloheksilamin miktarı, örnek hacminin etkisi, matriks iyonlarının etkisi gibi analitiksel parametreler incelenmiş, matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi sonrasında UV- Vis spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Ruj, kolonya, aseton (oje temizlemek için) ve cam temizleme suyu örneklerine bilinen derişimlerde analit ilavesi yapılarak geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. pH Etkisi

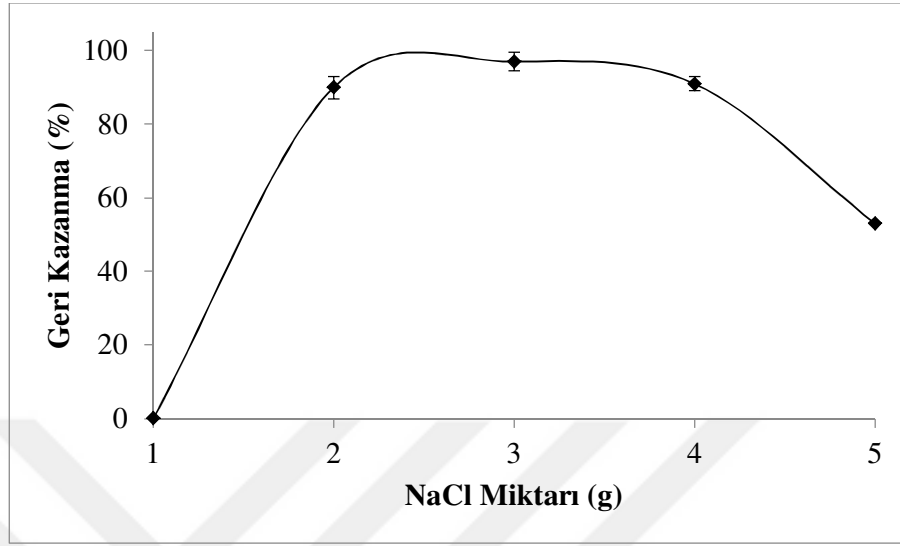
Eser türlerin sıvı faz mikroekstraksiyon ile zenginleştirilerek tayin edildiği literatür çalışmaları incelendiğinde ekstrakte edilecek türlerin ekstrakte edilebilmesi için çözelti pH'ı önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle rodamin B'nin geliştirilen yöntemde maksimum ekstraksiyon verimi elde edebilmek için; pH'ı 2-12 aralığında değişen pH' larda örnek çözeltileri hazırlanarak geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Geri kazanma verimlerinin pH ile değişimi Şekil 4. 9' da verilmiştir. pH değeri asidik bölgeden bazik bölgeye doğru kaydıka ekstraksiyon veriminin arttığı ve pH 10-12 arasında kantitatif geri kazanma değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu yüzden ilerleyen çalışmalarda optimum pH 11 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. pH 'ın Rodamin B'nin geri kazanma değerine etkisi (N: 3).

4.3.2. NaCl Miktarının Geri Kazanma Değerine Etkisi

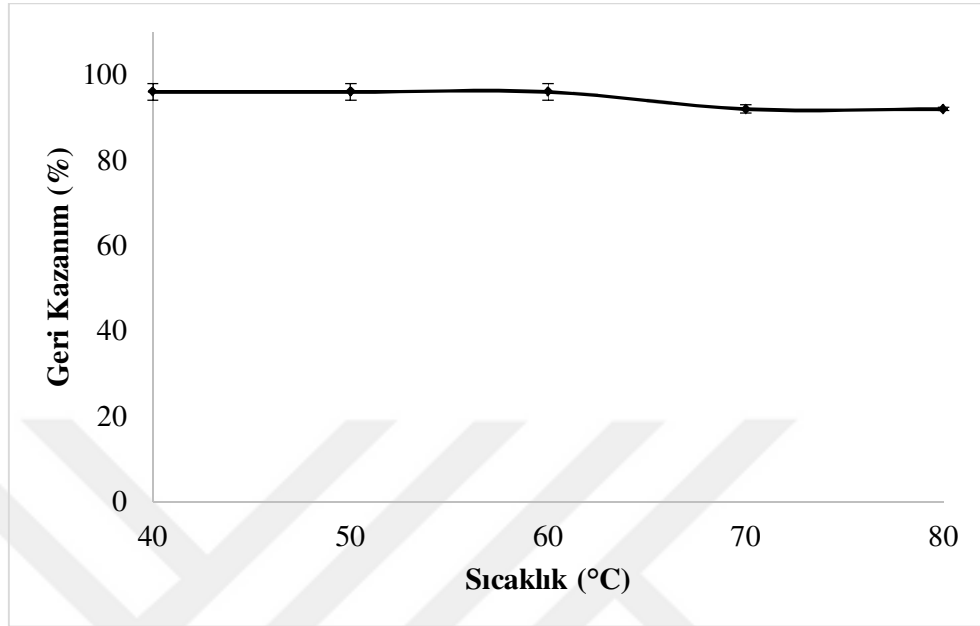
Oda sıcaklığında sulu ortamda çözünür halde bulunan sikloheksilamin' in apolar forma geçmesi ve dolayısıyla bir ekstraksiyon fazı oluşturması çözelti sıcaklığının ve ortam iyonik şiddetinin değiştirilmesi ile sağlanır. Bu çalışmada iyonik şiddetin ayarlanmasında NaCl tuzu kullanılmıştır. 1,0- 5,0 g aralığında NaCl içeren 10 mL'lik model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Düşük miktarda tuz ilavesinde (1 g), apolar ekstraksiyon çözücüsü fazının oluşmadığı, tuz miktarının artması ile belirgin ekstraksiyon fazlarının elde edildiği gözlemlenmiştir. 2,0; 3,0 ve 4,0 g tuz ilavelerinde etkin bir ekstraksiyon fazı olduğu ve bu değerlerde kantitatif sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.10). Elde edilen sonuçlara göre, optimum NaCl miktarı olarak 3,0 g olarak seçilmiştir.



Şekil 4.10. Rodamin B'nin Geri Kazanma Değerine Tuz Miktarının Etkisi (N: 3).

4.3.3. Geri Kazanma Değerine Sıcaklık Etkisi

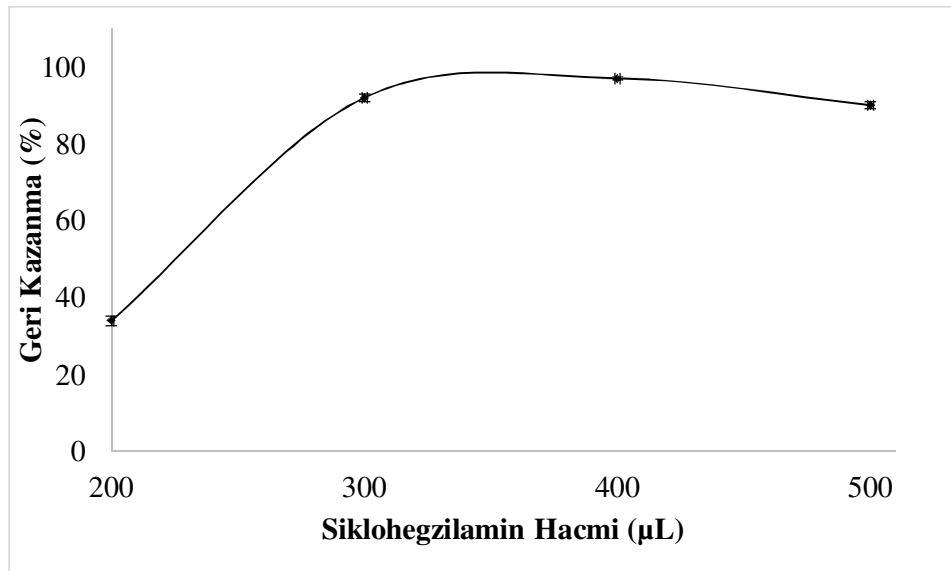
Çözelti ortamına bir çözücü eklendiğinde, çözücü moleküllerin kinetik enerjisi, çözünen madde ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşimler, çözünen parçacıklar arasındaki çekici kuvvetleri etkili olur. Çözücü ısıtılırsa, moleküllerinin ortalama kinetik enerjisi artar. Böylelikle çözücü, çözünen madde daha fazla misel oluşturabilir. Sıcaklığın artırılması genellikle maddelerin çözünürlüğünü artırır. Sıcaklık arttıkça, SHA'nın çözünürlüğü suda azalmaktadır, bu durum çok yaygın değildir. SHA ve su molekülleri arasındaki etkileşimin, yüksek sıcaklıkta bozulan hidrojen bağı yoluyla yapılması, bu nedenle SHA'nın sudaki çözünürlüğü, düşük sıcaklıklara kıyasla yüksek sıcaklıklarda azalmaktadır. Sıcaklığın, apolar SHA fazı oluşumuna ve ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Örnek çözelti sıcaklığının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi 40-80°C aralığında çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.11' de gösterilmiştir. Önerilen yöntemin geliştirilmesi için daha ileri çalışmalar 40°C'de yapılmıştır.



Şekil 4.11. Geri Kazanma Değerine Sıcaklığın Etkisi (N: 3).

4.3.4. Rodamin B'nin Geri Kazanma Değerine Ekstraksiyon Çözücüsünün (SHA) Hacminin Etkisi

Rodamin B'nin ekstraksiyonu için 3 paralel olarak hazırlanan model çözeltilere SHA'den 200-500 μL arasında değişen hacimlerde ilave edilmiş ve yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.12' de verilmiştir. 300-500 μL SHA ilavelerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Optimum SHA hacmi 400 μL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.12. Geri Kazanma Değerine Siklohegzilamin Hacminin Etkisi (N: 3).

4.3.5. Geri Kazanma Değerine Örnek Hacminin Etkisi

Rodamin B'nin tayini için geliştirilen yöntemde değişen çözelti hacimlerinde model çözeltiler hazırlanarak yöntem uygulanmıştır. 10 mL örnek hacminde elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif, daha yüksek hacimlerde ise geri kazanma değerlerinin kantitatif olmadığı görülmüştür. 10 mL örnek hacmi için yöntemin zenginleştirme faktörü son hacim 1 mL olduğu için 10 katlık bir zenginleştirme faktörü bulunmuştur.

4.3.6. Rodamin B'nin Geri Kazanma Değerine Matriks Etkisi

Geliştirilen homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde bozucu etki yapabilecek farklı derişimlerde bazı iyonlar ve boyalar Rh-B içeren model çözeltilere ilave edilerek yöntem üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yöntem uygulandıktan sonra elde edilen geri kazanma değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablo 4.9'da verilen değerlerde Rodamin B'nin homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde matriks türleri varlığında kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür.

Tablo 4.9. Geri kazanma değerine matriks türlerinin etkisi (N: 3).

İlave Edilen Matriks	Eklene Madde	Matriks Derişimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri Kazanma (%)
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	95 ± 1^a
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10	94 ± 1
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	92 ± 0
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	97 ± 2
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	97 ± 0
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5	98 ± 0
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	100	100 ± 2
K^+	KCl	250	99 ± 0
Cl^-	KCl	250	99 ± 0
F^-	NaF	20	97 ± 2
Na^+	Na_2SO_4	250	102 ± 2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	250	102 ± 2
NO_3^-	NaNO_3	250	96 ± 2
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	96 ± 1
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	102 ± 0
Sudan I	Sudan I	1	99 ± 0
Kurkumin	Kurkumin	2	99 ± 0
Sudan Orange G	Sudan Orange G	0,25	102 ± 0
Allure red	Allure red	0,125	100 ± 2
Pararosanilin	Pararosanilin	2	102 ± 3
Chromotrope FB	Chromotrope FB	2	108 ± 1
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	5	102 ± 2

^a $\bar{X}_{\text{ort}} \pm s$ (\bar{X}_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s: standart sapma).

4.3.7. Yöntemin Analitiksel Parametreleri

Rodamin B tayini için optimum koşullarda gerçekleştirilen mikroekstraksiyon çalışması Rodamin B içeren çözeltilere uygulanmış ve son hacimdeki derişim UV-Vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Rodamin B'nin zenginleştirilmesi ve tayini için optimize edilen mikroekstraksiyon yönteminde gözlenebilme sınırı, geri kazanma, lineerlik gibi bazı analitik ölçümler dikkate alınarak yöntem analitik açıdan değerlendirilmiştir. Rodamin B'nin gözlenebilme ve tayin sınırı analitik değerlerini tespit edebilmek için 10 adet kör örneğe geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda Rodamine B'nin gözlenebilme sınır değeri $1,37 \mu\text{g mL}^{-1}$, tayin sınır değeri ise $4,54 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.. Yöntem için elde edilen kalibrasyon denklemi, 0,9958 tayin katsayısı ile $y = 0,0214 + 0,1476x$ şeklindedir. (y= Absorbans Değeri, x= Derişim)

4.3.8. Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirdiğimiz yöntemin doğruluğunu belirlemek için farklı örnekler Rh-B eklemesi yapılarak geri kazanabilirliği değerlendirilmiştir. Yöntem 3 paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir ve son hacimdeki Rodamin B derişimi UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Tablo 4.10' da görülen sonuçlarda, ekleme çalışmalarında geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmektedir. Geliştirdiğimiz sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi farklı matriks ortamlarına uygulanarak kantitatif olarak çalıştığını göstermektedir.

Tablo 4. 10. Farklı matriks ortamlarında Rodamin B için geri kazanma çalışması (N: 3).

Örnek	Eklene (µg mL ⁻¹)	Bulunan (µg mL ⁻¹)	Geri Kazanma (%)
Kolonya	0	1,15±0,05 ^a	
	1,44	2,63±0,11	101
	2,87	3,65±0,10	91
Aseton	0	0,45±0,02	
	1,44	1,91±0,11	101
	2,87	3,34±0,06	100
Ruj (I)	0	4,42±0,10	
	0,96	5,36±0,12	99
	1,92	6,54±0,05	103
Cam Temizleme Suyu	0	0,97±0,05	
	1,437	2,33±0,17	97
	2,87	3,50±0,16	91
Ruj (II)	0	1,62±0,05	
	0,96	2,79±0,03	108
	1,92	3,77±0,11	106

^aTSA: Tayin sınırının altında,

^bX_{ort} ± s (X_{ort}: Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s: standart sapma).

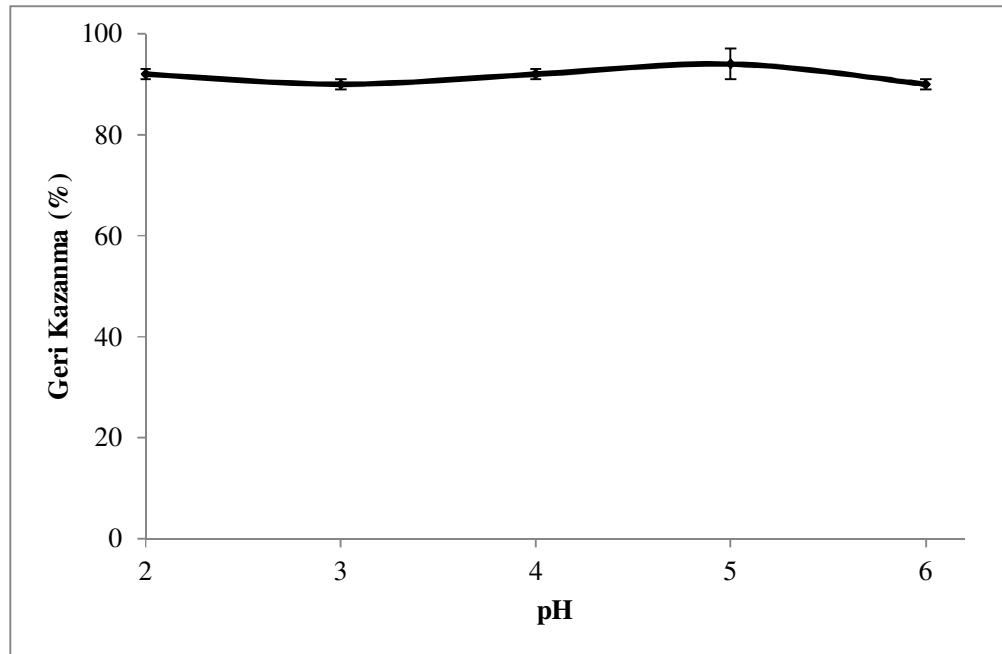
4.4. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Destekli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Bu çalışmada polaritesi anlık olarak değiştirilebilir çözücü (switchable çözücü) sentezlenerek, eser düzeyde bulunan rodamin B analitinin mikroekstraksiyon yöntemi ile matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır. rodamin B analitinin sıvı faz mikroekstraksiyonu üzerine etki eden pH,

triethylamonyum bikarbonat (TEA-BC) hacmi, NaOH hacmi, örnek hacmi, matriks etkisi gibi önemli analitik parametreler optimize edilmiştir. Rodamin B ayırma-zenginleştirme işlemi sonrasında UV-Vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

4.4.1. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonunda pH Etkisi

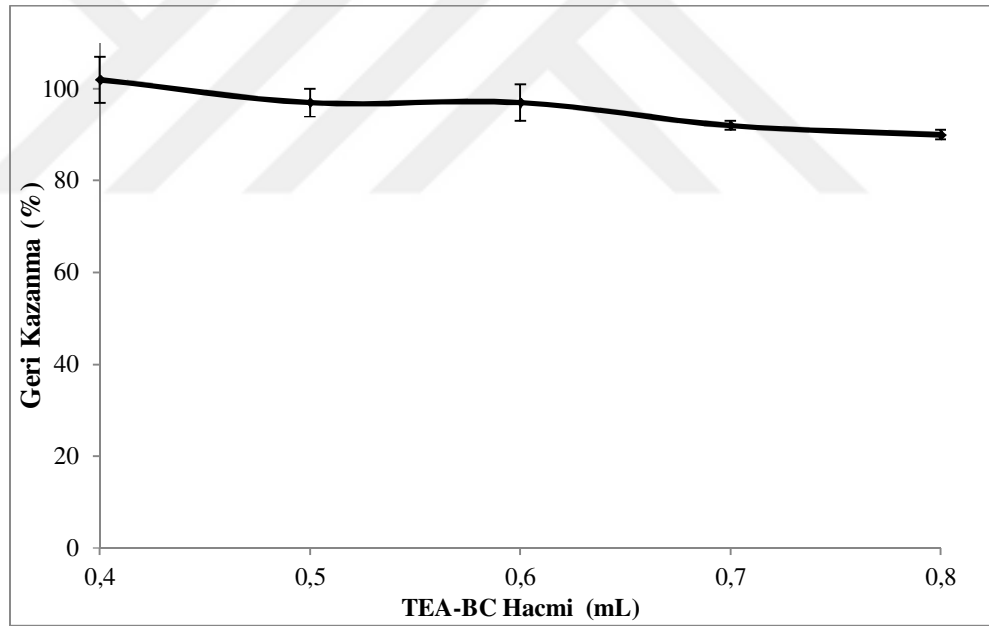
Model çözeltinin pH değeri eser organik/inorganik türlerin mikroekstraksiyonla zenginleştirildiği literatür çalışmalarında hidrofobik yapıların oluşumu ve bu komplekslerin apolar ekstraksiyon fazına ekstrakte edilmesi için ve maksimum ekstraksiyon verimliliği için önemli rol oynayarak optimize edilmesi gereken temel parametrelerdendir. Model çözeltinin uygun pH 'ını belirleyerek Rodamin B'nin kantitatif ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla pH' sı 2,0-6,0 aralığında değişen model çözeltiler hazırlanarak geliştirilen yöntemin pH etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.13' de gösterilmiştir. Ekstraksiyon veriminin, örnek çözeltisinin 2,0-6,0 aralığındaki tüm pH değerlerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir ve daha sonraki deneyler için optimum pH 4,0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Geri Kazanma Değerine pH Etkisi (N: 3).

4.4.2. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonunda Trietilamonyum Bikarbonat Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi, ekstraksiyon etkinliğini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Su ile karışabilen protonlanmış trietilamonyum bikarbonattan, apolar trietil amin fazına dönüşümündeki değiştirilebilir çözücü sisteminin optimum hacmini belirleyerek Rodamin B' nin kantitatif geri kazanım elde edebilmek için 0,2-0,8 mL aralığında trietilamonyum bikarbonat ekstraksiyon çözücüsü içeren çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. 0,2 mL' de faz ayrımı gerçekleştirilememiştir. Şekil 4.14' de görüldüğü gibi 0,4 mL ile 0,8 mL aralığındaki eklemelerde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiş ve optimum trietilamonyum bikarbonat hacmi 0,6 mL olarak seçilmiştir.

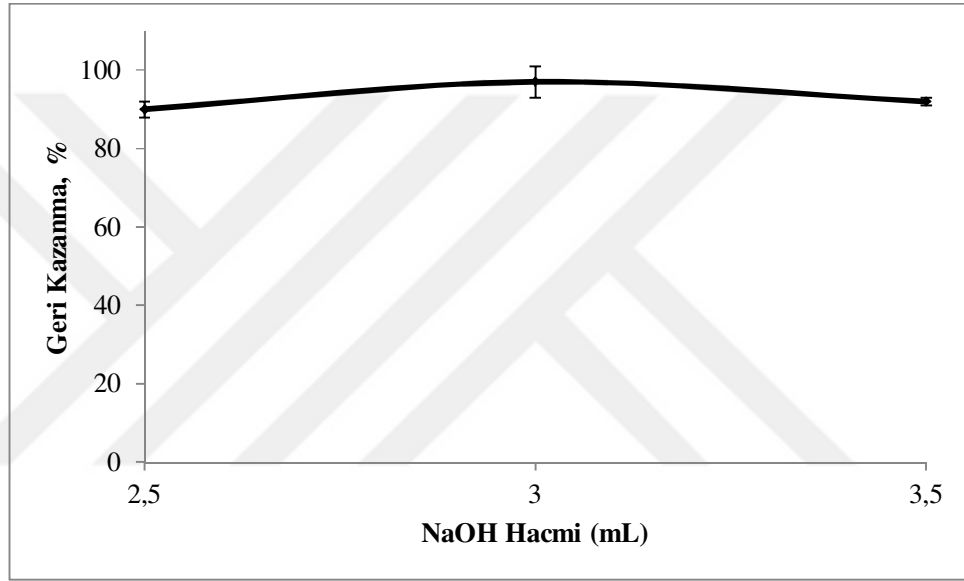


Şekil 4.14. Geri Kazanma Değerine Switchable Çözücüsünün Hacminin Etkisi (N: 3).

4.4.3. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonunda NaOH Hacminin Etkisi

Switchable çözücü kullanılarak geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde, çözücü fazların ayrılmasını sağlamak için yani polar trietilamonyum bikarbonat çözeltilerinin, apolar fazda trietil amin elde edebilmek için çözelti ortamına hızlı ve kolay bir şekilde faz oluşumu sağlayabilen sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. CO₂'nin hidrofilik protonlanmış trietilamin karbonattan çıkarılması, su ve trietilamin fazları içeren iki faza

neden olur, böylece sulu fazdan Rodamin B bakımından zengin faz sulu çözelti fazından ayrılması gerçekleştirilmiş olur. Bu nedenle, 10 M NaOH kullanılarak yapılan deneylerde, 1,0-3,5 mL hacim aralığında 10 M NaOH çözeltisi model çözeltilere ilave edilerek NaOH' etkisi incelenmiştir. Faz ayrımını gerçekleştirmek için 1 mL NaOH yeterli olmadığından hiçbir faz ayrımı gözlenmemiştir. Şekil 4.15' te verilen sonuçlara göre, kantitatif geri kazanımların 3,0 mL 10 M NaOH ile elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.15. Geri Kazanma Değerine 10 M NaOH Hacminin Etkisi (N: 3).

4.4.4. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonunda Örnek Hacminin Etkisi

Numune hacmi, yüksek bir ön deriştirme faktörü sağlamak ve numunelerdeki düşük analit derişimlerini belirlemek için önemli bir parametredir. Bu nedenle, örnek hacminin etkisini incelemek için, aynı miktarda Rodamin B içeren pH'sı 4 olan hacmi 5-20 mL aralığında değişen model çözeltiler hazırlanarak geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon sonrasında elde edilen geri kazanma değerleri, Rodamin B 'nin geri kazanımlarının, 10 mL'den daha az örnek hacminden etkilenmediğini göstermektedir. Bu nedenle, zenginleştirme faktörü için en yüksek numune hacmi 10 mL'de elde edilmiştir.

4.4.5. Rodamin B'nin Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonunda Matris Etkisi

Yöntemin seçiciliğini test edebilmek için yöntem üzerinde bozucu etki yapabilecek ve gerçek örnek ortamında bulunabilecek bazı matris türlerinin etkileri incelenmiştir. Model çözeltilere farklı derişimlerde bazı iyon ve boya türleri ilave edilerek yöntem optimum koşullar altında uygulanmış ve geri kazanma değerleri Tablo 4.11' de verilmiştir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde Tablo 4.11' de belirtilen derişim değerlerinde Rodamin B'nin zenginleştirilmesinde farklı matris ortamlarının girişim yapmadığı ve Rodamin B tayinininde problem oluşturmadığı saptanmıştır.

Tablo 4.11. Geri kazanma değeri üzerine matris iyonlarının etkisi (N: 3).

İlave Edilen Tür	Eklene Madde	Matris Derişimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri Kazanma (%)
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	500	95 ± 1^a
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5	96 ± 1
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	95 ± 3
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	500	96 ± 5
K^+	KCl	1000	97 ± 1
Cl^-	KCl	1000	97 ± 1
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1000	96 ± 2
NO_3^-	NaNO_3	1000	93 ± 3
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	95 ± 2
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50	97 ± 0
Tartrazin	Tartrazin	0,27	99 ± 0
Kuersetin	Kuersetin	1,51	99 ± 0
Malachite Green	Malachite Green	0,037	102 ± 0
Sudan Orange G	Sudan Orange G	0,11	100 ± 2
Brillant Black BN	Brillant Black BN	0,087	102 ± 3
Patent Blue V	Patent Blue V	0,29	102 ± 2

^a $\bar{X}_{\text{ort}} \pm s$ (\bar{X}_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s: standart sapma).

4.4.6. Yöntemin Analitiksel Parametreleri

Rodamin B'nin ayrılma-zenginleştirme ve tayini için, optimize edilen yöntemde gözlenebilme sınırı, tayin sınırı gibi bazı analitik ölçütler göz önünde bulundurularak geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanarak analitik açıdan değerlendirilmiştir. Gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırının (TS) belirlenmesi için 15 paralel kör örneğine switchable çözücü destekli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Gözlenebilme sınırı $3s/m$ formülü ile ($s=Kör$ örneklerin absorbansının standart sapması, $m=$ kalibrasyon doğrusundan elde edilen eğim), tayin sınırı ise $10s/m$ formülü ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda 25 katlık zenginleştirme faktörü dikkate alındığında bu ekstraksiyon yönteminde Rodamin B için gözlenebilme sınırı $2,96 \mu g L^{-1}$, tayin sınırı $9,88 \mu g L^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntem için elde edilen kalibrasyon doğrusu $0,9973$ tayin katsayısı ile $y=0,123x-0,0018$ şeklindedir ($y=$ Absorbans Değeri, $x=$ Derişim). Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde 10 mL olan örnek çözelti hacmi ve 0,4 mL'lik son hacimde Rh-B kantitatif olarak elde edildiği için örnek hacminin son hacme bölünmesi ile zenginleştirme faktörü 25 olarak hesaplanmıştır.

4.4.7. Yöntemin Gerçek Örnek Uygulaması

Geliştirilen yöntem Niğde ve Kayseri ili çeşme suyu örnekleri, Van Gölü suyu örneklerine uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu belirlemek için analit ilavesi yapılarak analiz yapılmıştır. Yöntem diğer çalışmalarda olduğu gibi örneklere 3 paralelhalinde uygulanarak ekstraksiyondan sonra kalan son hacimdeki Rh-B derişimi ölçülmüştür. Tablo 4.12' de verilen sonuçlara göre ekleme-geri kazanma için kantitatif değerlerin elde edildiği gözlenmiştir. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda geliştirilen switchable çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonunun matriks ortamlarından etkili bir şekilde ayırma ve zenginleştirmesinin yapılabildiğini göstermiştir.

Tablo 4.12. Farklı su örneklerinde Rodamin B tayini (N: 3).

Örnekler	Eklene (µg)	Bulunan (µg)	Geri Kazanma (%)
Kayseri Çeşme Suyu	0	TSA ^a	
	1,92	1,97±0,04 ^b	103
	2,87	2,77±0,19	97
Niğde Çeşme Suyu	0	TSA	
	1,92	1,89±0,04	98
	2,87	2,81±0,03	98
Van Gölü Suyu	0	TSA	
	1,92	1,95±0,16	101
	2,87	2,52±0,13	88

^aTSA: Tayin sınırının altında,

^b $\bar{X}_{ort} \pm s$ (\bar{X}_{ort} : Analiz sonuçlarının ortalama değeri, s : standart sapma).

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bazı çevre ve gıda örneklerinde bulunan nikel, eritrosin ve Rodamin B' nin yeşil kimya kapsamında çevre dostu çözücüler kullanılarak sıvı faz mikroekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirme sonrası tayinleri için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

5.1. Nikel (II)'nin Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Bu çalışmada farklı su ve gıda örneklerindeki Ni(II)'nin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyonu ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemde Ni(II) dietil ditiyokarbamat ile kompleks oluşturarak elde edilen kompleks yapı tetrabutylamonyumklorür-dekanoik asit ötektik karışımı ile elde edilen ekstraksiyon fazına ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu zenginleştirme yönteminde Ni(II)'nin kantitatif olarak geri kazanıldığı analitik koşullar tespit edilerek bu koşullarda yöntem optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum deneysel parametreleri Tablo 5.1' da gösterilmektedir.

Tablo 5.1. Ni(II)'nin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemine ile zenginleştirilmesine ait optimum deneysel parametreler.

Parametre	Optimum deneysel değer
pH	3,0
Derin ötektik çözücü mol oranı	1:3
Derin ötektik çözücüsü hacmi, mL	0,1
THF hacmi, mL	0,25
DTTC miktarı	0,2
Örnek hacmi, mL	30
Son hacim, mL	0,5
Zenginleştirme faktörü	60
Gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,13
Tayin sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,43
% Bağıl standart sapma	3,2
Kalibrasyon doğrusu denklemi	$y=0,0075x- 0,0002$
Determinasyon katsayısı, R^2	0,9995

Yöntemde uygun koşullarda bozucu etki yapabilecek olan çeşitli matriks iyonlarının yönteme araştırılarak Tablo 4.11' de görüldüğü üzere matriks türlerinin belirtilen derişimlerde yöntemde bozucu etki göstermediği tespit edilmiştir.

Yöntemin doğruluğu; farklı sertifikalı madde analizleri ve çeşitli su örneklerinde ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılarak test edilmiş ve bu deneysel verilerin geri kazanma değerlerinin % 91-105 arasında olduğu görülmüştür (Tablo 4.2-4.5). Bu sonuçlarla geliştirilen yöntemimizin çeşitli su örneklerinde Ni(II)'nin analizinde doğru ve güvenilir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Ni(II) tayini için geliştirilen derin ötektik çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi literatürdeki bazı zenginleştirme yöntemleri ile gözlenebilme sınırı, zenginleştirme faktörü ve pH değerleri açısından karşılaştırılmıştır (Tablo 5.2). Geliştirdiğimiz derin ötektik çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi literatürdeki yöntemlerle karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür.

Tablo 5.2. Ni(II)'nin derin ötektik çözücü sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmesi yönteminin literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması.

Çalışılan Method	Örnek	pH	Zenginleştirme Faktörü	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referans
İyonik Baskılı Polimer Destekli Katı Faz Ekstraksiyonu-İndüktif Eşlemeli Optik Emisyon Spektrometresi	Deniz Suyu	9	40	0,26	Otero-Romaní vd. 2009
Ligandsız Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Gıda	4	10	5,20	Reclo vd. 2017
İyonik Sıvı Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su, Gıda	7	40,2	12,5	Dadfarnia vd. 2010
Katı Faz Ekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su	9	20,2	0,72	Karadas vd. 2013
Dispersif Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Mikroenjeksiyon Sistemi İle Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su, Ni Kaplı Tel	6	52,5	1,0	Hol vd. 2014
Dispersif Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su, Gıda	9,5	58,6	1,7	Shemirani vd. 2018
Dispersif Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su	7	41	4,6	Yolcu vd. 2018
Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Yemeklik Yağ Örnekleri	-	-	0,5	Mohebbi vd. 2018
Dispersif Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	İmitasyon takılar ve Kozmetik ürünleri	8,5	80	1,0	Saçmacı vd. 2017
Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su, Çay, İdrar	6	102,5	0,76	Habibiyan vd.2007
İyonik Sıvı Temelli Dispersif Sıvı Faz Ekstraksiyonu-Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su, alaşım	7	61,2	0,93	Zare-Shahabadi vd. 2017
Derin Ötektik Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	Su, Gıda	3	60	0,13	Bu çalışma

Geliştirilen bu yöntem;

- ❖ Tekrarlanabilirliğinin yüksek olması,
- ❖ Kısa sürede geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi tamamlanabilmesi,
- ❖ Gözlenebilme sınırının düşük olması ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması,
- ❖ Yeşil kimyanın temellerini oluşturan toksisitesi düşük, ucuz ve çevre dostu bir çözücü kullanılması,
- ❖ Özel laboratuvar ekipmanlarına gereksinimin olmaması,
- ❖ Pahalı cihazlara gerek duyulmadan analizlerin alevli AAS ile kolay ve hızlı bir şekilde yapılabilmesi ve mikro örnekleme ile analiz gerçekleştirilebilmesi gibi birçok avantaja sahiptir.

4.2. Eritrosin'in Derin Ötektik Çözücü Destekli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Bazı içme suyu, meyve suyu tozu ve farklı ilaç örneklerindeki eritrosinin sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi ile ayrılma ve zenginleştirilmesi sonrasında UV-Vis spektrofotometresi ile analizi için bir yöntem geliştirilmiştir. Tablo 5.3 incelendiğinde, pH= 3,0' de 50 mL model çözelti hacminde eritrosin, 0, 15 mL DÖÇ ve 0,2 mL THF hacminde, kantitatif geri kazanım sağlanmıştır. Bu ekstraksiyon yönteminin verimli bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olan optimum deneysel parametreler belirlenerek Tablo 5.3' de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Eritrosin'in sıvı faz mikroekstraksiyonuna ait için optimum deneysel değerler.

Analitiksel Parametreler	Optimum deneysel değer
pH	3,0
DÖÇ oranı	1:2
DÖÇ hacmi, mL	0,15
THF hacmi, mL	0,2
Örnek hacmi, mL	50
Son hacim, mL	0,5
Zenginleştirme faktörü	100
Gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	0,53
Tayin sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	1,78
% Bağıl standart sapma	1,9
Kalibrasyon doğrusu denklemi	$y = 0,1237x + 0,0107$
Determinasyon katsayısı, R^2	0,9976

Tablo 4. 6' de gösterilen yöntem üzerinde bozucu etki gösterebilecek bazı matris türlerinin eritrosinin kantitatif geri kazanma değerleri araştırılmış ve Tablo 4.6' da görüldüğü gibi çalışılan örnek ortamında bulunması olası türlerin etkilerinin belirtilen derişimlerde yöntem üzerinde bozucu etki göstermediği belirlenmiştir.

Mikroekstraksiyon yönteminin doğruluğu içme suyu, meyve suyu tozu ve ilaç örneklerine yapılan ekleme- geri kazanma çalışmaları yapılarak kontrol edilmiş ve ilave edilen analit miktarı ile geri kazanılan eritrosin değerlerinin uyumlu olduğu görülerek analitin analizinin doğru ve güvenilir şekilde çalıştığı ispatlanmıştır.

Eritrosinin tayini için geliştirilen yöntem; eritrosinin literatürdeki diğer bazı çalışmalarla ile gözlenebilme sınırı, zenginleştirme faktörü ve pH değerleri açısından karşılaştırılarak yöntemimizin karşılaştırılabilir değerlere sahip olduğu görülmüştür (Tablo 5.4).

Tablo 5.4. Eritrosinin sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yönteminin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması.

Yöntem	Örnekler	pH	Zenginleştirme Faktörü	Gözlenebilme Sınırı	Referans
Derin Ötektik Çözücü (1-oktanol/tetrabutyl amonyum bromür (1:2))- UV-Vis Spektrofotometri	İdrar, kan ve farmasötik örnekler	7,0	40	3,75 µg L ⁻¹	Yuvali vd. 2020
Derin Ötektik Çözücü (Oktanik asit/tetrabutyl amonyum klorür (1:2))- HPLC	Sentetik pigment içerikli içecekler	7,0	-	0,032 ng mL ⁻¹	Zhu vd. 2018
İyonik Sıvı Temelli Dispersive Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	Gıda	5	-	0.32 ng L ⁻¹	Wu vd. 2013
Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu- Spektrofotometrik Yöntem	Gıda	2,5	45,22	11,24 µg L ⁻¹	Nambiar vd. 2017
Moleküler Baskılı Polimer- Voltametri ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	-	-	-	4.77x10 ⁻⁹ M	Zhao vd. 2018
Lazer Kaynaklı Floresan Tespiti ile Kılcal Elektroferez	Gıda	-	-	0.4 ng mL ⁻¹	Ryvolova vd. 2007
Spektrofotometrik Tayin	Gıda ve kozmetik	2,0	-	0.498 µg mL ⁻¹	Kaur vd. 2012
Ultrasonik Destekli Supramoleküler Destekli Dispersiyon Katılaşması Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyonu	Su ve ilaç örnekleri	5,0	33.33	0.6 ng mL ⁻¹	Shokrollahi vd. 2017
Derin Ötektik Çözücü (dekanoik asit/tetrabutyl amonyum bromür (1:2))- UV-Vis Spektrofotometri	Su, ilaç ve meyve suyu	3,0	100	0,53 µg L ⁻¹	Bu çalışma

Geliştirilen bu sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi;

- ❖ Eritrosin boyarmaddesinin UV-Vis spektrofotometresi ile tayini kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi,
- ❖ Derin ötektik çözücüyü hazırlamak için ve mikroekstraksiyon basamağında özel laboratuvar araçlarına gereksinimin duyulmaması,
- ❖ Gözlenebilme ve tayin sınır değerlerinin düşük olması,
- ❖ Geliştirilen bu yöntemin tekrarlanabilirliğinin ve ekstraksiyon veriminin yüksek olması,
- ❖ Düşük miktarlarda çözücü sarfiyatı (0,15 mL DÖÇ ve 0,2 mL THF).
- ❖ Geliştirilen yöntem komplike matrislere sahip örneklere başarıyla uygulanmıştır.

5.3 Rodamin B'nin Siklohegzilamin ile Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Amin temelli çözücü kullanılarak geliştirilen bu yöntemde; bazı temizlik ve kozmetik örneklerinde bulunan Rodamin B'nin UV-Vis spektrofotometresi ile tayini için matris ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için amin temelli homojen sıvı faz mikroekstraksiyonu içeren bir yöntem geliştirilmiştir. Rodamin B'nin siklohegzilamin çözücü fazına ekstraksiyonunda etkili olan optimum deneysel değerleri Tablo 5.5' de gösterilmiştir.

Tablo 5.5. Amin temelli sıvı faz mikroekstraksiyonuna ait optimum deneysel değerler.

Analitikal Parametre	Optimum deneysel değerler
pH	11,0
NaCl miktarı, g	3,0
SHA hacmi, µL	400
Örnek hacmi, mL	10
Son hacim, mL	1,0
Zenginleştirme faktörü	10
Gözlenebilme sınırı, µg L ⁻¹	1,37
Tayin sınırı, µg L ⁻¹	4,54
Kalibrasyon doğrusu denklemi	y=0,1476x+0,0214
Determinasyon katsayısı, R ²	0,9958

Yöntemin optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra, yönteme ait analitik parametreler belirlenmiştir (Tablo 5.5). Yöntemin doğruluğu tespit edebilmek için, temizlik ve kozmetik örneklerine bilinen miktarda Rodamin B ilave edilerek geri kazanma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ekleme-geri kazanma işlemi sonucunda ilave edilen analit miktarı ile geri kazanılan analit miktarı değerleri birbirleri ile uyumludur.

Geliştirdiğimiz mikroekstraksiyon yönteminde Rodamin B için literatürde yer alan diğer çalışmalarla karşılaştırması Tablo 5.6' da verilerek ve literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. Geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi;

- ❖ Deneysel çalışmaların hiçbir basamağında özel enstrümanlara gerek kalmadan yöntemin gerçekleştirilebilmesi,
- ❖ Gözlenebilme sınırının ve tayin sınırının düşük olması,
- ❖ Yöntemin tekrarlanabilirliğinin iyi olması,
- ❖ Ekstraksiyon değerlerinin yüksek olması,
- ❖ Düşük miktarda gerçek örnek kullanılması,
- ❖ Farklı matriks ortamlarında kolaylıkla uygulanabilmesi,
- ❖ UV-Vis spektrofotometresi gibi basit ve hemen hemen her laboratuvar koşulunda olan bir cihazla analiz edilebilmesi gibi birçok avantaja sahiptir.

Tablo 5.6. Rodamin B'nin amin temelli sıvı faz mikroekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi yönteminin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması.

Yöntem	Örnekler	pH	Zenginleştirme Faktörü	Gözlenebilme Sınırı	Referans
Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu-UV-Visible spektrofotometre	Pastel boya, boya, sabun	-	8,5	1.3 ng mL ⁻¹	Pourreza vd. 2008
İyonik Sıvı temelli dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu-fiber optik-lineer dizi algılama spektrofotometresi	Su, Ruj, kalem boyası ve sabun	5,0	65,5	1,05 µg L ⁻¹	Taziki vd. 2012
Magnetik katı faz ekstraksiyonu- Spektroflometre	Bulaşık deterjanı, şampuan, kalem, kibrit uçları ve göz farı örnekleri	6,0	-	0,10 µg L ⁻¹	Bagheri vd. 2013
Voltametrik Yöntem	Meyve ve meyve suyu	4,0	-	2,93 µg L ⁻¹	Yu vd. 2013
Akış Enjeksiyon spektrofotometrik yöntem	Ruj	-	-	5×10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	Wang vd. 2008
Homojen Sıvı Faz Ekstraksiyonu-UV-Vis Spektrofotometresi	Ruj, kolonya, oje temizleyici aseton, deterjan	11,0	10	1,37 µg L ⁻¹	Bu Çalışma

5.4. Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu

Switchable çözücüler sentezlenerek, matris ortamından Rodamin B'nin ayırma ve zenginleştirilmesi sonrası UV-Vis spektrofotometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde Rodamin B'nin tayininin verimli bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olan analitik parametreleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Switchable çözücü temelli mikroekstraksiyonuna ait analitik parametreleri.

Parametre	Optimum deneysel parametreler
pH	4,0
TEA-BC hacmi, mL	0,6
10 M NaOH hacmi, mL	3,0
Örnek hacmi, mL	10
Son hacim, μL	400
Zenginleştirme faktörü	25
Gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	2,96
Tayin sınırı, $\mu\text{g L}^{-1}$	9,88
Kalibrasyon doğrusu denklemi	$y=0,123x-0,0018$
Determinasyon katsayısı, R^2	0,9973

Geliştirilen yöntemde bozucu etki yapabilecek deneysel parametreler optimize edildikten sonra yöntemin doğruluğunu onaylamak için bilinen derişim değerlerinde Rh-B ilave edilerek çeşitli su örneklerine ekleme geri kazanma çalışmaları (Tablo 4.1) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen değerler geliştirilen yöntemin çeşitli su örneklerinde doğru ve güvenilir şekilde uygulanabildiğini göstermiştir.

Geliştirilen Rodamin B'nin switchable çözücü temelli sıvı faz mikroekstraksiyonu yönteminin literatürdeki diğer ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile çeşitli parametreleri karşılaştırılması Tablo 5.8 'de verilmiştir.

Tablo 5.8. Rodamin B'nin ayrılması ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin literatürdeki bazı çalışmalarla karşılaştırılması.

Yöntem	Örnekler	pH	ZF	Gözlenebilme Sınırı	Referans
Raman Spektroskopisi	Kırmızı Biber	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$ M	Lin vd. 2015
Supramoleküler Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu- UV- Vis Spektrofotometre	Kırmızı Biber	-	16	8.0 mg kg^{-1}	Harikrishnan vd. 2020
Katı Faz Ekstraksiyonu-UV-Vis Dedektörlü Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	Gıda	-	-	$3.4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Su vd. 2015
UV-Vis Dedektörlü Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	Gıda	4,0	-	$1.40 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Alesso vd. 2012
Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu- Spektrofotometrik Tayin	Su	5,5	28,36	$2,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Ghasemi vd. 2016
UV-Vis Spektrofotometresi- Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu	Su, Kolonya, Aseton(Oje Temizleyici), Ruj	3,0	25	$2,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Yılmaz vd. 2018
Dispersif Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi	Su, içecek, Ruj	-	48	$1,15 \text{ ng mL}^{-1}$	Ranjbari vd. 2015
Switchable Çözücü Temelli Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu-UV-Vis Spektrofotometre	Su	4,0	25	$2,96 \text{ ng L}^{-1}$	Bu Çalışma

Geliştirilen bu mikroekstraksiyon yöntemi;

- ❖ Kapsamlı özel ekipmanlara gerek duyulmadan kolaylıkla çevre dostu yeni nesil çözücü sentezi gerçekleştirilebilmesi,
- ❖ Düşük hacimlerde çözücü sarfiyatı
- ❖ Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının düşük olması,
- ❖ Geliştirilen yöntemin, tekrarlanabilirliğinin yüksek olması,
- ❖ Ekstraksiyon veriminin yüksek olması,
- ❖ Kısa sürede içerisinde ekstraksiyon basamaklarının tamamlanıyor olması gibi birçok avantaja sahiptir.

5.5. Genel Değerlendirme

Bu tez çalışmasında yapılan çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde literatüre dört ayrı mikroekstraksiyon çalışması kazandırılmıştır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan ekstraksiyon çözeltileri eser düzeydeki analitlerin zenginleştirilmesinde ilk defa kullanımı gerçekleştirilmiştir. Eser analitlerin yeni nesil çözücülerle mikroekstraksiyonunda literatüre önemli yenilikler getirmiştir.

Birinci çalışma Ni (II)'nin çevresel örneklerde hassas tayini için yeşil ve ucuz yeni nesil çözücülerden olan DÖÇ kullanımı ile mikroekstraksiyonu gerçekleştirilerek atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini kolay ve hızlı bir şekilde analizi gerçekleştirilmiştir.

İkinci çalışmada eritrosin boyarmaddesi hem yeşil kimya kapsamında ve düşük miktarlarda çözücü kullanılarak ekstraksiyonu gerçekleştirilerek; hem de UV- Vis spektrofotometresi gibi basit bir cihazla analizi gerçekleştirilerek bir ayırma-zenginleştirme yöntemi gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü çalışmada rodamin B boyar maddesinin amin temelli mikroekstraksiyonunda kozmetik ürünleri ve deterjan grupları gibi farklı kompleks matriks ortamlarından basit ve hızlı bir mikroekstraksiyon tekniği ile UV- Vis spektrofotometresinde analizi gerçekleştirilmiştir.

Dördüncü çalışmamızda ise switchable çözücü temelli Rodamin B'nin mikroekstraksiyonu için yöntem geliştirilmiştir. Switchable çözücünün minimum seviyede tüketilmesi, mikroekstraksiyonun kısa sürede gerçekleştirilmesi ve analiz işleminin HPLC, GC-MS veya LC-MS gibi kompleks cihazlar yerine UV-Vis

spektrofotometresi gibi daha ucuz ve kullanımını kolay bir cihaz ile gerçekleştirilebilmesi yöntemimizin avantajları arasındadır.

Dört çalışmada da ilgili analitlerin doğru, duyar ve hızlı bir şekilde mikroekstraksiyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan iki tanesi aşağıda belirtilen künyeler ile ilgili dergilerde yayınlanmıştır.

1. Z. Erbas, M. Soylak, E. Yılmaz, M. Dogan, Deep eutectic solvent based liquid phase microextraction of nickel at trace level as its diethyldithiocarbamate chelate from environmental samples. *Microchem. J.* 145 (2019) 745–750
2. Z. Erbas, M. Soylak, A Green and Simple Liquid Phase Microextraction Based on Deep Eutectic Solvent for the Erythrosine prior to its UV-Vis spectrophotometric Detection, *J Iran Chem Soc* (2020), <https://doi.org/10.1007/s13738-020-01957-4>

6. KAYNAKLAR

- Abkenar SD, Dahaghin Z, Sadeghib HB, et. al. Determination of Zinc in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Homogeneous Liquid-Liquid Extraction. *J Anal Chem* 2011; 66 (6): 612– 617.
- Abkenar SD, Saeedi S, Sadeghi HB, et.al. Homogeneous Liquid-liquid Extraction for the Preconcentration of Copper Using a New Schiff Base and Determination in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Applied Chemical Research* 2010; 13; 90- 101.
- Afzali D, Jandaghi N, Taher MA, Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination Trace Amounts of Nickel in Water Samples After Solid-Phase Extraction and Preconcentration Onto IR-120 Amberlite Resin Modified With 5-(4-Dimethyl Amino-Benzylidene)-Rhodannin. *J Chil Chem Soc* 2011; 56[1]: 591- 594.
- Afzali D, Mostafavi A, Taher MA, et. al. Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper after separation and preconcentration onto TDMBAC-treated analcime pyrocatechol-immobilized. *Talanta* 2007; 71: 971– 975.
- Ahmadi R, Kazemi G, Ramezani AM, et. al. Shaker-assisted liquid-liquid microextraction of methylene blue using deep eutectic solvent followed by back-extraction and spectrophotometric determination. *Microchem J* 2019; 145: 501– 507.
- Ahmar H, Nejati-Yazdinejad M, Najafi M, et. al. Switchable Hydrophilicity Solvent-Based Homogenous Liquid-Liquid Microextraction (SHS-HLLME) Combined with GC- FID for the Quantification of Methadone and Tramadol. *Chromatographia* 2018; 81: 1063– 1070.
- Akramipoura R, Golpayegania MR, Gheinia S, et. al. Speciation of organic/ inorganic mercury and total mercury in blood samples using vortex assisted dispersive

- liquid- liquid microextraction based on the freezing of deep eutectic solvent followed by GFAAS. *Talanta* 2018; 186: 17– 23.
- Alesso M, Bondioli G, Talío MC. et. al. Micelles mediated separation fluorimetric methodology for Rhodamine B determination in condiments, snacks and candies. *Food Chem* 2012; 134: 513– 517.
- Alimohammadi O, Ramezani M, Noorossana R, et. al. Utilization of a robust syringe to syringe displacement assisted dispersive liquid phase microextraction to the preconcentration and determination of palladium in environmental samples with the aid of experimental design. *J Iran Chem Soc* 2020; 17: 167–176.
- Alonso A, Ferndnctez-Torroba MA, Tena MT, et. al. Development and Validation of a Solid-Phase Microextraction Method for the Analysis of Volatile Organic Compounds in Groundwater Samples, *Chromatographia* 2003; 57: 369- 378.
- Alothman ZA, Habila MA, Yilmaz E. et. al. Supramolecular microextraction of cobalt from water samples before its microsampling flame atomic absorption spectrometric detection. *Int J Environ An Ch* 2015; 95(14): 1311- 1320.
- ALothman ZA, Unsal YE, Habila M, et. al. Membrane filtration of Sudan orange G on a cellulose acetate membrane filter for separation– preconcentration and spectrophotometric determination in water, chili powder, chili sauce and tomato sauce samples. *Food Chem Toxicol* 2012; 50: 2709– 2713.
- Altunay N, Elik A, Gürkan R. A novel, green and safe ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction based on alcohol-based deep eutectic solvent for determination of patulin in fruit juices by spectrophotometry. *J Food Compos Anal* 2019; 82: 103256.
- Altunay N, Yıldırım E, Gürkan R. Extraction and preconcentration of trace Al and Cr from vegetable samples by vortex-assisted ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction prior to atomic absorption spectrometric determination. *Food Chem* 2018; 245: 586– 594.
- Anthemidis AN, Ioannou KG. On- line sequential injection dispersive liquid– liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples. *Talanta* 2009; 79(1): 86– 91.

- Anthemidis AN, Ioannou KIG, Recent developments in homogeneous and dispersive liquid–liquid extraction for inorganic elements determination. A review. *Talanta* 2019; 80: 413– 421.
- Arıdaşır I. Su Örneklerinde Kurşun Ve Kobalt İyonlarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayini İçin Yeni Bir Metot: Ultrason Emülsifikasyonu Destekli- İkili Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2018; ss 84
- Asensio-Ramos M, Ravelo-Pérez LM, González-Curbelo MÁ. et. al. Liquid phase microextraction applications in food analysis. *J Chromatogr A* 2011; 1218: 7415– 7437.
- Asghari A, Parvari SM, Hemmati M, et. al Statistical evaluation of three kinds of sonochemically-prepared magnetic conductive polymer nanocomposites for ultrasound-assisted ligandless uptake of some deleterious metal ions in vegetable samples. *J Mol Liq* 2018; 268: 867–874.
- Ashtari P, Wang K, Yang X, et. al. Novel separation and preconcentration of trace amounts of copper(II) in water samples based on neocuproine modified magnetic microparticles. *Anal Chim Acta* 2005; 550: 18– 23.
- Aydin F, Yilmaz E, Soylak M. Supramolecular solvent-based dispersive liquid– liquid microextraction of copper from water and hair samples. *RSC Adv* 2015; 5: 40422.
- Aydin F, Yilmaz E, Soylak M. Vortex assisted deep eutectic solvent (DES)-emulsification liquid-liquid microextraction of trace curcumin in food and herbal tea samples. *Food Chem* 2018; 243: 442– 447.
- Babaç AC. Katı yağlarda bazı eser elementlerin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ve/veya grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne 2019; ss 55
- Badiee H, Zanjanchi M, Zamani A, et. al. Hollow fiber liquid-phase microextraction based on the use of a rotating extraction cell: A green approach for trace determination of rhodamine 6G and methylene blue dyes. *Environ Pollut* 2019; 255: 113287.

- Bağda E, Altundağ H, Soylak M. Highly Simple Deep Eutectic Solvent Extraction of Manganese in Vegetable Samples Prior to Its ICP-OES Analysis. *Biol Trace Elem Res* 2017; 179: 334– 339.
- Baghban N, Yilmaz E, Soylak M. Vortex assisted solid-phase extraction of lead(II) using orthorhombic nanosized Bi_2WO_6 as a sorbent. *Microchim Acta* 2018; 185: 34.
- Baldantoni D, Leone A, Iovieno P, et. al. Total and available soil trace element concentrations in two Mediterranean agricultural systems treated with municipal waste compost or conventional mineral fertilizers. *Chemosphere* 2010; 80: 1006– 1013.
- Barakat MA. New trends in removing heavy metals from industrial waste water. *Arab J Chem* 2011; 4: 361–377.
- Baroumand N, Akbari A, Shirani M, et.al. Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction via Flotation Assistance with Thiol Group Chelating Reagents for Rapid and Efficient Determination of Cadmium(II) and Copper(II) Ions in Water Samples. *Water Air Soil Pollut* 2015; 226: 2254.
- Baytak S, Arslan Z. Solid Phase Extraction of Trace Elements in Water and Tissue Samples on a Mini Column with Diphenylcarbazone Impregnated Nano- TiO_2 and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Clean – Soil, Air, Water* 2015; 43: 822-829.
- Baytak S, Channaa AM, Canbolat MF. Development of an analytical method for the extraction and determination of trace metals using fungus (*Mucor pusillus*, Lindt., 1886) immobilised sepiolite powder biocomposite in various samples by ICP-AES. *Int J Environ An Ch* 2020; doi: 10.1080/03067319.2020.1726337
- Bazel Y, Recló M, Šandrejová J. Using a Switchable-Hydrophilicity Solvent for the Extraction–Spectrophotometric Determination of Nickel. *J Anal Chem* 2017; 72 (10): 1018– 1023.
- Bazel Y, Tupys A, Ostapiuk Y. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni (II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazanyl]naphthalene-2-ol. *J Mol Liq* 2017; 242: 471– 477.
- Bento WAS, Lima BP, Paim APS. Simultaneous determination of synthetic colorants in yogurt by HPLC *Food Chem* 2015; 183: 154– 160.

- Berrueta LA, Gallo B, Vicente F. A review of solid phase extraction: basic principles and new developments. *Chromatographia* 1995; 40 (7-8): 474- 483.
- Bezerra M A, Zarruda M A, Ferreira S L C. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005; 40: 269-299.
- Bhattacharyya KG, SenGupta S, Sarma GK. Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Appl Clay Sci* 2014; 99: 7– 17.
- Bi W, Tian M, Row KH. Evaluation of alcohol-based deep eutectic solvent in extraction and determination of flavonoids with response surface methodology optimization. *J Chromatogr A* 2013; 1285: 22– 30.
- Bişgin AT, Uçan M, Narin İ, et. al. A Comparative Study for Separation, Preconcentration and Determination of Tartrazine (E 102) in Soft Drink Samples by Two Kinds of Amberlite Resins. *Food Anal Methods* 2015; 8: 2141– 2149.
- Bonan S, Fedrizzi G, Menotta S, et. al. Simultaneous determination of synthetic dyes in foodstuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. *Dyes Pigments* 2013; 99: 36- 40.
- Bostancı K. İyonik Sıvı Kullanılarak Sulu Çözeltiden Bazı Metallerin Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir 2018; ss 73
- Buszewski B. Szultka M. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. *Anal Chem* 2012; 42: 198–213.
- Campillo N, López-García I, Hernández-Córdoba M, et. al. Food and beverage applications of liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 2018; 109: 116- 123.
- Chen J, Zhu X. Magnetic solid phase extraction using ionic liquid-coated core-shell magnetic nanoparticles followed by high-performance liquid chromatography for determination of Rhodamine B in food samples. *Food Chem* 2016; 200: 10– 15.
- Costi EM, Sicilia MD, Rubio S. Multiresidue analysis of sulfonamides in meat by supramolecular solvent microextraction, liquid chromatography and

- fluorescence detection and method validation according to the 2002/657/EC decision. *J Chromatogr A* 2010; 1217: 6250– 6257.
- Curyło J, Wardencki W, Namieśnik J. Green Aspects of Sample Preparation– a Need for Solvent Reduction. *Pol J Environ Stud* 2007; 16(1): 5- 16.
- Dadfarnia S, Shabani AMH. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals- A review. *Anal Chim Acta* 2010; 658: 107– 119.
- Deng H, Wang H, Liang M, et. al. A novel approach based on supramolecular solvent microextraction and UPLC-Q-Orbitrap HRMS for simultaneous analysis of perfluorinated compounds and fluorine-containing pesticides in drinking and environmental water. *Microchem J* 2019; 151: 104250.
- Denkhaus E, Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 2002; 42: 35–56.
- Dimpe KM, Nomngongo PN. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry* 2016; 82: 199– 207.
- Durak BY, Chormey DS, Firat M, et. al. Validation of ultrasonic-assisted switchable solvent liquid phase microextraction for trace determination of hormones and organochlorine pesticides by GC– MS and combination with QuEChERS. *Food Chem* 2020; 305: 125487.
- Ebrahimzadeh H, Yamini Y, Kamarei F, et. al. Homogeneous liquid–liquid extraction of trace amounts of mononitrotoluenes from waste water samples. *Anal Chim Acta* 2007; 594: 93– 100.
- Erarpat S, Bodur S, Chormey DS. et. al. Switchable solvent liquid- phase microextraction- gas chromatography quadrupole isotope dilution mass spectrometry for the determination of 4-n-nonylphenol in municipal waste water, *Microchem J* 2019; 144: 1– 5.
- Erarpat S, Çağlak A, Bodur S, et. al. Simultaneous Determination of Fluoxetine, Estrone, Pesticides, and Endocrine Disruptors in Wastewater by Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS) Following Switchable Solvent– Liquid Phase Microextraction (SS–LPME). *Anal Lett* 2018; 52[5]: 869- 878.

- Eskandarpour M, Jamshidi P, Moghaddam MR. et. al. Developing a highly selective method for preconcentration and determination of cobalt in water and nut samples using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and UV-Visible spectroscopy. *J Sci Food Agric* 2020; 100(5): 2272- 2279.
- Esrafilı A, Baharfar M, Tajik M, et. al. Two-phase hollow fiber liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 2018; 108: 314- 322.
- Fahimirad B, Asghari A, Rajabi M. A novel nanoadsorbent consisting of covalently functionalized melamine onto MWCNT/ Fe₃O₄ nanoparticles for efficient microextraction of highly adverse metal ions from organic and inorganic vegetables: Optimization by multivariate analysis MWCNT. *J Mol Liq* 2018; 252: 383-391.
- Farahania H, Shokouhia M, Rahimi-Nasrabadi M, et. al. Green chemistry approach to analysis of formic acid and acetic acid in aquatic environment by headspace water-based liquidphase microextraction and high-performance liquid chromatography. *Toxicol Environ Chem* 2016; 98(7): 714-726.
- Farajzadeh MA, Bahram M, Zorita S, et. al. Optimization and application of homogeneous liquid-liquid extraction in preconcentration of copper (II) in a ternary solvent system. *J Hazard Mater* 2009; 161: 1535- 1543.
- Farajzadeh MA, Djozan D, Khorram P. Development of a new dispersive liquid-liquid microextraction method in a narrow-bore tube for preconcentration of triazole pesticides from aqueous samples. *Anal Chim Acta* 2012; 713: 70- 78.
- Farajzadeha MA, Hojghana AS, Mogaddam MRA. Development of a new temperature-controlled liquid phase microextraction using deep eutectic solvent for extraction and preconcentration of diazinon, metalaxyl, bromopropylate, oxadiazon, and fenazaquin pesticides from fruit juice and vegetable samples followed by gas chromatography- flame ionization detection. *J Food Compos Anal* 2018; 66: 90- 97.
- Filippou O, Bitas D, Samanidou V. Green approaches in sample preparation of bioanalytical samples prior to chromatographic analysis. *J Chromatogr B* 2017; 1043: 44- 62.
- Firat M, Bodur S, Tışlı B. et al. Vortex- assisted switchable liquid- liquid microextraction for the preconcentration of cadmium in environmental

samples prior to its determination with flame atomic absorption spectrometry. *Environ Monit Assess* 2018; 190: 393.

Gissawong N, Boonchiangma S, Mukdasai S, et. al. Vesicular supramolecular solvent-based microextraction followed by high performance liquid chromatographic analysis of tetracyclines. *Talanta* 2019; 200: 203– 211.

Habibiyan A, Ezoddin M, Lamei N, et. al. Ultrasonic assisted switchable solvent based on liquid phase microextraction combined with micro sample injection flame atomic absorption spectrometry for determination of some heavy metals in water, urine and tea infusion samples. *J Mol Liq* 2017; 242: 492– 496.

Habila MA, ALOthman ZA, Yilmaz E, et. al. Activated carbon cloth filled pipette tip for solid phase extraction of nickel(II), lead(II), cadmium(II), copper(II) and cobalt(II) as 1,3,4-thiadiazole-2,5- dithiol chelates for ultra-trace detection by FAAS. *Int J Environ An Ch* 2018; 98: 171- 181.

Hafeza EM, Sheikha R, Fathallah M, et. al. An environment-friendly supramolecular solvent-based liquid-phase microextraction method for determination of aluminum in water and acid digested food samples prior to spectrophotometry. *Microchem J* 2019; 150: 104100.

Hashemi B, Zohrabi P, Kim KH, et. al. Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants. *Trends in Analytical Chemistry* 2017; 97: 83- 95.

Hashemi M, Daryanavard SM. Ultrasound-assisted cloud point extraction for speciation and indirect spectrophotometric determination of chromium(III) and (VI) in water samples. *Spectrochim Acta A* 2012; 92: 189– 193.

Hashemia OR, Kargar MR, Raoufi F, et. al. Separation and preconcentration of trace amounts of lead on octadecyl silica membrane disks modified with a new S-containing Schiff's base and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchem J* 2001; 69 (1): 1- 6.

Hassan J, Farahani A, Shamsipur M, et. al. Rapid and simple low density miniaturized homogeneous liquid liquid extraction and gas chromatography/mass spectrometric determination of pesticide residues in sediment. *J Hazard Mater* 2010; 184: 869– 871.

Heydaria F, Ramezani M. Application of Response Surface Methodology for Optimization of Conditions for Nickel Determination in Water and

- Vegetables by Switchable Solvent Based Liquid Phase Microextraction. *J Anal Chem* 2019; 74(11): 1081– 1088.
- Hol A, Akdogan A, Kartal AA, et. al. Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Nickel Prior to its Determination By Microsample Injection System-Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Anal Lett* 2014; 47: 2195– 2208.
- Hua Z, Qib P, Wang N, et. al. Simultaneous determination of multiclass illegal dyes with different acidic–basic properties in foodstuffs by LC-MS/MS via polarity switching mode. *Food Chem.* 2020; 309: 125745.
- Huang Y, Wang Y, Pan Q, et. al. Magnetic graphene oxide modified with choline chloride-based deep eutectic solvent for the solid-phase extraction of protein. *Anal Chim Acta* 2015; 77: 90– 99.
- Jaina R, Mathura M, Sikarwara S, et. al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *J Environ Manage* 2007; 85: 956– 964.
- Jamali MR, Assadi Y, Kozami RR, et. al. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Method for Selective Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Palladium. *E-J Chem* 2009; 6(4): 1077- 1084.
- Jia R, Zhaoa Z, Yua X, et. al. Determination of rhodamine B in capsicol using the first derivative absorption spectrum. *Optik* 2019; 181: 796– 801.
- Jiang H, Qin Y, Hu B. Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples. *Talanta* 2008; 74: 1160– 1165.
- Kagaya S, Maeba E, Inoue Y. et. al. A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenhexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples. *Talanta* 2009; 79: 146– 152.
- Kanberoglu GS, Yilmaz E, Soylak M. Application of deep eutectic solvent in ultrasound-assisted emulsification microextraction of quercetin from some fruits and vegetables. *J Mol Liq* 2019; 279: 571– 577
- Kanberoglu GS, Yilmaz E, Soylak M. Developing a new and simple ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method built upon deep eutectic

- solvents for Patent Blue V in syrup and water samples. *Microchem J* 2019; 145: 813– 818.
- Karimi M, Dadfarnia S, Mohammad A, et. al. Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible oils. *Talanta* 2015; 144: 648– 654.
- Karimi R, Yousefi F, Ghaedi M, et. al. Efficient adsorption of erythrosine and sunset yellow onto modified palladium nanoparticles with a 2-diamine compound: Application of multivariate technique. *J Ind Eng Chem* 2017; 48: 43– 55.
- Kazemi E, Dadfarnia S, HajiShabani AM. Dispersive solid phase microextraction with magnetic graphene oxide as the sorbent for separation and preconcentration of ultra- trace amounts of gold ions. *Talanta* 2015; 141: 273–278.
- Kendüzler E, Türker AR, Yalçınkaya O. Separation and preconcentration of trace manganese from various samples with Amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2006; 69: 835– 840.
- Khan M, Soyvak M. Switchable solvent based liquid phase microextraction of mercury from environmental samples: A green aspect. *RSC Adv* 2016; 6: 24968-24975.
- Khan S, Kazi TG, Baig JA, et. al. Separation and preconcentration of trace amounts of aluminum ions in surface water samples using different analytical techniques. *Talanta* 2009; 80: 158– 162.
- Khan S, Cao Q, Zheng YM. et. al. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environ Pollut* 2008; 152: 686- 692.
- Khan TA, Dahiya S, Ali İ. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Appl Clay Sci* 2012; 69: 58– 66.
- Khataei MM, Yamini Y, Nazaripour A. et. al. Novel generation of deep eutectic solvent as an acceptor phase in three phase hollow fiber liquid phase microextraction for extraction and preconcentration of steroidal hormones from biological fluids. *Talanta* 2018; 178: 473– 480.

- Khazaeli E, Haddadi H, Zargar B. et. al. Ni(II) analysis in food and environmental samples by liquid-liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchem J* 2017; 133: 311– 319.
- Kocot K, Pytlakowska K, Zawisza B, et. al. How to detect metal species preconcentrated by microextraction techniques review. *Trends in Analytical Chemistry* 2016; 82: 412–424.
- Kocúrová L, Balogh IS, Šandrejová J, Andruch V. Recent advances in dispersive liquid–liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review. *Microchem J* 2012; 102: 11– 17.
- Koel M, Kaljurand M. Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry. *Pure Appl Chem* 2006; 78 (11): 1993– 2002.
- Kokosa JM. Recent trends in using single-drop microextraction and related techniques in green analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry* 2015; 71: 194– 204.
- Lameia N, Ezoddin M, Abdi K. Air assisted emulsification liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for preconcentration of methadone in water and biological samples. *Talanta* 2017; 165: 176– 181.
- Lasarte-Aragone´s G, Lucena R, Ca´rdenas S, et. al. Use of switchable hydrophilicity solvents for the homogeneous liquid– liquid microextraction of triazine herbicides from environmental water samples. *J Sep Sci* 2015; 38: 990– 995.
- Lemos VA, França RS, Moreira BO. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Sep Purif Technol* 2007; 54: 349– 354.
- Lemos VA, Vieira EVS, Silva ES, et. al. Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for Preconcentration and Determination of Nickel in Water. *Clean – Soil, Air, Water* 2012; 40: 268– 271.
- Li H, Li N, Jiang J, et. al. Molecularly imprinted magnetic microparticles for the simultaneous detection and extraction of Rhodamine B. *Sensors Actuat B-Chem* 2017; 246: 286– 292.
- Li P, Zhao P, Liu W, et. al. Determination of common ginsenosides in Kang'ai injection by aqueous two-phase extraction with deep eutectic solvents and HPLC- UV/ DAD. *Microchem J* 2018; 137: 302– 308.

- Li Y, Jiao Y, Guo Y, et. al. Determination of bisphenol-A, 2,4-dichlorophenol, bisphenol-AF and tetrabromobisphenol-A in liquid foods and their packaging materials by vortex-assisted supramolecular solvent microextraction/high performance liquid chromatography. *Anal Methods* 2013; 5: 5037- 5043.
- Lin S, Hasi WLJ, Lin X, et. al. Rapid and sensitive SERS method for determination of Rhodamine B in chili powder with paper-based substrates. *Anal Methods* 2015; 7: 5289- 5294.
- Liu X, Liu C, Qian H, Qu Y. et.al. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on a hydrophobic deep eutectic solvent for the preconcentration of pyrethroid insecticides prior to determination by high-performance liquid chromatography. *Microchem J* 2019; 146: 614–621.
- Long C, Mai Z, Yang X, et. al. A new liquid–liquid extraction method for determination of 6 azo-dyes in chilli products by high-performance liquid chromatography. *Food Chem* 2011; 126: 1324– 1329.
- Mahpishanian S, Shemirani F. Preconcentration procedure using in situ solvent formation microextraction in the presence of ionic liquid for cadmium determination in saline samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2010; 82: 471–476.
- Makośa P, Fernandes A, Przyjazny A, et. al. Sample preparation procedure using extraction and derivatization of carboxylic acids from aqueous samples by means of deep eutectic solvents for gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *J Chromatogr A* 2018; 1555: 10– 19.
- Manoj SR, Karthik C, Kadirvelu K, et. al. Understanding the molecular mechanisms for the enhanced phytoremediation of heavy metals through plant growth promoting rhizobacteria: A review. *J Environ Manage* 2020; 254: 109779.
- Matong JM, Nyaba L, Nomngongo PN. Determination of As, Cr, Mo, Sb, Se and V in agricultural soil samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after simple and rapid solvent extraction using choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent. *Ecotox Environ Safe* 2017; 135: 152– 157.
- Melcherta WR, Reisb BF, Rocha FRP. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. *Anal Chim Acta* 2012; 714: 8– 19.
- Memon ZM, Yilmaz E, Soylak M. Switchable solvent based green liquid phase microextraction method for cobalt in tobacco and food samples prior to flame

- atomic absorption spectrometric determination. *J Mol Liq* 2017; 229: 459–464.
- Moradi M, Kashanaki R, Borhani S, et. al. Optimization of supramolecular solvent microextraction prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry for total selenium determination in food and environmental samples. *J Mol Liq* 2017; 232: 243–250.
- Moradi M, Kashanaki R, Borhani S. et.al. Optimization of supramolecular solvent microextraction prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry for total selenium determination in food and environmental samples. *J Mol Liq* 2017; 232: 243–250.
- Moradi M, Yamini Y, Ebrahimpour B. Emulsion-based liquid-phase microextraction: A review. *J Iran Chem Soc* 2014; 11: 1087–1101.
- Moral A, Sicilia MD, Rubio S. Determination of benzimidazolic fungicides in fruits and vegetables by supramolecular solvent-based microextraction/ liquid chromatography/ fluorescence detection. *Anal Chim Acta* 2009; 650: 207–213.
- Nagajyoti PC, Lee KD, Sreekanth TVM. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett* 2010; 8: 199–216.
- Nambiar AP, Sanyal M, Shrivastav PS. Performance Evaluation and Thermodynamic Studies for the Simultaneous Cloud Point Extraction of Erythrosine and Tartrazine Using Mixed Micelles in Food Samples. *Food Anal Methods* 2017; 10: 3471–3480.
- Nekoeinia M, Dehkordi MK, Kolahdoozan M, Yousefinejad S. Preparation of epoxidized soybean oil-grafted $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ as a water-dispersible hydrophobic nanocomposite for solid-phase extraction of rhodamine B. *Microchem J* 2016; 129: 236–242.
- Nidheesh PV, Zhou M, Oturan MA. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 2018; 197: 210–227.
- Ozdemir S, Kilinc E, Oner ET. Preconcentrations and determinations of copper, nickel and lead in baby food samples employing *Coprinus Silvaticus* immobilized multi-walled carbon nanotube as solid phase sorbent. *Food Chem* 2019; 276: 174–179.

- Pena-Pereira F, Lavilla I, Bendicho C. Liquid-phase microextraction approaches combined with atomic detection: A critical review. *Anal Chim Acta* 2010; 669: 1– 16.
- Ojeda C B, Rojas F S. Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Procedure: A Review, *Chromatographia* 2009; 69: 1149–1159.
- Qi P, Lin Z, Li J, et. al. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products, *Food Chem* 2014; 164: 98– 103.
- Qian H, Hu L, Liu C, et. al. Determination of four pyrethroid insecticides in water sample through membrane emulsification-assisted liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets. *J Chromatogr A* 2018; 1559: 86–94.
- Rajabi M, Asemipour S, Barfi B, et. al. Ultrasound-assisted ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry of cobalt, copper, and zinc in environmental water samples. *J Mol Liq* 2014; 194: 166–171.
- Razmara RS, Daneshfar A, Sahrai R. Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid–liquid extraction. *J Ind Eng Chem* 2011; 17: 533– 536.
- Razmi H, Dehghanzade M. Highly Selective and Sensitive Electrochemical Determination of Ni(II) in Real Samples Based on Ion-imprinted Polymer Technology. *Electroanalysis* 2020; 32; 198– 206.
- Reck B K, Müller DB, Rostkowski K, et. al. The Anthropogenic Nickel Cycle: Insights into Use, Trade, and Recycling. *Environ Sci Technol* 2008; 42: 3394– 3400.
- Rekha D, Kumar JD, Jayaraj B, et. al. Nickel [II] Determination by Spectrophotometry Coupled with Preconcentration Technique in Water and Alloy Samples. *Bull Korean Chem Soc* 2007; 28: 373- 378.
- Rezaeia F, Yaminia Y, Moradib M. et. al. Supramolecular solvent-based hollow fiber liquid phase microextraction of benzodiazepines. *Anal Chim Acta* 2013; 804: 135– 142.
- Rutkowska M, Płotka-Wasyłkaa J, Sajidb M et. al. Liquid–phase microextraction: A review of reviews. *M Journal* 2019; 149: 103989.

- Rubio L, Sanllorentea S, Sarabiab LA, et. al. Determination of cochineal and erythrosine in cherries in syrup in the presence of quenching effect by means of excitation-emission fluorescence data and three-way PARAFAC decomposition. *Talanta* 2019; 196:153– 162.
- Safavi A, Abdollahi H, Nezhad MRH. et. al. Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples. *Spectrochim Acta A* 2004; 60: 2897– 2901.
- Safavi A, Ahmadi R, Ramezani AM. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction based on hydrophobic deep eutectic solvent for determination of malondialdehyde and formaldehyde by HPLC-UV approach. *Microchem J* 2018; 143: 166– 174.
- Sarafraz-Yazdi A, Amiri A. Liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 2010; 29(1): 1- 14.
- Seebunrueng K, Dejchaiwatana C, Santaladchaiyakit Y. et.al. Development of supramolecular solvent based microextraction prior to high performance liquid chromatography for simultaneous determination of phenols in environmental water. *RSC Adv* 2017; 7: 50143.
- Shaheen SM, Tsadilas CD, Rinklebe J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Adv Colloid Interfac* 2013; 201–202: 43–56.
- Shalash MSM. The development of green microextraction methods for the determination of phenolic acids in honey and beverages, *Doktora Tezi, Universiti Sains Malaysia, Malezya* 2017; ss 48
- Shamspur T, Mostafavi A. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II). *J Hazard Mater* 2009; 168: 1548–1553.
- Sharifi V, Abbasi A, Nosrati A. Application of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction techniques in analytical toxicology. *journal of food and drug analysis. J Food Drug Anal* 2016; 24: 264- 276.
- Sharma RK, Agrawal M. Biological effects of heavy metals: An overview. *J Environ BioI* 2005; 26 (2): 301-313.

- Shemirani F, Behgozin SM. Combination of dispersive liquid– liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for simultaneous preconcentration and determination of manganese and nickel in water and food samples. *J Iran Chem Soc* 2018; 15: 1907–1912.
- Shirkhanloo H, Rouhollahia A, Mousavi HZ. Preconcentration and Determination of Trace Amount of Nickel in Water and Biological Samples by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction. *J Chin Chem Soc-Taipei* 2010; 57: 1035-1041.
- Shishov A, Bulatov A, Locatelli M, et. al. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchem J* 2017; 135: 33– 38.
- Shokrollahi A, and Zarghampour F. Determination of Erythrosine in Food Samples by CPE-Scanometry as a New Method And Comparison with Spectrophotometric Results. *Anal Bioanal Chem Res* 2016; 3(2): 159- 168.
- Shokrollahi A, Pili HB, Doust KH. Microspectrophotometric Determination of Erythrosine in Beverage and Water Samples after Ultrasonic Assisted Supramolecular-Based Dispersion Solidification Liquid–Liquid Microextraction. *J Anal Chem+* 2017; 72(6): 617– 623.
- Siddiqui AU, Jain MK, Masto RE. Pollution evaluation, spatial distribution, and source apportionment of trace metals around coal mines soil: the case study of eastern India. *Environ Sci Pollut R* 2020; 27: 10822– 10834.
- Sorouraddin SM, Farajzadeh MA, Okhravi T. Cyclohexylamine as extraction solvent and chelating agent in extraction and preconcentration of some heavy metals in aqueous samples based on heat induced homogeneous liquid-liquid extraction. *Talanta* 2017; 175: 359– 365.
- Soylak M, Ercan O. Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2009; 168: 1527–1531.
- Soylak M, Khan M, Yilmaz E. Switchable Solvent Based Liquid Phase Microextraction of Uranium in Environmental Samples: A Green Approach, *Anal Methods* 2016; 8: 979- 986.
- Soylak M, Unsal YE, Yilmaz E, et. al. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. *Food Chem Toxicol* 2011; 49: 1796– 1799.

- Soysal B. Emülsiyon Kırınımı İle Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Yenilebilir Yağlardaki Eser Elementlerin ICP-MS İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir 2019; ss 86
- Suleiman JS, Hu B, Pu X, et. al. Nanometer-sized zirconium dioxide microcolumn separation-preconcentration of trace metals and their determination by ICP-OES in environmental and biological samples. *Microchim Acta* 2007; 159: 379– 385.
- Sun T, Wang M, Wang D, et. al. Solid-phase microextraction based on nickel-foam@polydopamine followed by ion mobility spectrometry for on-site detection of Sudan dyes in tomato sauce and hot-pot sample. *Talanta* 2020; 207: 120244.
- Swaine DJ. Why trace elements are important. *Fuel Process Technol* 2000; 65–66: 21– 33.
- Tekeya R, Pokpas K, Jahed N. et. al. Enhanced Specificity and Sensitivity for the Determination of Nickel(II) by Square-wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry at Disposable Graphene-modified Pencil Graphite Electrodes. *Anal Lett* 2019; 52(2): 373– 398.
- Tekin Z, Erarpat S, Şahin A, et. al. Determination of Vitamin B12 and cobalt in egg yolk using vortex assisted switchable solvent based liquid phase microextraction prior to slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem* 2019; 286: 500– 505.
- Thongsaw A, Sananmuang R, Udnan Y. et. al. Speciation of mercury in water and freshwater fish samples using two-step hollow fiber liquid phase microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta B* 2019; 152: 102- 108.
- Thongsaw A, Udnan Y, Ross GM, et. al. Speciation of mercury in water and biological samples by eco-friendly ultrasound-assisted deep eutectic solvent based on liquid phase microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2019; 197: 310– 318.
- Tobiszewski M, Namieśnik J. Greener organic solvents in analytical chemistry. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2017; 5: 1- 4.

- Ulusoy Hİ. A versatile hydrogel including bentonite and gallocyanine for trace Rhodamine B analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 2017; 513: 110– 116.
- Uysal D. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu Yöntemi İle İrinotecan'ın Önderiştirilmesi ve UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir 2016; ss 73
- Vensona R, Korba A, Cooper G, A review of the application of hollow- fiber liquid-phase microextraction in bioanalytical methods- A systematic approach with focus on forensic toxicology. *J Chromatogr B* 2019; 1108: 32– 53.
- Wang H, Hu L, Liu X, et. al. Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples. *J Chromatogr A* 2017; 1516: 1– 8.
- Wang X, Gao M, Zhang Z, et. al. Development of CO₂-Mediated Switchable Hydrophilicity Solvent-Based Microextraction Combined with HPLC- UV for the Determination of Bisphenols in Foods and Drinks. *Food Anal Method* 2018; 11: 2093– 2104.
- Wang Y, Gao S, Zang X, et. al. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Anal Chim Acta* 2012; 716: 112– 118.
- Wardencki W, Curyo J, Namieoenik J. Green Chemistry- Current and Future Issues. *Pol J Environ Stud* 2005; 14(4): 389- 395.
- Wen X, Deng Q, Guo J. Ionic liquid-based single drop microextraction of ultra-trace copper in food and water samples before spectrophotometric determination. *Spectrochim Acta A* 2011; 79: 1941– 1945.
- Wu H, Guo JB, Du LM, et. al. A rapid shaking-based ionic liquid dispersive liquid phase microextraction for the simultaneous determination of six synthetic food colourants in soft drinks, sugar- and gelatin-based confectionery by high-performance liquid chromatography. *Food Chem* 2013; 141: 182–186.

- Xia L, Wu Y, Hu B. Hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to low-temperature electrothermal vaporization ICP-MS for trace element analysis in environmental and biological samples. *J Mass Spectrom* 2007; 42: 803– 810.
- Xu K, Wang Y, Li Y, et. al. A novel poly(deep eutectic solvent)-based magnetic silica composite for solid-phase extraction of trypsin. *Anal Chim Acta* 2016; 946: 64- 72.
- Xu L, Basheer C, Lee HK. Developments in single-drop microextraction. *J Chromatogr A* 2007; 1152: 184– 192.
- Yalçın MS, Özdemir S, Kılınç E. Preconcentrations of Ni(II) and Co(II) by using immobilized thermophilic *Geobacillus stearothermophilus* SO-20 before ICP-OES determinations. *Food Chem* 2018; 266: 126– 132.
- Yamini Y, Rezazadeh M, Seidi S. Liquid-phase microextraction- The different principles and configurations. *Trends in Analytical Chemistry* 2019; 112: 264- 272.
- Yan Y, Chen X, Hu S, et. al. Applications of liquid-phase microextraction techniques in natural product analysis: A review. *J Chromatogr A* 2014; 1368: 1– 17.
- Yana H, Wang H. Recent development and applications of dispersive liquid–liquid microextraction. *J Chromatogr A* 2013; 1295: 1– 15.
- Yazdanfar N, Yamini Y, Ghambarian M. Homogeneous Liquid–Liquid Microextraction for Determination of Organochlorine Pesticides in Water and Fruit Samples. *Chromatographia* 2014; 77: 329–336.
- Yilmaz E, Soylak M. Supramolecular solvent microextraction of gold prior to its determination by microsample injection system coupled with flame atomic absorption spectrometry. *RSC Adv* 2014; 4: 47396.
- Yilmaz E, Soylak M. Ultrasound assisted- deep eutectic solvent based on emulsification liquid phase microextraction combined with microsample injection flame atomic absorption spectrometry for valence speciation of chromium (III/ VI) in environmental samples. *Talanta* 2016; 160: 680– 685.
- Yilmaz E, Soylak M. Ultrasound assisted–deep eutectic solvent extraction of iron from sheep, bovine and chicken liver samples. *Talanta* 2015; 136: 170– 173.
- Yolcu ŞM, Fırat M, Chormey DS. et. al. Development and Validation of a Sensitive Method for Trace Nickel Determination by Slotted Quartz Tube Flame

Atomic Absorption Spectrometry After Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. *B Environ Contam Tox* 2018; 100: 715–719.

- Yufeng Z. The development of environmentally friendly dispersive liquid-liquid microextraction techniques, Doktora Tezi, National University of Singapore, 2013; ss 149
- Yuvali D, Seyhaneyildizi M, M. Soylak, et. al. An environment-friendly and rapid liquid-liquid microextraction based on new synthesized hydrophobic deep eutectic solvent for separation and preconcentration of erythrosine (E127) in biological and pharmaceutical samples, *Spectrochimica Acta B* 2021; 244, 118842. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118842>
- Zeeb M, Ganjali MR, Norouzi P, et. al. Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped- flow injection spectrofluorimetry. *Food Chem Toxicol* 2011; 49: 1086–1091.
- Zgoła-Grzeskowiak A, Grzeskowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. *Trends in Analytical Chemistry* 2011; 30 (9); 1382- 1399.
- Zhai H, Huang L, Chen Z, et. al. Chip-based molecularly imprinted monolithic capillary array columns coated GO/ SiO₂ for selective extraction and sensitive determination of rhodamine B in chili powder. *Food Chem* 2017; 214: 664–669.
- Zhang H, Tang B, Row KH A green deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted method to extract astaxanthin from shrimp byproducts. *Anal Lett* 2014; 47: 742–749.
- Zhanga H, Wanga Y, Zhou Y. et. al. Aqueous biphasic systems formed by deep eutectic solvent and new-type salts for the high-performance extraction of pigments. *Talanta* 2018; 181: 210– 216.
- Zhao X, Hu W, Wang Y, et. al. Decoration of graphene with 2-aminoethanethiol functionalized gold nanoparticles for molecular imprinted sensing of erythrosine. *Carbon* 2018; 127: 618- 626.
- Zhu S, Zhou J, Jia H, et. al. Liquid-liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvent. *Food Chem.* 2018; 243: 351-356, [10.1016/j.foodchem.2017.09.141](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.141).

Żwir-Ferenc A, Biziuk M. Solid Phase Extraction Technique– Trends, Opportunities and Applications, Pol J Environ Stud 2006; 15(5) 677- 690.



YENİ NESİL MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ İLE BAZI ESER TÜRLERİN AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE YENİ YAKLAŞIMLAR

ORJİNALLİK RAPORU

% 17	% 16	% 2	%
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	abis-files.erciyes.edu.tr İnternet Kaynağı	% 15
2	Zeliha Erbas, Mustafa Soylak, Erkan Yılmaz, Mehmet Dogan. "Deep eutectic solvent based liquid phase microextraction of nickel at trace level as its diethyldithiocarbamate chelate from environmental samples", Microchemical Journal, 2018 Yayın	% 1
3	acikerisim.nevsehir.edu.tr İnternet Kaynağı	<% 1
4	Donay Yuvali, Müslüm Seyhaneyildizi, Mustafa Soylak, İbrahim Narin, Erkan Yılmaz. "An environment-friendly and rapid liquid-liquid microextraction based on new synthesized hydrophobic deep eutectic solvent for separation and preconcentration of erythrosine (E127) in biological and pharmaceutical	<% 1

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı-Soyadı: Zeliha ERBAŞ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 1988, Ordu

E-Posta Adresi : erbaszeliha@gmail.com

Yazışma Adresi: Yenidoğan Mah. Fatih 4. Sokak Yörük 27 Apt. No:6/2 Talas /KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi	2011
Yüksek Lisans	Nevşehir Hacı Bektaş Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2014

YAPTIĞI TEZLER

Yüksek Lisans, "Bazı Metal İyonlarının Patent Blue V İle Çok Duvarlı Karbonnanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi Ve Alevli AAS İle Tayini "

YAYINLAR

ULUSLARARASI HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER
(**SCI:** *Science Citation Index*; **SSCI:** *Social Science Citation Index*; **AHCI:** *Arts&Humanities Citation Index'te Yer Alan Dergiler*)

- 1- Soylak M, Erbas Z. Magnetic solid phase extraction of trace lead and copper on Chromotrope FB impregnated magnetic multiwalled carbon nanotubes from cigarette and hair samples for measurement by flame AAS. *Atom Spectrosc* 2017; 38(3): 57-61.
- 2- Erbas Z, Karatepe A, Soylak M. Heavy metal contents of play dough, face and finger paint samples sold in Turkish markets. *Talanta* 2017;170: 377– 383.
- 3- Soylak M, Erbas Z, Vortex- assisted magnetic solid phase extraction of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on the Nitroso– R salt impregnated magnetic Ambersorb 563 for their separation, preconcentration and determination by FAAS, *Int J Environ An Ch* 2018; 98(9): 799-810.

- 4- Erbas Z, Soylak M, Yilmaz E, et. al. Deep eutectic solvent based liquid phase microextraction of nickel at trace level as its diethyldithiocarbamate chelate from environmental samples. *Microchem J* 2019; 145: 745– 750.
- 5- Uzcan F, Erbas Z, Soylak M. Supramolecular solvent-based liquid phase microextraction of malachite green at trace level from water samples for its UV–Vis spectrophotometric detection, *Int J Environ An Ch* 2019; 99(6): 595-605.
- 6- Erbas Z, Maulana R, Yilmaz E, et. al. Solid-phase extraction of copper as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) chelates on *Coprinus atramentaria*, *Int J Environ An Ch* 2019; 1-12.
- 7- Erbas Z, Soylak M, Ozdemir S, et. al. Fe₃O₄@SiO₂@*Bacillus pumilis*: magnetised solid phase bio-extractor for preconcentration of Pb(II) and Cu(II) from water samples. *Int J Environ An Ch* 2019; 99(11): 1112- 1122.
- 8- Hassan M, Erbas Z, Alshana U, et. al. Ligandless reversed-phase switchable-hydrophilicity solvent liquid–liquid microextraction combined with flame-atomic absorption spectrometry for the determination of copper in oil samples. *Microchem J* 2020; 156: 104868.
- 9- Shah SN, Erbas Z, Soylak M. A novel-easy deep eutectic solvent-based microextraction procedure for the separation, preconcentration and spectrophotometric determination of chromotrope 2R in water, detergent and food samples. *Int J Environ An Ch* 2020; in press.
- 10- Ulusoy S, Yilmaz E, Erbas Z, et. al. Trace analysis of quercetin in tea samples by HPLC-DAD system by means of a new nanocomposite including magnetic core-shell, *Sep Sci Technol* 2019; 55(11): 2025- 2036.
- 11- Erbas Z, Soylak M. A Green and Simple Liquid Phase Microextraction Based on Deep Eutectic Solvent for the Erythrosine prior to its UV-VIS spectrophotometric Detection. *J Iran Chem Soc* 2020; 17: 2675-2681.
- 12- Duman S., Erbas Z., Soylak M., Ultrasound-assisted Magnetic Solid Phase Microextraction of Patent Blue V on Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes prior to its Spectrophotometric Determination, *Microchem J* 2020; 159: 105468.