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

# MISIRDA BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE ESER ELEMENT ANALİZİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sedef ARPAÖZÜ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Analitik Kimya Bilim Dalı**

**MAYIS 2023**

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

# MISIRDA BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE ESER ELEMENT ANALİZİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sedef ARPAÖZÜ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Analitik Kimya Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR**

**MAYIS 2023**

Sedef ARPAÖZÜ tarafından hazırlanan "Mısırda Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu İle Eser Element Analizi" adlı tez çalışması 11.05.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi**

| | | |
|---|---|---|
| **Jüri Başkanı :** | **Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR** (Danışman)<br>Sakarya Üniversitesi | ..... |
| **Jüri Üyesi :** | **Prof. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ**<br>Sakarya Üniversitesi | ..... |
| **Jüri Üyesi :** | **Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ**<br>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi | ..... |

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum "Mısırda Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu İle Eser Element Analizi" başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(27/05/2023)

Sedef ARPAÖZÜ

**TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca benden bilgi ve deneyimlerini, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen danışmanlığımı yapan sayın Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a, tez çalışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini eksik etmeyen sayın Arş. Gör. Dr. Celal CANER'e, tüm eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana karşı her konuda desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Sedef ARPAÖZÜ

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ ..... v**
**TEŞEKKÜR ..... vii**
**İÇİNDEKİLER ..... ix**
**KISALTMALAR ..... xi**
**ŞEKİL LİSTESİ ..... xiii**
**TABLO LİSTESİ ..... xv**
**ÖZET ..... xvii**
**SUMMARY ..... xix**
**1. GİRİŞ ..... 1**
**2. ESER ELEMENTLER ..... 7**
2.1. Bazı Eser Element Türleri ..... 8
2.1.1. Kurşun (Pb) ..... 8
2.1.2. Bakır (Cu) ..... 9
2.1.3. Selenyum (Se) ..... 9
2.1.4. Kalay (Sn) ..... 10
2.1.5. Nikel (Ni) ..... 11
**3. METAL İYONLARI EKSTRAKSİYONU VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ ..... 13**
3.1. Buharlaştırma Yöntemi ..... 13
3.2. Birlikte Çöktürme Yöntemi ..... 13
3.3. Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi ..... 14
3.4. İyon değiştirme Yöntemi ..... 14
3.5. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi ..... 15
3.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Yöntemi ..... 15
3.6.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etki eden faktörler ..... 17
3.6.1.1. Yüzey aktif madde miktarının etkisi ..... 17
3.6.1.2. pH etkisi ..... 17
3.6.1.3. İnkübasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi ..... 17
3.6.1.4. Kompleksleştirici türü ve derişimi ..... 18
3.6.1.5. İyonik şiddet ..... 19
3.6.1.6. Tuz konsantrasyonu ..... 19
3.6.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin avantajları ..... 19
3.6.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin dezavantajları ..... 20
**4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES) ..... 23**
4.1. Çalışma Prensibi ..... 23
4.2. ICP-OES Özellikleri ve Avantajları ..... 24
4.3. ICP- OES Cihaz Bileşenleri ..... 24

4.3.1. Numune girişi ..... 25
4.3.1.1. Nebulizör ..... 25
4.3.1.2. Püskürtme odaları ..... 27
4.3.1.3. Atık boruları ..... 27
4.3.2. Emisyon oluşumu ..... 28
4.3.3. Radyo frekans üreticileri ..... 30
4.3.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri ..... 30
4.3.4.1. Dalgaboyu seçici cihazlar ..... 31
4.3.4.2. Polikromatörler ..... 32
4.3.4.3. Monokromatörler ..... 33
4.3.4.4. Dedektörler ..... 33
4.4. ICP-OES Uygulamaları ..... 34
4.4.1. Tarım ve gıdalar ..... 34
4.4.2. Biyolojik ve klinik ..... 34
4.4.3. Jeolojik ..... 34
4.4.4. Çevre ve su ..... 34
4.4.5. Metaller ..... 34
4.4.6. Organik ..... 35
4.4.7. Diğer materyaller ..... 35
**5. MATERYAL VE YÖNTEM ..... 37**
5.1. Numune Alınması ..... 37
5.2. Numune Kurutma ve Saklama ..... 37
5.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 37
5.4. Kullanılan Cihazlar ..... 38
5.5. Deneyin Yapılışı ..... 38
5.6. Mısır ve Toprak Numunelerinin Hazırlanması ..... 39
5.7. Sertifikalı Referans Madde Numunelerin Hazırlanması ..... 39
**6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA ..... 41**
6.1. pH Etkisi ..... 41
6.2. Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi ..... 41
6.3. Yüzey Aktif Madde Derişimin Etkisi ..... 42
6.4. İnkübasyon Süresi ve Sıcaklığı ..... 43
6.5. Ortak İyon Etkisi ..... 44
6.6. Analitik Performans ..... 45
6.7. Geliştirilen Metodun Gerçek Örneklere Uygulanması ..... 46
**7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME ..... 49**
**KAYNAKLAR ..... 53**
**ÖZGEÇMİŞ ..... 59**

## KISALTMALAR

**ABD** : Amerika Birleşik Devleti
**CCD** : Yük Birleşmeli Cihazlar
**CID** : Yük Enjeksiyonlu Cihazlar
**CPE** : Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
**DMSO** : Dimetil sülfoksit
**FCC** : Amerika Federal İletişim Komisyonu
**IARC** : Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
**ICP** : İndüktif Eşleşmiş Plazma
**ICP-OES** : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
**KMK** : Kritik Misel Konsantrasyonunu
**KOK** : Kalıcı Organik Kirleticiler
**LOD** : Algılama sınırı
**NAZ** : Normal Analitik Bölge
**TAN** : 1-(2-Tiazolylazo)-2-naftol
**TSA** : Tayin Sınırının Altında
**USN** : Ultrasonik Nebulizatör
**YAM** : Yüzey Aktif Madde

## ŞEKİL LİSTESİ

**Sayfa**

**Şekil 3.1.** Misel oluşumu ..... 16
**Şekil 3.2.** Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi ..... 17
**Şekil 4.1.** ICP-OES cihazının ana bileşenleri ve düzeni. ..... 25
**Şekil 4.2.** Pnömatik nebülizör ..... 26
**Şekil 4.3.** Ultrasonik nebülizör ..... 27
**Şekil 4.4.** Tipik bir ICP-OES cihazı tasarım ve bileşenleri ..... 27
**Şekil 4.5.** ICP-OES cihazında kullanılan torcun şematik gösterimi ..... 28
**Şekil 4.6.** Tek parça ICP torçu ..... 29
**Şekil 4.7.** Demonte (sökülebilir) ICP torçu ..... 30
**Şekil 4.8.** Dik ve yatay plazma görüntüleri ..... 31
**Şekil 4.9.** İki farklı dalga boyunun yansıma optik ağı ile ayrılması ..... 32
**Şekil 4.10.** Paschen-Runge lamelinin bulunduğu bir Rowland halka polikromatörü 33
**Şekil 6.1.** Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine pH'ın etkisi ..... 41
**Şekil 6.2.** Ligand derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdesine etkisi ..... 42
**Şekil 6.3.** Yüzey aktif madde miktarının geri kazanım yüzdesine etkisi ..... 43
**Şekil 6.4.** Reaksiyonun gerçekleşeceği sürenin geri kazanıma etkisi ..... 44
**Şekil 6.5.** Reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığın geri kazanıma etkisi ..... 44

## TABLO LİSTESİ

**Sayfa**

**Tablo 1.1.** En Fazla Üretim Yapılan Bazı İllerin Mısır Üretim Miktarları (ton)..... 3
**Tablo 5.1.** ICP-OES çalışma koşulları ..... 38
**Tablo 5.2.** Mikrodalga çalışma programı ..... 39
**Tablo 5.3.** GBW10011 Buğday unu örneği mikrodalga çalışma programı..... 40
**Tablo 5.4.** GBW10012 Mısır unu örneği mikrodalga çalışma programı ..... 40
**Tablo 6.1.** Ortak iyon çalışması sonucu elde edilen oranlar..... 45
**Tablo 6.2.** Kullanılan yöntemin analitik performans özellikleri ..... 45
**Tablo 6.3.** GBW10011 Sertifikalı referans madde numunesi analiz sonuçları ..... 46
**Tablo 6.4.** GBW10012 Sertifikalı referans madde numunesi analiz sonuçları ..... 46
**Tablo 6.5.** Mısır örnekleri analiz sonuçları ..... 47
**Tablo 6.6.** Toprak örnekleri analiz sonuçları..... 48

# MISIRDA BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU İLE ESER ELEMENT ANALİZİ

## ÖZET

Mısır dünyada en çok yetiştirilen birinci, Türkiye'de ise en çok yetiştirilen üçüncü tahıl ürünüdür. Yüksek verim elde edilmesi ve kullanım alanlarının geniş olması nedeniyle ekimi oldukça fazladır. Günümüzde karşılaşılan en büyük çevre problemlerinin başında kirlilik gelmektedir. Kirlilik nedeniyle insan sağlığı, hayvan sağlığı ve çevrede bulunan bitki ve canlıların yaşamı tehdit altında bulunmaktadır. Bu kirliliklerin canlıları ve bitkilere ne derecede zarara uğrattığını öğrenebilmek ve gözlemleyebilmek için analiz yöntemleri geliştirilmektedir. Bu geliştirilecek olan analiz metotları kullanılacak olan örneğe, cihaza vb. etkenlere göre belirlenir. Günümüzde analizlerde daha az örnek gerektiren, çevreye daha az zarar veren, maliyeti düşük olan ve kısa sürede sonuç alınabilen yöntem ve cihazlar tercih edilmektedir. Eser element analiz yöntemleri arasında günümüzde en çok kullanılan yöntemlerinden biri bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemidir. Bu yöntemde en hızlı sonucun alınabilmesi için indüktif eşleşmiş plazma- optik plazma spektrometresi kullanılmaktadır. Bu ICP-OES cihazı ile aynı anda birden fazla metalin ölçümü yapılabildiği gibi ölçüm süresi de bir o kadar kısadır. Bu nedenle hem zaman hem de maliyet açısından avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışma Sakarya ili Akyazı, Serdivan ve Söğütlü bölgelerinden mısır örnekleri ile mısırların yetiştirildikleri bölgelerden 20 cm derinlikten alınan toprak örnekleri temin edildi. Örneklere Kurşun (Pb), Bakır (Cu) ve Kalay (Sn) elementleri için bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak ICP-OES cihazı ile analiz yapıldı. Yöntemde ligand olarak 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit; Triton X-114'te yüzey aktif madde olarak kullanıldı. Yapılan çalışmada bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin parametreleri optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmasının tamamlanmasının ardından (pH=8, 1 ml 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit, 0,1 ml Triton X-114) Pb, Cu ve Sn metalleri için yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı. Mısır örneklerinde yüzde geri kazanım değerleri Cu için %95,5-97,1, Pb için %101,8-105,2, Sn için %94,1-97,3; toprak örneklerinde Cu için %99,3-%104,3, Pb için %93,6-103,3 ve Sn için %99,5-101,6 aralığında tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmada geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi sertifikalı referans maddelere uygulanarak yüzde geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda mısır ve toprak örneklerinden elde edilen % geri kazanım değerleri kabul edilebilir bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntemin ve çalışmanın doğal örneklerce uygulanabileceği ispatlanmıştır.

## TRACE ELEMENT ANALYSIS IN CORN BY CLOUD POINT EXTRACTION


## SUMMARY

Corn is the first most grown grain product in the world and the third most grown in Turkey. Due to its high yield and wide usage areas, its cultivation is quite high. Pollution is one of the biggest environmental problems encountered today. Human health, animal health and the life of plants and animals in the environment are under threat due to pollution. Analysis methods are being developed in order to learn and observe to what extent these pollutants cause damage to living beings and plants. These analysis methods are based on the sample to be used, the device, etc. it is determined according to the factors. Today, methods and devices that require less samples, cause less harm to the environment and get results in a short time are preferred for analysis. One of the most widely used trace element analysis method today is the cloud point extraction method. In this method, inductively coupled plasma-optical plasma spectrometry is used to get the fastest result. With this ICP-OES device, it is possible to measure more than one metal at the same time, and the measurement time is just as short. Therefore, it provides advantages in terms of both time and cost.

In this study, corn samples were obtained from Akyazı, Serdivan and Söğütlü regions of Sakarya province and soil samples taken from 20 cm depth from the regions where corn is grown were obtained. Samples were analyzed in ICP-OES using cloud point extraction method for Lead (Pb), Copper (Cu) and Tin (Sn) elements. 2-(4-sulfamoylbenzoyl)hydrazine-1-carboditoic acid as ligand in the method; Triton X-114 was also used as a surfactant. In the study, the parameters of the cloud point extraction method were optimized. After the optimization study (pH=8, 1 ml 2-(4-sulfamoylbenzoyl)hydrazine-1-carboditoic acid, 0.1 ml Triton X-114), the recovery values of Pb, Cu and Sn metals were calculated. Recovery values in corn samples were 95,5-97,1% for Cu, 101,8-105,2% for Pb, 94,1-97,3% for Sn; in soil samples, it was determined in the range of 99,3%, 104,3% for Cu, 93,6-103,3% for Pb and 99,5-101,6% for Sn.

Although there are many methods developed for metal extractions in recent years, cloud point extraction (CPE) method is frequently encountered in studies, maintaining its popularity today.

By optimizing the studies using the CPE method (pH, ligand concentration, surfactant concentration, etc. parameters) it is intended that the recovery rates in the studied metal ions are at the highest level. The first parameter to be examined in the cloud point extraction method is pH. In the study, 2-(4-sulfamoylbenzoyl)hydrazine-1-carboditoic acid has higher extraction efficiency in basic environments than in acidic environments. It has been observed that the highest results were obtained at pH 8 in

the percent recovery values obtained in the studies carried out between pH 2 and pH 10. The second investigated parameter in the cloud point extraction method is the concentration of the complexing agent While metal ions cannot form complexes during extraction when the amount of complexing agent is low in the environment, the micelle cannot be retained sufficiently when the complexing agent is in excess in the environment. It is important to determine the appropriate concentration amount, the reason is to achieve the highest percentage of recovery in the study. In the study, the optimum concentration of complexing agent determined for 2-(4-sulfamoylbenzoyl)hydrazine-1-carboditoic acid was determined as $1x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ .The third parameter examined in the cloud point extraction method is the surfactant concentration. By using different concentrations of Triton X-114, the highest value in recovery rates was obtained with a concentration of 0.1% (v/v). The fourth parameter examined in the cloud point extraction method is the incubation temperature and time. The complex structure formed at high temperatures may deteriorate, and micelles do not form at low temperatures either. In the study, the highest percent recovery was observed when the temperature of 70 ºC was reached. In the incubation period study, it was determined that the duration affects the yield. The time when the rate of recovery was the highest was observed in 20 minutes. A joint ion study was conducted in which it was possible to examine how other metal ions that may exist in the environment affect the extraction efficiency. In the results of the study, although many different anion and cation analyte solutions were up to 5000 times more in the environment, their recovery percentages decreased at low rates. After the optimization of the parameters to be used in the study was completed, the analytical performance parameters of the method were measured. In this process, two different calibration graphs were obtained, one of which was prepared with pre-concentration and the other with aqueous solution. The pre-concentration factor was obtained by proportioning the slopes of the two calibration lines. This theoretical pre-concentration factor found is calculated by first proportioning the volume of the sample solution taken to the volume of the pre-condensed phase. The developed cloud point extraction method has been applied to certified reference materials. Samples of wheat flour and corn flour were used as certified reference material.

Among the other devices used for the analysis to be carried out in the study, the most suitable device is the ICP-OES device. Analyzes made with the ICP-OES device are carried out in a shorter time, are more economical in terms of cost, and analysis of more than one metal can be done easily at the same time.In the study, analysis of 3 metal ions, namely Lead (Pb), Copper (Cu) and Tin (Sn), was performed.

The cloud point extraction method developed in the study was applied to corn and soil samples with certified reference materials and the accuracy of the method and the % recovery values were obtained and the applicability of the developed method in natural samples was checked.

The cloud point extraction method developed in the study was first analyzed using certified reference materials, and the % recovery values were obtained and the accuracy of the method was tested. The method developed behind the certified reference materials was also applied to corn and soil samples and percent recovery values were obtained.

As a result of the analysis, the % recovery values obtained from corn and soil samples were found acceptable. It has been proven that this developed method and study can be applied by natural samples.

## 1. GİRİŞ

Mısır, binlerce yıldır tarımı yapılmakta olan ender bitkilerdendir. Anavatanı Amerika'dır ve Dünya'nın her yerine bulunduğu bilinir. ABD'nin New Mexico adlı eyaletinde yapılmış olan arkeolojik kazı çalışmalarında, kayadan yapılmış barınak ve mağaralar içerisinde bulunmuş olan mısır koçan ve tanelerinin 5000 yıllık oldukları belirlenmiştir. Diğer taraftan 1954 yılında, Meksika'nın başkenti olan Mexico City şehrinde yapılmış olan arkeolojik çalışmalarda toprağın 7000 yıllık mısır çiçek tozları bulunmuştur. Yabani türdeki mısırlar günümüzde halen bulunamadığından, mısır bitkisinin orijinal hali ve oluşum tarihine yönelik net bir bilgiye ulaşılamamıştır ve çeşitli teoriler üretilerek halen üretilen bu teoriler araştırılmaktadır. Fakat, gerçekleştirilmiş olan tüm arkeolojik kazılar sonucu elde edilen veriler, mısır bitkisinin 8.000 -10.000 yıl arası bir tarihinin olduğu belirlenmiştir.

Yeni dünya keşfinin gerçekleştiği dönemlerde, Amerika kıtasındaki bir çok bölgede mısır yetiştirilmekteydi. Yetiştirilen mısır türleri at dişi mısırı, sert mısır, unlu mısır, şeker mısır ve cin mısır'dır. Mısır'ın en önemli özelliği, Orta ve Güney Amerika bölgelerinde yaşamakta olan yerli halkın beslenmelerinde en önemli kaynaktı. Şu an haritada Meksika'nın bulunduğu bölge eski dönemlerde yaşamakta olan Aztek halkı, bir çok mısır tanrısına tapmış ve daha iyi ürün verimi için, ayin törenlerinde insan bile kurban etmişlerdir. Kuzey ve Güney Amerika'da yaşayan yerli halk olan kızıl derililer mitolojilerinde, mısırı tanrılar tarafından verilmiş olan bir hediye olarak görürlerdi. Amerika kıtasının keşfedilmesiyle, bu bölgeye yerleşmiş olan İspanyol ve İngilizler, mısır tarımını ve ne şekilde kullanacaklarını yerli halktan öğrenmişlerdir.

Kristof Kolomb 1493 yılında yanında getirmiş olduğu mısırlar ile İspanya'ya dönmesiyle mısır ilk kez Avrupa kıtasına gelmiş oldu. Mısır'ın tarımı İspanya ile başlamış olup birkaç yıl içerisinde Güneydoğu Avrupa ve Kuzey Afrika'da yapılmaya başlandı [1].

Mısır bitkisinin anavatanı olan Amerika'dan tüm Dünya'ya yayıldığı bilinir. Mısırın Türkiye'ye gelmesi ise, Kuzey Afrika kıtasından gerçekleşmiştir. 1600'lü yıllarda

Suriye yolu üzerinden Mısır'dan İstanbul'a gelerek "Mısır buğdayı" veya "Mısır darısı" olarak adlandırılmıştır. Zaman geçtikçe de adı kısalarak mısır olmuştur [2,3].

Buğdaygillerden olan mısır, tek yıllık olan sıcak iklim bitkisidir. Genellikle ılıman iklim kuşağında tarımı yapılabildiği için, dünyanın neredeyse her yerinde tarımı yapılmaktadır [4].

Mısır günümüzde de Dünya nüfusunun beslenmesinde kullanılan altı tahıldan biridir. Bu çok yönlü kullanımından dolayı, bitkinin adaptasyon kabiliyetiyle ve verimliliğiyle Dünya'da üretimi en fazla yapılan tahıl bitkisidir [5].

Ülkemizdeki mısır tarımı, 1950`li yıllarda çoğunlukla Karadeniz ve Marmara Bölgeleri`nde yapılmaktayken 1980`li yıllardan itibaren Akdeniz ve Ege Bölgeleri`ne doğru yayılım göstermiştir. Son yıllarda Güneydoğu Anadolu Bölgesi`nde mısır tarımında önemli miktarlar bir artış belirtilmiştir [4].

Ülkemizde tarımı yapılmakta olan tahılların içinde en geniş ekim alanına sahip olan buğday ve arpadan sonra gelen mısır, ana ürün ve ikinci ürün olmak üzere üretimi yapılmaktadır. Mısır üretimi; çoğunlukla Adana, Konya, Karaman, Sakarya, Osmaniye, Manisa, Diyarbakır, Kahramanmaraş, Eskişehir, Denizli, Bursa, Mersin, İzmir, Hatay, Aydın, Samsun ve Balıkesir'de birinci ürün üretilirken, en fazla Şanlıurfa ve Mardin illerinde de ikinci ürün olarak üretilmektedir [6].

**Tablo 1.1.** En Fazla Üretim Yapılan Bazı İllerin Mısır Üretim Miktarları (ton) [6].

| İLLER | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Adana | 915.284 | 1.005.651 | 1.015.428 | 1.086.606 | 1.036.130 | 842.697 | 717.802 |
| Konya | 353.552 | 382.099 | 558.190 | 638.300 | 621.884 | 1.104.538 | 1.345.064 |
| Mardin | 513.639 | 569.153 | 724.032 | 547.740 | 517.474 | 482.900 | 421.130 |
| Şanlıurfa | 732.125 | 581.560 | 687.598 | 547.715 | 422.950 | 219.384 | 354.710 |
| Karaman | 132.650 | 151.140 | 194.817 | 237.090 | 258.313 | 308.201 | 346.464 |
| Sakarya | 350.974 | 343.988 | 316.567 | 302.723 | 316.283 | 299.397 | 313.883 |
| Osmaniye | 326.705 | 360.346 | 341.996 | 386.052 | 381.604 | 359.761 | 305.887 |
| Manisa | 331.092 | 364.339 | 330.197 | 353.449 | 319.117 | 275.330 | 259.359 |
| Diyarbakır | 208.363 | 229.201 | 328.019 | 352.921 | 290.667 | 217.773 | 229.295 |
| K. Maraş | 291.572 | 263.199 | 244.338 | 210.098 | 177.311 | 156.772 | 202.223 |
| Eskişehir | 12.152 | 15.638 | 18.955 | 32.488 | 68.124 | 122.318 | 194.367 |
| Denizli | 70.339 | 77.948 | 70.181 | 90.160 | 65.674 | 99.566 | 161.955 |
| Bursa | 124.190 | 134.324 | 145.576 | 141.698 | 139.726 | 137.479 | 138.093 |
| Mersin | 216.533 | 235.639 | 200.260 | 220.547 | 200.787 | 153.107 | 91.764 |
| İzmir | 211.811 | 208.323 | 189.848 | 197.798 | 173.336 | 95.148 | 87.689 |
| Hatay | 213.598 | 183.898 | 208.605 | 199.360 | 98.718 | 80.547 | 72.710 |
| Aydın | 188.833 | 174.575 | 147.666 | 113.427 | 66.657 | 53.692 | 56.475 |
| Samsun | 81.209 | 76.099 | 68.983 | 73.244 | 74.945 | 54.300 | 50.090 |
| Ankara | 3.877 | 7.381 | 6.453 | 6.559 | 7.444 | 11.536 | 33.397 |
| Kırklareli | 51.691 | 37.306 | 31.060 | 29.168 | 23.811 | 25.532 | 25.844 |
| Balıkesir | 22.801 | 22.326 | 21.531 | 22.654 | 21.257 | 17.438 | 15.021 |
| Türkiye | 5.900.000 | 5.950.000 | 6.400.000 | 6.400.000 | 5.900.000 | 5.700.000 | 6.000.000 |

Dünya`da mısır genellikle insan besini olarak ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Sanayide üretilmekte olan birçok ürün için ham maddedir. Gelişmiş ülkelerin ürettiği mısırların büyük bölümü hayvan yemi olarak kullanılır. Az gelişen ve geri kalmış ülkelerdeyse insan beslenmesi için oldukça önemlidir. Mısır tanelerinden elde edilebilen mısır nişastası, glikoz şurubu ve mısırözü yağı ekonomik açıdan oldukça değerlidir. Özellikle ABD'de mısır etanol üretiminde hammadde olarak kullanılır [4].

Türkiye'de ise mısır ticaretinde en büyük oran yaklaşık %70 olarak yem olarak; büyükbaş ve küçükbaş hayvan yemleri için, broiler yemlerinde, yumurta ve damızlık yemlerinde de kullanılır. Mısırın en fazla kullanılmakta olduğu bir diğer dönemlerde tüm dünyada olduğu gibi artış göstererek devam etmesi nedeniyle önemli bir sektör olmuştur [2].

Tüm Dünya'da yetiştirilebilen mısır çeşitleri 7 grupta incelenmektedir. Bu çeşitler; at dişi mısırı, sert mısır, cin mısır, şeker mısır, kavuzlu mısır, unlu mısır, ve mumlu mısırdır [7].

Ülkemizde ide yetiştiriciliği en çok yapılan mısır çeşitleri at dişi ve sert mısır iken, cin mısır ve şeker mısır çeşitleri çerez olarak değerlendirilir. At dişi mısır çeşidi, genellikle tane olarak ve silajlık olarak hayvan yemi olarak kullanılır. Sert mısır çeşidi, çoğunlukla Karadeniz Bölgesi'nde yetiştirilerek yöresel yiyeceklerde kullanılır. Cin mısır çeşidi de patlamış mısır olan çerez şeklinde, şeker mısır çeşidi de taze haldeyken haşlanarak veya közlenerek tüketilebildiği gibi mısır dondurularak garnitür olarak da tüketilebilmektedir [6,8].

Günümüzde ekosistemde yaşamakta olan tüm canlılara yönelik en büyük tehlikelerin başında çevre kirliliği gelmektedir. Çevre kirliliği, özellikle artan kentselleşme ile oluşmuş olup sanayi devrimi ile de kirlilikte artışlara neden olmuştur [9].

Çevre kirliliğine neden olan metal kirleticilerce, etkilenen ortamın özelliklerine göre kirlilikler; hava, su ve toprak kirliliği olarak ayrılmaktadır. Hava kirliliğinin oluşmasında endüstri önemli bir etkendir. Endüstri payının ülkelere göre değişmesi ve ülkeler tarafından endüstride kullanılan teknolojide kirlilik için bir faktördür. Özellikle demir çelik ve metal, maden, kimya, petrol, kâğıt, tekstil ve çimento sektörleri hava kirliliği oluşumunda önemli olan kuruluşlardır. Toprak kirliliği tüm kirlilik türleri arasında geri dönüşü en zor olan yani tamamen temizlenebilmesi en zor olan veya hiç mümkün olmayan bir kirlilik türüdür. Toprak kirliliğini tarımda yapılmakta olan bilinçsiz gübreleme, ilaçlama ve sulamalar ile kaliteli toprakların bulunduğu bölgelere sanayi tesislerinin açılması ve kentselleşmenin artması kirliliği hızlandırıcı etki göstermektedir. Toplum yapısındaki değişimler sonucunda kentselleşmenin artması ve endüstrinin gelişmesi ile su kaynaklarına bir çok metal kirletici karışmasından dolayı su kirliliğine neden olur ve bu kirlilikten dolayı temiz su kaynakları azalarak sulama suyu ve su ürünlerinin kullanımı azalmaktadır. Su kirliliğine gereksiz kullanılan tarım ilaçları, pestisitler, ev ve sanayi tesislerinden oluşan atıklar ve kimyasal gübreler, neden olur [10].

Eser miktarlarda bulunması bile canlılar için toksik etki yapan metallere ağır metaller denmektedir. Ağır metaller, toksik etkilerinden dolayı canlı dokularda özellikle spesifik olan dokularda birikmektedir. Bu nedenle, ağır metaller önemli kirleticilerdir

[9]. Cd, Ni, Pb, Hg, Cr, ve Cu gibi ağır metaller özellikle insan kaynaklı kirliliklerin (sanayileşme, maden kazıları, şehirsel atıklar vb.) yüksek olduğu bölgelerde önemli bir çevresel tehlikedir. Tüm bitkiler toprak ve suyu kullanarak büyüme ve gelişimlerini sağlayabilmek için ağır metalleri toplama yetenekleri vardır. Bazı bitkilerde de bitki için biyolojik fonksiyonları bilinmediği halde ağır metalleri biriktirme yetenekleri bulunmaktadır. Bu metaller Cd, Co , Pb, Cr, Ag, Se ve Hg'dir [11].

## 2. ESER ELEMENTLER

Endüstri ve teknolojideki gelişmeler sonucunda saflığı yüksek maddelere olan ihtiyacın artması, çevre kirliliğinin canlılarda yarattığı çevre problemlerinin giderek önem kazanmasından dolayı ve eser elementlerin sağlık açısından etkilerinin öğrenilmesi sonucu eser elementlerin analizleri analitik kimya için önemli bir araştırma dalı olmuştur. Bu nedenle kalite kontrolden prosedürlerinden çevre kirliliğine kadar birçok sektörde eser elementlerin yarattığı etkilerin araştırılarak analizlerin yapılması önem taşımaktadır. Ağır metaller deniz, hava ve toprak kirliliklerine neden olduğu belirlenmiştir. Eser düzeyde bulunan elementlerin insan bedeni ile metabolizmasına olan etkilerinden dolayı eser element analizleri oldukça önemlidir. Bu nedenle pek çok alanda sistematik eser element analizleri yapılmaktadır [12].

"Ağır metal" terimi son dönemlerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ağır metaller genel olarak kontaminasyon, potansiyel toksisite veya eko-toksisiteyle ilişkilendirilmiş olan metal veya yarı-metaller olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde ağır metaller, yoğunluğa, atomik ağırlığa, kimyasal özelliklere ya da toksisiteye bağlı olarak pek çok farklı tanımlamalar yapılmaktadır. Ağır metallerin tanımı; yoğunluğu 5g/cm$^3$'ten fazla olan, toksisitesi ve kirlilik yaratıcı metaller olarak tanımlanmıştır. Tıpta ağır metaller, elementlerin atomik ağırlıkları dikkate alınmadan toksik özellik taşımakta olan metalleri ifade etmektedir. Ağır metallere örnek olarak altmıştan fazla örnek verilebilmesine rağmen bu elementlerde en sık rastlananları ve bilinenleri Kurşun (Pb), Mangan (Mn), Kobalt (Co), Demir (Fe), Bakır (Cu), Arsenik (As), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd), Nikel (Ni), Gümüş (Ag), Cıva (Hg), Krom (Sn) ve Selenyum (Se)'u ağır metal olarak verilebilir [13,14].

Eser elementler, bir sistemde diğer bileşenlere kıyasla daha az bulunmakta olan elementlerdir. Eser element analizi terim olarak oldukça büyük miktardaki bileşenlerin oluşturduğu ortamdaki eser elementlerin analizinde kullanılır. Tarihte yapılan ilk eser element analizi 1879 yılında Gutzeit tarafından yapılan nitel Marsh deneyinin esas

alınması ile yapılmış olan arsenik deneyidir. Eser konsantrasyon adı konsantrasyon aralığı, kütle spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi, atomik absorpsiyon spektrometrisi ve gaz kromatografisi gibi analiz teknikleri gelişmesi sonucunda değişim göstermiştir. Eser elementler; esansiyel ve esansiyel olmayan elementler olarak ikiye ayrılmaktadır. Esansiyel eser elementler, bir işlevi olan, enzimatik reaksiyonların gerçekleşebilmesine yardımcı, belirli düzeylerde aralığında canlılara yararı olan ve bu düzey aralığının üzerine çıkıldığında zehirleyici etkiye neden olan elementlere denir. Esansiyel olmayan eser elementlerde canlılarda zehirleyici etkiye neden olan ve canlı dokulara en minimum düzeyde bulunmasının istenmediği elementlere denir [12,15].

**Tablo 2.1.** Eser elementlerin sınıflandırılması [16].

| **Esansiyel** | | **Esansiyel olmayan** |
|---|---|---|
| Bakır | Molibden | Alüminyum |
| Çinko | Selenyum | Altın |
| Demir | Kalay | Arsenik |
| Flor | Nikel | Cıva |
| İyot | Vanadyum | Gümüş |
| Kobalt | | Kadmiyum |
| Krom | | Kurşun |
| Mangan | | Silisyum |

## 2.1. Bazı Eser Element Türleri

### 2.1.1. Kurşun (Pb)

Kurşun, periyodik cetvelde 4A grubunda bulunan metalik özelliğin en fazla olduğu elementtir. Atom numarası 82'dir, atom ağırlığı 207,19 g/mol'dür. Sıcaklık olarak 500 $^{o}$C'nin üzerine çıkılmasıyla duman/tütsü (füme) oluşumu gözlemlenmektedir. Doğada, kurşunun kütle numaraları 204, 206, 207 ve 208 olan 4 adet izotopu bulunmaktadır.

Doğada en çok karşılaşılan kurşun bileşikleri; yapısında sülfür bulunan galena (PbS), yapısında karbonat bulunan serüsit ($PbCO_3$) ve yapısında sülfat bulunan anglesit'tir ($PbSO_4$).

Kurşun biyokimyasal reaksiyonlarda yer almaz ve nörotoksin olan bir ağır metaldir. Endüstri sektöründe yaygın kullanılan kurşun, organik ve inorganik yapıda bulunmaktadır. İnsan sağlığı için en zararlı ağır metallerden biridir . İnorganik yapıda olan kurşun, atmosferde partikül olarak bulunur, organik yapıda olan kurşun ise uçucu bir yapıdadır ve genellikle gıda ürünlerine ve içme sularına karışır. Bu nedenle organik yapıda olan kurşun türü inorganik yapıda olan kurşuna oranla canlıları daha çok etkilediği gözlemlenmiştir. Endüstriyel alanlarda yaygın kullanılması ve doğada yaygın olması nedeniyle kurşuna hem çevresel açıdan hem de mesleki açıdan maruz kalma etkeni olmuştur [13].

Çevre kirliliği yapıcı olan kurşunun en önemli bölümüne motorlu araçların kullandığı benzinin yanarak ortaya çıkarttığı tetra etil kurşun neden olmaktadır. Endüstriyel atıkların sular ile taşınmasıyla deniz canlılarına kurşun kalıntılarına rastlanmıştır [17].

Tarih boyunca kurşun zehirlenmeleri mesleki bir hastalık olarak bilinmektedir. Kurşun elementi insan sağlığı için akut ve kronik zamanlarda farklı ve zararlı etkilere neden olduğu bilinir. Bu etkiler başlıca polinöropati, anemi, bilişsel fonksiyon bozukluğu (özellikle çocuklarda) ve muhtemel kanserojen etki (sınıf 2B) vb. örnek verilebilir [18].

### 2.1.2. Bakır (Cu)

Bakır, adını ilk olarak bulunduğu yer olan Kıbrıs'ın Latince adından almaktadır. Atom numarası 29 olup, atom ağırlığı 63,57 g/mol'dür [13].

Bakır doğada oldukça yaygın olarak bulunur. Bakırın kullanımı genellikle endüstri ve tarım sektörlerinde oldukça yaygındır. Bakır üretiminin son dönemlerde artması nedeniyle doğada bulunan bakır miktarlarında artış göstermektedir. Bakır birçok gıda, içme suyu ve havada bulunabildiğinden dolayı her gün vücudumuza bir miktar bakır alınmaktadır. Vücuda alındığında bakır $Cu^{1+}$ ve $Cu^{2+}$ formlarına dönüşmektedir [14].

### 2.1.3. Selenyum (Se)

Se; atom numarası 34 olup, atom ağırlığı 78,96 g/mol'dür. Periyodik cetvelin 4. periyodunun 6-A grubunda yer almaktadır.

Bitki, insan ve hayanlar için esansiyel bir eser element olan Se'un doğal formları 4 çeşittir ve bunlarda Se, selenid ($Se^{-2}$), selenit ($Se^{+4}$) ve selenat ($Se^{+6}$) tır. Selenyumun selenit ve selenat formları sularda, organik formlarından olan selenomethionin ve selenosistein hayvansal ürünler, tahıllar ve sebzelerde yaygın olarak bulunmaktadır. İnsanlar için ana selenyum kaynağını gıdalardır ve bunu su ile hava takip etmektedir.

Selenyum, sağlık için oldukça önemli olan bir mineraldir. Sağlık için oldukça az miktara gereksinim duyulmaktadır. Selenyumun az miktarları sağlık açısından oldukça yararlıyken, yüksek miktarlarda olması zehirleyici etkiye sahiptir [19].

Selenyum zehirlenmesi bulantıya, , karın ağrısına, kusmaya, saç dökülmesine, titremeye, dermatite ve diş çürümesine neden olmaktadır [17].

### 2.1.4. Kalay (Sn)

Sn; Atom numarası 50 olup, atom ağırlığı 118,6 g/mol'dür. Periyodik tabloda 4A grubunda yer almaktadır.

Üretilmiş olan kalayların yaklaşık yüzde 40'ı çelik levha kaplanmalarında kullanılmaktadır. Kalayın kullanım alanı en çok kutu, teneke ve kavanozlardır. Evlerde kullanılmakta olan metal süs objeleri ve çeşitli diğer objelerde de kalay kullanımı gözlemlenebilmektedir. Kolayca oksitlenmemesi ve korozyona karşı koruyucu bir etkisinin olması nedeniyle kalay mutfakta kullanılmakta olan ve yıpranmış olan bakır kap ve tencerelerde yüzey kaplanması olarak kullanılmaktadır.

Kalay göreceli olarak toksik olmayan bir element olarak bilinmektedir. Kalayın vücuda alınması sıklıkla besinler ile olmakta ancak sindirim sisteminden emilimi oldukça düşüktür. Besinler içerisinde sebzelerde 0,3 $mg.L^{-1}$, etlerde 3 $mg.L^{-1}$ seviyesinde bulunmakta. Ancak konservelerde kalay içeriği ile bu oran 100 $mg.L^{-1}$'lere çıkmaktadır.

Son yıllarda kalayın vücuttaki yüksek oranlarının toksik olabileceği ve reaksiyonlara yol açabileceği gösterilmiştir. Hipokalsemi, hemoglobin metabolizması ve sentezinde düzensizlikler yapabilmektedir. Kalay vücutta yükseldiğinde anemi gelişebilmektedir.

Kalayın organik formlarının tehlikeli toksik özellikleri bilinmektedir. Bunlar hücre içerisinde enerji metabolizmasını inhibe etmektedir. Kalayın inorganik tuz formları deride reaksiyon yapmadığı gibi deriden emilimi son derece düşüktür. Buna karşın

organik kalay deriden emilmekte deride iritasyon ve alerjiye neden olabilmektedir. Kalay alerjisi nadir görülmektedir [20].

### 2.1.5. Nikel (Ni)

Nikel atom numarası 28 olan; atom ağırlığı 58,693 olan; demir ve kobalttan sonra Grup VIII'in ilk üçlüsünde bir geçiş metali elementidir [21].

Nikelin bilinmekte olan biyolojik bir fonksiyonunun olmamasıyla beraber orta derecede zehirleyicilik özelliği bulunmaktadır. Doğal yayınımının dışında insan aktiviteleri sonucunda doğada da bulunabilmektedir. Nikelin organik yapıdaki formu, inorganik yapıdaki formuna göre daha zehirleyici özelliktedir. Metalin yutulması hiperglisemiye ve merkezi sinir sisteminin depresyonuna neden olabilir. Deri teması, deride nikelin aşırı duyarlılık reaksiyonlarının neden olduğu dermatite ve "nikel kaşıntısı" olarak bilinen bir tür kronik egzamaya neden olabilir. Deriyi tahriş etmesi dışında kalp ve damar sistemine oldukça zararlı olan ve kanserojenik bir metaldir. Zararlı etkileri bulunduğu halde nikel ve tuzlarının zehirleyici etkisine oldukça nadir rastlanır. Nikel tozunun kronik olarak solunması, insanlarda akciğer ve sinüs kanserlerine neden olabilir. Nikel ve bazı bileşikleri, IARC tarafından Grup 2B kanserojenler altında “insanlar için olası kanserojen” olarak listelenmiştir [21,22].

# 3. METAL İYONLARI EKSTRAKSİYONU VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Eser elementlerde deriştirilme işlemlerinden olan geleneksel ayırma metotları yıllardır kullanılan bir yöntemdir. Kullanılan bu yöntemeler iyice araştırılmış olup yöntemlerin detaylarının bilinmesinden dolayı bu yöntemler günümüzde de halen kullanılmaktadır [23].

Ağır metallerin analizlerinde yapılan analizin biyolojik ürünlerde, çevresel ürünlerde, eczacılık ürünlerinde ve gıda ürünlerinde daha hassas, doğruluk oranının yüksek olması, hızlı gerçekleştirilebilmesi ve maliyet açısından ekonomik olması önemlidir. Fakat bu incelenecek olan ürünlerin analizleri için hassasiyeti yüksek olan analitik cihazlar geliştirildiği halde, bu analitik cihazlar genellikle matriks ortamlarında eser element analizinde başarılı olamamaktadır. Bu nedenden dolayı genellikle eser elementler için matriks ortamında analitik cihazlarla yapılacak olan analizler için ortamdan ayırma ve ön deriştirme (zenginleştirme) işlemleri yapılmalıdır.

Ön deriştirme ve ayırma yöntemlerinin içerisinde birlikte çöktürme, buharlaştırma, katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri bulunmaktadır [24].

## 3.1. Buharlaştırma Yöntemi

Buharlaştırma işlemi ön deriştirme yöntemleri arasında en basitidir. Fakat kullanılan bu yöntemin dezavantajı; incelemenin yapılacağı metalin yanında ortamda bulunan diğer metallerinde derişimleri artar ve engellemeye neden olarak yöntemin seçiciliğinde azalmaya neden olur. Bu sebepten dolayı buharlaştırma yöntemi çok fazla tercih edilmemektedir [25].

## 3.2.Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, yüzey alanı büyük olan inorganik ya da organik yapılı çökeltiler oluşur ve oluşan bu çökeltilerin yüzeyine eser metal iyonları adsorplanarak

gerçekleşmektedir. Birlikte çöktürme yöntemlerinin kullanımı genellikle ana bileşenden eser bileşenlerin ayrılması için ve eser metallerin tek olarak ayrılabilmeleri içindir. Ancak ana bileşenden eser bileşenlerin ayırması çalışmalarında birlikte çöktürme yönteminin kullanımı tercih edilmez. Çünkü ana bileşenin çökmesi durumunda eser metal bileşenlerini de beraberinde sürükleyerek birlikte çöktürmeye neden olur. Bu durum da örnekte madde kaybına neden olur. Birlikte çöktürme yöntemi için seçimlilik, çözeltinin pH değeri ve çöktürücü olan maddenin ne kadar kullanıldığının denetlenmesi ile belirlenmektedir. Bu yöntemde kullanılacak olan örneklerin miktarının yüksek hacimler olması durumunda yapılan çalışmalarda sorunlara neden olabileceği için zenginleştirme faktörü değeri düşük olarak elde edilmektedir [26].

### 3.3. Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi

Bu yöntem, 1980'li yılların başlarına kadar yapılmış olan çalışmalardan saflaştırma, tuzdan arındırma, türevlendirme ve ön deriştirme çalışmaları için kullanılan çok yönlü bir teknik olarak, sonraki senelerde analitik kimya alanındaki çalışmalarda adsorplayıcı maddelerin kullanım alanlarının artmasıyla ve birçok çeşidinin olması sıklıkla kullanılmıştır ve bu nedenlerden ötürü metot geliştirme çalışmalarında kullanılan bir yöntem olmuştur.

Bu yöntemde; örneğin hazırlanma safhası ile elüsyon safhasının süresinin kısa olması nedeniyle başka yöntemlere kıyasla daha kısa sürede gerçekleşir. Adsorpsiyon işlemi yöntemde fiziksel adsorpsiyon mekanizmasına göre gerçekleşmesi nedeniyle kullanılan adsorbanın tekrar kullanımı mümkün olabilmektedir ve bu durumda maliyetin azalmasını sağlamaktadır. Bu yöntemde diğer yöntemlere oranla daha az solvent ve analit kullanılması nedeniyle daha ekonomik bir yöntemdir [27].

### 3.4. İyon değiştirme Yöntemi

Bu yöntem ile yapılmakta olan zenginleştirme çalışmalarında, kullanılan katı örneğin yapısında olan iyonlarla çözelti içerisinde bulunan aynı türden yüklü diğer iyonlarla yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Bu yöntemle hacim olarak büyük olan çözeltilerin küçük hacimden geçirilerek eser elementeler seçimli olarak tutunur. Tutulmuş olan bu eser elementler hacmi küçük olan bir elüent yardımıyla ikinci faza alınıp zenginleştirilmektedir.

Bu yöntem için eser elementlerin dağılma katsayılarının büyük olması ve matriks elementinin dağılma katsayılarının düşük olması gerekir. Böylece eser elementin kolonda tutulması sağlanır. İyon değiştiricinin seçimi için; değiştirme hızına, fonksiyonel grup seçimliliğine, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliğine ve uygun elüentin bulunmasına dikkate edilmelidir [28].

### 3.5. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi bilinen en eski analitik kimya ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde sulu bir faza eklenmiş olan bir şelat yapıcı reaktif, analizi yapılacak olan metalle kompleks oluşumu gerçekleşir ve oluşan bu kompleksin suda çözünürlüğünün az olması nedeniyle eklenen organik çözücünün içerisine ekstraksiyonu yapılır. Bu yöntemde genellikle polaritesi düşük olan organik çözücüler hekzan vb. kullanılmalıdır. Kompleks oluşturucu seçimi için en önemli etkenlerden biri, seçilmiş olan kompleks oluşturucunun incelenen tüm elementlerle kompleks oluşturabilmelidir. Üzerinde çalışılan analitin, ekstraksiyon yöntemiyle içerisinde bulunduğu matriks ortamından, çözücünün bulunduğu ortamlara geçirilmesi nedeniyle çok kullanılan bir yöntemdir [25].

### 3.6. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Yöntemi

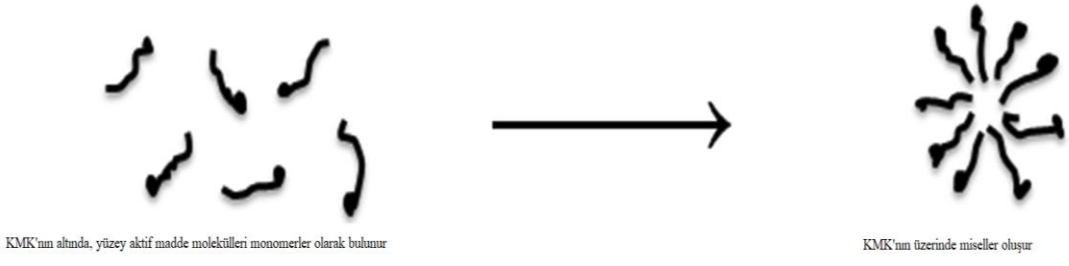
Bulut noktası ekstraksiyonu (CPE), geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre çeşitli faydalar sunan birçok analitin ön yoğunlaştırılması ve ayrılması için çevre dostu bir prosedürdür. Prosedür hızlı, ucuz, doğru, seçici ve kesindir. Sıvı ekstraksiyonundan farklı olarak, CPE daha az toksik yüzey aktif madde kullanımını gerektirir. İyonik olmayan ve anyonik yüzey aktif maddeler en yaygın olarak kullanılır. Toksik organik çözücüleri minimum veya hiç tüketmediği için yeşil ekstraksiyon prosedürü olarak adlandırılır. CPE, inorganik ve organik maddelerin zenginleştirilmesi için kullanılır ve spektroskopik veya kromatografik yöntemlerle kolayca birleştirilir [29,30].

Klasik CPE prosedürü, iyonik olmayan yüzey aktif maddenin belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında (bulutlanma noktası veya bulut sıcaklığı olarak adlandırılır) veya tuz eklenerek (tuzlanma olayı) sulu ortamda miseller oluşturma özelliğine dayanır.

Daha sonra santrifüjleme ile iki faza (bir sulu faz ve bir sürfaktan bakımından zengin olan) ayırma mümkündür. Analit genellikle yüzey aktif madde bakımından zengin fazda ayrılır.

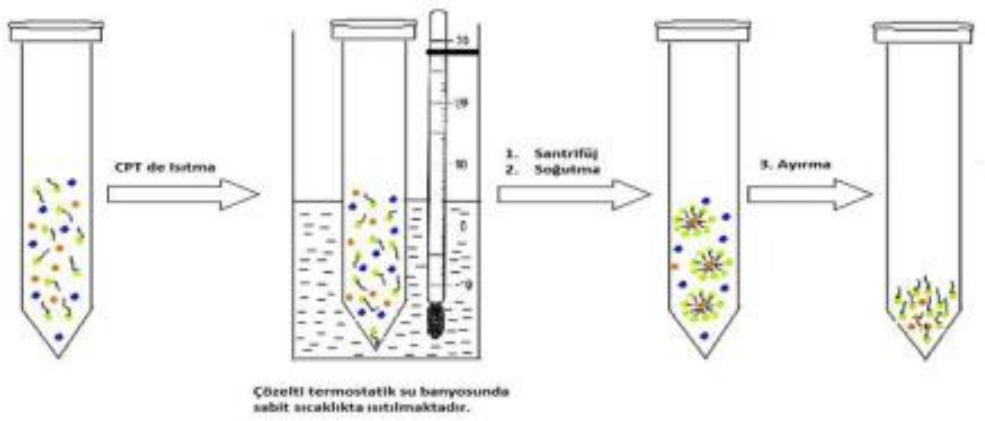
CPE prosedürü ilk olarak 1976'da, misel aracılı bir ekstraksiyon ajanı olarak 1-(2-Tiazolylazo)-2-naftol (TAN) ve Triton X-100 ile kompleksleştirildikten sonra sulu çözeltilerden $Ni^{2+}$'yı ekstrakte eden Watanabe ve çalışma arkadaşları tarafından uygulandı. O zamandan beri prosedür hala metal iyonlarının ve albümin, kalıcı organik kirleticiler (KOK), florokinolon antimikrobiyal ajanlar, pestisitler ve böcek öldürücüler gibi diğer analitlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır [29].

CPE, çözelti kullanılan yüzey aktif maddenin bulutlanma noktasının üzerinde ısıtıldığında misel oluşumuna bağlıdır. Sulu çözeltilerde, düşük miktarda iyonik olmayan yüzey aktif madde monomer olarak bulunur. Bulut noktasının üzerine ısıtıldığında, yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunu (KMK) aşar ve moleküller miseller oluşturacak şekilde düzenlenir.




**Şekil 3.1.** Misel oluşumu [29].

Tipik bir miselde, hidrofobik kuyruklar, su ile temaslarını en aza indirmek için iç kısma yerleştirilir. Buna karşılık, hidrofilik kafalar, dış yüzeyde su molekülleriyle karşı karşıyadır. Misel oluşumu, tuzlama etkisi olarak adlandırılan bir fenomen olan $Na_2SO_4$ gibi bir tuzun eklenmesiyle oda sıcaklığında elde edilebilir [29]. Tuz varlığında, uzun kuyruklu yüzey aktif maddeler, belirli bir sıcaklıkta sulu çözelti içinde uzun, esnek solucan benzeri miseller halinde bir araya gelerek çözeltiyi viskoelastik hale getirir. Bu nedenle misel sistemleriyle etkileşime giren bir analit, küçük bir hacimde yüzey aktif madde bakımından zengin faza konsantre edilebilir [31]. Misel oluşumundan sonra santrifüjleme ile faz ayrımı sağlanabilir ve hızlandırılabilir. Birinci faza (altta) yüzey aktif madde bakımından zengin faz olarak adlandırılır ve yüzey aktif madde moleküllerinin çoğunu ve çözeltide hali hazırda bulunan hidrofobik molekülleri içerir. Üst kısım, misel sistemine dahil edilemeyen herhangi bir molekül veya iyon içeren sulu fazdır. Faz ayrımı çoğunlukla yüzey aktif maddelerin polar gruplarının ısıtma ile dehidrasyonundan kaynaklanır. Bu, misel molekülleri arasındaki itmeleri azaltır ve dolayısıyla misellerin toplanmasına yardımcı olur [29].




**Şekil 3.2.** Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin şematik gösterimi [24].

### 3.6.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etki eden faktörler

#### 3.6.1.1. Yüzey aktif madde miktarının etkisi

Yüzey aktif madde miktarı ekstraksiyona olan etkisi önemlidir. Yüzey aktif maddenin miktarında bir artışın olması durumunda, çalışmada elde edilecek olan son hacim miktarında artmaya sebep olarak, ön deriştirme faktöründe düşüşe neden olmaktadır. Yüzey aktif madde miktarı düşük olmasında ise ön deriştirme faktöründe artışa neden olur fakat bu artışta ölçümler aşamasında yöntem tekrarlanabilirliğine azaltıcı etkiye neden olur [25].

#### 3.6.1.2. pH etkisi

pH, analitin kullanılan ligant ile kompleksleşme dengesinin ve oluşan kompleksin sürfaktan bulunan ortama geçişi ortamın pH'ına direkt olarak bağlı olmasından dolayı incelenecek önemli bir parametredir. Metal ile ligandın kompleks yapısının oluşacağı en uygun pH değeri ile çalışmaların yapılması çok önemlidir.

Ortamın pH değeri asidik bölgelere gidildikçe ortamda "+" yüklü iyonlar artar ve bu nedenle kullanılan yüzey aktif maddenin çözelti yapısındaki hidrofilik yapılı uç kısmının aktivitesini engellemektedir [32].

#### 3.6.1.3. İnkübasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi

Ekstraksiyon yönteminin ikinci basamağında, çözelti ısıtılarak bulutlanma noktası sıcaklığı olarak adlandırılan bu sıcaklık değerinde bulanık bir görünüme sahip olur ve ulaşılan bu sıcaklık değerinin üstünde, yüzey aktif maddeler suyun içerisinde dağılabilirliklerini kaybetmesi ile izotropik bir faz oluşur. Ekstraksiyon işleminin

yapıldığı bileşiklerde yüzey aktif madde bakımından oldukça zengin bir faz olan konservatif faz ile bu fazla denge halinde bulunan yüzey aktif maddece fakir bir faz olarak iki adet faz oluşmaktadır. Ayrıca, YAM bakımından zengin olan faza supramoleküler çözücü adı da verilmektedir. Faz ayrımı mekanizması, misel yapılarının suda dağılabilirliklerini destekleyen entropiyle yine misellerin sudan ayrılabilmesini sağlayan entalpinin birbiri ile rekabetidir.

Çözeltide faz ayrımı olabilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyonunun gerçekleşeceği sıcaklı değerinin aşılmış olması gerekir. Bulutlanma noktası sıcaklığı, çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelere göre değişmektedir. Non-iyonik yapıda olan yüzey aktif maddelerde bulutlanma noktası sıcaklığı düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Bu ekstraksiyon yönteminde bulutlanma noktası yüksek olan yüzey aktif maddeler kullanılarak, termal olarak kararsız yapıda olan analit ve reaktifler için denge sorunlarına sebep olur. Çalışmadaki yüzey aktif madde çözeltisi konsantrasyonuna, asitler, tuzlar, alkaliler, üre, polimerler ve başka yüzey aktif maddeler gibi katkı maddelerinin var olmasına bağlı bulutlanma noktası sıcaklığı değişmektedir. Bulutlanma noktası sıcaklığının üstünde olan sıcaklıklarda hidrojen bağları bozularak dehidrasyon oluşarak yapıdaki su miktarında azalma olarak yüzey aktif madde içeriğinin yüksek olduğu zengin fazın hacmi azalarak ekstraksiyon verimi düşer.

İnkübasyon süresi; ekstraksiyon çalışmasında sıcaklıktan sonra önemli parametrelerden biridir. Yapıda miselin oluşması ve faz ayrımının gerçekleşebilmesi için önceden belirlenmiş olan bulut noktası sıcaklığı değerinde gerçekleşmesi gereken inkübasyon işleminin süresi için optimizasyon yapılmalıdır. Kompleks oluşturucu olan reaktif kullanıldığında, analitle kompleks oluşum reaksiyonunun gerçekleşebilmesi ve misel yapı içerisine hapsedilebilmesi için inkübasyon süresinin belirlenmesi gerekmektedir. Literatürdeki inkübasyon süresi belirleme çalışmaları incelendiğinde kullanılan inkübasyon süreleri genellikle 10-60 dk aralığındadır.

Reaksiyonun tamamlanması ile inkübasyon süresi uzatılırsa ekstraksiyonun veriminde önemli bir etli gözlemlenmez. İnkübasyon süresi çalışmasında esas olarak ekstraksiyon çalışması en kısa süre ve en düşük sıcaklık kullanılarak yapılmasıdır [33].

#### 3.6.1.4. Kompleksleştirici türü ve derişimi

Kompleks yapıcı maddelerin seçiminde en önemli kriter, metal iyonlarıyla hidrofobik yapılı kompleks oluşturabilecek olan kompleksleştiricinin seçilmesidir. Ligandın

kullanılan analit için olan özgünlüğünün artmasıyla CPE yöntemine karşı daha duyarlı olmaktadır. Ayrıca seçilmiş olan ligand hidrofobik özellikte olursa oluşan kompleks bulutlanma noktasında sonraki sürfaktan fazına geçişini kolaylaştırır. Kullanılacak olan kompleksleştiricinin seçilmesi, metallerle yaptığı reaksiyonlara ve oluşum sabitleri ($K_f$) incelenerek gerçekleşir.

Uygun ligandın seçilmesinden sonra ligandın derişiminede optimizasyon yapılması gerekmektedir. Eğer ligandın derişimi yapılacak olan çalışma için yeterli olmazsa ekstraksiyonun verimi düşer ve gerekenden fazla olursa bulutlanma noktası sıcaklığında değişime neden olup faz ayrımını güçleştirir [34].

#### 3.6.1.5. İyonik şiddet

Ortamdaki iyonik şiddetin artması durumunda; bulutlanma noktası sıcaklığında düşüşe neden olur ve organik moleküller misellerin bulunduğu faza itilmesinden dolayı faz ayrımı hızlanır. Yapılmış olan diğer çalışmalarda iyonik şiddet faktörü bulutlanma noktası ekstraksiyonunun performansı için ihmal edilebilir olduğu görülmüştür. Bu açıdan bakıldığı zaman çevresel örneklerde, sular ve biyolojik sıvılar gibi örneklerin zor matriksleri için bu faktörün optimizasyonu yapılabilmektedir [35].

#### 3.6.1.6. Tuz konsantrasyonu

Literatür incelendiğinde yapılmış olan çalışmalarda birkaç önemli istisnanın haricinde, ortamın iyonik kuvvetinin artması ile sürfaktanca zengin olan faza ekstraksiyonunun yapılmasının analit hacmine belirgin bir etkisi bulunmadığını fakat bulutlanma noktası sıcaklığı için düşürücü etki göstererek ve yığın sulu fazın yoğunluğunda değişime neden olarak oluşan fazların ayrılmasını kolaylaştırır. Tuz konsantrasyonunun yüksek olması durumunda birleşmeyi arttırmasıyla misel boyutlarında artışa, moleküllerin misel faza itilmesi sonucu faz ayrımı artmaktadır. Ekstraksiyon ortamına tuz ilave edilmesi ile yüzey aktif maddelerim polioksietilen gruplarının dehidratasyonu sonucunda bulutlanma noktası sıcaklığında düşüşe neden olur.

Çözelti doygunluk sınırına ulaştığında tuzun eklenmesiyle geri kazanım yüzdesinde artış gözlemlenir [33].

### 3.6.2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin avantajları

1) Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin kullanıldığı çalışmalarda yüksek verimler elde edilir.

2) Klasik bir sıvı–sıvı ekstraksiyonu yönteminde çalışılan örnek hacmi yüksek miktarlarken, bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde ise sadece birkaç ml yüzey aktif madde eklemesi yapılarak çalışılır.
3) Güvenilir sonuçların elde edilmesi ve ekstraksiyon işleminin maliyet bakımından düşük olması bu yöntemi daha tercih edilebilir kılmaktadır.
4) Atık etanolün veya asetonun varlığıyla kolayca parçalanabilen non-iyonik yapılı yüzey aktif maddelerin kullanılması ekstraksiyon sonucu zenginleştirilme işlemi yapılacak olan yapıyı tek olarak elde etme kolaylığını gösterir.
5) Uygulanan işlemler oldukça basittir.
6) Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde elde edilmiş olan fazların incelemesinin yapabilmesi için birçok spektroskopik yöntem kullanılabilir.
7) Organik yapıların incelenmesi ve analizleri için klasik bir sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemine alternatiftir.
8) Küçük örnekler miktarının düşük konsantrasyonlarında bile direkt analiz yapımına izin vermektedir.
9) Çalışma süresi kısadır.
10) Çalışmanın yapıldığı esnadaki sisteme yapılan harcamaların en büyük olanı ısıtma işleminde kullanılan enerjidir.
11) Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi katı örneklerde de bulunan organik yapıların ekstraksiyonunun yapılasını sağlamaktadır. Bu çalışma için kullanılacak olan katı örnek sulu non-iyonik yapılı yüzey aktif maddenin bulunduğu çözeltiyle muamele yapılır. Isıtma işlemiyle bu organik yapıdaki, katı yüzeyden desorbsiyonu sağlanır ve misel ortamında çözünme sağlanmaktadır. Çözeltinin katı maddelerden ayrılması için süzme işlemi yapılır. Bu işlemden sonra klasik bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi işlem prosedürleri uygulanır [36].

### 3.6.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin dezavantajları

1) Yapılan çalışma için en uygun şartlar geniş kapsamlı olarak araştırılmadan bir işlem uygulamasına gidilecek olursa verim olarak istenilen başarı sağlanamayabilir. Çünkü bu metot birçok parametreye bağlı olarak gerçekleşen çok hassas bir metotdur.
2) Çalışmada yapılması muhtemel olan santrifüj işlemi sırasında en optimum şartlar çerçevesinde ulaşılan sıcaklık değerinde düşme olmakta ve bu durum özütleme verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle ayrılacak yapı için uygun

yüzey aktif madde seçimi esnasında bulutlanma noktası değeri göz önünde bulundurulmalı ve muhtemel verim kayıplarını engelleme adına düşük bulutlanma noktası değerine sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır. Polioksi etilen zincir uzunluğundan dolayı daha kısa zincirli yapılar seçilmelidir veya uygun karışımlar kullanılarak bulutlanma noktası değeri oda sıcaklığı seviyesine çekilerek santrifüj sonrası olası verim kayıplarının önüne geçilebilir.

3) Yüksek sıcaklıklara ulaşılabilmesi en iyi şartlar için gerekli olursa bu gibi durumlarda kompleksleştirici maddeler için dayanıklılık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu 11 durumda değişik kompleksleştiriciler için geniş tabanlı araştırma yapmak gerekebilir.
4) Bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışmasında faz ayırımı gerçekleştikten sonra viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile ya da mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır [36].

# 4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES)

İndüktif eşleşmiş plazma- optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES), farklı numune matrislerinde metallerin belirlenmesi için güçlü bir araçtır. Bu teknikle, sıvı örnekler, farklı nebulizörler ya da örnek yerleştirme tekniklerinden birinin kullanılmasıyla radyofrekans (RF) ile indüklenmiş bir argon plazmasına enjeksiyonu yapılır. Plazmaya gelen örnek sisi hızlıca kurutulup, buharlaştırılarak ve yüksek sıcaklıkta çarpışma uyarısı yoluyla enerji verilir. Plazmadan yayılmakta olan atomik emisyon, radyal ya da eksenel bir konfigürasyonda görüntülenir, bir mercek ya da aynayla toplanır ve bir dalga boyu seçim cihazının giriş yarığına görüntülenir. Basit bir monokromatör/ fotoçoğaltıcı tüp kombinasyonu ile tek elemanlı ölçümler uygun maliyetli bir şekilde gerçekleştirilebilir ve bir polikromatör ve bir dizi dedektör kombinasyonu ile 70'e yakın element için eşzamanlı çok element analizi yapılabilir. Bu tür sistemlerin analitik performansı, özellikle örnek çıktısı ve hassasiyet bakımından diğer analiz tekniklerinin çoğuyla rekabet içindedir [37].

## 4.1. Çalışma Prensibi

ICP-OES, 1974'ten beri ticari olarak mevcuttur ve plazma (maddelerin katı, sıvı ve gazdan sonraki dördüncü hali) ve spektrometre kullanarak numune için elementleri tespit eder. Bu cihaz bir ışık kaynağı, dedektör, spektrometre ve veri işleme ünitesinden oluşur.

Temel prensip, bir numuneye dışarıdan plazma enerjisi verildiğinde, bileşen elementleri uyarılır. Emisyon ışınları, uyarılmış atomlar düşük enerji konumuna döndüğünde açığa çıkar ve foton dalga boyuna denk gelecek olan yayınım ışınları spektrometre tarafından belirlenir. Elementlerin tipi, foton ışınlarının bulunduğu yere bağlı olarak ölçülür ve incelenen elementin bileşeni, ışınların yoğunluklarına göre belirlenir. Plazma oluşturmak için torç bobinine gaz olarak argon verilerek torç tüpünün ucunda bulunan çalışma bobinine frekansı yüksek olan elektrik akımı verilir. Torç, kuvars ve argonun aktığı üç eş merkezli tüpten oluşur. Yüksek frekanslı akım

aracılığıyla torç tüpünde oluşan elektromanyetik alanca gönderilen argon gazının iyonizasyonu gerçekleşerek plazma üretilir. Oluşan plazma, oldukça yüksek bir elektron yoğunluğuna ayrıca da sıcaklığa (6000K - 10000K) sahiptir. Torçun çözülmesinde, numunenin atomizasyonu ve iyonlaşması gerçekleşir ve numuneler torç tüpünün ortasındaki dar tüp tarafından atomize halde plazmaya verilir [38].

### 4.2. ICP-OES Özellikleri ve Avantajları

- Analiz yüksek sıcaklıkta (6000-10000 K) gerçekleşmektedir.
- Elektron yoğunlukları yüksektir.
- Kimyasal açıdan aktif olmayan (inert) ortamda serbest atomlar oluşur.
- Alt seviyelerde moleküler türler neredeyse yoktur.
- Optik bakımdan incedirler.
- Elektrot bulunmamaktadır.
- Patlayıcı gazlar içermemektedir.

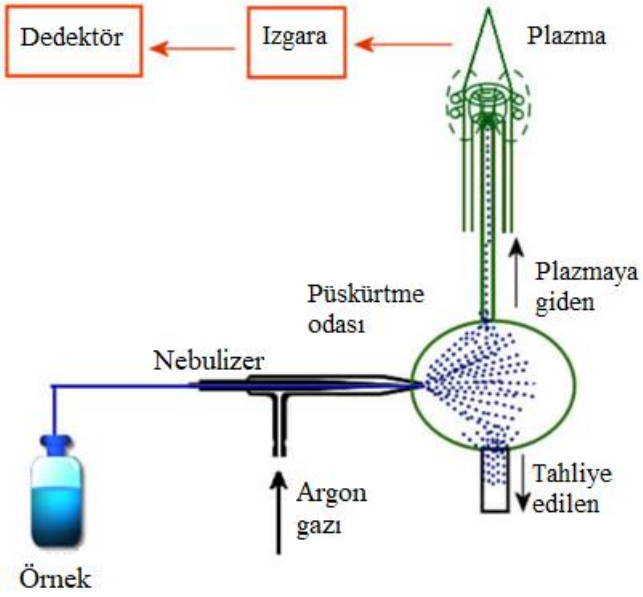
ICP-OES yöntemi avantajları;

- Çalışma aralıkları geniştir.
- Derişimlerin düşük olduğu çalışılabilmektedir.
- Kimyasal girişim etkisi oldukça azdır.
- Elementler arasında etki en düşük düzeydedir.
- Yapılan çalışma sonuçlarında keskinlik, doğruluk ve duyarlılık yüksektir.
- Ulaşılabilen yüksek sıcaklıklardan dolayı kararlı yapıda bulunan bileşikler plazma sıcaklığında atomlarına ayrılabilmektedir.
- Plazmadaki elektron yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı analit atomlarının iyonlaşması önemli ölçüde engellenmektedir [39].

### 4.3. ICP- OES Cihaz Bileşenleri

İndüktif eşleşmiş plazma- optik emisyon spektrometrisinde, örnek genellikle cihaz sistemine bir sıvı numune akışı halinde taşınır. Aletin içinde sıvı, nebulizasyon olarak bilinen bir işlemle bir aerosole dönüştürülür. Örnek aerosol daha sonra plazma tarafından desolvatize edildiği, buharlaştırıldığı, atomize edildiği ve uyarıldığı ve/veya iyonize edildiği plazmaya taşınır. Uyarılmış atomlar ve iyonlar, radyasyonu dalga boyuna göre sıralayan bir cihaz tarafından toplanan karakteristik radyasyonlarını

yayarlar. Radyasyon algılanır ve analist için konsantrasyon bilgisine dönüştürülen elektronik sinyallere dönüştürülür. Tipik ICP-OES cihazı düzeni Şekil 4.1.'de gösterilmektedir [40].




**Şekil 4.1.** ICP-OES cihazının ana bileşenleri ve düzeni [41].

### 4.3.1. Numune girişi

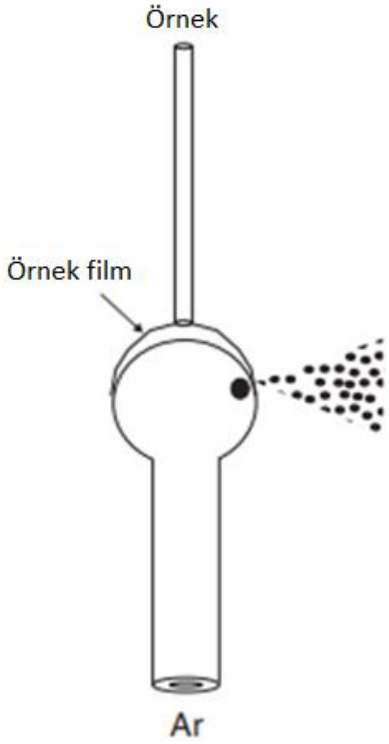
#### 4.3.1.1. Nebulizör

Nebulizör, bir sıvı örneği plazmaya taşıyan, bir aerosol haline dönüştüren cihazlardır. Nebulizasyon süreci, ICP-OES'deki kritik adımlardan biridir. İdeal numune yerleştirme sistemi, numunenin tamamını plazmanın yeniden üretilebilir bir şekilde çözebileceği, buharlaştırabileceği, atomize edebileceği ve iyonlaştırabileceği ve uyarabileceği bir biçimde plazmaya ileten bir sistem olacaktır. ICP'de yalnızca küçük damlacıklar yararlı olduğundan, çok çeşitli küçük parçacıklar için küçük damlacıklar üretme yeteneği, ICP-OES için bir nebulizörün faydasını büyük ölçüde belirler.
Sıvıyı bir aerosol haline getirmek için birçok kuvvet kullanılabilir; ancak sadece ICP-OES'de pnömatik kuvvetler ve ultrasonik nebulizörler başarıyla kullanılmıştır [40].

**Pnömatik nebulizör**

"Pnömatik" terimi, "hava veya benzeri bir gazla ilgili veya bunlarla ilgili veya bunları kullanan" olarak tanımlanır. "Nebulizör" kelimesi, sis anlamına gelen Latince "nebula" kelimesinden türetilmiştir ve "bir sıvıyı ince bir spreye dönüştürmek için bir araç olarak tanımlanır. Bu nedenle, bir pnömatik nebülizör, kelimenin tam anlamıyla, bir

sıvıyı, itici güç olarak bir gaz kullanan ince bir spreye dönüştürmek için bir araçtır. En popüler ICP pnömatik nebulizör türleri eş merkezli, sabit çapraz akışlı ve yüksek katı maddelidir [42].




**Şekil 4.2.** Pnömatik nebülizör [37].

**Ultrasonik nebulizör**

Ultrasonik nebulizör ile, numune çözeltisi önce 0,2 ile 10 MHz arasında bir frekansta çalışan bir piezoelektrik dönüştürücünün yüzeyine verilir. Dönüştürücünün yüzeyine dikey yönde sıvı-hava arayüzüne doğru yayılan uzunlamasına dalga, sıvıyı bir aerosole bölen basınç üretir. Bir ultrasonik nebulizörünün verimliliği tipik olarak %10 ila %20 arasındadır. Bu nebulizasyon verimliliği, pnömatik bir nebulizörünkinden daha yüksektir ve argon akış hızından bağımsızdır. Bu nedenle, aerosolü plazmaya taşımak için daha yavaş bir gaz akış hızı kullanılabilir, böylece analitin plazmada kalma süresi uzar. Bu, gelişmiş hassasiyetle sonuçlanır ve algılama sınırı (LOD), öğeye bağlı olarak genellikle 8-200 kat azalır. Bununla birlikte, USN daha karmaşık, daha pahalı ve matris etkilerine, bellek etkilerine ve yüksek katı yüklemeye karşı daha hassastır. USN, hidroflorik asit ile uyumlu değildir. Diğer çeşitli nebulizasyon araçları, sınırlı başarı dereceleriyle test edilmiştir [37]. Şekil 4.3.'te cihaza örnek verilmiştir [43].

**Şekil 4.3.** Ultrasonik nebülizör [43].

#### 4.3.1.2. Püskürtme odaları

Örnek aerosol nebulizörce oluşturulmasıyla, plazmaya enjeksiyonun yapılabilmesi için torca taşınması gerekir. Aerosol içindeki yalnızca çok küçük damlacıklar plazmaya enjeksiyon için uygun olduğundan, nebulizör ile torç arasına bir püskürtme odası yerleştirilmiştir. Püskürtme odasının birincil işlevi, aerosolden büyük damlacıkları uzaklaştırmaktır. Püskürtme odasının ikincil bir amacı, genellikle çözeltinin pompalanması nedeniyle nebulizasyon sırasında meydana gelen darbeleri yumuşatmaktır.

Genel olarak, ICP için püskürtme odaları, çapı yaklaşık 10 µm veya daha küçük olan tüm damlacıkların plazmaya geçmesi için tasarlanmıştır. Tipik nebulizörlerde bu damlacık aralığı, nebulizöre verilen numunenin yaklaşık % 1-5'ini oluşturur. Numunenin geri kalan % 95-99'u bir atık kabına boşaltılır. Bir sprey odasının yapıldığı malzeme, bir sprey odasının önemli bir özelliği olabilir. Korozyona dayanıklı malzemelerden yapılan sprey odaları, analistin cam sprey odalarına zarar verebilecek hidroflorik asit içeren numuneler vermesini sağlar [40].

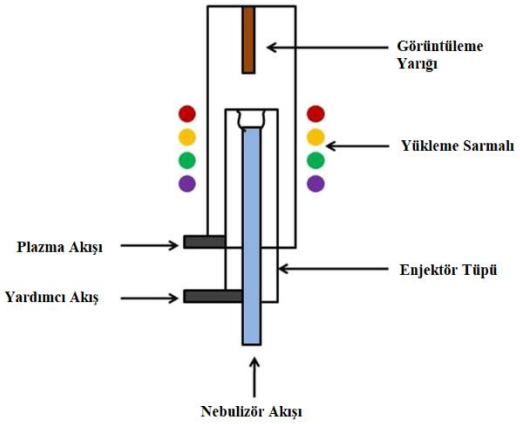
**Şekil 4.4.** Tipik bir ICP-OES cihazı tasarım ve bileşenleri [44].

#### 4.3.1.3. Atık boruları

Atık boruları ICP-OES cihazı performansına oldukça önemli bir etkiye sahip olan parçadır. Püskürtme odasından gelen sıvı fazlalığını atık kabına taşır ve ayrıca tahliye sistemine geri basınç sağlayarak örneğin aeresol taşıyan gaz akış sistemi yoluyla hamlacın enjekte tüpüne ve plazma içine daha kolay bir şekilde akmasını sağlar. Atık borularının düzgün çalışmazsa sistemin içinde kabarcık oluşarak örnek plazmaya enjekte edilemeyebilir ve gürültü sinyalleri oluşur. Atık borularının düzgün çalışma performansı sergileyebilmesi için, atık borularında sıvı seviyesi önerilen düzeyde tutulmalıdır ve organik maddelerin cihaza verilmesi durumunda ise atık boruları kullanılan organik çözücülere uygun olmalıdır [45].

### 4.3.2. Emisyon oluşumu

Bugün ICP-OES'de kullanılan torçlar, tasarım ve işlev bakımından Fassel tarafından ICP-OES'in ilk günlerinde bildirilenlere çok benzer. Şekil 4.5'te şematize edilerek gösterilmiştir. Torçlar argon gazının akışı ve aerosol enjeksiyonu dahil eş merkezli üç tüp içerir. Aralarındaki boşluk yüksek hızda ortaya çıkar. Bu dış bölme aynı zamanda gazın yukarı doğru ilerlerken hazne etrafında teğetsel olarak sarmal yapması için tasarlanmıştır. Bu gazın işlevlerinden biri, torcun kuvars duvarlarını soğuk tutmaktır ve bu nedenle bu gaz akışına başlangıçta soğutucu akış veya plazma akışı olarak adlandırılırdı, ancak şimdi "dış" gaz akışı olarak adlandırılmaktadır. Argon ICP'leri için, dış gaz akışı genellikle dakikada yaklaşık 7-15 litredir.




**Şekil 4.5.** ICP-OES cihazında kullanılan torcun şematik gösterimi [46].

Dış akış ile iç akış arasındaki hazne, gazı doğrudan plazma toroidinin altına gönderir. Bu akış, plazma deşarjını ara ve enjektör tüplerinden uzak tutar ve örnek aerosolünün

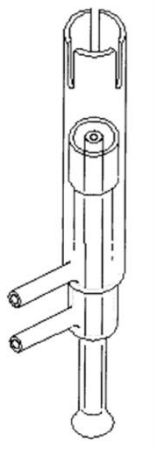
plazmaya girişini kolaylaştırır. Torcun normal çalışmasında, önceden yardımcı akış olarak adlandırılan ancak günümüzde ara gaz akışı olarak adlandırılan bu akış yaklaşık 1,0 L/dk'dır. Organik numuneler analiz edilirken genellikle enjektör tüpünün ucundaki karbon oluşumunu azaltmak için ara akış verilir. Bununla birlikte, sulu numunelerle de performansı artırabilir. Bazı torç ve numune giriş konfigürasyonlarında, ara akış 2 veya 3 L/dk kadar yüksek olabilir veya hiç kullanılmayabilir.

Örnek aerosolünü taşıyan gaz akışı, merkezi tüp veya enjektör aracılığıyla plazmaya enjekte edilir. Enjektörün ucundaki küçük dismetre nedeniyle, gaz hızı, nebulizasyon için kullanılan 1 L/dk argonun bile plazmada bir delik açabileceği şekildedir. Bu akış, numuneyi plazmaya taşıdığından, genellikle numune veya nebulizör akışı olarak adlandırılır, ancak mevcut terminolojide bu akış, iç gaz akışı olarak bilinir. Ayrıca bu akış, kıvılcım çıkarma ve lazerle çıkarma numune verme tekniklerinden kaynaklanan katı aerosoller için taşıyıcı gaz görevi görür.

"Klasik" ICP torç tasarımı, Şekil 4.6.'da gösterilen tek parçalı torçtur. Bu tur, birbirine kapatılmış üç eş merkezli kuartz tüpten oluşur. Beyaz üç tüpü kalıcı olarak hizalama ihtiyacı, bu torçların üretilmesini zorlaştırır, genellikle iyi plazma stabilitesi sağlar ve kullanımı kolaydır. Tek parça torçların dezavantajları şunlardır:

1) Hidroflorik asit tarafından bozulmaya karşı dayanıklı olmamaları ve

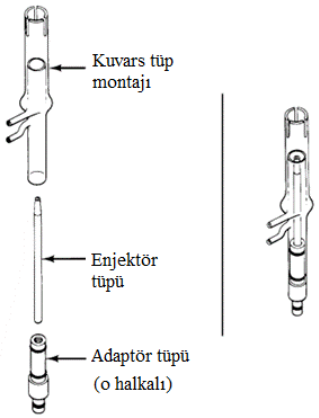
2) Torç hasar görürse, genellikle torçun tamamı değiştirilmelidir.



**Şekil 4.6.** Tek parça ICP torçu [40].

Şu anda en popüler torçlar, Şekil 4.7'de gösterilen gibi demonte tiptedir. Bu torçların parçalarına ayrılabilmesi, boruların demonte torç olabilmesi, torç değiştirme maliyetlerini daha düşük olması ve çeşitli enjektör tüplerini kullanılabilmesidir. Bu

tür enjektörler arasında korozyona dayanıklı olan seramik enjektörler, organik yapıdaki çözücüleri içeren analizler için ince delik çaplı enjektörler, yüksek çözünmüş toprak içeriğine sahip numunelerin verilmesi için geniş delik çaplı enjektörler bulunur [40].



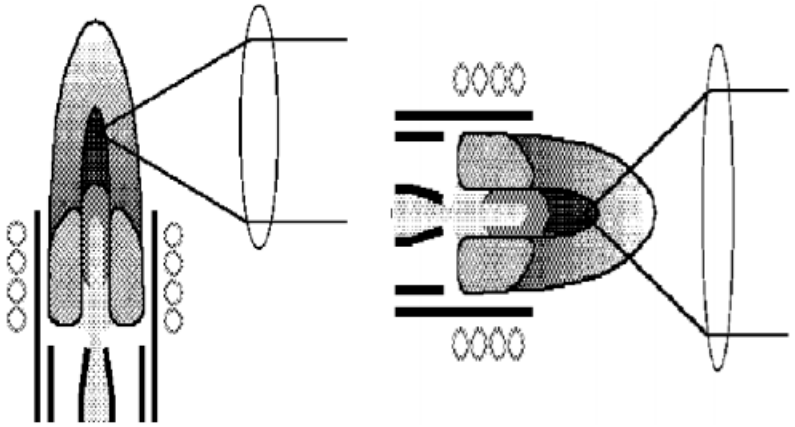

**Şekil 4.7.** Demonte (sökülebilir) ICP torçu [47].

### 4.3.3. Radyo frekans üreticileri

Radyo frekans üreticileri güç üretimi sağlamakta olan ve plazmada bulunan yükün boşaltılmasına yardımcı bir cihazdır. 700- 1500 W aralığındaki güç hamlaçtaki üst bölümde yer alan yükleme sarmalı aracılığıyla plazma gazına transfer işlemi yapılmaktadır. Bu sarmal yapı genellikle bakır borular kullanılarak yapılmaktadır ve işlem sırasında bu borular su veya gaz kullanılarak soğutma işlemi yapılır. ICP-OES cihazlrında kullanılan radyo frekans üreticileri 27 - 56 MHz aralığında çalışır. ICP-OES cihazları için kullanılmakta olan frekans değerlerinin bilimsel ve endüstriyel kullanımları Amerika Federal İletişim Komisyonu (FCC) ve dünya çapındaki benzer organizasyonlar tarafından düzenlenmektedir. ICP-OES cihazlarında iki farklı radyo frekans üreticisi kullanılmaktadır. Kullanılmakta olan kristal kontrollü üreticilerde piezoelektrik kuvars kristali kullanılmasıyla daha güçlendirilerek salınan bir radyofrekans sinyali oluşturulabilmektedir [48].

### 4.3.4. Emisyonu toplama ve tespit etme transfer optikleri

NAZ diye nitelendirilen plazmanın bu bölgesinde emisyonun ışımaları spektrometrik ölçümlerde kullanılmaktadır. Cihazın plazma bölümüne yatay ve dik şekilde yerleştirilen analitik kısım Şekil 4.8.‘da gösterilmiştir.



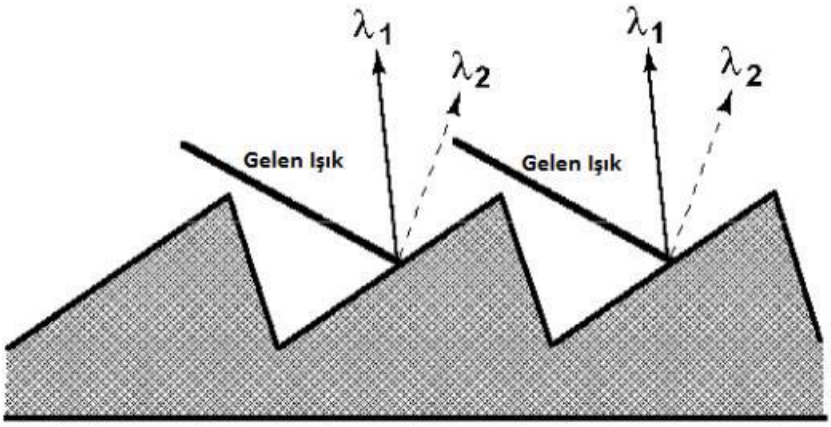
**Şekil 4.8.** Dik ve yatay plazma görüntüleri [41].

ICP-OES‘in bu temel yaklaşımı plazmada bulunan açısal ve radyal düzeni ifade etmektedir. Tüm ICP spektrometrelerinin görünümleri genel olarak ışımalar konveks bir yapıdaki lens olarak veya konkav bir yapıda olan ayna şeklinde optik sistemce birleştirilerek oluşturulur. Burada bulunan optik yapı daha sonra plazmanın görünürlüğünü giriş aralığına odaklayarak dalga boylarına karşı duyarlı olan bir cihaz ya da spektrometreye aktarımı yapılmaktadır [50].

#### 4.3.4.1. Dalgaboyu seçici cihazlar

ICP-OES'deki diğer bir adım, elementten yayılan radyasyonun başka elementler veya moleküller tarafından yayılan ışımalardan farklılaştırılmasıdır. Değişik dalga boylarının fiziksel seçicilikleri; optik ağlarla, filtrelerle ve prizmalarla gerçekleştirilir [47,48].

Bir yansıma optik ağı, yüzeyine çizilmiş veya kazınmış yakın aralıklı çizgilere sahip basit bir aynadır. ICP-OES cihazlarında kullanılan optiklerin çoğu, milimetre başına 600 ila 4200 çizgi yoğunluğuna sahip bir çizgiye veya oyuğa sahiptir. Işığın bu tip optiğe çarpmasıyla, ışık dalga boyu ve optikte çizgi yoğunluğundan dolayı kırınım açısına neden olur. Dalga boyu ne kadar uzun ve çizgi yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, kırınım açısı da o kadar yüksek olacaktır. Şekil 4.9’da, iki farklı dalga boyundaki ışık ışınlarının kırınımda izleyeceği yolları şematik olarak göstermektedir.




**Şekil 4.9.** İki farklı dalga boyunun yansıma optik ağı ile ayrılması [47].

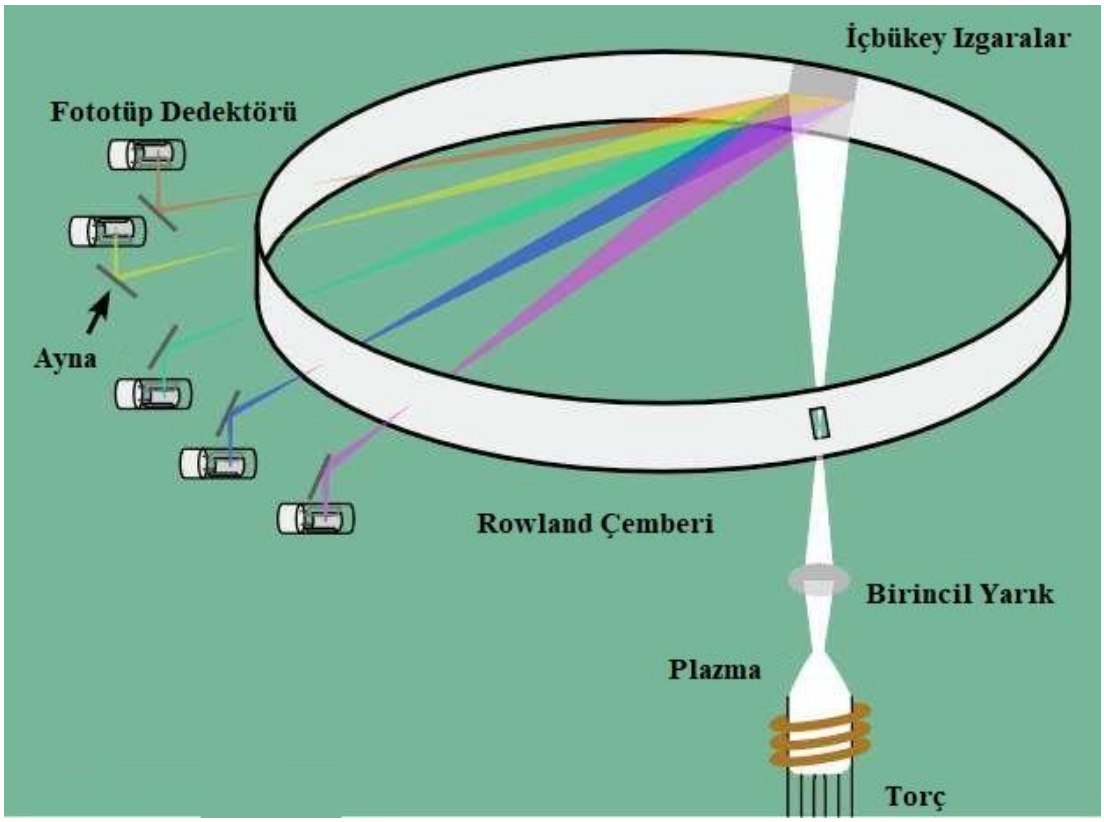
Çok renkli ışıkları ayırabilmek için ızgara, spektrometre adlı bir alet optik cihaza dahil edilmiştir. Spektrometrenin işlevi, ışığı iyi tanımlanmış bir ışın haline getirmek, dalga boyuna göre bir ızgara ile dağıtmak ve dağılmış ışığı bir çıkış düzlemine veya dairesine odaklamaktır. Başka bir deyişle, spektrometre beyaz ışık veya polikromatik radyasyon alır ve onu monokromatik radyasyona dağıtır. Çıkış düzlemi veya dairesinde bulunan bir veya birden fazla var olan çıkış yarığı daha sonra, diğer dalga boylarını bloke ederken belirli dalga boylarının dedektöre geçmesine izin vermek için kullanılır.

Ağdan kırılan monokromatik radyasyon, öncelikle ICP'deki belirli bir elementel veya moleküler tür tarafından yayılan ışığı temsil eden dalga boylarından oluşur [47].

#### 4.3.4.2. Polikromatörler

Polikromatörler ile tüm örnek giriş periyodu boyunca her bir emisyon çizgisi gözlemlenebilmektedir ve teorik bakımdan oldukça kısa sürelerde oldukça fazla numune analiz edilebilir. Örneğin ölçümü yapılacak olan beş element için gerekli olan süreyle otuz elementin ölçümü için aynı zaman gerekir. Bu nedenle, polikromatörler yüksek bir örnek verimlilik hızına sahiptir. Çoğu polikromatör, 20 ila 30 spektral çizgi için programlanmıştır.

Polikromatörler için spektral çizgi dizisi sabit olduğundan, spektral girişim düzeltmeleri, yalnızca dizide girişimi yapan element için bir spektral çizgi varsa analite uygulanabilir [47].




**Şekil 4.10.** Paschen-Runge lamelinin bulunduğu bir Rowland halka polikromatörü [50].

#### 4.3.4.3. Monokromatörler

Monokromatör tabanlı sistem bulunan cihazlarda spektral esneklik önemli bir avantajtır. Monokromatör tabanlı bir ICP-OES cihazının spektral esnekliği, emisyonu teknik tarafından ölçülebilen herhangi bir elementin belirlenmesine izin verir. Tarama yetenekleri nedeniyle, monokromatör tabanlı aletler, genellikle ICP-OES için gerekli olan karmaşık arka plan düzeltme tekniklerinin uygulanması için çok daha uygundur. Analit çizgisi etrafındaki bölgenin taranması veya aynı anda çizginin yakın çevresinin ölçülmesi, analitik sonucun doğrulanmasına yardımcı olur. Monokromatörler, çok miktarda numune gerektirir ve polikromatör sistemlerinden daha düşük numune verimine sahiptir [47].

#### 4.3.4.4. Dedektörler

Spektrometreden ayrılmış olan uygun bir emisyon çizgisinin yoğunluğunun ölçülebilmesi için dedektörler ve dedektörlerin yardımcı ekipmanları kullanılır. Bir ICP-OES cihazı için en fazla kullanılmakta olan dedektörler fotoçoğaltıcı tüpler, yük enjeksiyonlu cihazlar (CID), fotodiyot diziler, , yük birleşmeli cihazlar (CCD) ve sıra dedektörler şeklinde sıralanabilmektedir [48].

## 4.4. ICP-OES Uygulamaları

### 4.4.1. Tarım ve gıdalar

- Bu, ICP-OES'in uygulandığı önemli bir sektördür. Test numunesi; hayvansal doku, içki, yem, gübre, besin, pestisit, bitki materyalleri, toprak, sebzelerdir.
- Bebek formülünün Ca, Cu, Fe, Mg, Mn vb. analizi [51,52].

### 4.4.2. Biyolojik ve klinik

- Test numuneleri; Beyin dokusu, kan örnekleri, kemik örnekleri, dışkı örnekleri, balıklar, meyve, ilaç, polen, serum örnekleridir.
- İdrarda Cr, Ni, Au bulmak için.
- İnsan kanında Al tayini için.
- Karaciğerde Se bulmak için [51,52].

### 4.4.3. Jeolojik

- Teknik aynı zamanda kaya oluşumlarının kökenlerinin belirlenmesi ve deniz jeokimyası gibi uygulamalar için de kullanılmaktadır.
- Cevher tenörü malzemede U tayini.
- Çeşitli metaller için nehir çökeltilerinin analizi.
- Ana, küçük ve eser elementler için karbonat sondaj karotlarının analizi.
- Kaya oluşumlarında nadir toprak elementlerinin belirlenmesi.
- Çeşitli elementler için plankton analizi [51].

### 4.4.4. Çevre ve su

- Test numuneleri; okyanus suları, kömür külleri, içme suları, toz, mineralli sular, atık sular, sulama suları, kanalizasyonlar, cürufler, deniz suları ve topraktır [52].

### 4.4.5. Metaller

- Kömür ve cüruflarda toksik, iz ve ana bileşenlerin belirlenmesi.
- As, B, Bi, Ce, La, P, Sn ve Ta için düşük alaşımlı çeliklerin analizi; çeliklerde yüksek hassasiyette Si tayini.
- Yüksek saflıkta Al'de kirleticilerin belirlenmesi.
- İz kirleticiler için süper iletken malzemelerin analizi [51].

### 4.4.6. Organik

- Test numuneleri; yapıştırıcı maddeler, amino asitler, antifrizler, yanıcı materyaller, kozmetik ürünler, selüloz, boyar maddeler, elastomerler, yağlayıcı maddeler, organometaller, organofosfatlar, yağlar, organik solventler, polimerler, şekerler [52].

### 4.4.7. Diğer materyaller

- Test numuneleri; asitler, karbonlar, katalizörler, elektronik aletler, ambalaj materyalleri, boya ve kaplama maddeleri, yarı iletkenler, süper iletkenlerdir [52].

# 5. MATERYAL VE YÖNTEM

## 5.1. Numune Alınması

Sakarya ilinin Akyazı, Serdivan ve Söğütlü ilçelerinden toplamda 3 çeşit olmak üzere çalışmada kullanılmak üzere mısır örnekleri alındı. Mısır örnekleri mısır yetiştirilen tarlanın 3 faklı bölgesinden alınmıştır. Toprak örnekleri mısırların alındığı bölgelerden 20 cm derinlikten Cr-Ni spatül kullanılarak alınmıştır. Numuneler saydam poşetlere konularak muhafaza edilmiştir.

## 5.2. Numune Kurutma ve Saklama

Kurutma işlemi, mısır örnekleri tanelere ayırılarak saat camına alınarak etüvde 70 ºC sıcaklıkta 24 saat olarak yapılmıştır. Kurutulmuş mısır örnekleri havanda iyice öğütüldü ve analiz yapılacağı zamana kadar numune kaplarında muhafaza edildi. Toprak örnekleri de mısır örneklerinde olduğu gibi saat camında 70 ºC'de 24 saat kurutuldu. Kurutulmuş topraklar porselen havanda iyice öğütülerek analize kadar numune kaplarında muhafaza edildi.

## 5.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deney çalışmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. 1000 µg/L $Cu^{+2}$, $Pb^{+2}$ ve Sn çözeltileriyle (Merck) hazırlanan metal çözeltileri gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Çalışmada pH ayarlaması 0,05 M NaOH ve 0,05 M $HNO_3$ (Merck) çözelti kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan ligand 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit, yüzey aktif madde ise Triton X-114'dür. 0,01 M 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit çözeltisi 0,0145 g katının 50 ml DMSO (dimetil sülfoksit) içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanmıştır. Yüzey aktif madde çözeltisi olarak Triton X-114'den 5 ml alınarak suda çözülerek 100 ml hacimde %5'lik çözelti ile elde edilmiştir. Yüzey aktif madde içeriği bakımından zengin fazı çözündürebilmek için 2 M suprapor $HNO_3$ (Merck) kullanılmıştır.

## 5.4. Kullanılan Cihazlar

Standart ölçümleri ve ön deriştirme işleminden sonrasında metal derişimlerinin ölçümü SPECTRO ARCOS marka indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazı ile gerçekleştirildi. Çalışılan çözeltiler için pH ölçüm işlemleri HANNA HI 221 pH ölçerle yapılmıştır. Santrifüj prosedürlerinde NÜVE NF 400 cihazı kullanılmıştır. Çalışma boyunca kullanılan tüm cam ve plastik malzemeler temizlik için bir gece hacimce %10'luk $HNO_3$ çözeltisinde bekletilerek ultra saf suyla yıkanmıştır. Su banyosu çalışmasında NÜVE NB 20 cihazı kullanılmıştır. Çalışmadaki ICP-OES cihazının çalışma koşulları Tablo 5.1'de verilmiştir.

**Tablo 5.1.** ICP-OES çalışma koşulları

| | |
|---|---|
| Kullanılan Cihaz | SPECTRO ACROS |
| Görüş Yüksekliği | 12 mm |
| Dalga Boyu | Pb: 220,353 nm |
| | Cu: 324,754 nm |
| | Sn: 189,991 nm |
| Tekrar Sayısı | 3 |
| RF | 1400 |
| Plazma Gaz Akışı | 15 L/dk |
| Yardımcı Gaz Akışı | 1 L/dk |
| Pompalama Hızı | 30 pm |

## 5.5. Deneyin Yapılışı

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada kullanılan ligand miktarı, yüzey aktif madde miktarı, tüm çalışma boyunca kullanılacak olan pH değeri, ortak iyon varlığının etkisi, tampon hacmi, inkübasyon (su banyosu) sıcaklığı ve süresi vb. parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Optimum koşullarda 1000 $\mu g.L^{-1}$ derişiminde olan analit çözeltilerine 1 ml 0,01 M 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit'e 0,1 ml %5'lik Triton X-114 ilave edilerek 50 ml'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan çözeltilere 0,05 M $HNO_3$ ve 0,05 M

NaOH eklemeleri yapılarak çözeltiler pH değeri 8'e ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 70 ºC sıcaklıktaki su banyosuna alınarak 20 dk ısıtma işlemi yapılmıştır. İnkübasyon işleminin ardından tüpler 4000 rpm'de 20 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüjden alınan tüpler 30dk boyunca buz banyosunda bekletildikten sonra çözeltide yüzey aktif madde içeriği yüksek olan zengin faz ile üstte bulunan sıvı fazı ayırma işlemi mikropipet kullanılarak yapılmıştır. Buz banyosunda yapılan soğutma işleminin ardından tüplerin dip kısmında oluşan yüzey aktif madde içeriği yüksek olan zengin faz daha viskoz olduğu için fazları ayırma çalışması kolayca yapılmıştır. Sıvı fazdan ayırılan yüzey aktif madde içeriği yüksek olan zengin faz 4,5 ml 2M $HNO_3$ çözeltisi ile seyreltilmiştir. Seyreltme işleminin ardından 0,1 ml İn eklenerek cihazda okuma işlemi yapılmıştır.

### 5.6. Mısır ve Toprak Numunelerinin Hazırlanması

Öğütülmüş mısır numunelerinden 1 g, toprak numunelerinden 0,25 g tartılmıştır. Tartılan bu numunelere %30'luk 9 ml HCl (suprapor) ve %65'lik 3 ml $HNO_3$ (suprapor) eklenerek karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler Milestone marka mikrodalgada Tablo 5.2'da belirtilen programda çalışılmıştır.

**Tablo 5.2.** Mikrodalga çalışma programı

| Adım | Zaman | Güç | Sıcaklık |
|---|---|---|---|
| 1 | 10 dk | 1000 W | 200 $^0$C |
| 2 | 20 dk | 1000 W | 200 $^0$C |

Mikrodalgada yakma işlemi tamamlandıktan sonra karışım 10 dk soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işleminin ardından sonra karışımlar çeker ocak altında balon jojelere aktarılmıştır ve 100 ml'ye seyreltilmiştir.

### 5.7. Sertifikalı Referans Madde Numunelerin Hazırlanması

Çalışmada sertifikalı referans madde olarak GBW10011 Buğday unu ve GBW10012 Mısır unu örnekleri kullanılmıştır. GBW10011 Buğday unu örneğinden 0,2 g örnek tartılmıştır. Tartılan örneğe %65 4 ml $HNO_3$ ve %30 1 ml HCl eklenerek karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler Milestone marka mikrodalgada Tablo 5.3'te belirtilen programda çalışılmıştır.

**Tablo 5.3.** GBW10011 Buğday unu örneği mikrodalga çalışma programı

| Adım | Zaman | Güç | Sıcaklık |
|---|---|---|---|
| 1 | 15 dk | 1000 W | 170 ºC |
| 2 | 10 dk | 1000 W | 190 ºC |
| 3 | 10 dk | 1000 W | 210 ºC |
| 4 | 10 dk | 1000 W | 100 ºC |

Mikrodalgada yakma işlemi tamamlandıktan sonra karışım 10 dk soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işleminin ardından sonra karışımlar çeker ocak altında balon jojelere aktarılmıştır ve 100 ml'ye seyreltilmiştir.

GBW10012 Mısır unu örneğinden 0,5 g örnek tartılmıştır. Tartılan örneğe %65 7 ml $HNO_3$ ve %30 1 ml $H_2O_2$ eklenerek karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler Milestone marka mikrodalgada Tablo 5.4'te belirtilen programda çalışılmıştır.

**Tablo 5.4.** GBW10012 Mısır unu örneği mikrodalga çalışma programı

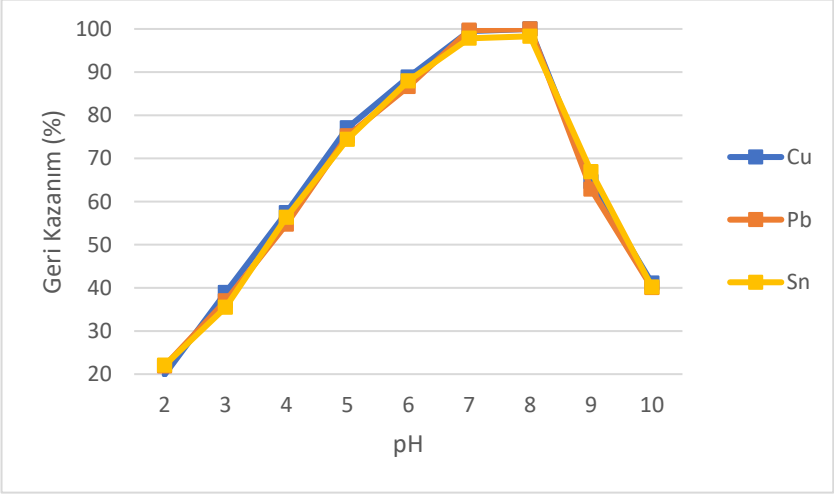
| Adım | Zaman | Güç | Sıcaklık |
|---|---|---|---|
| 1 | 10 dk | 1000 W | 200 ºC |
| 2 | 20 dk | 1000 W | 200 ºC |

Mikrodalgada yakma işlemi tamamlandıktan sonra karışım 10 dk soğumaya bırakılmıştır. Soğuma işleminin ardından sonra karışımlar çeker ocak altında balon jojelere aktarılmıştır ve 100 ml'ye seyreltilmiştir.

# 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

## 6.1. pH Etkisi

pH değeri, kompleks oluşum reaksiyonlarının temel bir parametresidir ve ilk incelenen parametredir. pH, metal iyonlarının ligand ile birleşerek oluşan kompleksin kararlılığı için önemlidir. Çalışma pH 2- 10 aralığındaki tüm değerler için yapılmıştır. Çalışmada belirlenen her bir pH değeri için örnek hazırlanmıştır. Buna göre uygun pH'nın 8 olduğu belirlenmiştir. Bu pH'da Cu, Pb ve Sn metal iyonlarının 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit ile kararlı kompleksler oluşturdukları gözlenmiştir. Şekil 6.1.'de ayarlanan pH değerlerine göre metal iyonlarının geri kazanım yüzdeleri gösterilmiştir. Çalışmada çalışılan her pH için tamponlanan ve 50 ml'ye seyreltilen hacim içerisinde 0,5 ml asitsiz metal iyonu çözeltisi, 2 ml 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit, 1 ml %5'lik Triton X-114 ve pH'yı istenilen değerlere ayarlayabilmek için 0,05 M $HNO_3$ ve 0,05 M NaOH kullanılmıştır.

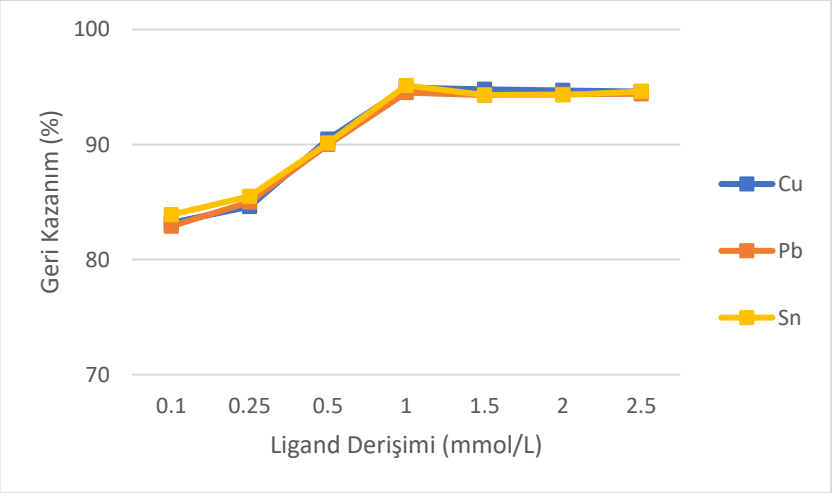



**Şekil 6.1.** Metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine pH'ın etkisi.

## 6.2. Kompleksleştirici Derişiminin Etkisi

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde kompleksleştiriciler ve kompleksleştiricilerin derişimi önemli bir kriterdir. Uygun kompleksleştirici seçiminin ardından kompleksleşticinin derişiminin çalışma için optimize edilmesi gerekir. Eğer

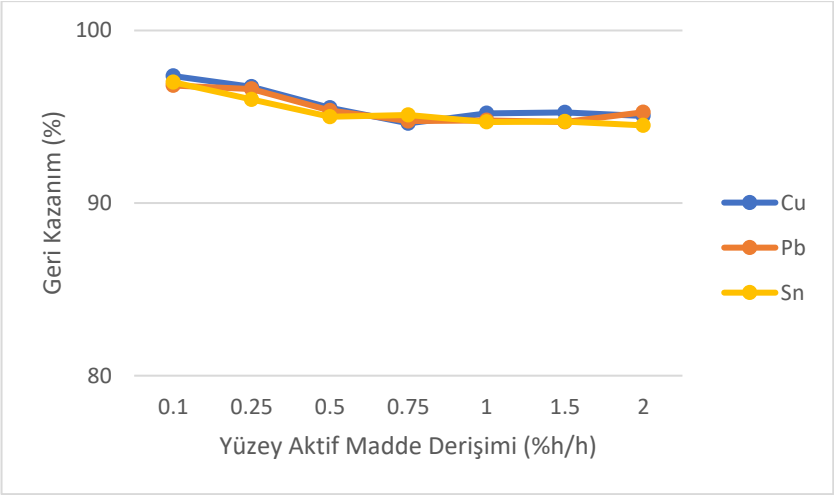
kompleksleştiricinin derişimi ortamda yeteri kadar bulunmazsa ekstraksiyon etkinliği düşer, ortamda bulunması gerekenden fazla bulunduğu durumda bulutlanma noktasının gerçekleşeceği sıcaklık değiştiği için oluşan fazların ayrılması zorlaşır. 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit ligandı metallerle hidrofobik ve yüksek kararlılıkta kompleksler oluşturarak misel içinde hapsederek ön deriştirme gerçekleşir. Yapılan çalışma ortamda 1000 $\mu g.L^{-1}$ derişimindeki metal iyonları kompleks yapıcı maddenin farklı konsantrasyonlarıyla elde edilen geri kazanım yüzdeleri incelenmiştir. Çalışmada en uygun ligand miktarı 1 ml olarak belirlenmiştir. Şekil 6.2.'de ligand derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdesi verilmiştir.




**Şekil 6.2.** Ligand derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdesine etkisi.

### 6.3. Yüzey Aktif Madde Derişimin Etkisi

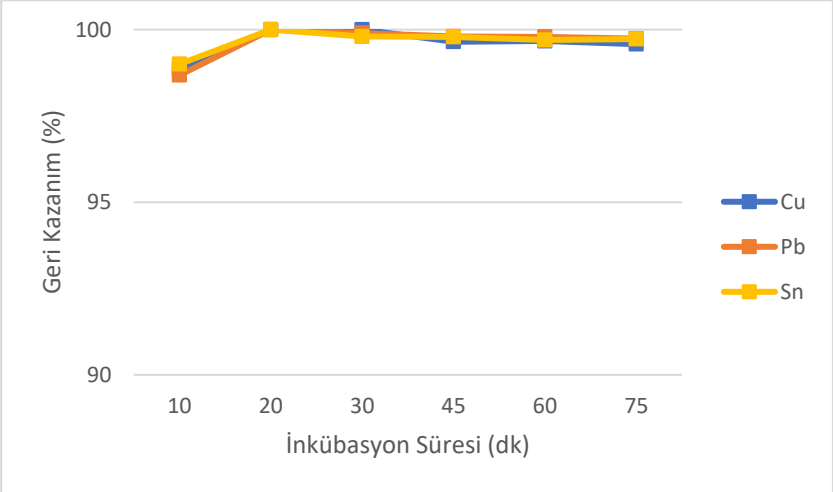
Yüzey aktif madde miktarı geliştirilen yöntem için çalışılması gereken önemli parametreden biridir. Çalışmada elde edilen sonuçlarda yüksek verim alabilmek için ortamda uygun miktarda yüzey aktif madde bulunmalıdır. Eğer ortamda yüzey aktif madde derişimi yüksek olursa, elde edilen miselin hacminde artışa neden olarak ön deriştirme faktörünün azaldığı gözlemlenir. Yüzey aktif madde derişiminin bulunması gereken miktardan düşük olduğu durumda ise ön deriştirme faktörü artarak ölçüm aşamasında yöntemin tekrarlanabilirliğini azaltıcı etki yapar ve misel oluşumu tam olarak gerçekleşemez. Çalışmada en uygun yüzey aktif madde miktarının 0,1 ml olduğu belirlenmiştir. Şekilde 6.3.'te yüzey aktif madde derişimin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine etkisi gösterilmiştir.



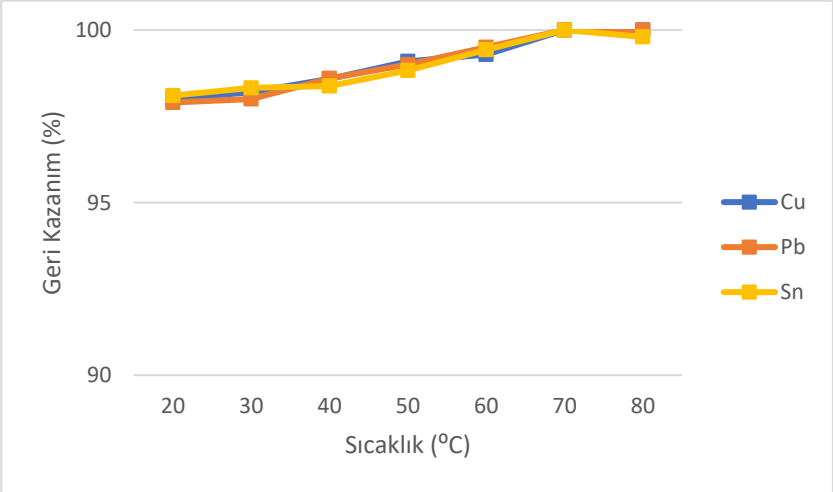

**Şekil 6.3.** Yüzey aktif madde miktarının geri kazanım yüzdesine etkisi.

### 6.4. İnkübasyon Süresi ve Sıcaklığı

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde inkübasyon süresi ve sıcaklığı önemli parametrelerden biridir. Çalışmada faz ayrımının olabilmesi için gerekli sıcaklığa ulaşılması gereklidir. Sıcaklık değerinin yüksek olması durumunda ortamda dehidrasyon oluşarak zengin fazın hacmi azalarak ekstraksiyonun veriminde düşüş gözlenir. Kullanılacak olan sıcaklık belirlendikten sonra sürenin optimizasyonu yapılır. Süre çalışmasında, reaksiyonun gerçekleşeceği sürenin örnekte bulunan tüm metallerce daha kısa sürede yöntemin verimi daha yüksek olup, daha uzun süreler de yöntemin veriminin daha düştüğü belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklık olan 70 ºC ve reaksiyonun gerçekleşeceği süre 20 dk'da çalışmanın veriminin en yüksek seviyede olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.4. ve Şekil 6.5.'de reaksiyonun gerçekleşeceği süre ve sıcaklığın geri kazanım yüzdesine etkisi gösterilmiştir.




**Şekil 6.4.** Reaksiyonun gerçekleşeceği sürenin geri kazanıma etkisi.




**Şekil 6.5.** Reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığın geri kazanıma etkisi.

## 6.5. Ortak İyon Etkisi

Çalışmada bulunan metal iyonlarının geri kazanımlarının matriks ortamında bulunan ortak iyonların etkisi incelenmiştir. Ön deriştirme işlemi gerçekleştirilecek metal iyonları farklı katyonların ve anyonların bulunduğu ortamda en az %95 oranında geri kazanım yüzdesi elde edilebilmesi amacıyla yapılmıştır. Deney yapımında 1000 $\mu g.L^{-1}$ konsantrasyonundaki Cu, Pb ve Sn metal iyonlarına farklı derişimlerde ortak iyon çözeltileri eklenerek CPE işlemi yapılmıştır. Tablo 6.1.'de ortak iyon çalışmasında elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

**Tablo 6.1.** Ortak iyon çalışması sonucu elde edilen oranlar.

| İyonlar | Tolerans Oranı |
|---|---|
| $Na^+$ | 5000:1 |
| $K^+$ | 2500:1 |
| $NO_3^-$ | 2500:1 |
| $SO_4^{2-}$ | 500:1 |
| $NH_4$ | 250:1 |
| $Mg^{2+}$ | 500:1 |
| $Ca^{2+}$ | 500:1 |
| $Cl^-$ | 5000:1 |
| $Ni^+$ | 20:1 |
| $CH_3COO^-$ | 10:1 |
| $Fe^{3+}$ | 20:1 |

### 6.6. Analitik Performans

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu çalışması için her bir parametrenin optimum koşullarının belirlenmesinin ardından kullanılacak olan metotla ilgili analitik performans değerleri belirlenir. Bu değerler; korelasyon katsayısı, bağıl standart sapma, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı ve lineer aralıktır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2.'de verilmiştir.

**Tablo 6.2.** Kullanılan yöntemin analitik performans özellikleri.

| Parametreler | Cu | Pb | Sn |
|---|---|---|---|
| Korelasyon katsayısı | 0,9952 | 0,9956 | 0,9973 |
| Bağıl standart sapma | 3,94 | 3,27 | 4,27 |
| Gözlenebilme sınırı (µg/L) | 0,00021 | 0,0024 | 0,0004 |
| Tayin sınırı (µg/L) | 0,00071 | 0,0081 | 0,0014 |
| Lineer aralık (µg/L) | 5-100 | 5-100 | 5-100 |

### 6.7. Geliştirilen Metodun Gerçek Örneklere Uygulanması

Yapılacak olan çalışma için bulutlanma ekstraksiyonu metodu geliştirilerek optimum koşullar belirlendikten sonra örneklere uygulanmıştır. Yöntem GBW 10011 Buğday unu ve GBW 10012 Mısır unu sertifikalı referans maddeler ile test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve geri kazanım yüzleri Tablo 6.3. ve Tablo 6.4.'te belirtilmiştir.

**Tablo 6.3.** GBW10011 Sertifikalı referans madde numunesi analiz sonuçları.

| | Sertifikalı Değer (µg/g) | Ölçülen Değer (µg/g) | Geri Kazanım (%) |
|---|---|---|---|
| Cu | 2,7±0,2 | 2,59±0,3 | 96,22 |
| Pb | 0,065±0,024 | 0,07±0,014 | 107,69 |
| Se | 0,053±0,007 | - | - |
| Sn | - | - | - |
| Fe | 18,5±3,1 | 18,82±1,29 | 101,7 |
| Zn | 11,6±0,7 | 13,59±0,64 | 117,16 |
| Ni | 0,06±0,02 | 0,056±0,05 | 94,76 |
| Cr | 0,096±0,014 | 0,105±0,19 | 109,375 |

**Tablo 6.4.** GBW10012 Sertifikalı referans madde numunesi analiz sonuçları.

| | Sertifikalı Değer (µg/g) | Ölçülen Değer (µg/g) | Geri Kazanım (%) |
|---|---|---|---|
| Cu | 0,66±0,08 | 0,67±0,06 | 101,52 |
| Pb | 0,07±0,02 | 0,067±0,02 | 95,71 |
| Se | 0,021±0,008 | - | - |
| Sn | - | - | - |
| Zn | 2,9±0,3 | 3,1±0,9 | 106,89 |
| Ni | 0,097±0,014 | 0,1017±0,018 | 104,87 |

Üç farklı bölgeden temin edilen mısır ve toprak örneklerine geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanmıştır. Çalışma 47,5 ml örnek alınarak yapılmıştır ve belirli konsantrasyonlarda metal iyonu eklenmiştir. Yapılan analizin sonuçları Tablo 6.5. ve Tablo 6.6'da belirtilmiştir.

**Tablo 6.5.** Mısır örnekleri analiz sonuçları.

| Örnekler | Metaller | Eklenen Miktar (µg/g) | Bulunan Miktar (µg/g) | Geri Kazanım Oranı (%) |
|---|---|---|---|---|
| AKYAZI | Cu | - | 222,05 | 96,40 |
| | | 100 | 318,42 | |
| | Pb | - | TSA | 105,20 |
| | | 100 | 105,24 | |
| | Sn | - | TSA | 96,50 |
| | | 100 | 96,49 | |
| SERDİVAN | Cu | - | 339,89 | 97,10 |
| | | 100 | 436,99 | |
| | Pb | - | 37,86 | 102,30 |
| | | 100 | 140,19 | |
| | Sn | - | TSA | 94,10 |
| | | 100 | 94,06 | |
| SÖĞÜTLÜ | Cu | - | 88,98 | 95,50 |
| | | 100 | 184,49 | |
| | Pb | - | TSA | 101,80 |
| | | 100 | 101,82 | |
| | Sn | - | TSA | 97,30 |
| | | 100 | 97,28 | |

TSA: Tayin sınırının altında

**Tablo 6.6.** Toprak örnekleri analiz sonuçları.

| Örnekler | Metaller | Eklenen Miktar (µg/g) | Bulunan Miktar (µg/g) | Geri Kazanım Oranı (%) |
|---|---|---|---|---|
| AKYAZI | Cu | - | 252,55 | 102,60 |
| | | 100 | 355,17 | |
| | Pb | - | 311,85 | 97,00 |
| | | 100 | 408,82 | |
| | Sn | - | 60,30 | 100,50 |
| | | 100 | 160,83 | |
| SERDİVAN | Cu | - | 189,52 | 104,30 |
| | | 100 | 293,81 | |
| | Pb | - | 365,56 | 93,60 |
| | | 100 | 459,16 | |
| | Sn | - | 54,08 | 99,50 |
| | | 100 | 153,60 | |
| SÖĞÜTLÜ | Cu | - | 162,09 | 99,30 |
| | | 100 | 261,36 | |
| | Pb | - | 253,88 | 103,30 |
| | | 100 | 357,21 | |
| | Sn | - | 33,31 | 101,60 |
| | | 100 | 134,87 | |

## 7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Son dönemlerde metal ekstraksiyonları için geliştirilen bir çok yöntem bulunmasına karşın bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi günümüzde popülerliğini koruyarak çalışmalarda sıkça karşımıza çıkmaktadır. CPE yöntemi kullanılan çalışmalarda optimizasyon yapılarak (pH, ligand derişimi, yüzey aktif madde derişimi vb. parametreler) incelenen metal iyonlarında geri kazanım oranlarının en yüksek düzeyde olması amaçlanmaktadır.

Günümüzde mısır en geniş ekim alanına sahip üçüncü tahıl ürünüdür. Ülkemizde mısır ana ürün ve hayvan yemi olarak üretilmektedir. Bu çalışmada Sakarya ilinin Akyazı, Serdivan ve Söğütlü ilçelerinden temin edilen 3 mısır ve toprak örneğinde Kurşun (Pb), Bakır (Cu) ve Kalay (Sn) elementleri bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi ile % geri kazanımları kolayca belirlenebilmiştir. Ekstrakte edilmek istenen metaller yapılan çalışmada ligand olarak 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit ile kompleksleştirme işlemi yapılarak yüzey aktif madde olarak kullanılan Triton X-114 ile misele hapsedilerek ön deriştirme işlemleri yapılmıştır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde ilk incelenen parametre pH'dır. Yapılan çalışmada 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit bazik ortamlarda daha yüksek ekstraksiyon verimliliğine sahiptir. Bu 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit'in asidik ve bazik olan ortamlarda daha fazla çözünmüş olması söylenebilir. Fakat, ortamın fazla bazik olması durumunda ön deriştirme işlemi yapılacak olan metaller hidroksit yapıda çökebileceği için çalışmada belirlenen optimum pH 8'dir. pH 2 ile pH 10 aralığında gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen geri kazanım değerlerinde en yüksek sonuçlara pH 8'de ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde ikinci incelenen parametre kompleksleştirici maddenin derişimidir. Ortamda kompleksleştirici madde az bulunursa ekstraksiyon işleminin yapılacağı metal iyonları tamamen kompleks oluşturamaz ve çözelti ortamında kalarak geri kazanım yüzdeleri düşer. Ortamda kompleksleştirici madde fazla ise elde edilen kompleksler sulu faza geçerek yüzey

aktif madde misellerince tutulamaz. Uygun derişim miktarının belirlenmesi önemlidir, nedeni çalışmada en yüksek geri kazanım yüzdesini elde etmektir. Çalışmada 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asit için belirlenen en uygun kompleksleştirici derişimi $1x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde incelenen üçüncü parametre yüzey aktif madde derişimidir. Çalışmada Triton X-114'ün farklı derişimleri kullanılarak geri kazanım oranlarında en yüksek değer %0,1 (h/h) derişimi ile elde edilmiştir. Yüzey aktif madde içeriği yüksek olan zengin faz 2 M $HNO_3$ çözeltisi ile seyreltilerek cihazda okuma işlemi yapılmıştır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde incelenen dördüncü parametre inkübasyon sıcaklığı ve süresidir. Yüksek inkübasyon sıcaklıklarında oluşan kompleks yapı bozulabilir veya düşük sıcaklıklarda misel oluşumu gözlemlenemez. Yapılan çalışmada en yüksek geri kazanım 70 $^oC$ sıcaklığa ulaşıldığında gözlemlenmiştir. İnkübasyon süresi çalışmasında ise sürenin verimi etkilediği belirlenmiştir. Geri kazanımın oranının en yüksek olduğu süre 20 dakikada gözlemlenmiştir.

Ortamda var olabilecek başka metal iyonlarının ekstraksiyon verimliliğini ne türlü etkilediğini incelenebileceği bir ortak iyon çalışması yapılmıştır. Çalışma sonuçlarında bir çok farklı anyon ve katyon analit çözeltisinin ortamda 5000 katına kadar fazla olduğu halde geri kazanım yüzdelerini düşük oranlarda azaltmıştır. Ortama daha düşük oranlarda konularak ekstraksiyon verimini etkileyen katyonların 2-(4-sulfamoilbenzoil)hidrazin-1-karboditoik asitle kompleks yapması nedeniyle düşük oranlarda bile olsa verimi azalttığı gözlemlenebilir.

Çalışmada kullanılacak olan parametrelerin optimizasyonunun tamamlanmasıyla, metodun analitik performans parametreleri ölçülmüştür. Bu işlemde biri ön deriştirme ile diğeri ise sulu çözelti ile hazırlanan iki farklı kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Ön deriştirme faktörü, iki kalibrasyon doğrusunun eğimlerinin oranlanması ile elde edilmiştir. Bulunan bu teorik ön deriştirme faktörü başta alınan örnek çözelti hacminin ön deriştirilen faz hacmine oranlanması ile hesaplanmaktadır. Çalışmada kullanılan örnek çözelti hacimleri 50 ml, seyreltilmiş olan zengin fazın hacmi 5 ml'dir. Analitik performans parametreleri incelenerek sonuçlar Tablo 6.2.'de verilmiştir.

Geliştirilmiş olan bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi sertifikalı referans maddelerde uygulanmıştır. Sertifikalı referans madde olarak buğday unu ve mısır unu

örnekleri kullanılmıştır. Çalışma sonuçları Tablo 6.3. ve 6.4.'de verilmiştir.

Çalışmada yapılacak olan analiz için kullanılabilecek olan cihazlar arasından seçilen en uygun cihaz ICP-OES cihazıdır. ICP-OES cihazı ile analizler daha kısa sürede yapılır ve birden fazla metalin aynı anda analizi rahatlıkla yapılabilmektedir. Çalışmada Pb, Cu ve Sn olmak üzere 3 metal iyonunun analizi yapılmıştır.

Çalışmada geliştirilen yöntem, mısır ve toprak örnekleri de uygulanarak yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda mısır ve toprak örneklerinde geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile geri kazanım yüzdeleri elde edilmiştir. Mısır örneklerinde geri kazanım değerleri Cu için %95,5-97,1, Pb için %101,8-105,2, Sn için %94,1-97,3; toprak örneklerinde ise Cu için %99,3-%104,3, Pb için %93,6-103,3 ve Sn için %99,5-101,6 aralığında tespit edilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda mısır ve toprak örneklerinden elde edilen % geri kazanım değerleri kabul edilebilir bulunmuştur. Geliştirilen yöntem ve çalışmanın doğal örneklerce uygulanabileceği ispatlanmıştır.

## KAYNAKLAR


[1] T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü (2022, 5 Kasım). Mısır Tarımı. https://arastirma.tarimorman.gov.tr/ttae/Sayfalar/Detay.aspx?SayfaId=89

[2] Akkurt E. ve Demirbaş N. (2021, Mayıs 29-30). Türkiye'de mısır üretiminde kendine yeterliliğin değerlendirilmesi. XV. IBANESS İktisat, İşletme ve Yönetim Bilimleri Kongreler Serisi, Plovdiv, Bulgaristan.

[3] https://tr.wikipedia.org/wiki/M%C4%B1s%C4%B1r_(bitki) adresinden 5 Kasım 2022 tarihinde alınmıştır.

[4] TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası (2016, Ağustos). Mısır Raporu. https://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=26263&tipi=38&sube=0#:~:text=M%C4%B1s%C4%B1r%20tar%C4%B1m%C4%B1%20Akdeniz%20B%C3%B6lgesi%2C%20Karadeniz,Diyarbak%C4%B1r%20ve%20Hatay%20illerinde%20yo%C4%9Funla%C5%9Fm%C4%B1%C5%9Ft%C4%B1r. adresinden 22 Kasım 2022 tarihinde alınmıştır.

[5] Cengiz, R. (2016). Türkiye'de Kamu Mısır Araştırmaları. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi,* Özel sayı-1, 304-310.

[6] TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası (2020, Nisan). Mısır Raporu. https://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=32780&tipi=42&sube=0 adresinden 22 Kasım 2022 tarihinde alınmıştır.

[7] Şahin, S. (2001). Türkiye'de Mısır Ekim Alanlarının Dağılışı ve Mısır Üretimi. G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 21(1), 73-90.

[8] Argun, M. Ş. (2018). Başlıca Mısır Bileşenleri Üzerine Alkali Pişirmenin (Nikstamalizasyon) Etkileri. Akademi Gıda Dergisi, 16(2), 231-240. DOI: 10.24323/akademik-gida.449869

[9] Sökmen, T. Ö., Güneş, M., Kırıcı, M. (2018), Karasu Nehri'nden (Erzincan) Alınan Su, Sediment ve Capoeta umbla Dokularındaki Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 5(4), 578-588.

[10] Ayhan, B., Ekmekçi, Y., Tanyolaç, D. (2006), Bitkilerde Ağır Metal Zararları ve korunma Mekanizmaları Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(1), 1-16.

[11] Baker, A.J.M., & Brooks R.R. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements- A review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery, 1, 81-126.

[12] Saatcı, A. D. (2011). *Eser elementlerin atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayininde modifiye edilmiş nano malzemelerle ayrılması ve zenginleştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.

[13] Özbolat, G., ve Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521. https://doi.org/10.17827/aktd.253562

[14] Seven, T., Van, B, Darende, B. N., Ocak, S. (2018). Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi,* 1(2), 91-103.

[15] Bertini, I., Gray, H.B., Lippard, S.J., Valentine, J.S., Bioinorganic chemistry. University Science Books Mill Valley, California, 508, 1994.

[16] https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/103708/mod_resource/content/0/ESER%20ELEMENTLER.pdf adresinden 4 Aralık 2022 tarihinde alınmıştır.

[17] Çağlarırmak, N., Hepçimen, A. Z. (2010). Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi. Akademik Gıda, 8(2), 31-35.

[18] Bakar C. ve Baba A. (2009, Ekim 30- Kasım 1). Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Mira Kalan Çevre sağlığı Sorunu. 1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, Nevşehir, Türkiye.

[19] Keleşoğlu, T. (2011). *Trabzon ve yöresinde üretilen/tüketilen tereyağlarında bazı elementlerin atomik absorpiyon spektrometri (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tayinleri* [Yüksek lisans tezi]. Karadeniz Teknik Üniversitesi.

[20] Buzoğlu, H. (2022, 21 Kasım). Saçların Analizi. https://www.hakanbuzoglu.com/asclarin-analizi/60-dermatoloji/sik-gorulen-cilt- hastaliklari/sik-gorulen-cilt-hastaliklari-anasayfa/1521-bir-agir-metal-olarak-kalay-insan-sagligi-ve-deri

[21] Patnaik, P. (2002). *Handbook of inorganic chemicals.* McGraw-Hill.

[22] Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. (2004*), Metallerin çevresel etkileri-II,* Metalurji Dergisi.

[23] Arslan, T. (2013). *Değerli Metal iyonlarının önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayinleri* [Yüksek lisans tezi]. Pamukkale Üniversitesi.

[24] Dalcı, B. K. (2014). *Sulu örneklerde eser düzeydeki ağır metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon tekniği ile önderiştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. Hacettepe Üniversitesi.

[25] Efeçınar, M. (2009). *Atomik absorpsiyon spektrometresi ile metal iyonlarının tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu* [Yüksek lisans tezi]. Hacettepe Üniversitesi.

[26] Ocak, A. (2016). *Çoklu metal iyon baskılanmış polimer sentezi, karakterizasyonu ve sorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. Erciyes Üniversitesi.

[27] Varol, E. (2021). *Sulu ortamdaki $Cd^{+2}$ ve $Co^{+2}$ ağır metal iyonlarının Castanae Sativa (Kestane) kabuğu ile önderiştirilmesi ve tayininin incelenmesi* [Yüksek lisans tezi]. Niğde Üniversitesi.

[28] Şahinbaş, D. H. (2011). *Katı faz ekstraksiyonu ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. Erciyes Üniversitesi.

[29] Mortada, W. I. (2020). Recent developments and applications of Cloud point extraction: A critical review. *Microchemical Journal,* Volume 157. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105055

[30] Sinigur, D., Chebotarev, A., Bulat, K., Dubovity (2020). Fast room temperature Cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples. *Analiytical Biochemistry,* volume 597.https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671

[31] Samaddar, P., Sen, K. (2013). Cloud point extraction: A sustainable method of elemental proconcentration and speciation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2014), 1209-1219. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033

[32] Öztürk, A. (2019). *Bulutlanma noktası eksttraksiyonu yöntemi ile sulu ortamdan Ni(II) iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini* [Yüksek lisans tezi]. Karadeniz Teknik Üniversitesi.

[33] Er, B. (2021). *Ispanaktan lutein ve β-Karotenin bulutlanma noktası tekniği ile ekstraksiyonu* [Yüksek lisans tezi]. İnönü Üniversitesi.

[34] Sezgi, H. N. (2015). *Bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla su ve gıda örneklerinde bazı ağır metallerin atomik absorpsiyon spektrofotometri ile tayinleri* [Yüksek lisans tezi]. Karadeniz Teknik Üniversitesi.

[35] Gökkaya, N. (2014). *Bazı eser metallerin bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile tayini* [Yüksek lisans tezi]. Pamukkale Üniversitesi.

[36] Yıldız, Z. (2011). *Sulu ortamdaki bazı metal iyonlarının misel ekstraksiyonu le zenginleştirilmesi* [Yüksek lisans tezi]. Selçuk Üniversitesi.

[37] Hou, X., Jones B. T. (2000). *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. John Wiley & Sons.

[38] Khan, K. F. (2019). Application, principle and operation of ICP-OES in pharmaceutical analysis. *The Pharma Innovation Journal,*8(11),281-282.

[39] Aktaş, S. (2019*). Gümüş endüstrisi cevher ve atıklarında bazı elementlerin ICP-OES ile tayini* [Yüksek lisans tezi]. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi.

[40] Boss C. B., Fredeen K. J. (2004). *Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (Third edition). PerkinElmer.

[41] LabServis, ICP-OES Bakım ve Validasyonu. https://www.labservis.com.tr/icp adresinden 27 Kasım 2022 tarihinde alınmıştır.

[42] Gaines, P. (2005). *Sample Indroduction for ICP-MS and ICP-OES.* ADVANSTAR PUBLICATON.

[43] Thermofisher, CETAC U5000AT+ Ultrasonik Nebulizatör. https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/842318051001 adresinden 27 Kasım 2022 tarihinde alınmıştır.

[44] Analytical West, Püskürtme odaları. https://www.analyticalwest.com/products/icp-oes/perkin-elmer/spray-chamber.html adresinden 22 Aralık 2022 tarihinde alınmıştır.

[45] Yelkenci, Ş. (2017). *Ferula cini bitkilerde bazı eser ve gerekli element düzeylerinin nicel tayini* [Yüksek lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.

[46] ResearchGate (2021, Kasım). https://www.researchgate.net/figure/Outline-of-an-ICP-OES-torch_fig4_355858260 adresinden 22 Aralık 2022 tarihinde alınmıştır.

[47] Ghosh, S., Prasanna, V. L., Sowjanya, B., Srivani, P., Alagaraja, M., Banji, D.(2013). Inductively coupled plasma- optical emission spectroscopy: a review. *Asian Pharma Press,* 3(1), 24-33.

[48] Caner, C. (2015). *Bazı metal iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilerek USN-ICP-OES cihazı ile tayini* [Yüksek lisans tezi]. Sakarya üniversitesi.

[49] Güçünlü, H. (2021). *Bor madeni atıklarında 4-sülfamoil fenil karbamoditioik asit ile kurşun ve berilyum tayini* [Yüksek lisans tezi]. Sakarya Üniversitesi.

[50] ResearchGate (2014, Aralık). https://www.researchgate.net/figure/The-monochromator-of-an-ICP-OES-system-Dunnivant-and-Ginsbach-2009_fig2_322713300 adresinden 22 Aralık 2022 tarihinde alınmıştır.

[51] Dhuri, V. G., Dichwalkar, S. A., Tiwari, P. N., Hamrapurkar, P.D. (2018). ICP-MS and ICP-OES – a review. *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Tecnology*, 4(3), 2275-2280. ISSN: 2454-132X

[52] Tunca, G. (2017). *Mikrodalga parçalama ve ultrasonik nebülizasyon yardımıyla fındıkta bor'un sorbitol eklenerek ICP-OES ile belirlenmesi.* Sakarya Üniversitesi.

## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sedef ARPAÖZÜ

## ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans :** 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans :** Devam ediyor, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı