

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE ÇEŞİTLİ
ÇEVRESEL NUMUNELERDE KADMİYUM, PALLADYUM VE ALTIN
ELEMENTLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNLERİ**

DOKTORA TEZİ

Zekeriyya BAHADIR

**ARALIK 2015
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya Anabilim Dalında
Zekeriyya BAHADIR Tarafından Hazırlanan

DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE ÇEŞİTLİ
ÇEVRESEL NUMUNELERDE KADMIYUM, PALLADYUM VE ALTIN
ELEMENTLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNLERİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 24 /11/2015 gün ve 1628 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

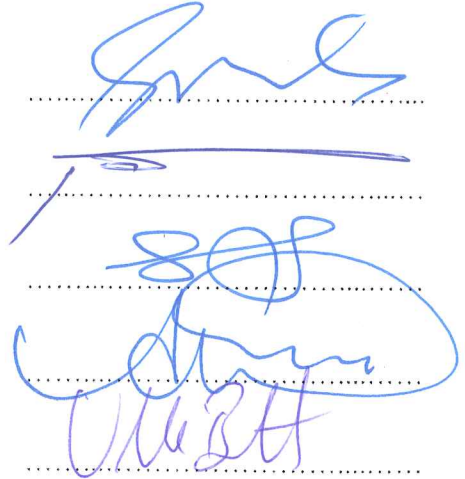
Başkan : Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Üye : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Üye : Prof. Dr. İbrahim ALP

Üye : Doç. Dr. Ali GÜNDOĞDU

Üye : Doç. Dr. Volkan Numan BULUT



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Doktora tez çalışmalarım sırasında her konuda desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Volkan Numan BULUT'a, en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım doktora tezi ikinci danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a, ilgisini eksik etmeyen Sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye ve laboratuvar imkanlarını sağlayıp yardımlarını hiç eksik etmeyen sayın Doç. Dr. Celal DURAN hocama ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullandığım ligandların sentez ve karakterizasyonunu gerçekleştiren Doç. Dr. Hakan BEKTAŞ, Yrd. Doç. Dr. Şule CEYLAN ve doktora öğrencisi Arif Mermer'e, çalışmamda kullandığım cevher numunelerini temin etmemde yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. İbrahim ALP ve çalışma ekibine, deneysel çalışmalarım esnasında bilgi alışverişinde bulunduğum ve desteklerini hiç eksik etmeyen Doç. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e, Murat YAZAR'a, Olcay Özdemir ve çok değerli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Volkan ÇAKIR'a ayrıca teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen çok sevdiğim ağabeyim Recep BAHADIR'a, sevgili anne ve babama, kardeşlerime ve bilginin üstünlüğüne inanan herkese tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 1223 kodlu proje ile KTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri (KTÜ-BAP) tarafından desteklenmiş olup, destek sağlayan KTÜ Rektörlüğü'ne teşekkürü borç bilirim.

Zekeriyya BAHADIR
Trabzon 2015

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Çeşitli Çevresel Numunelerde Kadmiyum, Palladyum ve Altın Elementlerinin Zenginleştirilmesi ve FAAS İle Tayinleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Volkan Numan BULUT’un sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 15/12/2015

Zekeriyya BAHADIR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XV
KISALTMALAR DİZİNİ	XIX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Eser Element Tayinlerinde Zenginleştirme Yöntemlerinin Önemi	5
1.3. Mikroekstraksiyon	7
1.3.1. Katı Faz Mikroekstraksiyon (KFME).....	7
1.3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (SFME).....	9
1.3.2.1. Tek Damla Mikroekstraksiyon (TDME)	9
1.3.2.2. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (YKODME).....	10
1.3.2.3. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (OF-SFME).....	11
1.3.2.4. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME)	12
1.3.2.4.1. DSSME'nin Prensipleri	14
1.3.2.4.2. Dispersif Çözücünün Hacminin ve Türünün Etkisi.....	16
1.3.2.4.3. Kompleksleştirici Reaktifinin Etkisi.....	16
1.3.2.4.4. pH Etkisi	16
1.3.2.4.5. İyonik Şiddet Etkisi	17
1.3.2.4.6. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi	17
1.3.2.4.7. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon İçin Otomasyon.....	18
1.3.2.4.8. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yönteminin FAAS İle Olan Uygulamaları	19
1.4. Tayini Yapılan Eser Elementler ve Özellikleri.....	27
1.4.1. Kadmiyum	28
1.4.2. Palladyum	29

1.4.3.	Altın	30
1.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	31
1.5.1.	Atomik Absorpsiyonun Temeli	32
1.5.2.	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazının Bileşenleri.....	33
1.5.3	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler	36
1.5.3.1.	Spektral Girişimler.....	36
1.5.3.2.	Spektral Olmayan Girişimler.....	37
1.5.4.	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Uygulamaları	38
1.6.	Eser Element Tayinlerinde Çözünürleştirme Teknikleri	40
1.7.	Çalışmanın Amacı	41
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	43
2.1.	Kullanılan Cihazlar	43
2.2.	Kullanılan Reaktifler	44
2.3.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	46
2.3.1.	Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	46
2.3.2.	Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	47
2.3.3.	Ligant Çözeltilerinin Hazırlanması.....	48
2.3.4.	1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre (L2) Sentezi	49
2.4.	Çevresel Numunelerinin Alındığı Yerler.....	51
2.5.	Geliştirilen Mikroekstraksiyon Yöntemleri.....	51
2.5.1.	Çevresel Katı ve Sıvı Numunelerinin Tayin İçin Hazırlanması	52
2.5.2.	Sertifikalı Referans Materyallerinin Hazırlanması	55
3.	BULGULAR.....	56
3.1.	Kullanılan Ligandların İncelenen Metal İyonları ile Oluşturduğu Kompleks Stokiyometrilerinin Tayini	56
3.2.	Geri Kazanım Üzerine Etki Eden Faktörler.....	61
3.2.1.	Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi.....	61
3.2.2.	Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi	69
3.2.3.	Geri Kazanım Üzerine Dispersif–Ekstraksiyon Çözücüsü Türünün Etkisi	72
3.2.4.	Geri Kazanım Üzerine Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi	76
3.2.5.	Geri Kazanım Üzerine Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi	79
3.2.6.	Geri Kazanım Üzerine Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Santrifüj Süresinin Etkisi	81
3.2.7.	Geri Kazanım Üzerine Numune Hacmi Etkisi	83

3.3.8.	Geri Kazanım Üzerine Yabancı İyon Etkisi	85
3.4.	Geliştirilen Yöntemlerin Analitik Performans Değerleri	90
3.5.	Metot Validasyonu.....	94
3.5.1	Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanım Çalışmaları.....	94
3.5.2.	Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanım Çalışmaları	97
3.5.3.	Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları.....	100
3.5.4.	Gerçek Numune Uygulamaları	102
4.	TARTIŞMA	105
5.	SONUÇ.....	114
6.	ÖNERİLER.....	117
7.	KAYNAKLAR.....	119
8.	EKLER	129

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE ÇEŞİTLİ ÇEVRESEL
NUMUNELERDE KADMİYUM, PALLADYUM VE ALTIN ELEMENTLERİNİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNLERİ

Zekeriyya BAHADIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Volkan Numan BULUT
2015, 128 Sayfa, 4 sayfa ek

Bu çalışmada, dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) yöntemi ile 3 farklı organik karakterli ligant kullanarak, Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının sulu çözeltilerden ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri araştırılmıştır. Bu iyonların geri kazanım değerleri üzerine pH, ligant miktarı, dispersif sıvı türü ve hacmi, ekstraksiyon sıvısı türü ve hacmi, numune hacmi ve yabancı iyon etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan; 2-[(4-fenilpiperazin-5-tiokso-4,5-dihidro-1,3,4-oksadiazol-2-il)metil]-5-metil-4 [2-(1*H*-indol-3-il)etil]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (L1) ligandının, pH 6,5’de Cd^{2+} ’nin, 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre (L2) ligandının pH 5,5’de Au^{3+} ’ün ve pH 1,5 de Pd^{2+} ’nin, *N*-(Benzil)-2-({3-metil-5-okso-4-[2-(1*H*-indol-3-il)etil]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il}asetil) hidrazinkarbotiyoamid (L3) ligandının ise 0,2 mol L⁻¹ HNO₃’li ortamda Au^{3+} ’ün zenginleştirilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Gözlenebilme sınırı (GS) kadmiyum için 0,69 µg L⁻¹, palladyum için 4,97 µg L⁻¹ ve altın için 4,86-4,97 µg L⁻¹ olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü Cd^{2+} için 40, Au^{3+} ve Pd^{2+} için 20 olarak belirlenmiştir. Yöntemlerin doğruluk testleri için gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanım çalışmaları yapılmış ve sertifikalı referans materyaller kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemler, katı numune olarak cevher, gıda, plastik, sigara ve tütüne, sıvı numune olarak ise içme, dere ve deniz suyuna başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikroekstraksiyon, Zenginleştirme, Kompleks Stokiyometri, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

PhD. Thesis

SUMMARY

DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION FOR THE DETERMINATION
OF CADMIUM, PALLADIUM AND GOLD ELEMENTS IN SEVERAL
ENVIRONMENTAL SAMPLES BY FAAS

Zekeriyya BAHADIR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Doç. Dr. Volkan Numan BULUT
2015, 128 Pages, 4 Pages add

In this study, the usage of three organic ligands, in separation and preconcentration of some ions such as Cd^{2+} , Pd^{2+} and Au^{3+} by dispersive liquid liquid microextraction (DLLME), has been evaluated with FAAS detection. The analytical factors affecting the microextraction efficiency, such as the pH, amount of ligand, type and volume of dispersive solvent, type and volume of extraction solvent, sample volume, standing time, centrifugation rate and time were investigated. From the obtained results, it was seen that, 2-[(4-phenyl-5-thioxo-4,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-yl)methyl]-5-methyl-4-[2-(1H-indol-3-yl)ethylated]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (L1) can be used for selective separation and preconcentration of Cd^{2+} ions at pH 6.5; with 1-(6-morpholino pyridine-3-yl)-3-phenyl thiourea (L2), Au^{3+} at pH 5.5 and Pd^{2+} at pH 1.5; with N-(Benzyl)-2-((3-methyl-5-oxo-4,2-(1H-indol-3-yl)ethyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl) acetyl hidrazinkarbotiyoamid (L3), Au^{3+} ions at 0.2 mol L^{-1} of HNO_3 . The limit of detection (LOD) were found 0,69 $\mu\text{g L}^{-1}$ for cadmium, 4,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ for palladium, and 4,86-4,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ for gold. The enrichment factor was 40 for Cd^{2+} , was 20 for Au^{3+} ve Pd^{2+} . The spike tests and the certified reference material applications were used for the accuracy testing of improved methods. The developed methods were applied to environmental solid samples such as ore, food, plastic, cigarette, tobacco and liquid samples such as sea, stream and drinking water).

Key Words: Microextraction, Preconcentration, Complex Stoichiometry, Atomic Absorption Spectroscopy

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Ağır metallerin ve diğer kimyasal bileşenlerin çevreye salınım yolları.....	2
Şekil 2.	Katı faz mikroekstraksiyon enjektörü ve sistemi.....	8
Şekil 3.	Tek damla mikroekstraksiyon enjektörü ve sistemi.....	10
Şekil 4.	Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon enjektörü ve sistemi.....	11
Şekil 5.	Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (OF-SFME) ve “U” Şeklinde OF-SFME Sistemi.....	12
Şekil 6.	Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon sistemi.....	13
Şekil 7.	FAAS’de el yapımı mikroenjektör sistemi.....	18
Şekil 8.	FAAS’de otomatik mikroenjeksiyon sistemi.....	19
Şekil 9.	Atomik absorpsiyon spektrometresi blok diyagramı.....	33
Şekil 10.	Oyuk katot lambanın şematik görünümü.....	34
Şekil 11.	Kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 12.	Standart ekleme yöntemi.....	39
Şekil 13.	L1 ligandının molekül yapısı.....	48
Şekil 14.	L2 ligandının molekül yapısı.....	49
Şekil 15.	L3 ligandının molekül yapısı.....	49
Şekil 16.	L2 ligandının sentez şeması.....	50
Şekil 17.	240-310 nm arasındaki L1 absorpsiyonu üzerine değişen Cd ²⁺ konsantrasyonunun etkisi; [L1]: 6,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , [Cd ²⁺]: 1,2x10 ⁻⁵ -6,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	57
Şekil 18.	L1-Cd ²⁺ için mol oranlar grafiği, (275 nm).....	57
Şekil 19.	240-440 nm arasındaki L2 absorpsiyonu üzerine değişen Au ³⁺ konsantrasyonunun etkisi; [L2]: 5,0x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ , [Au ³⁺]: 1,0x10 ⁻⁶ -1,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	58
Şekil 20.	L2-Au ³⁺ için mol oranlar grafiği, (380 nm).....	58
Şekil 21.	240-440 nm arasındaki L2 absorpsiyonu üzerine değişen Pd ²⁺ konsantrasyonunun etkisi; [L2]: 5x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ , [Pd ²⁺]: 5,0x10 ⁻⁷ -4,0x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	59
Şekil 22.	L2- Pd ²⁺ için mol oranlar grafiği, (380 nm).....	59

- Şekil 23. 245-450 nm arasındaki L3 absorpsiyonu üzerine değişen Au^{3+} konsantrasyonunun etkisi; $[\text{L3}]$: $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Au}^{3+}]$: $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 60
- Şekil 24. L3- Au^{3+} için mol oranlar grafiği, (316 nm)60
- Şekil 25. L1 ile Ni^{2+} (0,5 μg), Cr^{3+} (0,8 μg), Cr^{6+} (0,8 μg), Mn^{2+} (0,1 μg), Co^{2+} (0,5 μg) ve Pb^{2+} (1,0 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL) CH_3OH : 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$62
- Şekil 26. L1 ile Zn^{2+} (0,1 μg), Cu^{2+} (0,5 μg), Fe^{3+} (0,5 μg), Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$63
- Şekil 27. L1 ile Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$63
- Şekil 28. L2 ile Ni^{2+} (0,5 μg), Pb^{2+} (1,0 μg), Cr^{3+} (0,8 μg), Cr^{6+} (0,8 μg), Mn^{2+} (0,1 μg) ve Zn^{2+} (0,1 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 150 μL), CH_3OH : 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$64
- Şekil 29. L2 ile Cu^{2+} (0,5 μg), Fe^{3+} (0,5 μg), Cd^{2+} (0,1 μg) ve Co^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$64
- Şekil 30. L2 ile Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), Au^{3+} için 1200 μL CH_3OH , Pd^{2+} için 1200 μL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 125 μL CCl_4 , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$65
- Şekil 31. L2 ile Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine HNO_3 konsantrasyonu etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$66
- Şekil 32. L3 ile Ni^{2+} (0,5 μg), Pb^{2+} (1,0 μg), Cr^{3+} (0,8 μg) ve Cr^{6+} (0,8 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$66

- Şekil 33. L3 ile Co^{2+} (0,5 μg), Zn^{2+} (0,1 μg), Fe^{3+} (0,5 μg) ve Mn^{2+} (0,1 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$67
- Şekil 34. L3 ile Cu^{2+} (0,5 μg), Cd^{2+} (0,1 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 150 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$67
- Şekil 35. L3 ile Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$68
- Şekil 36. L3 ile Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine HNO_3 konsantrasyonu etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$68
- Şekil 37. Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, CH_3OH : 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$70
- Şekil 38. Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine L2 miktarı etkisi Au^{3+} için pH= 5,5, Pd^{2+} için pH= 1,5, numune hacmi: 10 mL, Au^{3+} için 1200 μL CH_3OH , Pd^{2+} için 1200 μL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$71
- Şekil 39. Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine L3 miktarının etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 ortam, numune hacmi: 10 mL, CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$71
- Şekil 40. Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine dispersif sıvı türünün etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), dispersif sıvı: 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$72
- Şekil 41. Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine ekstraksiyon sıvısı türünün etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , ekstraksiyon sıvısı: 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$73
- Şekil 42. Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine dispersif sıvısı türü etkisi; Au^{3+} için pH=5,5, Pd^{2+} için pH= 1,5 numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL) dispersif sıvı hacmi: 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$74

- Şekil 43. Au^{3+} (0,5 µg) ve Pd^{2+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine ekstraksiyon sıvısı türü etkisi; Au^{3+} için pH=5,5 Pd^{2+} için pH=1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL) dispersif sıvı hacmi: 1200 µL CH_3OH (Au^{3+} için), 1200 µL C_2H_5OH (Pd^{2+} için), ekstraksiyon sıvısı hacmi: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$75
- Şekil 44. Au^{3+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine dispersif sıvı türü etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), dispersif sıvı hacmi: 1000 µL, CCl_4 hacmi: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$ 75
- Şekil 45. Au^{3+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine ekstraksiyon sıvısı türü etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL, CH_3OH hacmi: 1000 µL, ekstraksiyon sıvısı hacmi: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$76
- Şekil 46. Cd^{2+} (0,075 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine metanol hacminin etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), 250 µL $CHCl_3$ bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$77
- Şekil 47. Au^{3+} (0,5 µg) ve Pd^{2+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine metanol ve etanol hacminin etkisi; Au^{3+} için metanol, pH=5,5 Pd^{2+} için etanol, pH=1,5, numune hacmi: 10 mL L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CCl_4 : 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$78
- Şekil 48. Au^{3+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine metanol hacminin etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CCl_4 : 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$78
- Şekil 49. Cd^{2+} (0,075 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine kloroform hacmi etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CH_3OH : 1000 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$79
- Şekil 50. Au^{3+} (0,5 µg) ve Pd^{2+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine karbontetraklorür hacminin etkisi; Au^{3+} için pH=5,5, Pd^{2+} için pH=1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), Au^{3+} için CH_3OH hacmi: 1200 µL, Pd^{2+} için C_2H_5OH hacmi: 1200 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$80
- Şekil 51. Au^{3+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine karbontetraklorür hacminin etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CH_3OH hacmi: 1000 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$81

- Şekil 52. L1 ile Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; pH=6,5, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,2 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , $CHCl_3$: 250 μL , 5 dk bekleme süresi, 3000 rpm de 3 dk santrifüj, $N:3$ 83
- Şekil 53. Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; Au^{3+} için pH=5,5, Pd^{2+} için pH=1,5, L2 miktarı; 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1200 μL (Au^{3+} için), C_2H_5OH : 1200 μL (Pd^{2+} için), CCl_4 hacmi: 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$ 84
- Şekil 54. Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 ortam, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$ 84
- Şekil 55. L1 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 2,5-15 $\mu g L^{-1}$ Cd^{2+} aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; pH= 6,5, numune hacmi 20 mL, L1 miktarı: 0,5 mg, CH_3OH : 1000 μL , $CHCl_3$: 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$ 91
- Şekil 56. L2 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 30-230 $\mu g L^{-1}$ Au^{3+} aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; pH= 5,5, numune hacmi 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, CH_3OH : 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$ 91
- Şekil 57. L2 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 25-200 $\mu g L^{-1}$ Pd^{2+} aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; pH= 1,5, numune hacmi 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, C_2H_5OH : 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$ 92
- Şekil 58. L3 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 20-250 $\mu g L^{-1}$ Au^{3+} aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 ortam, numune hacmi 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg, CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$ 92

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Endüstride en çok kullanılan ağır metaller	4
Tablo 2. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan yanıcı, yakıcı gazlar ve sıcaklıkları.....	35
Tablo 3. FAAS’de kullanılan oyuk katot lambaların aletsel parametreleri.....	43
Tablo 4. Yapılan çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	44
Tablo 5. Metal iyonları ve tuzları.....	45
Tablo 6. Anyonlar ve tuzları	45
Tablo 7. Kullanılan katı ve sıvı kimyasallar	46
Tablo 8. Katı numuneler ve çözünürleştirme reaktifleri	53
Tablo 9. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile çözünürleştirilmesi için uygulanan program	54
Tablo 10. Çalışılan ligandların belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak belirlenmiş kompleks stokiometrilere	61
Tablo 11. pH’ın Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına etkisi (L2)	65
Tablo 12. Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına L2 miktarının etkisi	70
Tablo 13. Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına dispersif sıvı türünün etkisi (L2)	73
Tablo 14. Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon sıvısı türünün etkisi (L2).....	74
Tablo 15. Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına metanol ve etanol hacminin etkisi (L2).....	77
Tablo 16. Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına karbondioksit hacminin etkisi (L2)	79
Tablo 17. L1 ile Cd ²⁺ (0,075 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve santrifüj süresinin etkisi; pH=6,5 numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CH ₃ OH: 1000 µL, CHCl ₃ : 250 µL, N:3	81

Tablo 18.	L2 ile Au ³⁺ (0,5 µg) ve Pd ²⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve santrifüj süresinin etkisi; Au ³⁺ için pH=5,5, Pd ²⁺ pH=1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), 1200 µL CH ₃ OH (Au ³⁺ için), 1200 µL C ₂ H ₅ OH (Pd ²⁺ için), 125 µL CCl ₄ , N:3.....	82
Tablo 19.	L3 ile Au ³⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve santrifüj süresinin etkisi; 0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃ , numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), 1000 µL CH ₃ OH, 125 µL CCl ₄ , N:3	82
Tablo 20.	Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (L2)	83
Tablo 21.	L1 ile yapılan DSSME yönteminde Cd ²⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; pH= 6,5, numune hacmi 20 mL, L1 miktarı: 0,5 mg, CH ₃ OH: 1000 µL, CHCl ₃ : 250 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3.....	86
Tablo 22.	L2 ile yapılan DSSME yönteminde Au ³⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; pH= 5,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, CH ₃ OH: 1200 µL, CCl ₄ : 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3.....	87
Tablo 23.	L2 ile yapılan DSSME yönteminde Pd ²⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; pH= 1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, C ₂ H ₅ OH: 1200 µL, CCl ₄ : 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3.....	88
Tablo 24.	L3 ile yapılan DSSME yönteminde Au ³⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; 0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃ ortam, numune hacmi 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg, CH ₃ OH: 1000 µL, CCl ₄ : 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3.....	89
Tablo 25.	Cd ²⁺ tayini için L1 ile gerçekleştirilen DSSME yönteminin analitik performans değerleri.....	93
Tablo 26.	Au ³⁺ ve Pd ²⁺ tayinleri için L2 ile gerçekleştirilen DSSME yönteminin analitik performans değerleri.....	93
Tablo 27.	Au ³⁺ tayini için L3 ile gerçekleştirilen DSSME yönteminin analitik performans değerleri.....	94

Tablo 28.	L1 ile Cd ²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; pH=6,5, numune hacmi 20 mL, toplam hacim 0,5 mL, N:3	95
Tablo 29.	L2 ile Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; Au ³⁺ için pH= 5,5, Pd ²⁺ için pH= 1,5, numune hacmi 10 mL, toplam hacim 0,5 mL, N:3.....	96
Tablo 30.	L3 ile Au ³⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; 0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃ 'li ortam, numune hacmi 10 mL, toplam hacim 0,5 mL, N:3	97
Tablo 31.	L1 ile Cd ²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ayrılması ve zenginleştirilmesinde katı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; bulgur, şehriye, pirinç, çay, kahve, tütün, sigara miktarı 0,450 g, plastik miktarı 0,200 g, sediment ve cevher numuneleri 0,100 g, pH=6,5, toplam hacim 0,5 mL, N:3	98
Tablo 32.	L2 ile Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde katı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; Au ³⁺ için pH=5,5 ve Pd ²⁺ için pH=1,5, sediment ve cevher numuneleri miktarı: 0,40 g, elektronik atık miktarı: 0,15 g, toplam hacim: 0,5 mL, N:3	99
Tablo 33.	L3 ile Au ³⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde katı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; 0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃ ortam, sediment ve cevher numuneleri miktarı 0,40 g, elektronik atık miktarı: 0,15 g, toplam hacim: 0,5 mL, N:3	100
Tablo 34.	Au ³⁺ L1 ile Cd ²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi; pH=6,5, Sandy Soil C miktarı: 0,1 g, CRM TMDW 8,0 mL, toplam hacim: 0,5 mL, N=3.....	101
Tablo 35.	L2 ile Au ³⁺ ve Pd ²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi; Au ³⁺ için pH=5,5, Pd ²⁺ için pH=1,5, Sandy Soil C miktarı: 0,4 g, toplam hacim: 0,5 mL, N=3.....	101
Tablo 36.	L3 ile Au ³⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi; 0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃ ortam, Sandy Soil C miktarı: 0,4 g, toplam hacim: 0,5 mL, N=3.....	101
Tablo 37.	CRM-SA-C Sandy Soil C sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile karşılaştırılması	102
Tablo 38.	CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile karşılaştırılması	102

Tablo 39.	Gerçek numune matriksinde Cd ²⁺ tayini (L1); içme suyu, deniz suyu ve dere suyu: 20 mL, cevher numuneleri: 0,10 g, sediment 0,10 g, gıda numuneleri: 0,45 g, tütün ve sigara 0,45 g, plastik 0,20 g, toplam hacim 0,5 mL, N=3.....	103
Tablo 40.	Gerçek numune matriksinde Au ³⁺ ve Pd ²⁺ tayini (L2); içme suyu, deniz suyu ve dere suyu: 10 mL, cevher numuneleri ve sediment: 0,4 g, elektronik atık 0,15 g, toplam hacim 0,5 mL, N=3	103
Tablo 41.	Gerçek numune matriksinde Au ³⁺ tayini (L3); içme suyu, deniz suyu ve dere suyu: 10 mL, cevher numuneleri ve sediment: 0,4 g, elektronik atık 0,15 g, toplam hacim 0,5 mL, N=3.....	104
Tablo 42.	DSSME tekniğini kullanarak geliştirilen L1-Cd ²⁺ sonuçlarının literatürdeki bazı metotlar ile karşılaştırılması	111
Tablo 43.	DSSME tekniğini kullanarak geliştirilen L2-Pd ²⁺ sonuçlarının literatürdeki bazı metotlar ile karşılaştırılması	112
Tablo 44.	DSSME tekniğini kullanarak geliştirilen L2-Au ³⁺ ve L3-Au ³⁺ sonuçlarının literatürdeki bazı metotlar ile karşılaştırılması	113
Tablo 45.	L1-Cd ²⁺ için elde edilen deneysel optimum değerler	114
Tablo 46.	L2-Au ³⁺ için elde edilen deneysel optimum değerler.....	115
Tablo 47.	L2-Pd ²⁺ için elde edilen deneysel optimum değerler	115
Tablo 48.	L3-Au ³⁺ için elde edilen deneysel optimum değerler.....	115

KISALTMALAR DİZİNİ

μ TAS	: Mikro Total Analiz Sistem
8-QH	: 8-hidroksikinolin
ACDA	: 2-amino-1-siklohekzen-1-ditiyokarboksilikasit
ACN	: Asetonitril
AES	: Atomik Emisyon spektroskopisi
APDC	: Amoyumpirolidinditiyokarbamat
BDTA	: Benzildimetiltetradesil-amonyumkloriddihidrat
brs	: Yayvan singlet (broad singlet)
BSS	: Bağlı Standart Sapma
C_2H_5OH	: Etil alkol
$C_6mim.Tf_2N$: 1-hekzil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid
CCl_4	: Karbontetraklorür
CH_3OH	: Metanol
$CHCl_3$: Kloroform
$C_nMIM.Br$: 1-alkil-3-metilimidazolyumbromür
BNE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DAT	: [(E)-(2,6-diaminopiridin-3-il)diazanil]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol
DMF	: Dimetilformamid
DSHA	: Disikloheksilamin
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım örgütü
FT-IR	: Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
HCl	: Hidroklorik Asit
OF-SFME	: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
$Hmim.PF_6$: 1-hekzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat
HNO_3	: Nitrik Asit
ICP-AES	: İndüktif Bağlantılı Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi

ICP-MS	: İndüktif Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
L1	: 2-[(4-Fenilpiperazin-5-tiokso-4,5-dihidro-1,3,4-oksadiazol-2-il)metil]metil-4-[2-(1H-indol-3-il)etil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol 3-on
L2	: 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre
L3	: <i>N</i> -(Benzil)-2-({3-metil-5-okso-4-[2-(1 <i>H</i> -indol-3-il)etil]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il}asetil) hidrazinkarbotiyoamid
LC	: Sıvı Kromatografisi
LC-MS/TOF	: Sıvı Kromatografisi Uçuş Zamanlı Kütle spektroskopisi
SFME	: Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
MALDI-MS	: Matriks Destekli Laser İyonlaşma Kütle Spektroskopisi
nm	: Nanometre
OKL	: Oyuk Katot Lamba
Omim.PF ₆	: 1-oktil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat
PAN	: 1-(2-Pridazo)-2-naftol
PTC	: 1-feniltiyosemikarbazit
TDME	: Tek Damla Mikroekstraksiyon
YODME	: Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon
KFME	: Katı Faz Mikroekstraksiyon
THF	: Tetrahidrofuran
TLS	: Termal Lens Spektrometri
Triton X-100	: Polietilenglikol <i>ter</i> -oktilfenileter
TS	: Tayin Sınırı
TXRF	: Toplam Dispersif X-ışınları Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge spektroskopisi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

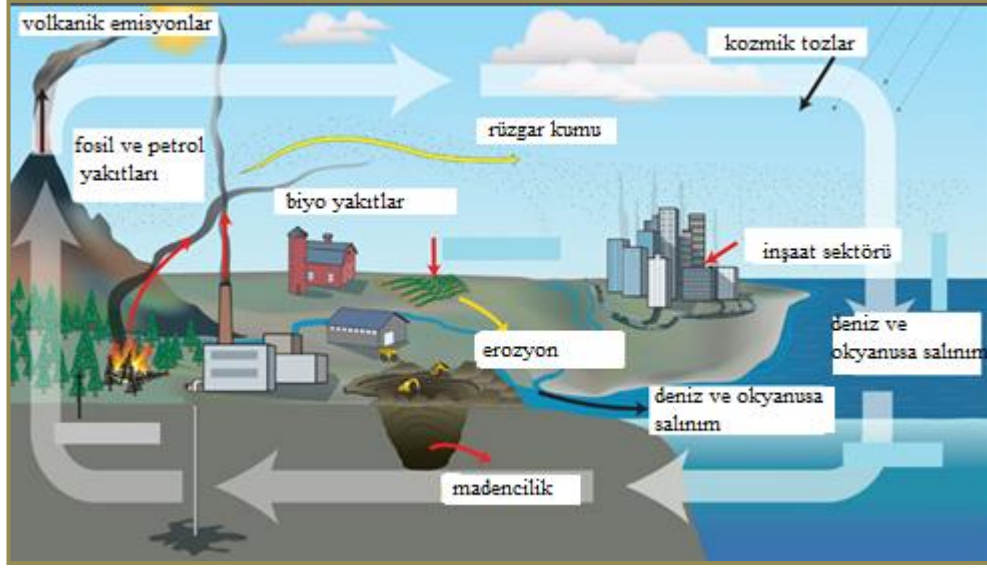
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Eski çağlarda metal cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller doğal çevrim dışında insan faaliyetleri sonucu olarak da çevremize yayılmaya başlamıştır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metallerin etkilerini bilmeden onları takı, silah, su borusu vb. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Son yıllardaki hızlı sanayileşme sonucu artan çevre kirliliği, insan sağlığı ve doğal çevremizi olumsuz yönde etkileyen en önemli problemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Çevre kirliliğinin ana nedenleri arasında ağır metal kirliliği gelmektedir.

Atom ağırlığı 63,5 ve 200,6 g mol⁻¹ arasında yer alan ve özgül ağırlığı 5 g/cm³ den büyük olan metaller, ağır metal olarak adlandırılırlar. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinkonun da içinde bulunduğu 60'dan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde haps olmuş şekilde bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin baryum metalinin yoğunluğu 3,65 g/cm³ olup, biyolojik sistemlere kadmiyum (8,65 g/cm³), kurşun (11,34 g/cm³) veya lantanit grubu metallere (5,25-9,84 g/cm³) çok farklı etkide bulunduğu kesindir.

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunurlar. İnsanlar bu ağır metallere içme suları, hava ve besin maddeleri vasıtasıyla maruz kalırlar. Ağır metaller su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan metalleri çözmesi ve çözünen metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Şekil 1'de ağır metallerin ve diğer kimyasal bileşenlerin çevreye salınım yollarını göstermektedir.



Şekil 1. Ağır metallerin ve diğer kimyasal bileşenlerin çevreye salınım yolları

Ağır metaller biyobozunur değildirler. Bu nedenle çevrede birikme özellikleri vardır ve besin zinciri vasıtasıyla canlı hücrelere tanınırlar. Sulara taşınan ağır metaller kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir [1].

Yeryüzünde doğal olarak bulunan 89 element mevcuttur. Bu elementlerden yalnızca 10 tanesi (demir, oksijen, silisyum, alüminyum, kalsiyum, potasyum, sodyum, magnezyum, titanyum, hidrojen) yerkürenin % 99'luk kısmını oluştururken inert gazları da içeren geri kalan elementler % 0,5'den daha az kısmını oluşturmaktadır. Bakır, nikel, kadmiyum, krom, cıva, çinko, kurşun vb. elementlerin yer kürenin oluşumunda önemli bir rolleri olmadığı, fakat ekonomi, ekoloji, tarım, sağlık ve toksikoloji gibi alanlarda önemli yerlere sahip oldukları bilinmektedir. Ağır metallerin ekolojik olarak yayılımı dikkate alındığında, volkanik patlamalar gibi doğal çevrimlerden ziyade insani aktiviteler sonucunda da çevreye salınımlarının gerçekleştiği bilinmektedir. Yirminci yüzyılın ikinci yarısında özellikle bakır, kurşun, nikel, kalay ve çinko üretiminin sekiz kattan daha fazla arttığı görülmüştür. Madencilik ve döküm sanayi gibi endüstriyel faaliyetler ağır metal kirlenmesinin en önemli nedenleri arasındadır. Örneğin, 2000 yılında Romanya'nın Baia Mare bölgesindeki altın madeni çalışmaları sonucu çok yüksek miktarda siyanürün Tisa ve Danube nehirlerini kirlendiği kaydedilmiştir. Bu çevresel kirlenme Çernobil kazasından sonra Güney-Doğu Avrupa'daki en büyük ikinci çevresel felaket olarak bilinmektedir.

Ağır metal kirliliğinin diğer bir kaynağı ise k3m3r end3strisidir. Toz haline getirilmiş k3m3r3n yakılması sonucunda organik materyaller s3lf3r oksitler, azot oksitler, karbondioksit, karbon monoksit gibi bileşiklere d3n3ř3r ve baca gazları olarak doğaya salınırlar. K3m3r iğerindeki mineral yapı al3minasilikat bileşiklerine d3n3ř3rken, ağır metaller ise artık k3l ve uğucu k3l arasında dağılım g3sterir ve uğucu gazlar vasıtasıyla ęevreye sanılırlar. K3m3r3n yanması sonucu oluşan uğucu k3llerin y3ksek miktarda arsenik, antimon, kurşun gibi uğucu 3zelliğe sahip elementleri iğerdiği bilinmektedir. Buna ek olarak uğucu k3llerin iğerinde kadmiyum, cıva, kobalt, krom, mangan, nikel, vanadyum ve ęinko gibi ağır metallerin biriktiği bilinmektedir.

Metal kirlenmesinin diğer bir 3nemli nedeni ise trafik aktiviteleridir. Yapılan biręok araştırma sonucunda karayollarına yakın toprak numunelerinde ve kentsel alanlarda kurşun konsantrasyonun y3ksek olduğu ortaya konulmuştur [2]. Yol kenarı toprak iğerinde kurşun konsantrasyonunu etkileyen en 3nemli fakt3rler; meteorolojik durum, bitki 3rt3s3, coğrafi yapı ve trafik yoğunluğu olarak verilebilir. Ancak, 1980'li yıllardan sonra arağ yakıtlarında kurşunsuz yakıt kullanımına başlanmasıyla ęevreye salınan kurşun miktarında azalmalar olduğu bildirilmiştir. Karayollarına yakın toprak numunelerinde aynı zamanda palladyum olduğu yapılan bazı ęalıřmalarla ortaya konulmuştur [3, 4]. Kadmiyum, nikel, kurşun, platin ve ęinko gibi eser metallerin emisyonunda tren ve havayolu taşımacılığının da rol oynadığı belirtilse de bu konu 3zerinde ęok ciddi ęalıřmalar mevcut değildir.

Kimya end3strisi de ağır metal kirlenmesinin en 3nemli nedenleri arasında g3sterilebilir. Ekonomik b3y3me içinde kimyasal 3r3nlerin 3retilmesi ęok b3y3k 3nem arz etmektedir. 3rnek olarak, ikinci d3nya savaşı 3ncesi kimya end3strisinde s3lf3rik asit 3retimi yaklaşık 20 milyon ton civarında iken, 1990'lı yılların sonunda ise bu 3retim 140 milyon tonu aşmıştır. Aynı şekilde zirai ilaçlar ve g3bre sanayinde de benzer artışlar g3zlemlenmiştir. D3nya ęapında 80000'den fazla farklı kimyasal madde 3retimi mevcuttur. Bu kimyasallar arasında plastik end3strisi ęok 3nemli bir yer tutmaktadır. Bununla birlikte deterjan, temizlik malzemeleri ve kataliz3rler gibi 3zel kimyasal 3retimler de mevcuttur. Kimya end3strisindeki en 3nemli problem, ekolojik ve toksikolojik g3venilirliği garanti edilemeyen biręok kimyasal maddenin kullanılmasıdır. Tablo 1'de farklı sekt3rlerde ęevreye hangi ağır metallerin yayıldığını g3steren 3rnekler verilmektedir. Bu tabloya bakıldığında aynı metalin biręok farklı end3stride kirlilik kaynağı olarak karşımıza ęıktıđı g3r3lmektedir.

Tablo 1. Endüstride en çok kullanılan ağır metaller

Endüstri Alanı	As	Cd	Cr	Pb	Cu	Hg	Sn	Zn	Au	Pd
Boya ve yüzey kaplama	X	X	X	X	X	X	X	X		
Petrokimya	X		X	X				X		
Demir-çelik sanayi	X	X	X	X	X	X	X	X		
Demir harici metal sanayi	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Plastik sanayi		X	X	X				X		
Batarya sanayi		X	X	X	X	X	X	X	X	X
Zirai ilaçlar	X		X	X		X				

Ağır metaller çok yüksek miktardaki bileşenler yanında düşük konsantrasyonlarda bulunmaları halinde eser element olarak adlandırılırlar. Eser element terimi mg kg^{-1} ve $\mu\text{g kg}^{-1}$ düzeyindeki elementlerin derişimleri olarak tanımlanır. Eser element tayini ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşan bir ortam içindeki eser düzeydeki elementlerin tayini için kullanılan bir terimdir. Eser analiz eser düzeydeki analitlerin tayinini ve buldukları ortamdaki ayrılmalarını kapsayan bir kavramdır. “Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. Günümüzdeki yaygın kullanım ise % 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, % 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir [2]. Bir elementin eser olup olmadığı bulunduğu ortama göre de değişlilik gösterir. Örneğin, alüminyum metali kaya ve toprak numunelerinde ana bileşen iken bitki ve sularda eser düzeydedir. Demir metali ise kuvars cam içerisinde eser düzeyde bulunmasına rağmen, mafik kayaların temel bileşenini oluşturur.

Eser elementlerin buldukları ortamda çok düşük derişimlerde insan metabolizmasında oluşturdukları etkileri ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alırsak bunları;

- Kimyasal reaksiyonlara etki edenler
- Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler
- Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler ve
- Alerjen olarak etki edenler

olarak sıralamak mümkündür.

Eser elementler biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan elementlerin organizma

yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu elementler biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda eritrositlerde ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır [5]. Düşük konsantrasyonlarda bulunmaları halinde çinko, kobalt, mangan ve demir gibi elementler canlı hücreler için gereklidir. Buna karşın yaşamsal olmayan kadmiyum, kurşun, arsenik ve cıva gibi elementler çok düşük konsantrasyonlarda dahi sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Özellikle cıva kükürtlü enzimlere bağlanarak toksik etki gösterir [6]. 1953 yılında, Japonya'da bir plastik fabrikası yakınındaki balıkçı kasabasında yaşayan birçok insanın cıva zehirlenmesi sonucu hayatını kaybettiği bilinmektedir [7].

1.2. Eser Element Tayinlerinde Zenginleştirme Yöntemlerinin Önemi

Günümüzde endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan toprak ve su kirlenmesi ve bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri, eser elementlerin farklı alanlardaki kullanımı ve çevre sorunlarının giderek artması, ağır metallerin eser düzeyde tayinlerinin önemini daha da arttırmaktadır. Eser element tayininde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortamda tayin edilebilirler. Bu ortamda farklı metaller, mineraller, organik ve biyolojik maddeler bulunabilir. Matriks olarak adlandırılan bu ortam eser elementlerin tayinini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu ortamda yüksek kesinlik ve doğrulukta sonuçlar alınmaz. Enstrümental analiz yöntemlerinde alınan sinyal değerinin kullanılan cihazın zemin sinyalinin altında kalmaması için tayini yapılacak eser derişimin belli bir düzeyin üzerinde olması gerekir [8]. Eser düzeyde bulunan bir elementin spektroskopik yöntemlerle doğrudan tayinleri esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemler;

- Eser elementin derişiminin doğrudan tayin edilemeyecek düzeyde olması
- Ortamda eser element ile girişim yapabilecek farklı türlerin bulunması
- Tayini yapılacak elementin numune içinde homojen olarak bulunmaması

olarak belirtilebilir [9].

Günümüzde eser elementlerin tayin edilebilmeleri için Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRFS), Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS), İndüktif Bağlantılı Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES), İndüktif Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

gibi modern enstrümental cihazların kullanılmasına rağmen, çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaları ve matriks ortamından kaynaklanan girişimlerden dolayı eser elementlerin tam ve doğru şekilde analiz edilebilmeleri için ayırma ve zenginleştirme metotlarının kullanımı gerekmektedir [10]. Eser analizde ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini arttırmak için eser düzeydeki analitler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınıp deriştirilir. Eser elementlerin matriks ortamından alınmasına ayırma, derişiminin arttırılması işlemine de zenginleştirme denir [11].

Zenginleştirme yöntemleri kullanılarak, büyük miktardaki bileşenden oluşan matriks içinde çok düşük derişimde bulunan eser elementler, orjinal fazdan ayrılarak daha küçük hacimli ve daha uygun ikinci bir faz içine alınır. Böylece eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içine alınmakta ve dolayısıyla deriştirilmektedir. Zenginleştirme yöntemleri sayesinde ortamda bulunan diğer bileşenlerden gelebilecek girişimler azaltılarak yöntemin duyarlılığı da arttırılmış olur. Numunenin homojen olmayışından kaynaklanabilecek hatalar önlenerek, standart ile numune ortamını birbirine benzetmek kolaylaşır. Metaller bozucu ortamdan daha uygun bir ortama alındığından dolayı girişimler azaltılır.

Çevresel numunelerde bulunan eser iyonların matriks ortamından ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla örneğe, birlikte çöktürme [12], çözücü ekstraksiyonu [13], katı faz ekstraksiyonu [14] ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu [15] gibi metotlar uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemlerin, önemli miktarda kimyasal madde kullanımını gerektirmesi, çözücü kayıplarının olması, fazla miktarda ikincil atıkların ortama verilmesi ve zaman alıcı işlemler gerektirmesi gibi dezavantajları vardır.

Son yıllarda, biyolojik ve çevresel örneklerdeki eser türlerin belirlenmesi amacıyla hem örnek miktarının hem de kullanılan kimyasal madde miktarlarının minimuma düşürüldüğü minyatürize edilmiş analitik yöntemler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemler mikroekstraksiyon genel başlığı adı altında toplanmıştır. Mikroekstraksiyon yöntemleri analit iyonlarının matriks ortamından ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Geleneksel çözücü ekstraksiyonu ile kıyaslandığında, mikroekstraksiyon yöntemleriyle organik fazdaki derişimin önemli miktarda artması yerine çok düşük miktardaki analitin geri kazanımı sağlanabilir. Buna ek olarak kullanılan organik çözücü miktarı son derece azaltılarak, kirlilik problemleri ve analit kayıpları engellenmiş olur [16].

1.3. Mikroekstraksiyon

Son yıllarda çevresel örneklerin kalitatif ve kantitatif analizinde hassas, doğru ve hızlı yöntemlerin geliştirilmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Ancak biyolojik ve çevresel numunelerde eser düzeyde bulunan analitlerin tayininde yüksek hassasiyetli analitik cihazlar olmasına rağmen, bu cihazlar çoğunlukla matriks girişimlerinin olduğu ortamlarda direkt tayinlerde yeterli olmamaktadır. Bu nedenle matriks ortamından analitleri ayırmak ve deriştirmek için ön işlemlere gerek duyulmaktadır. Bu amaçla en yaygın kullanılan yöntemlerden birisi de ekstraksiyondur. Ekstraksiyon yöntemleri genellikle sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı faz ekstraksiyonu olarak uygulanırlar. Yalnız bu yöntemler zaman alıcı ve fazla miktarda örnek ve çözücü gerektiren işlemlerdir. Bu dezavantajlar organik çözücü tüketimini minimize eden, ekstraksiyon basamaklarını basitleştiren ve daha iyi zenginleştirme sağlayan mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgiyi arttırmıştır.

Mikroekstraksiyon yöntemleri;

- Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ve sıvı-katı ekstraksiyonlarda kullanılan toksik ve pahalı ekstraksiyon sıvılarının kullanımını mikrolitre seviyelerine indirmeleri,
- Buharlaştırma, saflaştırma gibi işlemlere gerek duyulmaması,
- Yüksek zenginleştirme oranı,
- Ekstraksiyon ve zenginleştirmenin yanısıra ayırma işleminin de yapılabilmesi,
- Ekstraksiyon sonrasında alınan örneğin doğrudan enstrumetal cihazlara enjekte edilebilmesine olanak sağlaması,

- Otomasyonun yapılabilmesi

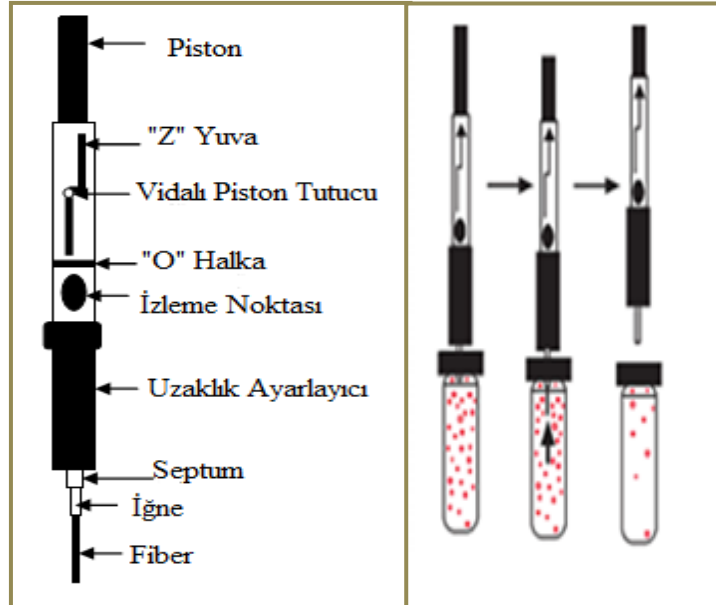
gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda klasik ekstraksiyon yöntemlerinin yerlerini almaya başlamıştır [17].

1.3.1. Katı Faz Mikroekstraksiyon (KFME)

Katı faz mikroekstraksiyon (KFME) yönteminde çevresel numunelerdeki analitler, silika veya polimerik bir katı destek yüzey üzerine uygun fonksiyonel grupların tutturulması sonucu elde edilen sabit bir faz kullanılır [18]. KFME ilk olarak Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilmiştir [19]. Şekil 2’de KFME enjektörü sistemi görülmektedir. KFME enjektörü analiz edilecek örnek çözeltilisine yerleştirildikten sonra

piston aŝađı doğru ittirilerek fiberin iğne ucundan çıkması sağlanır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra fiber tekrar geri çekilir. KFME enjektör desorpsiyon işlemi için gaz kromatografisi cihazının enjeksiyon bölmesine veya yüksek performanslı sıvı kromatografisinde ara faza yerleştirildikten sonra fiber, iğneden tekrar çıkarılarak desorpsiyon işlemi yapılır. KFME fiberden maddelerin desorpsiyonu, bir çözücü ile (metanol, asetonitril gibi) veya GC enjeksiyon bölgesinde yapılan termal desorpsiyon işlemi ile yapılmaktadır.

KFME tek basamakta örnekten maddeyi zenginleştirme, matriksden ayırma ve de tayin etme işlemidir. Bu yöntem klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine kıyasla daha yüksek önderiştirme faktörü, daha yüksek geri kazanım değeri ve analit türüne bağlı olarak farklı enstrümantal tekniklerin kullanılabilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Analitler, matriks ortamdan sorbent materyal üzerine doğrudan ekstrete edilirken aynı zamanda zenginleştirilir. KFME sorbentler geniş kullanım alanlarına sahip olmalarına rağmen bazı dezavantajları da mevcuttur. Fiberlerin organik çözücü ile temasta kararsız oluŝları, kullanım sayısındaki sınırlamalar, düşük tekrarlanabilirlik ve seçicilik bu dezavantajlar arasında sayılabilir. Ancak bu olumsuzluklara rağmen bu yöntem çevresel, biyolojik ve gıda analizlerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [20].



Ŗekil 2. Katı faz mikroekstraksiyon enjektörü ve sistemi

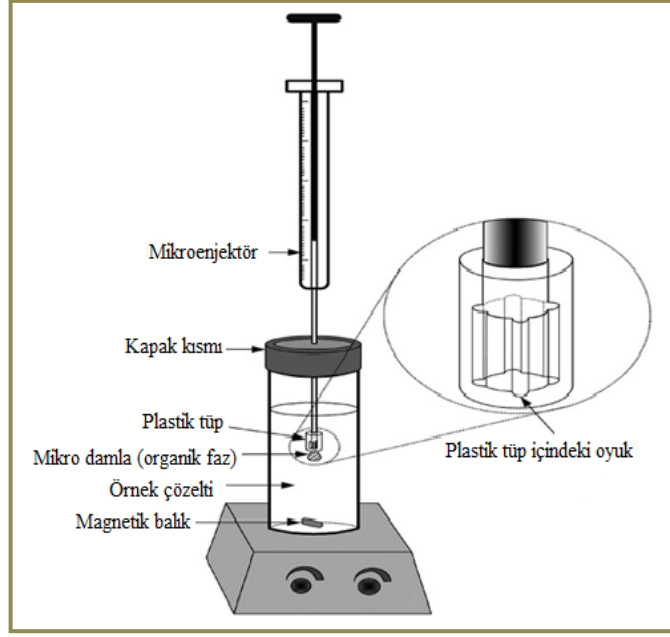
1.3.2. Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (SFME)

Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinin klasik ekstraksiyon yöntemlerinden en belirgin farkı, ekstraksiyon sıvısının mikro düzeylere indirilmesidir. Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde analitler genellikle sulu faz içerisinde ve su ile karışmayan organik çözücüler analit iyonlarının taşındığı alıcı faz olarak kullanılır. Sıvı faz mikroekstraksiyon şu yöntemlerle uygulanır;

- Tek Damla Mikroekstraksiyon (TDME)
- Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (YKODME)
- Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (OF-SFME)
- Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME)

1.3.2.1 Tek Damla Mikroekstraksiyon (TDME)

Tek damla mikroekstraksiyon (TDME) yöntemi, sıvı faz ekstraksiyonunun minyatüre edilmiş halidir. Bu yöntemde çözelti ile karışmayan 1-10 μL 'lik ekstraksiyon çözücü damlası enjektör ucunda asılı tutulur. Bu yöntemin esası, bileşiklerin enjektör iğnesinin ucunda bulunan bir organik çözücüye ekstrakte olmasına dayanır. Uzaklaştırılmak istenen türlerin ekstraksiyonunda kullanılacak olan organik çözücü şırıngaya çekildikten sonra şırınga iğnesi ekstraksiyonun yapılacağı ortama alınır ve organik damla iğne ucunda oluşturulur. Bu yöntem ilk olarak Jeannot ve Cantwell tarafından geliştirilmiştir [21]. Yapıtları çalışmada, 8 μL 'lik organik faz teflon çubuk ucunda çözeltiye daldırılmış ve ekstraksiyon sonunda organik damla mikroenjektör yardımıyla alınıp uygun enstrümental cihazda tayini gerçekleştirmişlerdir. Şekil 3'de asılı damla mikroekstraksiyon sistemi görülmektedir.



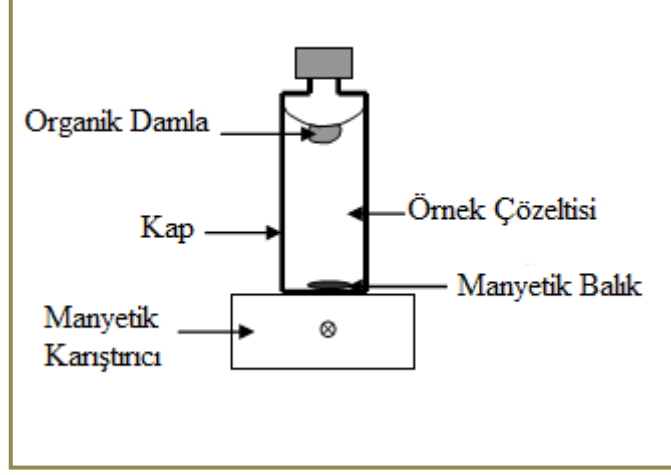
Şekil 3. Tek damla mikroekstraksiyon enjektörü ve sistemi

TDME, uygulaması kolay, mikro düzeyde organik çözücü kullanan düşük maliyetli ve hızlı bir ekstraksiyon tekniği olmasına karşın yüksek karıştırma hızlarında damlanın enjektör ucunda kararsız olması, damlanın düşük yüzey alanına sahip olması ve ekstraksiyon kinetiğinin yavaş olması gibi dezavantajları vardır [17].

1.3.2.2. Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (YKODME)

Tek damla mikroekstraksiyon uygulamalarında çözelti ortamına daldırılan organik damlanın kopma riski yüksek olduğundan bu olumsuzluğu önlemek amacıyla literatürde yeni bir yöntem olarak yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir [22]. Bu yöntemde oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta erime noktasına sahip ve yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha düşük olan bir organik çözücünün düşük miktarı örnek çözeltisi yüzeyinde yüzdürülür. Seçilen bu organik çözücünün erime noktası yaklaşık olarak 10–30 °C aralığındadır. Bu organik çözücülere örnek olarak 1-undekanol (13-15 °C), 1-dodekanol (22-24 °C), n-hekzadekan (18 °C) verilebilir. Bu metotta çözelti optimize edilen süre zarfında belirli bir süre çalkalanır. Ekstraksiyon bitiminden sonra içinde organik fazı da bulunduran çözelti buz banyosuna yerleştirilir. Donan organik çözücü, küçük konik bir kaba alınır. Organik çözücü oda sıcaklığında eridikten sonra analiti de

barındıran organik faz uygun enstrümental cihazla tayin edilir [23]. Bir yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon düzeneği şekil 4’de verilmiştir.



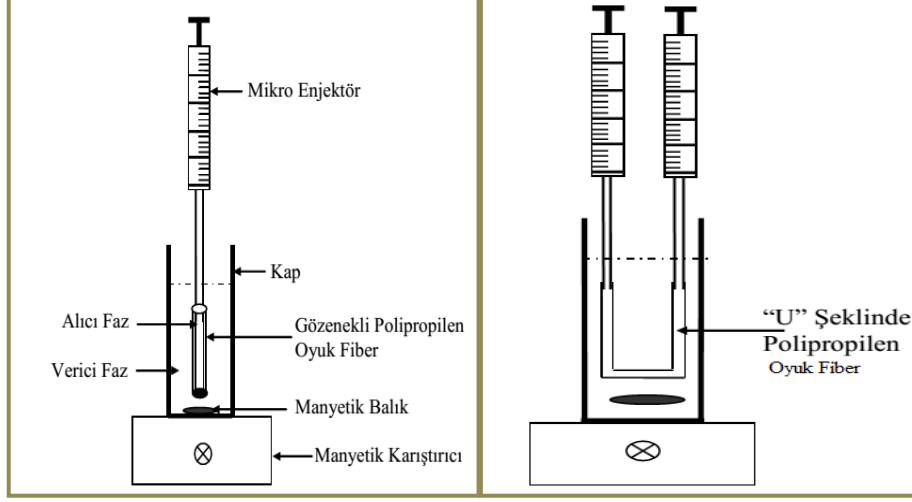
Şekil 4. Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon sistemi

YKODME yöntemin avantajları düşük maliyet, basitlik, yüksek doğruluk ve kesinlik, düşük ekstraksiyon zamanı, organik çözücü tüketiminin minimum düzeyde olması ve basit malzemelere gerek duyulmasıdır. Ancak uygun çözücü seçimindeki sınırlamalar, ekstraksiyon çözücüsünün dondurulmasının gerekliliği ve en önemlisi tekniğin yüksek veya orta derecede hidrofobik özelliğe sahip analitler için doğru değerler verirken, yüksek hidrofilik veya nötral özelliğe sahip analitler için geçerli olmaması yöntemin dezavantajları olarak sayılabilir [24].

1.3.2.3. Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (OF-SFME)

Mikroekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak, 1999 yılında geliştirilen oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi gösterilebilir. Yöntemde sulu çözelti içerisindeki analit maddeler gözenekli polipropilen oyuk fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrakte edilir. Bu yöntemde, Ekstraksiyon çözeltisi fiber içerisine hapsedilerek ekstraksiyon süresi boyunca ekstraksiyon çözücüsünün kararlılığı arttırılır. Ekstraksiyon çalışmalarında fiber olarak genellikle polipropilen oyuk fiber kullanılır. Şekil 5’de OF-SFME akım şeması gösterilmiştir. Ekstraksiyonda kullanılan oyuk fiber ya çubuk şeklinde bir ucu kapalı diğer ucu mikro

enjektöre takılı ya da her iki ucu mikro enjektör ile bağlantılı “U” şeklinde hazırlanarak örnek içerisine yerleştirilir.



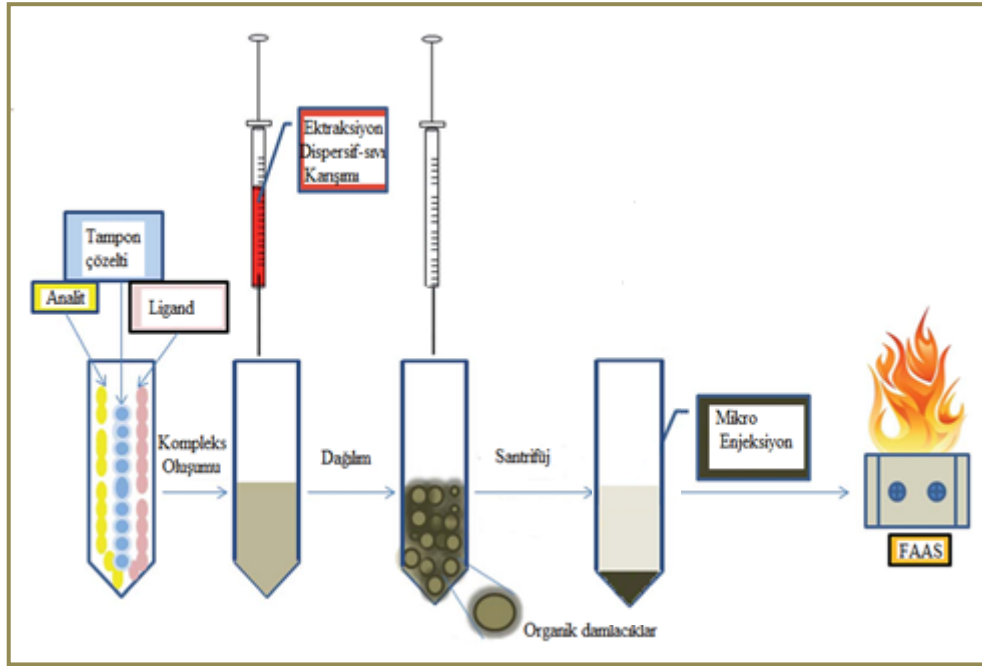
Şekil 5. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (OF-SFME) ve “U” Şeklinde OF-SFME Sistemi

İlk işlem olarak fiberin gözenekleri polaritesi düşük olan toluen, oktanol gibi organik çözücülerin içerisine daldırılıp kapiler etki ile doldurulur. Gözeneklerdeki organik çözücü fiber duvarlarında ince bir film tabakası oluşturur ve böylece alıcı faz ile verici fazın birbirine karışması engellenmiş olur. Fiber, alıcı faz çekilmiş mikro enjektörün ucuna takılır. Daha sonra alıcı faz, mikro enjektörden fiberin içerisine doldurulur ve hedef maddelerin analizi için sulu örnek çözeltisine daldırılır. Ekstraksiyon sonunda analitler, fiberin içerisinde hapsolan alıcı faza ekstrakte edilir. Ardından alıcı fazdaki maddeler HPLC, GC gibi analitik cihazlarda tayin edilir [25, 26].

1.3.2.4. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DSSME)

Rezaee ve arkadaşları mikro hacimde ekstraksiyon çözücüsünün kullanıldığı, organik ve inorganik türlerin zenginleştirilmesinde yeni bir yaklaşım olan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemini geliştirdiler [27]. Yöntem ilk yıllarda organik maddelerin tayininde kullanılmış iken daha sonra metal iyonlarının çevresel numunelerden zenginleştirilmesine de imkan sağlamıştır [28, 29]. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME) yöntemi; örnek çözelti, ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücü içeren üçlü bileşen sistemine dayalı bir yöntemdir. Kullanılacak ekstraksiyon çözücüsü sulu fazla

karişmayacak, dispersif çözücü ise hem sulu faz hemde ekstraksiyon çözücüsü ile karişabilecek özellikte olmalıdır. DSSME yöntemi, tayini yapılacak maddeleri içeren sulu faz içerisinde ekstraksiyon çözücüsü (μL) ve dispersif çözücü (mL)'yü içeren karişımın hızlı bir şekilde enjeksiyonu prensibine dayanır. Şekil 6'da DSSME tekniğinin sistematik bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 6. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon sistemi

Sulu çözeltiliye ekstraksiyon çözücülerini karişımının ilavesinden sonra bulutumsu görünüme sahip süspansiyon çözeltili oluşur. Hidrofobik maddeler sulu çözeltili içerisinde dağılan ekstraksiyon çözeltilisinde zenginleşirler. Santrifüj işleminden sonra daha yoğun olan ekstraktant fazının sulu fazdan ayrılması sağlanır. Bu faz bir mikro Şırınga yardımı ile alınarak analizini gerçekleştirileceğii cihaza enjekte edilir. DSSME'de ekstraksiyon çözücüsü ve sulu faz arasındaki yüzey alanı çok büyüktür ve bu nedenle dengeye çok çabuk ulaşılır ve buna bağılı olarak da ekstraksiyon zamanı oldukça kısılır. Ekstraksiyon'un kısa süre içinde tamamlanması metodun en önemli özelliğini oluşturur.

DSSME, ekstraksiyon faz oranları oldukça küçültülerek modifiye edilmiş bir çözücü ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde ekstraksiyon çözücüsü olarak yoğunluğu sudan büyük olan tetraklorometan ($d: 1,60 \text{ g mL}^{-1}$), kloroform ($d: 1,48 \text{ g mL}^{-1}$), karbondisülfür ($d: 1,26 \text{ g mL}^{-1}$), klorobenzen ($d: 1,11 \text{ g mL}^{-1}$) gibi organik çözücüler kullanılırken aynı zamanda sikloheksan ($d: 0,81 \text{ g mL}^{-1}$), toluen ($d: 0,87 \text{ g mL}^{-1}$), n-hekzan ($d: 0,66 \text{ g mL}^{-1}$)

ve dibütil eter ($d: 0,77 \text{ g mL}^{-1}$) gibi yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha düşük olan organik çözücülerde kullanılabilir. Dispersif çözücü olarak ise hem ekstraksiyon çözücüsü hem de sulu fazla iyi karışabilen metanol, etanol, asetonitril ya da aseton gibi çözücüler kullanılabilir. DSSME yöntemin avantajları, çalışma kolaylığı ve hızlılığı, örnek hazırlama süresinin kısa olması, düşük maliyet, yüksek geri kazanım veya yüksek önderiştirme faktörü olarak sıralanabilir. Ayrıca bu metotta şırınga, ekstraksiyon süresince damla tutucu olarak değil, ekstraktant fazın eklenmesi ve toplanması amacıyla kullanılır. Bu nedenle damla kaybetme gibi problemlerle karşılaşmaz. Yöntemin dezavantajı olarak da birden fazla çözücü kullanılması verilebilir [30-32].

1.3.2.4.1. DSSME'nin Prensipleri

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonun aksine organik çözücülerin mikrolitre seviyelerine düşürülerek uygulanan bir zenginleştirme metodudur. Bu metotdaki en önemli basamak, ekstraksiyon sıvısının sulu çözelti içinde dağıtılmasıdır. Bu amaçla analit iyonlarını içeren sulu çözelti içine ekstraksiyon ve dispersif sıvı içeren karışım enjekte edilir. Bu işlemde ekstraksiyon çözücüsü ve sulu örnek arasında büyük yüzey alanı elde edilir. Denge durumuna çabucak ulaşılır ve analit iyonları ekstraksiyon sıvısı içinde zenginleştirilir. DSSME'de ekstraksiyon verimliliğini etkileyen faktörler arasında ;

- Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi ve türü,
- Dispersif çözücünün hacmi ve türü,
- Çözeltinin pH değeri,
- iyonik şiddet

sayılabilir.

DSSME yönteminde uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimi çok önemli bir parametredir. Ekstraksiyon çözücülerini kendi kimyasal yapıları gereği farklı ekstraksiyon kapasitelerine sahiplerdir. İyi bir ekstraksiyon çözücüsünde aranan özellikler, yüksek dağılım katsayısı, analite karşı seçicilik kapasitesi ve sulu çözeltide hemen hemen hiç çözünmemesi veya çok az çözünmesi gibi faktörler sayılabilir. Uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçiminde aynı zamanda kaynama noktası, yoğunluk, ara yüzey gerilimi, viskozite, aşındırıcılık, alevlenebilirlik, toksisite, karalılık gibi özellikler de önemlidir.

Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi, ekstraksiyon verimini direk etkileyen bir faktördür. Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi arttıkça geri kazanımın artar, fakat bunun yanında çöken organik fazın hacmi arttığı için zenginleştirme faktörü de düşer. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon çözücüsünün hacmi yüksek tutulduğunda kararsız bir bulutumsu süspansiyon oluşur. Bu yüzden ekstraksiyon çözücüsünün optimum hacmi, dispersif sıvı ile olan etkileşimi de göz önüne alınarak seçilmelidir.

Mikroekstraksiyon yöntemlerinde yüksek yoğunluğa sahip organik çözücüler (yoğunluk > 1) ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilmektedir. Çünkü bu tarz çözücüler kullanıldığında, santrifüj sonrasında çöken faz kolayca sulu çözeltiden ayrılır ve mikro şiringa yardımı ile uygun analitik cihazla tayinde kolaylık sağlar. Bu amaçla halojen içeren organik çözücüler (karbontetraklorür, kloroform, tetrakloroetilen, 1,1,2,2-tetrakloroetan, 1,2-dibromoetan) ve halojen içermeyen karbondisülfür ve nitrobenzen gibi organik çözümler kullanılır. Yoğunluğu sudan daha düşük olan 1-andekanol, ksilen, 1-dodekanol gibi toksitesisi nispeten daha düşük olan organik çözücülerde ekstraksiyon çözücüsü olarak mikroekstraksiyonda kullanılırlar. Bu çözücüler düşük yoğunluğa sahip olduklarından santrifüj işlemi sonunda sulu faz üzerinde mikro damla ya da ince film halinde toplanırlar. Bu organik fazların uzaklaştırılması, yüksek yoğunluklu çözücülere nazaran kolay değildir. Organik fazın sulu fazdan ayrılması için kapiler tüpler gibi özel teknikler kullanılır. Bu çözeltilerin diğer bir dezavantajı ise ekstraksiyon sonrasında yüzeyde toplanan organik fazın hava ile temas halinde olmasıdır. İyonik sıvılar organik çözücülere alternatif olarak mikroekstraksiyonda kullanılırlar.

İyonik sıvılar (IL_s) oda sıcaklığında sıvı olan organik tuzlardır. Yapısında alkilamonyum, dialkilimidazolyum, alkilpiridinyum gibi kuaterner amonyum azotu ve Cl^- , $AlCl_4^-$, PF_6^- , BF_4^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$ gibi anyonik yapılar barındırırlar. İyonik sıvılar çok düşük buhar basıncına sahip olmaları en önemli avantajlarıdır. Bunun yanında, termal kararlılıkları, ayarlanabilir viskoziteleri, organik çözümler ve su ile karışabilmeleri gibi önemli avantajlara sahiptirler. Bu sıvılar son yıllarda çevre dostu olmaları nedeniyle analitiksel zenginleştirme işlemlerinde sıkça kullanılmaktadırlar. Hidrofobik iyonik sıvılar yüksek yüzey gerilimine sahip olmaları nedeniyle su ile karışma özellikleri çok düşüktür. Bu nedenle uzun ekstraksiyon zamanı ve el ile karıştırma işlemleri bu sıvıların kullanıldığı ekstraksiyon çalışmalarında oldukça önemlidir.

1-Hekzil-3 metilimidazolyumbis(triflormetilsulfonyl) imid, 1-oktil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, 1-hekzilpiridinyum hekzaflorofosfat bu amaçla kullanılan iyonik sıvılara örnek olarak gösterilebilir [33].

1.3.2.4.2. Dispersif Çözücü Hacminin ve Türünün Etkisi

DSSME de dispersif sıvısının seçimi çok önemli bir parametredir. Bu seçim ekstraksiyonun verimliliğini ve zenginleştirme faktörünü etkiler. Dispersif sıvı, ekstraksiyon işlemi sırasında ekstraksiyon çözücüsünün içinde çözülmüş durumdadır ve ekstraksiyon reaktifini güzel damlalar halinde dağıtmada köprü görevini görür. Aynı zamanda ekstraksiyon sıvısı ile analit iyonlarını içeren sulu çözelti arasındaki temas yüzeyini arttırarak ekstraksiyon veriminin yüksek olmasını sağlar. Dispersif sıvı hem sulu faz hemde ekstraksiyon sıvısı içinde dağılacak özellikte olmalıdır. Bu amaçla metanol, asetonitril, etanol ve tetrahidrofuran yaygın olarak kullanılan çözücülerdir. Dispersif sıvı hacmi düşük miktarda kullanıldığında bulutumsu halin uygun şekilde oluşmadığı bilinmektedir. Bununla beraber yüksek hacimde dispersif sıvı kullanıldığında ise örnek çözeltinin polaritesi düşerken analitin sulu çözeltideki dağılma katsayısı ise artış gösterir. Buna bağlı olarak da geri kazanım değerleri düşer. Çoğu zaman dispersif sıvı hacminin sulu çözeltiye oranı 1:5-1:10 arasında kullanılabilir.

1.3.2.4.3. Kompleksleştirici Reaktifin Etkisi

Mikroekstraksiyon prosedürlerinde şelat yapıcı organik yapının miktarının optimize edilmesi çok önemlidir. Çünkü yüksek derişimde reaktif kullanıldığı durumlarda kompleks yapmış ve yapmamış yapının organik faza geçen kısımları arasında yarış başlar ve analitin geri kazanımında düşmeler gözlemlenebilir.

1.3.2.4.4. pH Etkisi

Genel olarak organik bileşikler sulu çözeltilerden iyonlaşmamış bir formda ekstrakte edilirler. Oysaki iyonlaşmış türler için en ideal yol çözeltinin pH değerinin ayarlanmasıdır. Bu yolla iyonik türler olabilecekleri en uygun iyonlaşmamış duruma getirilir ve ekstrakte edilirler. Çözeltinin pH değeri düşük olduğunda iyonlaşabilen türler iyonlaşmamış

durumda kalırlar. İlgilenilen iyon bir metal olduğunda veya türevlendirmeye ihtiyaç duyulduğunda çözeltinin pH değeri kompleksleşmenin oluşabilmesi için kritik bir rol oynar.

1.3.2.4.5. İyonik Şiddet Etkisi

Polar olamayan veya su ile çok az karışabilen organik çözücülerin ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmasındaki en önemli sınırlama dielektrik sabitlerinin düşük olmalarıdır. Çünkü bu durumda polar veya yüklü iyonların ekstraksiyonu işlemlerinde bu organik çözücüler yetersiz kalabilmektedirler. Ortama tuz ilavesi ekstraksiyon verimini artırırken tayin limitini de düşürmektedir. DSSME işleminde iyonik şiddetin etkisi iki şekilde incelenebilir. Birincisi, ortama NaCl ve KNO₃ gibi tuzlar ilave edildiğinde çöken organik fazın hacminde artış gözlemlenir. Bunun nedeni ise ekstraksiyon çözücüsünün sulu çözeltideki çözünürlüğünün tuz etkisi ile azalmasıdır. Böylece ekstraksiyon verimi artacağından zenginleştirme faktörü de artacaktır. Analizi yapılacak tür hidrofilik olduğu zaman ortama tuz ilavesi genellikle ekstraksiyon verimini arttıracak gibi bazende tam tersi etki yapabilmektedir. Diğer bir sınırlama ise yüksek tuz konsantrasyonlarında santrifuj sonunda faz ayırımının zorlaşmasıdır.

1.3.2.4.6. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Sulu çözeltilerden analitlerin organik faz içine taşınması zamana bağımlı olarak gerçekleşir. Bu yüzden maksimum ekstraksiyon verimi elde etmek için ekstraksiyon zamanının optimizasyonu büyük önem taşır. Sıvı faz mikroekstraksiyon işlemlerinde ekstraksiyon süresi en önemli faktörlerden biri olarak ortaya çıkmaktadır. DSSME işlemlerinde ise ekstraksiyon süresi dispersif sıvı ve ekstraksiyon sıvısı karışımının çözeltiliye ilave edilmesi ile santrifuj işlemine geçilmeden önceki aralık olarak tanımlanır. Yapılan çalışmalarda DSSME yöntemi için ekstraksiyon veriminin ekstraksiyon süresinden bağımsız olduğu ortaya konulmuştur ki bu özellik mikroekstraksiyon yönteminin göze çarpan en önemli özelliğidir [33]. DSSME yönteminin tam ve doğru dizaynı için bazı terimlerin aydınlatılması gerekmektedir.

DSSME'de zenginleştirme faktörü (ZF) çöken fazdaki analit derişiminin (C_{sed}), örnek çözeltideki başlangıç analit derişimi (C_o)'ne oranı olarak verilir. (Eşitlik 1)

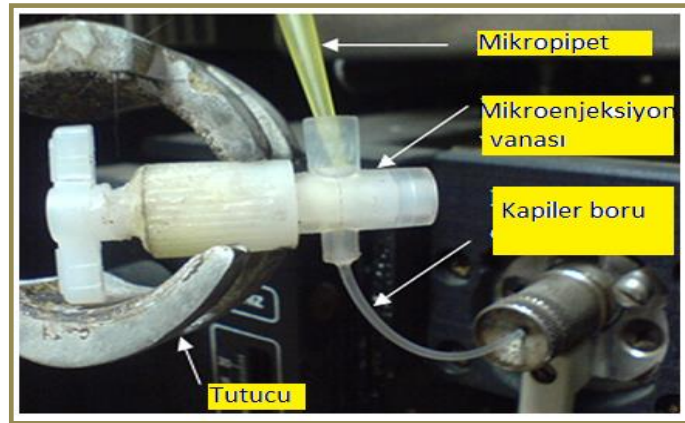
$$ZF = \frac{C_{sed}}{C_0} \quad (1)$$

$$GK = \left(\frac{C_{sed}}{C_0} \right) \left(\frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte; ekstraksiyon yüzde geri kazanımı (GK) ise, zenginleştirme faktörü (ZF), çöken fazın hacmi (V_{sed}) ve analit iyonunu içeren başlangıç çözeltisinin hacmi (V_{aq}) kullanılarak hesaplanır [34]. (Eşitlik 2)

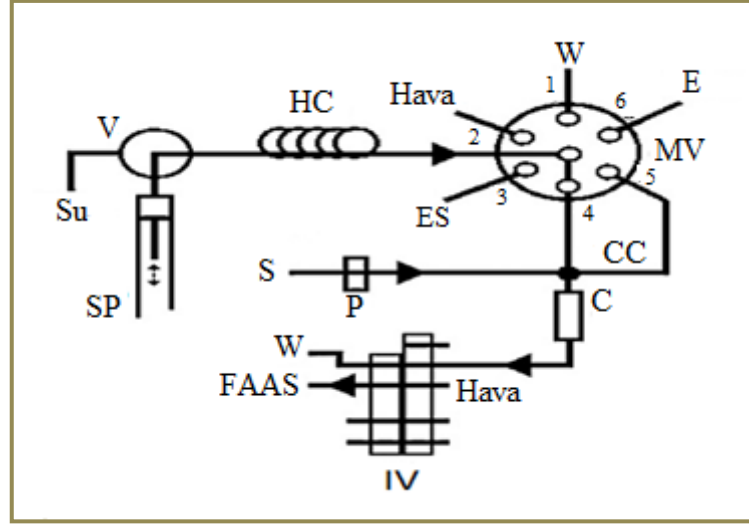
1.3.2.4.7. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon İçin Otomasyon

Bilim ve teknolojiye hızlı gelişim çevresel numunelerde eser düzeylerde bulunan analitlerin hassas, doğru ve hızlı bir şekilde analiz edilmesini gerekli kılmıştır. Bu nedenle kolay uygulanabilir, ekonomik olarak maliyeti düşük ve çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi Analitik Kimyanın en önemli amaçlarından biri olmuştur. Fakat buna rağmen tam otomatik sistemlerin geliştirilmesi bir zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Tayini yapılacak analitlerin doğru şekilde ölçülebilmeleri için uygun analitiksel cihazlar için el yapımı mikroenjektör sistemleri geliştirilmiştir [35]. (Şekil 7)



Şekil 7. FAAS'de el yapımı mikroenjektör sistemi

Daha sonraki çalışmalarda Anthemidis ve arkadaşları bakır ve kurşun iyonlarının su örneklerinden zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayininde online mikroenjeksiyon sistemi geliştirmişlerdir [36]. Bu otomatik mikroenjeksiyon akım şeması şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. FAAS’de otomatik mikroenjeksiyon sistemi; **S**: Numune, **ES**: Ekstraksiyon çözeltisi, **W**: Atık, **P**: Peristatik pompa, **SP**: Şiringa pompası, **MV**: Multi pozisyonlu kapak, **IV**: Enjeksiyon kapağı, **E**: Elüent, **V**: Vana, **HC**: Primer sargı, **C**: Mikro kolon, **CC**: Karışma noktası

1.3.2.4.8. Dispersif Sıvı-sıvı Mikroekstraksiyon Yönteminin FAAS İle Olan Uygulamaları

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin ilk uygulama alanı poliaromatik organik bileşiklerin izolasyonları üzerine olmuştur [27]. Daha sonraki çalışmalarda gerçek numunelerden eser elementlerin zenginleştirilmesi çalışmaları hız kazanmış ve literatürde bu çalışmalarla ilgili birçok makale yayınlanmıştır. Bu çalışma, eser elementlerin zenginleştirilmesi üzerine olduğundan bu bölümde mikroekstraksiyon tekniğinin daha çok atomik absorpsiyon spektrometresi ile olan uygulamalarına yer verilmiştir.

Chamsaz vd. [37] vorteks destekli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemini içme suyu, elma ve prinç numunelerinde Cd^{2+} iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmesi amacıyla uygulamışlardır. Bu çalışmada 8-hidroksikinolin (8-HQ) (şelatlaştırıcı ajan), 1-oktil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat [Omim][PF₆] (ekstraksiyon sıvısı) reaktiflerini kullanmışlardır. Analit iyonlarını içeren son hacim etanolle 0,5 mL’ye seyreltildikten sonra AAS’de direk analiz edilmiştir. Optimum pH değeri 11,0, tayin sınırı (TS) $2,9 \mu g L^{-1}$, bağıl standart sapma (BSS) ise 4,1 olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü (ZF) analit iyonlarını içeren başlangıç hacmi (7,0 mL), ekstraksiyon prosedürü uygulandıktan sonra elde edilen organik faz hacmi (0,5 mL

)'ne bölünerek 14 olarak bulunmuş ve metot kalibrasyonu $10-250 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ arasında doğrusal olduğu gözlemlenmiştir.

Ma vd. [38] ultrasonik banyo destekli dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu (USAEME) deneyinde $500 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ içeren 5 mL sulu çözeltisini kullandılar. Bu çözeltinin pH'ı 6,0 yapıldıktan sonra ekstraksiyon sıvısı olarak 100 μL karbondioksit tetraklorür (CCl_4) ve şelatlaştırıcı ajan olarak da 2,0 mL suda çözünmüş olan $0,5 \text{ g L}^{-1}$ sodyum dietilditiyokarbamat ($\text{NaDDTC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullandılar. Prosedür uygulandıktan sonra elde edilen organik faz oda sıcaklığında buharlaştırıldıktan sonra son hacim $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nitrik asit (HNO_3) ile 0,5 mL'ye tamamlandıktan sonra direkt ölçümle FAAS'de analizi tamamladılar. Geliştirdikleri yöntemi içme, deniz, nehir ve atık su numunelerine başarıyla uyguladılar. Tayin sınırı $0,91 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapma 2,56, zenginleştirme faktörü 16 ve metot kalibrasyon $10-600 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ aralığında doğrusal olarak buldular.

Rosa vd. [39] diğerleri tarafından yapılan mikroekstraksiyon çalışmasında, bal numunelerinde kadmiyum zenginleştirilmesi amacı ile $10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ içeren ve pH değeri 7,0 olan 10 mL çözelti içine 0,1 mL ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) dietilditiyokarbamat (DDTC) ilave edilerek çözelti 30 saniye boyunca vortekste karıştırılmıştır. Dispersif sıvı (300 μL , asetonitril (ACN)) ve ekstraksiyon sıvısı (140 μL , CCl_4) karışımını ortama ilave ederek 2 dk boyunca santrifüj işlemi uygulamışlardır. Daha sonra çözelti fazı dekante edildikten sonra, santrifüj tüpüne ultra saf su ilavesi yapılarak organik fazı yıkamışlardır. Bu işlem gerektiği kadar uygulandıktan sonra, organik fazı da içeren çözelti atomik absorpsiyon spektrometresi'ne verilerek sulu kısmın uzaklaştırılması sağlanmış ve sonra analitten kaynaklanan anlamlı sinyaller alınarak prosedür tamamlanmıştır. Geliştirdikleri metot için tayin sınırını 20 ng g^{-1} , kalibrasyon aralığı $3-10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulmuşlardır.

Lemos vd. [40] kadmiyum iyonlarının bir deniz ürünü olan midye örneklerinde AAS kullanılarak tayin edilmesi işleminde, ultrasonik dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon çalışmasını yapmışlardır. Bu çalışmada klor içeren ekstraksiyon sıvısı yerine 60 μL , 1-heksil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ($[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$), ligant olarak % 0,05 (w/v), 2-(2'-benzotiazolilazo)-p-krezol (BTAC) ve dispersif sıvı olarak da etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kullandılar. Prosedür 80°C de ultrasonik banyoda gerçekleştirildi. Bu metotta maksimum geri kazanım 5 mL numune hacminde $\text{pH}=9,0$ 'da elde edilmiştir. Metot için tayin sınırını $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörünü 40 ve kalibrasyon aralığını $0,33-2,00 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ olarak bulmuştur.

Rajabi vd. [41] FAAS ile DSSME'yi birleştirerek su örneklerinde kadmiyum iyonlarının çok düşük miktarlarının belirlenmesi için yeni bir metot geliştirdiler. Bu çalışmada, $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ içeren 10 mL örnek hacim içine $1.1 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$, 2-(5-Bromo-2-pridazol)-5-(dietilamino)fenol(5-Br-PADAP) ekledikten sonra çözeltinin pH değerini 6,7'ye ayarlayıp, 325 μL aseton ve 50 mg 1-hekzil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid içeren karışımı çözeltiliye enjekte ettiler. 5 dakika 5000 rpm de santrifüj süresinden sonra organik faz 100 μL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ile seyreltikten sonra enjeksiyon yardımıyla FAAS de tayin edildi. Bu çalışma için dinamik çalışma aralığını 0,2-60 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörünü ise 35 olarak buldular. Tayin sınırı 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve metotun bağlı standart sapması 2,4 olarak kaydettiler.

Li vd. [42] 2013 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada su numunelerinde (içme, nehir, atık su) kadmiyum zenginleştirilmesi amacıyla ultrasonik banyo destekli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon metodunu kullandılar. Kadmiyum iyonlarını içeren çözelti içine 1,0 mL $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ 1-(2-tiazolazo)-naftol (TAN) eklendikten sonra 100 μL CCl_4 ve % 1 Triton X-114 (dispersif sıvı) karışımını enjekte ettiler. Çözelti 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletildi ve santrifüj işleminden sonra çöken organik CH_3OH ile 1,0 mL'lik son hacme tamamlayarak ve AAS de tayin ettiler. Tayin sınırı 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, doğrusal aralık 10-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, bağlı standart sapma ise 3,7 olarak bulundu.

Soylak ve Ünsal [43], yaptıkları mikroekstraksiyon zenginleştirme işleminde şelatlaştırıcı ajan olarak 15 μg 2-(5-bromo-2-pridazol)-5-dietilamino-fenol (5-Br-PADAP), ekstraksiyon sıvısı olarak CCl_4 (70 μL) ve dispersif sıvı olarak ise CH_3OH (2000 μL) kullandılar. Kadmiyum iyonlarını içeren 25 mL'lik örnek hacim için DSSME prosedürünü uyguladılar ve çöken organik fazı 200 μL 'ye $3,0 \text{mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ çözeltisi ile tamamlayarak FAAS de tayin ettiler. Prosedür, 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ tayin limiti, 87 zenginleştirme faktörü, 5-50 $\mu\text{g L}^{-1}$ doğrusal aralığı performansları ile Cd^{2+} iyonlarının deniz ve içme suyu numunelerinden zenginleştirilmesinde uygulandı.

Wu vd. [44] dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemini atomik absorpsiyon spektroskopisi ile başarılı bir şekilde birleştirip, kadmiyum metalinin zenginleştirilmesi amacıyla yeni bir metot ortaya koydular. Uyguladıkları yöntemde kompleksleştirici ajan olarak 0,75 mL $0,1 \text{mol L}^{-1}$ 8-QH (8-hidroksikinolin), ekstraksiyon sıvısı olarak 1-dodekanol (100 μL) ve dispersif sıvı olarak da CH_3OH (1,0 mL) kullandılar. 5 dakika 3500 rpm de santrifüj işleminden sonra organik faz ayrıldıktan sonra oda sıcaklığında erimesi sağlanıp, son olarak 400 μL CH_3OH ilavesiyle prosedürü uyguladılar. Yöntem için

optimum pH = 7,0, doğrusal aralık 1-50 ng mL⁻¹, zenginleştirme faktörü 133, tayin sınırı 0,3 µg L⁻¹, ve bağıl standart sapma ise 3,7 olarak buldular. Bu yöntem, kaynak suyu, yağmur suyu, içme suyu gibi sıvı numunelere, aynı zamanda pirinç, siyahı çay ve darı katı gıda numunelerine uygulandı.

Çıtak ve Tüzen [45], geliştirdikleri dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemini su örneklerinde palladyum tayini için uyguladılar. Bu amaçla, 150µL 1-hekzil-3-metilimidazolium bis(triflorometilsülfonil)imid [C₆mim][Tf₂N] ve 1,0 mg, 1-feniltiyosemikarbazit (PTC), 50 µg L⁻¹ Pd²⁺ iyonları içeren ve pH değeri 5,0 olan sulu çözeltiye şırıngayla enjekte ettiler. Enjeksiyon işleminden sonra karışım 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletildi ve santrifüjden (5 dk, 4000 rpm) sonra damlalar konik test tüpünün (yaklaşık 125 µL) dibine çöktü. Daha sonra zenginleştirilmiş analiti içeren çökmüş organik faz 200 µL'ye C₂H₅OH ile seyreltildi ve FAAS ile tayin edildi. Optimum şartlar altında, su örneklerinin sadece 9,0 mL'si kullanılarak Pd²⁺ için zenginleştirme faktörünü 52 olarak buldular. Kalibrasyon grafiği 33-500 µg L⁻¹, aralığında doğrusal olduğu gözlemlenerek, metodun bağıl standart sapması 3,1 olarak buldular.

A. Kokya vd. [46] nehir suyu örneklerinde, palladyum iyonlarının ayrılması, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için, şelatlaştırıcı reaktif olarak 0,45 mg tiyodirazinhidroklorik (TRH), dispersif sıvı olarak CH₃OH (1,5 mL) ve ekstraksiyon sıvısı olarak da CHCl₃ (0,15 mL) kullandılar. Prosedür sonunda oluşan bulutumsu süspansiyon çözeltisi, 3000 rpm de 5 dakika boyunca santrifüj edildikten sonra, sulu faz dekante edilip organik fazın buharlaşması sağlandı. Son olarak konik tüpe 50 µL aseton ilave edilip toplam hacim 0,5 mL ye su ile tamamlanıp, analit içeriğini FAAS ile tayin ettiler. Yöntem için, ortalama zenginleştirme faktörü; 45,7, gözlenebilirme sınırını; 90 µg L⁻¹, bağıl standart sapma değerini % 0,7 ve metod kalibrasyon aralığını 100-2000 µg L⁻¹ olarak kaydettiler.

Dadfarnia vd. [47] paladyum iyonlarını içeren 10 mL'lik çözeltinin pH değerini 1,0 olarak ayarladılar. Ekstraksiyon sıvısı olarak 40 µL 1-undekanol ve 6x10⁻³ mol L⁻¹ asetilaseton (kompleksleştirici ajan) karışımını çözeltiye enjekte ettiler. 2400 rpm de 8 dakika santrifüj süresinden sonra, organik faz sulu çözelti üzerine toplanmış konik tüp soğutulduktan sonra analiti içeren organik faz taşınarak 1 mol L⁻¹ HCl içeren 100 µL C₂H₅OH çözündürüp akış enjeksiyon sistemi ile FAAS de tayin ettiler. Yöntem için optimum pH değeri 1,0, zenginleştirme faktörü 55, kalibrasyon doğrusal aralığı 1,5-100 µg

L^{-1} , tayin sınırı $0,3 \mu g L^{-1}$ ve bağıl standart sapmayı % 2,1 olarak buldular. Geliştirdikleri metodu içme, nehir ve yağmur sularına uyguladılar.

Khayatian ve Sharifi [48], Pd^{2+} -dicyclohexano-18-crown-6 birlikte mikroekstraksiyon sistemini kullanarak çeşitli su örneklerinde Pd^{2+} iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için bir yöntem geliştirdiler. 5 mL, $0,5 \mu g L^{-1}$ Pd^{2+} iyonlarını içeren çözeltinin pH değerini 1,0 yapıp, $0,012 \text{ mol } L^{-1}$ 1,0 mL disüklohekzan-18-crown-6 (DS18C6) ligandını çözeltiliye eklediler. Daha sonra 350 μL $CHCl_3$ ve 1,5 mL asetonitril (ACN) karışımını mikro şiringa yardımı ile çözeltiliye hızlıca ilave edip, süspansiyon karışımını 6 dakika boyunca 1110 rpm de santrifüj ettiler. Elde edilen organik faz, oda sıcaklığında buharlaştırılıp son hacim 0,5 mL'ye dimetilformamid (DMF) ile tamamlandıktan sonra el yapımı enjeksiyon sistemi ile FAAS'de tayin edildi. Yöntem için kalibrasyon grafiği $40-800 \text{ ng } L^{-1}$ aralığında doğrusal, tayin sınırı $16 \text{ ng } L^{-1}$, bağıl standart sapma % 3,2 ve zenginleştirme faktörü ise 138 olarak bulundu.

Mohammadi vd. [49] içme ve nehir suyu, otoyol tozu ve platin-iridyum alaşımı numunelerinde Pd^{2+} iyonlarının ligant kullanmaksızın dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirdiler. Bu metot da, pH değeri 9,0 olan ve Pd^{2+} iyonlarını içeren 8 mL'lik örnek çözelti kullanıldı. Mikroekstraksiyon yöntemi için 15 μL CCl_4 ve 2,0 mL C_2H_5OH karışımı çözeltiliye ilave edilip, süspansiyon karışım 5 dakika boyunca 3000 rpm de santrifüj edildi. Elde edilen organik faz üzerine $0,5 \text{ mol } L^{-1}$ HNO_3 ilave edilip FAAS de analiz edildi. Metodun performans kriterlerinde, kalibrasyon aralığı $15,0-7,0 \mu g mL^{-1}$, tayin sınırı $1,4 \mu g mL^{-1}$ ve bağıl standart sapma % 1,5 olarak bulundu.

Ezoddin vd. [4] palladyumun çeşitli çevresel su numuneleri ve otoyol tozu örneklerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için, organik karakterli kompleksleştirici ajan olarak 1-(2-Pridazo)-2-naftol (PAN) kullandılar. $30 \mu g L^{-1}$ Pd^{2+} iyonlarını içeren 10 mL'lik çözelti hazırlanıp, pH değeri 3,0'a ayarladılar. 100 μL 1-dodekanol ve 350 μL tetrahidrofuran (THF) içeren ekstraksiyon karışımı çözeltiliye ilave ettiler. Ultrasonik banyoda 1 dakika beklendikten sonra karışım 5 dakika boyunca 4000 rpm de santrifüj edildi. Çözelti 5 dakika buzdolabında bekletildikten sonra, çözelti fazının üst kısmında donmuş olan organik faz alınıp 100 μL C_2H_5OH içinde çözünmesi sağlandı. Çözeltinin son hali mikroenjeksiyon yardımı ile FAAS cihazında tayin edildi. Yöntem için kalibrasyon aralığı $1-400 \mu g L^{-1}$, gözlenebilme sınırı; $0,63 \mu g L^{-1}$, bağıl standart sapma % 3,2 ve zenginleştirme faktörü 93 olarak kaydedildi.

A. Irajı vd. [50] Au^{3+} iyonlarının bazı su numunelerinden dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi çalışması yaptılar. Bu metot için 200 ng Au^{3+} içeren 10 mL'lik örnek hacim kullandılar. Bu çözeltiye benzildimetiltetradesilamonyumkloridhidrat (BDTA) (0,5 mL 0,01% (w/v)) ilavesi yapıldıktan sonra pH değeri 2,3'e ayarlandı. 45 μL CCl_4 ve 500 μL CH_3OH içeren ekstraksiyon karışımı su örneğine şırıngayla hızlıca enjekte edildi. Santrifüjden (5 dk. 2500 rpm) sonra kompleksleşmiş analiti içeren organik faz konik test tüpünün dibine çöktü. Çöken organik faz oda sıcaklığında buharlaştırılıp 350 μL 0,1 mol L^{-1} HCl ilavesi yapılarak FAAS ile tayin edildi. Optimum şartlar altında, zenginleştirme faktörü 28, kalibrasyon grafiği 1- 250 ng L^{-1} aralığında doğrusal ve bağıl standart sapma ise % 2,1 olarak bulundu.

Soylak ve Yılmaz [51], içme sularında ve cevher numunelerinde Au^{3+} , iyonlarının dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için organik karakterli ligant olarak, 1,3,4-Tiyadiazol-2,5-ditiyol (TDT) kullandılar. Bu çalışmada, Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarını içeren 10 mL'lik örnek hacim içine şelatlaştırıcı ajan ilave edilip, 50 μL 1-dekanol ve 200 μL THF içeren ekstraksiyon karışımı su örneğine enjekte ettiler. 3 dakika ultrasonik banyo da bekleme işleminden sonra santrifüj (3 dakika, 4000 rpm) uygulandı ve organik faz konik test tüpünün üst kısmında toplandı. Daha sonra organik faz mikroenjektör ile alınıp 250 μL 'ye $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ile tamamlanarak FAAS ile tayin edildi. Metot için optimum pH 6,0 olarak seçildi. Tayin sınırı 15 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 60 ve metotun bağıl standart sapması % 4,2 olarak bulundu.

Ou vd. [52] çeşitli su örneklerinde DSSME-FAAS metodu ile Au^{3+} iyonu için zenginleştirme çalışması optimize ettiler. Bu çalışmada pH değeri 1,8 olan ve 3,6 $\mu\text{g Au}^{3+}$ içeren 40 mL çözelti kullandılar. Çözelti ortamına öncelikle 1,2 mL, 100 mg mL^{-1} 1-alkil-3-metilimidazolyum bromür ($[\text{C}_n\text{MIM}]\text{Br}$) ilave edilerek tamamen çözünmesi sağlandı. Sonra ortama 4 mL, 40 g L^{-1} amonyum hekzaflorofosfat (NH_4PF_6) ilave edilerek bulutumsu süspansiyon çözelti oluşturuldu. Karışım 4 dakika karıştırıldıktan sonra santrifüj (3000 rpm, 4 dakika) edildi, organik faz test tüpünün alt kısmında yaklaşık 450 μL olarak toplandı. Au^{3+} iyonlarını da içeren organik faz ve 0,2 mol L^{-1} $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$ çözeltisiyle 2 mL'ye tamamlanarak FAAS'de direk ölçüm alındı. Metot performans kriterlerinde, kalibrasyon aralığı 0,9–400 ng mL^{-1} , tayin sınırı 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 23 olarak bulundu.

Hol vd. [53] yaptıkları mikroekstraksiyon çalışmasında 0,2 $\mu\text{g Au}^{3+}$ içeren 1,0 mol L^{-1} , 8 mL'lik örnek çözelti kullandılar. 500 μL kloroform 10 μg Rodamin-B içeren 1,0 mL

aseton (C_3H_6O) karışımı çözeltiye ilave edildi. Santrifuj işleminden sonra elde edilen organik faz buharlaştırılıp kalıntı üzerine 50 μL derişik HNO_3 içeren 200 μL saf su ilavesi yapılarak Au^{3+} iyonları FAAS ile tayin edildi. Optimum şartlar altında, tayin sınırı 1,8 $\mu g L^{-1}$, zenginleştirme faktörü 40, metot kalibrasyonu 0,25-10 $\mu g L^{-1}$ aralığında doğrusal ve bağıl standart sapma ise % 3,2 olarak buldular. Metot içme ve endüstriyel atık suya; bakır ve nikel içerikli elektronik örneklere uygulandı.

Özdemir vd. [54] Au^{3+} iyonlarının 5-[(E)-(2,6-diaminopiridin-3-il)diazanil]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (DAT) ile kompleksleştirilerek DSSME metodu ile zenginleştirilmesi çalışması yaptılar. Yaptıkları çalışmada, Au^{3+} iyonlarını içeren 10 mL'lik (0,4 $\mu g Au^{3+}$) model çözelti kullandılar. 450 μL aseton (dispersif sıvı) 300 μL $CHCl_3$ (ekstraksiyon sıvı) karışımı çözeltiye ilave edildikten sonra santrifüj (3200 rpm, 2 dakika) edildi. Elde edilen organik faz buharlaştırıldıktan sonra 100 μL , 1,0 mol L^{-1} HNO_3 ilave edilerek mikro enjektör yardımı ile FAAS'de tayin gerçekleştirildi. Metot için optimum pH 5,0 olarak ayarlandı. Kalibrasyon grafiği 1,06–85 $\mu g L^{-1}$ aralığında doğrusal, tayin sınırı 0,4 $\mu g L^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 94 olarak bulundu. Bu metot anot çamuru ve otoyol tozu örneklerine uygulandı.

Assadi vd. [55] içme suyu, nehir suyu ve deniz suyu örneklerinde kadmiyum iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemini grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile birleştirdiler. Bu amaçla 5 mL, 20 ng L^{-1} Cd^{2+} iyonlarını içeren çözelti üzerine 4 μL CCl_4 ve 0,00010 g amoyumpirolidinditiyokarbamat (APDC) ve 0,5 mL CH_3OH içeren karışım enjekte edildi. Metot için optimum pH 3,0 olarak seçildi. Analit iyonunu içeren organik faz GFAAS ile tayin edildi. Zenginleştirme faktörü 125, tayin sınırı 0,6 ng L^{-1} , metodun bağıl standart sapması (RSD %) 3,5 ve doğrusal aralık 2-20 ng L^{-1} olarak bulundu.

Shamsipur vd. [56] kompleksleştirici ajan olarak 2-amino-1-siklohekzen-1-ditiyokarboksilikasit (ACDA) kullanarak, DSSME yöntemiyle Pd^{2+} iyonlarının katı numune olarak toprak numunesi, sıvı numune olarak da içme ve mineral sularından ayrılması, zenginleştirilmesi ve GFAAS ile tayini için bir yöntem geliştirdiler. 2 $\mu g Pd^{2+}$ içeren örnek çözeltinin pH değeri H_2SO_4 ile 0,9'a ayarlandı. Daha sonra 0,25 mL, $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ACDA ilavesi yapıldıktan sonra 800 μL aseton ve 40 μL CCl_4 karışımı ilave edilip, süspansiyon çözelti santrifüj (2 dakika, 4000 rpm) edildi. Yöntem sonrasında yaklaşık 25 μL organik faz elde edilmiş bu fazın 10 μL 'si GFAAS cihazında tayin edildi.

Yöntem için optimum şartlarda, zenginleştirme faktörü 350; tayin sınırı; $0,007 \mu\text{g L}^{-1}$, kalibrasyon aralığı $0,02-0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ ve bağıl standart sapma 4,2 olarak bulundu.

Kagaya vd. [57] DSSME yöntemiyle çeşitli metal alaşım örneklerinde Au^{3+} iyonlarının ayrılması, zenginleştirilmesi ve GFAAS ile tayinleri için organik kompleksleştirici reaktif olarak disikloheksilamin (DSHA) (50 mmol L^{-1}) kullandılar. Yöntem için pH değeri 1,0 olan, 8 mL'lik örnek çözelti kullandılar. Geliştirdikleri metot için çözelti ortamına dispersif sıvı olarak 1000 μL aseton ve ekstraksiyon sıvısı olarak da 100 μL CHCl_3 enjekte ettiler. Altın iyonlarını içeren örnek çözelti santrifüj (3000 rpm, 8 dakika) edildikten sonra çöken organik faz GFAAS cihazında direk analiz edildi. Yöntem optimizasyonda; kalibrasyon aralığı $0,02-1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 60, gözlenebilme sınırı; $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlendi.

Ultraviyole görünür bölge spektrofotometre (Uv-Vis) cihazı inorganik analizde yüksek seçicilikle rutin olarak kullanılır. Bu cihaz hemen hemen tüm metal iyonlarının mg L^{-1} seviyesinden daha düşük ve daha yüksek konsantrasyonlarda tayinlerine imkan sağlar. Uv-Vis cihazının dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile olan ilk kombinasyonu 2007 yılında Shemirani vd. tarafından [58], su numunelerinden Pd^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının zenginleştirilmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 0,4 mL, etanol (dispersif sıvı) ve 70 μL , 1,2-diklorobenzen (DKB) (ekstraksiyon sıvı) karışımı paladyum iyonlarını içeren 10 mL'lik çözeltiye (pH=4,0) enjekte edilip, analit iyonlarının 1-(2-piridazol)-2-naftol (PAN) ile kompleksleşmesi sağlanmıştır. Santrifüj işleminden sonra 60 μL 'lik organik faz mikro hücre yarıyla fiber optik linear spektrofotometri cihazıyla 680 nm'de tayin edilmiştir. Bu spektroskopik yöntemde, Pd^{2+} iyonları için doğrusal aralık; 2-100 $\mu\text{g L}^{-1}$, tayin sınırı; $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$, zenginleştirme faktörü 162 ve bağıl standart sapma % 4 civarına bulunmuştur.

Spektroskopik tayin amaçlı yapılan diğer bir dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon çalışmasında Vasil Andruch vd. [59] Au^{3+} iyonlarını içeren 5 mL'lik sulu çözelyiye 0,4 mL 10 mmol L^{-1} $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0,6 mL 1 mmol L^{-1} Astra Pioksin (AP) (şelatlaştırıcı ajan olarak) ilave edip çözelinin pH değerini 3,0 olarak ayarladılar. Daha sonra organik fazın absorbans değeri spektrofotometre cihazı ile ölçüldü. Daha sonra 5 mL'lik çözelti içine 0,5 mL metanol (dispersif sıvı), 145 μL toluen (ekstraksiyon sıvısı) ve 145 μL CCl_4 (yardımcı ekstraksiyon sıvısı) ekleyerek organik fazı santrifüj işleminden sonra ayırdılar. Son olarak analit iyonlarını da içeren organik fazın absorbans değerleri Uv-Vis spektrofotometre cihazında okundu. Au^{3+} için kalibrasyon aralığı $0,39-4,7 \text{ mg L}^{-1}$ olarak bulundu.

Bir diğ er mikroekstraksiyon ç alışmasında Xiaodong Wen vd. [60] DSSME yöntemini Uv-Vis spektrofotometre ile birleştirerek çeşitli sulu ve katı gıda örneklerinde kadmiyum iyonlarının zenginleştirilmesi ve tayini için metot geliştirdiler. Kompleksleştirici ajan olarak ditizon (DTZ), 500 µL CH₃OH ve 100 µL CCl₄ kullanılan bu ç alışmada, santrifüj işeminden sonra elde edilen organik faz 3 mL'ye aseton ile seyreltilip 615 nm de absorbans şiddetlerini ölçerek tayini gerç ekleştirdiler. Bu ç alışma için tayin sınırı 0,01 ng L⁻¹ olarak bulundular.

İndüktif eşlenmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), birç ok elementin aynı anda yüksek hassasiyetle belirlenmesi işlemlerinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin pahalı olması dezavantajı olarak gösterilebilir. Xiaoyu Jia vd. [61] dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemini ICP-MS ile birleştirdiler. Yaptıkları ç alışmada Cd²⁺ iyonları içeren 5 mL'lik örnek ç özelti, kompleksleştirici ajan olarak DDTTC, dispersif sıvı olarak 500 µL CH₃OH ve ekstraksiyon sıvısı olarak ise 17 µL CCl₄ kullandılar. Prosedür sonrasında organik faz mikro akış sistemi yardımıyla ICP-MS cihazına gönderildi. Yöntemin performans kriterlerinde kalibrasyon aralığı 10-1000 ng L⁻¹, bağıl standart sapma % 2,6 ve tayin sınırı 0,5 ng L⁻¹ olarak kaydedildi.

1.4. Tayini Yapılan Eser Elementler ve Özellikleri

20. yüzyılın başlarından beri teknolojiye yaşanan büyük gelişmeler ve bunun sonucunda endüstriyel aktivitelerdeki artış, birç ok sentetik bileşiklerin üretilmesine zemin hazırlamıştır. Özellikle ç imento üretimi, demir-ç elik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık ç amur yakma tesisleri ağır metallerin ç evreye salınımında etkin rol oynayan endüstriyel faaliyetlerdir. Ç evreye salınan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların iç me sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Eser elementlerin doğal ç evreye ve canlı organizmalar üzerine yaptıkları etkiler farklılık gösterir. Bazı eser elementlerin organizma için son derece önemli işlevleri vardır. Örneğin demir, bakır, ç inko, molibden, selenyum gibi elementlerin bir kısmı, enzimlerin yapısında bulunurlar ve hormonların ve vitaminlerin yapı taşlarını oluştururlar. Bir kısmı ise, enzimleri aktif hale getirirler. Ayrıca bazı eser elementler yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinde, protein ve nükleik asitlerin kararlılığında önemli rol oynarlar. Bunun yanında

bazı ağır metaller, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar. Bu metaller vücuttan uzaklaştırılmazlar ve zaman içinde toksik değerlere ulaşırlar. Örneğin alüminyum, arsenik, kurşun, cıva ve kadmiyum gibi elementler böbreklerde birikerek; akciğer kanseri, astım, alzheimer, beyin dokularında tahribat, beyin iltihaplanması, böbrek yetersizliği, deri hastalıkları, işitme bozuklukları, kansızlık, sakat doğumlar, kısırlık, mide ağrıları, obezite, yüksek tansiyon, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları gibi birçok metabolik soruna neden olmaktadır. Bu nedenle çevresel örneklerdeki eser elementlerin doğru ve hızlı şekilde tayin edilmesi insan ve çevre sağlığı açısından çok büyük bir önem arz etmektedir [62, 63].

1.4.1. Kadmiyum

Kadmiyum, yer kabuğunda genellikle çinko, bakır ve kurşun ile birlikte CdO, CdCl₂, CdSO₄ ve CdS olarak bulunan; özel bir tat ve kokusu olmayan, erime noktası düşük (3210 °C), yumuşak ve gümüş beyazı renkli bir geçiş elementidir. Kadmiyumun en önemli kullanım alanları pil, alaşım, boya ve plastik endüstrisidir. Kadmiyum, özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı dayanıklı olması nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılır [64].

Kadmiyum metalinin çevreye salınmasında insani ve tarımsal faaliyetler de önemli rol oynar. Madencilik, kömür ve akaryakıt yakan kazan sistemleri, fosfat gübresi fabrikaları kadmiyum kirliliğinin ana nedenleri arasındadır. Tarımsal ürünler olan; marul, ıspanak, patates, yer fıstığı ve tahıllar potansiyel olarak bu metali içerebilirler. Bunlara ek olarak tütün yaprakları ve sigara kadmiyum içeren önemli kaynaklar arasındadır. Bu ürünlerin tüketilmesine bağlı olarak da kadmiyum kan, idrar, saç, karaciğer ve böbrek de birikir. Böylece bu metal, böbrek dokusu ve böbrek kılcal damarlarında ciddi hasarlara yol açmakta, kemik dokusuna zarar vererek kemik zayıflamasına neden olmaktadır. Kadmiyum ayrıca, ishal, karın ağrısı, kusma, kemik kırılması, üreme bozuklukları, kısırlık, sinir sisteminde ve bağışıklık sisteminde hasar, psikolojik bozukluklar, DNA hasarı ve kanser (özellikle akciğer) gibi diğer sağlık sorunlarına neden olmaktadır.

Laboratuar yavru hayvanları üzerinde yapılan deneylerde kadmiyum metalinin iskelet ve davranış bozukluğuna yol açtığı gözlemlenmiştir [65]. Normal olarak bir insan kanında 0,315 µg L⁻¹, idrar da 0,193 µg g⁻¹ ve kreatin içinde 0,185 µg L⁻¹ kadmiyum vardır. Endüstriyel kaynaklı atıklardan etkilenmemiş toprak yapısında 0,06-1,1 mg kg⁻¹,

tarımsal faaliyetlerin olduğu toprak da ise $0,27 \text{ mg kg}^{-1}$, okyanus suyunda ortalama olarak $<5-110 \text{ ng L}^{-1}$, içme sularında ise $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ in altında olması önerilmektedir.

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FOD) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) günlük maksimum alınacak kadmiyum miktarını hava, su ve yiyecekler için $1,0-1,2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [65]. Aynı zamanda Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı da içme sularında kadmiyum sınır değerini $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemiştir [66].

Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda içme, nehir ve yağmur sularında $92,3, 52,6, 78,6 \text{ ng L}^{-1}$ [67] ve çeşitli gıda örneklerinde $0,1-0,21 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında kadmiyum olduğu belirlenmiştir [68].

1.4.2. Palladyum

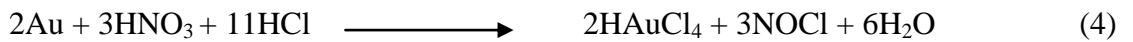
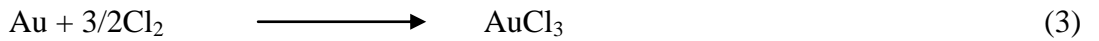
Palladyum doğada genellikle metalik durumda bulunan; rutenyum, platin, rodyum osmiyum ve iridyum gibi platin grubu elementleri arasındadır. Yeryüzündeki konsantrasyonu yaklaşık $0,4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ olan parlak beyaz renki bir metaldir [69].

Palladyum sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstri, elektrik, elektronik, cam, ilaç, tıp ve otomotiv sanayisinde çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Otomobillerde katalitik konvektör olarak, elektrik-elektronik sanayinde akım direncinin kontrol edilmesinde, endüstride özellikle katalizör olarak kullanılmaktadır. Şehir atmosferindeki kükürt bileşikleri bu metale etki etmediğinden telefon devreleri ve elektrik bağlantılarında, mücevher yapımında kullanılır. Bunlara ek olarak palladyumun çok iyi bir hidrojen absorblayıcısı olması nedeniyle hidrojenin saflaştırılması işleminde kullanılır. Bu metalin kullanım alanlarının giderek artması çevre üzerinde giderek artan bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır [70].

Palladyum içerikli diş alaşımları ve takıların insan vücudunda alerjiye neden olduğu, paladyum klorürün özellikle ciltle temas veya yutma halinde toksit etkilere sahip olduğu bildirilmiştir. Bununla beraber palladyum hidroksitin obezite tedavisinde kullanılmış fakat daha sonra bu tedavinin bölgesel hücre ölümlerine yol açtığı belirlenmiştir [71].

1.4.3. Altın

Altın, yer kabuğunda 0,0035 g/ton ile en az bulunan elementlerden biridir. Deniz suyu ise 0,011 mg L⁻¹ civarında altın içerir, ancak bu içerik coğrafi konuma göre farklılık gösterebilir. Yeryüzü ve yeraltı sularında da durum deniz suyundaki gibidir. Altın doğada oldukça az, ama hemen hemen katışınsız halde bulunan, rengi ve parlaklığı göz alıcı, işlenmesi kolay olan, havadan ve sudan etkilenmediği ve parlaklığını yitirmediği için bu özellikleriyle insanın ilgisini çeken ilk metallere olmuştur. Altın metalik sarı renkli bir element olup, ağırlığı 19,3 g/cm³, ergime noktası 1063 °C, sıvı haldeki yoğunluğu 17,31 g/cm³ ve kaynama noktası 2660 °C dir [72]. Altın; oksidasyona karşı çok dayanıklı, elektrik ve ısı iletkenliği'nin çok iyi olması, sülfürleşmeye karşı dirençli oluşu, asitlerle tepkime vermeyişi ve diğer metallere iyi alaşım yapabilme özelliği olup bu metallere kendi özelliklerini kazandırabilme özelliklerinden dolayı elektronik, uzay sanayi ve tıp alanında sıklıkla kullanılır. Aynı zamanda, normal şartlarda tepkimeye girmeyen, su ve havadan etkilenmeyen yapısı gereği insan vücudun da alerjiye neden olmamaktadır. Altının kolay işlenebilir özelliğe sahip olması ona şekil vermede olağanüstü bir üstünlük sağlamaktadır. Bu nedenle altın kuyumculuk ve mücevherat sanayinin vazgeçilmez metalidir. Altın elektrokimyasal anlamda bir soy metal olmasına karşın tümüyle kimyasal tepkimelere karşı ilgisiz değildir. Sıcaklık ne olursa olsun sudan etkilenmez ama klor ve bromla tepkimeye girer ve nitrik asit-hidroklorik asit (kral suyu) karışımında çözünür [72].



Altın günümüzde sadece mücevher olarak kullanılmayıp daha da önemlisi, sahip olduğu elektrik iletkenliği nedeniyle yüksek teknolojilerde önemli derecede kullanılmaktadır. Altın, roketlerin yapısında aşınmayı önlemek amacıyla, baskılı devre kartı üretilmesinde, denizaltılarında, sinyal aletlerinde ve cep telefonlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elde edilen verilere göre her bir ton atık cep telefonunda 200 g altın bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca altın, endüstride birçok maddenin kaplanması ve kızıl ötesi ışığı iyi yansıtması nedeniyle de uyduların kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarından dolayı elektronik endüstrisi için altın ihtiyacı sürekli artmaktadır. Altın varlığının yer kürede sınırlı olduğunu düşündüğümüzde, bu altın talebinin

karşılanması amacıyla atık su ve diğer endüstriyel ürünlerde atılan altının geri kazanılması önemli bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır [73, 74].

1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

1955 yılından sonra geliştirilmiş spektrometrik bir yöntem olan atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), ışın kaynağından çıkan elektromanyetik ışının gaz hâlindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomlar tarafından absorpsiyonu sonucu ışının şiddetindeki azalmanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektrometrisiyle tayinini yapmak için o elementin önce nötral hale sonra buhar haline gelmesi ve atomlaşması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis hâlinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektrumu, uyarılmış ve temel halde bir seri rezonans çizgiler içerir. 1. enerji düzeyi ile 1. uyarılmış düzey arasındaki geçiş rezonans geçişi denir. Rezonans hattı, temel seviye ile bir üst uyarılmış enerji seviyesi arasındaki en az enerji gerektiren geçiş karşılık gelen hattır. Genellikle temel hâl ile bir üst enerji hâli arasındaki geçiş en güçlü absorpsiyon çizgisidir ve bu çizgi, atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılır. Rezonans hattının tercih edilmesinin başlıca sebepleri, atoma ait en şiddetli ve en keskin hat olması ve maksimum adsorbsiyon göstermesidir. Absorbe edilen ışın miktarı ölçülerek, örnekte bulunan elementin konsantrasyonu tayin edilir. Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) iyi doğruluk ve kabul edilebilir tekrarlanabilirlik ile içinde biyolojik, klinik, çevresel, besin ve jeolojik örneklerin bulunduğu geniş aralıktaki örneklerinde elementlerin veya metallerin eser ve ultra eser seviyelerinin tayin edebilecek teknik olarak kabul edilir. Bu teknik bazı sınırlamalara sahip olsa da elementel analizde baskın olarak kullanılan bir tekniktir.

Bazı elementler kendi doğaları gereği özel metotlarda AAS'de tayin edilebilir. Örneğin; cıva çoğunlukla soğuk buhar AAS kullanılarak; selenyum ve arsenik gibi elementler hidrür oluşturmali AAS ile tayin edilir. Atomik spektrometrik metotlar arasında alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) yöntemi; basit kullanılabilirliği, güvenilir sonuçlar vermesi ve diğer spektrofotometrik yöntemlere göre düşük maliyeti nedeniyle en yaygın kullanılanıdır.

1.5.1. Atomik Absorpsiyonun Temeli

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden bir diğer enerji düzeyine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanması olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Kuantum teorisine göre, $h\nu$ enerjili bir ışın atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki elektronları, enerjisi daha yüksek olan bir üst enerji seviyesine geçer. Bu şekilde atom uyarılmış olur.

Elektron, E_0 enerji seviyesinden E_1 seviyesine geçmiş ise bu geçişe karşılık enerji, iki seviyedeki enerjilerinin farkına eşittir ve Planck eşitliği ile verilir.

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (5)$$

Burada;

E : Geçiş enerjisi

E_1 : Uyarılmış hal enerjisi

E_0 : Temel hal enerjisi

h : Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$)

c : Işın hızı (3×10^{10} cm s⁻¹)

ν : Absorplanan ışığın frekansı

λ : Absorplanan ışığın dalga boyudur

Toplam absorpsiyon mevcut olan serbest atomların sayısına ve bu atomların ışını absorplama derecesine bağlıdır. AAS yöntemi temel haldeki atomların elektromanyetik ışını absorplaması ilkesine dayandığından yöntemde nicel analizinin esası Lambert-Beer Kanunlarına dayanır. Lambert- Beer eşitliği aşağıdaki eşitlik gibi verilir.

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon l C} \quad (6)$$

Burada;

I : Absorplayıcı ortamdan çıkan ışının şiddeti

I_0 : Absorplayıcı ortama gelen ışının şiddeti

ϵ : Absorplama katsayısı

C : Absorplayıcı ortamın konsantrasyonu

l : Işının geçtiği yol uzunluğu (cm)

Bir önceki eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

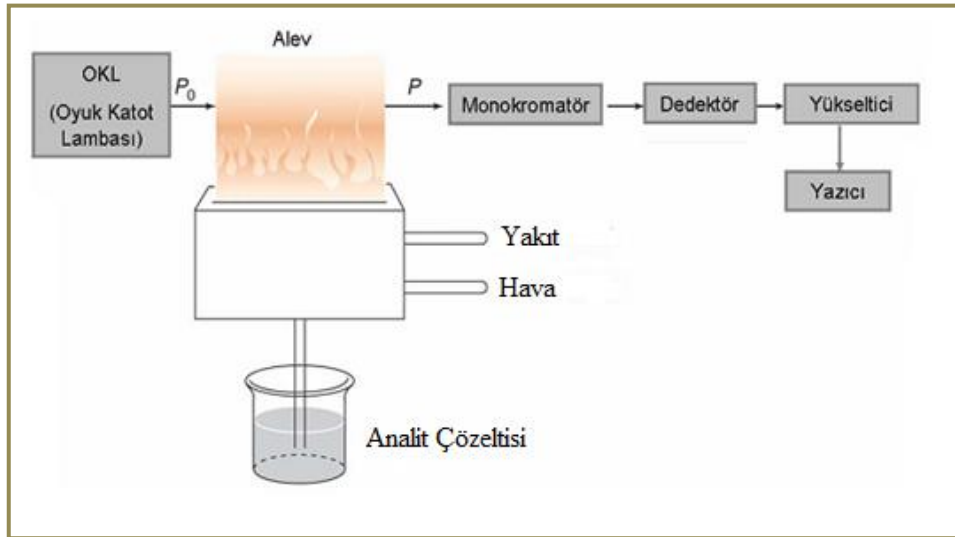
$$\log I_0/I = \epsilon l C \quad (7)$$

eşitlik (7) elde edilir. $\log I_0/I$ 'ya absorptans denir ve A ile gösterilir. Bu durumda kanun bu günkü kullanımına göre (8) eşitliği ile aşağıdaki gibi yazılır [75].

$$A = \epsilon l C \quad (8)$$

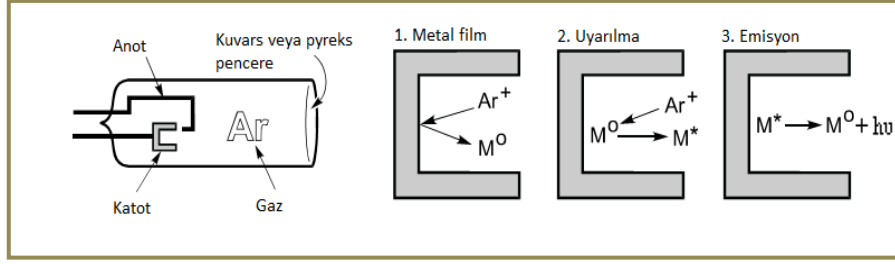
1.5.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre Cihazının Bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik diyagramı şekil 9'da görülmektedir. Atomik absorpsiyon spektrometresinin en önemli kısımları; analite özgü dalga boyunda ışın yayan bir ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [76].



Şekil 9. Atomik absorpsiyon spektrometresi blok diyagramı

Işın Kaynağı, atomik absorpsiyonu esas alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması sebebiyle oldukça spesifikdir. AAS de ışın kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Işın kaynağı olarak AAS'de oyuk katot lambalar kullanılır. AAS'de en sık kullanılan ışın kaynağı olan oyuk katot lamba (OKL), şematik olarak Şekil 10'de gösterilmektedir.



Şekil 10. Oyuk katot lambanın şematik görünümü

Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışınmayı yayarlar [77, 78].

Atomlaştırıcı, AAS'de ikinci önemli kısım analit atomlarının oluştuğu ve ışın absoplanmasının gerçekleştiği atomlaştırıcılardır. Analizin doğruluğu ve duyarlılığı yüksek derecede atomlaştırma derecesine bağlıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere iki başlık altında incelemek mümkündür.

Alevli atomlaştırıcılar; çözelti haline getirilen örnek, yanıcı ve yakıcı gaz karışımıyla birlikte alev püskürtülüp sis haline getirilerek buharlaştırılır. Tayin edilen analitin tuzu, moleküler gaz halindeyken alevin çok daha sıcak bölgesine ulaşarak atomlarına ayrışır. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , H_2 , H , OH , NO , N_2 gibi birçok yanma ürünleri de oluşur. Alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmelidir. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan yanıcı, yakıcı gazlar ve sıcaklıkları tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan yanıcı, yakıcı gazlar ve sıcaklıkları

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit (N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Alevsiz atomlaştırıcılar, günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0.5-0.8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Fırın uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımda (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir. Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek, daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek miktarı gerekir.

Alevsiz atomlaştırmanın diğer bir türü hidrür oluşturma tekniği olarak da düşünülebilir. Hidrür oluşum teknikleri, arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat düşürür. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir. Monokromatör; spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemler olup absorbansın ölçülmesi sırasında ışın kaynağından gelen polikromatik ışın'dan tek dalga boyunda (monokromatik) ışığın seçilerek örneğe gönderilmesini sağlar. Spektroskopik yöntemlerde kullanılan cihazın kalitesi monokromatörün spektral bant genişliğine bağlıdır. Ultraviyole, görünür ve infrared ışınları için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı şekilde tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Basit bir monokromatör bu ayırmayı sağlayabilir (0,004 nm).

Dedektör; ışın sinyalinin elektrik sinyallerine dönüştürülmesinde kullanılan parçalardır. AAS' de dedektör olarak foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcıların kullanılacağı spektral aralık, katot üzerindeki ışına duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine

bağlıdır. İdeal bir detektörün sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit, orantılı cevap verme özellikleri gösterebilmelidir. Foto alıcılar yardımıyla elde edilen elektrik sinyalleri dijital veya bir yazıcıdan kaydedilir.

1.5.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler

Atomik absorpsiyon spektrometri yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, tayini yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok girişimlerle karşılaşılır. AAS yönteminde karşılaşılabilecek girişimler, okunması gereken absorbanstan daha fazla veya daha düşük okumalar yapmamıza neden olmaktadır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler, nedenlerine bağlı olarak spektral ve spektral olmayan girişimler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır.

1.5.3.1. Spektral Girişimler

Atomik absorpsiyon ölçümü sırasında çalışılan dalga boyundaki ışının analit iyonları dışında gaz fazındaki diğer element atomları, ayrışmamış moleküller veya radikaller tarafından absorpsiyonu ve/veya katı partiküller tarafından saçılması sonucu oluşan girişimlere spektral girişimler adı verilir. AAS'de tavsiye edilen slit aralığı kullanılırsa atomik rezonans hatların direkt çakışması olayına pek rastlanılmaz. Ancak gaz fazındaki moleküller veya radikaller geniş bir dalga boyu aralığında kesiksiz bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduklarından analit dalga boyunda da kaçınılmaz olarak absorpsiyon yaparak girişime neden olurlar. Spektral girişimler sonucunda dedektöre ulaşması gerekenden daha az veya daha fazla ışın ulaşır ve bunun sonucu olarak da farklı bir absorbans değeri okunur. Örneğin Ge ve Ca ikisi de 422,7 nm'de, Tb ve Mg 285,2 nm'de, Cr ve Os 290 nm de absorpsiyon yapar. Bunu engellemek için analizi yapılacak elementin diğer elementle çakışmayan başka dalga boyu kullanılır.

Zemin girişimleri; örnek çözeltisinde bulunan molekül veya radikallerin ışığı absorplaması sonucunda ortaya çıkar. Bu engellemeyi ortadan kaldırmak için oyuk katot lambası ile birlikte sürekli ışın kaynağı yayan döteryum veya halojen lambası kullanılır. Böylece sürekli ışın kaynağından gelen ışın ortamdaki molekül veya radikaller tarafından absorplanır. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0,2–0,7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla (oyuk katot lambası-OKL) ise

elementin rezonans hattındaki toplam absorbands (atomik absorpsiyon + zemin değer) değeri ölçülür. İki lambadan elde edilen absorbands değerleri aletsel olarak çıkarılır.

Diğer bir yöntem ise Zeeman etkisi adı verilen bu olayda kuvvetli bir manyetik alan oluşturularak atomun elektronik enerji düzeylerinin yarılaması sağlanır. Böylece elektronik geçiş için bir sürü absorpsiyon hattı oluşur ve bu hatların dalgaboyları birbirinden 0,01 nm kadar farklıdır.

1.5.3.2. Spektral Olmayan Girişimler

Spektral olmayan girişimler analiz elementinin sinyalini doğrudan etkiler. Spektral olmayan girişimler, fiziksel, iyonlaşma ve kimyasal girişimler üzere incelenirler.

Fiziksel Girişimler; olarak adlandırılan girişimler, analizi yapılacak maddenin ve referans maddesinin viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması durumunda oluşur ve aleve ulaşan numune miktarı, aerosol boyutu ve numune buharlaşması gibi parametreler bu girişimleri etkiler. Bu tür girişimler numune absorbandsının referansa (standarda) göre hem daha büyük hem de daha küçük çıkmasına neden olabilirler. İç standart yöntemi kullanılarak ve örnek ile referans çözeltilerin özellikleri standart ekleme yöntemi ile birbirine benzetilerek fiziksel girişimler engellenebilir. Spektral olmayan girişimler, iyonlaşma engellemeleri ve kimyasal engellemeler olmak üzere incelenirler.

İyonlaşma Girişimleri; Atomlaştırıcıda, atomların bir kısmı uygulanan sıcaklık nedeniyle iyonlaşırlar. İyonlarla atomların spektral hatları aynı dalga boyunda olmadığı için okunması gereken absorbandan daha küçük değer okunmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda birçok element az veya çok iyonlaşır. Özellikle, yükseltgen olarak oksijen ve nitroz oksit kullanıldığı alevlerde, yüksek sıcaklıktan dolayı iyonlaşma önemlidir.

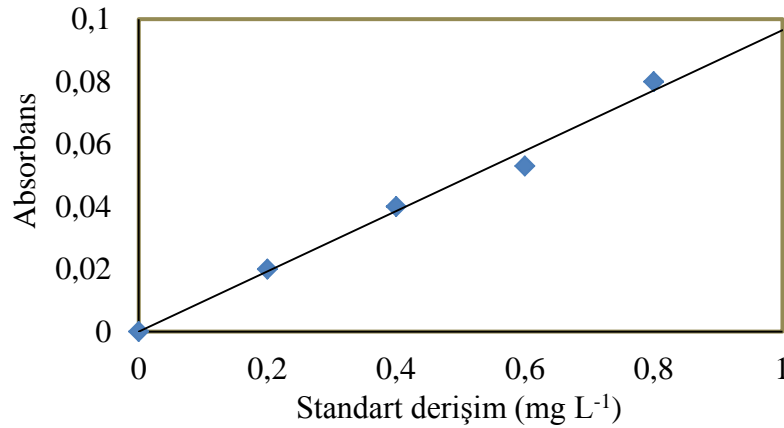
$Me \leftrightarrow Me^+ + e^-$ dengesi sonucu temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlık da azalır. Bunu engellemek için örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi küçük başka bir element eklenmelidir. Li, Na ve K bu amaç için kullanılabilir.

Kimyasal Girişimler; Tayin elementinin moleküler halde buharlaşması ve oluşan atomların gaz fazında bulunan diğer atom ve radikallerle hemen tepkimeye girerek absorpsiyon ortamında yeteri kadar uzun kalmaması sonucu kimyasal girişimler meydana gelmektedir. Örneğin alevli atomlaştırıcıda oksijen analiz yapılacak elementle reaksiyona girerek kararlı bileşiklerini oluşturabilirler. Oluşan kararlı oksitler sonucunda atom derişiminin azalması

okunan absorbans değerinde, okunması gerekenden az olmasına neden olur. Bunu engellemek için kullanılan hava-asetilen yerine N_2O -asetilen alevi kullanılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda iyonlaşma meydana geldiğinden dolayı atomlaşma sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Fakat düşük sıcaklıkta birçok element atomlaşmadığından dolayı bu tam bir çözüm değildir. Standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi düşük olan başka bir elementin ilave edilmesiyle ortamdaki elektron basıncının artırılması ve böylece elementin iyonlaşma veriminin düşürülmesiyle iyonlaşma girişimleri azaltılabilir [79, 80].

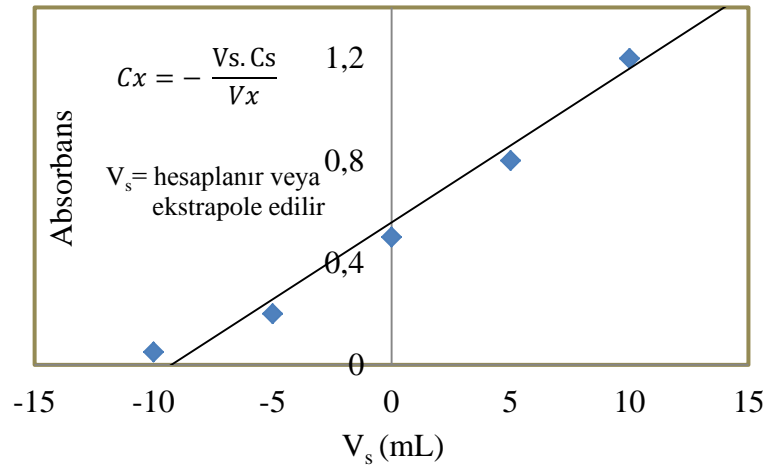
1.5.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Uygulamaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi 60'dan fazla elementin hassas tayininde ($mg L^{-1}$, $\mu g L^{-1}$ düzeyde) kullanılabilen bir cihazdır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise, cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Atomik absorpsiyon spektroskopide hem kalibrasyon eğrileri yöntemi hem de standart katma yöntemi kullanılır. AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayanarak yapılır. Absorplanan ışın miktarı veya absorbans, derişim ve atomlaştırıcıda aldığı yol ile orantılıdır. Derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımıyla analizi yapılan elementin derişimi bulunur.



Şekil 11. Kalibrasyon grafiği

Standart çözeltiler çoğunlukla 1000 mg L^{-1} lik standart stok çözeltilerden seyreltme yoluyla numune matrisine uygun olarak hazırlanır. Numune derişimi kalibrasyon grafiğinde derişim ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkinin olduğu sınırlar içinde olmalıdır. Aksi durumlarda numunede seyreltme işlemi yapılır. Standart katma yöntemi, çoğu zaman, örneğin içeriğinin bilinmediği veya kompleks bir karışım olduğu ve analit dışındaki diğer başka maddelerin (safsızlıklar) de sinyali etkilediği durumlarda uygulanan bir kalibrasyon işlemidir. Böyle hallerde matris, örnek içinde bulunan analitten başka diğer her şeydir; sinyali değiştiren bu tür etkilere ‘matris etkisi’ denilir. Örnekte bulunan safsızlıklar analitle etkileşerek cihaz sinyalini değiştirirler veya kendi başlarına özel cihaz sinyali üretirler. Bu gibi durumlarda saf analit örneklere göre hazırlanan bir kalibrasyon eğrisi yanlış sonuç verir. Standart ekleme yönteminde bilinmeyen numunenin bilinen bir hacmine yine bilinen hacimde ve belli derişimlerde standart çözeltiler ilave edilir. Böylece standartlar da numunenin sahip olduğu matrisle sahip olurlar. Dolayısıyla bağıl olarak matris etkisi bertaraf edilmiş olur. Matris, orijinal numunedeki analit üzerinde olduğu gibi, eklenen standart analit üzerinde de aynı etkiye sahip olacaktır. Örnek çözeltilisinden alınan eşit hacimlerden bir tanesi dışında diğerlerine tayin edilecek elementin standart çözeltilisinden artan derişimlerde ilave edilir. Daha sonra bütün çözeltiler eşit hacimlere getirildikten sonra atomik spektroskopik yöntem ile absorbansları belirlenir. İlave edilen standart konsantrasyonlarına karşı çizilen grafiğin x- eksenini kestiği nokta örnekteki derişimi gösterir veya grafiğe sıfır noktasından paralel olarak çizilen doğru ile derişimi tayin edilebilir [81].



Şekil 12. Standart ekleme yöntemi; $V_x =$ Örnek hacmi, $V_s =$ Standart hacmi, $V_t =$ Toplam hacim, $C_s =$ Standart konsantrasyonu, $C_x =$ Alınan örnek içindeki analitin konsantrasyonu

1.6. Eser Element Tayinlerinde Çözünürleştirme Teknikleri

Katı örneklerin çözünürleştirilmesi pek çok analitiksel metodun önemli bir kısmıdır. AAS, ICP-AES gibi birçok analitiksel metod için çözelti formu gerekir. En eski ve hala çok sık kullanılan teknik, açık sistemlerde yaş çözünürleştirmedir. Geleneksel kullanılan yaş ve kuru örnek hazırlama metodlarında büyük hacimli reaktifler kullanılır ve fazla zaman tüketilir. Ayrıca açık kaplarda ve yüksek miktarda reaktiflerle çalışıldığından örneğin kirlenme riski yüksek olur. Bu çalışmalar sırasında çıkan dumanlar aşındırıcı oldukları için, analizi yapan kişiye ve çevreye zarar verir. Bu nedenle bir diğer çözme tekniği olan mikrodalga çözünürleştiriciler temiz kimya prensibiyle bu sistemlerin yerini almaya başlamıştır [82].

Mikrodalga ilk kez 1975 yılında yaş yakma açık sistemlerde hızlı ısıtma amacıyla kullanılmıştır. Biyolojik örneklerin bir erlen içinde asitle parçalandığı geleneksel yöntemle 1-2 saat süren parçalama süresi mikrodalga ısıtma ile 5-15 dakikaya indiği belirlendikten sonra mikrodalga ile yeni örnek hazırlama teknikleri hızla gelişmeye başladı. Başlangıçta bu işlemler cam kaplarda ve açık teflon kaplarda yapılırken şimdi bu işlem için kapalı kaplar tercih edilmektedir. Çözünürleştirme için kapalı kapların kullanılması zararlı buharların yayılmasını ve örnek kirlenmesini engellerken, kolay kullanılabilen program yardımıyla çözünürleştirme gerçekleştirilir. Bu nedenle mikrodalga ile çözünürleştirmede basınç, sıcaklık, süre ve çözünürleştirme için kullanılan reaktif seçimi önemlidir.

Çözünürleştirme için genellikle nitrik asit, hidroklorik asit, hidroflorik asit, sülfürik asit, perklorik asit kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ve bunların değişim kombinasyonları da kullanılabilir. Ayrıca katı örneklerin çözünürleştirilmesi için 10 mL gibi diğer metotlara göre oldukça az miktarda çözücüler kullanılır. Ayrıca geleneksel ısıtma metodlarında ısı, gıda maddesine kondüksiyon, konveksiyon ve/veya radyasyon ile transfer olurken mikrodalga ısıtmada tersine ısı direkt olarak gıda maddesinin içine girer. Bu yüzden mikrodalga ısıtma geleneksel ısıtmaya göre daha hızlıdır. Bunun yanında mineral asitler, mikrodalga enerjisini aniden ısıya dönüştürdüklerinden örneğin ısınması hızlı olur ve reaksiyon kısa sürede tamamlanır. Modern analiz laboratuvarlarında mikrodalga ile çözünürleştirme metotları eser ve ultra eser elementlerin analizinde örneğin çözünürleştirilmesinde gittikçe yaygınlaşarak kullanılmaktadır [83].

1.7. Çalışmanın Amacı

Ağır metallerin yarattığı çevre kirliliği, tehlikesi çok iyi bilinen bir gerçektir. Fosil yakıtların yanması, evsel atıkların yakılması, endüstriyel atık sular ve kanalizasyonların tarım arazilerine akıtılması sonucu oluşan ağır metal kirlenmeleri araştırılması gereken önemli bir konudur. Ağır metaller, belli derişim seviyelerinde canlı metabolizmasında toksik, kanserojenik ve mutajenik etkilere sebep olabilirler. Bu nedenle canlıların sıklıkla tükettiği gıda ve su numunelerindeki ağır metallerin eser düzeyde doğru ve güvenilir bir şekilde tayin edilmesi büyük önem taşımaktadır. İdeal örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü tüketimini en aza indiren, örnek hazırlama basamağını basitleştiren mikroekstraksiyon yöntemleridir.

Bu çalışmadaki amaç, çevresel katı ve sıvı numunelerde potansiyel olarak bulunabilecek eser elementlerin tayinlerinden önce dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemini ucuz ve kolay bir teknik olan FAAS ile kombine ederek buldukları matriks ortamından ayrılma ve zenginleştirilme şartlarını incelemektir. Bu amaçla, KTÜ Kimya Bölümü Organik Kimya araştırma laboratuvarlarında sentezlenen 2-[(4-Fenilpiperazin-5-tiokso-4,5-dihidro-1,3,4-oksadiazol-2-il)metil]-5-metil-4-[2-(1*H*-indol-3-il)etil]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol 3-on (L1), 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre (L2) ve *N*-(Benzil)-2-({3-metil-5-okso-4-[2-(1*H*-indol-3-il)etil]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il}asetil) hidrazinkarbotiyoamid (L3) ligandları altın, kadmiyum ve palladyum elementlerinin zenginleştirilmesinde kullanıldı. Kullanılan ligandlardan L1 ve L3 daha önce sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır [84]. L2 ise ilk kez bu çalışmada kullanılan orijinal bir bileşiktir. Yapılan çalışmada söz konusu organik karakterli bileşiklerin, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile Cd²⁺, Au³⁺ ve Pd²⁺ eser elementlerinin çeşitli katı ve sıvı numunelerden seçimli olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanılabilirliği araştırıldı. Yapılan deneysel çalışmalarda; L1 ligandı'nın Cd²⁺ iyonlarının; L2 ligandı'nın farklı pH değerlerinde Au³⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının, L3 ligandının ise Au³⁺ iyonlarının zenginleştirilmesi için seçici olarak kullanılabilceği görüldü. Bu amaçla, pH, ligant miktarı, ekstraksiyon sıvısı türü ve hacmi, dispersif sıvısı türü ve hacmi, numune hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi analitiksel parametrelerin geri kazanım üzerine etkileri incelendi. Belirlenen en uygun optimum şartlarda yöntemin tayin sınırı, gözlenebilme sınırı ve kesinliği belirlendi. Ayrıca bu ligandlar ile çalışılan elementlerin

çeşitli çevresel katı, gıda ve su numunelerinden ayrılması, zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri yapılarak, yöntemin doğruluğu standart referans madde analizleri ve gerçek numunelere ekleme-geri kazanma çalışmalarıyla kanıtlandı. Ayrıca dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin kompleksleşmeye dayalı bir metot olduğu bilindiğinden, zenginleştirilmesi yapılan metal iyonlarının organik bileşiklerle oluşturdukları kompleks stokiyometrilere spektrofotometrik metotla tayin edildi.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu doktora çalışmasında, metal tayinleri için Perkin Elmer AAnalyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanıldı. Atomlaştırıcıda yanıcı ve yakıcı gaz olarak hava-asetilen kullanıldı ve akış hızları asetilen için 2,5 L dk⁻¹, hava için 17 L dk⁻¹ olarak ayarlandı. Zemin düzeltme tekniği olarak döteryum (D₂) lamba kullanıldı. Işın kaynağı olarak her bir element için Perkin-Elmer marka oyuk katot lambalar kullanıldı. Bu lambaların optimum çalışma koşulları Tablo 3’de gösterildi. Her bir elementin FAAS’de analizleri, elementlerin primer dalga boylarında gerçekleştirildi. Kullanılan diğer cihazlar tablo 4 de ayrıca gösterildi.

Tablo 3. FAAS’de kullanılan oyuk katot lambaların aletsel parametreleri

Element	Dalga boyu (nm)	mA (miliamper)	Slit aralığı (mm)
Au	242,80	12	2,7/1,35
Pd	244,79	6	1,8/1,35
Cd	228,80	6	2,7/1,35
Pb	283,31	460	2,7/1,05
Fe	248,33	30	1,8/1,35
Ni	232,00	30	1,8/1,35
Co	240,77	30	1,8/1,35
Mn	279,48	30	1,8/0,6
Cr	357,87	30	2,7/0,8
Zn	213,86	16	2,7/1,8
Cu	324,75	30	2,7/0,8

Tablo 4. Yapılan çalışmalarda kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz	Model
Analitik Hassas Terazî	Sartorius BP-110 S
Cam Elektrotlu pH Metre	Hanna pH-211
Erime Noktası Tayini Cihazı	Büchi B-540
İnfrared Spektrometresi	Perkin-Elmer 1600 FT-IR (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)
Karıştırıcı	Harmony Mixer Uzusio VTX -3000L
Kütle Spektrometresi	Agilent 6230A , LC-MS/TOF (Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı-Giresun)
NMR Spektrometresi	Bruker Avane III 400 MHz spektrometresi (Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı-Giresun)
Santrifuj Cihazları	NF 815 Nüve ve Sigma 3-16P
UV-Vis Spektrofotometresi	Analytikjena Specord 210 Plus (K.T.Ü. Kimya Bölümü-Trabzon)

Katı numune ve standart referans maddelerin çözünürleştirme işlemi için, maksimum basıncı 1450 psi ve maksimum sıcaklığı 300°C olan Milestone Ethods D marka kapalı mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanıldı. Deneyle boyunca çözeltilerin hazırlanması ve cam malzemelerin temizlenmesi amacı ile Merck – Millipore Direct-Q 8UV ultra saf su sistemi kullanıldı. Model çözeltilerin uygun konsantrasyonlarının hazırlanması amacı ile Socorex model (20-200 µL, 100-1000 µL, 1000-5000 µL) otomatik mikropipetler, çevresel su numunelerinin süzülmesi için Whatman NC-10 (0,1µm) selüloz nitrat süzme düzeneği, katı numunelerin parçalanma işlemlerinden sonra süzülmesi için Isolab 125 mm süzgeç kağıtları ve deneylerin gerçekleştirildiği Isolab 15 ve 50 mL'lik plastik konik tüpler kullanıldı.

2.2. Kullanılan Reaktifler

Deneysel çalışmalarda model örnek çözeltilerin hazırlanması amacı ile Pd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, HAuCl₄ standart çözeltilerinin hepsi analitik saflıkta olup, Merck (Merck,

kGaA, Darmstadt/Germany) firmasından temin edildi. Yabancı iyonların geliştirilen metot üzerine etkilerini incelemek için birçok katyon ve anyon tuzları kullanıldı. Bu iyonların uygun çözeltileri ana stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlandı. Tablo 5 ve 6'da deneylerde kullanılan bazı katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan bileşikler gösterildi. Yapılan çalışmada kullanılan diğer katı ve sıvı kimyasal maddeler ayrıca Tablo 7'de gösterildi. Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu tespit etmek amacı ile CRM-SA-C Sandy Soil C (kumlu toprak) ve CRM-TMDW-500 Drinking Water (içme suyu) sertifikalı referans materyalleri High Purity Standart (Charleston, SC, USA). firmasından temin edildi.

Tablo 5. Metal iyonları ve tuzları

Metal iyonları	Metal tuzları
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck)
Zn^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck)
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
Na^+	NaCl (Riel de Haen)
K^+	KCl (Merck)

Tablo 6. Anyonlar ve tuzları

Anyonlar	Anyon tuzları
SO_4^{-2}	Na_2SO_4 , Merck (Darmstadt/Germany)
PO_4^{-3}	$\text{NaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Fluka (Buch/Switzerland)
HCO_3^-	NaHCO_3 Fluka (Buch/Switzerland)

Tablo 7. Kullanılan katı ve sıvı kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edildiği Firma
Kloroform (CHCl ₃)	Merck (Darmstadt/Germany)
Karbontetraklorür (CCl ₄)	Merck (Darmstadt/Germany)
Diklorometan (CH ₂ Cl ₂)	Merck (Darmstadt/Germany)
Karbondisülfür (CS ₂)	Merck (Darmstadt/Germany)
Metanol (CH ₃ OH)	Merck (Darmstadt/Germany)
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Merck (Darmstadt/Germany)
Aseton (C ₃ H ₆ O)	Merck (Darmstadt/Germany)
Asetonitril (ACN)	Merck (Darmstadt/Germany)
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Merck (Darmstadt/Germany)
Nitrik asit (HNO ₃)	Merck (Darmstadt/Germany)
Asetik asit (CH ₃ COOH)	Merck (Darmstadt/Germany)
Hidroklorik asit (HCl)	Merck (Darmstadt/Germany)
Amonyak (NH ₃)	Merck (Darmstadt/Germany)
Hidrojen florür (HF),	Merck (Darmstadt/Germany)
Sodyum hidroksit (NaOH)	Fluka (Buch/Switzerland)
Etilendiamintetraasetikasit (EDTA)	Merck (Darmstadt/Germany)
Morfolin	% 99, Merck (Darmstadt/Germany)
Hidrazinhidrat	% 100, Merck (Darmstadt/Germany)
Palladyum/carbon	% 10 Pd, Merck (Darmstadt/Germany)
Fenilizotiyosiyanat	% 98, Acros-Organics (New Jersey, USA)

2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

2.3.1. Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması

Tez çalışmasında farklı pH değerlerine sahip tampon çözeltiler kullanıldı. İstenilen değerlerde tampon çözeltileri hazırlamak için gerekli olan reaktiflerin miktarları ve hacimleri hesaplandıktan sonra her bir tampon çözeltinin toplam hacmi 100 mL ye ultra saf su ile tamamlandı. Daha sonra hazırlanan bu tampon çözeltilerin pH değerleri ölçülüp istenilen değere tampon çözeltisinin hazırlandığı reaktifler kullanılarak ayarlandı.

pH 2 tamponu: 0,648 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ belli miktar suda çözünerek üzerine 5 mol L^{-1} H_3PO_4 çözeltisinden 1,17 mL ilave edildi. Daha sonra toplam hacim 100 mL ye ultra saf su ile tamamlandı.

pH 3 tamponu: 1,366 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra üzerine 5 mol L^{-1} H_3PO_4 çözeltisinden 0,248 mL ilave edildi. Son hacim ultra saf su ile 100 mL ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzundan 0,114 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Üzerine 5 mol L^{-1} CH_3COOH çözeltisinden 1,7 mL ilave edilerek hacmi ultra saf su ile 100 mL ye tamamlandı.

pH 5,0 tamponunu hazırlamak için 0,28 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ bir miktar suda çözüldükten sonra üzerine 5 mol L^{-1} CH_3COOH 'den 0,73 mL ilave edilerek hacmi ultra saf su ile 100 mL ye tamamlandı.

pH 6 tamponu: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzundan 0,071 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Üzerine 5 mol L^{-1} CH_3COOH çözeltisinden 1,32 mL ilave edilerek hacmi su ile 100 mL ye tamamlandı.

pH 7 tamponu: Na_2HPO_4 tuzundan 0,55 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0,956 g tartılarak az miktar suda çözüldü. Her iki çözelti karıştırılarak hacmi su ile 100 mL ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: 0,54 g NH_4Cl tartılarak az miktarda su ile çözüldü ve üzerine 0,1 mL 5 mol L^{-1} NH_3 çözeltisi ilave edilerek su ile hacmi 100 mL ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu: 0,367 g NH_4Cl tartılarak az miktarda su ile çözüldü ve üzerine 0,716 mL 5 mol L^{-1} NH_3 çözeltisi ilave edilerek su ile hacmi 100 mL ye tamamlandı.

pH 10 Tamponu: 0,09 g NH_4Cl tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra 5 mol L^{-1} , 1,7 mL NH_3 çözeltisi ilave edilerek son hacim su ile 100 mL ye tamamlandı.

2.3.2. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması

Kadmiyum ve palladyum tayini için yapılan çalışmalarda 1000 mg L^{-1} $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ve 1000 mg L^{-1} $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) standart stok çözeltileri kullanıldı. Örnek ve standartların hazırlanması için, her iki stok çözeltiden 0,5 mL alınıp, 0,5 mol L^{-1} HNO_3 ile 25 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak 20 mg L^{-1} ara stok çözeltileri hazırlandı. Altın tayini için yapılan çalışmalarda Merck firmasından alınan 1000 mg L^{-1} HAuCl_4 standart stok çözeltisi

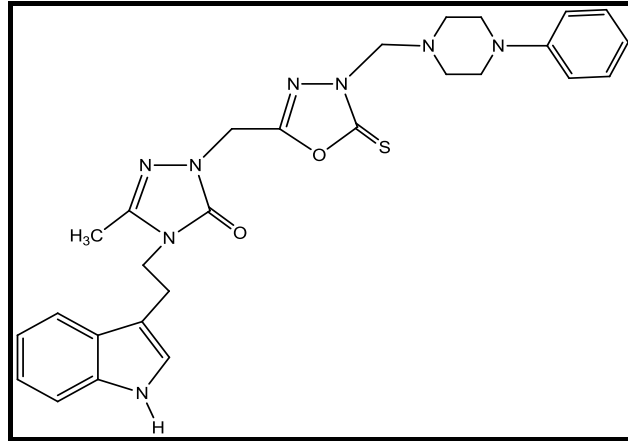
kullanıldı. Örnek ve standartların hazırlanması için HAuCl_4 stok çözeltisinden mikro pipet ile 500 μL alınıp 0,5 mol L^{-1} HCl ile 25 mL ye tamamlandı ve 20 mg L^{-1} ara stok çözeltisi hazırlanarak kullanıldı. Au^{3+} , Pd^{2+} ve Cd^{2+} kontrol çözeltileri, hazırlanan ara stok çözeltilerinden uygun hacimler alınarak 0,1 mol L^{-1} nitrik asit/etanol çözeltisi ile istenilen hacme seyreltilerek kullanıldı.

2.3.3. Ligant Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada eser düzeydeki Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} elementlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan ligandlar Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlendi. L1 ve L3 ligandları'nın adlandırılmaları, açık yapıları ve yararlanılan literatüre göre verilip (Şekil 13, 14) [84], L2 ligandı Doç. Dr Hakan Bektaş ve ekibi tarafından sentezlendi. Bu liganda ait sentez şeması Şekil 16'da, karakterizasyon verileri ise ek Şekil 1-4'de gösterilmiştir.

- 2-[(4-Fenilpiperazin-5-tiokso-4,5-dihidro-1,3,4-oksadiazol-2-il)metil]-5-metil-4 [2-(1*H*-indol-3-il)etil]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (L1, Şekil 13) [84].

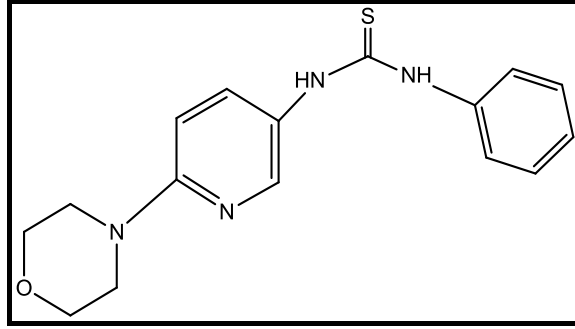
50 mL % 0,4 (a/v)'lik L1 ligandının hazırlanması için 0,20 g L1 tartılıp 40 mL metanol (CH_3OH) ve 10 mL dimetil sülfoksit (DMSO) (4:1) karışımında çözüldü.



Şekil 13. L1 ligandının molekül yapısı

- 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre (L2, Şekil 14)

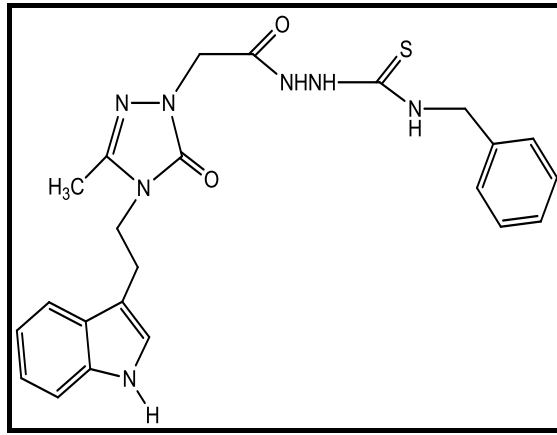
50 mL % 0,4'lik (a/v)'lik L2 ligandının hazırlanması için 0,2 g L2 tartılıp 25 mL CH₃OH ve 25 mL DMSO (1:1) karışımında çözüldü.



Şekil 14. L2 ligandının molekül yapısı

- *N*-(Benzil)-2-({ 3-metil-5-okso-4-[2-(1*H*-indol-3-il)etil]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il}asetil) hidrazinkarbotiyoamid (L3, Şekil 15) [84].

50 mL % 0,4'lik (a/v)'lik L3 ligandının hazırlanması için 0,2 g L3 tartılıp 40 mL CH₃OH ve 10 mL DMSO (4:1) karışımında çözüldü.



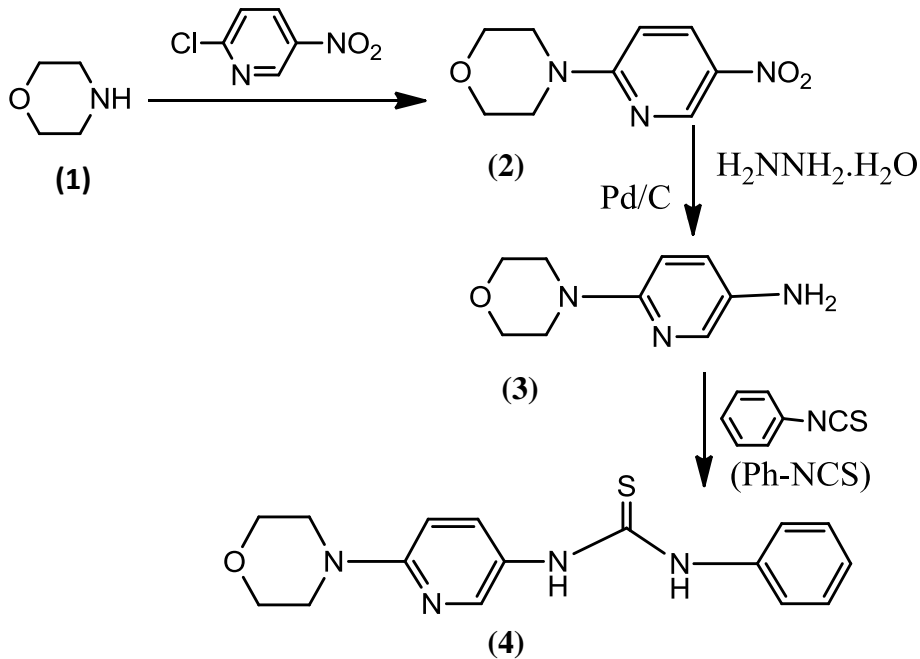
Şekil 15. L3 ligandının molekül yapısı

2.3.4. 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre (L2) Sentezi

2-kloro-5-nitropiridin (1,41 g, 10 mmol) 20 mL morfolin'in aşırısı ile 8 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilip sonlandırıldı. Elde edilen bileşik **2** su banyosunda soğutuldu ve etanolde kristallendirildi. (Bileşik **2**, 1,92 g % 92 verim). Daha sonra palladyum karbon (Pd-C,

0,592 g, 5 mmol) katalizörü 50 mL bütanol içinde çözülmüş 10 mmol bileşik **2** içine ilave edildi. Karışım hidrazinhidrat ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50 mmol, 2,5 mL) ile 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildikten sonra tamamlandı. Katalizör filtre edildikten sonra bileşik etanolde kristallendirildi. (Bileşik **3**, 1,32, %74). Son basamakta bileşik **3**, fenilizotiyosiyanat (PhNCS , 3,10 mmol, 0,36 mL) ile geri soğutucu altında 7 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon balonu soğutulduktan sonra bileşik **4** (L2) süzüldü ve etanolde kristallendirildi.

Erime Noktası	: 211-212 °C
Verim	: 2,14g, % 68
IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	: 3212 (NH), 3171 (NH), 3034 (Ar-CH), 1537 (C=N), 1234 (C=S), 1109 (C-O)
^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm)	: 3.55 (t, 4H, N-2CH ₂ , $J=10.0$ Hz), 3.83 (t, 4H, O-2CH ₂ , $J=9.6$ Hz), 6.68 (d, 1H, Ar-H, $J=8.8$ Hz), 7.28 (s, 1H, CH), 7.39-7.47 (m, 4H, Ar-H), 7.67 (d, 2H, 2CH, $J=8.0$ Hz), 7.84 (brs, 1H, NH), 8.11 (d, 1H, NH, $J=2.4$ Hz)
^{13}C NMR (CDCl_3 , δ ppm)	: 181.19 (C=S), ArC: [158.11 (C), 145.59 (CH), 136.93 (C), 136.52 (2CH), 129.72 (CH), 127.23 (CH), 125.34 (2CH), 125.25 (C), 106.61 (CH)], 66.63 (O-2CH ₂), 45.51 (N-2CH ₂)
Kütle (ESI, m/z)	: 315.12 [$\text{M}+\text{H}$] ⁺ , (100), 337.11 [$\text{M}+\text{Na}$] ⁺



Şekil 16. L2 ligandının sentez şeması

2.4. Çevresel Numunelerinin Alındığı Yerler

Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemleri çeşitli çevresel örneklere uygulandı. Çevresel su numunelerinden dere suyu, Maçka Deresi/Trabzon, Solaklı Deresi, Çaykara/Trabzon'dan ve deniz suyu KTÜ Sahil Tesislerin'den alındı. Katı numunelerden sediment (tortu) numunesi Maçka deresi alt katmanından, cevher-1 (Akoluk/Ordu), cevher-2 (Bolkardağ/Niğde) ve cevher-3 (Tüprak/Uşak) numuneleri ile elektronik atık numunesi ise KTÜ Maden Mühendisliği bölümünden; pirinç, şehriye, bulgur, kahve, çay, sigara ve plastik oyuncak ticari marketlerden, tütün numunesi ise Trabzon moloz mevki halk pazarından temin edildi.

2.5. Geliştirilen Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Bu çalışmada L1, L2 ve L3 ligandları kullanarak dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ve Cr^{6+} gibi eser elementlerinin sulu çözeltilerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, çeşitli konsantrasyonlarda model metal çözeltileri hazırlandı ve geliştirilen DSSME yöntemleri herbir analit iyonu için ayrı ayrı uygulandı.

L1 ile Cd^{2+} iyonlarının seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir DSSME yöntemi geliştirildi. Bu amaçla 0,075 μg Cd^{2+} içeren 20 mL'lik sulu çözeltinin pH değeri tampon çözelti kullanılarak 6,5 olarak ayarlandı. Çözelti üzerine 0,5 mg (125 μL % 0,4 (a/v)) L1 ligandı, 1000 μL metanol (CH_3OH) ve 250 μL kloroform ($CHCl_3$) içeren ekstraksiyon çözeltisi mikropipet kullanılarak hızlıca ilave edildi. Bu esnada bulutumsu bir süspansiyon çözelti oluştu. 5 dakika bekleme süresinden sonra karışım 3000 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra analit iyonlarını da içeren kloroform fazı dikkatlice sulu fazdan ayrıldı. Bu ayırma işleminde 5 mL'lik cam pipet kullanıldı. Dekantasyon işleminden sonra organik faz etanolle hazırlanmış 0,1 mol L^{-1} HNO_3 ile 0,5 mL toplam hacme tamamlandıktan sonra, Cd^{2+} konsantrasyonu FAAS ile direkt olarak tayin edildi.

DSSME yöntemi kullanılarak L2 ile Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 0,5 μg Au^{3+} ve 0,5 μg Pd^{2+} içeren 10 mL sulu çözeltisi kullanıldı. Au^{3+} iyonları için örnek çözeltinin pH değeri 5,5, Pd^{2+} için ise 1,5 olarak ayarlandı. Geliştirilen DSSME metodu her iki analit iyonunu içeren çözeltilere ayrı ayrı uygulandı.

Au³⁺ için örnek çözelti üzerine 0,5 mg (125 µL % 0,4 (a/v)) L2, 1200 µL CH₃OH ve 125 µL CCl₄ içeren, Pd²⁺ için 0,5 mg (125 µL % 0,4 (a/v)) L2, 1200 µL etanol (C₂H₅OH) ve 125 µL karbondioksit CCl₄ içeren ekstraksiyon çözeltisi ilave edildi. 5 dakika bekleme süresinden sonra bulutumsu süspansiyon çözelti 3000 rpm'de 3 dakika santrifüj edildi. Au³⁺ ve Pd²⁺ iyonlarını ayrı ayrı içeren CCl₄ fazı sulu fazdan dikkatlice ayrıldıktan sonra toplam hacim 0,5 mL'ye etanolle hazırlanmış 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile tamamlandıktan sonra, Pd²⁺ ve Au³⁺ içeriği FAAS ile direkt olarak tayin edildi.

L3 ile yapılan mikroekstraksiyon zenginleştirme çalışmasında Au³⁺ iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için; 0,5 µg Au³⁺ içeren 10 mL'lik konsantrasyonu 0,2 mol L⁻¹ olan HNO₃ çözeltisi kullanıldı. Bu model çözelti üzerine 0,5 mg (125 µL % 0,4 (a/v)) L3, 1000 µL CH₃OH ve 125 µL CCl₄ içeren ekstraksiyon çözeltisi ilave edilerek 5 dakika beklendi. Analit çözeltisi 3 dakika 3000 rpm de santrifüj edildi. Au³⁺ iyonlarını içeren CCl₄ fazı sulu fazdan dikkatlice ayrıldıktan sonra toplam hacim 0,5 mL'ye etanolle hazırlanmış 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile tamamlandı ve Au³⁺ konsantrasyonu FAAS ile direkt olarak tayin edildi.

2.5.1. Çevresel Katı ve Sıvı Numunelerinin Tayin İçin Hazırlanması

Katı numunelerin analizi için gerekli parçalama işlemi Milestone Ethos D mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile gerçekleştirildi. Katı numunelerin tartılan miktarları ve çözünürleştirilmeleri için gerekli reaktifler Tablo 8'de gösterilmiştir.

Tablo 8. Katı numuneler ve çözünürleştirme reaktifleri

Tayin edilecek iyon	Gerçek numune cinsi	Tartım miktarı	Çözünürleştirme Reaktifleri
Cd^{2+}	Cevher 1 (Akoluk/Ordu)	0,1 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der.HNO ₃ , 1,0 mL der.HF ve der.1,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Cevher 2 (Bolkardağ/Niğde)	0,10 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der.HNO ₃ , 1,0 mL der.HF ve der.1,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Cevher 1 (Tüprak/Uşak)	0,10 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der.HNO ₃ , 1,0 mL der.HF ve der.1,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Sediment (Maçka deresi/Trabzon)	0,10 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der.HNO ₃ , 1,0 mL der.HF ve der.1,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Pirinç	0,45 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Çay	0,45 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Bulgur	0,45 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Şehriye	0,45 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Kahve	0,45 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Tütün	0,45 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Sigara	0,45 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Cd^{2+}	Plastik Oyuncak	0,20 g	10,0 mL der.HNO ₃
Au^{3+} ve Pd^{2+}	Cevher 1 (Akoluk/Ordu)	0,40 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der.HNO ₃ , 1,0 mL der.HF ve der.1,0 mL H ₂ O ₂
Au^{3+} ve Pd^{2+}	Cevher 2 (Bolkardağ/Niğde)	0,40 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der.HNO ₃ , 1,0 mL der.HF ve der.1,0 mL H ₂ O ₂
Au^{3+} ve Pd^{2+}	Cevher 1 (Tüprak/Uşak)	0,40 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der.HNO ₃ , 1,0 mL der.HF ve der.1,0 mL H ₂ O ₂
Au^{3+} ve Pd^{2+}	Sediment (Maçka deresi/Trabzon)	0,40 g	8,0 mL der.HNO ₃ ve der.2,0 mL H ₂ O ₂
Au^{3+} ve Pd^{2+}	Elektronik atık	0,15 g	3,5 mL der.HCl, 3,5 mL der. HNO ₃

Uygun miktarları tartılan katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirilmesi Tablo 9'da verilen programa göre gerçekleştirildi.

Tablo 9. Katı numunelerin mikrodalga çözünürleştirme sistemiyle çözünürleştirilmesi için uygulanan program

Basamak	Zaman (dk)	Güç (W)	Basınç (atm)	Sıcaklık (°C)
1	6	250	45	160
2	6	400	45	180
3	6	650	45	220
4	6	250	45	220

Elde edilen tüm çözeltiler hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra mavi süzgeç kağıdından süzülüp hacimleri 25 mL'ye ultra saf su ile tamamlandı. Bulgur, şehriye, pirinç, kahve, çay, sigara ve tütün örnekleri için 25 mL'lik stok çözeltilerin her birinden 5 mL alınarak çözeltinin son hacmi 10 mL olacak şekilde ultra saf su ile seyreltildi ve L1 ligandı için geliştirilen metot Cd^{2+} iyonlarının tayini için uygulandı. Plastik numunesi için stok çözeltilerden 10 mL, cevher-1'den 0,2 mL, cevher-2'den 0,09 mL, cevher-3'den 0,16 mL ve sediment numunesinden ise 0,5 mL hacimler alınarak geliştirilen metot Cd^{2+} iyonlarının tayini için toplam hacim ultra saf su ile 10 mL olacak şekilde uygulandı.

L2 ligandı ile Au^{3+} tayini için cevher-1'den 0,8 mL, cevher-2'den 0,6 mL, cevher-3'den 0,4 mL, sediment numunesinden 1,25 mL ve elektronik atık stok çözeltilerinden 0,5 mL alınarak toplam hacim ultra saf su ile 10 mL olacak şekilde seyreltildi ve geliştirilen metot uygulandı. L2 ligandı ile Pd^{2+} tayini için, cevher-1, cevher-2, cevher-3 ve sediment numunelerinin herbirinden 1,5 mL ve elektronik atık stok çözeltilerinden ise 0,6 mL alınarak toplam hacim ultra saf su ile 10 mL olacak şekilde seyreltildi ve metot uygulandı.

L3 ligandı ile Au^{3+} tayini için cevher-1'den 2,0 mL, cevher-2'den 1,25 mL, cevher-3'den 0,5 mL, sediment numunesinden 2,5 mL ve elektronik atık stok çözeltilerinden 0,5 mL alındı. Stok çözeltilerden alınan bu hacimler için geliştirilen metot toplam hacim ultra saf su ile 10 mL olacak şekilde seyreltildi ve uygulandı.

Çalışmada kullanılan dere ve deniz suyu numuneleri alındıkları gün 0,45 μm gözenek boyutuna sahip selüloz nitrat membrandan süzüldü ve HNO_3 ile asitlendirildikten sonra 5 L'lik polietilen şişelerde saklandı.

L1 ligandı ile Cd^{2+} tayini için geliştirilen yöntem için dere, deniz, içme ve maden suyu örneklerinden 20 mL alınarak yöntem uygulandı. L2 ligandı ile Au^{3+} ve Pd^{2+} , L3 ligandı ile Au^{3+} tayini için ise dere ve deniz suyu numunelerinden 10 mL'lik hacimler kullanıldı.

2.5.2. Sertifikalı Referans Materyallerinin Hazırlanması

Geliştirilen her bir DSSME yöntemi için kumlu toprak CRM-SA-C Sandy Soil C ve CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyalleri kullanıldı. L1 için, su referansından 8,0 mL alınarak toplam hacim ultra saf su ile 10 mL olacak şekilde seyreltilip geliştirilen mikroekstraksiyon metodu uygulandı.

Toprak numunesi referans madde içeriğindeki Cd^{2+} iyonlarının tayini için ise 0,1 g CRM-SA-C mikrodalgada parçalandıktan sonra 25 mL'lik stok çözeltisi hazırlandı. Bu stok çözeltiden 0,35 mL alınarak toplam hacim ultra saf su ile 10 mL olacak şekilde seyreltilerek geliştirilen metot uygulandı.

L2 ve L3 ile Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde ise geliştirilen yöntemler için yalnızca toprak standart referans maddesi CRM-SA-C Sandy Soil C kullanıldı. Aynı şekilde mikrodalgada parçalanan CRM-SA-C (0,40 g) için 25 mL'lik stok çözeltisi hazırlandı. L2 ligandı ile yapılan çalışmada Au^{3+} iyonları tayini için hazırlanan stok çözeltiden 1,25 mL, Pd^{2+} iyonları tayini için ise 8,0 mL alınarak, toplam hacim 10 mL olacak şekilde seyreltilerek geliştirilen metot uygulandı.

L3 kullanılarak Au^{3+} iyonları tayini için CRM-SA-C stok çözeltisinden 3,0 mL alınarak, toplam hacim ultra saf su ile 10 mL olacak şekilde seyreltilerek geliştirilen metot uygulandı.

3. BULGULAR

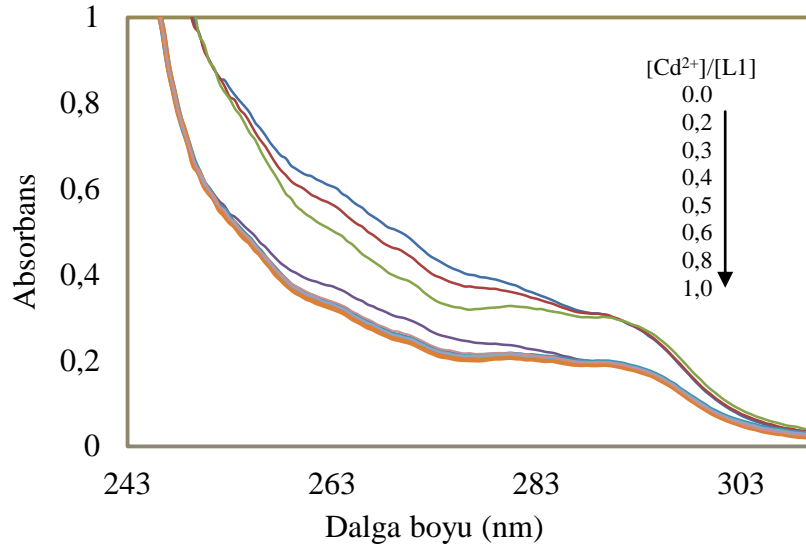
3.1. Kullanılan Ligandların İncelenen Metal İyonları ile Oluşturduğu Kompleks Stokiyometrilerinin Tayini

İncelenen metal iyonlarının ligandlarla olan kompleks stokiyometrisi mol oranlar yöntemine göre belirlendi [85, 86]. Bu amaçla, metanolla hazırlanan, 2,0 mL $1,2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} L1 çözeltisi üzerine pH değeri 6,5 olan $1,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} Cd^{2+} çözeltisinin uygun hacimlerinden eklenerek toplam hacim 4 mL'ye metanol kullanılarak tamamlandı. Oluşan kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu tespit edebilmek için Uv-Vis spektrofotometresi ile 200-800 nm dalga boyu arasında tarama yapıldı.

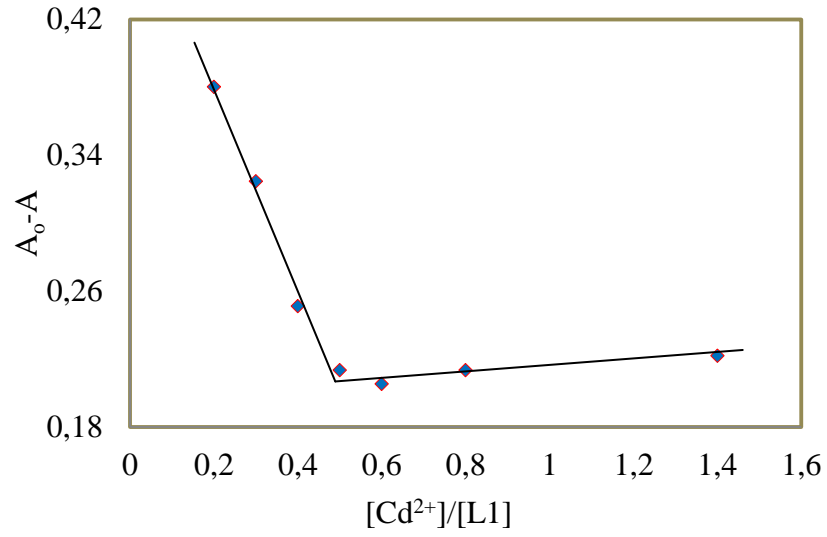
L2 ligandının Pd^{2+} ve Au^{3+} iyonları ile olan kompleksleşme özelliklerinin incelenmesi amacı ile metanolde hazırlanan $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} L2 çözeltisi üzerine $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} Pd^{2+} (pH=1,5) ve Au^{3+} (pH=5,5) iyonlarının uygun hacimlerinden eklenerek toplam hacim 4,0 mL'ye metanolla tamamlandı. Daha sonra her iki iyon için 200-800 nm dalga boyu aralığında Uv-Vis spektrofotometresi ile tarama yapıldı. Aynı işlemler L3 ligandınının ($1,2 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) metanoldeki çözeltisine uygulandı. Bu amaçla pH değeri 5 olan $1,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} Au^{3+} (pH=5,0) çözeltisinden alınan 40-200 μL arasındaki hacimler L3 çözeltisine eklenerek toplam hacim 4,0 mL'ye metanolla tamamlanarak, Uv-Vis spektrofotometresi ile 200-800 nm arasında tarama yapıldı.

Bu çalışmada kompleks stokiyometrilerinin belirlenmesi için UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülen absorbans değerleri kullanılarak metal/ligand ($[M]/[L]$)'a karşı A_0-A değerleri ile grafik çizildi. Burada A_0 sadece ligandı içeren çözeltinin absorbansını, A ise metal katyonunu içeren kompleksin absorbansını temsil eder. Bu grafiklerden elde edilen doğruların kesiştiği noktadan X eksenine dikme indirildiğinde o eksen üzerindeki değer M:L oranı yani kompleksin stokiyometrisini verir.

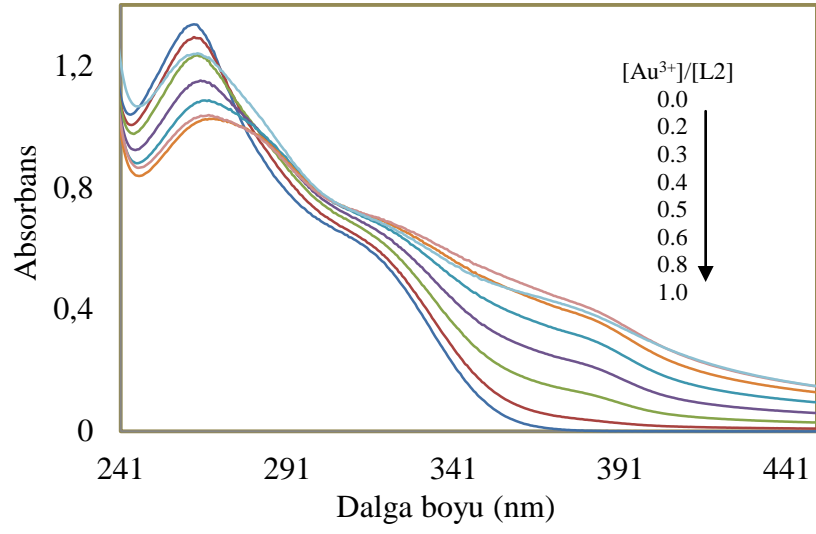
L1, L2 ve L3 için spektrofotometrik ölçümlere ait veriler Şekil 17-24 arasında, çalışılan ligandların incelenen metal katyonları ile oluşturdukları kompleks stokiyometrisi ise Tablo 10'da gösterildi.



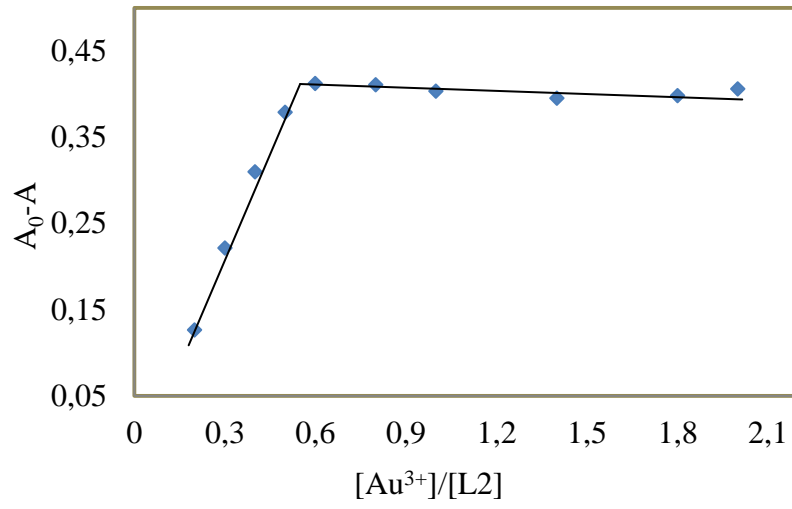
Şekil 17. 240-310 nm arasındaki L1 absorpsiyonu üzerine değişen Cd²⁺ konsantrasyonunun etkisi; [L1]: $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [Cd²⁺]: $1,2 \times 10^{-5} - 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



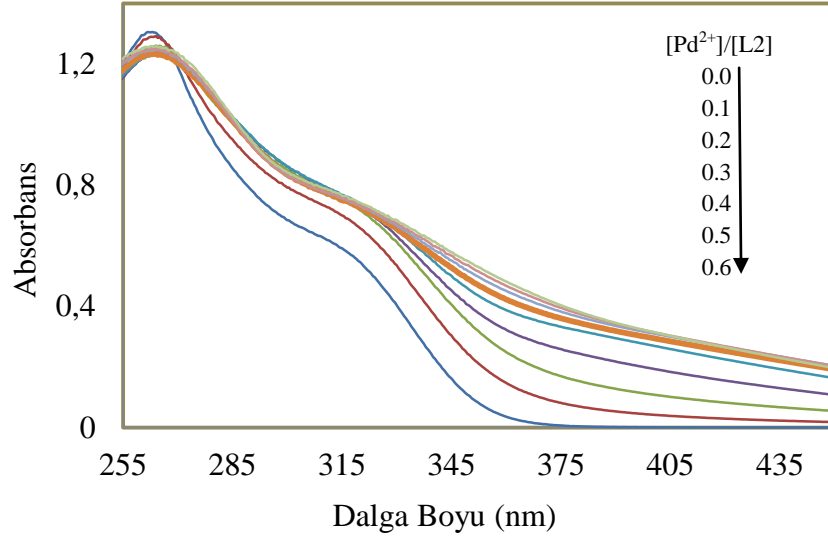
Şekil 18. L1-Cd²⁺ için mol oranlar grafiği, (275 nm)



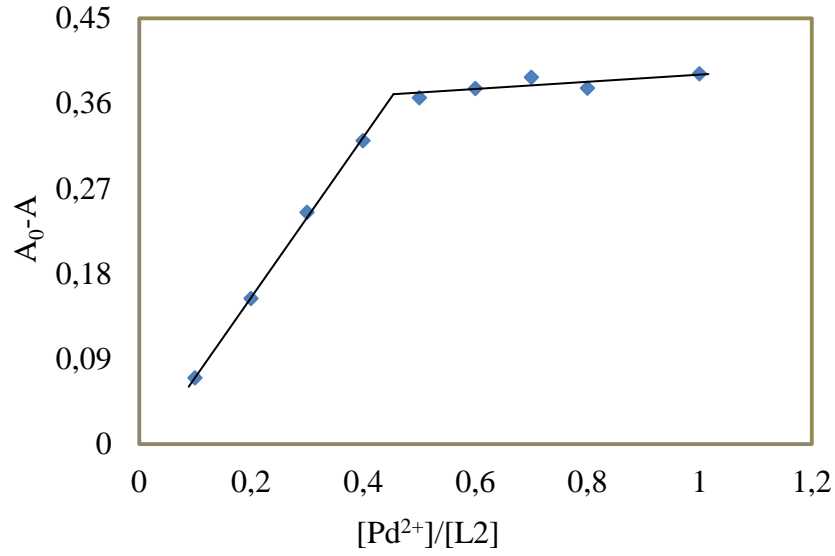
Şekil 19. 240-440 nm arasındaki L2 absorpsiyonu üzerine değişen Au³⁺ konsantrasyonunun etkisi; [L2]: $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, [Au³⁺]: $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹



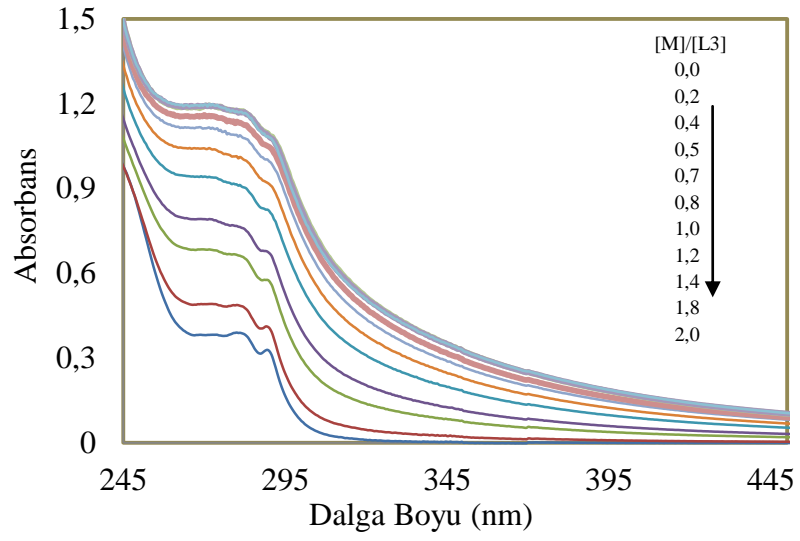
Şekil 20. L2-Au³⁺ için mol oranlar grafiği, (380 nm)



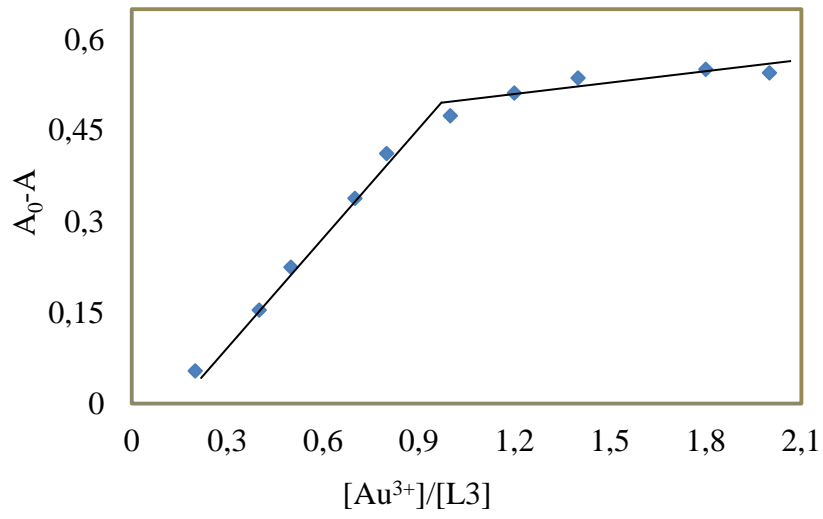
Şekil 21. 240-440 nm arasındaki L2 absorpsiyonu üzerine değişen Pd²⁺ konsantrasyonunun etkisi; [L2]: 5×10^{-6} mol L⁻¹, [Pd²⁺]: $5,0 \times 10^{-7}$ – $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹



Şekil 22. L2- Pd²⁺ için mol oranlar grafiği, (380 nm)



Şekil 23. 245-450 nm arasındaki L3 absorpsiyonu üzerine değişen Au³⁺ konsantrasyonunun etkisi; [L3]: $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, [Au³⁺]: $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹



Şekil 24. L3-Au³⁺ için mol oranlar grafiği, (316 nm)

Tablo 10. Çalışılan ligandların belirtilen katyonlara karşı oluşturdukları komplekslerin spektrofotometrik ölçümlerden faydalanarak belirlenmiş kompleks stokiyometrilere

Metal katyonu	Ligand	Kompleks stokiyometrisi [M]/[L]
Cd ²⁺	L1	1:2
Au ³⁺	L2	1:2
Pd ²⁺	L2	1:2
Au ³⁺	L3	1:1

3.2. Geri Kazanım Üzerine Etki Eden Faktörler

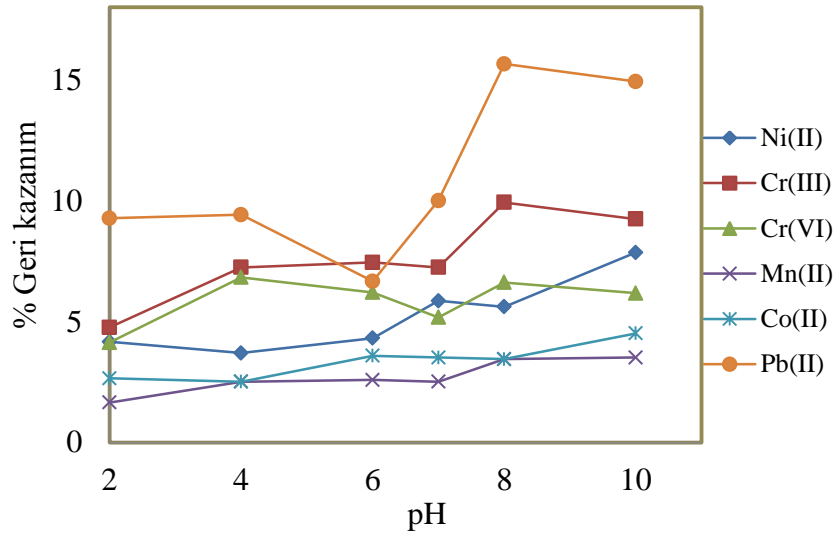
Gerçekleştirilen DSSME yöntemleri ile analit iyonlarının geri kazanımları üzerine pH, HNO₃ konsantrasyonu, ligand miktarı, dispersif sıvı hacmi, ekstraksiyon sıvısı hacmi, dispersif sıvı türü, ekstraksiyon sıvısı türü, numune hacmi, bekleme süresi, santrifüj süresi ve yabancı iyon etkisi gibi parametrelerin etkileri incelendi. Yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans materyaller kullanıldı ve ayrıca katı ve su numuneleri matriksine ekleme/geri kazanma çalışmaları yapıldı.

3.2.1. Geri Kazanım Üzerine pH Etkisi

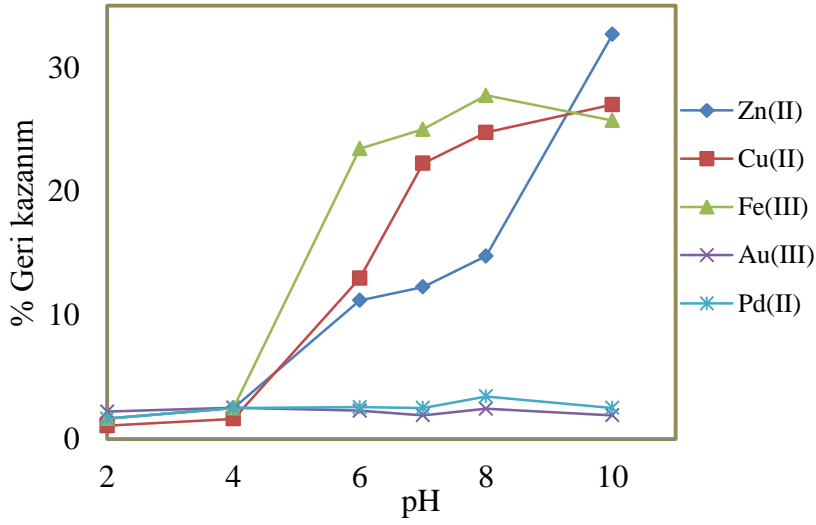
Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılarak analizi yapılmak istenen tüm metal iyonları için en yüksek geri kazanım değerlerinin bulunması amacı ile pH 2,0-10,0 aralığı tarandı. Elde edilen verilerden L1 ligandı ile Ni²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Au³⁺, Pd²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının pH ile geri kazanım değerleri arasındaki değişim Şekil 25-27'de gösterildi.

L2 ligandı ile Ni²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Cd²⁺, Co²⁺, nin pH ile geri kazanımlarının değişimi Şekil 28-29'da ve L2 ile Au³⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının geri kazanım değerleri ve pH arasındaki değişim Tablo 11 ve Şekil 30'da gösterildi. Ayrıca L2 ile Pd²⁺, nin geri kazanım değerleri asidik pH'larda daha yüksek olduğundan bu metal iyonu için ayrıca HNO₃ konsantrasyonunun etkisi de gösterildi (Şekil 31).

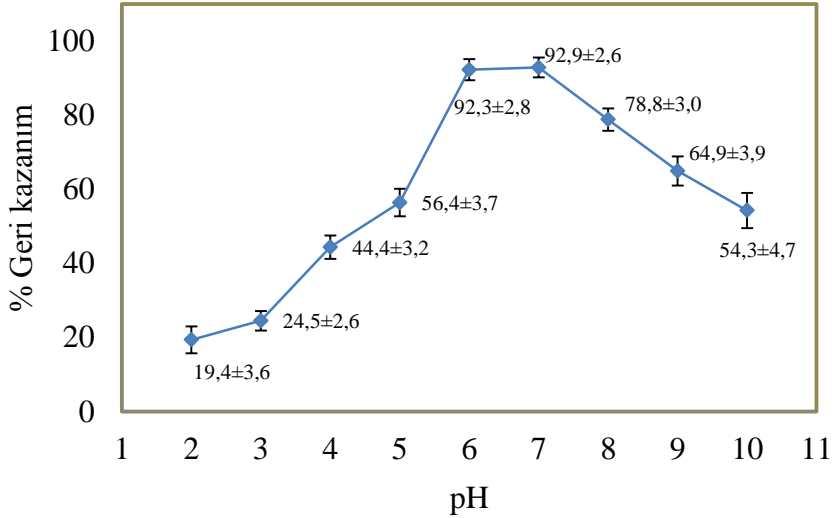
Analit iyonlarının geri kazanımının pH ile değişimini belirlemek için L3 ligandı ile pH 2,0-10,0 arasında inceleme yapıldı. L3 ile Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının geri kazanım değişimleri Şekil 32-35'deki grafiklerde gösterildi. Bunun yanında L3 ile Au^{3+} iyonlarının geri kazanım değerleri asidik pH ortamında daha yüksek olduğundan bu iyon için ayrıca HNO_3 konsantrasyonunun etkisi de araştırıldı (Şekil 36).



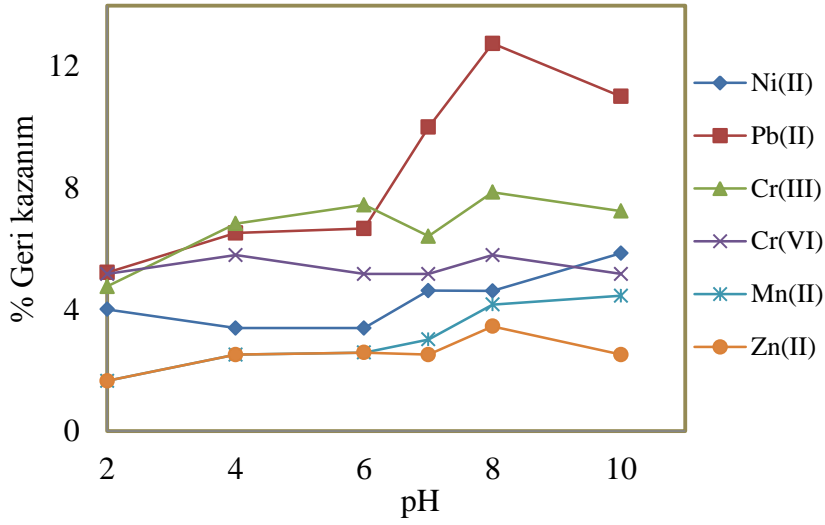
Şekil 25. L1 ile Ni^{2+} (0,5 μg), Cr^{3+} (0,8 μg), Cr^{6+} (0,8 μg), Mn^{2+} (0,1 μg), Co^{2+} (0,5 μg) ve Pb^{2+} (1,0 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



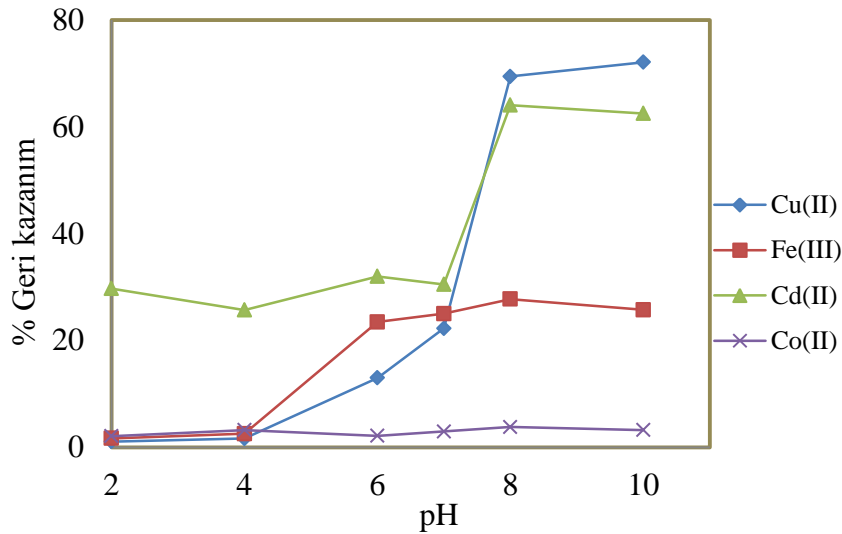
Şekil 26. L1 ile Zn^{2+} (0,1 μg), Cu^{2+} (0,5 μg), Fe^{3+} (0,5 μg), Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımını üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , $CHCl_3$: 250 μL bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



Şekil 27. L1 ile Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımını üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , $CHCl_3$: 250 μL bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



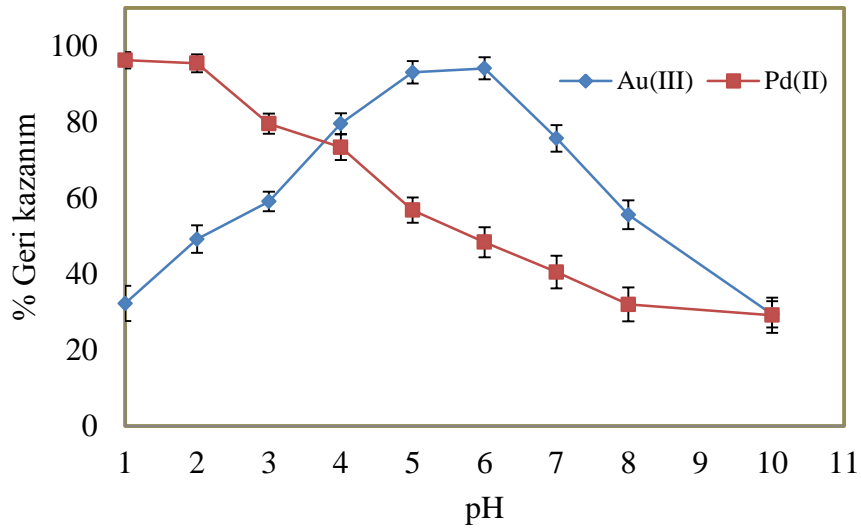
Şekil 28. L2 ile Ni^{2+} (0,5 μg), Pb^{2+} (1,0 μg), Cr^{3+} (0,8 μg), Cr^{6+} (0,8 μg), Mn^{2+} (0,1 μg) ve Zn^{2+} (0,1 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



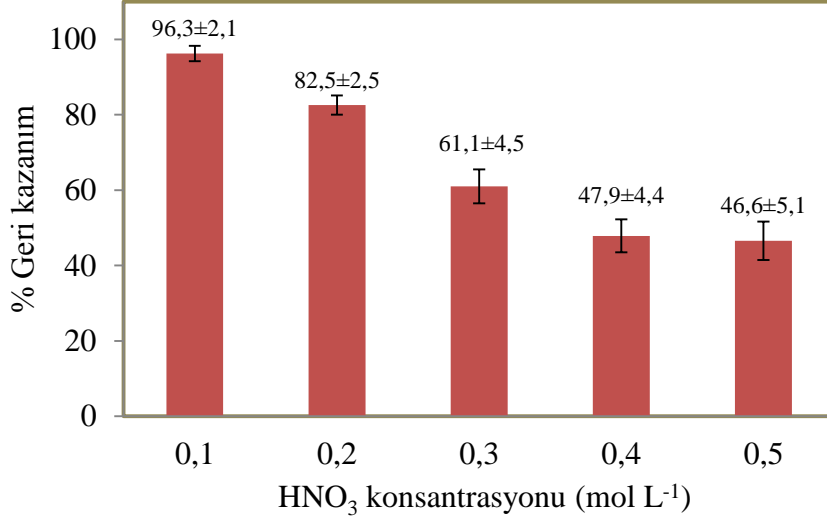
Şekil 29. L2 ile Cu^{2+} (0,5 μg), Fe^{3+} (0,5 μg), Cd^{2+} (0,1 μg) ve Co^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

Tablo 11. pH'nin Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanımına etkisi (L2)

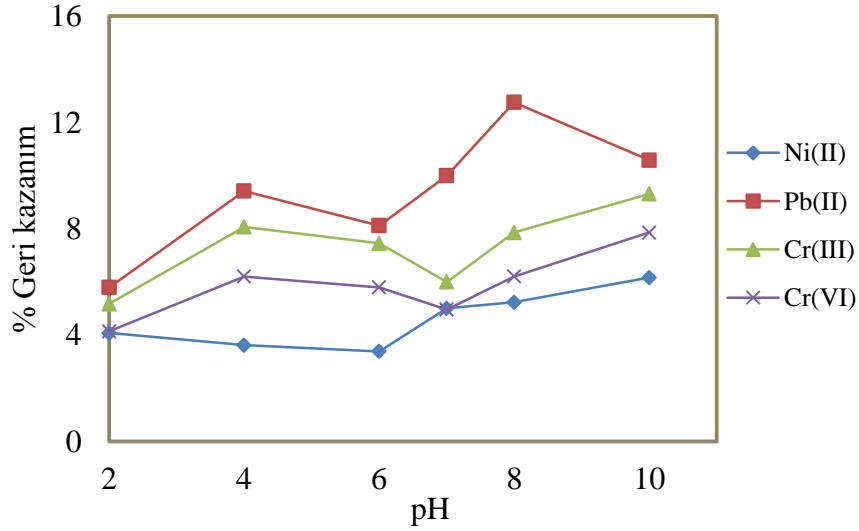
pH	% Geri kazanım	
	Au^{3+}	Pd^{2+}
2	$49,2 \pm 3,6$	$95,5 \pm 3,7$
3	$59,1 \pm 2,6$	$79,6 \pm 2,7$
4	$79,6 \pm 2,7$	$73,3 \pm 3,3$
5	$93,1 \pm 2,9$	$56,8 \pm 2,3$
6	$94,1 \pm 2,9$	$48,3 \pm 3,7$
7	$75,7 \pm 3,5$	$40,5 \pm 3,7$
8	$55,5 \pm 3,8$	$31,9 \pm 2,5$
10	$29,4 \pm 3,5$	$29,1 \pm 2,2$



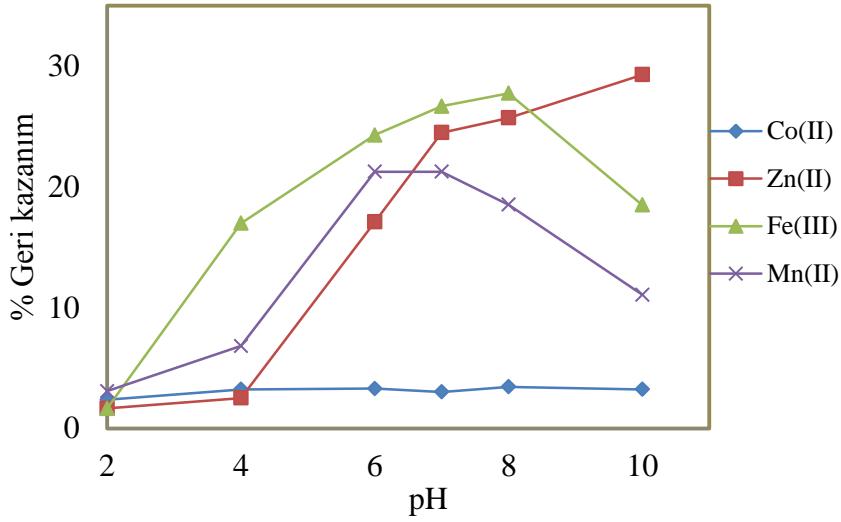
Şekil 30. L2 ile Au^{3+} ($0,5 \mu\text{g}$) ve Pd^{2+} ($0,5 \mu\text{g}$) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), Au^{3+} için 1200 μL CH_3OH , Pd^{2+} için 1200 μL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 125 μL CCl_4 , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3



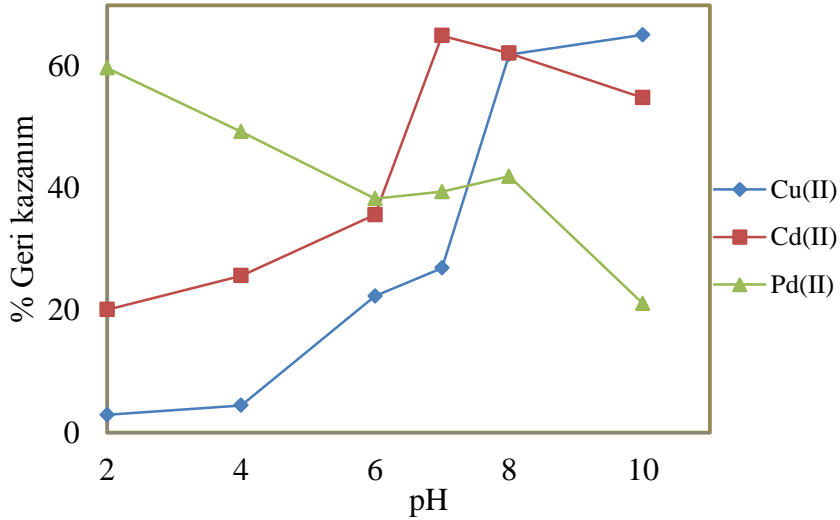
Şekil 31. L2 ile Pd²⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine HNO₃ konsantrasyonu etkisi; numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), C₂H₅OH: 1200 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3



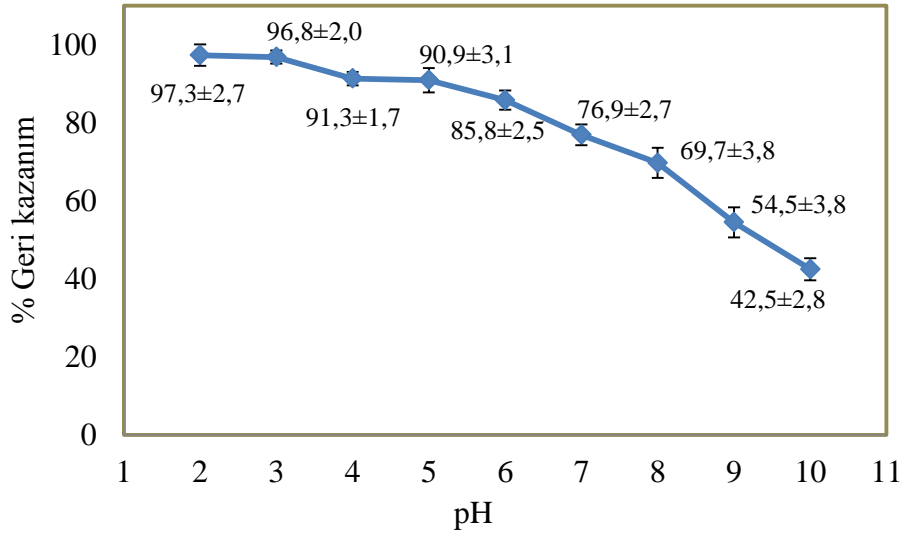
Şekil 32. L3 ile Ni²⁺ (0,5 µg), Pb²⁺ (1,0 µg), Cr³⁺ (0,8 µg) ve Cr⁶⁺ (0,8 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CH₃OH: 1000 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3



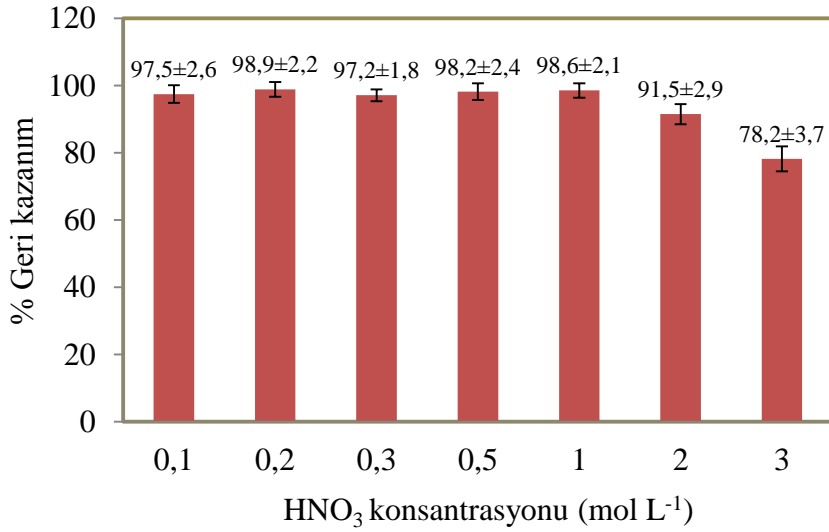
Şekil 33. L3 ile Co^{2+} (0,5 μg), Zn^{2+} (0,1 μg), Fe^{3+} (0,5 μg) ve Mn^{2+} (0,1 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



Şekil 34. L3 ile Cu^{2+} (0,5 μg), Cd^{2+} (0,1 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 150 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



Şekil 35. L3 ile Au^{3+} ($0,5 \mu\text{g}$) iyonlarının geri kazanımı üzerine pH etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



Şekil 36. L3 ile Au^{3+} ($0,5 \mu\text{g}$) iyonlarının geri kazanımı üzerine HNO_3 konsantrasyonu etkisi; numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

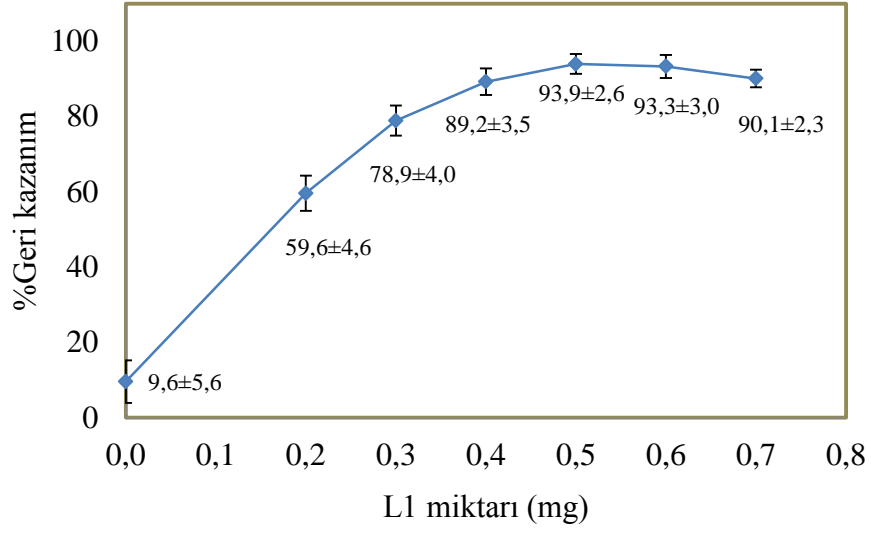
3.3.2. Geri Kazanım Üzerine Ligant Miktarının Etkisi

Metal iyonlarının geri kazanımları üzerine pH etkisi incelendikten sonra alınan sonuçlar değerlendirilerek L1 ligandı için Cd^{2+} , L2 için Au^{3+} ve Pd^{2+} , L3 için ise Au^{3+} iyonlarının dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile zenginleştirilmelerine karar verildi.

Cd^{2+} iyonu geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi, 0-0,7 mg (0-175 μL mL % 0,4 (a/v)) aralığında incelendi (Şekil 37). Bu amaçla 0,075 μg Cd^{2+} içeren çözeltinin pH değeri 6,5 olarak ayarlandı ve içeriğinde 0-0,7 mg arasında değişen miktarlarda L1 ligandı bulunan ekstraksiyon çözeltileri ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$) Cd^{2+} içeren çözelti ortamına ilave edildi. Santrifüj işleminden sonra organik faz sulu fazdan ayrıldı ve analit derişimi FAAS ile tayin edildi.

Au^{3+} ve Pd^{2+} geri kazanımları üzerine L2 miktarının etkisini incelemek için 0-0,7 mg (0-175 μL , % 0,4 (a/v)) aralığında değişen miktarlarda L2 ligandı çözeltisi kullanıldı. 0,5 μg Au^{3+} içeren çözeltinin pH değeri 5,5 olarak ayarlanırken, Pd^{2+} iyonlarının ekstraksiyonu için pH değeri 1,5 olarak ayarlandı. Dispersif sıvı olarak Au^{3+} için CH_3OH , Pd^{2+} için $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ekstraksiyon sıvısı olarak da her iki element için CCl_4 kullanılarak geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi bu iyonları içeren çözeltilere ayrı ayrı uygulandı (Tablo 12, Şekil 38).

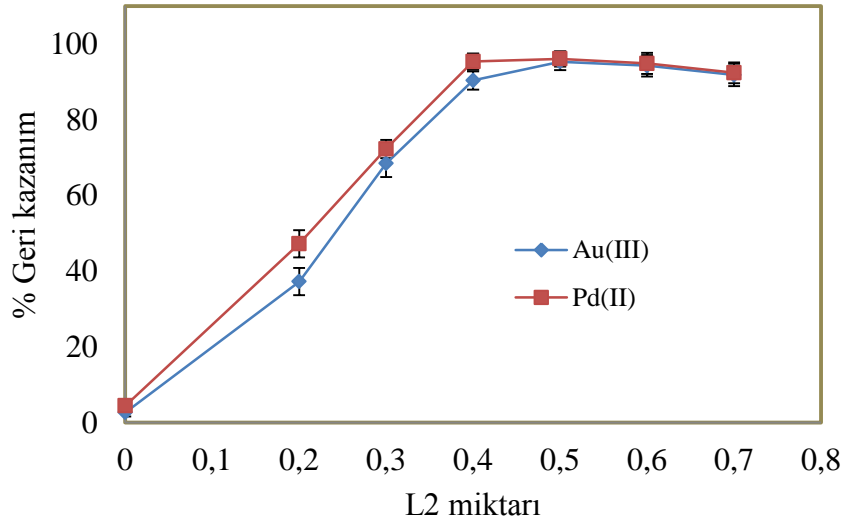
Au^{3+} iyonlarının geri kazanımları üzerine etkilerini incelemek için 0-0,7 mg (0-175 μL , % 0,4 (a/v)) aralığında değişen miktarlarda L3 ligandı çözeltisi kullanıldı. Bu amaçla model çözelti olarak 0,5 μg Au^{3+} içeren 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortamda çalışıldı. Farklı miktarlarda L3 ligandını içeren ekstraksiyon çözeltileri ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CCl}_4$) ile çalışıldı. Metot, analit iyonlarını içeren çözeltilere uygulandıktan sonra Au^{3+} derişimi FAAS ile tayin edildi (Şekil 39).



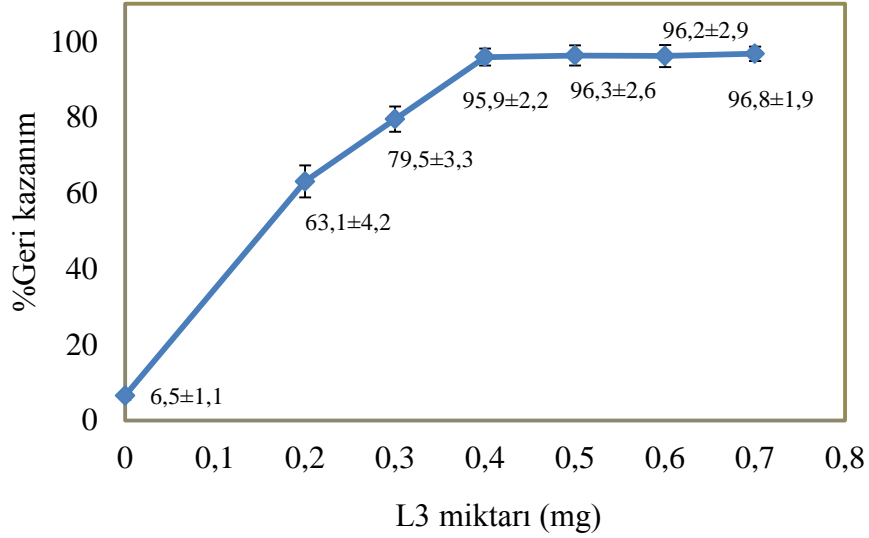
Şekil 37. Cd^{2+} ($0,075 \mu g$) iyonlarının geri kazanımı üzerine L1 miktarının etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, CH_3OH : $1000 \mu L$, $CHCl_3$: $250 \mu L$, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

Tablo 12. Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanımına L2 miktarının etkisi

L2 miktarı (mg)	% Geri kazanım	
	Au^{3+}	Pd^{2+}
0	$2,7 \pm 1,2$	$4,4 \pm 1,4$
0,2	$37,3 \pm 3,6$	$47,2 \pm 3,7$
0,3	$68,5 \pm 3,6$	$72,3 \pm 2,4$
0,4	$90,4 \pm 2,4$	$95,4 \pm 1,8$
0,5	$95,3 \pm 2,1$	$96,1 \pm 2,1$
0,6	$94,3 \pm 1,2$	$94,8 \pm 2,8$
0,7	$91,8 \pm 1,6$	$92,4 \pm 2,7$



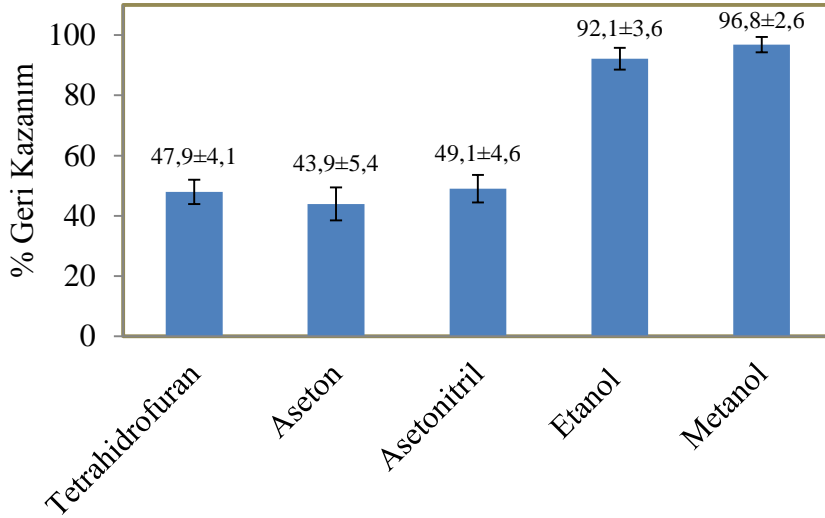
Şekil 38. Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine L2 etkisi; Au^{3+} için pH= 5,5, Pd^{2+} için pH= 1,5, numune hacmi: 10 mL, Au^{3+} için 1200 μL CH_3OH , Pd^{2+} için 1200 μL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



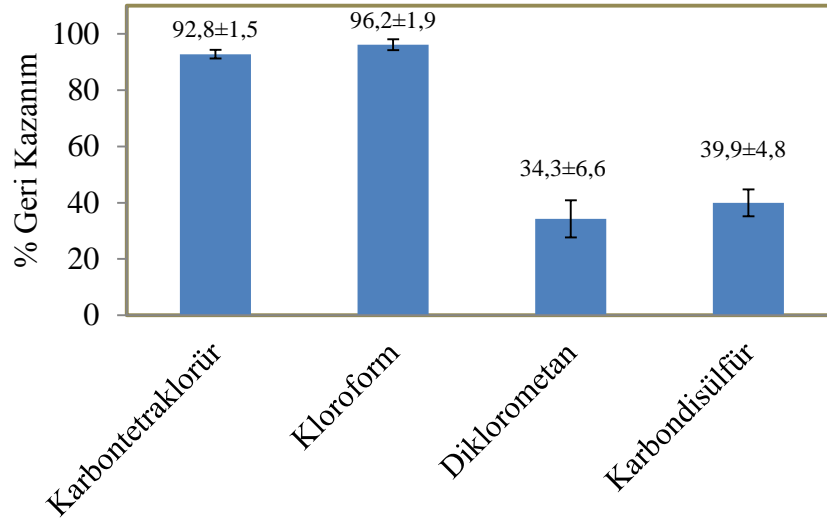
Şekil 39. Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine L3 miktarının etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 ortam, numune hacmi: 10 mL, CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

3.3.3. Geri Kazanım Üzerine Dispersif – Ekstraksiyon Çözücüsü Türünün Etkisi

Dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsü türünün geri kazanım değerlerine olan etkisinin incelenmesi amacı ile dispersif çözücü olarak metanol, etanol, aseton, tetrahidrofuran ve asetonitril kullanıldı. Ekstraksiyon çözücüsü olarak ise kloroform, karbondioksit, diklorometan ve karbondisülfür seçildi. Daha önce bahsedildiği gibi pH değerleri istenilen değere ayarlanmış model çözeltiler kullanıldı. Son olarak optimize şartlarda geliştirilen DSSME yöntemleri herbir analit iyonu için ayrı ayrı uygulandı. Dispersif sıvı ve ekstraksiyon çözücüsü türünün geri kazanım değerleri üzerine olan etkileri Şekil 40-45 ve Tablo 13, 14’de gösterildi.



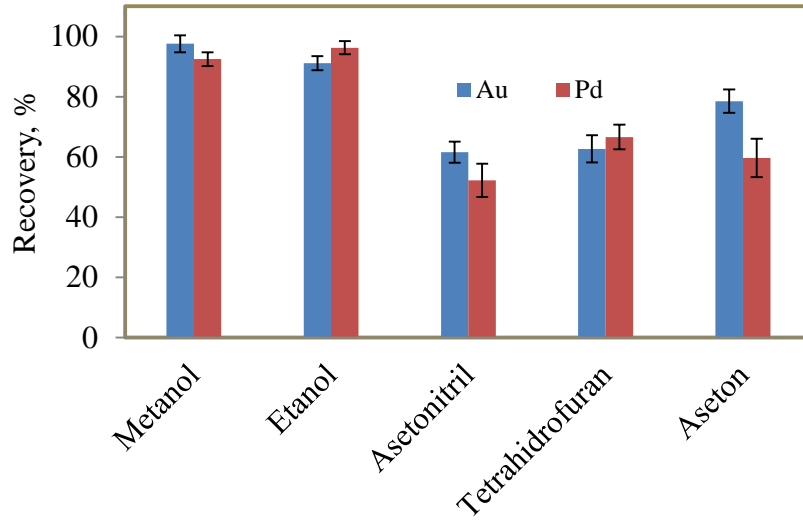
Şekil 40. Cd^{2+} ($0,075\mu g$) iyonlarının geri kazanımı üzerine dispersif sıvı türünün etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), dispersif sıvı: 1000 μL , $CHCl_3$: 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3



Şekil 41. Cd^{2+} ($0,075 \mu\text{g}$) iyonlarının geri kazanımı üzerine ekstraksiyon sıvısı türünün etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , ekstraksiyon sıvısı: 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

Tablo 13. Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanımına dispersif sıvı türünün etkisi (L2)

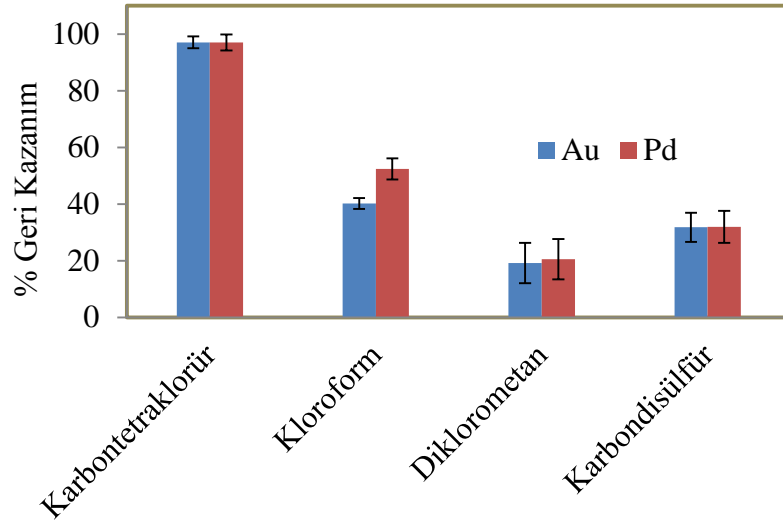
Dispersif sıvı türü	% Geri kazanım Au^{3+}	% Geri kazanım Pd^{2+}
Tetrahidrofuran	62,7 ± 4,5	66,6 ± 4,2
Aseton	78,5 ± 3,9	59,7 ± 6,4
Asetonitril	61,5 ± 3,5	52,2 ± 5,5
Etanol	91,1 ± 2,4	96,3 ± 2,2
Metanol	97,5 ± 2,8	92,5 ± 2,3



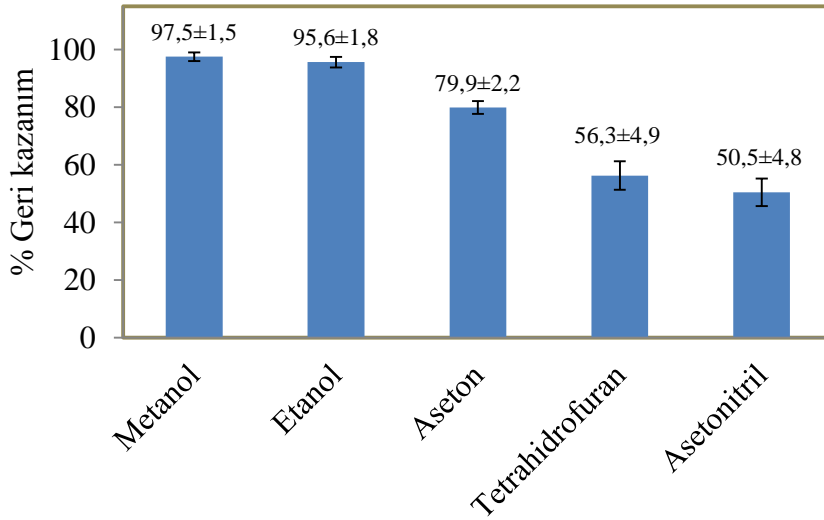
Şekil 42. Au³⁺ (0,5 µg) ve Pd²⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine dispersif sıvısı türü etkisi; Au³⁺ için pH=5,5, Pd²⁺ için pH= 1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), dispersif sıvı hacmi: 1200 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

Tablo 14. Au³⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon sıvısı türünün etkisi (L2)

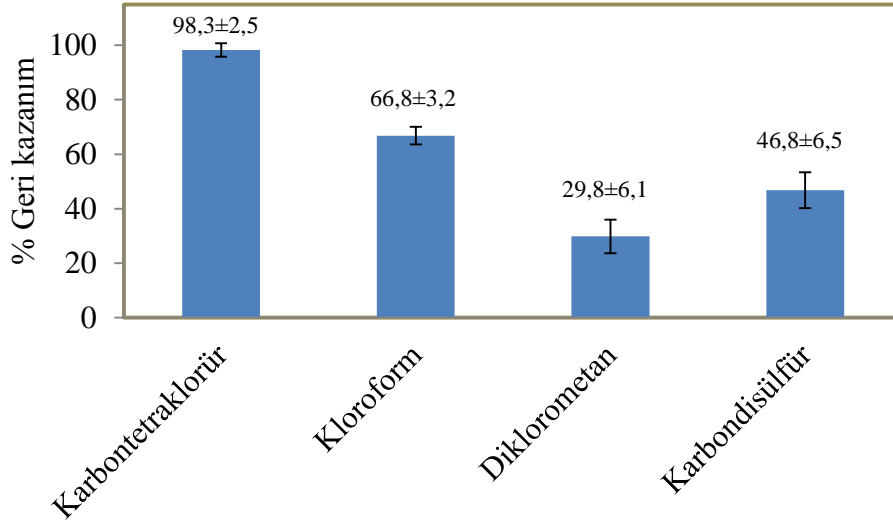
Ekstraksiyon sıvısı türü	% Geri kazanım Au ³⁺	% Geri kazanım Pd ²⁺
Karbontetraklorür (CCl ₄)	97,1 ± 2,1	97,0 ± 2,6
Kloroform (CHCl ₃)	40,2 ± 1,9	52,4 ± 3,7
Diklorometan (CH ₂ Cl ₂)	19,2 ± 7,1	20,6 ± 7,1
Karbondisülfür (CS ₂)	31,8 ± 5,2	31,9 ± 5,6



Şekil 43. Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine ekstraksiyon sıvısı türü etkisi; Au^{3+} için pH=5,5 Pd^{2+} için pH=1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), dispersif sıvı hacmi: 1200 μL CH_3OH (Au^{3+} için), 1200 μL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Pd^{2+} için), ekstraksiyon sıvısı hacmi: 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



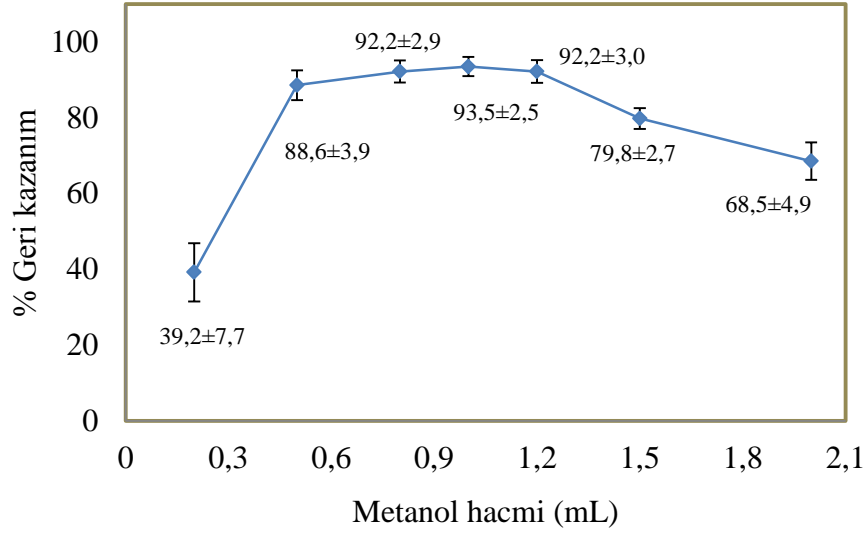
Şekil 44. Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine dispersif sıvı türü etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), dispersif sıvı hacmi: 1000 μL , CCl_4 hacmi: 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



Şekil 45. Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine ekstraksiyon sıvısı türü etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL , CH_3OH hacmi: 1000 μL , ekstraksiyon sıvısı hacmi: 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

3.3.4. Geri Kazanım Üzerine Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi

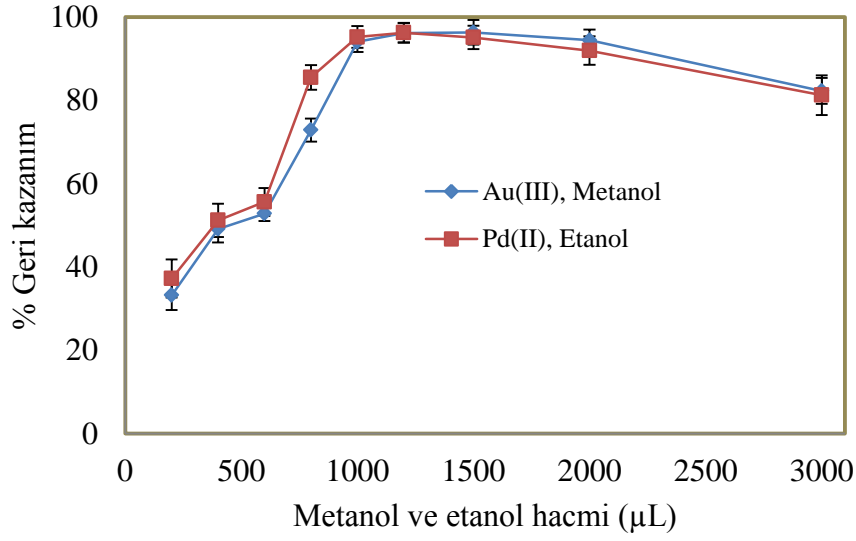
Dispersif sıvı hacminin analit iyonlarının geri kazanıma etkisinin incelenmesi amacı ile, L1 ligandı için kloroformun sabit hacmine karşılık artan metanol hacmi (Cd^{2+} için), L2 ligandı için karbontetraklorür'ün sabit hacmine karşılık artan metanol (Au^{3+} için) ve etanol hacmi (Pd^{2+} için), L3 ligandı için ise karbontetraklorürün sabit hacmine karşılık artan metanol hacmi (Au^{3+} için) etkileri incelendi. Sonuçlar Şekil 46-48'de gösterildi.



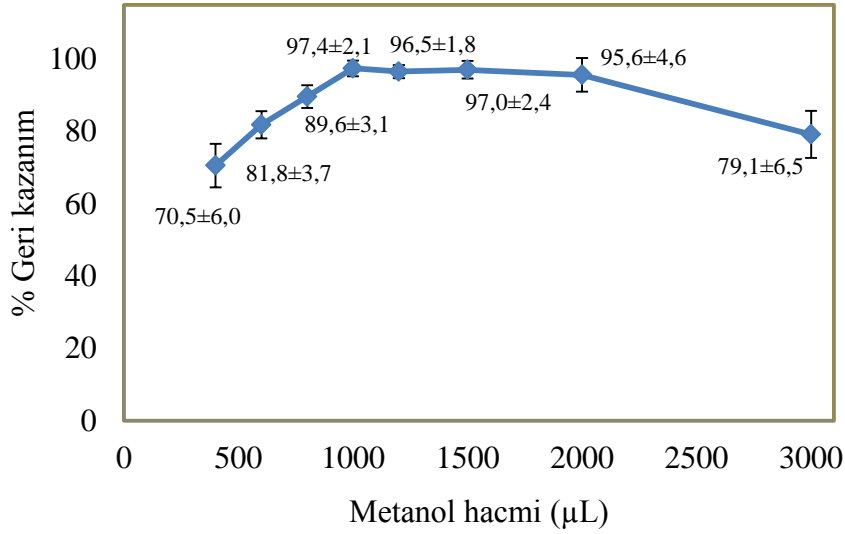
Şekil 46. Cd^{2+} ($0,075 \mu\text{g}$) iyonlarının geri kazanımı üzerine metanol hacminin etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), 250 μL CHCl_3 bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

Tablo 15. Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanımına metanol ve etanol hacminin etkisi (L2)

Dispersif sıvı hacmi (μL)	% Geri kazanım	
	Au^{3+} (metanol)	Pd^{2+} (Etanol)
200	33,2 ± 3,6	37,5 ± 4,6
400	49,1 ± 3,2	51,2 ± 3,9
600	52,9 ± 1,7	55,7 ± 3,3
800	72,8 ± 2,8	85,5 ± 2,9
1000	94,1 ± 2,5	95,2 ± 2,6
1200	96,2 ± 2,3	96,3 ± 2,3
1500	96,4 ± 1,9	95,1 ± 1,9
2000	94,5 ± 2,6	91,9 ± 3,4
3000	82,3 ± 3,1	81,3 ± 4,7



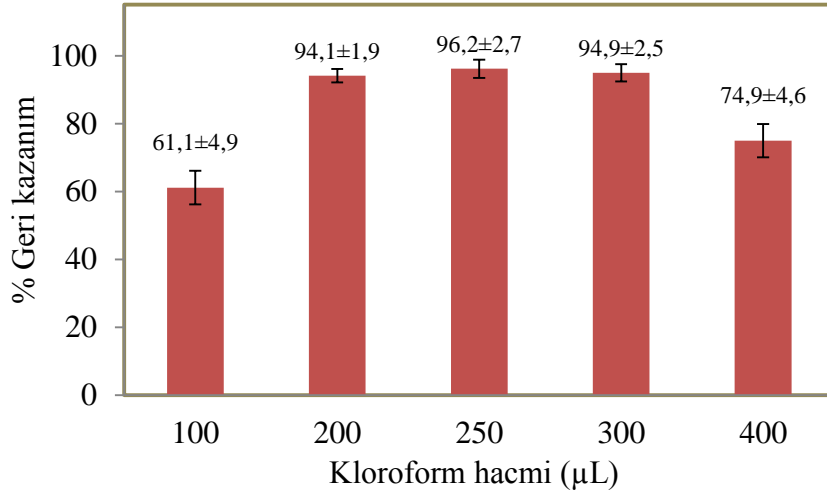
Şekil 47. Au^{3+} (0,5 µg) ve Pd^{2+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine metanol ve etanol hacminin etkisi; Au^{3+} için metanol, pH=5,5 Pd^{2+} için etanol, pH=1,5, numune hacmi: 10 mL L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CCl_4 : 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3



Şekil 48. Au^{3+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine metanol hacminin etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CCl_4 : 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

3.3.5. Geri Kazanım Üzerine Ekstraksiyon Çözücüsü Hacminin Etkisi

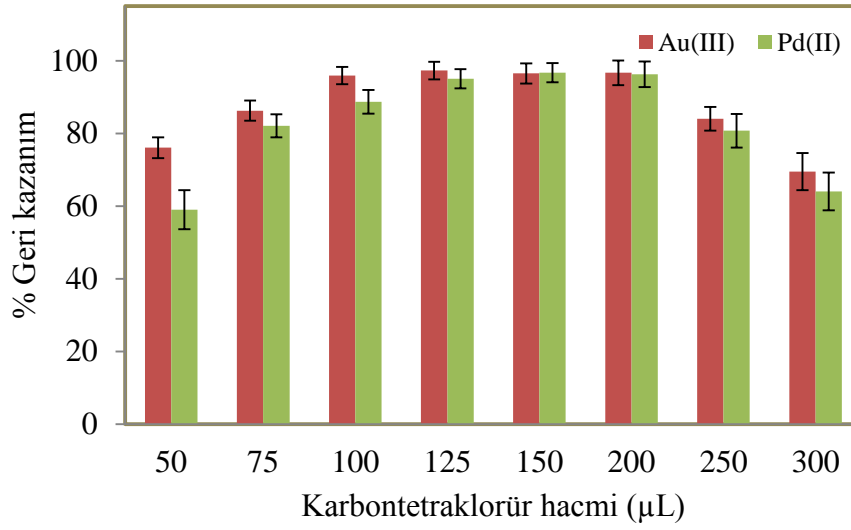
L1 ligandı için ekstraksiyon çözücüsü olarak CHCl_3 , L2 ve L3 için ise CCl_4 hacminin ekstraksiyon geri kazanımı üzerine etkileri incelendi. Bu amaçla Cd^{2+} ve Au^{3+} iyonlarını içeren model çözeltilere sabit metanol hacmine karşı artan hacimlerde ekstraksiyon çözücüsü, Pd^{2+} iyonu için ise dispersif sıvı olarak etanolün sabit hacmi kullanıldı. Elde edilen geri kazanım değerleri Şekil 49-51 ve Tablo 16'da gösterildi.



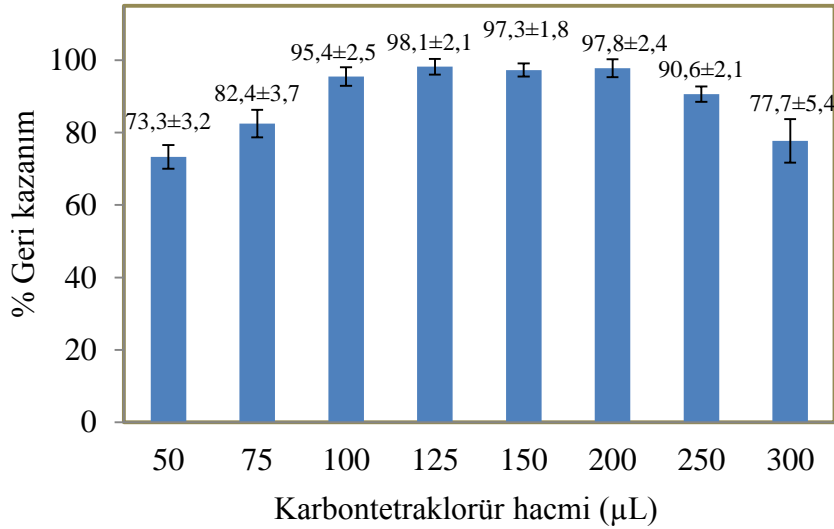
Şekil 49. Cd^{2+} ($0,075 \mu\text{g}$) iyonlarının geri kazanımını üzerine kloroform hacmi etkisi; $\text{pH}=6,5$, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

Tablo 16. Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanımına karbontetraklorür hacminin etkisi (L2)

Karbontetraklorür hacmi (µL)	% Geri Kazanım	
	Au^{3+}	Pd^{2+}
50	76,1 ± 2,8	58,9 ± 5,3
75	86,2 ± 2,7	82,1 ± 3,2
100	95,9 ± 2,3	88,7 ± 3,2
125	97,3 ± 2,5	95,1 ± 1,8
150	96,4 ± 2,7	95,7 ± 3,5
200	96,6 ± 3,4	95,5 ± 3,5
250	84,0 ± 3,4	80,7 ± 4,3
300	69,5 ± 6,1	64,6 ± 6,2



Şekil 50. Au^{3+} (0,5 µg) ve Pd^{2+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine karbondioklorür hacminin etkisi; Au^{3+} için pH=5,5, Pd^{2+} için pH=1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), Au^{3+} için CH_3OH hacmi: 1200 µL, Pd^{2+} için $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hacmi: 1200 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



Şekil 51. Au^{3+} (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine karbondioklorür hacminin etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 'li ortam, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), CH_3OH hacmi: 1000 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

3.3.6. Geri Kazanım Üzerine Bekleme Süresi, Santrifüj Hızı ve Santrifüj Süresinin Etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon sıvısı ve dispersif sıvı karışımı analit iyonlarını içeren sulu çözeltiye hızlıca enjekte edildiği zaman yüksek türbülans oluşur. Bulutumsu çözeltinin oluşmasından sonra ekstraksiyon sıvısı ve sulu örnek arasında ki yüzey alanı artar ve denge durumu çok hızlı sağlanır. Bu yüzden ekstraksiyon zamanı çok kısadır [87]. Bu amaçla optimize edilen şartlar altında ekstraksiyon bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresi gibi parametreler L1, L2 ve L3 ligandlarını kullanarak Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının sulu çözeltilerden geri kazanımlarına olan etkileri incelendi. Bulunan değerler Tablo 17-19'de gösterildi.

Tablo 17. L1 ile Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve santrifüj süresinin etkisi; pH=6,5, numune hacmi: 10 mL, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , $CHCl_3$: 250 μL , N:3

		% Geri Kazanım
Bekleme süresi (dakika)	3	93,6 \pm 2,2
	5	97,1 \pm 2,2
	10	97,2 \pm 2,7
	30	97,4 \pm 3,7
Santrifüj hızı (rpm)	1000	93,6 \pm 2,4
	3000	96,2 \pm 2,5
	4000	96,1 \pm 2,4
Santrifüj süresi (dakika)	3	97,6 \pm 2,1
	5	97,1 \pm 2,0
	10	95,2 \pm 3,4
	15	89,6 \pm 3,9

Tablo 18. L2 ile Au³⁺ (0,5 µg) ve Pd²⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve santrifüj süresinin etkisi; Au³⁺ için pH=5,5, Pd²⁺ pH=1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), 1200 µL CH₃OH (Au³⁺ için), 1200 µL C₂H₅OH (Pd²⁺ için), 125 µL CCl₄, N:3

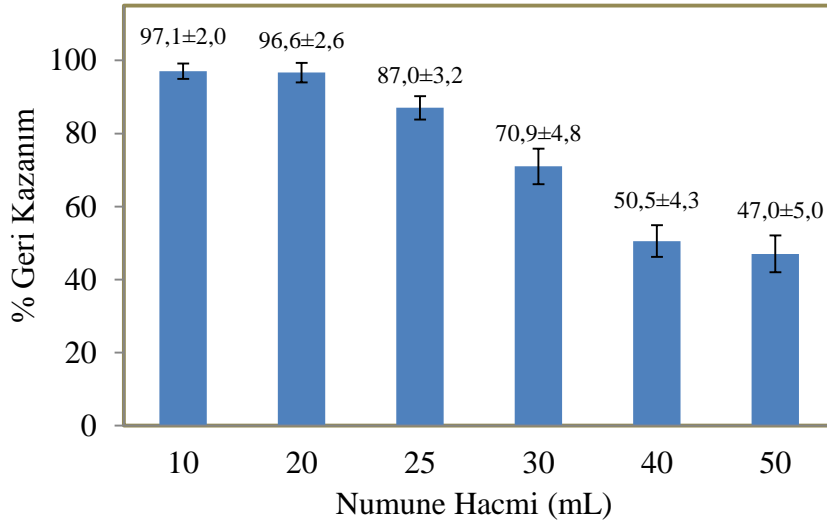
		% Geri Kazanım, Au ³⁺	% Geri Kazanım, Pd ²⁺
Bekleme süresi (dakika)	3	94,9 ± 1,5	95,6 ± 3,6
	5	96,9 ± 2,2	96,8 ± 2,7
	10	96,8 ± 2,9	96,3 ± 3,4
	30	95,9 ± 2,6	96,2 ± 3,2
Santrifüj hızı (rpm)	1000	94,6 ± 2,2	94,1 ± 2,5
	3000	97,5 ± 2,7	96,5 ± 2,1
	4000	97,2 ± 2,5	95,1 ± 2,7
Santrifüj süresi (dakika)	3	97,5 ± 1,8	96,9 ± 2,2
	5	97,2 ± 2,5	96,5 ± 2,4
	10	96,8 ± 2,6	96,4 ± 3,1
	15	96,1 ± 2,6	93,7 ± 4,2

Tablo 19. L3 ile Au³⁺(0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve , santrifüj süresinin etkisi; 0,2 mol L⁻¹ HNO₃, numune hacmi: 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL), 1000 µL CH₃OH, 125 µL CCl₄, N:3

		% Geri Kazanım
Bekleme süresi (dakika)	3	94,3 ± 2,4
	5	97,1 ± 2,6
	10	96,4 ± 1,9
	30	95,9 ± 2,7
Santrifüj hızı (rpm)	1000	93,4 ± 2,4
	3000	97,4 ± 1,7
	4000	96,7 ± 1,9
Santrifüj süresi (dakika)	3	96,9 ± 2,0
	5	96,6 ± 1,5
	10	95,6 ± 1,8
	15	95,2 ± 3,1

3.3.7. Geri Kazanım Üzerine Numune Hacmi Etkisi

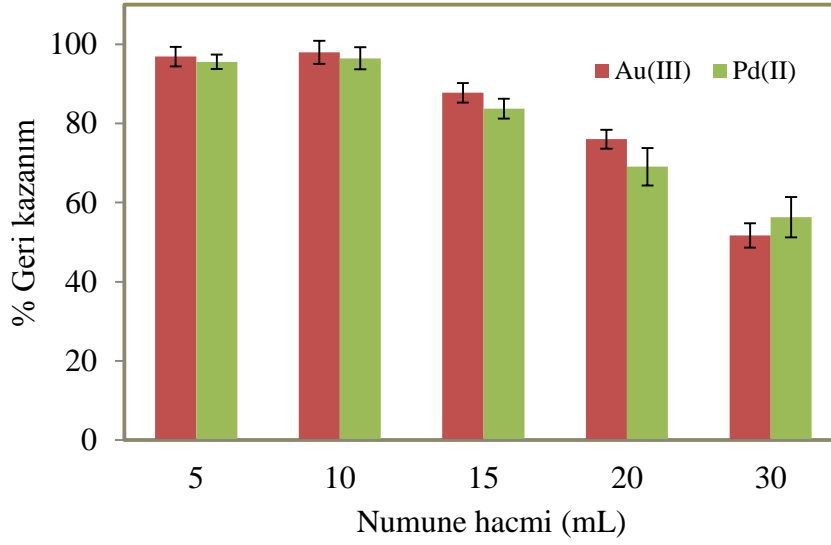
Çalışmanın bu kısmında analit iyonlarını içeren örnek çözeltinin hacminin değiştirilmesi ile % geri kazanımdaki değişimler incelendi. L1, L2 ve L3 ligandları için daha önceden optimize edilen pH, ligant miktarı, ekstraksiyon sıvısı türü ve hacmi, dispersif sıvısı türü ve hacmi gibi parametreler aynen korundu. Yapılan tüm deneyler için 5 dakika bekleme süresi, 3000 rpm santrifüj hızı ve 5 dakika santrifüj süresi optimum değerler olarak kullanıldı. Cd^{2+} , Au^{3+} ve Pd^{2+} , Au^{3+} iyonlarının geri kazanımları üzerine numune hacmi etkisi L1 için 10–50 mL, L2 ve L3 için ise 5–30 mL aralığında çalışıldı. Elde edilen geri kazanım sonuçları Şekil 52-54 ve Tablo 20’de gösterildi.



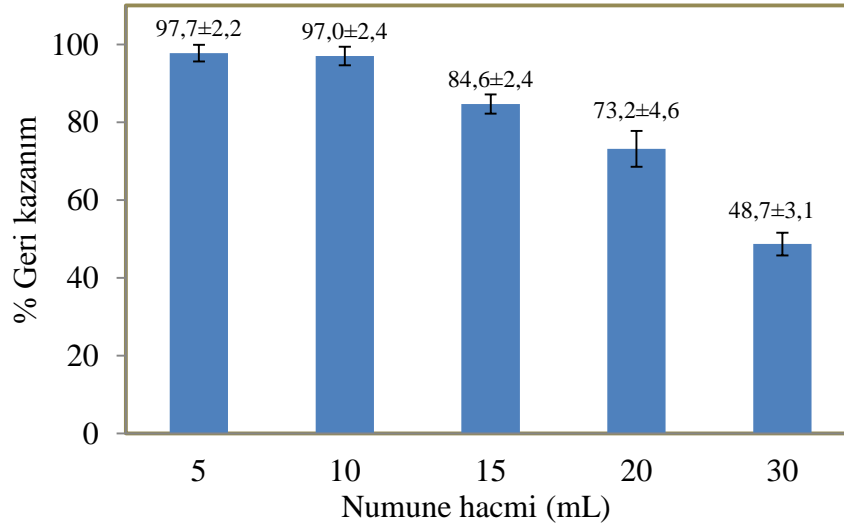
Şekil 52. L1 ile Cd^{2+} (0,075 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; pH=6,5, L1 miktarı: 0,5 mg (% 0,2 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL , 5 dk bekleme süresi, 3000 rpm de 3 dk santrifüj, N:3

Tablo 20. Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanımına numune hacminin etkisi (L2)

Numune hacmi (mL)	% Geri kazanım Au^{3+}	% Geri kazanım, Pd^{2+}
5	96,9 ± 2,5	95,6 ± 1,8
10	97,9 ± 2,9	96,5 ± 2,6
15	87,8 ± 2,4	83,7 ± 2,5
20	76,5 ± 2,4	69,1 ± 4,7
30	51,7 ± 3,1	56,3 ± 5,1



Şekil 53. Au^{3+} (0,5 μg) ve Pd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; Au^{3+} için $\text{pH}=5,5$, Pd^{2+} için $\text{pH}=1,5$, L2 miktarı; 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1200 μL (Au^{3+} için), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 1200 μL (Pd^{2+} için), CCl_4 hacmi: 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$



Şekil 54. Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune hacminin etkisi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 ortam, L3 miktarı: 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 μL), CH_3OH : 1000 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

3.3.8. Geri Kazanım Üzerine Yabancı İyon Etkisi

Bu çalışmada dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemiyle tayini yapılacak analit iyonları ile birlikte bulunup ölçüm basamağı esnasında girişim oluşturabilecek çeşitli anyon ve katyon türlerinin tolerans limitleri belirlenerek geri kazanımlara olan etkileri incelendi. Geliştirilen yöntemlerin içme suyu, dere suyu, deniz suyu ve cevher numunelerinin temel bileşimini oluşturan bazı iyonların analit iyonlarının geri kazanımları üzerine etkileri her ligant ve çalışılan katyon için ayrı ayrı incelendi. Yabancı iyon çalışmalarında her üç ligant için de maksimum geri kazanım değerlerinin elde edildiği optimizasyon parametreleri kullanıldı ve elde edilen sonuçlar Tablo 21-24’de gösterildi.

Tablo 21. L1 ile yapılan DSSME yönteminde Cd^{2+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; pH= 6,5, numune hacmi 20 mL, L1 miktarı: 0,5 mg, CH_3OH : 1000 μL , CHCl_3 : 250 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

İyon	Eklendiği tuz	Kons.(mg L ⁻¹)	% Geri kazanım, Cd
Na^+	NaCl	15000	94,2 ± 2,7
K^+	KCl	5000	93,3 ± 1,8
Ca^{2+}	CaCl_2	500	93,2 ± 2,1
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	300	94,1 ± 1,9
Ba^{2+}	BaCl_2	20	95,2 ± 1,6
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	10	95,4 ± 3,4
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	10	94,4 ± 1,1
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	15	95,7 ± 1,9
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	10	94,9 ± 2,1
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	5	95,4 ± 2,4
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	15	94,4 ± 2,1
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	10	95,1 ± 2,9
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$	10	94,3 ± 2,3
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	750	94,6 ± 2,1
HCO_3^-	NaHCO_3	1500	95,1 ± 2,2
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	50	94,4 ± 2,9
Karışım-1	*		95,6 ± 2,6
Karışım-2	**		92,5 ± 1,8

* 1500 mg L⁻¹ HCO_3^- , 500 mg L⁻¹ F^- , 400 mg L⁻¹ SO_4^{2-} , 30 mg L⁻¹, PO_4^{3-} , 200 mg L⁻¹ Ca^{2+} , 100 mg L⁻¹ Mg^{2+}

** 15 mg L⁻¹ Fe^{3+} , 10 mg L⁻¹ Ba^{2+} , 5 mg L⁻¹ Ni^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} Mn^{2+}

Tablo 22. L2 ile yapılan DSSME yönteminde Au^{3+} (0,5 μg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; pH= 5,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, CH_3OH : 1200 μL , CCl_4 : 125 μL , bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, $N:3$

İyon	Eklendiği tuz	Kons.(mg L ⁻¹)	% Geri kazanım, Au
Na^+	NaCl	15000	100,1 ± 2,3
K^+	KCl	5000	97,4 ± 2,7
Ca^{2+}	CaCl_2	500	96,9 ± 2,9
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	500	96,8 ± 1,2
Ba^{2+}	BaCl_2	50	96,1 ± 2,1
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	40 ^a	99,0 ± 3,2
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	20	95,9 ± 1,5
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	25	97,2 ± 2,9
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	20	96,9 ± 2,2
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	80 ^a	100,6 ± 2,2
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	100 ^b	104,6 ± 2,3
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	30 ^a	101,3 ± 2,8
EDTA	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150	97,7 ± 2,5
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	20	94,3 ± 2,2
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	750	94,2 ± 2,2
F ⁻	NaF	3000	102,1 ± 2,7
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	400	95,1 ± 2,9
Karışım-1	*		102,0 ± 4,2
Karışım-2	**		97,8 ± 4,0

* 1500 mg L⁻¹ HCO_3^- , 2000 mg L⁻¹ F⁻, 400 mg L⁻¹ SO_4^{2-} , 100 mg L⁻¹ PO_4^{3-} , 200 mg L⁻¹ Ca^{2+} , 200 mg L⁻¹ Mg^{2+}

** 15 mg L⁻¹ Al^{3+} , 50 mg L⁻¹ Fe^{3+} , 50 mg L⁻¹ Cu^{2+} , 15 mg L⁻¹ Pb^{2+} , 15 mg L⁻¹ Pb^{2+} , 15 mg L⁻¹ Ni^{2+} , 15 mg EDTA, 15 mg NaF

^a15 mg EDTA, ^b20 mg NaF

Tablo 23. L2 ile yapılan DSSME yönteminde Pd²⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; pH= 1,5, numune hacmi: 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, C₂H₅OH: 1200 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

İyon	Eklendiği tuz	Kons.(mg L ⁻¹)	% Geri kazanım, Pd
Na ⁺	NaCl	15000	99,2 ± 1,6
K ⁺	KCl	5000	96,9 ± 2,2
Ca ²⁺	CaCl ₂	500	96,7 ± 2,6
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	300	96,5 ± 1,3
Ba ²⁺	BaCl ₂	50	96,1 ± 2,1
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂	25	98,9 ± 2,1
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	25	95,9 ± 1,5
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	25	97,2 ± 2,9
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	25	96,9 ± 2,2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	100	93,1 ± 2,1
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃	100	95,1 ± 2,6
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	25	95,4 ± 1,9
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₂	25	95,7 ± 2,3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	94,6 ± 2,4
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	400	94,4 ± 2,3
Karışım-1	*		95,6 ± 2,6
Karışım-2	**		92,5 ± 1,8

*2000 mg L⁻¹ F⁻, 400 mg L⁻¹ SO₄²⁻, 100 mg L⁻¹, PO₄³⁻, 200 mg L⁻¹ Ca²⁺
100 mg L⁻¹ Mg²⁺

**50 mg L⁻¹ Fe³⁺, 50 mg L⁻¹ Ba²⁺, 10 mg L⁻¹ Al³⁺, 10 mg L⁻¹ Pb²⁺
10mg L⁻¹ Cr³⁺, 50 mg L⁻¹ Cu²⁺, 10 mg L⁻¹ Zn, 10 mg L⁻¹ Mn²⁺

Tablo 24. L3 ile yapılan DSSME yönteminde Au³⁺ (0,5 µg) iyonlarının geri kazanımı üzerine yabancı iyon etkisi; 0,2 mol L⁻¹ HNO₃ ortam, numune hacmi 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg, CH₃OH: 1000 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

İyon	Eklendiği tuzu	Kons.(mg L ⁻¹)	% Geri kazanım, Au
Na ⁺	NaCl	15000	97,4 ± 2,3
K ⁺	KCl	5000	97,5 ± 3,0
Ca ²⁺	CaCl ₂	1000	97,2 ± 3,1
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	96,8 ± 1,2
Ba ²⁺	BaCl ₂	100	96,1 ± 2,2
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂	80	94,2 ± 1,6
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	80	97,5 ± 1,7
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	200	97,2 ± 2,9
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	80	96,9 ± 2,2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	100	97,5 ± 2,3
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃	300	95,9 ± 1,6
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	80	96,3 ± 1,7
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₂	800	96,3 ± 2,2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	96,6 ± 1,4
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	800	96,1 ± 2,2
Karışım-1	*		95,6 ± 2,6
Karışım-2	**		92,5 ± 1,8

* 1000 mg L⁻¹ F⁻, 750 mg L⁻¹ SO₄²⁻, 100 mg L⁻¹, PO₄³⁻, 300 mg L⁻¹ Ca²⁺
300 mg L⁻¹ Mg²⁺

** 250 mg L⁻¹ Fe³⁺, 100 mg L⁻¹ Cu²⁺, 50 mg L⁻¹, 30 mg L⁻¹ Ba²⁺
Ni²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺

3.4. Geliştirilen Yöntemlerin Analitik Performans Değerleri

Tüm deney şartları optimize edildikten sonra geliştirilen her bir DSSME yöntemi için kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu kalibrasyon grafikleri (Şekil 55-58) analit iyonları içeren model çözeltilere zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra elde edilen absorbans değerleri ile oluşturuldu. Geliştirilen metotlar için, zenginleştirme faktörü (ZF) analit iyonlarını içeren başlangıç çözeltisinin hacminin, zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra FAAS'ye tayin edilmesi için verilen ve analit iyonlarını içeren son çözelti hacmine bölünerek hesaplandı. Metot kesinliğinin bir ölçüsü olan yüzde bağıl standart sapma (% BSS) değerinin hesaplanabilmesi için optimum şartlar altında her bir DSSME yöntemi 10 kez tekrarlandı. Herbir metot için gözlenebilme sınırı (GS), 15 adet tanık çözeltisi ve en düşük analit konsantrasyonunu içeren çözeltiler kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplama için eşitlik 9 ve 10 kullanıldı [88].

$$TK = \text{ortalama konsantrasyon}_{(\text{tanık çözelti})} + 1,645 \times (SS_{\text{tanık}}) \quad (9)$$

$$GS = TK + 1,645 \times (SS_{\text{en düşük analit}}) \quad (10)$$

Eşitlik 9'da;

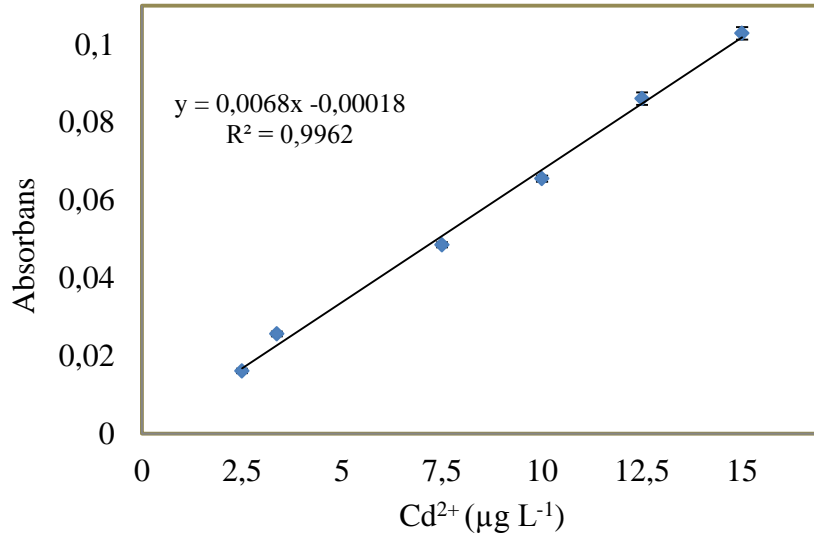
TK: Analit iyonlarını içermeyen tanık çözelti için elde edilebilecek en yüksek konsantrasyon

$SS_{\text{tanık}}$: Analit iyonlarını içermeyen tanık çözeltinin standart sapması

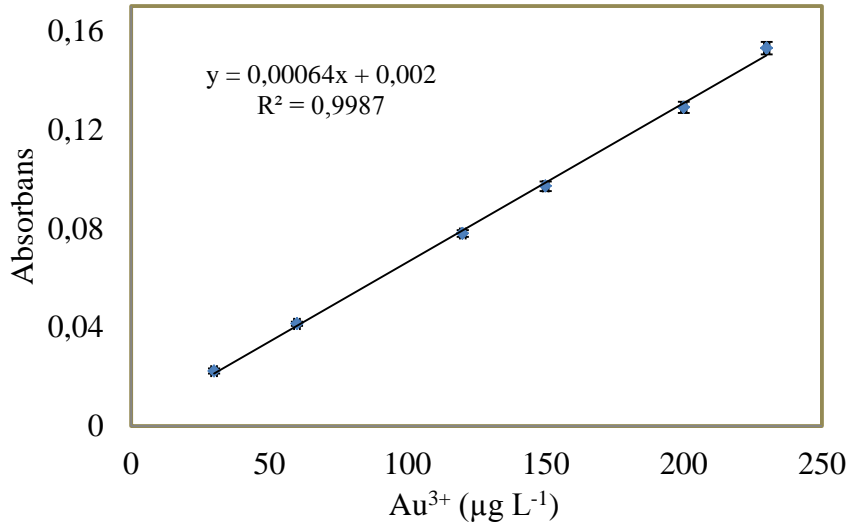
Eşitlik 10'da;

$SS_{\text{en düşük analit}}$: En düşük konsantrasyonda analit iyonlarını içeren çözeltinin standart sapması

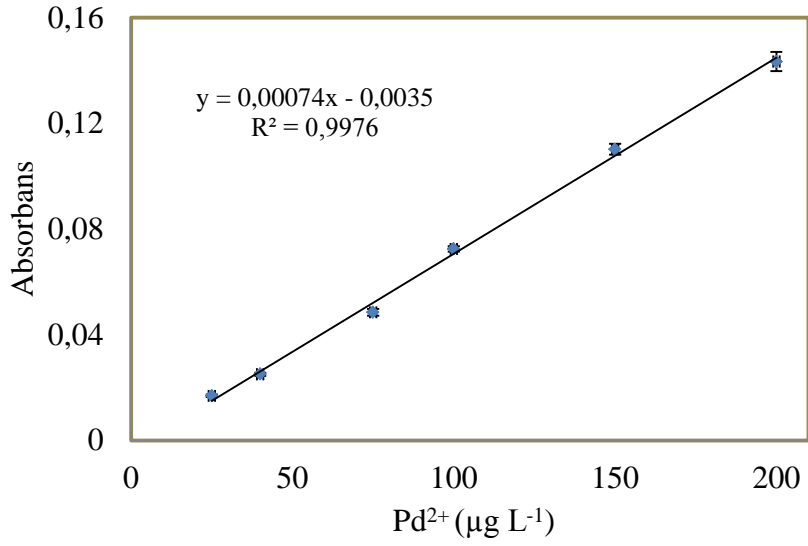
Tayin sınırları (TS) ise gözlenebilme sınırınının 3,3 katı olarak hesaplanıp belirlendi. Geliştirilen yöntemlerin zenginleştirme faktörü (ZF), yüzde bağıl standart sapma (% BSS), gözlenebilme sınırı (GS) ve tayin sınırı (TS) değerleri Tablo 25-27'de gösterildi.



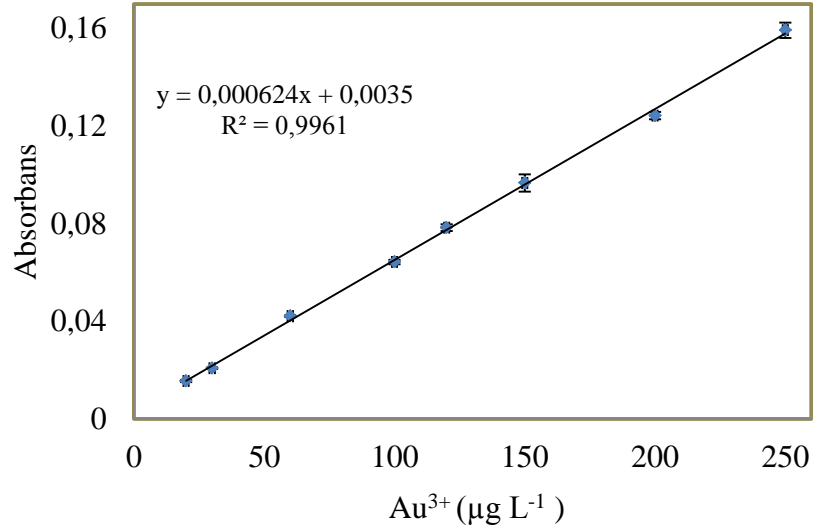
Şekil 55. L1 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 2,5-15 µg L⁻¹ Cd²⁺ aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; pH= 6,5, numune hacmi 20 mL, L1 miktarı: 0,5 mg, CH₃OH: 1000 µL, CHCl₃: 250 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, *N*:3



Şekil 56. L2 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 30-230 µg L⁻¹ Au³⁺ aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; pH= 5,5, numune hacmi 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, CH₃OH: 1200 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, *N*:3



Şekil 57. L2 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 25-200 µg L⁻¹ Pd²⁺ aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; pH= 1,5, numune hacmi 10 mL, L2 miktarı: 0,5 mg, C₂H₅OH: 1200 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3



Şekil 58. L3 ile DSSME yöntemi uygulandıktan sonra 20-250 µg L⁻¹ Au³⁺ aralığında elde edilen kalibrasyon doğrusu; 0,2 mol L⁻¹ HNO₃ ortam, numune hacmi 10 mL, L3 miktarı: 0,5 mg, CH₃OH: 1000 µL, CCl₄: 125 µL, bekleme süresi: 5 dk, santrifüj hızı: 3000 rpm, santrifüj süresi: 3 dk, N:3

Tablo 25. Cd²⁺ tayini için L1 ile gerçekleştirilen DSSME yönteminin analitik performans değerleri

Parametreler	Analit iyonu
	Cd ²⁺
Zenginleştirme Faktörü (ZF)	40
Örnek Hacmi (mL)	20
Gözlenebilme Sınırı (GS), µg L ⁻¹	0,69
Tayin Sınırı (TS), µg L ⁻¹	2,27
Bağlı Standart Sapma (BSS, %) (3,75 µg L ⁻¹ , n=10)	3,21
Doğrusal Derişim Aralığı (µg L ⁻¹)	2,5-15*

* Zenginleştirme faktörüne bölünerek verilmiştir

Tablo 26. Au³⁺ ve Pd²⁺ tayinleri için L2 ile gerçekleştirilen DSSME yönteminin analitik performans değerleri

Parametreler	Analit iyonları	
	Au ³⁺	Pd ²⁺
Zenginleştirme Faktörü (ZF)	20	20
Örnek Hacmi (mL)	10	10
Gözlenebilme Sınırı (GS), µg L ⁻¹	4,86	4,97
Tayin Sınırı (TS), µg L ⁻¹	16,03	16,40
Bağlı Standart Sapma (BSS, %) (50 µg L ⁻¹ , n=10)	2,77	2,52
Doğrusal Derişim Aralığı (µg L ⁻¹)	30–230	25–200*

* Zenginleştirme faktörüne bölünerek verilmiştir

Tablo 27. Au³⁺ tayini için L3 ile gerçekleştirilen DSSME yönteminin analitik performans değerleri

Parametreler	Analit iyonu
	Au ³⁺
Zenginleştirme Faktörü (ZF)	20
Örnek Hacmi (mL)	10
Gözlenebilme Sınırı (GS), µg L ⁻¹	4,97
Tayin Sınırı (TS), µg L ⁻¹	16,40
Bağıl Standart Sapma (BSS, %) (50 µg L ⁻¹ , n=10)	2,31
Doğrusal Derişim Aralığı (µg L ⁻¹)	20–250*

* Zenginleştirme faktörüne bölünerek verilmiştir

3.5. Metot Validasyonu

3.5.1. Su Numunelerine Analit Ekleme/Geri Kazanım Çalışmaları

Geliştirilen yöntemlerin doğruluğunu test etmek için gerçek numune matrisine analit ekleme/geri kazanım çalışmaları yapıldı. Kullanılan dere ve deniz suları analiz edilmeden önce selüloz nitrat membran filtreden süzüldü. Bu amaçla L1 için 20 mL, L2 ve L3 için 10 mL su numunelerine farklı konsantrasyonlarda Cd²⁺, Pd²⁺, Au³⁺ iyonları eklenerek geliştirilen yöntemler uygulandı. Elde edilen geri kazanım değerleri Tablo 28-30'da gösterildi.

Tablo 28. L1 ile Cd^{2+} iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; pH=6,5, numune hacmi 20 mL, toplam hacim 0,5 mL, N:3

Numune	Eklenen Cd^{2+} (μg)	Bulunan Cd^{2+} (μg)	% Geri kazanım
İçme suyu	0	TSA*	-
	0,075	$0,071 \pm 0,001$	$94,6 \pm 2,1$
	0,150	$0,143 \pm 0,003$	$95,3 \pm 2,2$
Dere suyu-1 (Maçka Deresi/Trabzon)	0	TSA*	-
	0,075	$0,070 \pm 0,001$	$93,3 \pm 2,1$
	0,150	$0,014 \pm 0,005$	$93,3 \pm 3,1$
Dere suyu-2 (Solaklı Deresi/Trabzon)	0	TSA*	-
	0,075	$0,072 \pm 0,002$	$96,0 \pm 2,2$
	0,150	$0,142 \pm 0,004$	$94,6 \pm 2,4$
Maden suyu (Ticari)	0	TSA*	-
	0,075	$0,072 \pm 0,002$	$96,0 \pm 2,4$
	0,150	$0,144 \pm 0,005$	$96,0 \pm 3,1$
Deniz suyu (Merkez/Trabzon)	0	TSA*	-
	0,075	$0,070 \pm 0,003$	$93,3 \pm 3,0$
	0,150	$0,141 \pm 0,005$	$94,0 \pm 3,1$

*Tayin sınırının altında

Tablo 29. L2 ile Au³⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; Au³⁺ için pH= 5,5, Pd²⁺ için pH= 1,5, numune hacmi 10 mL, toplam hacim 0,5 mL, N:3

Element	Numune	Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri kazanım
Au ³⁺	Dere suyu-1 (Maçka Deresi/Trabzon)	0	TSA*	-
		0,5	0,48 ± 0,02	96,0 ± 4,0
		1,0	0,97 ± 0,02	97,0 ± 2,0
	Dere suyu-2 (Solaklı Deresi/Trabzon)	0	TSA*	-
		0,5	0,48 ± 0,01	96,0 ± 2,0
		1,0	0,97 ± 0,03	97,0 ± 3,0
	Deniz suyu (Merkez/Trabzon)	0	TSA*	-
		0,5	0,49 ± 0,01	98,0 ± 2,0
		1,0	0,98 ± 0,02	98,0 ± 2,0
Pd ²⁺	Dere suyu-1 (Maçka Deresi/Trabzon)	0	TSA*	-
		0,5	0,48 ± 0,01	96,0 ± 2,0
		1,0	0,98 ± 0,02	98,0 ± 2,0
	Dere suyu-2 (Solaklı Deresi/Trabzon)	0	TSA*	-
		0,5	0,48 ± 0,01	96,0 ± 2,0
		1,0	0,97 ± 0,02	97,0 ± 2,0
	Deniz suyu (Merkez/Trabzon)	0	TSA*	-
		0,5	0,48 ± 0,01	96,0 ± 2,0
		1,0	0,96 ± 0,02	96,0 ± 2,0

* Tayin sınırının altında

Tablo 30. L3 ile Au³⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sıvı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; 0,2 mol L⁻¹ HNO₃'li ortam, numune hacmi 10 mL, toplam hacim 0,5 mL, N:3

Numune	Eklenen Au ³⁺ (µg)	Bulunan Au ³⁺ (µg)	% Geri kazanım
	0	TSA*	-
Dere suyu-1	0,5	0,48 ± 0,01	96,0 ± 1,7
(Maçka Deresi/Trabzon)	1,0	0,98 ± 0,02	98,0 ± 3,0
	0	TSA*	-
Dere suyu-2	0,5	0,48 ± 0,01	96,0 ± 2,7
(Solaklı Deresi/Trabzon)	1,0	0,97 ± 0,02	97,0 ± 3,2
	0	TSA*	-
Deniz suyu	0,5	0,48 ± 0,01	96,0 ± 2,0
(Merkez/Trabzon)	1,0	0,97 ± 0,03	97,0 ± 3,0

* Tayin sınırının altında

3.5.2. Katı Numunelere Analit Ekleme/Geri Kazanım Çalışmaları

L1 ligandı için geliştirilen yöntem bulgur, şehriye, pirinç, çay, kahve, plastik, tütün, sigara ve cevher numunelerine, L2 ve L3 ligandları için geliştirilen yöntemlerin ise cevher numunelerine uygulanabilirliğini test etmek amacı ile katı numunelere mikrodalga parçalama işlemlerinden sonra analit ekleme/geri kazanım çalışmaları yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 31-33'de gösterildi.

Tablo 31. L1 ile Cd²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ayrılması ve zenginleştirilmesinde katı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; bulgur, şehriye, pirinç, çay, kahve, tütün, sigara miktarı 0,450 g, plastik miktarı 0,200 g, sediment ve cevher numuneleri 0,100 g, pH=6,5, toplam hacim 0,5 mL, N:3

Numune Cinsi	Eklenen Cd ²⁺ (µg)	Bulunan Cd ²⁺ (µg)	% Geri kazanım
Bulgur (Ticari)	0	TSA*	-
	0,075	0,070 ± 0,002	93,3 ± 2,7
	0,150	0,143 ± 0,004	95,3 ± 2,4
Şehriye (Ticari)	0	TSA*	-
	0,075	0,069 ± 0,001	92,0 ± 2,0
	0,150	0,142 ± 0,002	94,6 ± 2,2
Pirinç (Ticari)	0	TSA*	-
	0,075	0,070 ± 0,002	93,3 ± 2,6
	0,150	0,146 ± 0,001	97,3 ± 2,5
Çay (Ticari)	0	TSA*	-
	0,075	0,068 ± 0,002	90,6 ± 2,1
	0,150	0,140 ± 0,005	93,3 ± 3,0
Kahve (Ticari)	0	TSA*	-
	0,075	0,069 ± 0,002	92,0 ± 3,0
	0,150	0,141 ± 0,001	94,0 ± 2,0
Tütün (Ticari)	0	0,093 ± 0,003	-
	0,075	0,164 ± 0,005	94,6 ± 2,2
	0,150	0,237 ± 0,007	96,0 ± 2,4
Sigara (Ticari)	0	0,079 ± 0,003	-
	0,075	0,150 ± 0,004	94,6 ± 2,1
	0,150	0,224 ± 0,004	96,6 ± 2,3
Plastik (Ticari)	0	0,064 ± 0,003	-
	0,075	0,136 ± 0,003	94,6 ± 2,4
	0,150	0,209 ± 0,003	96,6 ± 2,4
Cevher-1 (Akoluk/Ordu)	0	0,083 ± 0,003	-
	0,075	0,154 ± 0,004	94,6 ± 2,4
	0,150	0,225 ± 0,006	94,6 ± 3,0
Cevher-2 (Bolkardağ/Niğde)	0	0,102 ± 0,003	-
	0,075	0,173 ± 0,004	94,6 ± 1,4
	0,150	0,248 ± 0,004	97,3 ± 3,5
Cevher-3 (Tüprak/Uşak)	0	0,060 ± 0,002	-
	0,075	0,132 ± 0,003	96,0 ± 2,6
	0,150	0,204 ± 0,004	96,0 ± 3,0
Sediment (Maçka deresi/Trabzon)	0	TSA*	-
	0,075	0,071 ± 0,002	94,6 ± 2,4
	0,150	0,143 ± 0,003	95,3 ± 2,1

*Tayin sınırının altında

Tablo 32. L2 ile Au³⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde katı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; Au³⁺ için pH=5,5 ve Pd²⁺ için pH=1,5, sediment ve cevher numuneleri miktarı: 0,40 g, elektronik atık miktarı: 0,15 g, toplam hacim: 0,5 mL, N:3

Element		Eklenen (µg)	Bulunan (µg)	% Geri kazanım
Au ³⁺		0	0,30 ± 0,01	-
	Cevher-1 (Akoluk/Ordu)	0,5	0,78 ± 0,02	96,0 ± 2,0
		1,0	1,25 ± 0,04	95,0 ± 2,0
	Cevher-2 ^a (Bolkardağ/Niğde)	0	0,12 ± 0,01	-
		0,5	0,60 ± 0,02	96,0 ± 4,0
	(Bolkardağ/Niğde)	1,0	1,10 ± 0,04	98,0 ± 4,0
		Cevher-3 ^b (Tüprak/Uşak)	0	0,49 ± 0,03
	0,5		0,96 ± 0,02	94,0 ± 3,0
	(Tüprak/Uşak)	1,0	1,46 ± 0,02	97,0 ± 3,0
		Sediment ^c (Maçka deresi/Trabzon)	0	TSA*
	0,5		0,47 ± 0,02	94,0 ± 4,0
	(Maçka deresi/Trabzon)	1,0	0,96 ± 0,02	96,0 ± 2,0
		Elektronik atık ^d	0	0,40 ± 0,02
	0,5		0,87 ± 0,04	94,0 ± 2,0
Elektronik atık ^d	1,0	1,37 ± 0,05	97,0 ± 2,0	
	Pd ²⁺	0	TSA*	-
Cevher-1 (Akoluk/Ordu)		0,5	0,48 ± 0,02	96,0 ± 4,0
		1,0	0,98 ± 0,02	98,0 ± 2,0
Cevher-2 (Bolkardağ/Niğde)		0	TSA*	-
		0,5	0,49 ± 0,01	98,0 ± 2,0
(Bolkardağ/Niğde)		1,0	0,98 ± 0,03	98,0 ± 3,0
		Cevher-3 (Tüprak/Uşak)	0	TSA*
0,5			0,48 ± 0,01	93,0 ± 2,0
(Tüprak/Uşak)		1,0	0,95 ± 0,02	95,0 ± 2,0
		Sediment (Maçka deresi/Trabzon)	0	TSA*
0,5			0,48 ± 0,02	96,0 ± 4,0
(Maçka deresi/Trabzon)		1,0	0,98 ± 0,02	98,0 ± 2,0
		Elektronik atık	0	0,39 ± 0,01
0,5			0,87 ± 0,02	96,0 ± 4,0
Elektronik atık	1,0	1,35 ± 0,03	96,0 ± 3,0	

^aAu³⁺ için 10 mg EDTA ve 10 mg NaF eklendi

^bAu³⁺ için 10 mg EDTA ve 10 mg NaF eklendi

^cAu³⁺ için 10 mg NaF eklendi

^dAu³⁺ için 10 mg EDTA eklendi

Tablo 33. L3 ile Au³⁺ iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde katı numunelere analit ekleme/geri kazanım çalışmaları; 0,2 mol L⁻¹ HNO₃ ortam, sediment ve cevher numuneleri miktarı 0,40 g, elektronik atık miktarı: 0,15 g, toplam hacim: 0,5 mL, N:3

Numune	Eklene Au ³⁺ (µg)	Bulunan Au ³⁺ (µg)	% Geri kazanım
	0	0,83 ± 0,06	-
Cevher-1	0,5	1,31 ± 0,04	96,0 ± 2,9
(Akoluk/Ordu)	1,0	1,79 ± 0,07	96,0 ± 3,5
	0	0,27 ± 0,02	-
Cevher-2	0,5	0,76 ± 0,02	98,0 ± 2,2
(Bolkardağ/Niğde)	1,0	1,25 ± 0,03	98,0 ± 2,2
	0	0,64 ± 0,03	-
Cevher-3	0,5	1,12 ± 0,03	96,0 ± 2,4
(Tüprak/Uşak)	1,0	1,63 ± 0,03	99,0 ± 2,9
	0	TSA*	-
Sediment	0,5	0,47 ± 0,01	96,0 ± 2,7
(Maçka	1,0	0,98 ± 0,02	98,0 ± 2,5
deresi/Trabzon)			
	0	0,42 ± 0,03	-
Elektronik atık ^e	0,5	0,92 ± 0,03	99,0 ± 2,3
	1,0	1,40 ± 0,03	98,0 ± 1,8

*Tayin sınırının altında

3.5.3. Sertifikalı Referans Materyal Uygulamaları

Geliştirilen DSSME yöntemlerinin doğruluğunu test etmek için L1 ile Cd²⁺ iyonlarının seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde kumlu toprak CRM-SA-C Sandy Soil C ve CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyalleri kullanıldı. CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyalinin içeriğinde, Pd²⁺ ve Au³⁺ iyonları bulunmadığından, L2 ile Pd²⁺ ve Au³⁺, L3 ile Au³⁺ iyonlarının DSSME yöntemiyle seçimli ayrılması ve zenginleştirilmesinde doğruluk testi için sertifikalı referans materyal olarak sadece CRMSA-C Sandy Soil C kullanıldı. Sertifikalı referans maddeler için elde edilen sonuçlar Tablo 34-36'da verildi.

Sertifikalı referans materyal uygulamaları sonucu elde edilen sonuçların birbirinden önemli oranda farklı olup olmadığının tespiti için sonuçlara öğrenci t-testi uygulandı. Kullanılan yöntemler için CRM-SA-C Sandy Soil C analizi sonucu elde edilen verilerle karşılaştırma, tüm analit iyonları için toplu olarak Tablo 37 de, CRM TMDW-500 Drinking Water analizi sonucu elde edilen veriler Tablo 38'de verildi.

Tablo 34. L1 ile Cd^{2+} iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi; pH=6,5, Sandy Soil C miktarı: 0,1 g, CRM TMDW 8,0 mL, toplam hacim: 0,5 mL, $N=3$

CRM-SA-C Sandy Soil C			
Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Geri kazanım
Cd^{2+}	$109 \pm 8,0$	$105,2 \pm 2,8$	$96,5 \pm 2,5$
CRM TMDW-500 Drinking Water ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Sertifikalı değer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri kazanım
Cd^{2+}	$10,0 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,3$	$95,0 \pm 2,9$

Tablo 35. L2 ile Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi; Au^{3+} için pH=5,5, Pd^{2+} için pH=1,5, Sandy Soil C miktarı: 0,4 g, toplam hacim: 0,5 mL, $N=3$

CRM-SA-C Sandy Soil C ^b			
Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Geri Kazanım
Au^{3+}	$25,5^{\text{a-b}}$	$23,1 \pm 1,2$	$90,5 \pm 4,6$
Pd^{2+}	$4,0^{\text{a}}$	$3,8 \pm 0,1$	$95,1 \pm 2,5$

^aSertifikalı değer değildir ve bilgi amaçlı verilmiştir. ^b Au^{3+} için 10 mg NaF eklendi.

Tablo 36. L3 ile Au^{3+} iyonlarının DSSME yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde sertifikalı referans materyal analizi; 0,2 mol L^{-1} HNO_3 ortam, Sandy Soil C miktarı: 0,4 g, toplam hacim: 0,5 mL, $N=3$

CRM-SA-C Sandy Soil C ^b			
Element	Sertifikalı değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Geri Kazanım
Au^{3+}	$25,5^{\text{a}}$	$24,7 \pm 1,4$	$96,8 \pm 3,5$

^aSertifikalı değer değildir ve bilgi amaçlı verilmiştir

Tablo 37. CRM-SA-C Sandy Soil C sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile karşılaştırılması

CRM-SA-C SandySoil C için veriler						
Element	s	X _R	X	X _R - X	$t_{Deneysel} = \frac{X_R - X}{\sqrt{\frac{s^2}{N}}}$	Karşılaştırma
Cd ²⁺	2,8	109	105,2	3,8	2,35	2,35 < 4,30 (aynı)
Au ³⁺	1,2	25,5	23,1	2,4	3,47	3,47 < 4,30 (aynı)
Pd ²⁺	0,1	4,0	3,8	0,2	3,46	3,46 < 4,30 (aynı)
Au ³⁺	1,4	25,5	24,7	0,8	0,99	0,99 < 4,30 (aynı)

t_{Kritik} :4.30 (% 95 güven seviyesinde); N:3; s: metodun standart sapması; X: bulunan ortalama değer; X_R: sertifikalı referans materyalin değeri

Tablo 38. CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyali için elde edilen sonuçların öğrenci t-testi ile karşılaştırılması

CRM TMDW-500 Drinking Water için veriler						
Element	s	X _R	X	X _R - X	$t_{Deneysel} = \frac{X_R - X}{\sqrt{\frac{s^2}{N}}}$	Karşılaştırma
Cd ²⁺	0,3	10,0	9,6	0,4	2,3	2,3 < 4,30 (aynı)

t_{Kritik} :4.30 (% 95 güven seviyesinde); N:3; s: metodun standart sapması; X: bulunan ortalama değer; X_R: sertifikalı referans materyalin değeri

3.5.4. Gerçek Numune Uygulamaları

Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemlerinin doğruluğu test edildikten sonra çeşitli çevresel katı ve su numunelerine ve gıda maddelerine uygulandı. Sonuçlar tablo 39-41'de gösterildi.

Tablo 39. Gerçek numune matriksinde Cd^{2+} tayini (L1); içme suyu, deniz suyu ve dere suyu: 20 mL, cevher numuneleri: 0,10 g, sediment 0,10 g, gıda numuneleri: 0,45 g, tütün ve sigara 0,45 g, plastik 0,20 g, toplam hacim 0,5 mL, $N=3$

Katı numuneler	Bulunan Cd^{2+} ($\mu g g^{-1}$)	Su numuneleri	Bulunan Cd^{2+} ($\mu g L^{-1}$)
Bulgur	TSA*	İçme suyu	TSA*
Şehriye	TSA*	Dere suyu-1	TSA*
Pirinç	TSA*	Dere suyu-2	TSA*
Çay	TSA*	Maden suyu	TSA*
Kahve	TSA*	Deniz suyu	TSA*
Tütün	1,06 ± 0,02		
Sigara	0,88 ± 0,03		
Plastik	0,80 ± 0,03		
Cevher-1	103,96 ± 3,21		
Cevher-2	284,06 ± 8,62		
Cevher-3	93,81 ± 3,11		
Sediment	TSA*		

*Tayin sınırının altında

Tablo 40. Gerçek numune matriksinde Au^{3+} ve Pd^{2+} tayini (L2); içme suyu, deniz suyu ve dere suyu: 10 mL, cevher numuneleri ve sediment: 0,40 g, elektronik atık 0,15 g, toplam hacim 0,5 mL, $N=3$

Element	Katı numuneler	Bulunan ($\mu g g^{-1}$)	Su numuneleri	Bulunan ($\mu g L^{-1}$)
Au^{3+}	Cevher-1	23,4 ± 1,1	Dere suyu-1	TSA*
	Cevher-2	12,5 ± 0,8	Dere suyu-2	TSA*
	Cevher-3	76,6 ± 4,2	Deniz suyu	TSA*
	Sediment	TSA*		
	Elektronik atık	133,3 ± 5,2		
Pd^{2+}	Cevher-1	TSA*	Dere suyu-1	TSA*
	Cevher-2	TSA*	Dere suyu-2	TSA*
	Cevher-3	TSA*	Deniz suyu	TSA*
	Sediment	TSA*		
	Elektronik atık	108,3 ± 4,1		

* Tayin sınırının altında

Tablo 41. Gerçek numune matriksinde Au³⁺ tayini (L3); içme suyu, deniz suyu ve dere suyu: 10 mL, cevher numuneleri ve sediment: 0,4 g, elektronik atık 0,15 g, toplam hacim 0,5 mL, N=3

Katı numuneler	Au ³⁺ (µg g ⁻¹)	Su numuneleri	Au ³⁺ (µg L ⁻¹)
Cevher-1	25,9 ± 1,8	Dere suyu-1	TSA*
Cevher-2	13,5 ± 0,7	Dere suyu-2	TSA*
Cevher-3	80,0 ± 4,0	Deniz suyu	TSA*
Sediment	TSA*		
Elektronik atık	140,0 ± 4,4		

* Tayin sınırının altında

4. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, organik karakterli ligandlar kullanılarak buldukları karışık matriks ortamlarında doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan kadmiyum, altın ve palladyum elementlerinin çeşitli çevresel katı, gıda ve su numunelerinden zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri amacı ile yeni bir dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirildi.

Çalışmanın ilk kısmında, kullanılan ligandlar ile Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} iyonları arasında kompleks olup olmadığını incelemek amacı ile metal katyonlarının aşırısının sabit ligant çözeltilerinin spektrumları üzerine etkisi spektrofotometre cihazı kullanılarak incelendi. Şekil 17, Cd^{2+} katyonunun L1'in absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere artan Cd^{2+} konsantrasyonuna karşı L1'in absorbans değerlerinde hemen hemen tüm dalga boylarında öncelikle düzenli bir azalış ve daha sonrasında absorbans değerlerinde sabitleme gözlemlendi [89]. Bu durum Cd^{2+} 'nin L1 ile etkileştiğini göstermektedir. Elde edilen spektrum incelendiğinde anlamlı analitiksel verilerin elde edileceği dalga boyu aralığı 255-280 nm olduğu görülmektedir. Belirtilen dalga boylarında L1 ligandı üzerine Cd^{2+} 'nin eklenmesiyle gözlemlenen absorbans değerlerindeki azalmalar, oluşan kompleksin absorbans vermemesi ile açıklanabilir. L1 ligandı için artan Cd^{2+} konsantrasyonuna karşı ligandın azalan absorbans değerleri arasındaki doğrusallık göz önüne alınarak oluşan metal-ligand kompleks stokiyometrisi hesaplamaları 275 nm dalga boyunda incelendi ve Tablo 10'da gösterildi.

Şekil 18'de Cd^{2+} katyonunun L1 ile oluşturduğu kompleksin stokiyometrisini veren mol oranlar metoduna ait grafik gösterildi. L1 için bu grafik 275 nm deki absorbans değerlerine göre çizildi. Bu grafiğin kırılma noktasından kompleks stokiyometrisi 1:2 (M:L) olarak tesbit edildi. Hesaplanan veriler Tablo 10'da gösterildi.

Şekil 19'da Au^{3+} katyonunun L2'nin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi incelendi. Şekil incelendiğinde 380 nm'den sonra L2'nin neredeyse absorbans şiddeti vermediği fakat artan Au^{3+} konsantrasyonuna karşı L2'in absorbans şiddetinde düzenli bir artış ve daha sonra sabitleme olduğu görülmektedir. Bundan dolayı L2 ligandının Au^{3+} iyonu ile oluşturduğu kompleksin analitiksel verilerinin hesaplanması için dalga boyu 380 nm olarak seçildi.

Şekil 20’de Au^{3+} katyonunun L2 ile oluşturduğu kompleksin stokiyometrisini veren mol oranlar metoduna ait grafik gösterildi. L2 için 380 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri göz önüne alınarak çizilen grafiğin kırılma noktasından kompleks stokiyometrisi, 1:2 (M:L) olarak tesbit edildi ve Tablo 10’da gösterildi.

Şekil 21 değişen konsantrasyonlarda Pd^{2+} iyonunun L2’nin absorpsiyon spektrumunda neden olduğu değişiklikler 255-450 nm dalga boyu aralığında incelendi. Şekilden görüldüğü gibi yaklaşık 380 nm’den sonra ligandın absorpsiyon şiddeti vermediği, artan Pd^{2+} konsantrasyonlarında ise düzenli bir absorpsiyon artışı olduğu ve daha sonra absorpsiyon şiddetlerinde sabitleme olduğu gözlemlendi. Pd^{2+} iyonunun L2 ile oluşturduğu kompleksin stokiyometrisini 1:2 (M:L) olarak veren mol oranlar metoduna ait grafik Şekil 22 de verildi.

Şekil 23 ise artan Au^{3+} konsantrasyonunun 245-450 nm arasında L3’ün absorpsiyon spektrumuna etkisini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi 320 nm dalga boyundan sonra L3’ün neredeyse absorpsiyon vermediği, fakat Au^{3+} konsantrasyonuna bağlı olarak L3’ün absorpsiyon değerlerinde düzenli bir artış olduğu ve daha sonra sabitlendiği gözlemlendi. Şekil 24’de, Au^{3+} iyonu ile L3 arasında oluşan kompleksin stokiyometrisi 1:1, (M:L) olarak bulundu ve Tablo 10’da gösterildi.

Her bir yöntem için pH’ın geri kazanım üzerine etkisi pH= 2,0-10,0 arasında incelendi. L1 ile Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanım değerlerinin incelenen pH değerlerinde çok düşük olduğu görüldü (Şekil 25, 26). L1 ile Cd^{2+} ’nin geri kazanımının pH arttıkça arttığı ve pH 6,0-7,0 aralığında neredeyse sabit (% 92,3-92,9) ve pH 7,0’dan sonra ise azaldığı görülmektedir (Şekil 27). Düşük pH lardaki geri kazanım değerlerindeki bu düşüş, proton (H^+) ve Cd^{2+} iyonları arasındaki kompleksleşmeye katılma yarışından kaynaklandığı söylenebilir. Bununla beraber yüksek pH değerlerinde geri kazanım değerlerindeki azalma ise hidroksit oluşumuna bağlanabilir [90]. Elde edilen bu sonuçlara göre L1 ligandı ile Cd^{2+} ’nin geri kazanım çalışmaları için optimum pH 6,5 olarak seçildi.

Şekil 28-29 de L2 ligandı için yapılan çalışmalarda incelenen pH aralıklarında Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} iyonları için geri kazanım değerlerinin çok düşük olduğu gözlemlendi. pH=8,0-10,0 aralığında Cu^{2+} için ortalama % 70, Cd^{2+} için ise % 64 geri kazanım değerleri elde edildi. En yüksek geri kazanım değeri (% 94,1), pH 6,0’da Au^{3+} için elde edilmişken, pH=2,0 da Pd^{2+} için % 95,5 geri kazanım değeri elde edildi (Şekil 30). Düşük pH değerlerinde Pd^{2+} ’nin geri kazanım değerlerinin yüksek olması

nedeniyle bu iyon için ayrıca asidik ortamdaki geri kazanımlar, 0,1-0,5 mol L⁻¹ HNO₃ aralığında incelendi (Şekil 31). Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak L2 ile yapılan zenginleştirme çalışmalarında Au³⁺ için pH= 5,5 Pd²⁺ için ise pH= 1,5 optimum koşullar olarak seçildi. Literatürde yapılan çalışmalarda yüksek pH değerlerinde altın ve palladyum gibi soy metal iyonlarının hidrolize uğrayabileceği tanımlanmaktadır [91]. Yaptığımız çalışmalarda yüksek pH değerlerinde Au³⁺ ve Pd²⁺ iyonlarının geri kazanımlarındaki azalmalar bu iyonların hidrolizine bağlanabilir.

L3 ligandı ile yapılan zenginleştirme çalışmalarında; Ni²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ ve Mn²⁺ iyonları pH 2,0-10,0 aralığında incelendi ve kayda değer geri kazanımlar elde edilemedi (Şekil 32, 33). Cu²⁺ için pH=10,0 da % 60, Cd²⁺ pH=8,0 da % 62 ve Pd²⁺ için pH=2,0 da % 59 geri kazanımlar elde edildi (Şekil 34). L3 ile Au³⁺ iyonları için yapılan çalışmada düşük pH değerlerinde yüksek geri kazanımlar elde edildiği görüldü (Şekil 35). Elde edilen sonuçlara göre yüksek pH değerlerindeki geri kazanım değerlerindeki azalma Au³⁺ iyonunun hidrolizinden kaynaklandığı söylenebilir [91]. Düşük pH değerlerinde elde edilen bu geri kazanımlar dikkate alınarak, Au³⁺ iyonun geri kazanım değerleri ayrıca asidik ortamda (0,1-3,0 mol L⁻¹ HNO₃) incelendi (Şekil 36). Elde edilen sonuçlardan 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ve derişik konsantrasyonlarda kantitatif geri kazanımlar elde edildiği görüldü. L3-Au³⁺ kompleksi derişik asidik ortamlarda kararlılık göstermiştir. Elde edilen sonuçlardan L3 ligandı ile sadece Au³⁺ iyonlarının zenginleştirilmesine karar verildi ve 0,2 mol L⁻¹ HNO₃ ortam diğer analitiksel parametreler için optimum olarak belirlendi.

Analit iyonlarının geri kazanımları üzerine ligant miktarının etkisini belirlemek amacı ile her üç ligant miktarı 0-0,7 mg (0-175 µL, % 0,4 (a/v)) aralığında incelendi. Elde edilen verilerden ligand kullanmaksızın Cd²⁺, Au³⁺, Pd²⁺ iyonlarının geri kazanım değerlerinin % 2 ile % 9 aralığında olduğu tespit edildi. Her üç iyon için kantitatif değerlerin 0,4 mg ligant kullanımından sonra elde edildiği ve daha yüksek miktarda ligant kullanıldığında ise geri kazanım değerlerinin hemen hemen sabit olduğu görüldü (Şekil 37, 38, 39). Bu sonuçlar analit iyonlarının kantitatif geri kazanımları için kullanılan ligandların gerekli olduğunu göstermiştir. Sonraki bütün çalışmalar için L1, L2 ve L3 ligandları için optimum miktarları gerçek numune uygulamaları da göz önüne alınarak 0,5 mg (% 0,4 (a/v), 125 µL) olarak belirlendi.

Çalışılan eser elementlerin zenginleştirilmesi ve tayini için geliştirilen metotların optimizasyonu için dispersif sıvı türü olarak hem sulu fazla hemde ekstraksiyon çözücü ile

karişabilen özelliğe sahip; metanol, aseton, asetonitril, etanol ve tetrahidrofur; ekstraksiyon sıvısı türü olarak ise yoğunluğu sudan daha yüksek olan karbontetraklorür, kloroform, diklorometan ve karbondisülfür kullanıldı.

L1 ligandı için Cd^{2+} iyonunun en yüksek kantitatif geri kazanım değeri dispersif sıvı olarak metanol, ekstraksiyon sıvısı türü olarak da kloroform kullanıldığında elde edildi (Şekil 40 ve 41). L2 ligandı ile yapılan çalışmalarda, Au^{3+} için metanol (dispersif sıvı) karbontetraklorür (ekstraksiyon sıvısı); Pd^{2+} için ise etanol-karbontetraklorür kullanıldığında en yüksek geri kazanımlar elde edildi (Şekil 42 ve 43). Aynı şekilde L3 ligandı ile yapılan çalışmalarda Au^{3+} için metanol-karbontetraklorür karışımı optimum olarak kullanıldı (Şekil 44 ve 45).

Çalışmanın diğer basamağında analit iyonlarının geri kazanımı üzerine dispersif sıvı ve ekstraksiyon sıvısı hacmi etkisi incelendi. Bu parametreler incelenirken optimize edilen pH, HNO_3 konsantrasyonu ve ligand miktarları değerleri kullanıldı.

L1 kullanarak Cd^{2+} iyonlarının geri kazanımları üzerine yapılan çalışmalarda dispersif sıvı olarak seçilen metanol hacmi 0,2-2,0 mL aralığında kullanıldı. Şekil 46'da görüldüğü üzere düşük hacimde metanol kullanıldığı zaman geri kazanım değerlerinin düşük olduğu, 0,5 mL metanol hacminden sonra geri kazanım değerlerinin arttığı, 0,8-1,2 mL metanol hacminde ise geri kazanım değerlerinin neredeyse sabit kaldığı (% 92,2-92,3) ve 1,5-2,0 mL metanol hacminde ise geri kazanım değerlerinin azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak L1 ligandı için metanol hacmi 1,0 mL olarak optimize edildi. Düşük hacimlerde dispersif sıvı kullanıldığında ekstraksiyon sıvısının çözeltiye tam olarak dağılmadığı ve bulutumsu çökeleğin tam oluşmadığı, yüksek hacimde kullanıldığı zaman ise oluşan kompleksin çözünürlüğünün sulu fazda artmasından dolayı geri kazanım değerlerinin azaldığı söylenebilir.

L2 ligandını kullanarak Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonlarının geri kazanımları üzerine yapılan çalışmalarda dispersif sıvı olarak 0,2-3,0 mL hacimlerde metanol (Au^{3+} için) ve etanol (Pd^{2+} için) kullanıldı. Her iki iyon için kantitatif değerler 1,0 mL dispersif sıvı kullanıldığında elde edildi, 3,0 mL dispersif sıvı kullanıldığında ise geri kazanım değerlerinin azaldığı görüldü. Diğer deneysel parametreler için 1,2 mL metanol (Au^{3+} için) ve 1,2 mL etanol (Pd^{2+} için) optimum dispersif sıvı hacmi olarak kullanıldı (Şekil 47).

L3 ligandını kullanarak Au^{3+} iyonlarının geri kazanımları üzerine yapılan çalışmalarda dispersif sıvı olarak 0,4-3,0 mL hacimlerde metanol kullanıldı. Elde edilen verilerden 1,0-2,0 mL metanol hacminde geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu

görülmektedir. L3 ligandı için yapılan diğer çalışmalar için metanol hacmi 1,0 mL olarak optimize edildi (Şekil 48).

Ekstraksiyon çözücüsü hacmi, mikroekstraksiyon yöntemlerinde yüksek geri kazanım elde edilmesi için gerekli en önemli parametrelerden biridir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda L1 için ekstraksiyon çözücüsünün hacmi 100–400 μL (CHCl_3) aralığında çalışıldı. 200–300 μL aralığında geri kazanım değerlerinin kantitatif olduğu gözlemlendi ve Cd^{2+} 'nin geri kazanım çalışmaları için optimum ekstraksiyon çözücüsü hacmi 250 μL olarak belirlendi (Şekil 49).

L2 ve L3 ligandları için ekstraksiyon çözücüsü hacmi 50–300 μL (CCl_4) aralığında çalışıldı. 100–200 μL CCl_4 kullanıldığında Au^{3+} ve Pd^{2+} iyonları için kantitatif geri kazanımlar elde edildiği görüldü. Her iki ligant için de optimum ekstraksiyon çözücü hacmi 125 μL olarak belirlendi (Şekil 50,51).

Geliştirilen yöntemler üzerine bekleme süresi, santrifüj hızı ve süresinin etkilerini incelemek amacıyla; mikroekstraksiyon yöntemleri, her bir yöntem için 3–30 dakika bekleme süresi, 1000–4000 rpm santrifüj hızı ve 3–15 dakika santrifüj süresi aralıklarında gerçekleştirildi. Sonuçlardan; L1 ile Cd^{2+} , L2 ile Au^{3+} ve Pd^{2+} ve L3 ile Au^{3+} iyonlarının kantitatif geri kazanımları için optimum bekleme süresi 5 dakika, santrifüj hızı 3000 rpm ve santrifüj süresi 3 dakika olarak (Tablo 17, 18 ve 19) belirlendi.

Eser elementlerin çevresel numunelerde çok düşük konsantrasyonlarda bulunabileceğini göz önüne aldığında yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek için numune hacmi optimizasyonu büyük önem arz etmektedir. Düşük gözlenebilir sınırlarına inebilmek için yüksek zenginleştirme faktörü gerekmektedir. Bu amaçla her bir yöntem için belirli analit iyonu içeren model çözeltiler kullanılarak L1 için 10–50 mL arasında, L2 ve L3 için 5–30 mL numune hacimlerinde analit iyonların geri kazanımları incelendi. Bütün yöntemlerde numune hacmi arttıkça geri kazanımlar düştüğü görüldü.

L1 ile Cd^{2+} 'nin geri kazanımı 20 mL (Şekil 52), L2 ile Au^{3+} ve Pd^{2+} 'nin geri kazanımları 10 mL (Şekil 53), L3 ile Au^{3+} 'ün geri kazanımı ise 10 mL (Şekil 54) numune hacimlerinde kantitatif olduğu gözlemlendi. Her bir analit için zenginleştirme faktörleri, optimum numune hacminin cihaza tayin için verilen son hacme bölünmesiyle hesaplandı ve Tablo 25, 26 ve 27'de gösterildi.

Çevresel numunelerde, tayini yapılacak analit iyonları ile beraber birçok yabancı iyon bulunabilmektedir. Sulu çözeltilerde çeşitli yabancı iyonların, analit iyonların geri kazanımına etkileri ayrıntılı olarak incelendi (Tablo 21, 22, 23 ve 24). Elde edilen

sonuçlardan incelenen yabancı iyonların analit iyonların geri kazanımlarına önemli bozucu etkilerinin olmadığı görüldü. Sonuçlardan geliştirilen yöntemlerin çevresel katı numunelere, su numunelerine ve gıda numunelerine uygulanabileceği görüldü.

Çalışmanın son bölümünde geliştirilen yöntemlerin doğruluğu ve gerçek numunelerde uygulanabilirliği test edildi. Bu amaçla gerçek sıvı (Tablo 28, 29 ve 30) ve katı (Tablo 31, 32 ve 33) numune matrislerine bilinen miktarlarda analit iyonları eklenerek, bu iyonlarının hangi oranlarda geri kazanıldığı belirlendi. Deneysel verilerden eklenen ve geri kazanılan analit miktarları arasında iyi bir uyum olduğu görüldü. Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemlerin gerçek sıvı ve katı numunelerden Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde uygulanılabileceğini göstermiştir.

Geliştirilen yöntemler sertifikalı referans materyallere uygulanarak, analit iyonlarının geri kazanım değerleri hesaplandı. Sertifikalı değerlerle bulunan değerler arasında uyum olduğu gözlemlendi (Tablo 34, 35 ve 36). Sertifikalı referans değerler ile geliştirilen yöntemler sonucunda elde edilen değerler arasında anlamlı bir farklılık olup olmadığını göstermek amacı ile bulunan değerler öğrenci-t testi ile karşılaştırıldı ve % 95 güven seviyesinde yöntemlerde önemli bir sapmanın olmadığı görüldü (Tablo 37 ve 38). Geliştirilen yöntemler gerçek numune matrixlerine uygulandı ve elde edilen sonuçlar Tablo 39-41'de gösterildi. Tablo 42-44'de geliştirilen yöntemler daha önce yapılan zenginleştirme çalışmaları ile bazı analitik parametreler yönünden karşılaştırıldı.

Tablo 42. DSSME tekniğini kullanarak geliştirilen L1-Cd²⁺ sonuçlarının literatürdeki bazı metotlar ile karşılaştırılması

İyon	Metot	Reaktifler	pH	Örnek hacmi (mL)	Org.faz hacmi (µL)	ZF	GS (µg L ⁻¹)	% BSS (50 µg L ⁻¹)	Teknik	Kalib.Aralığı (µg L ⁻¹)	Numune türü	Ref.
Cd ²⁺	UDDME	NaDDTC/CCl ₄	6,0	5	100	15,3	0,91	2,56 (50 µg L ⁻¹)	FAAS	10-600	Deniz, içme, nehir, atık su	[92]
Cd ²⁺	DSSME	8-hidroksikinolin /Metanol/1-dodekonol	7,0	20	100	133	0,30	3,7 (10 µg L ⁻¹)	FAAS	1-50	İçme suyu	[93]
Cd ²⁺	UDDME	TAN/Triton X-114/ CCl ₄	8,0	-	100	106	0,4	3,7 (500 µg L ⁻¹)	FAAS	10-1000	İçme, nehir, atık su	[94]
Cd ²⁺	DSSME	DDTV/tribütilfosfat /Toluen	8,4	5	400	-	7,0	2,8 (450 µg L ⁻¹)	Uv-Vis	110-2250	İçme, mineral su	[95]
Cd ²⁺	DSSME	Ditizon/THF/C ₂ Cl ₄	5,0	10	30	34,5	1,2	2,1 (100 µg L ⁻¹)	FAAS	5-150	İçme, nehir, yağmur suyu	[96]
Cd ²⁺	UDD-YDME	PAN/Etanol/1-dodekanol	9,0	6	90	81	0,66	3,34 (20 µg L ⁻¹)	FAAS	10-450	İçme,deniz, nehir suyu	[97]
Cd ²⁺	KFE	Duolite XAD-761/ PAR	4,8	800	-	160	0,38	3,2 (3,125 µg L ⁻¹)	FAAS	1,26-22	İçme, nehir, jeotermal su	[98]
Cd ²⁺	BNE	TAN/Triton X-114	8,4	15	-	16	0,76	2,8 (50 µg L ⁻¹)	FAAS	5-25	Atık, nehir, içme suyu	[99]
Cd ²⁺	DSSME	L1/Metanol/ CHCl ₃	6,5	20	250	40	0,69	3,2 (3,75 µg L ⁻¹)	FAAS	2,5-15	(Geliştirilen metot) İçme, dere, deniz maden suyu, Pirinç, bulgur, şehriye,kahve, çay, tütün, sigara, plastik, cevher, sediment	

TAN:1-(2-tiazolazo)-naftol), NaDDTC: Sodyumdietilditiyokarbamat, APDC: Amonympiriolidintitiyokarbamat, DTVTI: 2-[2-(5-dimetilamino-2-tienil)-vinil]-1,3,3-trimetil-3H-indoliyüm bromit, PAN: 1-(2-Piridazol)-2-naftol, PAR: 4 -(2-Piridazol) rezorsinol, THF: Tetrahidrofur, UDDME: Ultrasonik Dalga Destekli Mikroekstraksiyon, UDD-YDME: Ultrasonik Dalga Destekli Yüzen Damla Mikroekstraksiyon, BNE: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu, KFE: Katı Faz Ekstraksiyonu

Tablo 43. DSSME tekniğini kullanarak geliştirilen L2-Pd²⁺ sonuçlarının literatürdeki bazı metotlar ile karşılaştırılması

İyon	Metot	Reaktifler	pH/asidik ortam	Örnek hacmi mL	Org.faz hacmi μ L	ZF	GS μ g L ⁻¹	% BSS	Teknik	Kalib.Aralığı μ g L ⁻¹	Numune türü	Ref.
Pd ²⁺	DSSME	TiyoridazinHCl /etanol CHCl ₃	0,1 mol L ⁻¹ HCl	5	150	45,7	90	0,7	FAAS	100-2000	Nehir suyu	[100]
Pd ²⁺	UIS-DSSME	PTC / [C ₆ mim][Tf ₂ N]	5,0	9	150	52	11	3,1 50 μ g L ⁻¹	FAAS	33-500	Deniz,çiçme Nehir suyu	[101]
Pd ²⁺	DSSME	Etanol/CCl ₄	9,0	8,0	15	16	1,4	1,5 2 μ g mL ⁻¹	FAAS	15-7000	Nehir suyu	[102]
Pd ²⁺	Birlikte çöktürme	MTRS	4,0	20	-	-	2,1	<10	FAAS	-	İçme, nehir, deniz suyu, Toprak , cadde tozu	[103]
Pd ²⁺	KFE	ODS/ DBzDA18C6	5,0	100	-	110	4,2	2,07 1 mg L ⁻¹	FAAS	60-900	İçme, deniz, nehir suyu Çay, toprak	[104]
Pd ²⁺	DSSME	L2/Etanol/ CCl ₄	1,5	10	125	20	4,97	2,52 50 μ g L ⁻¹	FAAS	25-200	Deniz, dere suyu Sediment, elektronik atık, cevher	
<p>UIS-DSSME: Ultrasonik İyonik Sıvı Bazlı Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon, PTC: 1-Feniltiyosenikarbazit, [C₆mim][Tf₂N]: 1-hekzil-3-metil imidazolium bis(triflorometilsülfonil)imid, MTRS: 5-metil-4(2-tiyazolazo)rezorsinol, KFE: Katı Faz Ekstraksiyon, ODS :Oktadesil Bağlanmış Silika Membran Disk, DBzDA18C6: Dibenzil diaza-18-Crown-6</p>												
												Geliştirilen metot

Tablo 44. DSSME tekniğini kullanarak geliştirilen L2-Au³⁺ ve L3-Au³⁺ sonuçlarının literatürdeki bazı metotlar ile karşılaştırılması

İyon	Metot	Reaktifler	Asidik ortam /pH	Örnek hacmi mL	Org.faz hacmi µL	ZF	GS µg L ⁻¹	% BSS	Teknik	Kalib.A rahlığı µg L ⁻¹	Numune türü	Ref.
Au ³⁺	SSME	TDT/THF/1-dekanol	6,0	10	50	60	1,5	4,20 (50 µg L ⁻¹)	FAAS	-	İçme ve mineral su, cevher	[52]
Au ³⁺	KFE	DDTC/Amberlite XAD-2000	2,0 mol L ⁻¹ HNO ₃	50	-	200	16,6	<6 (1 µg/mL)	FAAS	-	Mineral, yağmur su, toprak	[105]
Au ³⁺	KFE	DCHNAQ/C18-TM	5 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄	100	-	-	6,1	1,28 0,6 µg/mL	Uv-Vis	80-1240	Nehir kuyu suyu, cevher	[106]
Au ³⁺	KFE	Dowex M4195	4,0	250	-	31	1,61	5<	FAAS	-	Kaynak, deniz, nehirsuyu, cevher	[107]
Au ³⁺	KFE	Amberlite XAD-2000	1,5 mol L ⁻¹ HCl	150	-	-	2,0	3,2 (30 µg/L)	FAAS	-	Deniz suyu, bakır ve nikel levha	[108]
Au ³⁺	BNE	PMBP/PONPE	2,5	15	-	16	3,8	1,4 (1,0 µg/mL)	FAAS	4-500	cevher	[109]
Au ³⁺	ISSME	[C ₄ min][PF ₆]	1 mol L ⁻¹ HCl	5	-	10	72	-	FAAS	190-3820	Sentetik su	[110]
Au ³⁺	IE-DSSME	Rodamin B /aseton/CHCl ₃	1 mol L ⁻¹ HCl	8	500	40	1,8	3,2 10 µg/L	FAAS	8-100	İçme ve atık su, nikel levha	[55]
Au ³⁺	DSSME	L2/Metanol/CCl ₄	5,0	10	125	20	4,86	2,77 50 µg/L	FAAS	30-230	Dere suyu Denizsuyu	
Au ³⁺	DSSME	L3/Metanol/CCl ₄	0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃	10	125	20	4,97	2,31 50 µg/L	FAAS	20-250	İçme ve atık su, nikel levha	[55]

SSME: Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon, TDT: 1,3,4-Thiadiazol-2,5-ditiol, NaDDTC: Sodyumditetilditiyokarbamat, DCHNAQ: 2,3-Dikloro-6-(3-karboksi-2-hidroksi-1-naftilazo)kinoksalin, C18-TM: Modifiye Metakrilat Polimer, PMBP: 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon, PONPE: Poli(etilen glikol)mono-p-nonilfenileter, BNE: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu, ISSME: İyonik Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon, [C₄min][PF₆]: 1-Bütül-3-metilimidazolyum Hekzaflorofosfat, VBR: Victoria Mavisi, IE-DSSME: İyon Eşli Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon

Geliştirilen metotlar

elektronik atık

5. SONUÇ

DSSME, son yıllarda kullanımı oldukça artmış önemli mikroekstraksiyon yöntemlerinden biridir. Yöntemin uygulanabilirliğinin basit ve ucuz oluşu, doğruluğu, çok düşük düzeyde organik çözücü tüketimi ve ekstraksiyon süresinin çok kısa oluşu bu yöntemin avantajları arasında sayılabilir. Ayrıca bu yöntemle yüksek önderiştirme faktörü değerlerine de ulaşılabilir.

Bu çalışmada L1, L2 ve L3 ligandlarını kullanarak çeşitli katı ve sıvı numune örneklerinde Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} iyonlarının DSSME ile zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemlerinde, kullanılan ligantlar ile çalışılan eser elementler arasında kompleks olup olmadığı incelendikten sonra, iyonların yüzde geri kazanım değerleri üzerine pH, ligant miktarı, dispersif sıvı türü ve hacmi, ekstraksiyon sıvısı türü ve hacmi, santrifüj süresi ve hızı, bekleme süresi, numune hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi çeşitli deneysel parametreler incelenmiştir.

Öncelikle bu yeni ligandların Cd^{2+} , Pd^{2+} ve Au^{3+} metal katyonlarıyla etkileşimleri metanol-su (1:1) karışımında spektrofotometrik olarak incelenmiş ve elde edilen spektrofotometrik sonuçlara göre L1 ligandının Cd^{2+} ile 1:2, L2 ligandının Au^{3+} ve Pd^{2+} ile 1:2 ve L3 ligandının ise Au^{3+} ile 1:1 kompleks oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Herbir analit iyonu için geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemlerinin optimum deneysel parametreleri Tablo 45-48'de özetlenmiştir.

Tablo 45. L1- Cd^{2+} için elde edilen deneysel optimum değerler

Parametreler	Değerleri
pH	6,5
Ligant miktarı	0,5 mg (125 μ L % 0,4 (a/v))
Dispersif sıvı türü ve hacmi	Metanol, 1000 μ L
Ekstraksiyon sıvı türü ve hacmi	Kloroform, 250 μ L
Santrifüj hızı ve süresi	3000 rpm, 3 dakika
Ekstraksiyon bekleme süresi	5 dakika
Numune hacmi	20 mL

Tablo 46. L2-Au³⁺ için elde edilen deneysel optimum değerler

Parametreler	Değerleri
pH	5,5
Ligant miktarı	0,5 mg (125 µL % 0,4 (a/v))
Dispersif sıvı türü ve hacmi	Metanol, 1200 µL
Ekstraksiyon sıvı türü ve hacmi	Karbontetraklorür, 125 µL
Santrifüj hızı ve süresi	3000 rpm, 3 dakika
Ekstraksiyon bekleme süresi	5 dakika
Numune hacmi	10 mL

Tablo 47. L2-Pd²⁺ için elde edilen deneysel optimum değerler

Parametreler	Değerleri
pH	1,5
Ligant miktarı	0,5 mg (125 µL % 0,4 (a/v))
Dispersif sıvı türü ve hacmi	Etanol, 1200 µL
Ekstraksiyon sıvı türü ve hacmi	Karbontetraklorür, 125 µL
Santrifüj hızı ve süresi	3000 rpm, 3 dakika
Ekstraksiyon bekleme süresi	5 dakika
Numune hacmi	10 mL

Tablo 48. L3-Au³⁺ için elde edilen deneysel optimum değerler

Parametreler	Değerleri
Asidik ortam	0,2 mol L ⁻¹ HNO ₃
Ligant miktarı	0,5 mg (125 µL % 0,4 (a/v))
Dispersif sıvı türü ve hacmi	Metanol, 100 µL
Ekstraksiyon sıvı türü ve hacmi	Karbontetraklorür, 125 µL
Santrifüj hızı ve süresi	3000 rpm, 3 dakika
Ekstraksiyon bekleme süresi	5 dakika
Numune hacmi	10 mL

Geliştirilen DSSME yöntemlerinin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etmek amacıyla CRM-SA-C Sandy Soil C ve CRM TMDW-500 Drinking Water sertifikalı referans materyalleri kullanılmıştır. Bu deneysel çalışma sonucunda yüzde geri kazanım

değerleri Cd^{2+} için % 96,5-95; Pd^{2+} için % 95,1 ve Au^{3+} için % 90,5- 96,8 olduğu görülmüştür. Geliştirilen yöntemlere göre gıda ve su numunelerinde kadmiyum tespit edilememiş fakat cevher, tütün, sigara ve plastik oyuncak numunelerinde kadmiyum varlığı tespit edilmiştir. Cevher ve su numunelerinde palladyum olmadığı ancak elektronik atık örneklerinde ise bulunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca cevher ve elektronik atık örneklerinde altın bulunduğu deneysel veriler ışığında tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, geliştirdiğimiz yeni DSSME yöntemleri ile KTÜ Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlenmiş olan ligadların analitik amaçlı kullanılabilirlikleri araştırıldı. Aynı zamanda düşük organik madde sarfiyatı ile çevre dostu sayılan DSSME yönteminin eser element zenginleştirmesinde kullanımının yaygınlaşması sağlanarak çevre kirliliğinin azaltılması ve değerli elementlerin zenginleştirilmesinde fayda sağlayacağı düşünülmektedir

6. ÖNERİLER

DSSME yöntemi hızlı ve kolay uygulanabilir olması, yüksek zenginleştirme faktörü ve kantitatif geri kazanımlar elde edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı metal iyonlarının buldukları ortamdan ayrılması ve tayin edilmesi amacı ile yaygın olarak kullanılan bir metottür. Bu metot GC, LC, AAS, GF-AAS, ICP ve UV-Vis gibi enstrümental tekniklerle yaygın olarak kullanılırken, aynı zamanda termal lens spektrometri (TLS) [111], matriks destekli laser iyonlaşma kütle spektroskopisi (MALDI-MS) [112], toplam dispersif X-ışınları spektroskopisi (TXRF) [113] gibi enstrümental yöntemlerle de birleştirilmiştir. DSSME yöntemi sıvı numunelerde nerdeyse kusursuz çalışırken, karışık matriks ortamındaki uygulamaları daha yenidir. Karışık matriks ortamlarında eser elementlerin analize zemin hazırlaması açısından DSSME yöntemi solvent ekstraksiyon [114] ve katı faz ekstraksiyon [115] yöntemleri ile birleştirilebileceği görülmüştür.

DSSME yönteminin dezavantajı düşük hacimde de olsa halojen içeren organik çözücü ve dispersif çözücü kullanılmasıdır. Ultrasonik dalgaların kullanılması ekstraksiyon çözücüsünün dispersif sıvı kullanmaksızın çözelti ortamına dağılmasını sağlayabileceği biliniyorsa da gelecekte bu çalışmalarının daha da artması beklenmektedir. 2006 yılında dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin geliştirilmesinden sonra bu alanda birçok yenilik gerçekleşmiştir. Örnek olarak halojen içeren organik çözücüler yerine sudan daha hafif olan organik çözücüler ve iyonik yapıları çözücülerin kullanımları gittikçe artış göstermiştir. Sudan daha hafif organik çözücülerin kullanılmasındaki sınırlama, santrifüj işleminden sonra sulu faz üzerinde biriken organik yapının toplanması zorluğudur. Bu ayırma işleminin düzgün şekilde yapılabilmesi için dayanıklı ve iyi çalışan bazı sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. İyonik sıvıların kullanımı bir avantaj olsa da, yüksek maliyete sahip olmaları, yüksek saflıkta olmamaları, gaz kromatografisi analizleri için uygun olmamaları, santrifüj işleminden sonra faz ayırımının düzgün şekilde yapılamaması sorun teşkil etmektedir. DSSME yönteminde analiz basamağında birçok otomasyon çalışmaları yapılmasına rağmen, uygulaması basit ve kesinliği yüksek metotların geliştirilmesine hala ihtiyaç duyulmaktadır. Bunların yanında ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen organik fazın hacminin tam ve doğru olarak hesaplanması diğer bir tartışma konusudur. Literatürde incelediğimiz kadarıyla şu ana kadar yapılan çalışmalarda DSSME'nin elektrokimyasal yöntemlerle birleştirilmesi çalışmalarına rastlanmamıştır.

Bu alandaki eksiklik analit iyonlarının organik solvent damlası içine ekstrakte edilip, mikroelektrotlar ile analiz edilerek kapatılabilir. Aynı zamanda DSSME yöntemi FT-IR ve mikro total analiz sistem (μ TAS) ile birleştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

1. Rether, A., Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi, Münih, 2002.
2. Zygmunt, M. ve Balcerzak, M., Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Nickel Separation, Analytical Spectroscopy Library, 10 (2000) 284-292.
3. Behrooz, M. ve Farzaneh, S., Solvent-based de-emulsification dispersive liquid-liquid microextraction of palladium in environmental samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, Talanta, 93 (2012) 245–251.
4. Maryam, E., Behrooz, M. ve Abdi K., Ultrasound-assisted supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drops for preconcentration of palladium in water and road dust samples, Journal of Molecular Liquids, 209 (2015) 515–519.
5. Yılmaz, V., Amberlite XAD-1180/TAN Şelat Yapıcı Reçinesi İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
6. Duffus , H. J. ve Worth, H. G. J., Fundamental toxicology for chemists, Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK , 1996.
7. Navratil. ve Minarik L., Trace elements and contaminants, Encyclopedia of Life Support System, 4, 2005.
8. Kılınç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
9. Bulut, V. N., Taç Eter Türevi Bir Makrosiklik Bileşik Kullanılarak Değişik Matrislerde Altın'ın Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini, Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
10. Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Harcourt Brace Collage Publishing, Orlanda, Florida, USA, 1998.
11. Donald, E. L. ve Wolfhard, W., Preconcentration for trace element determination in aqueous samples, Analytical Chemistry, 53-9 (1981) 1059-1065.
12. Bahadır, Z., Ozdes, D., Bulut, N, V., Duran, C., Elvan, H., Bektas, H. ve Soylak M., Cadmium and nickel determinations in some food and water samples by the combination of carrier element-free coprecipitation and flame atomic absorption spectrometry, Toxicological & Environmental Chemistry, 95 (2013) 737–746.

13. Ichinoki, S., Nagura, Y. ve Fujii, Y., Selective determination of mercury ion in river water by solvent extraction with 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine followed by reversed-phase HPLC, Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, 31 (2008) 1314-1323.
14. Elvan, H., Ozdes, D., Duran, C., Sahin D., Tufekci, M. ve Bahadir, Z., Separation and preconcentration of copper in environmental samples on amberlite xad-8 resin after complexation with a carbothioamide derivative, Quimica Nova, 36 (2013) 831-835.
15. Xiang, G., Wen, S., Wu, X., Jiang, X., He, L. ve Liu, Y., Selective cloud point extraction for the determination of cadmium in food samples by flame atomic absorption spectrometry, Food Chemistry, 132-1 (2012) 532-536.
16. Pena-Pereira, F., Lavilla, I. ve Bendicho, C., Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, Spectrochimica Acta Part B, 64 (2009) 1-15.
17. Dadfarnia, S. ve Shabani, A. M. H., Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals, A review, Analytica Chimica Acta, 658 (2010) 107-119.
18. Frazey, P. A., Barkley, R. M. ve Sievers, R. E., Solid-phase microextraction with temperature programmed desorption for the analysis of iodination disinfection byproducts, Analytical Chemistry, 70 (1998) 638-644.
19. Arthur, C. L. ve Pawliszyn, J., Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, Analytical Chemistry, 62 (1990) 2145-2148.
20. Olariu, R. I., Vione, D., Grinberg, N. ve Arsene, C., Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods., Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 33 (2010) 1174-1207.
21. Jeannot, M. A. ve Cantwell, F. F., Solvent Microextraction into a Single Drop. Analytical Chemistry, 68 (1996) 2236-2240.
22. Zanjani, K., Yamini, M. R., Shariati, Y. ve Jonsson, S. J. A., A new liquidphase microextraction method based on solidification of floating organic drop, Analytica Chimica Acta, 585 (2007) 286-293.
23. Sarafraz-Yazdi, A. ve Amiri, A., Liquid-phase microextraction, Trends Analytica Chemistry, 29 (2010) 1-14.
24. Demirci, A. ve Özcimder, M., Kimyada Ayırma Yöntemler, Kuban Matbaacılık Yayıncılık, Ankara, 2008.
25. Pedersen-Bjergaard, S. ve Rasmussen, K. E., Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis, Analytical Chemistry, 71 (1999) 2650-2656.

26. De Jager, L. S. ve Andrews, A. R. J., Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME), Analyst, 126 (2001) 1298–1303.
27. Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F. ve Berijani, S., Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, Journal of Chromatography A, 1116 (2006) 1–9.
28. Rezaee, M., Yamini, Y., Khanchi, A., Faraji, M. ve Saleh, A., A simple and rapid new dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples, Journal of Hazardous Materials, 178-3 (2010) 766–770.
29. Khani, R., Shemirani, F. ve Majidi, B., Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples, Desalination, 266 (2011) 238-243.
30. Xiao-Huan, Z., Qiu-Hua, W., Mei-Yue, Z., Guo-Hong, X. ve Wang Z., Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique, Chinese Journal of Analytical Chemistry, 37-2 (2009) 161–168.
31. El-Shahawi, M. S. ve Al-Saidi, H. M., Dispersive liquid-liquid microextraction for chemical speciation and determination of ultra-trace concentrations of metal ions, Trends in Analytical Chemistry, 44 (2013) 12-24..
32. Livia, K., Ioseph, S. B., Šandrejová, J. ve Andruch, V., Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water, A review, Microchemical Journal, 102 (2012) 11–17.
33. Assadi, Y., Farajzadeh, M. A. ve Bidari, A., Theory of Extraction Techniques, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Comprehensive Sampling and Sample Preparation, Analytical Techniques for Scientists, 2 (2012) 181-212.
34. Mohamadi, M. ve Mostafav, A., A novel solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion for separation and preconcentration of palladium in aqueous samples, Talanta, 81 (2010) 309–313.
35. Taghi-Naseri, M., Hemmatkhan, P., Milani-Hosseini, M, R. ve Assadi, Y, Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples, Analytica Chimica Acta, 610 (2008) 135–141.
36. Anthemidis, A. N. ve Kallirroy-Ioanna G. I., On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples, Talanta, 79 (2009) 86–91.

37. Chamsaz, M., Atarodi, A., Eftekhari, M., Asadpour, S. ve Adibi, M., Vortex-assisted ionic liquid microextraction coupled to flame atomic absorption spectrometry for determination of trace levels of cadmium in real samples, Journal of Advanced Research, 4 (2013) 35–41.
38. Jun Ma, J., Du, X., Wen-Zhang, J., Ci-Li, J. ve Zeng-Wang, L., Ultrasound-assisted emulsification–microextraction combined with flameatomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples, Talanta 80 (2009) 980–984.
39. Francisco, C. R., Fabio A. D., Jose, N. G. P., Graciela, M. H., Matheus, A. G., Nunes, Erico, M. M. F. ve Valderi, L. D., Dispersive liquid–liquid microextraction: An efficient approach for the extraction of Cd and Pb from honey and determination by flame atomic absorption spectrometry, Microchemical Journal, 123 (2015) 211–217.
40. Azevedo-Lemos, V. ve Oliveira, L. A., Ultrasound-assisted temperature-controlled ionic liquid microextraction for the preconcentration and determination of cadmium content in mussel samples, Food Control, 50 (2015) 901-906.
41. Rajabi1, M., Kamalabadi1, M., Jamali, M. R., Zolgharnein, J. ve Asanjarani, N., Application of response surface methodology for optimization of ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of cadmium from water samples, Human and Experimental Toxicology, 32,6 (2013) 620–631.
42. Li, Z., Yu, G., Song, J., Wang, Q., Liu, M. ve Yang, Y., Study on the determination of heavy metals in water samples with ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction prior to FAAS, Water Science & Technology, 67-2 (2013) 247-253.
43. Soylak, M., ve Unsal, Y. E., Dispersive liquid–liquid microextraction of cadmium (II) for preconcentration prior to flame atomic absorption spectrometric detection in water, Toxicological & Environmental Chemistry, 94,8 (2012) 1480-1489.
44. Wu, Q., Wu, C., Wang, C., Lu, X., Li, X. ve Wang, Z., Sensitive determination of cadmium in water, beverage and cereal samples by a novel liquid-phase microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry, Analytical Methods, 3 (2011) 210-216.
45. Citak, D., ve Tuzen, M., Ultrasonication ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of palladium in water samples and determination of micro sampler system assisted FAAS, Desalination and Water Treatment, 53-10 (2015) 2686-2691.
46. Kokya, T. A. ve Farhadi, K., Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy, Journal of Hazardous Materials, 169 (2009) 726–733.
47. Dadfarnia, S., Hajishabani, A. M. ve Amirkavei, M., Ultrasound-assisted emulsification–solidified floating organic drop microextraction combined with flow injection–flame atomic absorption spectrometry for the determination of palladium in water samples, Turkish Journal of Chemistry, 37 (2013) 746 –755.

48. Kaveh-Sharifi, G. K., Development of a dispersive liquid–liquid microextraction method for determination of palladium in water samples using dicyclohexano-18-crown-6 as extracting agent, Journal of Inclusion Phenomena Macrocyclic Chemistry, 79 (2014) 185–191.
49. Mohammadi, S. Z., Afzali, D., Ali, T. M. ve Baghelani, Y. M., Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction, Microchimica Acta, 168 (2010) 123–128.
50. Iraj, A., Afzali, D. ve Mostafavi, A., Separation for trace amounts of gold (III) ion using ion-pair dispersive liquid–liquid microextraction prior to flame atomic absorption spectrometry determination, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 93-3 (2013) 315–324.
51. Yilmaz, E. ve Soylak, M., Supramolecular solvent microextraction of gold prior to its determination by microsample injection system coupled with flame atomic absorption spectrometry, RSC Advances, 4 (2014) 47396–47401.
52. Sha, O., Chen, J., Chen, L. ve Li, S., In situ ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction and determination of Au(III) by flame atomic absorption spectrometry, Iranian Chemical Society, 12 (2015) 1391–1398.
53. Hol, A., Kartal, A. A., Akdogan, A., Elçi, A., Arslan, T., ve Elçi, L., Ion Pair-Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled to Microsample Injection System-Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Gold at Trace Level in Real Samples, Acta Chimica Slovenica, 62 (2015) 196–203.
54. Özdemir, C., Saçmacı, S., Kartal, S. ve Saçmacı, M., Determination of gold and palladium in environmental samples by FAAS after dispersive liquid–liquid microextraction pretreatment, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 4059–4065.
55. Jahromi, E. Z., Bidari, A., Assadi, Y., Milani Hosseini, M. R. ve Jamali, M. R., Dispersive liquid–liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry Ultra trace determination of cadmium in water samples, Analytica Chimica Acta, 585 (2007) 305–311.
56. Shamsipur, M., Ramezani, M. ve Sadeghi, M., Preconcentration and determination of ultra trace amounts of palladium in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry, Microchimica Acta, 166 (2009) 235–242.
57. Kagaya, S., Takata, D., Yoshimori, T., Kanbara, T. ve Tohd, K., A sensitive and selective method for determination of gold (III) based on electrothermal atomic absorption spectrometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction using dicyclohexylamine, Talanta, 80 (2010) 1364–1370.

58. Shokoufi, N., Shemirani, F. ve Assadi, Y., Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt. *Analytica Chimica Acta*, 597 (2007) 349–356.
59. Livia, K., S. Balogh, I., Skrlíková, J., Posta, J. ve Andruch, V., A novel approach in dispersive liquid–liquid microextraction based on the use of an auxiliary solvent for adjustment of density UV–VIS spectrophotometric and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of gold based on ion pair formation, *Talanta*, 82 (2010) 1958–1964.
60. Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. ve Deng, Q., Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with UV–vis spectrophotometry, *Microchemical Journal*, 97 (2011) 249–254.
61. Jia, X., Han, Y., Liu, X., Duan, T. ve Chen, H., Dispersive liquid–liquid microextraction combined with flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead and bismuth in water samples, *Microchim Acta*, 171 (2010) 49–56.
62. Ferreira, S. L. C., Ferreira, J. R., Dantas, A. F., Lemos, V. A., Araujo, N. L. M ve Costa, A. C. S., Copper Determination in Natural water samples by Using FAAS after Preconcentration Onto amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite, *Talanta*, 50 (2000) 1253-1259.
63. Meranger, J. C., Subramanian, K. S. ve Chalifoux, C., Survey for Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Nickel, Lead, Zinc, Calcium and Magnesium in Canadian Drinking Water Supplies, *Journal Association Official Analytical Chemistry*, 64 (1981) 44-53.
64. Tezcan, H. ve Tezcan, R., *Metaller kimyası*, cilt no:1080, ISBN 978-9944-77-106 Nobel yayın, 2007.
65. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry ToxGuide™ for Cadmium Cd, CAS# 7440-43-9, 2012.
66. T.C. Resmi gazete, Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik, sayı 25657, 01. 12. 2004.
67. Li, S., Cai, S., Hu, W., Chen, H. ve Liu, H., Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 666–671.
68. Jorge, S. A., Taiana, A. A., Geovani, C. B., Alailson, F. D., Valfredo, A. L. ve Leonardo, S. G. T., Ultrasound-assisted single-drop microextraction for the determination of cadmium in vegetable oils using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 107 (2015) 159–163.

69. Zereini, F., Alt, F., Palladium emission in the environment, Analytical Methods, 3-540-29219-5 (2006)..
70. Daniel, S., Gladis, J. M. ve Rao, T. P., Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application. Analytica Chimica Acta, 488 (2003) 173-182.
71. Emsley, J., Nature's building blocks, Oxford University, 305-308, New York, 2001.
72. Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demirdışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2537-ÖİK: 553, Ankara, 2000.
73. Ogata, T. ve Nakano, Y., Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tanin, Water Research, 39 (2005) 4281–4286.
74. Kwak, I. S., Bae, M.A., Won, S. W., Mao, J., Sneha, K., Park, J., Sathishkumar, M. ve Yun, Y.S. Sequential process of sorption and incineration for recovery of gold from cyanide solutions: Comparison of ion exchange resin, activated carbon and biosorbent, Chemical Engineering Journal, 165 (2010) 440-446.
75. Aydın, F. A., Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri, Doktora Tezi, Erciyes üniversitesi, Kayseri, 2008.
76. Agilent Technologies, 7500 ICP-MS Chemstation and Instrument Training, Course Number: H8974A, Student Manual.
77. Gündüz, T., İnrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990.
78. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., Enstrümental Analiz Yöntemleri, 2. Baskı, 85-111, 1997.
79. Skoog, D. A., West, D., Holler, F. J., Analitik Kimya, çevirmenler, Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu 2. Baskı, Bilim Yayınları, Ankara, 1999.
80. Skoog, D. A., Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed., CBS College Publishing, New York. Sounders College Publishing, Philadelphia, USA, 1985.
81. Skoog, D.A. and West, D.M., Fundamentals of Analytical Chemistry 3nded, 790-791, Holt Rinehart and Winston, USA, 1976.
82. Vandecasteele, C. ve Block, C.B., Modern Methods for Trace Element Determination, John Wiley&Sons Ltd., England. 1993.
83. Kingston, H. M., Overview of Microwave Assisted Sample Preparation, Duquesne University, Pittsburgh, 1998.
84. Ceylan, Ş., Bazı heterosiklik bileşiklerin sentezi ve elde edilen bileşiklerin kağıt endüstrisinde mikrobiyosit olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2012.

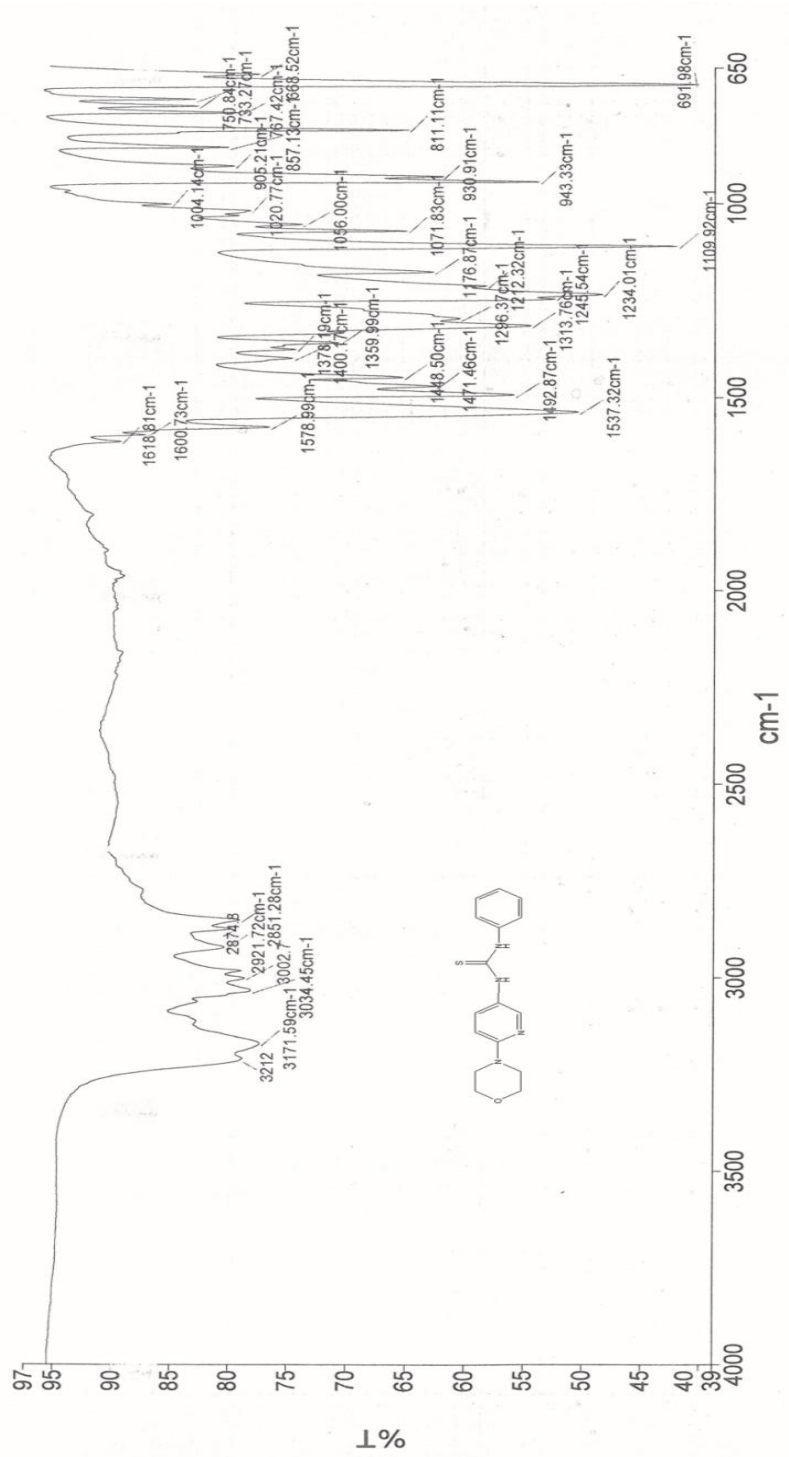
85. Momoki, K., Sekino, J., Sato, H. ve Yamaguchi, N., Theory of curved molar ratio plots and a new linear plotting method, Analytical Chemistry, 41,10 (1969) 1286-1299.
86. Budesinsky, B. W., Limits of the molar- ratio method, Talanta, 21 (1973) 323-326.
87. Ricardo, E., Rivas., Ignacio, L.G. ve M. Hernández, C., Determination of traces of lead and cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry, Microchimica Acta, 166 (2009) 355-361.
88. David, A, A., Terry, P., Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation, Clinical Biochemist Reviews, 29 (2008) 49-52.
89. Chuda Raj L., Keun-Hyeung, L., The effect of absorbance of Fe^{3+} on the detection of Fe^{3+} by fluorescent chemical sensors, Sensors and Actuators B, 143 (2010) 649-654.
90. V, A, Lemos ve L. A. Oliveira., Ultrasound-assisted temperature-controlled ionic liquid microextraction for the preconcentration and determination of cadmium content in mussel samples, Food Control, 50 (2015) 901-906
91. Li, D., Chang, X., Hu, Z., Wang, Q., Tu, Z., ve Li, R., Selective solid-phase extraction of trace Au (III), Pd (II) and Pt (IV) using activated carbon modified with 2,6 diaminopyridine, Microchim Acta, 174 (2011) 131–136.
92. Ma, J., Du, J., Zhang, X. W., Li, J. C. J. ve Wang, Z. L., Ultrasound-assisted emulsification–microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples, Talanta, 80 (2009) 980–984.
93. Wu, Q., Wu, C., Wang, C., Lu, X., Li, X. ve Wang, Z., Sensitive determination of cadmium in water, beverage and cereal samples by a novel liquid-phase microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry, Analytical Methods, 3 (2011), 210-216.
94. Li, Z., Yu, G., Song, J., Wang, Q., Liu, M. ve Yang, Y., Study on the determination of heavy metals in water samples with ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction prior to FAAS, Water Science & Technology, 67-2 (2013) 247-253.
95. Kocúrová, L., S. Balogh, I. ve Andruch, V., Dispersive liquid-phase microextraction procedure for spectrometric determination of cadmium, Microchemical Journal, 107 (2013) 3–9.
96. Nezhad, K., Ahmadi, G., M. ve Dizajdizi, Z. B., Background Corrected Dispersive Liquid-Liquid Microextraction of Cadmium Combined with Flame Atomic Absorption Spectrometry, Journal Of The Brazilian Chemical Society, 22,9 (2011) 1816-1822.
97. Zhang, J. W., Wang, Y. K., Du, X., Lei, X., Ma, J. J. ve Li, J. C., Ultrasound-Assisted Emulsification Solidified Floating Organic Drop Microextraction for the Determination of Trace Cadmium in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Journal Of The Brazilian Chemical Society, 22,3 (2011) 446-453.

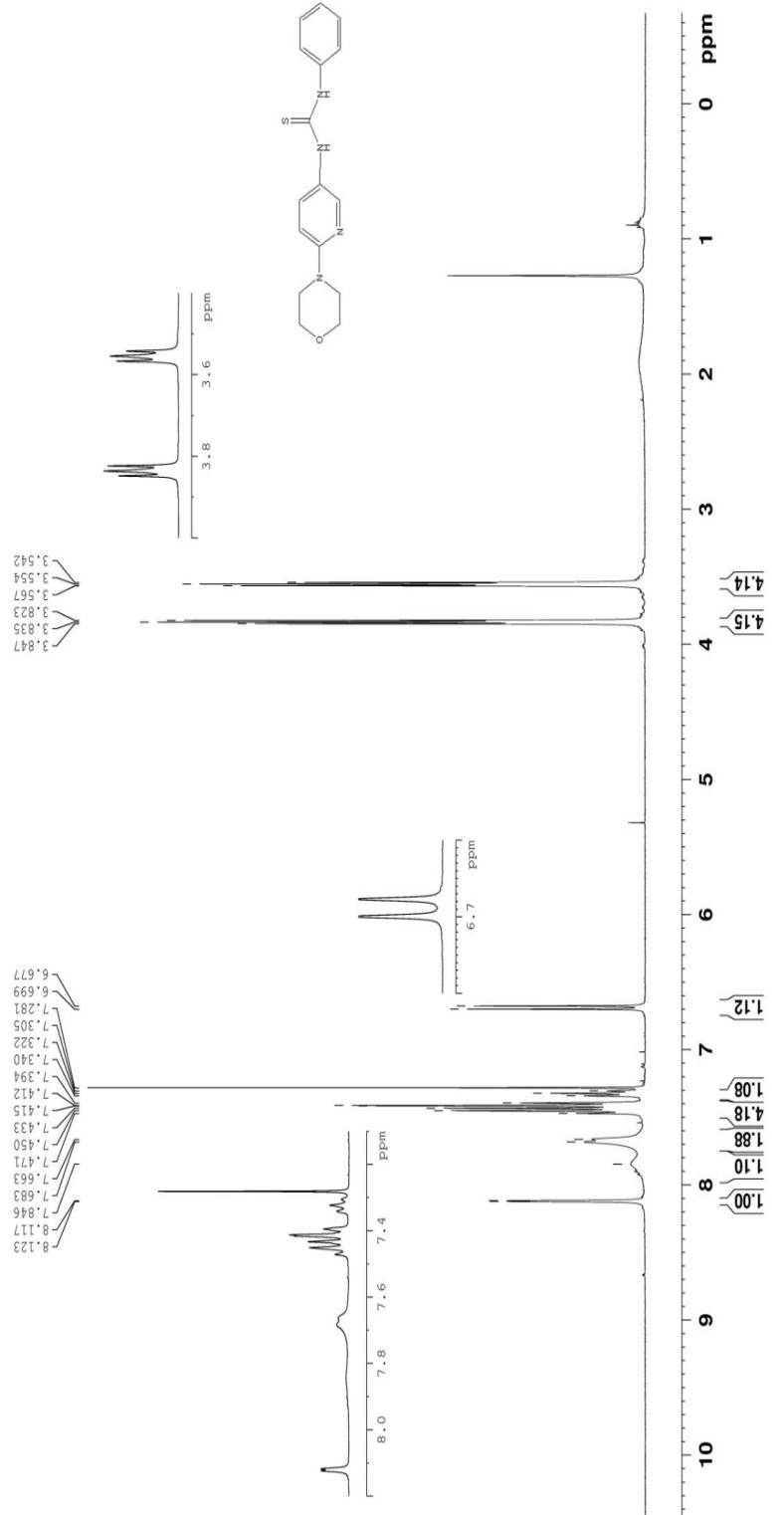
98. Ciftci, H., Separation and solid phase extraction method for the determination of cadmium in environmental samples, Desalination, 263 (2010) 18–22.
99. Silva, L., E. ve Roldan, S. P., Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 142–147.
100. Kokya, A. T. ve Farhadi, K., Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy, Journal of Hazardous Materials, 169 (2009) 726–733.
101. Citak, D. ve Tuzen, M., Ultrasonication ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of palladium in water samples and determination of micro sampler system assisted FAAS, Desalination and Water Treatment, 53 (2015) 2686–2691.
102. Mohammad, S. Z., Afzali, D., Taher, A.M. ve Baghelani, Y. M., Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction, Microchim Acta, (2010) 168 123–128.
103. Soylak, M. ve Tuzen, M., Coprecipitation of gold (III), palladium (II) and lead (II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 656–661.
104. Khayatian, G. ve Hassanpoor, S., Simultaneous separation and extraction of Ag(I), Pb (II) and Pd (II) ions by solid phase method and determination of these ions by flame atomic absorption spectrometry, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 73 (2012) 151–159.
105. Senturk, H. B. Gundogdu, Ali., Bulut, V. N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L. ve Tufekci, M., Separation and enrichment of gold (III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 317–323.
106. Amin, A. S., Utility of solid phase extraction for spectrophotometric determination of gold in water, jewel and ore samples, Spectrochimica Acta Part A, 77 (2010) 1054–1058.
107. Tuzen, M., Saygi, O. K. ve Soylak, M., Novel solid phase extraction procedure for gold (III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 156 (2008) 591–595.
108. Elci, L., Sahan, D., Basaran, A. ve Soylak, M., Solid phase extraction of gold(III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Environmental Monitoring and Assessment, 132 (2007) 331–338
109. Tong, S., Jia, Q., Song, N., Zhou, W., Duan, T. ve Bao, C., Determination of gold (III) and palladium (II) in mine samples by cloud point extraction preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry, Microchimica Acta, 172 (2011) 95–102.

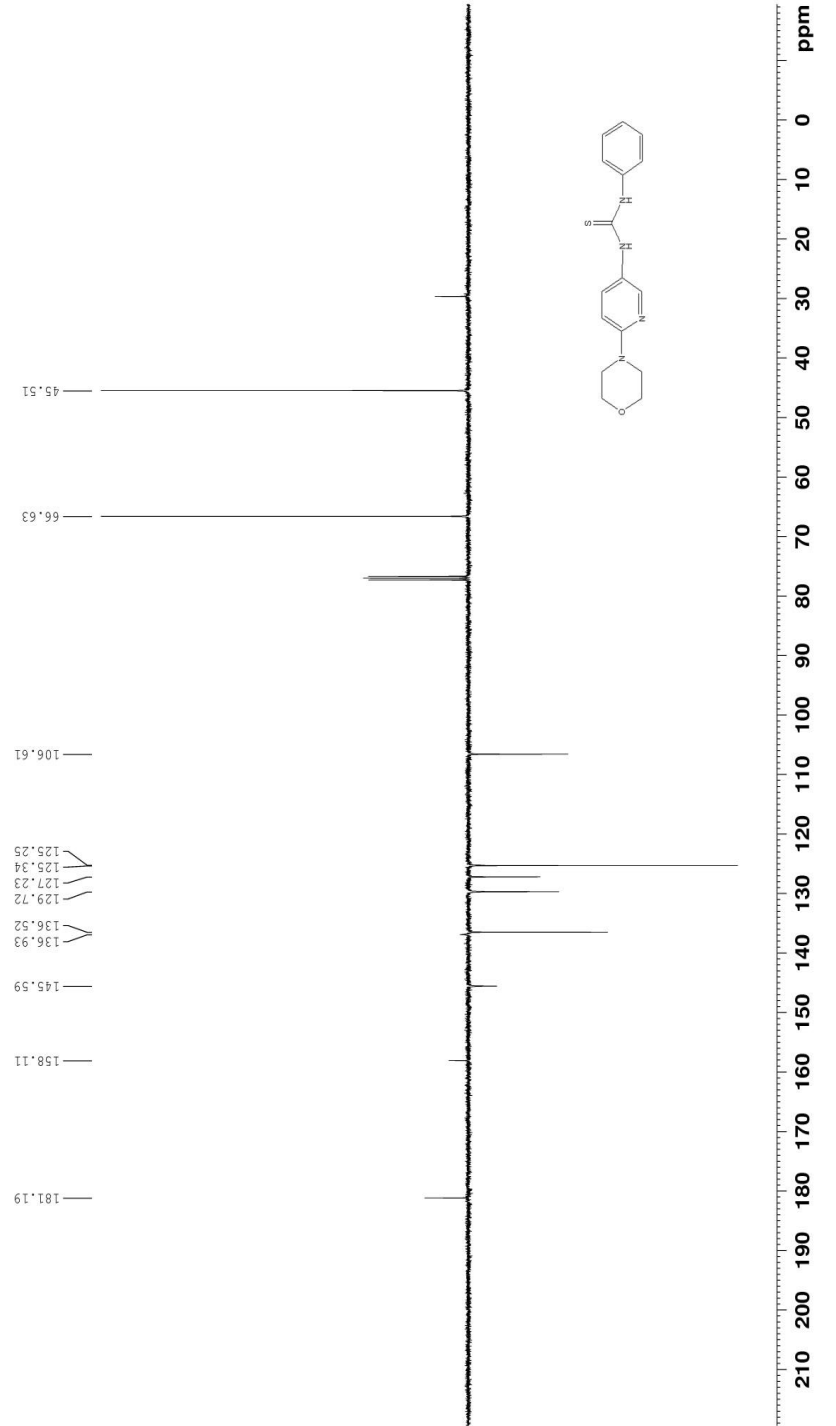
110. Sha, O. ve Zhu, X., Determination of Gold (III) by Simplified Room-Temperature Ionic Liquid Extraction with Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Letters, 47 (2014) 1052–1062.
111. Shokoufi, N. ve Hamdamali, A., Laser induced-thermal lens spectrometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction for trace analysis, Analytica Chimica Acta, 681 (2010) 56–62.
112. Yang, S. H. , Reddy, P. M. ve Ho, Y. P., Concentration and in Situ Detection of Peptides Using Liquid Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Matrixes, Analytical Chemistry, 82 (2010) 44–48.
113. Marguí, E., Floor, G. H., Hidalgo, M., Kregsamer, P., Roman. R, G. ve Queralt, I., Analytical possibilities of total reflection x-ray spectrometry (TXRF) for trace selenium determination in soils, Analytical Chemistry, 82 (2010) 7744–7751.
114. Zhang, S., Yin, X., Yang, Q., Wang, C. ve Wang, Z., Determination of some sulfonylurea herbicides in soil by a novel liquid-phase microextraction combined with sweeping micellar electrokinetic chromatography, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 401 (2011) 1071-1081.
115. Montes, R., Rodríguez, I., Ramil, M., Rubí, E. ve Cela, R., Solid-phase extraction followed by dispersive liquid–liquid microextraction for the sensitive determination of selected fungicides in wine, Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 5459–5466.

7. EKLER

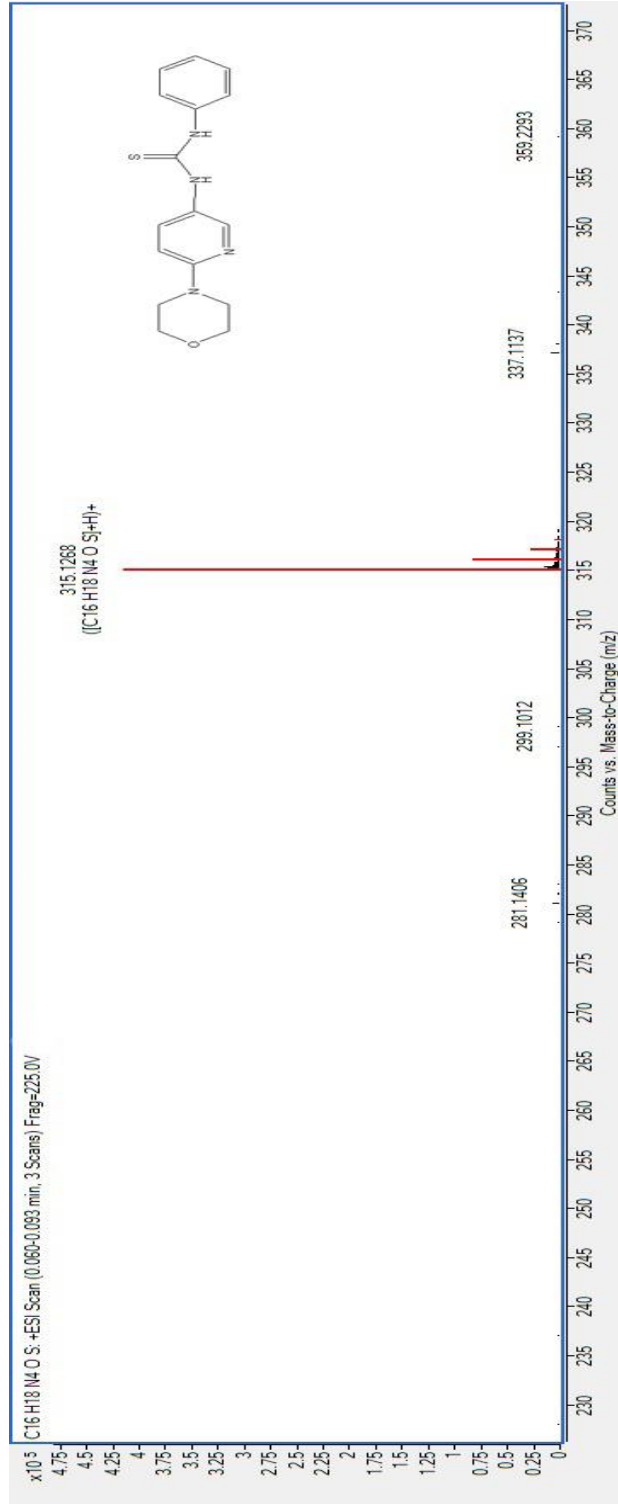
Ek Şekil 1. 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre (L2) bileşiğinin IR spektrumu



Ek Şekil 2. 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüoyüre (L2) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

Ek Şekil 3. 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüoyüre (L2) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Ek Şekil 4. 1-(6-morfolinopiridin-3-il)-3-feniltüyoüre (L2) bileşiminin kütle spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Trabzon'un Çaykara ilçesinde doğdu. İlköğrenimini İsmet Paşa İlkokulu'nda, lise öğrenimini ise Affan Kitapçioğlu Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Giresun Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kayıt oldu. 2007 yılında bölümünü üçüncülükle bitirdi. 2007 bahar yarıyılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına (tezli) kayıt yaptırdı. 2011'de "1,2,4-Triazol Halkası İçeren iki Farklı Ligandın Metal Katyonları ile Kompleksleşme Özelliklerinin Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi" adlı tez çalışmasını hazırlayarak Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Yine 2011 yılı Ekim ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. Yükseköğretim Kurulu Doktora Sırası Araştırma Bursu Programı ile 01.05.2014-31.10.2014 tarihleri arasında İspanya'da Girona Üniversitesinde araştırmacı olarak çalıştı. 2010 yılının Ekim ayında Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen aynı üniversitenin Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapan Zekeriyya BAHADIR'ın yabancı dili İngilizcedir.