

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA**

**ESER DÜZEYDEKİ DEMİR, ALTIN VE PALLADYUMUN
DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
İLE SEÇİMLİ EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KUDRET TAŞKIRAN

DENİZLİ, MAYIS-2018

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



**ESER DÜZEYDEKİ DEMİR, ALTIN VE PALLADYUMUN
DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
İLE SEÇİMLİ EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KUDRET TAŞKIRAN

DENİZLİ, MAYIS-2018

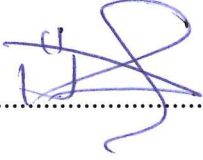
KABUL VE ONAY SAYFASI

Kudret TAŞKIRAN tarafından hazırlanan “ESER DÜZEYDEKİ DEMİR, ALTIN VE PALLADYUMUN DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE SEÇİMLİ EKSTRAKSİYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 07.05.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

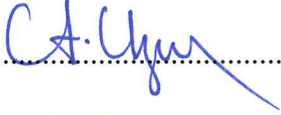
Jüri Üyeleri

İmza

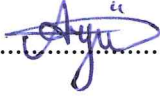
Danışman
Prof.Dr. Ümit DİVRİKLİ
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Prof.Dr. Ashhan KARATEPE
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi



Üye
Doç.Dr. Ayşen HÖL
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
27.06.2018 tarih ve ..26/13..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri koordinasyon Birimleri (PAUBAP) tarafından 2015FBE052 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Kudret TAŞKIRAN



ÖZET

**ESER DÜZEYDEKİ DEMİR, ALTIN VE PALLADYUMUN DİSPERSİF
SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE SEÇİMLİ
EKTRAKSİYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KUDRET TAŞKIRAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. ÜMİT DİVRİKLİ)

DENİZLİ, MAYIS-2018

Bu tez çalışmasında, eser düzeydeki demir, altın, altın ve paladyumun seçimli ekstraksiyonu ve tayini için dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirildi. Analitler, mikro örnekleme injeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. DLLME'yi etkileyen ana değişkenler olarak örnek çözeltisinin pH'ı, ligand olarak kullanılan karmin miktarı, ekstraksiyon ve dispersif çözücü türü ve hacimleri optimize edildi. 5 mL örnek hacmi, 0,2 mg karmin, ekstraksiyon çözücüsü olarak 250 µL CHCl₃, dispersif çözücü olarak 1 mL aseton kullanılarak optimum koşullar belirlendi ve bu koşullarda kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Deriştirme faktörü 10 olarak bulundu. Demir, altın ve paladyumun DLLME için matriks iyon etkileri incelendi. Geliştirilen yöntem içme suyu, atık su ve termal su örneklerinin tayinine uygulandı.

ANAHTAR KELİMELER : Demir, Altın, Palladyum, Karmin, DLLME, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ABSTRACT

SELECTIVE EXTRACTION OF IRON, GOLD AND PALLADIUM WITH DISPERSIVE LIQUID LIQUID MICROEXTRACTION METHOD

**MSC-THESIS
KUDRET TAŞKIRAN
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. UMIT DIVRIKLI)

DENİZLİ, MAY – 2018

Dispersive liquid-liquid micro extraction (DLLME) method has been developed for work the selective extraction and determination of gold, palladium and iron in this work. The analytes were determined by flame atomic absorption spectrometry with micro sample injection system. Extraction, dispersive solvent types and volumes, pH and the amount of carmine used as the ligand were optimized as the main variables affecting the DLLME. 5 mL of sample volume, 0,2 mg of carmine, 250 µL of CHCl₃ as extraction solvent, 1 mL of acetone as a dispersive solvent were determined as optimum conditions and also quantitative recovery values were obtained under these conditions. Preconcentration factor found as 10. The effects of matrix ion have been studied for iron, gold and palladium DLLME. The developed method was applied to the analysis of the drinking and waste waters as well as thermal water.

KEYWORDS: Iron, Gold, Palladium, Carmine, DLLME, Atomic Absorption Spectrometry

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ	3
2.1 Eser Elementler	3
2.2 Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Ve Yöntemleri	4
2.3 Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyon Yöntemleri.....	5
2.4 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi	6
3. TAYİNİ YAPILAN ESER ELEMENTLERİN ÖNEMLERİ.....	11
3.1 Demir.....	11
3.2 Altın.....	12
3.3 Palladyum	12
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
4.1 Ölçüm Sistemleri.....	14
4.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	14
4.1.2 Diğer Aletler	15
4.2 Materyaller	15
4.2.1 Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması	15
4.2.2 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	16
4.2.3 Cam ve Plastik Kapların Temizliği.....	17
4.2.4 Örnek Toplama ve Örneklerin Hazırlanması.....	17
4.2.5 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Demir, Altın ve Palladyum Deriştirilmesi	18
4.3 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular	19
4.3.1 pH Etkisi	19
4.3.2 Karmin Miktarının Etkisi.....	20
4.3.3 Ekstraksiyon Çözücü Türünün Etkisi	20
4.3.4 Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi	21
4.3.5 Dispersif Çözücü Türünün Etkisi	22
4.3.6 Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi	23
4.3.7 Ekstraksiyon Süresinin Etkisi	24
4.3.8 Santrifüj Devrinin Etkisi	25
4.3.9 Santrifüj Süresinin Etkisi	26
4.3.10 Örnek Hacminin Etkisi	27
4.3.11 Tuz Etkisi.....	28
4.3.12 Yabancı İyon Etkisi	29
4.4 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi	31

4.5	Gerçek Örnek Analizleri.....	35
4.5.1	İçme Suyu Analizi	35
4.5.2	Atık Su Analizi	36
4.5.3	Standart Referans Madde Analizi	37
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
6.	KAYNAKLAR.....	42
7.	ÖZGEÇMİŞ	45



Şekil 1.1: DLLME deneysel akış şeması.	6
Şekil 4.1: Karmin yapısı.....	16
Şekil 4.2: DLLME deneysel akış şeması	18
Şekil 4.3: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanım Ph etkisi (N=7).....	19
Şekil 4.4: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanıma karmin miktarının etkisi (N=7)... ..	20
Şekil 4.5: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanıma ekstraksiyon çözücü türünün etkisi (N=7).....	21
Şekil 4.6: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi (N=7).... ..	22
Şekil 4.7: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü türünün etkisi (N=7).....	23
Şekil 4.8: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü hacminin etkisi (N=7)... ..	24
Şekil 4.9: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi (N=7).... ..	25
Şekil 4.10: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj devrinin etkisi (N=7).....	26
Şekil 4.11: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj devrinin etkisi. (N=7).....	27
Şekil 4.12: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi(N=7).....	28
Şekil 4.13: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanıma tuz miktarı etkisi.(N=7).....	29
Şekil 4.14: Fe (III) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	31
Şekil 4.15: Fe (III) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu.....	32
Şekil 4.16: Au (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	32
Şekil 4.17: Au (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu.....	33
Şekil 4.18: Pd (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	33
Şekil 4.19: Pd (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu.....	34

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1: FAAS parametreleri	14
Tablo 4.2: Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının ön deriştirilmesinde iyon etkisi	30
Tablo 4.3: DLLME-FAAS ile Fe, Au ve Pd tayini için analitik veriler	35
Tablo 4.4: Çeşitli su örneklerindeki Fe (III), Au(II) ve Pd(II) geri kazanım değerleri	36
Tablo 4.5: Atık su örneklerindeki Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanım değerleri.....	37
Tablo 4.6: Endüstriyel atık suda demir tayini.....	37

SEMBOL LİSTESİ

L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
ng	: Nanogram
°C	: Santigrat Derece
r²	: Tayin Katsayısı
min	: Dakika



KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
BCR	: Sertifikalı Referans Madde
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CFME	: Sürekli Akış Mikroekstraksiyon
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DI-SDME	: Direkt Tek Damla İle Mikroekstraksiyon
DLLME	: Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon
E_F	: Deneysel Zenginleştirme Faktörü
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
LLE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
LOD, GS	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ, TS	: Tayin Sınırı
LPME	: Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
OKL	: Oyuk Katot Lambası
SDME	: Tek Damla Mikroekstraksiyon
SFODME	: Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Doç. Dr. Ayşen HÖL, Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN, Doç. Dr. Aslıhan KARTAL, Öğr. Görevlisi Osman ÇAYLAK hocalarıma ve laboratuvar çalışmalarım esnasında birlikte çalıştığım araştırma grubundaki arkadaşlarım Nilgün ELYAS SODAN, Burak AKSOY ve Elvin SADIGOV' a teşekkür ederim.

Ayrıca finansal olarak 2015FBE052 numara ile çalışmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve yüksek lisans öğrenimim esnasında yardımlarını gördüğüm Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Eser elementler genellikle ppm ($\mu\text{g/mL}$) ve ppb ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde derişime sahip elementlere denir. Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerde mg/kg, $\mu\text{g/kg}$ veya mg/L, $\mu\text{g/L}$ derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanır. Günümüzde eser element tayininde genelde spektroskopik ve elektroanalitik aletlerin yanı sıra nükleer yöntemler ile kütle spektrometresi kullanılmaktadır. Eser elementlerin düşük derişimleri nedeniyle eser element tayinleri her aletli yöntem ile doğrudan tayin edilemez. Bu yüzden çoğu eser element tayininde bir ön-deriştirme ve ayırma yöntemine gereksinim duyulur.

Eser elementlerin ve eser türlerin ayrılmasında ve deriştirilmesinde yaygın olarak birlikte çöktürme, sıvı-sıvı (LLE), katı-faz (SPE), iyon değişimi (IE), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ve dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME), sulu çözeltilerden eser düzeydeki metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde amaç, sulu fazda ligant ile kompleks oluşturmuş olan analiti, küçük hacimde ekstraksiyon çözücüsü kullanarak, ikinci bir faza geçirmektir (Elyas, 2011).

Dispersif çözücü, organik çözücü ve numune fazı olmak üzere üç kısımdan oluşan DLLME hızlı, pratik, zenginleştirme faktörü yüksek bir yöntemdir. Dispersif çözücü olarak metanol, etanol, aseton gibi hem ekstraksiyon çözücüsü hem de dispersif çözücü ile karışabilen sıvılar kullanılırken; ekstraksiyon çözücüsü olarak, kloroform, klorobenzen, bromobenzen gibi yoğunlukları sulu fazdan daha yüksek olan sıvılar kullanılmaktadır.

Yapılan tez çalışmasında, atomik absorpsiyon spektrometresi ile sulu çözeltilerde eser düzeydeki Fe(III), Au(II) ve Pd (II)'nin dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon ile tayini araştırıldı. Eser düzeyde çalışılan Fe(II), Au(II) ve Pd (II), ligand olarak seçilen karmin ile kompleks haline getirildi. Daha sonra Fe(III), Au(II) ve Pd(II) 'nin karmin kompleksleri, dispersif çözücü olan aseton yardımıyla, CHCl_3 ekstraksiyon çözücüsü içerisine toplandı. Sediment fazın

buharlaştırılmasından sonra, asit yardımı ile çözümlenilen eser düzeydeki metallere, çözelti ortamına alınarak, alevli AAS’de tayin edildi. Amaçlanan yöntemin doğruluğuna ve kesinliğine etki eden pH, ligant miktarı, ekstraksiyon çözücü cinsi ve hacmi, dispersif çözücü cinsi ve hacmi, ekstraksiyon süresi, santrifüj devri ve süresi, ultrasonik süre gibi değişkenler optimize edilmiştir. Optimum koşullarda DLLME-FAAS yönteminin gözlenebilirlik sınırı, duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliğinin yanı sıra, deriştirme yönteminin geri kazanma değeri, deriştirme faktörü gibi analitik ölçütlerle yöntem analitik açıdan değerlendirilmiştir. Optimize edilen yöntem gerçek numunelere uygulanmıştır.



2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Eser Elementler

Eser elementler mg/L veya µg/L düzeydeki, buldukları ortamlarda ana bileşen yanında çok düşük derişimdedir. Eser analizler son yıllarda kimyanın önemli dallarından biri haline gelmiştir. Hızlı endüstrileşme ve teknolojinin gelişmesi ile yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması eser element tayinlerinin önemini arttırmaktadır. Bu sebeple elektronikten ziraat alanına kadar pek çok değişik alanda eserlerin etkileri araştırılmaktadır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir (Altun, 2013).

Eser element için “Eser Derişimi” olarak kabul edilen derişim aralığı, eser analiz tekniklerinin gelişmesiyle farklılık göstermiştir. İkinci dünya savaşından önce %10⁻¹- 10⁻², nadiren %10⁻³’lük kısım olarak eser tanımlanırken, zenginleştirme yöntemleri ile yapılan ilk yayın 1940 yılında “Analytical Chemistry of the Manhattan Project” adıyla yapılmış olup, Roden tarafından eser miktar %10⁻³-10⁻⁵ olarak tanımlanmıştır. 1975’te bu miktar %10⁻⁷-10⁻⁸ kadar düşük derişimler eser olarak belirtilmiştir. Bugün ise %10⁻²-10⁻⁶ derişim aralığı eser, %10⁻⁶ altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir. Eser analizde ilk adlandırma Kaiser tarafından önerilmiş, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. İlk yapılan kantitatif eser element analizi, 1879’da Gutzeit’in kalitatif Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir (Minczevski ve diğ., 1982).

2.2 Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi Ve Yöntemleri

Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacme alınması işlemidir (Divrikli, 2008). Zenginleştirme yöntemleri, eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük bir hacim içinde toplanmasına olanak sağlar. Zenginleştirme yöntemleri ile yapılan eser element analizlerinin üstünlükleri aşağıda verilmiştir (Elçi, 2007).

1. Eser elementlerin konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi ve duyarlılığı artırılır.
2. Orijinal ortam yerine, tayin için uygun yeni ortam oluşturulur.
3. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilir.
4. Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
5. Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır (Arslan 2013).

Eser elementlerin deriştirilmesinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde üç ölçüt öne çıkar. Birincisi, geri kazanma verimidir ve R ile gösterilir (Mizuike 1983).

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada:

Q_0 : Zenginleştirme öncesi analit miktarı

Q : Zenginleştirme sonrası analit miktarıdır.

İdeal bir ayırma için R, % 100 olmalıdır. Fakat % 100 geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında % 90 veya % 95'lik geri kazanma verimleri yeterli olacaktır.

İkinci ölçüt ise zenginleştirme (önderiştirme) katsayısıdır ($R_{T/M}$) ve aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır.

$$R_{T/M} = \frac{Q_T / Q_T^0}{Q_M / Q_M^0} \quad (2.2)$$

Burada M matriksi, T ise söz konusu eser elementi göstermektedir.

Q_T^0 ve Q_M^0 : Numunedeki T ve M miktarını

Q_T ve Q_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M miktarıdır (Çetin 2006).

Üçüncü ölçüt ise deriştirme faktörü olup, deneysel ve teorik deriştirme faktörü olarak tanımlanır (Elçi, 2000). Deneysel deriştirme faktörü (EF: enhancement factor) deriştirmeli ve deriştirmesiz oluşturulan kalibrasyon doğruları oranı olarak bilinir. Teorik deriştirme faktörü (PF: preconcentration factor) başlangıçta alınan örnek hacminin deriştirme sonrası ulaşılan hacme oranı olarak bilinir. Deneysel deriştirme faktörü, teorik deriştirme faktöründen bağıl sapması % 5'den fazla olmamalıdır. Bu iki değerin birbirine yakınlığı hem kantitatif geri kazanım göstergesidir hem de iyi bir performans ölçütüdür.

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin zenginleştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bu sınırlamalar kimyasal kirlenme, örnek miktarı, analit konsantrasyonu, eser element kayıpları, işlemlerin karmaşıklığı ve hız gibi faktörler olarak belirtilebilir (Arslan 2013).

2.3 Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyon Yöntemleri

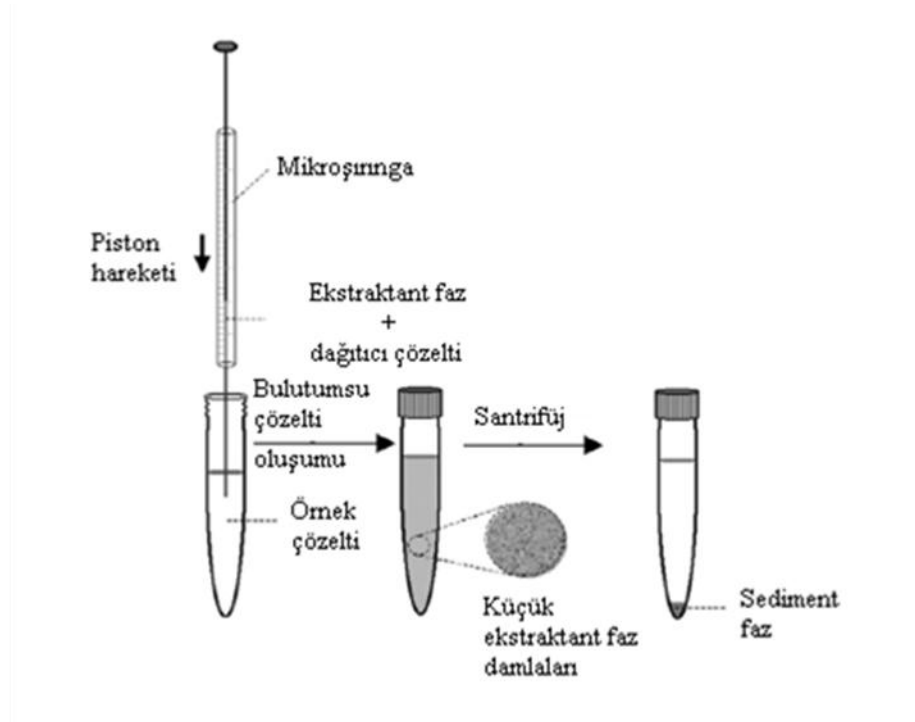
Eser elementlerin deriştirilmesinde geleneksel ayırma yöntemleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan önderiştirme yöntemleri; buharlaştırma, sıvı-sıvı özütleme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma yöntemi, elektrobiriktirme yöntemi, iyon değıştirme ve katı faz ekstraksiyonudur. Bunların kullanımını yanında son yıllarda önceleri organik eser bileşenlerin deriştirilmesi amacıyla kullanılan, daha sonra da eser metal analizlerinde kullanılmaya başlanan minyatürüze deriştirme yöntemleri öne çıkmaya başlamıştır.

Bu minyatürüze yöntemler, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction:CPE) (Didi ve ark. 2011 ve Lemos ve ark., 2007), sıvı-faz

mikroekstraksiyonu (Liquid-Phase Microextraction: LPME) Arthur *ve ark.*1990 ve Zhang *ve ark.*, 1994), katılaşmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (Solidified Floating Organic Drop Microextraction: SFODME) (Rasmusse *ve ark.*,2004), tek-damla mikroekstraksiyonu (Single Drop Microextraction: SDME) (Xi *ve ark.*, 2004) ve dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction: DLLME) (Pena-Pereira *ve ark.*, 2009) gibi yöntemlerdir. Bu çalışmada da demir, altın ve paladyumun zenginleştirilmesi için sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

2.4 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) tekniği, en çok tercih edilen önderiştirme yöntemlerinden biridir. Rezaee, Assadi *ve diğ.* tarafından geliştirilen birkaç mililitre dağıtıcı (dispersif) çözücüyle beraber ekstraksiyon çözücüsünün 5-100 μ L hacimde kullanıldığı yeni bir sıvı-sıvı ekstraksiyon çeşididir (Rezaee, 2006). DLLME, düşük maliyetli, yüksek geri kazanım ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilen, basit ve hızlı bir yöntemdir (Akdoğan, 2011). DLLME işlem basamakları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: DLLME deneysel akış şeması (Pena-Pereira,2010)

Sulu ortamdaki analit içeren örnek çözeltisi santrifüj tüpüne alınır. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüleri içeren çözelti, şırınga veya mikropipet ile örnek çözelti üzerine hızla eklenir. Karışım (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü/analit) çalkalanır ve bulutumsu bir çözelti elde edilir. Bu sırada analit sulu fazdan ekstraksiyon çözücü fazına geçer. Ardından tüp içerisindeki numune santrifüjlenerek, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü sediment fazı şeklinde birbirinden ayrılır. Üst kısımda kalan sulu faz dekante edilerek, tüpün dibindeki toplanan sediment faz mikro şırıngayla alınarak analiz için ölçüm sistemine enjekte edilir. Bazı uygulamalarda da sediment faz buharlaştırılarak, belirli hacme uygun çözücü sistemi ile seyreltilerek analit tayin edilir (Elyas, 2011).

DLLME tekniğinde ekstraksiyon verimini etkileyen faktörler; ekstraksiyon çözücü türü, dispersif çözücü türü, ekstraksiyon çözücü hacmi ve dispersif çözücü hacmidir.

Ekstraksiyon çözücü türü, DLLME yönteminin optimizasyonunda incelenen en önemli değişkendir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak sudan daha yüksek yoğunluğa, yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip ve tayin basamağındaki yöntem için uygun olan sıvılar seçilir. Bu özelliklere sahip klorobenzen, kloroform, karbontetra klorür ve tetrakloroetilen gibi halojenli hidrokarbonlar DLLME’de ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılırlar (Aksoy, 2017 ve Kartal, 2012).

Dispersif çözücü türü, dispersif çözücü hem sulu faz içinde, hem de ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilme özelliğinde olmalıdır. Dispersif çözücü, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanına bağlı olarak ekstraksiyon veriminin artmasına yardımcı olur. En çok kullanılan dispersif çözücüler metanol, etanol, asetonitril, aseton ve tetrahidrofurandır

Ekstraksiyon çözücü hacmi, zenginleştirme faktörünü doğrudan etkileyen parametredir. Ekstraksiyon çözücü hacminin yüksek olması, santrifüj sonrası elde edilen organik faz hacminin artmasına ve dolayısıyla zenginleştirme faktörünün de düşük çıkmasına neden olur. Bu yüzden ekstraksiyon çözücü hacmi düşük tutularak hem zenginleştirme faktörünün yükselmesi hem de hedef analitlerin belirlenmesindeki duyarlılığı artırılmış olur. Genel ekstraksiyon çözücü hacmi 5-100 µL aralığında bir değerde seçilmektedir.

Dispersif çözücü hacmi, Dispersif çözücü hacmi, bulutumsu çözelti oluşumunu etkileyen bir parametredir. Sulu fazdaki ekstraksiyon çözücüsünün

dağılımı ve ekstraksiyon veriminde önemli rol oynar. Genellikle 0,5-1,5 mL aralığında hacimler tercih edilir. İyi bir bulutumsu çözelti elde etmek, dispersif çözücünün hacmi, sulu faz ve ekstraksiyon çözücü hacimleri ile yakından ilgilidir (Akdoğan, 2011).

2.5. DLLME ile Literatür Çalışmaları

Bu bölümde dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile yapılan literatür çalışma örnekleri verilmektedir.

Farajzadeh ve diğ. (2008), FAAS ile Cu iyonları tayininde DLLME yöntemini kullanmıştır. 1 mg L⁻¹ Cu iyonu içeren 5 mL örnek çözeltiye 1 mL asetat tamponu (pH:7) ve 0,5 mL 8-hidroksi kinolin eklenmiştir. Üzerine 250 µL CHCl₃ içeren 1,5 mL metanol ilave edilmiştir. Sediment faz ayrıldıktan sonra 0,5 mL 0,1 M nitrik asit ilave edilip, FAAS'de Cu iyonu tayin edilmiştir. Yöntem geliştirilmesi faktöriyel tasarım ile belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü 42 ve gözlenebilme sınırı 3 µg L⁻¹ olarak bulmuşlardır.

Mallah ve diğ. (2008), bazı lantanitlerin (samarium, europium, gadolinium ve dysprosium) eş zamanlı önderiştirilmesi için DLLME yöntemini kullanmışlardır. Kompleksleştirici reaktif olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN) seçilmiştir. Analitler ICP-OES ile tayin edilmiştir. Optimum şartlar altında önderiştirme faktörleri Sm, Eu, Gd ve Dy için sırasıyla 80, 100, 103 ve 78 olarak bulunmuştur .

Shampsipur ve Ramezani (2008), su örneklerinde ultra eser Au iyonları tayininde, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: GFAAS) için örnek hazırlamada DLLME tekniğini kullanmışlardır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak klorobenzen, dispersif çözücü olarak aseton ve şelatlayıcı reaktif olarak victoria blue R kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı 0,005 ng mL⁻¹ zenginleştirme faktörü ise 388 olarak bulunmuştur.

Kokya ve diğ. (2009), nehir suyu örneklerindeki eser miktardaki Pd iyonlarının tayini için alevli AAS ile DLLME yöntemini birlikte kullanmışlardır. Kompleksleştirici reaktif olarak thioridazin hidroklorür (TRH) kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimine etki eden değişkenlerin optimizasyonunda faktöriyel tasarım

kullanmışlardır. Belirlenen optimum şartlarda yöntemin gözlenebilme sınırı $90 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Tabrizi (2010), çeşitli su örneklerinde Fe iyonları tayini ve türlemesi için DLLME-UV vis spektrofotometrik yöntem geliştirmiştir. Yöntem Fe(II)'nin Ophenanthroline ile kompleks oluşturması, sonra pikrat anyonları ile iyon birleşmesinin gerçekleşerek DLLME yöntemi ile kompleksin kloroform fazına ekstraksiyonunu esas almaktadır. Gözlenebilme sınırı $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem su örneklerine ve parenteral çözeltilere uygulanmıştır .

Seresthi ve diğ. (2011), doğal sulardaki Cu, Ni, Cr ve Zn'nun eş zamanlı tayinleri için deneysel tasarım yaparak indüktif eşlemeli plazma-optik emisyon spektrometri (Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry: ICP-OES) ile DLLME'nin optimizasyonunu çalışmışlardır. Çalışmada şelatlayıcı reaktif olarak sodyum dietil ditiyokarbamat, ekstraksiyon çözücüsü olarak CCl_4 , dispersif çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları $0,23-0,55 \mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapma değerleri $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Au derişiminde % 2,1-3,8 aralığında olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemde %90-99 geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Wen ve diğ. (2011), su ve gıda örneklerindeki Cu ve Cd tayini için DLLME yöntemini uygulamışlardır. Şelatlayıcı reaktif olarak Cd için ditizon, Cu için dietilditiyo karbamat; dispersif çözücü olarak Cd için metanol, Cu için etanol kullanılmıştır. DLLME sonrası elde edilen sediment faz seyreltilerek UV-vis spektrofotometre ile Cu ve Cd tayin edilmiştir.

Sánchez Rojas ve diğ. (2012) su, gıda ve çeşitli bitki ve toprak örneklerindeki Fe tayini için DLLME yöntemini uygulamıştır. Şelatlayıcı reaktif olarak di-2-pyridilmethylen thiocarbohidrazide (DPTH), ekstraksiyon çözücü olarak kloroform ve dispersif çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Yöntem Fe'in DPTH ile kompleks oluşturması, DLLME yöntemi ile kompleksin kloroform fazına ekstraksiyonunu esas almaktadır. Gözlenebilme sınırı Fe için 9 ng L^{-1} ve zenginleştirme faktörü 45 olarak hesaplanmıştır

Francisco C. Rosa ve diğ. (2015), balda, Cd ve Pb' nun ekstraksiyonu ve ön-konsantrasyonu için dispersif sıvı-sıvı ekstraksiyonunu (DLLME) ile birlikte alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanmışlardır. Dispersif çözücü olarak Cd için $300 \mu\text{L}$ asetonitril ve Pb için $900 \mu\text{L}$ aseton, ekstraksiyon çözücüsü olarak Cd ve

Pb için 140 µL karbontetraklorür kullanılmıştır. Gözlenebilirlik sınırı (LOD) sırasıyla Cd ve Pb için 20 ve 140 ng g⁻¹'dir.

Bosch Ojeda ve diğ.,(2013), DLLME yöntemini kullanarak bakırın ön konsantrasyonu üzerinde etkili olan tüm parametreleri optimize etmiştir. Gözlenebilirlik sınırı 7,9 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Önerilen bu yöntem, gıda, bitki, su örneklerine ve iki standart referans maddeye başarıyla uygulanmıştır.



3. TAYİNİ YAPILAN ESER ELEMENTLERİN ÖNEMLERİ

3.1 Demir

Atom numarası 26, atom ağırlığı 55,845 g mol⁻¹ olan gri siyahımsı renkte, parlak bir geçiş elementidir.

Saf demirin kullanım alanı oldukça sınırlıdır. Teknikte daha çok çelik olarak kullanılır. Çelik % 0,1-1,5 arasında karbon içeren demirdir. Düşük (% 0,15'den daha az) karbonlu çelik yumuşaktır, demir tel çekilebilir. Az karbonlu (%0,15-0,25) çelik kablo, çivi, zincir, nal yapımında; orta karbonlu (%0,25-0,60) çelik kiriş, direk, yapı malzemeleri; yüksek karbonlu (%0,60-1,5) çelik bıçak, jilet, matkap uçları yapılmasında kullanılır (Höl, 2011).

Demir bitkiler ve hayvanlar için önemli olan, canlı sistemleri ile ilgili en önemli geçiş elementidir. Demir alımı ve taşınımını kontrol etmek ve gerekli konsantrasyonları sağlamak için çok etkili biyolojik mekanizmalar mevcuttur.

İnsan vücudunda vücut ağırlığının yaklaşık % 0,005'i kadar demir bulunur (Greenwood ve Earnshaw, 1997). İnsan vücudundaki demirin % 60-70 kadarı hemogloblin içerisinde, %10-13 kadarı kaslarda miyogloblin içerisinde ve enzimlerde, % 15-30 kadarı karaciğer, dalak, kemik iliğinde depolanmış halde bulunur.

Yeteri kadar demir alınmaması durumunda demir eksikliği anemisi görülür. Demir eksikliğinde, soluk beniz, çarpıntı, nefes darlığı, yorgunluk, halsizlik gibi genel belirtiler yanında dudak köşelerinde çatlaklar, tırnak ve saç kırılması, iştahsızlık ortaya çıkar. Daha ileri düzeydeki eksikliklerde deri mukoza değişiklikleri görülebilir, bazı hastalarda normal olmayan buz, toprak, nişasta yeme isteği doğar.

Bazı hastalıklarda veya ilaç kullanımı halinde gereğinden fazla alınması durumunda vücutta aşırı demir birikir. Tedavi edilmezse karaciğer sirozu, şeker hastalığı, kalp büyümesi gibi sorunlar ortaya çıkabilir. Vücudun dayanabileceği

günlük demir üst sınırı yetişkinlerde 45 miligram, 14 yaş altı çocuklarda ise 40 miligramdır.

Demirce zengin olan besin maddeleri, hayvansal gıdalar, karaciğer, dalak, kırmızı et, yumurta, üzüm, pekmez, kuru meyveler, kuru baklagiller, fındık ve fıstık sayılabilir (Höl, 2011)

3.2 Altın

Saf altın, yansıma nedeniyle sarı, saydamlığı yüzünden yeşil görünümlü, yüksek yoğunluğa sahip ($19,3 \text{ g/cm}^3$) ve yumuşak bir metaldir. Periyodik tabloda IB grubunda gümüş ve bakırın altında ve periyodik tablonun 79. elementi olan altının +1 ve +3 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Saf halde yumusaklığı yüzünden kullanılmayan altın sertliğini ve dayanıklılığını artırmak için, bakır ile (kırmızı altın), gümüş ile (yeşil altın) ve birçok elementle alaşım halinde kullanılır. Altın en kolay dövülen metaldir, bu yüzden kolayca dövülerek biçimlendirilebilir. $0,1 \mu\text{m}$ kalınlığında yapraklar elde edilebilir. Altın kolayca tepkimeye girmeyen çok kararlı bir elementtir, havadan ve sudan etkilenmez. Bu yüzden hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz (Arslan, 2013).

Genellikle altının değerliliği +2 olarak belirtilmiş olsa da, tuzlarının Au^+ ve Au^{3+} karışımlarından oluştuğu kanıtlanmıştır. Tek doğal izotopu ^{197}Au olmasına karşın, ^{185}Au 'dan ^{203}Au 'ya kadar yapay olarak üretilmiş 19 izotopu vardır (Roberts. S, 1994).

Altın madeni para yapımında, kuyumculukta, dekorasyonda ve diş hekimliğinde kullanılır. Kararlı olması ve kızılötesi ışığı iyi yansıtması nedeniyle, uzay uydularında kaplama maddesi olarak kullanılır. Kolay işlenebilirliği nedeniyle, elektronik endüstrisinde de kullanımı vardır (<http://www.msxlab.org> , 2011).

3.3 Palladyum

Paladyum metali ilk olarak 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir (<http://www.wikipedia.org/wiki/palladium,10.2007>). Paladyum,

rodyum, iridyum, osmiyum, rutenyum, platin elementleri ile birlikte platin grubu elementleri olarak adlandırılır. Paladyum, platin grubu metalleri arasında yoğunluğu en az, erime noktası da en düşük olanıdır. Kara parçasındaki konsantrasyonu ortalama 0.4 µg/kg'dır(<http://www.palladiumcoins.com/chemical.html>, Şubat 2008 ve <http://www.wikipedia.org/wiki/palladium> ,Eylül 2007).

Platin grubu metallerinden olan palladyum spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle endüstrilerde geniş kullanım alanına sahiptir. Paladyum metali, kuyumculuk, elektronik, elektrokaplama, tıp, konvertör ve kimyasal reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Paladyum metaline olan talebin artması ve kaynakların sınırlı olması nedeniyle, metal içerikli endüstriyel atıklardan paladyumun geri kazanım çalışmaları, çeşitli devletler tarafından teşvik edilmiştir(Rao ve diğ.,2000 ve Wolowicz ve diğ.,2009).

4. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, demir, altın ve paladyumun önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini için deriştirme yöntemi olarak, sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinden biri olan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi seçildi. Eser düzeydeki demir, altın ve paladyumun karmin ile kompleksini oluşturarak, sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için metal-ligant kompleksi, aseton dispersif çözücü yardımıyla, ekstraksiyon çözücüsü (organik faz) olarak kullanılan $CHCl_3$ içerisinde toplandı. Sulu ve organik faz santrifüj ile ayrıldıktan sonra tüpün dibinde biriken organik faz alındı. Bu faz buharlaştırıldıktan sonra, uygun derişimdeki asit yardımı ile analit çözelti fazına alındı ve alevli AAS'de tayin edildi. Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem gerçek örneklere uygulandı.

4.1 Ölçüm Sistemleri

4.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada demir, altın ve paladyum tayini için Perkin Elmer Model AAS 700 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Çalışma değişkenleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: FAAS parametreleri

Element	Dalga Boyu, nm	Slit, Mm	Lamba Akımı, mA	Alev Akış hızı, L/min	
				Hava	Asetilen
Demir	248,3	1,8	30	10	2,5
Altın	242,8	0,7	10	10	2,5
Paladyum	244,79	1,8	30	10	2,5

Ölçümler mikroenjeksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için sisleştiriye bağlı kapiler ucuna yerleştirilen bir mikropipet ucunun içine 100 µL örnek çözeltisi hızlı ve kesiksiz olarak mikropipet yardımıyla enjekte edilmiştir.

4.1.2 Diğer Aletler

Çözeltilerin pH ölçümleri için WTW 720 marka pH metre kullanılmıştır. Katı reaktiflerin tartımları PRECISA XB 220A marka analitik terazide yapılmıştır. Deney sırasında BRAND Transferpette (25-250 µL) ve BIOHIT-PROLINE-PLUS (100-1000 µL) marka mikropipetler kullanılmıştır. Çalkalama işlemi VELP Scientifica (ZX Clasic) marka mini vorteks ile gerçekleştirilmiştir. Sulu faz ve organik fazın birbirinden ayrılmasında XIANGYI TD3 (800B) marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.

4.2 Materyaller

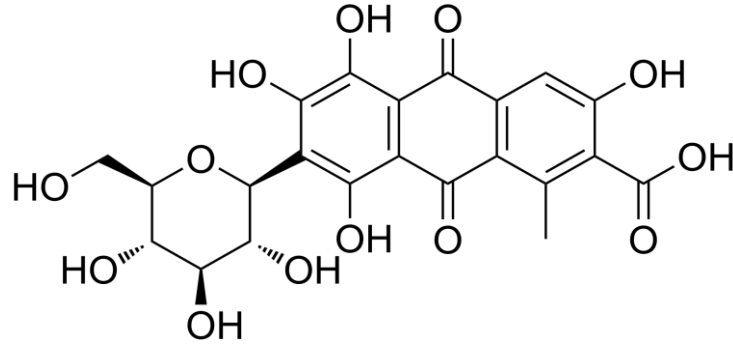
4.2.1 Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi aşamalarında ters ozmozla elde edilen, direnci en az 18 MΩ olan deiyonize-saf su kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki su Human Power I plus marka saf su cihazından alınmıştır.

Çalışma boyunca kullanılan gerekli metal tuzları, nitrik asit, asetik asit, amonyum asetat, amonyak ve amonyum klorür analitik saflıktadır.

Fe (III) stok çözeltisi, 1000 µg/mL derişimli olarak kullanıldı (Fluka). Daha seyreltik demir çözeltileri, bu stok çözeltiliden saf su ile seyreltme ile günlük hazırlandı. Au (II) stok çözeltisi, 1000 µg/mL derişimli olarak kullanıldı (Fluka). Daha seyreltik altın çözeltileri, bu stok çözeltiliden saf su ile seyreltme ile günlük hazırlanmıştır. Pd(II) stok çözeltisi, 1000 µg/mL derişimli olarak kullanıldı (Fluka). Daha seyreltik palladyum çözeltileri, bu stok çözeltiliden saf su ile seyreltme ile günlük hazırlandı.

Ligand olarak kullanılan karmin çözeltisi, Merck'ten satın alınmıştır. Ligand çözelti derişimi % 0,1 (w/v)'lik olacak şekilde gerekli miktarın etanolde çözülmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1:Karminin yapısı

4.2.2 Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

pH 2 Tamponu: 3,12 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,245 mL % 85'lik H_3PO_4 eklenerek damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 3 Tamponu: 2,398 gr NaH_2PO_4 az miktar suda çözüldü. Üzerine % 85 H_3PO_4 'ten 0,135 mL eklenip su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu: 3,12 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bir miktar saf suda çözülüp damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu: 0,05 gr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ile 1,48 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek oluşturulan çözeltiler karıştırılıp saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: 11,7 gr $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ az miktar suda çözüldü. Üzerine 0,5 mL derişik CH_3COOH eklenip su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu: 1,24 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,712 gr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek, elde edilen çözeltiler karıştırılıp saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: 10,7 gr NH_4Cl az miktar saf suda çözüldü ve üzerine 0,8 mL derişik NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu: 0,1 M 500 mL NH_4Cl ve 0,1 M 250 mL NH_3 çözeltilerinin

karıştırılması ile hazırlandı.

pH 10 Tamponu: 6 gr NH_4Cl tartılıp az miktar suda çözüldü ve üzerine 57 mL derişik NH_3 eklendi, damıtık su ile 100 mL' ye tamamlandı.

4.2.3 Cam ve Plastik Kapların Temizliği

Numunelerin alındığı polietilen kaplar ve çalışmada kullanılan cam malzemeler, önce deterjanla yıkandı ve sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Daha sonra damıtık su ile yıkandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar, seyreltik (1+9) HNO_3 ve sonra damıtık su ile iyice yıkandı. Bu çalışma boyunca kullanılan cam kaplar da benzer yol ile temizlendi.

4.2.4 Örnek Toplama ve Örneklerin Hazırlanması

Laboratuvarda hazırlanan model çözeltilerle, deneysel değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, elde edilen bulguların ışığında çeşitli gerçek örneklerdeki demir, altın ve paladyum tayin edildi.

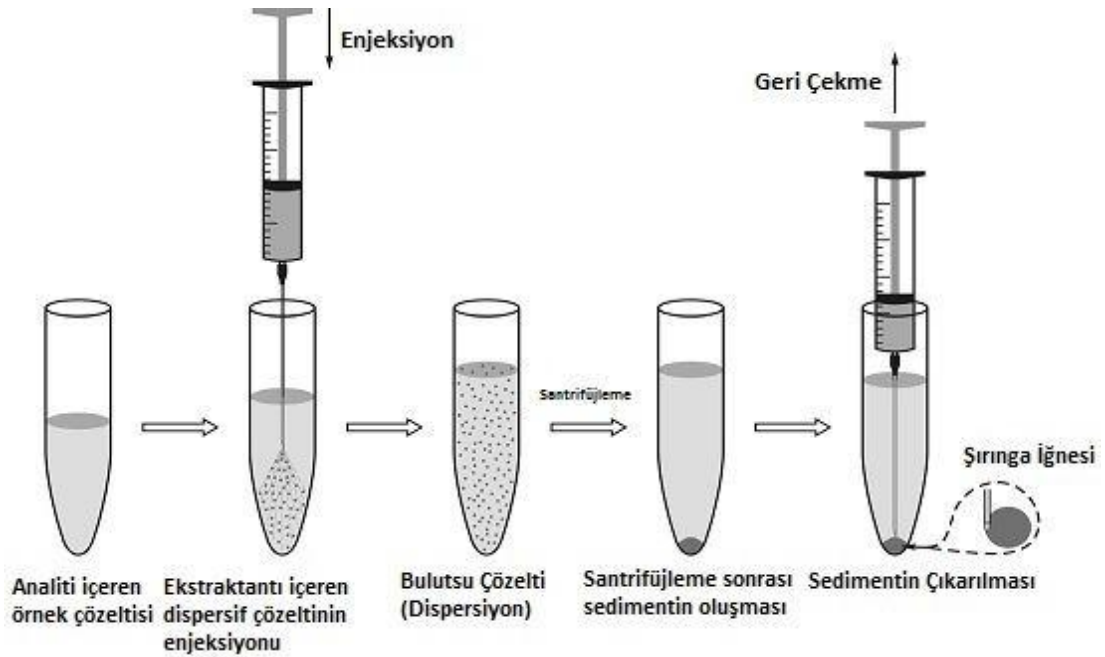
Çalışmalar sırasında çeşitli su örnekleri kullanılmıştır. Musluk suyu örneği, Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Araştırma Laboratuvarı musluğundan; şişe suyu, marketten satın alınan pet şişe suyundan alındı ve herhangi bir ön işlemden geçirilmeden analiz edildi.

Atık su, Denizli Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi'nden giriş ve çıkış suyu olarak alındı. Atık su tesis giriş su örnekleri çok kirli olduğundan önce adi süzgeç kağıdından, sonra siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzöldükten sonra süzöntü 0,45 μm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzöldü. Atık suyun tesisten arıtılmasından sonra tesis çıkışından alınan arıtılmış atık su örneği sadece 0,45 μm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzöldü. Örnekler, HNO_3 ile asitlendirildi ve 4 °C'de buzdolabında saklandı.

Sertifikalı referans madde olarak BCR-715 (endüstriyel atık su) European Commission, Joint Research Centre, IRMM, Belçika'dan satın alındı. Analizden önce ultra saf su ile 10 kat seyreltildi.

4.2.5 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Demir, Altın ve Palladyum Deriştirilmesi

Geliştirilmesi düşünülen dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin optimizasyonu için, model çözeltiler kullanıldı. Deneyde santrifüj tüpüne 5 mL'de 0,2 µg/mL Fe (III) , 0,2 µg/mL Au(II) ve 0,2 µg/mL Pd (II) olacak şekilde metal iyonları, 500 µL pH:9 amonyak/amonyum klorür tamponu, 200 µL % 0,1'lik karmin çözeltisi ilave edilmiştir. Üzerine hızlıca 250 µL kloroform ve 1 mL aseton içeren karışım şırıngayla ilave edilmiştir. Örnek 1600 rpm'de 2 dakika çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra, 3500 rpm'de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra üstteki sulu faz damlalıklarla alınarak, tüpün dibinde kalan organik faz, su banyosunda buharlaştırılmıştır. Kalıntı, 500 µL 2M HNO₃ ile çözülerek alevli AAS de okunmuştur. DLLME yönteminin deney basamakları aşağıda Şekil 4.2 'de gösterilmiştir.



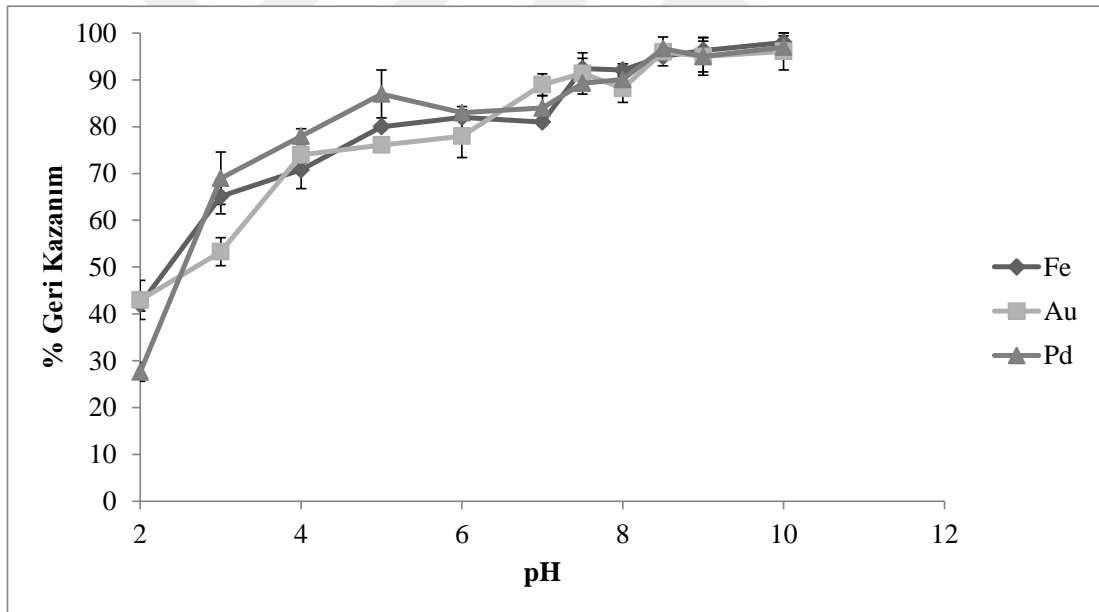
Şekil 4.2: DLLME deneysel akış şeması (Zgoła-Grzes'kowiak, A. and Grzes'kowiak, T., 2011)

4.3 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular

Model çözeltide bulunan demir, altın ve paladyum elementlerinin tayini için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği ile zenginleştirme işlemi yapıldı. Zenginleştirme işlemi, çeşitli analitik değişkenler açısından optimize edilmiştir ve bu değişkenler aşağıda açıklanmıştır.

4.3.1 pH Etkisi

Metal komplekslerinin oluşumunda çözelti pH'ı önemlidir. Bu amaçla, Fe(III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının DLLME yöntemiyle zenginleştirilmesinde, çözelti pH'ının etkisi incelendi. Çalışılan pH değerlerinde tampon çözeltiler kullanıldı (Şekil 4.3).

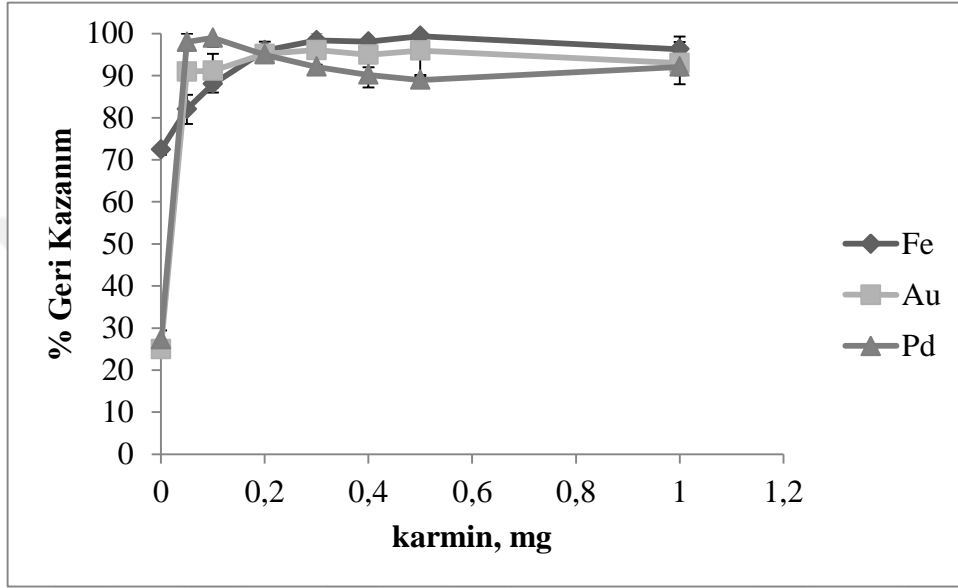


Şekil 4.3: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (N=7)

Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi bazik bölgeye gidildikçe Au, Pd, ve Fe metallerinin geri kazanma değerlerinde artış görülmüştür. DLLME ile metal iyonlarının tayininde pH 9 da geri kazanım değerleri kantitatifdir. Bu nedenle deneylerde optimum pH 9 olarak belirlenmiştir.

4.3.2 Karmin Miktarının Etkisi

Ekstraksiyon verimini etkileyen bir diğerk değışken ligand miktarıdır. Bu DLLME yönteminde, ligand olarak karmin kullanılmıştır. Bu amaçla karmin kullanmadan ve karmin miktarı 0,5-1 mg aralığında değıştirilerek Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonları ile kompleks oluşturuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir.



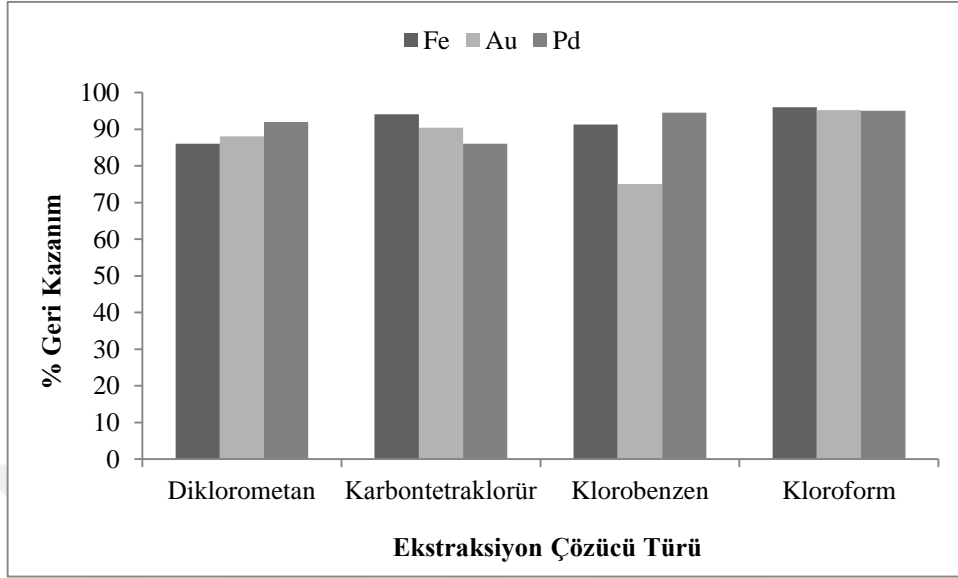
Şekil 4.4: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına karmin miktarının etkisi (N=7)

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi karmin kullanmadan yapılan çalışmalarda geri kazanım değeri oldukça düşüktür. Fe, Au ve Pd için geri kazanım değeri 0,2 mg'dan sonra değeri $\geq 95\%$ in üzerinde bulunmuştur. Bu nedenle Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, karmin miktarı 0,2 mg olarak seçilmiştir.

4.3.3 Ekstraksiyon Çözücü Türünün Etkisi

DLLME yönteminde, ekstraksiyon çözücüsü olarak sudan daha yüksek yoğunluğa, yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip sıvılar seçilir. Fe, Au ve Pd, iyonlarının geri kazanılmasına, çeşitli ekstraksiyon çözücü türlerinin (klorobenzen,

karbontetraklorür, kloroform, diklorometan) etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 4.5'te verilmiştir.

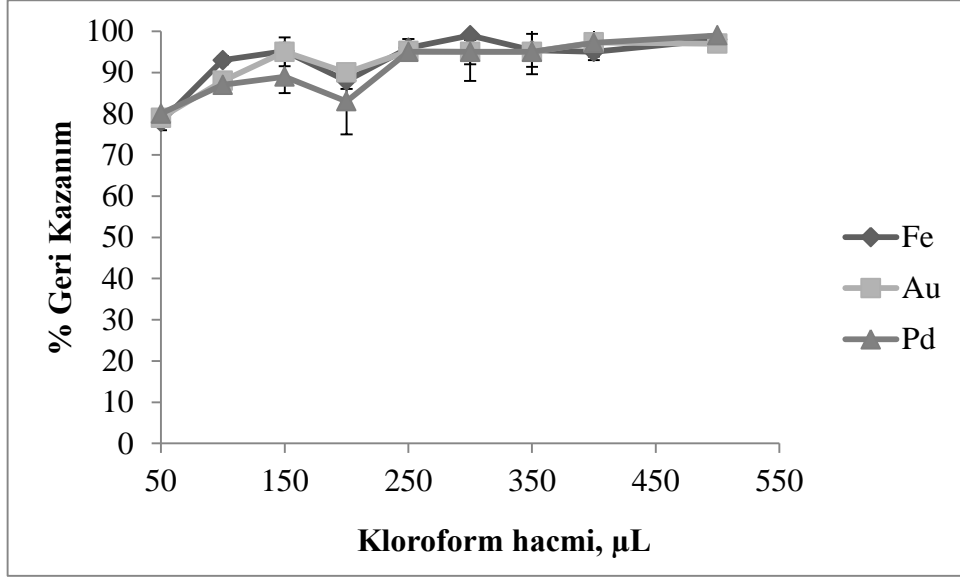


Şekil 4.5: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon çözücü türünün etkisi (N=7)

Şekil 4.5'ten görüldüğü Fe (III), Au (II) ve Pd (II) için kantitatif olarak geri kazanma değerleri kloroform kullanıldığında elde edildi. Bu nedenle, ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform seçildi.

4.3.4 Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon çözücü hacminin Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanılmasına etkisi incelendi. Bu amaçla, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan kloroformun miktarını 50–500 μ L aralığında değiştirerek elde edilen Fe(III), Au(II) ve Pd(II) geri kazanım değeri Şekil 4.6'da verilmiştir.

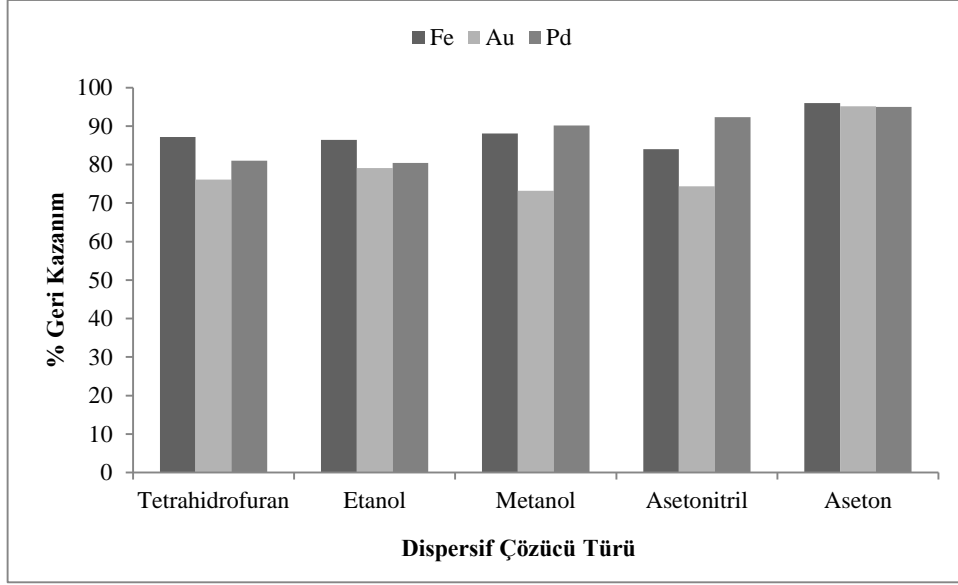


Şekil 4.6: Fe(III), Au(II) ve Pd(II) İyonlarının Geri Kazanılmasına Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi (N=7)

Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi Fe, Au ve Pd geri kazanma değerleri ekstraksiyon çözücü miktarı 250 µL kullanıldığında % 95'in üzerindedir. 500 µL olarak kullanılan ekstraksiyon çözücü miktarı ile çalışıldığında, Fe, Au ve Pd iyonlarının geri kazanım değerlerinde artış görülmemiştir. Ekstraksiyon çözücü miktarı 250 µL'den az kullanılarak yapılan çalışmada ise geri kazanım değeri düşüktür (<95%). Bu nedenle ekstraksiyon çözücü hacmi 250 µL olarak seçildi.

4.3.5 Dispersif Çözücü Türünün Etkisi

Ekstraksiyon yönteminde, dispersif çözücü olarak hem ekstraksiyon çözücüsü hem de sulu faz ile karışabilme özelliğine sahip sıvılar kullanılır. Bu amaçla, Fe, Au ve Pd iyonlarının geri kazanılmasına, çeşitli dispersif çözücü türlerinin (metanol, etanol, asetonitril, tetrahidrofur, aseton) etkisi incelendi (Şekil 4.7)

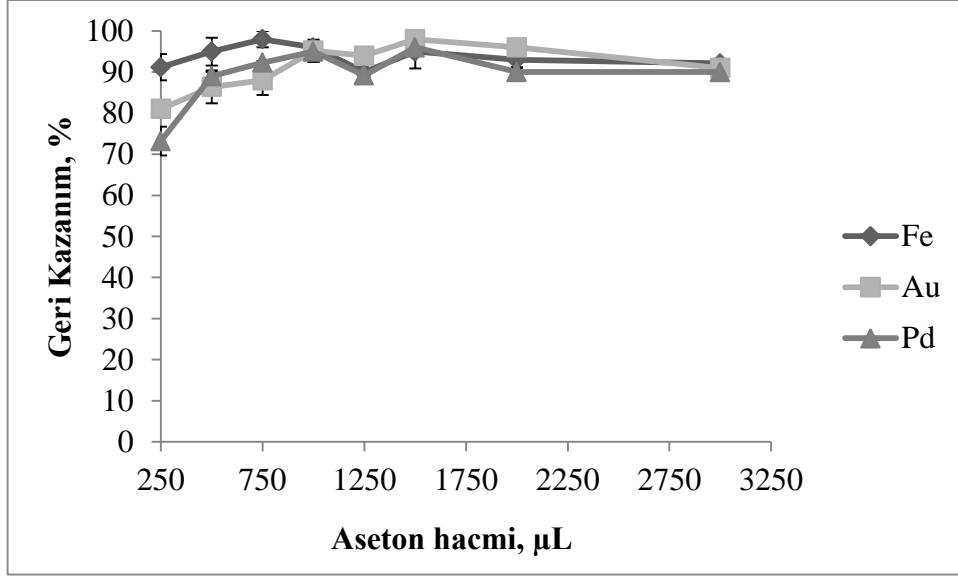


Şekil 4.7. Fe(III), Au(II) ve Pd(II) İyonlarının Geri Kazanılmasına Dispersif Çözücü Türünün Etkisi (N=7)

Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi her üç metal için kantitatif olarak kazanma değerleri aseton kullanıldığında elde edildi. Bu nedenle Fe, Au ve Pd iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, dispersif çözücü olarak aseton seçildi.

4.3.6 Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi

DLLME yönteminde, Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımı için dispersif çözücü hacminin etkisi incelendi. Bu amaçla seçilen asetonun miktarı 250-3000 μ L aralığında değiştirilerek elde edilen geri kazanım değerleri Şekil 4.8 de verilmiştir.

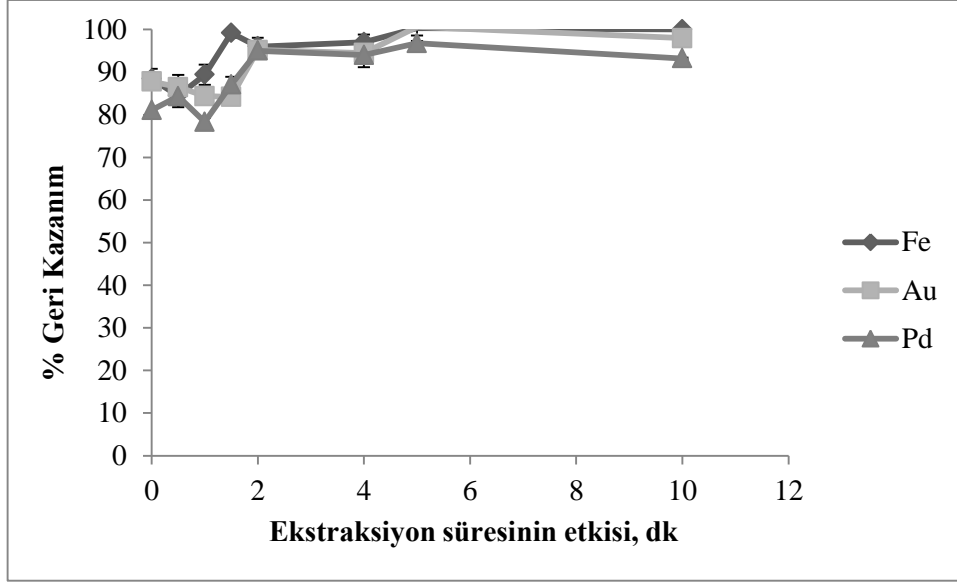


Şekil 4.8. Fe(III), Au(II) ve Pd(II) İyonlarının Geri Kazanılmasına Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi (N=7)

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi optimum şartlarında dispersif çözücü hacmi için en yüksek verim (Fe için % 96, Au için % 95 ve Pd için % 95) 1000 µL aseton kullanıldığında elde edilmiştir. 1000 µL üzerinde çalışılan dispersif çözücü hacmi ile geri kazanım değerinde değişme gözlenmemiştir.

4.3.7 Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon tekniğinde ekstraksiyon süresi, dispersif ve ekstraksiyon çözücü karışımının model çözeltiliye enjekte edilmesi ile santrifüjleme işlemine kadar olan zaman aralığını ifade eder. Ekstraksiyon işlemi sırasında ekstraksiyon zamanı boyunca vorteks ile çalkalama yapıldı. Optimum şartlarda 0–10 dakika aralığında ekstraksiyon süresi taraması yapıldı. (Şekil 4.9).



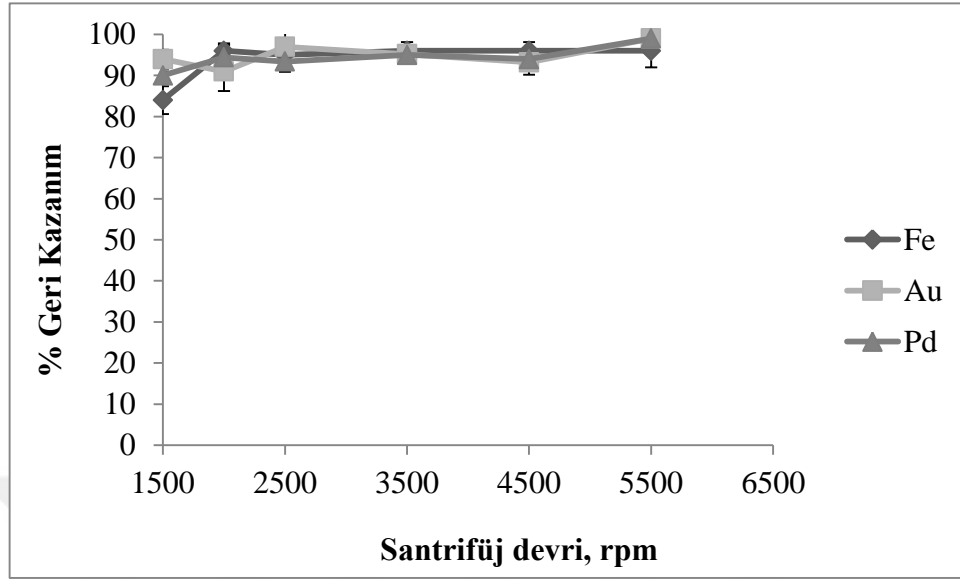
Şekil 4.9. Fe(III), Au(II) ve Pd(II) İyonlarının iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi (N=7)

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresi 0. dakikadan 2. dakikaya kadar Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonları için geri kazanım değeri artmaktadır. Ekstraksiyon süresi 2 dakika olduğunda, Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonları için kantitatif geri kazanım değeri elde edilmiştir. 2 dakikadan daha fazla ekstraksiyon süresinde, geri kazanım değerlerinde değişme olmamıştır. DLLME yöntemi uygulaması sırasında hiç vorteks kullanmadan yapılan çalışmalarda düşük geri kazanım elde edilmiştir (Fe için % 88,4±2,4, Au için % 87,8±0,6 ve Pd için % 81,1±0,4). Buna göre iyi bir hekstraksiyon verimi için vorteks işlemi mutlaka uygulanması gereklidir. Ekstraksiyon süresinin kısa tutulması deney süresini kısaltacağından, ekstraksiyon süresi 2 dakika olarak seçilmiştir.

4.3.8 Santrifüj Devrinin Etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının önderiştirilmesinde, diğer bir işlem basamağı santrifüj ile organik fazın sulu fazdan ayrılmasıdır. 2 dakikalık vorteks ile karıştırma işleminden sonra çözelti 10 dakika santrifüjlendi. Deneyde santrifüj devrinin Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanılmasına etkisi araştırıldı. Bu amaçla, diğer deney şartları sabit tutularak 1500–

5500 rpm'lik santrifüj devri taraması yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

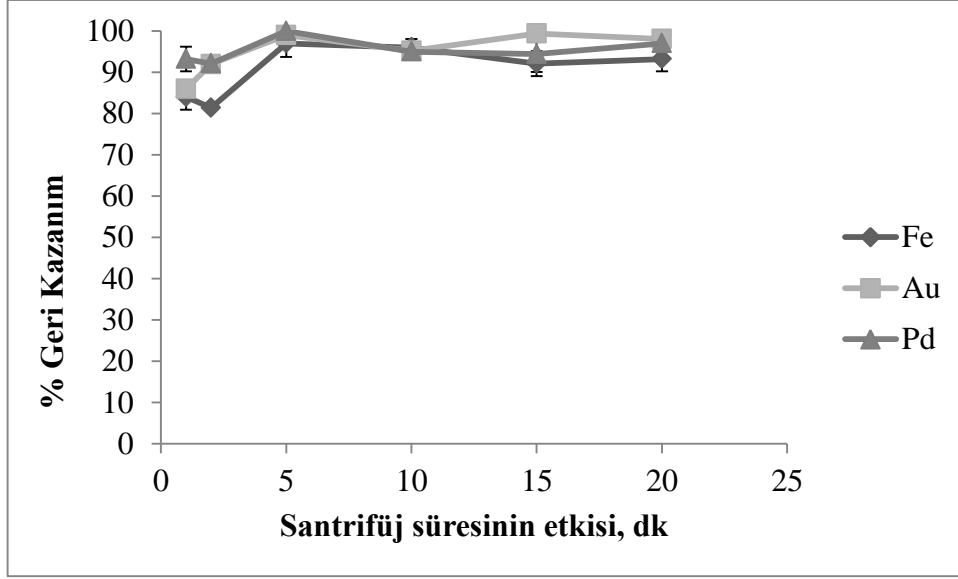


Şekil 4.10: Fe, Au ve Pd iyonlarının geri kazanımına santrifüj devrinin etkisi (N=7)

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, 1500-5500 rpm santrifüj devri aralığında Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonları için geri kazanım verimi ≥ 85 ve üzerindedir. Santrifüj devri 3500 rpm den sonra kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Yöntem optimizasyonu için 3500 rpm santrifüj devri olarak seçildi.

4.3.9 Santrifüj Süresinin Etkisi

DLLME ile Fe (III) Au (II) ve Pd (II) iyonlarının önderiştirilmesinde santrifüj süresinin etkisi incelendi. Ligand içeren metal iyonları ile dispersif ve ekstraksiyon çözücü karışımını içeren fazlar karıştırıldıktan sonra, çözelti 3500 rpm'de 1 ile 20 dakika santrifüjlendi (Şekil 4.11).

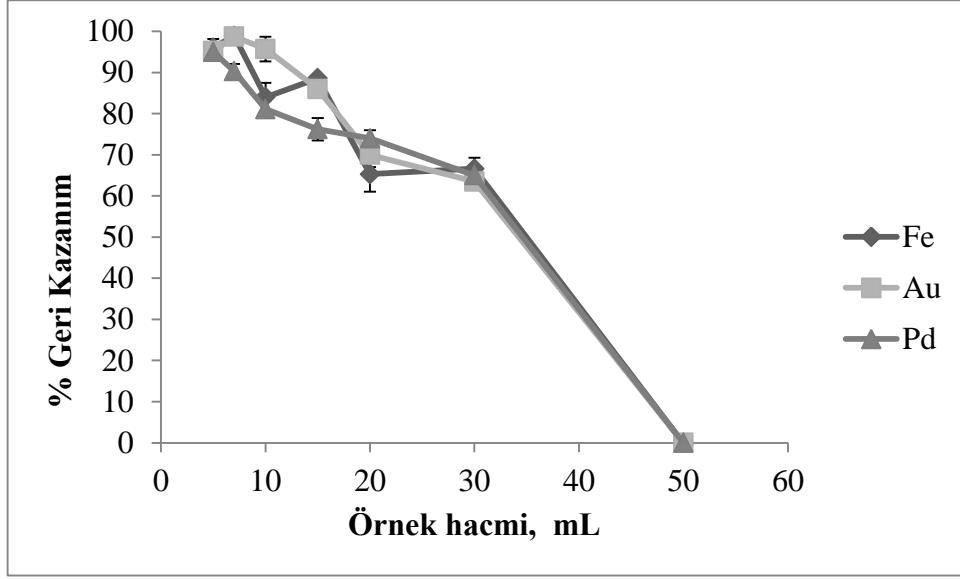


Şekil 4.11: Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi (N=7)

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, görüldüğü gibi, 5. dakikadan itibaren Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanma değeri % 95 ve üzerindedir. Yöntem optimizasyonu için santrifüj süresi 5 dakika olarak seçilmiştir.

4.3.10 Örnek Hacminin Etkisi

5 ile 50 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak, örnek hacminin Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanılmasına etkisi incelenmiştir (Şekil 4.12).

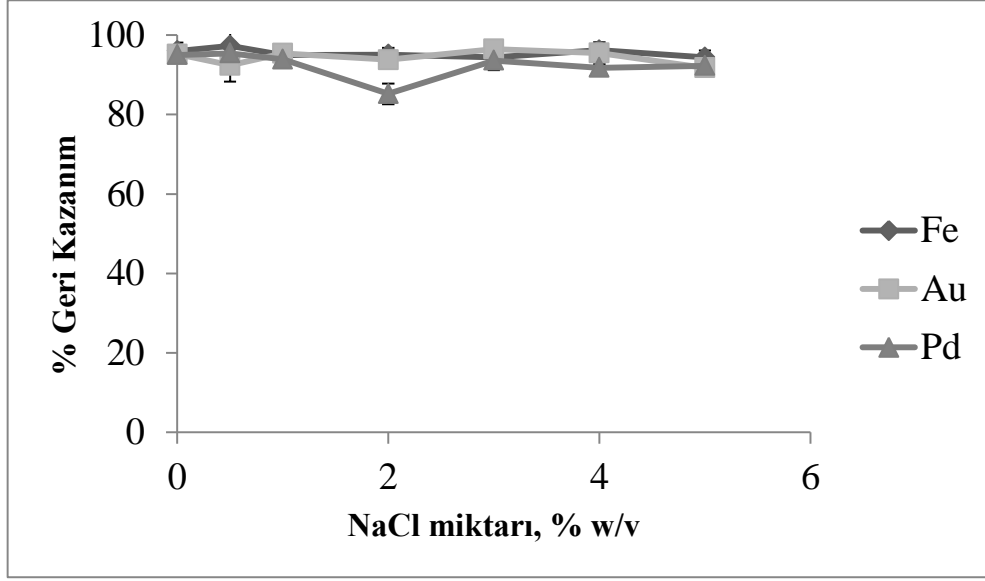


Şekil 4.12: Fe, Au ve Pd iyonlarının geri kazanımına iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi (N=7)

5 mL örnek hacminde Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonları için geri kazanma değerleri kantitatifdi (Fe (III) için % 96 Au(II) için % 95 ve Pd (II) için % 95). 5 mL örnek hacminden sonra, analitlerin geri kazanma değerlerinde düşme başlamıştır. Bu nedenle, optimum örnek hacmi olarak 5 mL seçilmiştir.

4.3.11 Tuz Etkisi

DLLME ile Fe(II), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının önderiştirilmesinde sulu çözeltinin iyon şiddetinin etkisinin araştırılması amacıyla sulu çözeltide NaCl miktarı % 0–5 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13: Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına tuz miktarının etkisi (N=7)

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi, sulu çözeltiye NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeyen çözeltilerde elde edilen geri kazanım değerleri arasında fark görülmemektedir. Bu nedenle deneylerin devamında sulu çözeltiye tuz eklenmemiştir.

4.3.12 Yabancı İyon Etkisi

Geliştirilen yöntemin optimum koşullarda doğal sulara uygulanması amaçlanmıştır. Doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali (Ca^{2+} , Mg^{2+}) katyonları ile bazı anyonların (Cl^- , NO_3^- ve CO_3^{2-}) DLLME ile Fe, Au ve Pd ekstraksiyonuna etkileri incelendi. Ayrıca Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 'ün etkisi de incelendi. Bunların yanında deneylerde tampon olarak kullanılan CH_3COO^- iyonu da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının ön deriştirilmesinde yabancı iyon etkisi (Sulu çözeltideki Fe: 0,2 µg mL⁻¹, Au: 0,2 µg mL⁻¹, Pd: 0,2 µg mL⁻¹, N=7)

İyonlar	Eklenen Tuzu	C _{iyon} (ppm)	% Fe	% Au	% Pd
Na ⁺	NaCl	10000	-	-	96,2±0,9
		20000	97,5±2,6	95,4±3,9	82,0±0,5
		30000	96,0±1,0	95,5±2,0	-
		50000	98,2±1,1	100,8±1,1	-
Ca ²⁺	CaCl ₂ .2H ₂ O	10000	-	-	99,1±3,3
		20000	96,4±3,3	96,6±0,5	73,3±1,2
		30000	98,3±2,7	99,7±2,4	
		50000	105,8±1,3	103,3±2,0	
Mg ²⁺	MgCl ₂	10000	-	-	90,2±3,0
		20000	95,2±5,7	94,0±5,5	88,4±0,8
		30000	97,2±3,4	92,8±0,9	-
		50000	94,5±1,7	94,7±1,8	-
K ⁺	KCl	10000	-	-	94,7±0,6
		20000	98,3±3,3	95,8±3,0	88,4±1,3
		30000	95,9±4,6	96,0±3,9	-
		50000	94,4±1,4	94,9±0,5	-
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	250	-	94,1±3,0	93,6±3,6
		500	-	86,0±0,5	88,5±4,1
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	250	96,1±0,5	91,5±1,5	95,3±1,2
		500	98,9±2,2	83,5±2,6	96,0±2,7
		1000	91,4±2,3	-	93,0±3,3
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	250	96,1±1,0	93,3±0,5	95,2±3,0
		500	100,4±2,9	86,0±0,5	97,7±4,5
		1000	94,6±2,3	-	101,6±1,5
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	250	95,2±0,5	94,8±1,6	100,7±2,7
		500	96,7±2,7	87,3±2,2	88,9±0,4
		1000	72,8±1,9	-	-
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	500	97,7±3,0	94,3±4,2	96,8±0,5
		1000	88,3±0,5	88,2±1,2	73,1±3,5
Mn ²⁺	Mn(SO ₄). H ₂ O	500	96,0±3,0	92,1±2,1	97,3±1,0
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	5000	96,0±0,9		
		10000	96,1±3,4	94,0±0,5	96,7±2,2
		20000	80,1±0,5	82,2±2,1	94,6±1,0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000	95,8±1,3	-	-
		10000	76,8±1,5	99,1±1,3	101,2±2,7
		20000	-	90,0±3,5	91,5±0,5
Cl ⁻	NaCl	5000	-	94,4±2,7	-
		10000	99,2±1,1	84,5±0,5	95,3±4,3
		20000	90,3±2,1	-	88,3±1,0
CH ₃ COO ⁻	NaCH ₃ COO	5000	94,6±1,4	95,0±0,8	-
		10000	85,9±0,5	88,2±1,0	94,0±0,5
		20000	-	-	88,8±0,5

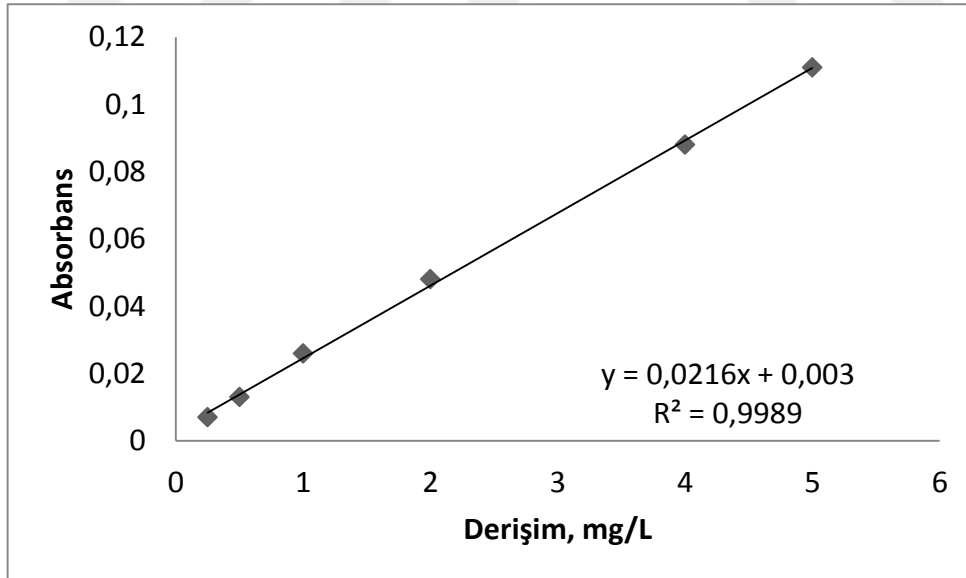
(-): Çalışılmadı

Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi, maksimum iyon miktarları ile genel olarak doğal sulardaki iyon derişimleri dikkate alındığında, yöntemin bu iyonların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabileceği anlaşılabilir. Ayrıca, yöntemin, bazı metallerdeki eser düzeydeki Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonları tayininde kullanılabileceğini göstermektedir.

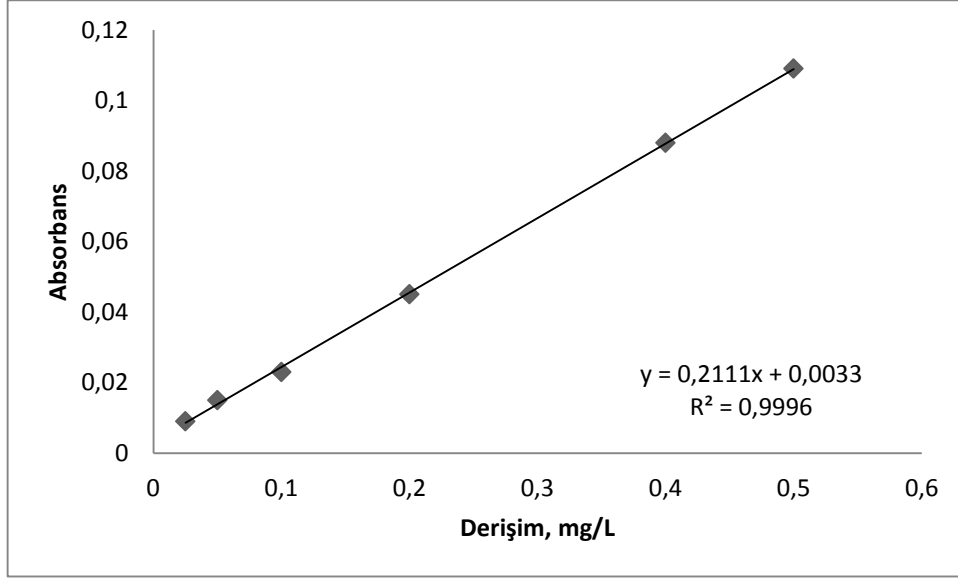
4.4 Yöntemin Analitik Değerlendirilmesi

Fe (III), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının deriştirilmesi ve tayini için, optimize edilen DLLME-AAS yöntemi, lineerlik, gözlenebilme sınırı, geri kazanım, kesinlik ve doğruluk gibi bazı analitik ölçütler dikkate alınarak analitik açıdan değerlendirilmiştir.

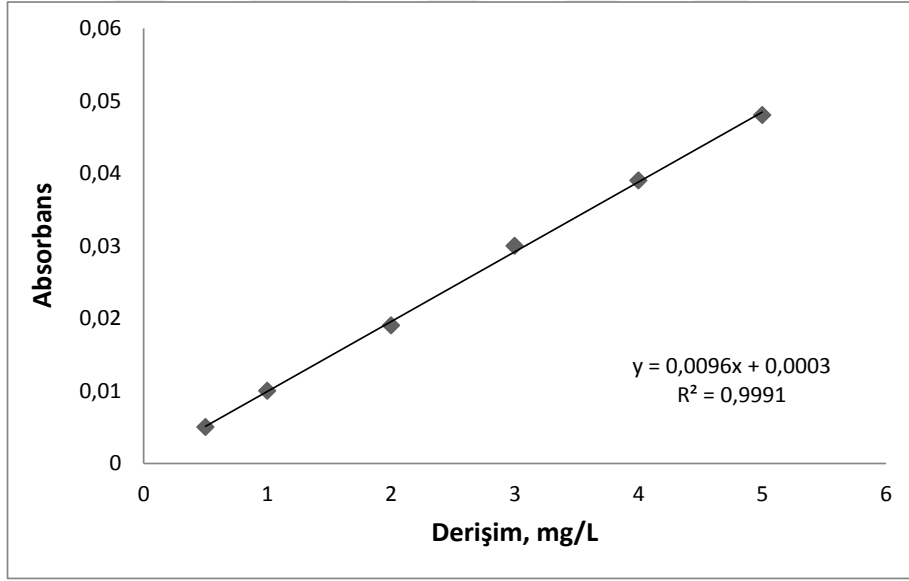
Analitlere ait önderiştirmesiz kalibrasyon doğruları Şekil 4.14, Şekil 4.16 ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Doğrusal çalışma aralığındaki Fe (III), Au(II) ve Pd (II) kalibrasyon çözeltilerine, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi uygulanarak, önderiştirmeli kalibrasyon doğruları da çizilmiştir (Şekil 4.15, 4.17 ve 4.19).



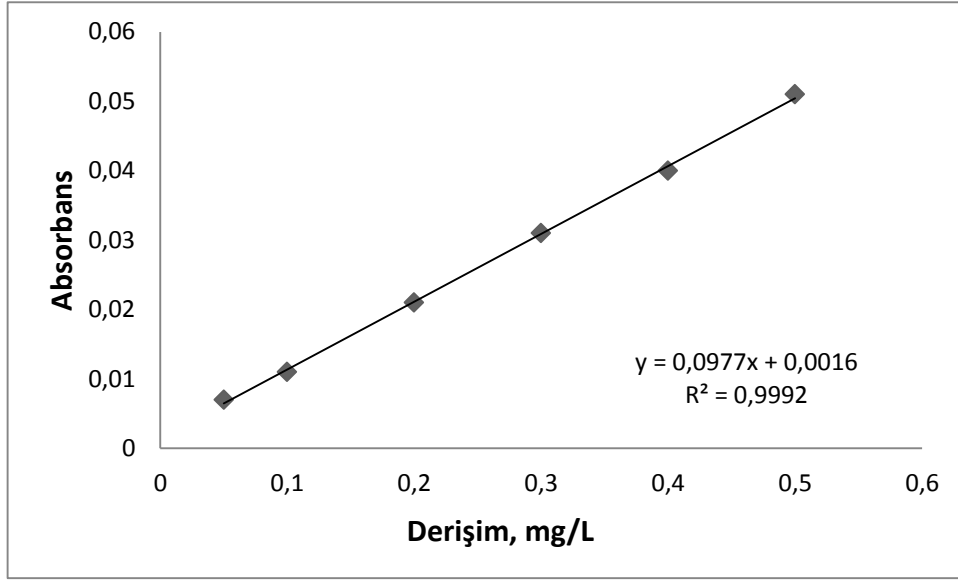
Şekil 4.14: Fe (III) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



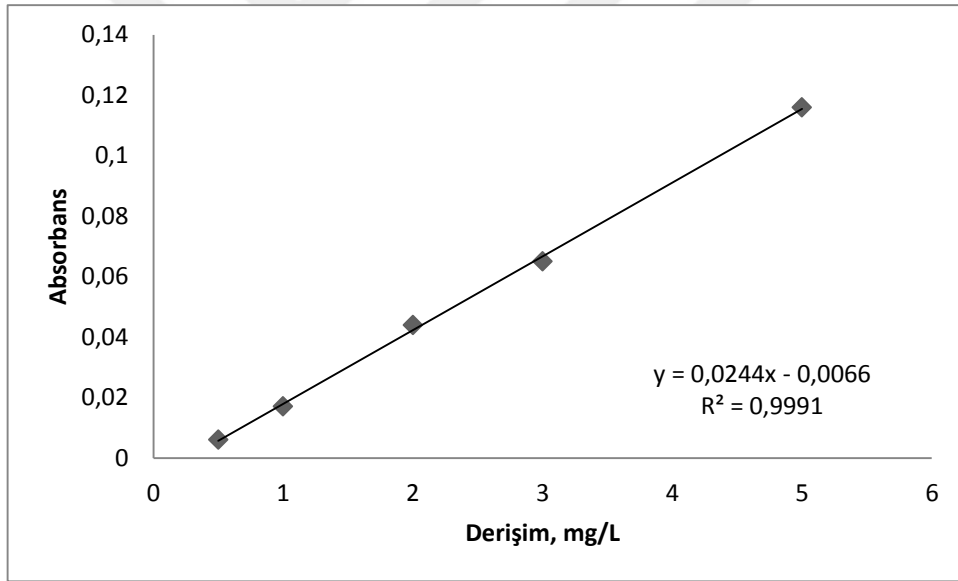
Şekil 4.15: Fe (III) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu



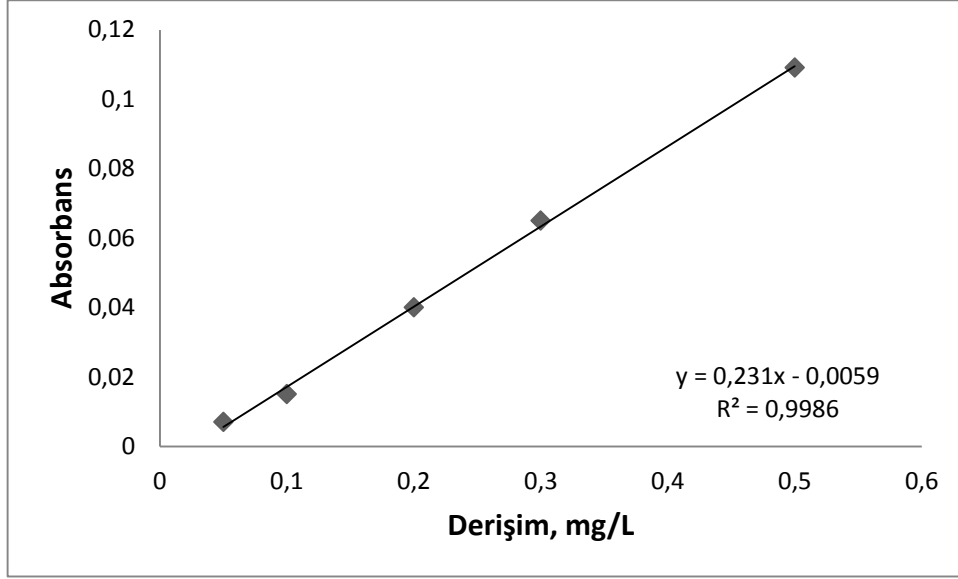
Şekil 4.16: Au (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.17: Au (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.18: Pd (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



Şekil 4.19: Pd (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu

Deneysel zenginleştirme faktörü (E_F) önderiştirme uygulanarak bulunan kalibrasyon doğrusunun eğiminin, önderiştirme uygulanmadan oluşturulan doğrunun eğimine oranıdır. Yaptığımız deneysel çalışmada, deneysel zenginleştirme faktörü;

$$\text{Fe (III) için } E_F = 0,2111/0,0216=9,8$$

$$\text{Au (II) için } E_F = 0,0977/0,0096 =10,2$$

Pd (II) için $E_F = 0,231/0,0244=9,5$ olarak bulunmuştur.

Teorik zenginleştirme faktörü ise, örnek hacminin, deriştirme sonrası elde edilen çözelti hacmine oranlanmasıyla bulunur. Deneyde örnek hacmi 5 mL, son çözelti hacmi 0,5 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü 10'dur. Buna göre teorik ve deneysel zenginleştirme faktörü arasında önemli bir fark yoktur. Deneysel zenginleştirme faktörünün bağıl hatası Fe (III) için % 2, Au (II) için -% 2 ve Pd (II) için % 5 'dir.

Fe (III), Au (II) ve Pd (II)'nin gözlenebilme sınırını tayin etmek için, 5 mL'lik çözeltiler kullanıldı. Son hacim 0,5 mL'dir. 10 tane kör numune ölçümlerinin absorbans değerlerinin ortalaması standart sapmasının 3 katı ile toplanarak elde edilen absorbans değeri, önderiştirmeli kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Gözlenebilme sınırları Fe (III) için $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$, Au (II) için $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pd (II)

için $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kantitatif tayin sınırları ise (10σ , $n=10$) Fe (III) için $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$, Au (II) için $1,44 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pd (II) için $0,52 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

Tüketim indeksi, bir birim zenginleştirme faktörü elde etmek için tüketilen, mililitre cinsinden örnek hacmi olarak tanımlanır (Baliza ve diğ., 2009). Analit iyonu içeren sulu örnek çözeltisi hacminin deneysel zenginleştirme faktörüne oranlanmasıyla hesaplanmıştır. DLLME-FAAS yönteminin analitik verileri Tablo 4.3'te özetlenmiştir.

Tablo 4.3: DLLME-FAAS ile Fe, Au ve Pd tayini için analitik veriler

Analitik Ölçütler	Fe	Au	Pd
Lineer aralık (mg L^{-1})	0,25-5	0,5-5	0,5-5
r^2	0,9989	0,9991	0,9991
Deneysel zenginleştirme faktörü	9,8	10,2	9,5
Teorik zenginleştirme faktörü	10	10	10
Gözlenebilirlik sınırı (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$) (3σ , $n=10$)	0,04	0,19	0,09
Kantitatif tayin sınırı (LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$) (10σ , $n=10$)	0,63	1,44	0,72
Örnek Hacmi (mL)	5	5	5
Tüketim indeksi (mL)	0,51	0,49	0,53

4.5 Gerçek Örnek Analizleri

4.5.1 İçme Suyu Analizi

Optimize edilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile Fe(III), Au(II) ve Pd(II) zenginleştirme yöntemi önce Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya araştırma laboratuvarı musluk suyu ile piyasada pet şişede satılmakta olan içme suları analizine uygulandı. Su örnekleri herhangi bir ön işlemden geçirilmeden Bölüm 4.1.8'de açıklanan DLLME yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi $0,5 \text{ mL}$ 'ye tamamlandı. Çözeltideki demir, altın ve paladyum, alevli AAS-mikroenjeksiyon tekniği ile tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Geri kazanım değerleri % 94 ile %101 aralığında, bağıl standart sapma değerleri ise % 0,99-2,1 aralığında bulunmuştur.

Tablo 4.4 Çeşitli su örneklerindeki Fe(III), Au(II) ve Pd(II) geri kazanım değerleri, (N=4, $x_{ort} \pm s$)

Örnek	Fe			Au			Pd		
	Eklene n, µg	Bulunan, µg, $x_{ort} \pm s$	Geri kazanım,%	Eklene n, µg	Bulunan, µg, $x_{ort} \pm s$	Geri kazanım, %	Eklene n, µg	Bulunan, µg, $x_{ort} \pm s$	Geri kazanım%
Musluk Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,5	0,49±0,03	98	0,5	0,48±0,02	96	0,5	0,49±0,01	98
	1	0,99±0,01	99	1	0,95±0,01	95	1	0,96±0,01	96
	2	1,92±0,02	96	2	1,98±0,03	99	2	1,94±0,03	97
Nestle	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,5	0,47 ±0,01	94	0,5	0,49±0,01	98	0,5	0,49±0,01	98
	1	0,99 ±0,01	99	1	0,96±0,01	96	1	0,99±0,01	99
	2	1,97 ±0,03	98	2	1,94±0,03	97	2	1,98±0,01	99
Pınar	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,5	0,48 ±0,01	96	0,5	0,49 ±0,03	98	0,5	0,50±0,01	100
	1	1,01 ±0,01	101	1	0,96 ±0,01	96	1	0,95±0,02	95
	2	1,92 ±0,04	96	2	1,93 ±0,01	97	2	1,93±0,02	97

4.5.2 Atık Su Analizi

Atık su örnekleri, Denizli Belediyesi atık su arıtma tesisinden giriş ve çıkış suyu olarak alındı. Alınan atık su örneklerinden olan giriş suyu çok kirli olduğundan önce adi süzgeç kağıdından, sonra siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzildikten sonra süzüntü 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Atık su örneklerinden olan çıkış suyu sadece 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Süzülen atık su örneklerinden 5 mL alınarak geliştirilen DLLME yöntemi uygulandı. Ayrıca atık su örneklerine analit ekleme de yapıldı. Son çözelti hacmi 0,5 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki demir, altın ve paladyum alevli AAS ile tayin edildi (Tablo 4.5).

Tablo 4.5: Atık su örneklerindeki Fe (III), Au(II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanım değerleri, (N=4, $x_{ort} \pm s$)

Örnek	Fe			Au			Pd		
	Eklene n, μg	Bulunan, $\mu\text{g}, x_{ort} \pm s$	Geri kazanım, %	Eklene n, μg	Bulunan, $\mu\text{g}, x_{ort} \pm s$	Geri kazanım, %	Eklene n, μg	Bulunan, $\mu\text{g}, x_{ort} \pm s$	Geri kazanım, %
Atık Su- Giriş Suyu	0 0,5 1 2	Gözlenemedi 0,48 \pm 0,01 1,00 \pm 0,01 1,99 \pm 0,02	- 96 100 99	0 0,5 1 2	Gözlenemedi 0,48 \pm 0,01 0,98 \pm 0,01 1,98 \pm 0,02	- 96 98 99	0 0,5 1 2	Gözlenemedi 0,49 \pm 0,02 1,00 \pm 0,01 2,00 \pm 0,02	- 98 100 100
Atık Su- Çıkış Suyu	0 0,5 1 2	Gözlenemedi 0,48 \pm 0,01 0,95 \pm 0,02 1,98 \pm 0,02	- 96 95 99	0 0,5 1 2	Gözlenemedi 0,49 \pm 0,01 0,97 \pm 0,01 1,91 \pm 0,03	- 97 97 96	0 0,5 1 2	Gözlenemedi 0,47 \pm 0,02 0,95 \pm 0,03 1,99 \pm 0,02	- 94 95 99

4.5.3 Standart Referans Madde Analizi

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, geliştirilen yöntemin diğer bir uygulaması olarak endüstriyel atık su örneğinde bakır tayini gerçekleştirildi. Son çözelti hacmi 0,5 mL'dir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6 Endüstriyel atık suda demir tayini (N=4)

	Sertifikalı Değer mg L^{-1}	Bulunan Değer $\text{mg L}^{-1}, x_{ort} \pm ts/\sqrt{N}$
BCR-715 Endüstriyel Atık Su	3 \pm 0,27	2,83 \pm 0,02

Tablo 4.6'dan görüldüğü gibi, referans madde ile yapılan çalışmada, demir için sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağlı hata % -5,67 olarak bulundu.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (alevli AAS), sıvı veya kolayca sıvı çözeltileri elde edilebilen örneklerde eser düzeyde bulunan element analizlerinde yaygın olarak kullanılan bir analiz metodudur. Ancak eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla sorunludur. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma-zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon ve birlikte çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, zenginleştirme yöntemi olarak, sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinden dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi seçilerek eser miktardaki demir, altın ve palladyumun karmin ile kompleksi oluşturmuş ve analitlerin sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yöntemin tayin basamağında alevli AAS kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

İlk olarak, metal komplekslerinin oluşumunda en önemli etken pH olduğundan, tampon çözeltiler kullanılarak pH'ın ekstraksiyon etkisi incelenmiştir. Model çözelti pH'ı 2-10 aralığında ayarlanarak, eser düzeydeki elementlerin geri kazanma verimleri incelenmiştir. Fe(III), Au(II) ve Pd(II) metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı için; optimum pH'ın 9 olduğu bulundu (Şekil 4.3).

Optimum ligand miktarını belirlemek amacıyla model çözeltilerin pH'ı 9'a ayarlanıp model çözeltilere 0–1 mg aralığında ligant eklenerek Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanma verimi incelenmiştir (Şekil 4.4). Optimum ligant miktarı 0,2 mg olarak elde edildi.

Ekstraksiyon yönteminde, yoğunluğu sudan yüksek olan ve santrifüjleme işlemi ile sulu fazdan kolaylıkla ayrılabilen, kloroform, karbondettraklorür, diklorometan, klorobenzen gibi organik çözücüler, ekstraksiyon çözücüsü olarak tercih edilir. Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonları için kantitatif olarak geri kazanma değerleri kloroform kullanıldığında elde edildi (Şekil 4.5).

Ekstraksiyon yönteminde, ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen kloroform hacminin Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 50–500 µL aralığında ekstraksiyon çözücü hacmi etkisi taraması yapıldı (Şekil 4.6). Demir, altın ve paladyumun geri kazanımı için en iyi verim 250 µL kloroform kullanımında gerçekleştiği görüldü.

Demir, altın ve palladyumun DLLME ile önderiştirilmesinde, dispersif (dağıtıcı) çözücü türleri etkisi de incelendi (Şekil 4.7). Bu amaçla, metanol, etanol, asetonitril, aseton ve tetrahidrofuran çözücüleri kullanıldı. Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonları için kantitatif olarak geri kazanma değerleri, en iyi verimle aseton kullanıldığında elde edildi. Bu nedenle Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, dispersif çözücü olarak aseton seçildi.

Demir, altın ve palladyumun geri kazanımına dispersif çözücü hacminin etkisi incelendi. Böylelikle dispersif çözücüsü olarak kullanılan aseton 0–3000 µL aralığında değiştirilerek kullanıldı ve en yüksek verime 1000 µL aseton kullanıldığında ulaşıldı (Şekil 4.8).

DLLME ile önderiştirmede, ekstraksiyon süresinin Fe(III), Au(II) ve Pd(II)'un geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 0–10 dk aralığında ekstraksiyon zamanı etkisi taraması yapılarak, optimum ekstraksiyon süresi 2 dakika olarak belirlendi (Şekil 4.9). Ekstraksiyon işlemi sırasında vorteks kullanılmaz ise, geri kazanma verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu nedenle, tüm ekstraksiyon işlemlerinde vorteks kullanılmıştır.

Fe(III), Au(II) ve Pd(II)'un DLLME ile önderiştirilmesinde, ekstraksiyon işlemi sonrasında sulu faz ile organik fazı ayırmak için santrifüjleme işlemi gerekmektedir. Diğer deney şartlarını sabit tutarak 1500–5500 rpm aralığında santrifüj devri taraması yapıldı. Optimum santrifüj devri 3500 rpm seçilmiştir (Şekil 4.10).

DLLME ile önderiştirmede, santrifüj süresinin demir, altın ve paladyumun geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 1–20 dk aralığında santrifüjlendi, santrifüj süresi 5 dakikanın yeterli olduğu bulunmuştur (Şekil 4.11).

Demir, altın ve palladyumun geri kazanımına örnek hacminin etkisini incelemek için optimum şartlarda diğer veriler sabit tutularak yapılan deneyler ile

örnek hacmi 5-50 mL arası tarandı (Şekil 4.12). Optimum örnek hacmi olarak 5 mL seçilmiştir.

Literatürde, ekstraksiyon tekniklerinde, sulu ortama tuz ilavesinin ekstraksiyon verimini arttırdığı bilinmektedir. Bu yüzden, sulu ortama eklenen tuzun Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının kantitatif geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Genellikle bu amaç için NaCl kullanılır. Sulu çözeltide NaCl miktarı % 0-5 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi (Şekil 4.13). NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeden elde edilen geri kazanım değerlerinin her ikisinin de kantitatif olduğu görülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmalara, ortama tuz eklenmeden devam edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin doğal sulara uygulanması amaçlandığından, doğal su örneklerinde bulunabilecek bazı iyonların etkileri incelenmiştir (Tablo 4.1). Tablo 4.1’de verilen maksimum tolere edilebilir matriks iyon miktarları ile doğal sulardaki iyon derişimleri dikkate alındığında, yöntemin doğal su örneklerine ve bazı metallerdeki eser düzeydeki demir, altın ve palladyumun tayinlerinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Geliştirilen DLLME yöntemi, analitik açıdan değerlendirilmiş ve deneysel zenginleştirme faktörleri, Fe(III) iyonu için 9,77, Au(II) iyonu için 10,17 ve Pd(II) iyonu için 9,46 olarak bulunmuştur. Fe(III), Au(II) ve Pd(II) iyonları için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları da çizilmiştir (Şekil 4.14-4.19).

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen DLLME yöntemi musluk suyu, şişe suyu ve atık su örneklerinde Fe(III), Au(II) ve Pd(II) tayini için uygulandı. Geliştirilen yöntem ile tüm su örneklerinde Fe(III), Au(II) ve Pd(II) derişimleri tayin sınırının altında bulundu. Yöntemin doğruluğu için standart ekleme yöntemi kullanıldı (Tablo 4.3-4.4).

Geliştirilen yöntemin doğruluğu BCR-715 endüstriyel atık su standart referans madde ile test edilmiştir. Fe için bulunan değer sertifikalı değer ile karşılaştırıldığında % bağıl hata değeri -5,67 olarak bulunmuştur (Tablo 4.6).

Sonuç olarak, geliştirilen DLLME yöntemi, doğal su örneklerine ve bazı metallerdeki eser düzeydeki demir, altın ve palladyumun zenginleştirilmesine ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinine uygulanabilir.



6. KAYNAKLAR

Akdoğan, A., “Bazı Pestisitlerin Kromatografik Ayrılmaları ve Tayinleri”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Aksoy, B., “İyonik Sıvı Temelli Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Bakır, Kurşun, Altın, Palladyum Deriştirilmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2017).

Altun, F., “Zenginleştirme Yöntemleri İle Bazı Ağır Metallerin Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2013).

Arslan, T., “Değerli Metal İyonlarının Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayinleri” Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2013).

Arthur, C.L. and Pawliszyn, J., “Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers”, *Analytical Chemistry*, 62, 2145-2148, (1990).

Baliza, P. X., Teixeira, L. S. G. and Lemos, V. A., 2009. A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction, *Microchemical Journal*, 93, 220-224.

Çetin, V., “Amberlite XAD-1180 / Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, (2006).

Didi, M.A., Sekkal, A.R., Villemin, D., Cloud-point extraction of bismuth (III) with nonionic surfactants in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 375, 1-3, 169- 177, (2011).

Divrikli, Ü., “Zenginleştirme Yöntemleri Ders Notları”, *Pamukkale Üniversitesi, Denizli* (2008)

Elçi, L., Arslan, Z., Tyson, F.J., Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1109-1116, (2000)

Elçi, L., “Eser Element Analizi Ders Notları”, *Pamukkale Üniversitesi*, (2007)

Elyas, N., “DLLME Yöntemi İle Antimon (III)’ün Zenginleştirilmesi, Faktöriyel Tasarım Kullanarak Deneysel Koşulların Optimizasyonu ve FAAS İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Farajzadeh, M.A., Bahram, M., Mehr, B.G. and Jönsson, J.A., “Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples”, *Talanta*, 75, 832-840, (2008).

Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., *Chemistry of Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, Elsevier Science Ltd, Great Britain, (1997)

Höl, A., “Bazı Metal ve Organometalik Bileşiklerin Kromatografik ve Spektroskopik Tayinleri”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Kartal, A.A., “Bazı Fenolik Bileşiklerin Kromatografik Tayinleri”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2012).

Kokya, T.A. and 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, 726-733, (2009).

Lemos, V.A. , Franc, R. S. , Moreira, B. O., “Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Separation and Purification Technology*, 54, 349–354, (2007).

Mallah, M.H., Shemirani, F. and Maragheh, M.G., “Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278, 97-102, (2008).

Minczevki, J., Chwastowska, J., and Dybezyński, R., “Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis”, *John Wiley and Sons*, New York, (1982).

Mizuike, A., “Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis”, *Berlin Heidelberg New York*, (1983).

Pena-Pereira, F., Lavilla, I., 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, 1-15, (2009).

Pena-Pereira, F., Lavilla, I. and Bendicho, C., “Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry”, *Trends in Analytical Chemistry*, 29 (7), 617-622, (2010).

Rao, C.R.M., Reddi, G.S., “Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, *Trac-Trend*.”, *Anal. Chem.*, 19(9), 565–585, (2000).

Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S., “Developments in hollow fibre-based, liquid- phase microextraction”, *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (1), (2004).

Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M.-R.M., Aghaei, E., Ahmadi, F. And Berijani, S., “Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction”, *Journal of Chromatography A*, 1116, 1-9 (2006).

Roberts. S., The Encyclopedia Americana, International Edition, Volume 13, (1994).

Rojas S., Ojeda B., Pavón C. , “Determination of iron by dispersive liquid-liquid microextraction procedure in environmental samples”, *American Journal of Chemistry* , 2(1), 28-32, (2012).

Rojas S., Ojeda B., Pavón C, “Preconcentration of copper from different samples by dispersive liquid-liquid microextraction”, *European Scientific Journal* ,Vol.9, No.18, (2013).

Rosa F., Duarte F., Paniz J., Heidrich G., Nunes M., Flores E., Dressler V., “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, 211–217, (2015).

Seresthi, H., Khojeh, V. and Samadi, S., “Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters”, *Talanta*, 83, 885-890, (2011).

Shamsipur, M., and Ramezani M., “Selective determination of ultra trace amounts of gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dispersive liquid–liquid microextraction”, *Talanta*, 75, 294-300, (2008).

Tabrizi, A. B.,. “Development of dispersive liquid-liquid microextraction method for iron speciation and determination in different water samples”, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 688-693,(2010).

Wolowicz, A., Hubicki, Z., “Palladium(II) complexes adsorption from the chloride solutions with macrocomponent addition using strongly basic anion exchange resins, type 1. Hydrometallurgy”, 98, 206–212, (2009).

Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. and 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, 249-254, (2011).

Zhang, Z., Yang, M.J., Pawliszyn, J. “Solid phase microextraction: A new solvent-free alternative for sample preparation”, *Analytical Chemistry*, 66, 844A–853A, (1994).

Zgoła-Grzes'kowiak, A. and Grzes'kowiak, T., “Dispersive Liquid-Liquid Microextraction”, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 30, No.9, (2011).

Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Liang, Y., “Single-drop microextraction combined with low-temperature electrothermal vaporization ICPMS for the determination of trace Be, Co, Pd, and Cd in biological samples”, *Analytical Chemistry*, 76, 2910-2915, (2004).

<http://www.msxlab.org> , 2011

<http://www.wikipedia.org/wiki/palladium> (10.2007).

<http://www.palladiumcoins.com/chemical.html> (Şubat 2008)

<http://www.wikipedia.org/wiki/palladium> (Eylül 2007).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : KUDRET TAŞKIRAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 19/08/1988

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : kudretaskiran@gmail.com

Konferans listesi

1- Aslıhan Arslan Kartal Kudret Taşkiran, , Damla Yavuz, Ümit Divrikli, Latif Elçi “Bizmut hidroksit birlikte çöktürme yöntemiyle bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve MIS-FAAS ile tayini”, XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 15-18 Mayıs 2013 Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur

2- Kudret Taşkiran, Aslıhan Arslan Kartal, Ümit Divrikli, Latif Elçi “Ege yöresi bitkilerinde bazı eser metallerin birlikte çöktürme yöntemiyle deriştirilmesi ve MIS-FAAS ile tayini”, III. Eser Analiz Çalıştayı, 15-18 Mayıs 2014 Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.

3- Kudret Taşkiran, Aslıhan Arslan Kartal, Ümit Divrikli, Latif Elçi “Ege yöresi bitkilerinde bazı eser metallerin birlikte çöktürme yöntemiyle deriştirilmesi ve MIS-FAAS ile tayini”, IV. ARGE Proje Pazarı, 1 Kasım 2014 Haliç Kongre Merkezi, İstanbul.

4- Kudret Taşkiran, Ümit Divrikli, Latif Elçi, Mustafa Soylakb, “ Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile demir, altın ve palladyum zenginleştirilmesi”, IV. Eser Analiz Kongresi, 19-22 Mayıs 2016 Sakarya Üniversitesi, Sakarya.

