

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

Proje No:3703 (FBY-11-3703) olan “Çevre Örneklerindeki Bazı Ağır Metallerin Dispersif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon Yöntemi Ve AAS ile Tayini” isimli Yüksek Lisans projesi öğrenciden kaynaklanan sorunlar nedeni ile, biz kendi imkanlarımızla çalışma için sonuç raporu düzenledik. Diğer öğrenciler için proje yazımını aksatması sebebi ile bu şekilde tezi kapama yoluna gittik. Bu yüzden onay sayfası da bulunmamaktadır. Yukarıdaki isimdeki çalışmadan bir adet de SCI’ya giren yayın üretilmiş olmakla beraber şuan <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14000392> adreste yayın on-line olarakda görülmektedir. Bu konuda gereğini saygılarımla arz ederim.

15.01.2014

Prof.Dr.Şenol Kartal

ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



PROJE BAŞLIĞI

**ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR METALLERİN
DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKRO EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ VE
AAS İLE TAYİNİ**

Proje No:3703 (FBY-11-3703)

Proje Türü

Yüksek Lisans

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Prof.Dr. Şenol Kartal

Araştırmacının Adı Soyadı

Doç.Dr. Şerife Saçmacı

Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

Coşkun Özdemir

Fen Fakültesi/Kimya Bölümü

Ocak 2014

KAYSERİ

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



**ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR METALLERİN
DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKRO EKSTRAKSİYON
YÖNTEMİ VE AAS İLE TAYİNİ**

Hazırlayan
Coşkun ÖZDEMİR

Danışman
PROF.DR.ŞENOL KARTAL

YÜKSEK LİSANS

Ocak 2014
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Coşkun ÖZDEMİR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Şenol KARTAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Doç. Dr. Şerife SAÇMACI, Öğr. Gör. Serkan ŞAHAN, Arş. Gör. Emre YAVUZ ve Arş. Gör. Erkan YILMAZ'a ve aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşlarım, Yakup YILMAZ'a ve Fatih TORUNOĞLU'na teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Coşkun ÖZDEMİR

Kayseri, Ocak 2014

ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI AĞIR METALLERİN DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ VE AAS İLE TAYİNİ

Coşkun ÖZDEMİR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2014

Danışman: Prof. Dr. Şenol KARTAL

ÖZET

Yeni ve çevreci bir metod olan Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon metodu, ultra eser miktardaki altın ve palladyum'un hızlı ve aynı anda zenginleştirilmesi ve ayrılması için geliştirildi. Analitlerin ekstraksiyonu için şelatlayıcı ligand olan 5-[(E)-(2,6-diaminopyridin-3-yl)diazenyl]-1.3.4-thiadiazole-2-thiol (DAT) kullanıldı ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile tayin edildi. Kloroform ve aseton sırasıyla ekstraksiyon ve dispersif çözücü olarak kullanıldı. Seçilen iyonların geri kazanımı üzerine pH, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı, ligand konsantrasyonu ve örnek hacmi gibi ekstraksiyonu ve kompleks oluşumunu etkileyen parametreler optimize edildi. Elde edilen optimum şartlar altında Au(III) ve Pd(II) iyonlarının 10 mL sulu çözeltisinden kantitatif geri kazanımı gerçekleştirildi. Kalibrasyon doğrusunun lineer aralığı sırasıyla au ve Pd için $1.06-85 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.88-124 \mu\text{g L}^{-1}$ ile gözlenebilme sınırı 0.4 ve $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ dir ve zenginleştirme faktörü 94 ve 113 dür. Analitlerin tayininde yüzde bağıl standar sapma (%BSS), %2,4'den daha iyidir.

Metodun doğruluğu sertifikalı standart referans madde (CDN-PGMS-10) ile çalışıldı. Sonuç olarak çalışılan metod çevresel örneklerdeki Au ve Pd'un tayininde başarıyla uygulandı. Sonuçlar gösterdiği geliştirilen yöntem Au ve Pd'un ayrılması ve zenginleştirilmesi için duyarlı, hızlı, basit ve güvenli bir metoddur.

Anahtar kelimeler: Altın, Palladyum, Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

DETERMINATION OF GOLD AND PALLADIUM IN VARIOUS ENVIRONMENT
SAMPLES BY DISPERSIVE LIQUID–LIQUID MICROEXTRACTION

SAMPLING BY FAAS

Coşkun ÖZDEMİR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, January 2014

Supervisor: Prof. Dr. Şenol KARTAL

ABSTRACT

A new and green dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME) preconcentration method is proposed for rapid separation, the simultaneous extraction and preconcentration of gold and palladium of ultra trace amounts. The extraction of analytes was performed in the presence of 5-[(E)-(2,6-diaminopyridin-3-yl)diazenyl]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (DAT) as chelating agent by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Chloroform and acetone were used as extraction and dispersive solvents, respectively. The variables affecting the complexation and extraction conditions such as pH, extraction time and temperature, chelating agent concentration and sampling volume on the recovery of the selected ions were optimized. Under the optimum conditions quantitative extraction of Au(III) and Pd(II) from 10 mL of the aqueous solution was performed. The calibration curves were linear in the range of 1.06 - 85 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.88 - 124 $\mu\text{g L}^{-1}$ with detection limits of 0.4 and 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ and the enrichment factors were 94 and 113 for Au and Pd, respectively. Also the precision (%RSD) for eight replicate determinations of the analytes was better than 2.4%.

The accuracy of the method was performed by analysis of the certified standard reference material (CDN-PGMS-10). Finally, the proposed method was successfully applied for the determination of Au and Pd in various environmental samples. The results show that liquid–liquid pretreatment is a sensitive, rapid, simple and safe method for the separation/preconcentration of gold and palladium.

Keywords: gold, palladium, dispersive liquid–liquid microextraction, chelating agent, FAAS

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	x
KISALTMALAR	xiii
TABLolar LİSTESİ	xv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
GİRİŞ	1
1. BÖLÜM	3
GENEL BİLGİLER	3
1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi	3
1.1. Zenginleştirme Yöntemleri	4
1.1.1. İyon Değiştirme	5
1.1.2. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme	5
1.1.3. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme	6
1.1.4. Elektrolitik Zenginleştirme	6
1.1.5. Uçurma İle Zenginleştirme	6
1.1.6. Kromatografik Ayırma İle Zenginleştirme	7
1.2. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonuna Karşılık Diğer Metotlar	7
1.3. Mikro Ekstraksiyon	8
1.4. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyonu	11
1.5. DLLME'nin Prensipleri	11
1.6. AAS ile DLLME'nin Birleştirilmesi	15
1.7. Sınırlamalar ve Gelecekteki Eğilimler	18
2. BÖLÜM	20
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	20
2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	20
2.2. Atomik Absorpsiyon ve Alev Emisyon Spektroskopisi	21

2.3. Modern Aletlerdeki Uygulamalar	22
2.4. Alev Emisyonuna Karşılık Atomik Absorpsiyon	23
2.5. Atomik Absorpsiyonla Ölçüm	25
2.6. AAS için Temel Enstrümantasyon.....	26
2.6.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi	26
3. BÖLÜM	29
DENEYSEL KISIM	29
3.1. Deneyde Kullanılan Aletler	30
3.1.1. Cihazlar	30
3.1.2. Mikropipet.....	30
3.1.3. Santrifüj.....	30
3.1.4. pH metre.....	30
3.1.5. Tüp.....	30
3.1.6. Süzgeç Kâğıdı.....	30
3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı	30
3.2.1. Bozucu Etki Taramasında Kullanılan Çözeltiler:.....	30
3.3. Dispersif Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyonu İle Altın ve Palladyumun Tayini İçin Çözeltilerin Hazırlanması	32
3.4. pH Taraması	32
3.5. Ligant Miktarının Taraması.....	33
3.6. Dispersif Çözücü – Organik Çözücü Türünün Taranması.....	34
3.7. Ekstraksiyon Çözücüsü ve Dispersif Çözücünün Hacminin Taranması	34
3.8. Santrifüj Hızının Ayarlanması	36
3.9. 3200 rpm Santrifüj Hızı İçin Santrifüj Zamanı Taraması.....	36
3.10. Örnek Hacmi Taranması	37
3.11. Matriks Taraması.....	38
3.12. Yöntemin Tayin Sınırının ve Gözlenebilme Sınırı	40
3.13. Kalibrasyon Grafiği Hazırlanması.....	40
3.14. Gerçek Örnek Analizi	41
3.15. Doğruluk Testi;	42

3.15.1. Eklemeli Çalışma.....	42
3.15.2. Standart Referans Madde Analizi.....	43
4. BÖLÜM	44
TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAKÇA	46

KISALTMALAR

TS	:Tayin Sınırı
UV-Vis	:Ultraviyole-Görünür Bölge
HPLC-AFS	:Yüksek performanslı sıvı kromatografisi atomik floresans spektrometrisi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FES	:Fırınlı Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	:İndüktif eşleşmeli plazma kütle spektrometrisi
LC-MS/MS	:Sıvı kromatografisi/saçılma kütle spektrometrisi
IL	:İyonik Sıvılar
LLE	:Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
SPE	:Katı faz ekstraksiyonu
CPE	:Bulutlanma noktası ekstraksiyonu
SPME	:Katı faz mikro ekstraksiyonu
LPME	:Sıvı faz mikro ekstraksiyon
SME	:Çözücü mikro ekstraksiyonunu
DSSME ve DLLME	:Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon
HLLE	:Homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu
SFODME	:Katılaştırılmış organik damla mikro ekstraksiyonunda
SDME	:Tek damla mikro ekstraksiyonu
SBME	:Çözücü çubuk mikro ekstraksiyonu
HF-LPME	:Oyuk fiber sıvı faz mikro ekstraksiyonu
GC	:Gaz Kromatografisi
FAO	:Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü
EDTA	:Ethylenediaminetetraacetic acid (or disodium salt)

$\square$	:Molar absorptivite
λ	:Dalga boyu
ICP-AES	:İndüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon spektrometrisi
ETAAS	:Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi
FAAS	:Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi
ETV-ICP-AES	:Elektro termal buharlaştırmalı indüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon spektrometresi
GFAAS	:Grafir fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi
ZF	:Zenginleştirme Faktörü
DL	:Tayin sınırı
ECD	:Elektron yakalama tayini
FPD	:Alev fotometrik tayin
HF-LPME	:Oyuk fiber sıvı faz mikro ekstraksiyonu
FO-LADS	:Fiber optik doğrusal düzenlemeli tayin spektrofotometresini
LC-ESMS/MS	:Sıvı kromatografisi–elektrosprey-tandem kütle spektrometrisi
LC-APCI-MS-MS	:Sıvı kromatografisi atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon :Saçılma kütle spektrometrisi
USAEME	:Ultrasound-destekli emulsifikasyon- mikro ekstraksiyonu
SFE	:Süper kritik akışkan ekstraksiyonu
HCL	:Oyuk katot lambası
RF-EDL	:Radyo frekans uyarlamalı Elektrotsuz boşalım lambaları
EDL	:Elektrotsuz boşalım lambaları
DAT	: 5-[(E)-(2,6-diaminopyridin-3-yl)diazenyl]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Farklı sıcaklıklarda birkaç element için N_e/N_0 oranları	23
Tablo 3.1. Dispersif Çözücü – Ekstraksiyon Çözücü türleri için % geri kazanma (n=3)	34
Tablo 3.2. Matriks türü ve derişimine göre % geri kazanma değerleri (n=3)	38
Tablo 3.3. Matriks türü ve derişimine göre % geri kazanma değerleri (n=3)	39
Tablo 3.4. Deneyler sonunda elde edilen parametreler (n=3)	39
Tablo 3.5. Gerçek örneklerde bulunan Au ve Pd derişimleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (n=3)	41
Tablo 3.6. Gerçek örnek üzerine eklemeli veriler (n=3)	42
Tablo 3.7. GDN-PGMS-10 standart referans madde analizi sonuçları (n=3)	43
Tablo 4.1. Deneyler sonunda elde edilen optimum parametreler	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. DLLME'nin farklı adımlarının resmi	12
Şekil 1.2. FAAS'de mikro örnek giriş sisteminin resmi	17
Şekil 2.1. Alevde bir aerosolün mümkün olan evriminin özetlenmesi	24
Şekil 2.2. AAS'de kalibrasyon grafiklerinin örnekleri	26
Şekil 2.3. Bir tek ışın yollu atomik absorpsiyon aparatının aletsel bileşenleri	27
Şekil 2.4. Sürekli ışık kaynağı (1 ve 2) ve bir lambanın spektral hatları (3 ve 4) ile AAS'de transmitans yoğunluklarının karşılaştırılması	27
Şekil 3.1. Kullanılan yöntem	29
Şekil 3.2. pH'ya karşılık % geri kazanma (n=3)	33
Şekil 3.3. Ligant miktarına göre % geri kazanma (n=3)	33
Şekil 3.4. Ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün hacmine karşılık % geri kazanmalar (n=3)	35

Şekil 3.5. Dispersif çözücü hacmine göre % geri kazanma (n=3).....	35
Şekil 3.6. Santrifuj hızına göre % geri kazanma değerleri (n=3)	36
Şekil 3.7. Santrifüj süresine karşılık % geri kazanma değerleri (n=3)	37
Şekil 3.8. Örnek hacmine göre % geri kazanma değerleri (n=3)	37
Şekil 3.9. Au kalibrasyon grafiği (n=3)	40
Şekil 4.10. Pd kalibrasyon grafiği (n=3)	40

GİRİŞ

Modern endüstride ağır metallerin kullanımı çevresel sıkıntılarda artışa neden olmaktadır. Ağır metallerin tayininde UV-Vis spektrofotometri, voltametri, X ışını floresans, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, atomik floresans spektrometrisi (HPLC-AFS), gaz kromatografisi, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) gibi farklı enstrümental teknikler kullanılmaktadır. Çevre örneklerinde nikel seviyeleri bu tekniklerin tayin sınırlarından genel olarak daha düşüktür. Düşük tayin sınırları indüktif eşleşmeli plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) veya sıvı kromatografisi/saçılma kütle spektrometrisi (LC-MS/MS) gibi güçlü analitik tekniklerle başarılabılır olsa da çoğu analitik laboratuvarında bu gibi ekipmanlar bulunmayabilir çünkü bunlar yüksek değerlidirler ve hala fiyatları yüksek olmayı sürdürmektedir [2].

Doğal örneklerde matriks bileşenlerinin etkisi tayin metotlarında bir problemdir. Bu problemleri çözme düzeninde içinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), sıvı faz mikro ekstraksiyon (LPME), katı faz ekstraksiyonu (SPE), katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME), birlikte çöktürme, iyon değişimi, hidrür oluşturma gibi tekniklerin bulunduğu zenginleştirme ve ayırma teknikleri önerilmektedir [2]. Ayrıca metal iyonlarının zenginleştirilmesi için katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), birlikte çöktürme ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi değişik prosedürler geliştirilmiştir. Fakat bunların zaman tüketimi, uygun olmayan zenginleştirme faktörleri, büyük organik çözücüler gerektirmesi ve ikincil atıklar, uygulama alanının sınırlı olması, gibi dezavantajları vardır [1].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) klasik örnek hazırlama metodudur. Bu zaman tüketici, bıktırıcı ve yüksek saflıktaki pahalı ve zehirli çözücülerin büyük miktarlarını kullanana bir yöntemdir. Yeni örnek hazırlama yöntemleri için sürekli yapılan araştırmalar yeni metotların geliştirilmesine yol açmıştır. Bunların ana avantajı hızı olmaları ve kullanılan çözücünün ihmal edilebilecek kadar az olmasıdır. Örnek hazırlamada son yıllardaki eğilim çözücünden bağımsız proses olarak katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) ve çözücünün suya oranının önemli derecede azaltıldığı bilindik sıvı-sıvı ekstraksiyonu metodunun minyatürize edilmiş şeklinde çözücü mikro ekstraksiyonunu (SME) içine alır [3].

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DSSME) çevresel örnek hazırlama tekniği olarak çok popülerdir. Çünkü hızlı, ucuz, yüksek zenginleştirme faktörüyle çalışması kolaydır ve organik çözücülerini düşük hacimde tüketir. DSSME modifiye edilmiş çözücü ekstraksiyon metodudur, burada alıcı ve verici faz oranları diğer metotlarla karşılaştırıldığında büyük oranda azaltılmıştır [4].

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi

Modern teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, öte yandan hava, su ve toprağın kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu sebeple, çevre kirliliği, elektronik sanayi gibi birçok değişik alanda eser elementlerin etkilerinin araştırılması ve bunların tayinlerinin yapılması büyük önem kazanmıştır. Yine eser düzeydeki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri eser element tayinlerini daha da önemli hale getirmiştir [10].

Eser elementin örnekteki dağılımı kadar, kimyasal formları hakkındaki bilgide sıkça gerekmektedir. Örneğin doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışı hakkında bize yararlı bilgi vermektedir [11].

“Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde derişim göstermiştir. 1940’lardan önce, % 10^{-1} - 10^{-2} , seyrek olarak % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} - 10^{-5} , 1965’lerde ise % 10^{-6} - 10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise % 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı **eser**, % 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de **ultra eser** olarak bilinmektedir [12].

Eser analizde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin majör bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yapabilirler. Böyle ortamlarda yeterli duyarlılık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkânsızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır [11].

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları şunlardır [20,21]:

- 1- Eser element derişiminin doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük olması.
- 2- Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi.
- 3- Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.

Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan ayrılır ve küçük bir hacimde toplanır.

1.1. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisine alınıp, deriştirilir. Ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken, deriştirme işlemi ile bileşenin derişimi artar.

Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [12].

- 1- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
- 2- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 3- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 4- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değıştirdiği için zemin girişimi azalır.
- 5- Seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır (1.1);

$$\% R = Q/Q_0 \times 100 \quad (1.1)$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırma R , % 100 olmalıdır. Fakat uygulamada % 99 veya % 95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [20].

İkinci kriter ise ayırma faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır (1.2).

$$F_{(T/M)} = ((C_T/C_M)) / ((Q_T/Q_M)) \quad (1.2)$$

Burada; M matriksi, T 'de söz konusu eser elementi göstermek üzere;

Q_T ve Q_M : Örnekteki T ve M 'nin miktarı

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki T ve M 'nin miktarı

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır.

1.1.1. İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun eluent kullanılması dikkat edilecek hususlardır [14].

1.1.2. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme

Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçme işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür [14].

1.1.3. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturarak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması sağlanır. Çöktürme yönteminde eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökelme pH'sı denetlenerek seçimlilik artırılır [23].

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin ayrılmasında kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltiye yeterli miktarda çökelek oluşumu için gerekli olan taşıyıcı ilave edilmelidir. Çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerine adsorplanır [14].

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekmektedir. 50-200 ml örnek için 5-10 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır. Daha uygun bir analiz tekniği ile elementlerin tayini yapılır [14].

1.1.4. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde sık kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygındır [14].

Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücreğine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır [15].

1.1.5. Uçurma İle Zenginleştirme

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ve ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir [14].

1.1.6. Kromatografik Ayırma İle Zenginleştirme

Günümüzde, analitik ayırmalar, özellikle numune çok bileşenli ve karmaşık ise, çoğunlukla kromatografi ve elektroforez ile yapılmaktadır [14].

Kromatografi, bilimin tüm dallarında uygulaması bulunan güçlü bir ayırma yöntemidir. Kromatografi yirminci yüzyılın başında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuştur ve onun tarafından isimlendirilmiştir [15].

Kromatografi kompleks karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan bir çok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süper kritik akışkan olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisi ile karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacağı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri yavaş hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirlerinden kalitatif ve/veya kantitatif olarak analiz edilebilecek farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar [14].

1.2. Sıvı Sıvı Ekstraksiyonuna Karşılık Diğer Metotlar

LLE analitik kimyada geniş olarak çalışılan klasik ön işlem tekniğidir [22]. Sıvı sıvı ekstraksiyonu (LLE), analiti sulu örnekten suda miksleşemeyen çözücüye transfer etmeyi temel alır. Yüksek tekrarlana bilirlilik ve yüksek örnek kapasitesi sunsa da [22] emülsiyon oluşumu, büyük örnek hacmi tüketimi ve yüksek saflıkta organik çözücüye ihtiyaç duyması, zehirli organik çözücüler ve bundan dolayı büyük miktarda kirleticiler sağlayan LLE; çalışma yoğunluğu, kantitatif ekstraksiyon için uzun ekstraksiyon zamanına ihtiyaç duyulması, pahalılık, zaman tüketimi ve çevre açısından zararlı olması gibi bazı zorlukları vardır [31]. Bu problemlerin üstesinden gelmek için bilindik LLE’de kullanılan ekstraktanın ihmal edilebilecek hacimde ve minimum sayıda adımı içeren alternatif, farklı çeşitlerde LLE teknikleri önerilmiştir ve bu alanda yapılan araştırmaların çoğu mikro ekstraksiyon tekniklerinin üzerine yoğunlaşmıştır [25]. Mesela dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME), tek damla mikro ekstraksiyonu (SDME), çözücü çubuk mikro ekstraksiyonu (SBME), oyuk fiber sıvı faz

mikro ekstraksiyonu (HF-LPME), ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi bazı yeni minyatürize metotların geliştirilmesine öncülük etmiştir [23].

Bir başka popüler örnek hazırlama yaklaşımı katı faz ekstraksiyonudur (SPE). LLE'den çok daha az çözücü kullanmasına rağmen kullanımı hala önemli görülebilir ve ekstra adım olarak küçük bir hacim halinde ekstraktın deriştirilmesine ihtiyaç duyar. SPE otomatikleştirilebilir ama bu kompleksliği ve ek maliyetleri gerektirir. Son yirmi yılda önemli çalışmalar yapmış, zaman, iş gücü ve materyaller açısından var olan örnek hazırlama teknikleri ve yeni bakış açılarının geliştirilmesi yönünde çabalar vardır. Minyatürizasyon bu kapsamda peşine düşülmüş ana faktör olmayı sürdürmektedir [24].

Yeni örnek hazırlama yöntemleri için sürekli yapılan araştırmalar yeni metotların geliştirilmesine yol açmıştır. Bunların ana avantajı hızı ve kullanılan çözücünün ihmal edilebilecek kadar az olmasıdır. Örnek hazırlamadaki son yıllardaki eğilim çözücünden bağımsız proses olarak katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) ve çözücünün suya oranının önemli derecede azaltıldığı bilindik sıvı-sıvı ekstraksiyonu metodunun minyatürize edilmiş şeklinde çözücü mikro ekstraksiyonunu (SME) içine alır [3].

Sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME), Cantwell ile 1996'da ilk olarak başlanmıştır ve organik analizlerde yüksek popülarite kazanmıştır çünkü örnekleme, ekstraksiyon, deriştirme ve sanal olarak tek çözücü ile serbest çalışarak örneğin analizine başlanması, ona yüksek seçicilik sağlar ve nakledilen etkilerin olasılığını elemine eder. LPME'nun gelişmesi ile onun uygulamaları inorganik analizlere de genişlemiştir [19].

1.3. Mikro Ekstraksiyon

Pawliszyn ve çalışma arkadaşları katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) başlatması ile analitik kimyada mikro ekstraksiyon tekniklerine ilgi de başlamıştır. SPME tekniği ile düşük veya ılımlı polariteli hedef analitler sulu veya gaz örneklerden katı polimerik fiber içine ekstrakte edilir. Ekstraksiyon pasif difüzyonla oluşur ve ekstraksiyon tabakaları zorunlu olarak örnek kısımları katsayısında fiber tarafından belirlenir. Portatiftir, kullanımı basittir, bağıl olarak hızlı bir metottur ve otomatikleştirilebilir ve on-line analitik enstrümanlarla birleştirilebilir. Ama kaplamalı fiberler genelde pahalıdır ve bazı uygulamalar için ömrü kısadır.

Sıvı faz mikro ekstraksiyonu (LPME) alternatif minyatürize örnek hazırlama yaklaşımı olarak en geç 1990'ların ortalarında ortaya çıkmıştır. İsminden de anlaşılacağı gibi LPME'de sadece mikro litre hacminde çözücü sulu örnekten analiti ekstrakte etmekte kullanılır. SPME'nin olduğu (bağımsız ticari tedarikçiler, örnek yekûnu veya çapraz kontaminasyon) gibi LLE'nin de bir dizi dezavantajları vardır. Tek damla mikro ekstraksiyon (SDME) çözücüyü minimize etmiş örnek hazırlama prosedürü olarak geliştirilmiştir. Ucuzdur ve çok az çözücü harcadığı için zehirli organik çözücülere maruz kalınması minimum derecededir. Yine de bu metodun da bazı dezavantajları vardır; hızlı karıştırma organik damlanın geri kırılmasına neden olma eğilimindedir, hava kabarcıklarının oluşur, ekstraksiyon zaman tüketicidir ve dengeye çoğu durumda uzun zaman sonrasında bile ulaşamaz.

Son zamanlarda kullanılan LPME'nin yeni bir çeşidi dispersif sıvı faz mikro ekstraksiyonu (DLPME) olarak isimlendirilmiştir. Burada CPE ve homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HLE) gibi üçlü çözücü sistemlerini temel alan yapı önerilmiştir [26].

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon son zamanlarda ilgi çekmiştir. DLLME'de HLE'ye benzerdir, sulu örnek çözelti, dispersif çözücü olarak suda miskleşebilir organik çözücü ve mikro ekstraksiyon çözücüsü olarak suda miskleşemeyen organik çözücü kullanılır ama sadece ekstraksiyon çözücüsü çözeltide en iyi şekilde dağıtılır. Genelde dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünün karışımı mikro şırınga kullanılarak hızlıca aktarılır ve dispersif ekstraksiyon çözücüsü içine analitin kantitatif olarak ekstrakte edilmesi için kuvvetlice çalkalanır. Dispersif çözücünün seçiminde ekstraksiyon çözücüsünün dispersif olma yatkınlığı tercih sebebidir ve analitin etkin ekstraksiyonunu başarmada önemlidir. DLLME ETAAS tayini öncesinde farklı elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın kullanıma sahiptir [27].

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) Assadi ve çalışma arkadaşları tarafından 2007'de geliştirilmiş SME'nin bir başka tipidir. Dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) basittir ve son zamanlarda başlamış üçlü çözücü sistemini temel alan bir tekniktir. Ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün uygun bir karışımı sulu örneğin içine enjekte edilir böylece bulutlu bir çözelti elde edilir ve analit ekstraksiyon çözücüsünün iri bir damlası içine ekstrakte edilir. Ayırmadan sonra küçük hacimdeki organik tabaka kromatografik veya spektrometrik metotlara aktarılır. DLLME'nin

avantajları çalışılmasının basit olması, hızlı, düşük maliyetli, yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörleri olmasıdır ve teknik örnek zenginleştirilmesi için bir minyatürize sistemdir [18]. Ama kullanılan dispersif çözücünün miktarı bağıl olarak fazladır, malesef bu düşük hidrokopik türlerin ekstraksiyon geri kazanımını düşürmektedir [3].

Bu metotlarda homojen çözeltiden faz ayırım kavramı kullanılmaktadır ve hedef çözünen ayrı bir faza ekstrakte edilir ve sonra tayin edilir. DLPME’de ekstraksiyon ve dispersif çözücünün uygun karışımı analit içeren sulu örnek içine hızlıca enjekte edilir. Sonra bulutlu çözelti oluşur ve bir damla organik faz santrifüj sonrası konik tüplerin dibinde çöktürülür [26]. Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) su örneklerinde organik ve inorganik bileşiklerin zenginleştirilmesi ve tayini için yüksek derecede seçici, etkin ve güçlü bir metottur [1].

Rapor edildiği şekliyle; alifatik tersiyer aminler ile bazı elementlerin ekstraksiyonunda, suda miskleşebilen ve genel olarak DLLME’de dispersif çözücü olarak kullanılan metanol, etanol ve asetonun bulunduğu organik çözücülerin eklenmesiyle ekstraksiyon verimi gözle görülür şekilde iyileşmiştir. Benzer bir kavram çözeltide negatif yüklü kloro komplekslerinin artan kararlılığının sonucu olarak suyun mol oranındaki düşüşle hidrasyondaki düşüşe katkıda bulunması şeklindedir. Ekstraksiyon oranının artırılması sulu faz ve organik faz arasında dielektrik sabitlerindeki farklılık yönünden tartışılmıştır. Organik fazdaki suda miskleşebilir organik çözücü ve suyun muhtevası kadar sulu fazdaki suda miskleşebilir organik çözücünün miktarı ve suda miskleşebilir organik çözücünün eklenen miktarı artar. Bu yüzden sulu faz ve organik faz arasındaki dielektrik sabitleri arasındaki fark düşmektedir. Hidrasyondaki düşüş ve dielektrik sabitlerindeki farklılığın düşüşü bazı elementlerin ekstraksiyonunu etkiler [27].

Birkaç analitik teknik alevli-AAS, GFAAS, ICP-AES ve ICP-MS gibi; farklı örneklerde eser Ni doğru şekilde tayininde uygulanmaktadır. AAS çoğu laboratuvarı hali hazırda bulunabilen bir teknik olarak ucuz, kuvvetli ve kolayca çalışılan bir tekniktir [26].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) çoğu laboratuvarı bulunan bir tekniktir ve önemli derecede kesinlik ve doğrulukla farklı elementlerin tayinleri için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Yine de bunların doğal olarak sınırlamaları vardır. Tipik olarak tek bir elementin tayininde FAAS için genel olarak 1-4 mL örnek çözeltisi kullanılır. Küçük örnek hacimleri için yüksek seyreltme gerekir ve ölçülen

elementin derişimi tayin sınırından daha düşüktür. Bu yüzden yüksek seçiciliği korurken örnek tüketimini minimize etme manasında ölçüm için gözle görülebilir öneme sahiptir [1].

1.4. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyonu

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) 2006’da Assadi ve çalışma arkadaşları tarafından başlatılmıştır. Burada HLE ve CPE gibi üçlü bileşen sistemi temel alınır. Bu sistem birkaç mikro litre klorobenzen, kloroform veya aseton gibi yüksek yoğunluklu, dispersif çözücü ile ekstraktan ve sulu fazın her ikisinde yüksek düzette miksleşen birkaç mikro litre hacimde kullanımını ve uygun ekstraktların kullanımını temel alan basit ve hızlı mikroekstraksiyon tekniğidir. Ekstraktan ve dispersif fazın karışımı hızlıca örneğe enjekte edildiği zaman yüksek türbülans oluşur. Bu türbülans durumu sulu örnekte başlı başına dispersif olmuş küçük damlalar toplamda büyük ara yüzey alanına sahiptir. Bulutlu çözeltinin oluşmasından sonra ekstraksiyon çözücüsü ve sulu örnek arasında ki yüzey alanı çok büyük hale gelir, denge durumu çabucak sağlanır ve bu yüzden ekstraksiyon zamanı çok kısadır. Aslında bu DLLME’nin temel avantajıdır. Bulutlu çözeltinin santrifüjünden sonra çöken faz konik tüpün dibine birikir ve uygun analitik tekniklerde kullanılır. DLLME’nin diğer avantajları arasında çalışma basitliği, hızlılığı, düşük maliyeti, yüksek geri kazanımı, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevre açısından kabul edilebilirliği bulunur [4].

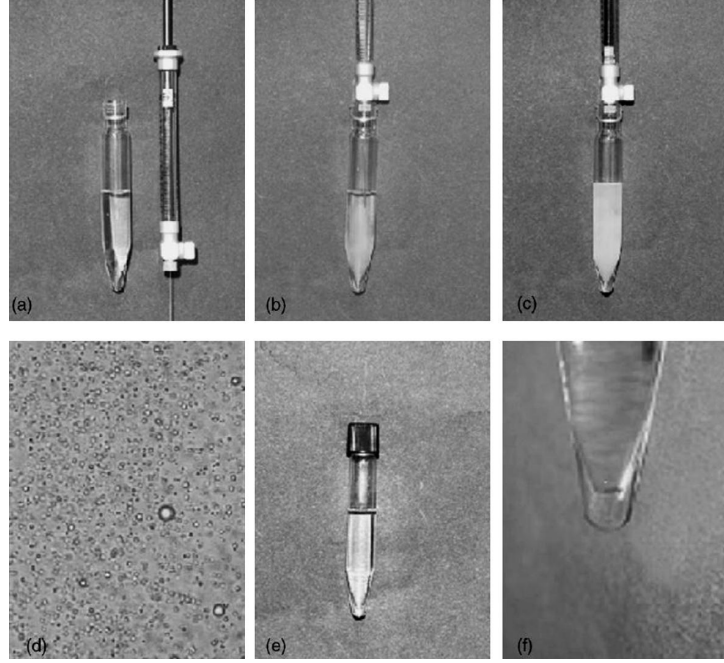
1.5. DLLME’nin Prensipleri

DLLME’de analitlerin ekstraksiyonu suda ekstraksiyon çözücüsünün dispersiyonunun temel alır. Dispersiyonu başarmada ikincil bir çözelti (dispersif çözelti) kullanılır [26].

DLLME iki adımdan oluşur;

(1) *Analiti içeren sulu örneğin içine ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin uygun bir karışımının enjeksiyonu.* Bu adımda ekstraksiyon çözücüsü çok iyi damlacıklar halinde sulu örnekte dağılır ve analit onun içinde zenginleşir. Ekstraksiyon çözücüsü ve sulu örnek arasındaki büyük yüzey alanı elde edilir, denge durumuna çabucak ulaşılır ve ekstraksiyon zamandan bağımsızdır. Bu, metodun en önemli avantajıdır.

(2) Bulutlu çözeltinin santrifüjü ve santrifüj sonrasında çöken fazdaki analit analitik bir aletle tayin edilmesi. DLLME'nin ekstraksiyon adımları Şekil 1.1.'te resimlenmiştir.



Şekil 1.1. DLLME'nin farklı adımlarının resmi: (a) dispersif çözücü(aseton) ve ekstraksiyon çözücüsü (C_2Cl_4) örnek içine eklenmeden önce (b) enjeksiyonun başlangıcı, (c) enjeksiyonun sonu, (d) optik mikroskop resmi, 1000 büyütülmüş (burada bulutlu çözeltide C_2Cl_4 parçacıkları görülmektedir), (e) santrifüj sonrası ve (f) çöken fazın genişletilmiş resmi(5-0.2 μ L).

DLLME'de ekstraksiyon verimliliğini etkileyen faktörler şu şekildedir;

- (1) Uygun ekstraksiyon çözücüsü.
- (2) Uygun dispersif çözücü.
- (3) Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi ve türü.
- (4) Dispersif çözücünün hacmi ve türü [4].

Genelde DLLME kullanılarak örneğin izolasyonunu gerçekleştirmede birkaç gereklilikten bahsedilebilir. Dispersif çözücü sulu fazda tam olarak çözülebilir olmalıdır. Genellikle aseton, asetonitril ve metanol bu amaç için kullanılmaktadır. Birkaç gerekliliği karşılayan ekstraksiyon çözücüsü analitin ekstraksiyonu potansiyele sahiptir. Ekstraksiyon çözücüsü dispersif çözücüde çözülebilir olması gerekirken, ekstraksiyon çözücüsünün sudaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Final olarak ekstraksiyon çözücüsünün yoğunluğu faz ayrımını sağlamak için suyun yoğunluğundan

büyük derecede farklı olmalıdır. Ekstraksiyon ve dispersif çözücülerinin her ikisinin seçimi yüksek zenginleştirme faktörünün (ZF) elde edilmesinde önemlidir ve bu değer çöken fazdaki analitin derişiminin örnekteki analitin başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanır. Bu çözücülerin hacimleri optimize edilebilir ve adım-adım yaklaştırma metodu doğrultusunda merkezi kompozit tasarım bu amaç için kullanılmaktadır.

DLLME'yi etkileyen diğer parametrelerde optimize edilmiş olmalıdır. İki çok sık optimize edilen parametre örneğe eklenen tuzun miktarı (tuz dışlama etkisi) ve örneğin pH'sıdır. Bunlar polar analitlerin ekstraksiyonunda özellikle önemlidir. pH'nın değeri sulu fazda analitin düşük çözünürlüğü elde etmek için seçilir [26].

Şelat reaktifinin etkisi; Şelat reaktifi ile reaksiyona giren metal iyonları hidrofobik kompleks formundadır ve disperse olmuş güzel damlalar halinde ekstrakte edilebilirler.

Dispersif çözücünün hacminin ve tipinin etkisi; DLLME'de dispersif çözücünün seçimi kritiktir. Bu ekstraksiyonun verimliliğini ve zenginleştirme faktörünü etkiler. dispersif çözücü ekstraksiyon prosedürü sırasında ekstraksiyon çözücüsünün içinde çözünmüş durumdadır ve ekstraksiyon reaktifini güzel damlalar halinde disperse etmede köprü görevini görür. Sonuç olarak çözelti üçlü hale gelir, ekstraktan ile hedef analitin arasındaki temas alanını en yüksek derecede artırmıştır, böylece ekstraksiyon verimliliği artmıştır.

Ekstraksiyon zamanının etkisi; Ekstraksiyon zamanı ekstraksiyon prosedürünün çoğunda anahtar bir faktördür. DLLME'de ekstraksiyon zamanı dispersif çözücü ve ekstraktan karışımının enjeksiyonu ve santrifüjün başlaması arasındaki zaman olarak tanımlanır [27].

Santrifüj hızı ve zamanının etkisi; Santrifüj hızı ve zamanının incelenmesi deneyin kısa zamanda tamamlanması ve kantitatif geri kazanım değerlerinin elde edilmesi açısından önemlidir.

Şelat reaktifinin derişimi; Şelat yapıcının miktarı optimize edilmelidir, çünkü aşırı reaktif eklenmesinde kompleks yapmış ve yapmamış reaktifin organik faza geçen kısımları arasında yarış başlar ve analitin geri kazanımında düşme gözlenir.

pH'nin etkisi; Metal iyonlarının ekstraksiyonunda metal kompleksinin ekstraksiyon verimliliği sistemin pH'sına karşı incelenir. Olasılık durumları göz önüne alındığında tam şelat oluşumu için gereken asitlik sağlanırken yüksek pH'lar metal iyonları hidroksitleri şeklinde çökmelere yol açacaktır.

Tuz etkisi; Bilindik sıvı-sıvı ekstraksiyonunda analitin ekstraksiyonunu artırmada yoğunlukla tuz dışlama etkisi nedeniyle tuz eklenir. Tuz dışlama etkisini geliştirmede % 0 ila % 10 (w/v) aralığında NaCl derişimi ile çalışılarak ekstraksiyon verimliliği incelenir [27].

Uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimi DLLME prosesinde ana parametredir. Organik çözücüler sudan daha yüksek yoğunluklu olmaları ilgilenilen bileşiklerin ekstraksiyon kapasiteleri ve iyi kromatografik davranış sergilemeleri temelinde seçilmiştir. Kloro benzen, kloroform, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi halojenli hidrokarbonlar yoğunlukla ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilir çünkü onların yoğunlukları sudan yüksektir.

Ekstraksiyon çözücüsü ve sulu fazın her ikisinde dispersif çözücünün miksleşebilirliği onun seçiminde bir zorunluluktur. Aseton, metanol ve aseto nitril genellikle dispersif çözücü olarak seçilir. Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi zenginleştirme faktöründe önemli bir etkiye sahiptir (ZF). Ekstraksiyon çözücüsünün hacminin artırılması ile santrifüj sonrasında ele geçen çökmüş fazın hacmi artırır. Sonuç olarak ZF düşer. Bu yüzden optimum ekstraksiyon çözücüsünün hacmi yüksek ZF ve santrifüj sonrasında analize yeterli olacak şekilde çöken fazın yeterli hacminin her ikisinin de karşılamalıdır. Dispersif çözücünün hacmi bulutlu çözeltinin oluşması (*su- dispersif çözücü-ekstraksiyon çözücüsü*) sulu fazda ekstraksiyon çözücüsü dispersiyon çözücüsünden direkt olarak etkilenir ve bu daha sonra ekstraksiyon verimliliği etkiler. Dispersif çözücünün hacminin değişimi çöken fazın hacmini değiştirir bundan dolayı çöken fazın sabit hacimlerini elde etmede dispersif çözücünün hacmi ve ekstraksiyon çözücüsünün hacmini aynı anda değiştirmek zordur. İyi bir bulutlu çözelti elde etmede dispersif çözücünün uygun olan hacmi sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsünün her ikisinin hacmine bağlıdır. DLLME'de çöken fazın hacmini etkileyen önemli faktörler;

(1) suda ekstraksiyon çözücüsünün çözünürlüğü, (2) örnek çözeltinin hacmi, (3) dispersif çözücünün hacmi ve (4) ekstraksiyon çözücüsünün hacmi.

Deneysel bakış açısından elde edilmek istenen çöken fazın hacmi bazı deneysel testlerde, ana deneyin oluşturulmasından önce yapılmalıdır. İlk olarak sulu fazda ekstraksiyon çözücüsünün çözünürlüğü hesaplanır. Sonra dispersif çözücünün varlığında ekstraksiyon çözücüsünün çözünürlüğünü artırmada bazı denklemler ve çabalar çöken fazın tam hacmini hesaplama doğrultusunda yapılır, bu ekstraksiyon ve dispersif çözücülerinin istenen hacimlerini elde etmede kullanılır.

DLLME’de ekstraksiyon zamanı santrifüjden önce dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünün karışımının enjeksiyonu arasındaki süre olarak tarif edilir. Sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanı son derece geniştir. Bu yüzden sulu fazdan ekstraksiyon fazına analitin transferi hızlıdır. Sonrasında denge hali çabucak sağlanır.

DLLME’de ZF (zenginleştirme faktörü) çöken fazdaki analit derişiminin (C_{sed}) ve örnekteki analitin (C_o) nihai derişimi arasındaki oran olarak tanımlanır.

$$ZF = \frac{C_{sed}}{C_o} \quad (2.1)$$

C_{sed} kararlı kalibrasyon grafiğinden elde edilir. Ekstraksiyon geri kazanıma (GK) toplam analit miktarının (n_0) çöken faza ekstrakte olanın (n_{sed}) 100’de oranı olarak tanımlanır.

$$GK = \frac{n_{sed}}{n_o} \times 100 = \frac{c_{sed} \times V_{sed}}{c_o \times V_{aq}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$GK = \left(\frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right) \times ZF \times 100 \quad (2.3)$$

Burada V_{sed} ve V_{aq} sırasıyla çöken fazın ve örnek çözeltinin hacmidir.

1.6. AAS ile DLLME’nin Birleştirilmesi

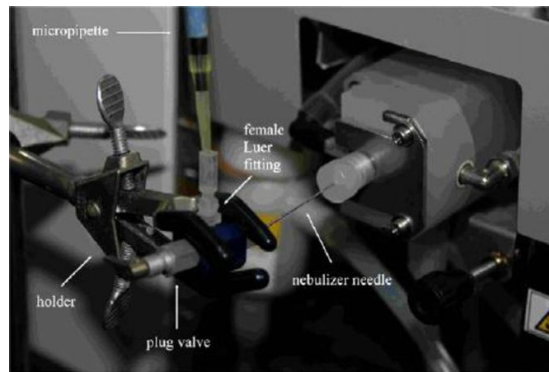
Burada bahsettiğimiz DLLME’nin ana çalışması şimdiye kadar organik bileşikler üzerinde yoğunlaşmıştı, ama aynı zamanda inorganik analitlere de prosedürlerin genişletilmesi denemeleri vardır. Elektro termal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ET-AAS) analiz için mikrogramlar seviyesinde örneğe ihtiyaç duyar. Bu yüzden DLLME

ve ET-AAS'nin bileşimiyle eşsiz bir analiz sistemi elde edilebilir. Bu metotta şelat ajanı örnek çözeltiye eklenir. Sonra DLLME uygun ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin kullanılmasıyla uygulanır.

Zeini Jahromi et al. Bu alanda bazı ilk çalışmaları rapor etmiştir. Bu yaklaşımın uygulamaları su örneklerinde kadmiyumun tayini için gösterilmiştir. 34 μL karbon tetra klorür ve 0,10 mg amonyum prolidin ditiyokarbamat içeren 500 μL metanol, kadmiyum iyonları içeren su örneğine şırıngayla hızlıca enjekte edilmiştir. Santrifüjden (2 dak. 5000 rpm) sonra damlalar konik test tüpünün (25 ± 1 μL) dibine çökmüş. Sonra zenginleştirilmiş analiti içeren çökmüş fazın 20 μL 'si ET-AAS ile tayin edilmiştir. Optimum şartlar altında, ZF, Cd için su örneklerinin sadece 5,00 mL'si kullanılarak 25 değeri elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiği 0,6 ng L^{-1} DL ile 2-10 ng L^{-1} aralığında doğrusal olmuştur [19].

Aynı otoriteler su örneklerinde selenyum (Se) tayini için ET-AAS iridyum modifiye edilmiş tüple birleştirilmiş DLLME'yi önermiştir. Kalibrasyon grafiği 0,1-3 μgL^{-1} aralığında 0,05 μgL^{-1} DL ile doğrusal olmuştur.

Sonrasında aynı otoriteler GC-ECD ile oluşturulmuş piozeseleol komplekslerinin mikroekstraksiyonu ve analizi için DLLME'nin kullanıldığı Se(IV) için optimal türevlendirme reaksiyonunu ön görmüşlerdir. Sonuçlar göstermektedir ki düşük DL değerleri elde edilmiş (kütle spektrometresiyle benzer olarak $0,005 \mu\text{g L}^{-1}$), DLLME düşük örnek hazırlama zamanı ve örnek tüketimi (5,00 mL) gerektirmektedir. Liang ve Sang ET-AAS kullanılarak biyolojik ve su örneklerinde eser kurşun miktarlarını belirlemede DLLME ile çalışılmıştır. Kurşun için önerilen metodun DL'si 39 ng L^{-1} olarak elde edilmiştir. Metot insan ürin ve musluk suyu örneklerinde Pb iyonlarını tayini için de uygulanmıştır. DLLME ile Cu^{2+} iyonlarının ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesinde zamanı değiştirilebilir, ardı ardına optimizasyon metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon prosedürü optimum şartların elde edilmesi için merkezi kompozit dizayn kullanılarak kemometrik metotla oluşturulmuştur. DLLME'nin uygulaması farklı örneklerde altının ultra eser miktarlarının seçici tayinine genişletilmiştir. Zenginleştirme prosedürü 25 μL hacminde çökelti ile klorobenzenin iyi damlaları içine 10 mL örnekten Victoria Blue R ile altının kantitatif ekstraksiyonu şeklinde sonuçlanmıştır. DL ve bağıl standart sapma sırasıyla $0,005 \text{ ng mL}^{-1}$ ve % 4,2 olmuş.



Şekil 1.2. FAAS'de mikro örnek giriş sisteminin resmi.

İlk zamanlar için DLLME mikro örnek giriş sistemi kullanılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile birleştirilmiştir. Yeni FAAS örnek giriş sistemi yanmayan klorlu organik ekstraktların mikro hacimde nebulizasyonu için çalışılmıştır. Hava asetilen alevi içine organik ekstraktların 20 μL hacminde enjeksiyonu çok seçilir keskin pikler ve tekrarlanabilir sinyaller sağlamıştır. Sonuçlar göstermektedir ki mikro

örnek girişi ile DLLME-FAAS su örneklerinde kuşun zenginleştirilmesi ve tayini için seçici, hızlı ve tekrarlanabilir bir tekniktir.

2009'da Rivas ET-AAS ile DLLME'yi birleştirerek su örneklerinde arsenik ve antimonun çok düşük miktarlarının türlemesi için yeni bir metot geliştirmiştir. As(III) ve Sb(III)'ün sırasıyla 0,01 ve 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ DL'ları elde edilmiştir. Bunların ZF'leri 115'tir. DLLME su örneklerinde As(III) ve As(V)'in türlemesinde (ET-AAS), su örneklerinde paladyum zenginleştirilmesi (ET-AAS), paladyumun eser miktarının seçici tayininde (FAAS), su örneklerinde kurşunun hızlı tayininde (ET-AAS), su örneklerinde kromun türlemesi (FAAS), çevresel su örneklerinde ve pirinç örneklerinde Co ve Ni'in eser miktarlarının tayini (ET-AAS), su örneklerinde kobaltın tayini (FAAS), su örneklerinde gümüş iyonlarının eser miktarlarının ayrılmasında (FAAS), kadmiyum ve kurşunun eser miktarlarının tayininde (ET-AAS) ve Cd(II)'nin ultra eser miktarlarının zenginleştirilmesi için uygulanmıştır.

1.7. Sınırlamalar ve Gelecekteki Eğilimler

DLLME çalışma basitliği, hızlılığı düşük maliyet, yüksek geri kazanım, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevresel uygunluk gibi faydaları vardır. DLLME genel olarak kabul edilebilir analitik verilerin elde edilebileceği uygulanabilir örnek hazırlama yaklaşımı olarak ortaya çıkmıştır. Uygulanmasının basitliği ve önemsiz başlangıç maliyeti ile DLLME çoğu laboratuvarında uygulanabilir. DLLME'nin temel teorisi sonraki gelişmelere ihtiyaç duymaktadır. Burada sonraki deneysel testler olmadan çöken fazın hacminin hesaplanması için DLLME'de eşitlikler yoktur. Eşitliklerin geliştirilmesi bazı ilerlemeler için ihtiyaç duyulan DLLME'deki dört önemli faktör; ekstrakt ve dispersif çözücünün tipleri ve hacimleri, arasındaki bağlantıları gösterecektir.

Su örneklerinde DLLME'nin performansı kusursuzdur, buna rağmen biyolojik örnekler gibi kompleks matrislerde uygunluk yeterli değildir. Bu yüzden burada geliştirilmeye ihtiyaç duyulmaktadır. DLLME'nin ana sakıncası dispersif çözücünün yüksek hacimleri tüketmesidir. Bazı gelişmeler dispersif çözücü olmadan ekstraksiyon çözücüsünün dispers edilmesinde ultrasonik enerjinin kullanımını uygulamıştır. DLLME'de dispersif çözücünün kullanımı DLLME ile SFE birleştirilmesine yardımcı olsada SFE-DLLME prosesindeki araştırmalar hala ilerlemektedir ve yakın gelecek için umut vericidir, bu metodun uygulanması farklı katı örnekler için geliştirmektedir.

DLLME on-line zenginleştirme prosedürlerinin rutin uygulamaları şeklinde kullanıma henüz uygun değildir. DLLME otomasyonunun gerçekleştirilmesinde bazı gelişmeler olsa da ileriki araştırmalar bu alandaki deneyimlerin tamamlanmasına hala ihtiyaç duyulmaktadır [4].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) çoğu laboratuvarında bulunan bir tekniktir ve önemli derecede kesinlik ve doğrulukla farklı elementlerin tayinleri için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Yine de bunların doğal olarak sınırlamaları vardır. Tipik olarak tek bir elementin tayininde FAAS için genel olarak 1-4 mL örnek çözeltisi kullanılır. Küçük örnek hacimleri için yüksek seyreltme gerekir ve ölçülen elementin derişimi tayin sınırından daha düşüktür. Bu yüzden yüksek seçiciliği korurken örnek tüketimini minimize etme manasında ölçüm için gözle görülebilir öneme sahiptir. Bu sınırlama zenginleştirme yöntemleri kullanılarak giderilebilir (Bu çalışmada dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu seçilmiştir) [1].

2. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Genel Kullanım; Sanal her hangi bir örnek tipinde 70'e yakın metalin belirlenmesinde kullanılabilir. Örnek hazırlama olmadan veya minimum örnek hazırlama ile % ağırlık kadar yüksek değerden milyonda bir seviyesine kadar düşük derişimde çalışılabilir. Mikro litre veya mikro gram küreler gerektirir. İyi kuruluma sahiptir ve kabul edilmiş tekniktir.

Genel Uygulamalar; Biyolojik, medikal ve klinik örnekler (kan, ürün, ve diğer vücut sıvıları, kokular, saç, diş, tırnaklar), çevresel örnekler (sular, katılar, çökelekler,), çelik ve metal endüstrisi, ilaç endüstrisi, besin endüstrisi, hava örnekleri, endüstriyel sağlığa uygunluk, kirlenme çalışmaları için uygulanmaktadır.

Örnekler; Çoğunlukla herhangi bir katı sıvı ve gaz örnekler analiz edilebilir. Çoğu örnek analiz öncesi homojen çözeltiler haline çevrilir.

Miktar; Fırını AAS'de miktar mikrolitre hacimleri veya mikrogram kütlelerini olarak kullanılır, alevli AAS'de mikro litre hacimleri kullanılabilir ama mikrolitre hacimleri ile yapılan geneldir.

Hazırlama; Sulu örnekler örnek hazırlama olmadan direkt olarak tayin edilebilir. Kan gibi kompleks çözeltiler ultra saf suyla seyreltilebilir. Bu analizdeki girişimleri azaltabilir yada minimize edebilir. Eğer tayin edilmesi gereken seviye tekniğin kabiliyetinin altında ise çözücü ekstraksiyonu veya diğer deriştirme teknikleri çalışılmalıdır. Literatürde var olan bu metotlar çeşitli presedürler içerir. Katı örnekler çözülmeye veya sindirilmeye ihtiyaç duyarlar. Bu durumda ultra saf kimyasallar mevcut olmalıdır. Çözme birkaç dakikadan 24 saat üzerindeki zaman aralıklarında gerçekleşebilir. Bu genelde kılalık yaş tekniklerle veya son zamanlarda olduğu gibi mikrodalga parçalaması ile sağlanır.

Analiz Zamanı; Analizi tam olarak yapma zamanı örnek hazırlama ile ilintilidir. Örneğin hazırlanması 0 saniyeden 24 saat aralığında olabilir. Uygulamalı tayin zamanı

(kalibrasyon adımından sonra) alevli AAS için yaklaşık 10 sn. ve fırınlı AAS için yaklaşık 2 sn. aralığındadır.

Sınırlamalar; Metalin kimyasal formu hakkında bilgi sağlamaması, örnek hazırlamasının sıkıcı ve zaman tüketici olması, metaller ve metaloidlerle sınırlı olması, parçalayıcı bir teknik olması.

Doğruluk; Matriksin kompleksliğine bağlıdır. Tayin sınırının üzerinde 5-10 kat analit seviyelerinde homojen bir çözelti için $\% \pm 1$ den daha iyi doğruluk verecektir. Doğruluk tayin sınırında yada civarında tipik olarak $\% \pm 1-3$ seviyesine düşer. Direkt katı tayini tipik olarak $\% \pm 5-10$ doğruluk verecektir.

Linieer Aralık; Tek metal modunda lineer aralık tipik olarak tayin sınırının üzerinde üçte iki katıdır. Bu bilgisayar yazılımı kullanılarak geliştirilebilir ama genel olarak tavsiye edilmez. Basit seyreltme çok kolaydır. Çoklu metal modunda doğrusal aralık tayin edilmesi gereken metale bağlı olacaktır ve tayin sınırının üzerindeki değerlerde ikinci dereceden düşük olabilir.

Tamamlayıcı veya Bağlantılı Teknikler; Atomik floresans spektrometrisi, atomik emisyon spektrometrisi, partiküler indüktif eşleşmeli plazma atomik emisyon spektrometrisi, X-ışını floresans spektrometrisi, indüktif eşleşmeli plazma kütle spektroskopisi, nötron aktivasyon analizi [28].

2.2. Atomik Absorpsiyon ve Alev Emisyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve alev emisyon spektroskopisi (AES) alev fotometrisi olarak isimlendirilir, uyarılma ve emisyon spektroskopik proseslerine dayanan iki analitik ölçüm metodu olduğuna inanılır. Sadece kantitatif analiz metodu olarak bunlar yetmiş civarında element ölçümünde kullanılmaktadır (metal veya ametal). Bu aletlerin çoğu modeli bu iki yöntemin fonksiyonel olarak prensipleri farklı olsa da bu iki tekniğin rehberliğinde ölçümlere izin vermektedir. Bunlar geniş bir uygulama alanı bulmaktadır öyle ki $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) seviyesinde derişimlere birkaç element için ulaşmak mümkündür [29].

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) geniş olarak kullanılır ve iyi doğruluk ve kabul edilebilir tekrarlanabilirlik ile içinde biyolojik, klinik, çevresel, besin ve jeolojik

örneklerin bulunduğu geniş aralıktaki örneklerinde elementlerin veya metallerin eser seviyelerini ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ve ultra eser (sub- $\mu\text{g mL}^{-1}$) seviyelerinin tayin edebilecek teknik olarak kabul edilir. Bu teknik bazı sınırlamalara sahip olsa da tartışmalı şekilde elementel analizde baskın olan bir tekniktir. Bazı elementler kendi eşsiz özellikleri yüzünden özel metotlarda AAS’de tayin edilebilir, mesela; cıva çoğunlukla soğuk buhar AAS kullanılarak ve selenyum ve arsenik gibi kovalent hidrürler hidrür oluşturmali AAS ile tayin edilir [28].

2.3. Modern Aletlerdeki Uygulamalar

Bu iki metottan biri veya diğeri ile bir elementin ölçümünde atomlar serbest atom formunda olmalıdır. Burada gerçekleştirilen çalışma şartları atındaki örneğin değişmeden kaldığı da dâhil elementlerin bağlı olduğu tüm kimyasal kombinasyonları bir araya getirme düzeninde en son 2000 °C’ye ısıtılmıştır. Bu aşama orijinal örnekteki muhtemel bağlı halde bulunan elementlerdeki farklı kimyasal yapıları ayırt etmeden elementin toplam derişiminin pirolizine yol açar (bu durum türleme analizinde bir problemdir).

İki termal alet birlikte bulunur; biri yanabilen gaz karışımları ile beslenen alevden oluşur, diğeri; küçük boru şeklinde elektrik fırınının bir çeşididir. İlkine bakıldığında elementlerin çoğunluğu için kullanılır, bir örneğin sulu çözeltisi nebülize edilir ve sonra sabit hızda alev içine girişi sağlanır. İkincisinde örnek iki ucu açık, oyuk grafit küçük bir çubukta muhafaza edilir, buharlaşma burada gerçekleşir. Bu daha pahalı olan kurulum refraktör elementlere karşın (V, Mo, Zr) büyük seçiciliğe sahiptir. Her iki metotta kaynak/detektör optik yolu serbest haldeki atom gazlarının ince bir bulutunu içeren bölge doğrultusunda geçer.

AAS’de derişim, FES’deki gibi ışın yoğunluğunun ölçümü ile analiz edilen her bir elementin spesifik dalga boyunda ortaya konur.

- AAS’de derişim, uyarılmamış haldeki atomların uygun uyarma kaynağı ile ışınlığında zemin seviyesindeki atomlar tarafından absorplanan ışığın ölçümünden çıkarılır.
- FES’de tersine derişim, uyarılmış hale geçiş yapmış atomların fraksiyonuna bağlı olarak yayılan ışınların yoğunluğundan ölçülür

Alev emisyon spektroskopisi bazı elementlerin 2000 °C ila 3000 °C seviyesinde sıcaklığa maruz kaldıklarında fotoemisyon yapmalarına dayanır. Teknik sadece miktar ölçümleri için kullanılmaktadır ve atomik emisyondan farklıdır. Bu daha genel terimle kantitatif ve kalitatif spektral analizin diğer metotlarını kapsar, bunlarda çok daha yüksek sıcaklıkları elde etmede termoplazma kaynakları kullanılır ve optik düzenlemeleri daha yüksek performans sergiler.

2.4. Alev Emisyonuna Karşılık Atomik Absorpsiyon

Verilerin incelemesi göstermektedir ki enerji farkı ΔE (uyarılmış ve uyarılmamış haller arasındaki enerji farkı) büyük ve sıcaklık düşük olduğu zaman uyarılmamış seviyedeki atomların çoğu korunur. Bu yüzden alev emisyonunun yerine atomik absorpsiyonun kullanıldığı ölçümler temel alındığında daha tercih edilebilir gözükmemektedir ve bu yüzden absorpsiyon spektrumu emisyondan daha basittir. Buna rağmen girişim yapıcı olabilecek element bulunduran matriks, kimyasal etkileşimler, uyarılan hallerin kararsızlığı ve yüksek sıcaklıkta oluşan diğer fenomenler absorpsiyon ölçümlerinin sunulmasındaki zorluklardır.

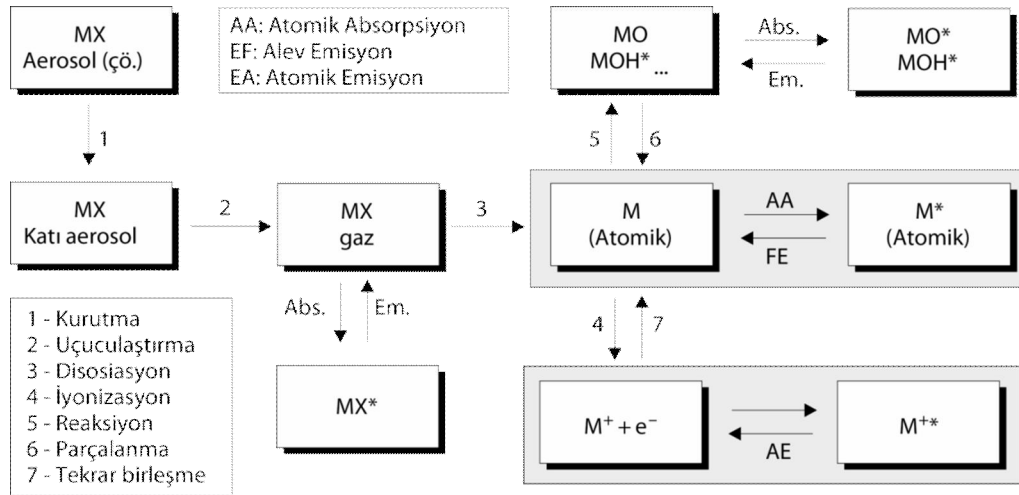
Şuan foto çoğaltıcı tüp içeren çoğu modern detektörler ile güvenilir ölçümler 10^{-7} 'den daha büyük N_e/N_0 (uyarılmış hal popülasyonu/uyarılmamış hal popülasyonu) oranı elde edilebilir. Deneyimler alev emisyonunun sadece beş ya da altı elementler için tercih edilebilir bir olgu olduğu göz önüne sermektedir. Toprak alkaliler, renkli alevler veren elementler olarak emisyonla kolayca ölçülür (Tablo 2.1).

N_e/N_0 oranının değeri uyarılmış atomlar foton yayarken bunların nihayi hallerine geri dönerken, N_e atomlarının tümünü içermemektedir. Bunlar geriye döndüklerinde bir başka manayla aşırı enerjilerini kaybedebilirler.

Tablo 2.1. Farklı sıcaklıklarda birkaç element için N_e/N_0 oranları.

Element	λ (nm)	E (eV)	g	2000 K	3000 K	4000 K
Na	589	2.1	2	1.0×10^{-5}	6.0×10^{-4}	4.5×10^{-3}
Ca	423	2.93	3	1.2×10^{-7}	3.6×10^{-5}	6.1×10^{-4}
Cu	325	3.82	2	4.8×10^{-10}	7.3×10^{-7}	3.1×10^{-5}
Zn	214	5.79	3	7.3×10^{-15}	5.7×10^{-10}	1.5×10^{-7}

Diğer yandan çoğunlukla sıcaklık artışı gerçekleşir, daha kompleks emisyon spektrumları oluşur, temel olarak iyonlaşan atomlardan kaynaklanan hatların üst üste binmesi gerçekleşir. Kompleks spektral hatlarla çalışmak çok yüksek kaliteli optiklere sahip olmayı gerektirir [29].



Şekil 2.1. Alevde bir aerosolün mümkün olan evriminin özetlenmesi. Atomik absorpsiyon ve emisyon diyagramının karartılmış alanlarında resmedilmiştir [29].

Temel Prensipleri; Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) 1950 ortalarında Walsh, Alkemade ve Melatz tarafından bağımsız olarak keşfedilmiştir. Burada önceden oluşturulmuş elektron seviyesi bakımından zemin seviyesindeki atomların üzerine spesifik dalga boyunda ışık gönderilerek elektronlar uyarılır. Atom bu ışığı absorblar ve yüksek enerjili seviyelere geçiş yapar. Bu geçişin yoğunluğu zemin seviyesindeki atomların orijinal derişimleri ile bağlantılıdır. Bu bağlantı şu şekilde verilebilir;

$$T = P/P_0 \quad (3.1)$$

Burada T transmitans, P örnek zonu doğrultusunda geçiş yapan ışık kaynağının gücüdür ve P_0 ışığın örnek zonu içinden geçmeden önceki ışın kaynağının gücüdür. Örnek zonunun yol uzunluğu b atomlar tarafından absorplanan ışığın miktarının maksimizasyonunda bağıl uzunluktur. Absorplanan ışığın miktarı atomik absorpsiyon katsayısı k bağlıdır. Bu değer atomik hücredeki her cm^3 atomun sayısından çıkartılır, n absorpsiyon prosesi için Einstein olasılığıdır ve iki seviye arasındaki geçişin enerjisidir. Uygulamada bunların hepsi sabittir, bunlar tek bir sabitle verilebilir ve absorptivite olarak isimlendirilir, a . k' transmitansın eksponansiyelinden gelir;

$$T = P/P_0 = e^{-kb} \quad (3.2)$$

Uygulamada absorbans, A, AAS’de kullanılır ve transmitansın logaritmik değerinden şu şekilde çıkarılır;

$$A = -\log T = -\log P/P_0 = \log P_0/P = \log 1/T = kb \log e = 0.43 kb \quad (3.3)$$

Beer-Lambert yasasından atom hücresindeki, c, elementin derişimi A değerine şu şekilde bağlanır;

$$A = abc \text{ veya } A = \epsilon_0 bc \quad (3.4)$$

Burada, a, g L⁻¹-cm cinsinden absorptivite, ϵ_0 g mol⁻¹-cm cinsinden molar absorptivite ve b atomik hücrenin genişliğidir. AAS (elementin derişimine bağlı olarak) P_0 ’ın P’ya ışık yoğunluğundaki düşüşün ölçümünü verir. Akım ve modern enstürimentasyon absorbansı otomatik olarak birimsiz sayılara, tipik olarak 0,01’den 2,0’a kadar, A absorbans değerini logaritmik değerlere çevirir. Uygulamada aletsel gürültüler yoluyla aşırı zayıf kesinlik (tekrarlanabilirlik) olsada bu aralığın ortasında (0,1 den 0,3 A kadar) çok iyi çalışmaktadır. Zemin seviyesinden ilk uyarılma safhasına geçiş çok yoğundur (rezonans geçişi) ve çok geniş olarak kullanılır çünkü bu durum çok seçicidir [28].

2.5. Atomik Absorpsiyonla Ölçüm

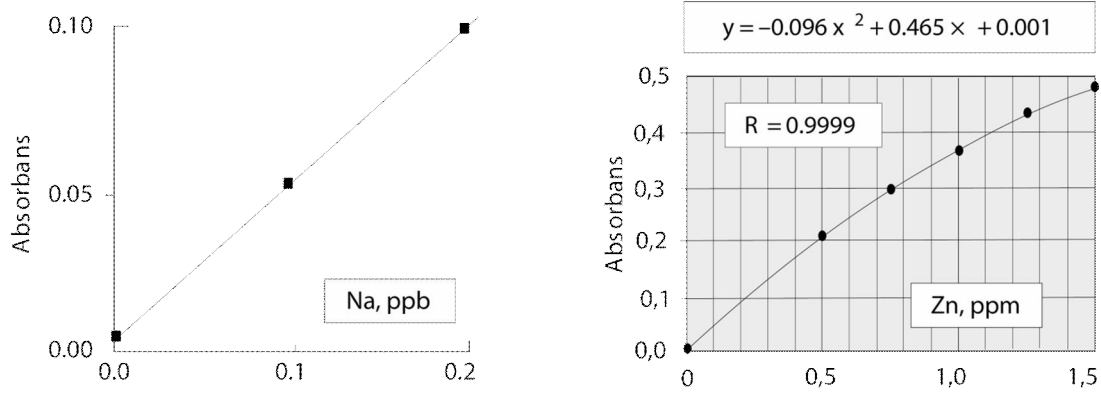
Alevde elementlerin absorbansı optik yol üzerinde bulunan N_0 zemin seviyelerindeki atomların sayısına bağlıdır. Ölçümler standart çözeltiler ile bilinmeyen çözeltinin karşılaştırılmasıyla yapılır.

$$A = k.C \quad (3.5)$$

Burada A absorbansı, C elementin derişimi ve k verilen dalga boyunda her bir element için spesifik sabittir.

Metot Lambert–Beer bağıntısından çıkarılır ama molar absorpsiyon katsayısı ϵ bu durumda hesaplanamaz. Alet örneğin varlığında ve yokluğunda transmitans şiddeti oranıyla absorbanstan elde edilir. Doğrusallık sadece düşük derişimler için (tipik olarak 3 mg L⁻¹’in altında) veya matriks etkisinin ihmal edilebilecek kadar olduğu çözeltiler için gözlenir. Metallerin absorpsiyonu moleküler absorpsiyon spektroskopisinde kullanılanlarla karşılaştırıldığında kalibrasyon eğrisini ve klasik protokolleri

içermektedir. Eğer matriks kompleks ise standart ekleme metodu kullanılarak kalibrasyon eğrisinin geliştirilmesinde kullanılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. AAS'de kalibrasyon grafiklerinin örnekleri. Solda sub-ppb derişimlerinde düz kalibrasyon eğrisi sodyum ölçümü için Zeeman düzeltmeli alet ile donatılmış enstrümanla elde edilmiştir. Sağda yakıcı tip enstrümanla mg L^{-1} aralığında derişimlerde çinko için ölçüm grafiğı ikinci derecedendir. İkinci grafik derişim arttığı zaman görülür absorbans uzun şekilde doğrusal sürmez AAS için kantitatif analiz yazılımları kalibrasyon eğrilerinin birkaç tipini sağlar.

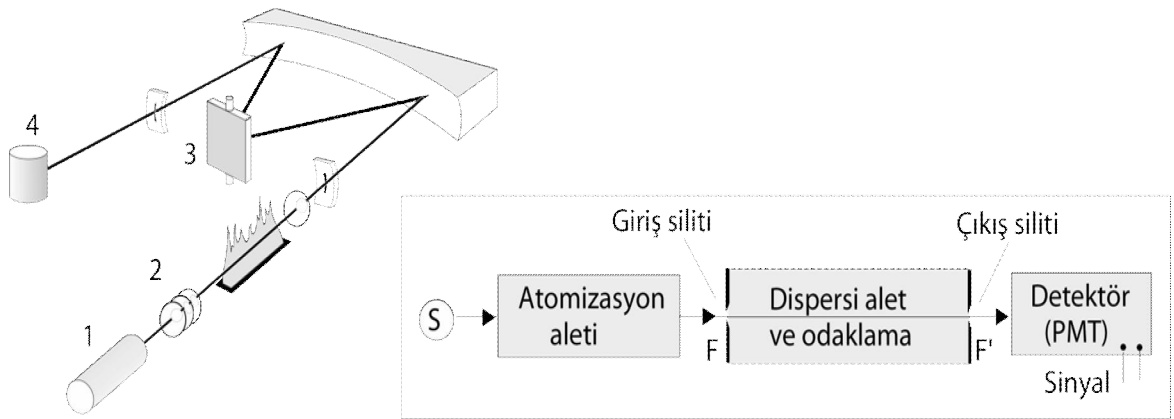
2.6. AAS için Temel Enstrümantasyon

2.6.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

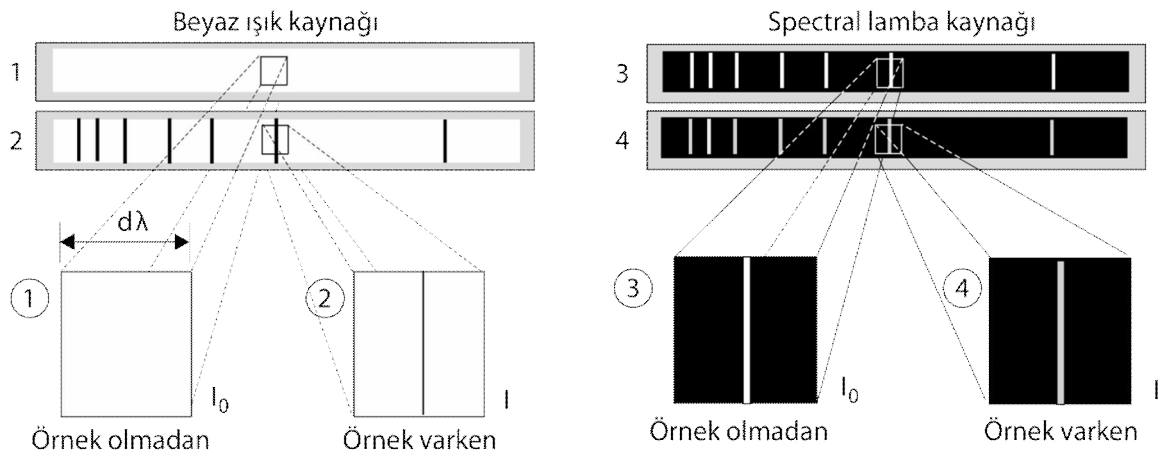
Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik diyagramı Şekil 2.3'da görülmektedir. Zorunlu altı ana bileşenden oluşur; ışın kaynağı (ışık), alev atom hücresi, örnek giriş sistemi, monokromatör, dedektör sistemi ve okuyucu. Son zamanlardaki ticari enstrümanda bu altı parçanın hepsi kompakt, tezgâh tipi birim ve çoğunlukla kontrol için bilgisayarla bağlantılanmış halde örnek hazırlama istasyonu, veri indirgeyici ve yazıcı çıkışı ile birleştirilmiş halde bulunur [28].

En basit formunda, AAS tek ışık kaynaklı spektrofotometreye benzer. Optik şeması Şekil 3.3'te gösterilen, temel bir modeldir. AAS dört temel bileşen içerir; kaynak (1) den gelen ışık ışını içinde elementlerin bulunduğu yakıcı (2) içinden geçer, burda elementler atomik hale getirilirler ve sonra ışın monokromatörün (3) giriş silitine odaklanır, burada çok yakın iç dalga boyları seçilir. Optik yol detektörün (4) giriş silitinde sonlanır.

Eğer alevde örnek yoksa detektör dispersif sistemin giriş silitiyle seçilen spektral aralık içinde kaynak tarafından yayılan I_0 ışık şiddetinin tümünü kabul eder.



Şekil 2.3. Bir tek ışın yollu atomik absorpsiyon aparatının aletsel bileşenleri. Model IL 157 (Termo Jarrell Ash) 1980'lerde kurulmuştur. 1. Kaynak (spektral lamba); 2. Atomik aerosolün sağlandığı alev başlığı; 3. Monokromatör yarıkları ve 4. Detektör (foto çoğaltıcı tüp). Kaynak dispersif sistemin girişine yerleştirilmiş silitle temizlenir. Çıkış siliti detektör camıyla bitişiktir. Spekturumun belirli olan yakın bant genişlikleri ($\Delta\lambda$ 0,2 ila 1 nm), ya çıkış silitinin genişliği ile yada giriş silitinin genişliği ile ayırt edilir.



Şekil 2.4. Sürekli ışık kaynağı (1 ve 2) ve bir lambanın spektral hatları (3 ve 4) ile AAS'de transmitans yoğunluklarının karşılaştırılması. Kare bölgesi PMT ile görülen dalga boyu aralığını tanımlar. PMT sinyali karedeki beyaz kısımlar arasındadır. Bu yolda "kaynak çözölürlüğü" Walsh ile aktarılan şeklide atomik absorpsiyonun ölçülerinden biri olarak görülebilir.

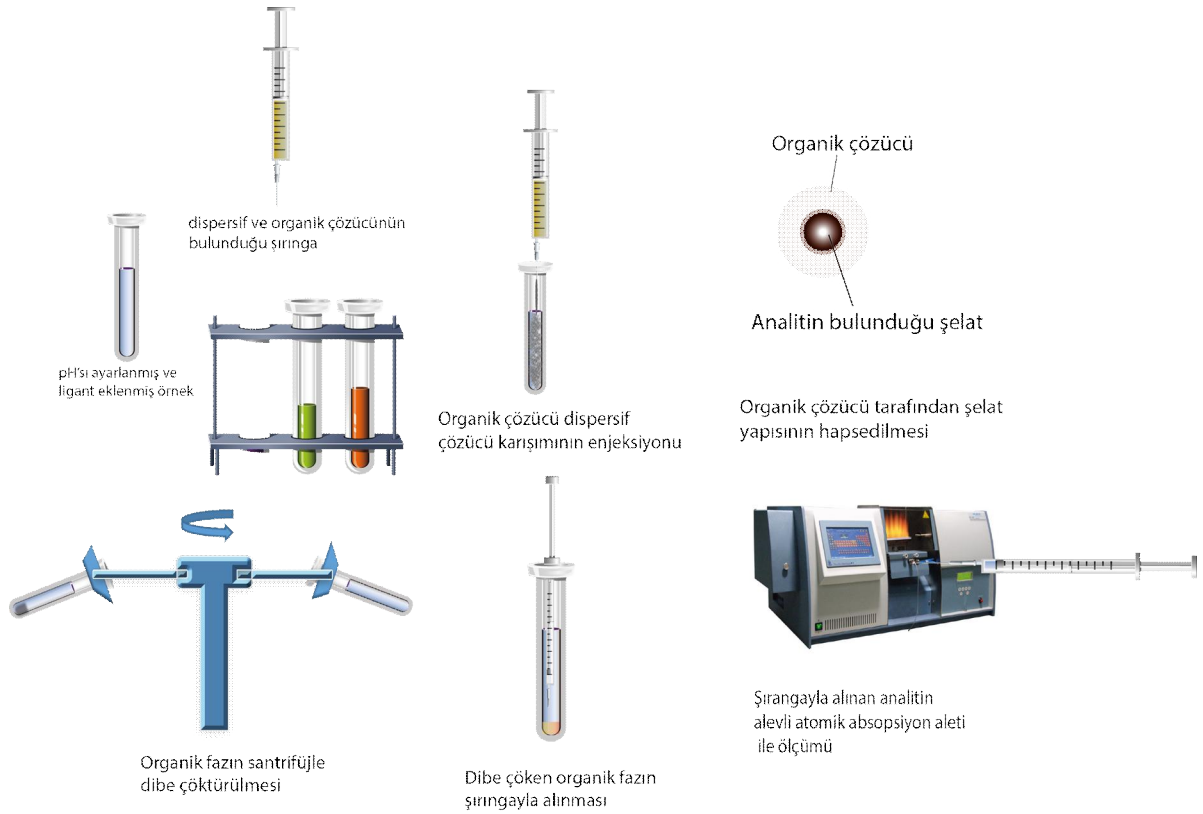
Değişimli olarak elementlerin varlığında detektör yoğunluk I azalmasını verir (Şekil 2.4). Eğer kaynak sürekli ışın yayıyorsa, I_0/I oranı yoğunlukla 1'e yaklaşacaktır. Çünkü absorpsiyon hatları çok iyidir (1×10^{-3} nm). Kaynak sinyallerle doludur, çok yakın absorpsiyon bantları, ışıınma ait olan genişliğe karşın sadece bir dakika kadar görülebilir. Buna rağmen eğer kaynak ölçülecek elementin absorplama yapabileceği

dalga boyunda emisyon yapacak şekilde seçilirse I_0/I oranı 1'den çok küçük hale gelir. İkinci durum daha tercih edilirdir çünkü karanlık zemine karşı ışın yoğunluğundaki küçük değişimlerin ölçümünde bu durum daha verimlidir ve şuanda kullanılan foto çoğaltıcı tüpler aşırı şekilde duyarlıdır [29].

3. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada çeşitli örneklerde dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu ile altın ve palladyum tayini yapılmıştır. Bu yöntemin geliştirilmesinde başlangıç aşaması ayırma ve zenginleştirme adımı olarak dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu kullanılmış sonrasında zenginleştirilen örneker alevli atomik absorpsiyon aleti ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.1. Kullanılan yöntem.

Kullanılan yöntemde analitin bulunduğu örnek çözeltiye ligant madde eklendi ve uygun pH'ya getirildi, sonra organik çözücü ve dispersif çözücünün bulunduğu faz şırıngayla hızlıca enjekte edildi. Oluşan bulutlu çözelti santrifüj edildi ve içinde analitin şelatının organik fazı dibe çöktürüldü. Dipteki organik faz şırıngayla alındı ve alevli AAS aleti ile okundu.

3.1. Deneyde Kullanılan Aletler

3.1.1. Cihazlar

Perkin Elmer AAnalyst 800 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi. Nikel için 30 mA'de 232,0 nm dalga boyunda zemin düzeltmeli 0,2H (nm) silit aralığı ile ölçüm yapılmıştır. Alev olarak hava (oksidant) 17,0 L dak.⁻¹, asetilen 2,0 L dak.⁻¹, kör çözelti olarak saf su kullanılmıştır.

3.1.2. Mikropipet

Nichipet marka 20-200, 100-1000, 1000-10000 µL'lik mikro pipet örnek alımları ve çözelti hazırlama adımlarında kullanıldı.

3.1.3. Santrifüj

Rotafix 32 Zentrifugen marka santrifüj, santrifüj işlemlerinde kullanıldı.

3.1.4. pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

3.1.5. Tüp

Deneyde isolab marka 50 mL'lik plastik tüpler kullanıldı.

3.1.6. Süzgeç Kâğıdı

Katı örneklerin hazırlanmasında süzme işlemlerinde isolab marka White-medium 110 mm 100 pieces süzgeç kâğıdı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

Kullanılan tüm çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki kimyasal maddeler ve deiyonize su kullanılmış olup reaktifler aşağıdaki şekilde ve derişimlerde hazırlanmıştır.

3.2.1. Bozucu Etki Taramasında Kullanılan Çözeltiler:

Na⁺: NaCl'den 50-20000 µg mL⁻¹ aralığını içerecek şekilde stok NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

Cl^- : KCl 'den $50\text{-}2500 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığını içerecek şekilde stok Cl çözeltisi hazırlanmıştır.

Fe^{3+} : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'tan $50\text{-}2500 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığını içerecek şekilde stok Fe çözeltisi hazırlanmıştır.

Cu^{2+} : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan $50\text{-}2500 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığını içerecek şekilde stok Cu çözeltisi hazırlanmıştır.

Mn^{2+} : $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan $50\text{-}2500 \mu\text{g mL}^{-1}$ içerecek şekilde stok Mn çözeltisi hazırlanmıştır.

K^+ : KNO_3 'den $50\text{-}5,000 \mu\text{g mL}^{-1}$ içerecek şekilde stok potasyum çözeltisi hazırlanmıştır.

Ca^{2+} : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'den $50\text{-}5000 \mu\text{g mL}^{-1}$ içerecek şekilde stok Ca çözeltisi hazırlanmıştır.

Mg^{2+} : $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den $50\text{-}5000 \mu\text{g mL}^{-1}$ içerecek şekilde stok Mg çözeltisi hazırlanmıştır.

Zn^{2+} : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 'den $10\text{-}50 \mu\text{g mL}^{-1}$ içerecek şekilde stok Zn çözeltisi hazırlanmıştır.

Fe^{3+} : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'den $10\text{-}50 \mu\text{g mL}^{-1}$ içerecek şekilde stok Fe çözeltisi hazırlanmıştır.

Cu^{2+} : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'den $10\text{-}50 \mu\text{g mL}^{-1}$ olacak şekilde stok Cu çözeltisi hazırlanmıştır.

SO_4^{2-} : Na_2SO_4 'den $2500\text{-}5000 \mu\text{g mL}^{-1}$ olacak şekilde stok sülfat çözeltisi hazırlanmıştır.

PO_4^{3-} : $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'den $2500\text{-}5000 \mu\text{g mL}^{-1}$ olacak şekilde stok fosfat çözeltisi hazırlanmıştır.

Deneylerde kullanılan tüm reaktifler Merck markadır.

3.3. Dispersif Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyonu İle Altın ve Palladyumun Tayini İçin Çözeltilerin Hazırlanması

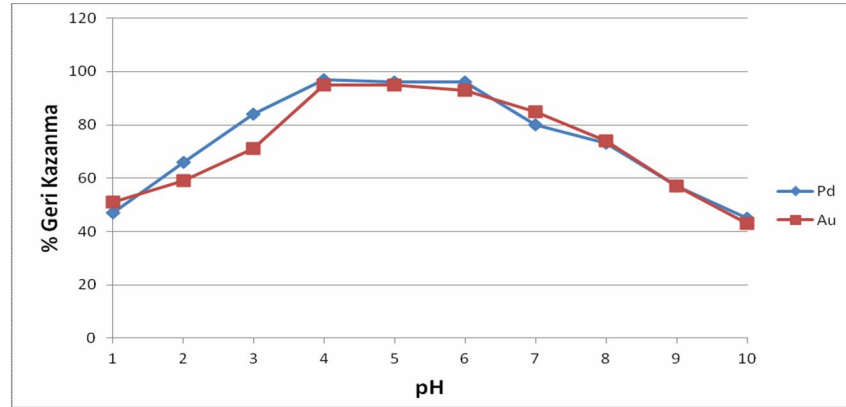
Kullanılanlar reaktifler: şelat yapıcı % 0.01 (m/v) 5-[(2,6-diaminopyridin-3-yl) diazenyl]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol çözeltisi etil alkolde hazırlandı. 100 mg L⁻¹ Au(III) ve Pd(II) ara stok çözeltisi 1000 mg L⁻¹ stok çözeltilerden seyreltilerek günlük hazırlandı. Organik faz % 80 etil alkol + % 20 kloroform karışımı 25 mL hazırlandı ve bundan 750 µL şırıngayla enjekte edildi.

3.4. pH Taraması

Deneyin yapılışı; 50 mL'lik plastik tüp dibine 700 µL 5-[(2,6-diaminopyridin-3-yl) diazenyl]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol % 0.05'lik çözeltisinden eklendi. Sonra 100 mg L⁻¹ Au(III) ve Pd(II) ara stok çözeltisinden sırasıyla 150 ve 250 µL eklendi. Hazırlanan tampon çözeltiler pH 1 ve 2 için 1 mol L⁻¹ KCl üzerine istenile pH ya gelinceye kadar damla damla 1 mol L⁻¹ HCl eklenerek hazırlandı. pH 3,4,5 ve 6 1 mol L⁻¹ CH₃COOH ve 1 mol L⁻¹ NaOH ten hazırlandı. pH 7, 1 mol L⁻¹ NH₄COO⁻ den hazırlandı. pH 8,9 ve 10 ise 1 mol L⁻¹ NH₄Cl üzerine istenen pH'ya gelinceye kadar 1 mol L⁻¹ NH₃'ten damla damla eklenerek tampon çözelti hazırlandı. Asit bazla yapılan ayarlama yerine tampon eklenerek pH 1-10 arasında tarama yapıldı. Son hacim 10 mL'ye saf suyla getirildi. Sonra şırıngayla 2 mL etil alkol kloroform karışımından eklendi. Arkasından oluşan bulutlu çözelti santrifüj ile 3000 rpm de 5 dakika santrifüj edildi ve dibe çöken organik faz şırınga ile alındı. Alevli AAS de okuma yapıldı. Okuma için 0.25 mL 5 mg L⁻¹ Au(III) ve Pd(II) olacak şekilde stok çözeltiden 3 er tane referans hazırlandı.

Bu şekilde 2 tane kör çözelti ve 3 tane paralel örnekle çalışıldı.

Elde edilen sonuçlar;



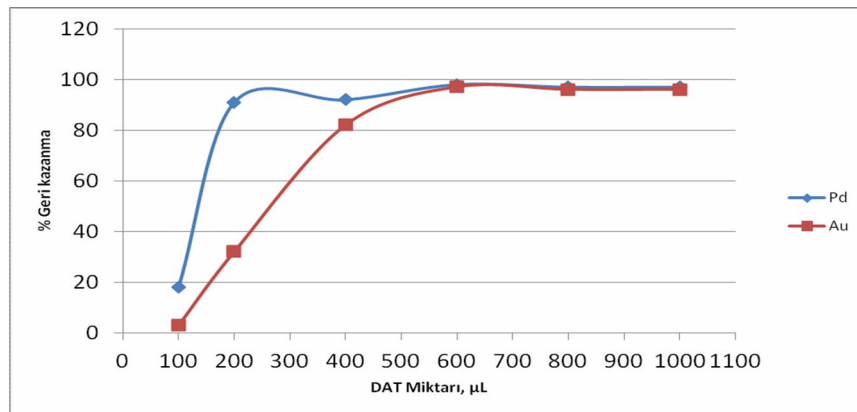
Şekil 3.2. pH'ya karşılık % geri kazanma (n=3).

Sonuçlardan anlaşılacağı üzere kantitatif geri kazanma değeri pH 4-6 aralığında elde edilmiştir. Sonraki çalışmalar için pH 5 olarak seçildi.

3.5. Ligant Miktarının Taraması

Ligant miktarının geri kazanmaya olan etkisini incelemek için ligant miktarı taraması işleminde 100, 200, 400, 600, 800, 1000 μ L % 0,05 (m/v) DAT (5-[(2,6-diaminopyridin-3-yl) diazenyl]-1,3,4-thiadiazole-2-thiol) eklenerek deneysel işlemler tekrarlanmıştır.

Deney sonucunda elde edilen veriler;



Şekil 3.3. Ligant miktarına göre % geri kazanma (n=3).

Bu sonuca göre ligant miktarının kantitatif geri kazanma sağlanan 700 μ L değeri sonraki deneyler için kullanılmıştır.

3.6. Dispersif Çözücü – Organik Çözücü Türünün Taranması

Dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsü türünün geri kazanmaya olan etkisinin taranması işleminde dispersif çözücü olarak aseton, metanol, etanol ve ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform, karbon tetra klorür (% 20-80, sırasıyla ekstraksiyon çözücüsü-dispersif çözücü) deney işlemlerinde kullanılmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi model çözeltiler hazırlanmış ve bunların pH'ları ayarlanarak organik faz karışımları şırıngayla enjekte edilmiştir.

Deney sonucunda elde edilen değerler;

Tablo 3.1. Dispersif çözücü – ekstraksiyon çözücü türleri için % geri kazanma (n=3).

Taranan Tür	% Geri Kazanma	
	Pd	Au
CHCl_3 + etanol	96 ± 2	46 ± 3
CHCl_3 + metanol	90 ± 3	72 ± 6
CHCl_3 + aseton	98 ± 2	98 ± 3
CHCl_3 + asetonitril	54 ± 5	64 ± 4
CCl_4 + etanol	98 ± 3	98 ± 2
CCl_4 + metanol	98 ± 2	97 ± 2
CCl_4 + aseton	8 ± 3	68 ± 6
CCl_4 + asetonitril	30 ± 4	50 ± 3

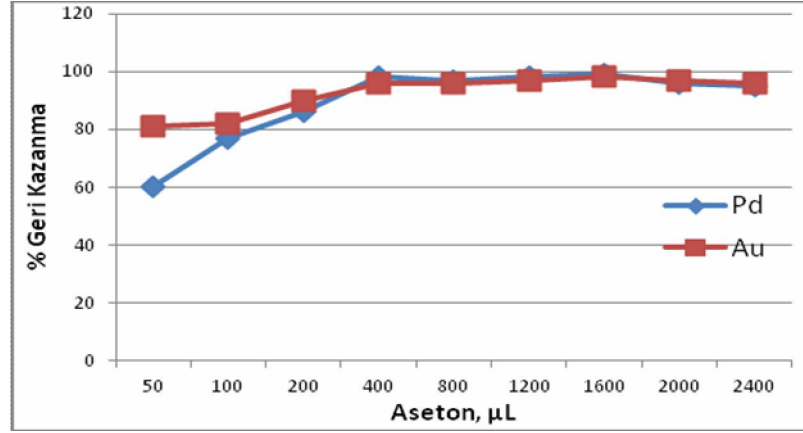
Deney sonucunda en iyi ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform ve dispersif çözücü olarak aseton seçilmiştir.

3.7. Ekstraksiyon Çözücüsü ve Dispersif Çözücünün Hacminin Taranması

Ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün oranlarının taranmasının geri kazanmaya etkisinin incelenmesi işleminde kloroformun sabit hacmine karşılık asetonun artan hacmi çalışılmıştır. Diğer deneysel parametreler aynen uygulanmıştır.

Deney sonucunda elde edilen veriler;

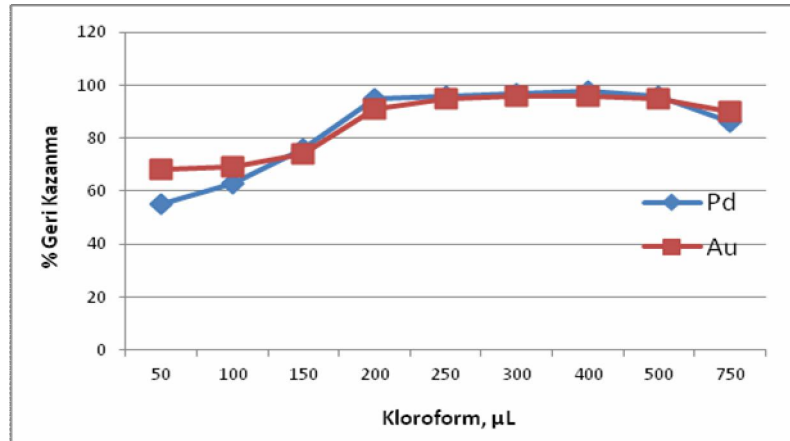
Şekil 3.4. Ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün hacmine karşılık % geri kazanımlar (n=3).



Bu değerler sonucunda 400 µL kloroforma karşılık 450 µL aseton karışımında kantitatif geri kazanma elde edilmiştir. Bundan sonra bu değer kullanılacaktır.

Kloroform miktarının geri kazanmaya olan etkisinin belirlenmesi işleminde 450 µL asetona karşılık kloroformun artan hacmine göre % geri kazanma değerleri belirlenmiştir. Bu işlem gerçekleştirilirken daha önce elde edilen optimum değerler kullanılmıştır. Deney sonunda elde edilen veriler;

Şekil 3.5. Dispersif çözücü hacmine göre % geri kazanma (n=3).

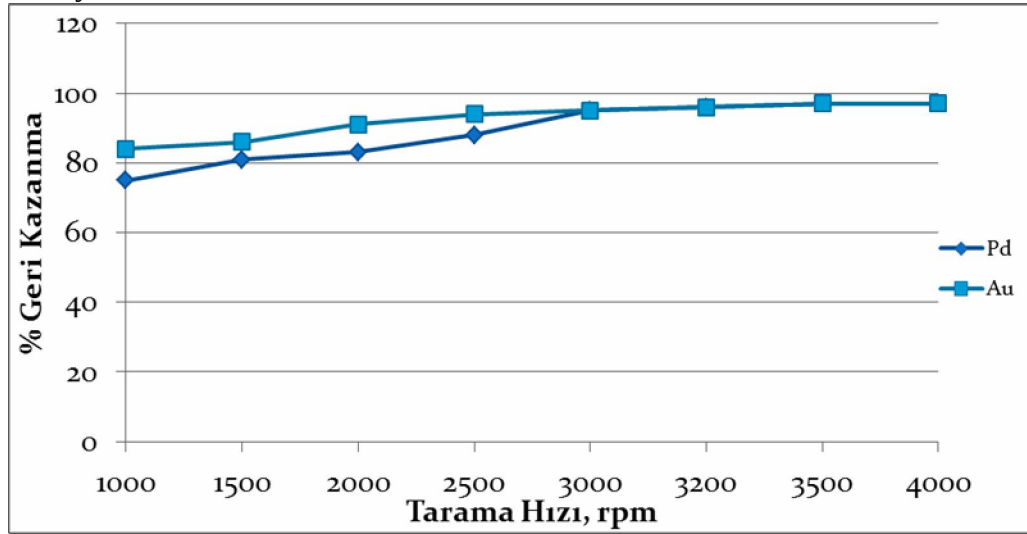


Bu değerler doğrultusunda dispersif çözücü ve organik çözücü oranları yeniden ayarlanmıştır ve bu oran % 40 organik çözücü % 60 dispersif çözücü olmuştur. Yine son hacim 0,75 mL olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.8. Santrifüj Hızının Ayarlanması

Optimize edilen şartlar çerçevesinde santrifüj hızının optimizasyonu için tarama yapılmış ve 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 ve 4000 rpm hızları ve 10 dakikalık süre için % geri kazanımlar belirlenmiştir. Daha önce optimize edilen şartlar bu sonuçların elde edilmesinde sabit tutulmuştur.

Deney sonucunda elde edilen veriler;



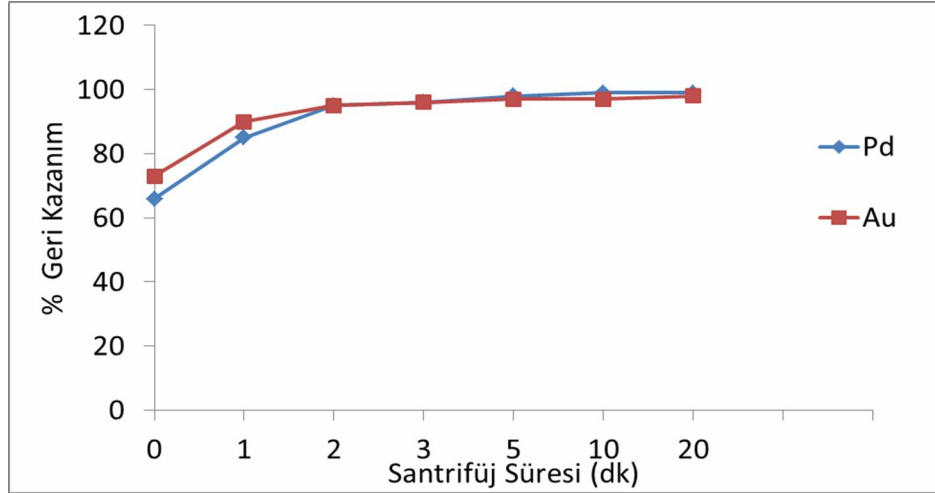
Şekil 3.6. Santrifüj hızına göre % geri kazanma değerleri. (n=3)

Deney sonucunda 3200 rpm 2 dak. optimum santrifüj değeri olarak bulunmuştur.

3.9. 3200 rpm Santrifüj Hızı İçin Santrifüj Zamanı Taraması

Santrifüj süresinin geri kazanmaya olan etkisinin incelenmesi işleminde önceden elde edilmiş optimum santrifüj hızı olarak 2500 rpm için 1, 3, 5, 8 ve 10 dakika zaman aralıklarında ölçüm yapılmıştır. Diğer parametreler sabit tutulmuştur.

Deney sonucunda elde edilen veriler;



Şekil 3.7. Santrifüj süresine karşılık % geri kazanma değerleri (n=3).

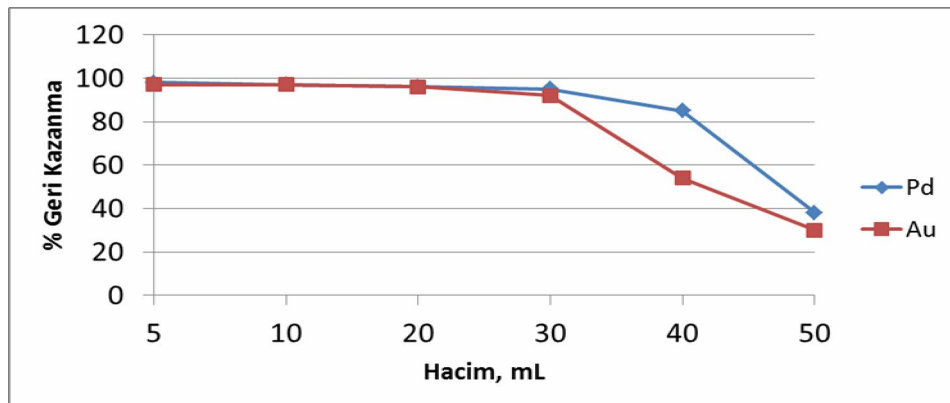
Deney sonucunda 2 dak. santrifüj kantitatif geri kazanma için yeterli bulunmuştur.

3.10. Örnek Hacmi Taranması

Bu deneyde örnek hacminin geri kazanmaya etkisi taranmıştır, bunun için 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mL lik örnekler aynı derişimden seyreltilerek hazırlanmıştır. Ligant miktarında, organik çözücü ve dispersif çözücü miktarlarında her hangi bir değişikliğe gidilmemiştir. Diğer deneysel parametreler önceden bahsedildiği gibi kullanılmıştır.

Deney sonucunda elde edilen veriler;

Şekil 3.8. Örnek hacmine göre % geri kazanma değerleri (n=3).



Ligant miktarında, organik çözücü ve dispersif çözücü miktarlarında her hangi bir değişikliğe gidilmemiştir Bundan dolayı artan örnek hacmi ile ekstraksiyon çözücüsünde azalma gözlenmiştir. İlk örnekte 5 mL örnek olmasına karşın santrifüj sonrası elde edilen ekstraksiyon çözücüsünün hacminde artma olduğu için geri kazanımda düşme gözlenmiştir. Deney sonunda 30 mL örnek hacmi için en iyi geri kazanım elde edilmiştir.

3.11. Matriks Taraması

Matriks taraması işleminde NaCl (tuz olarak), K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^+ türleri ara stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Diğer tüm deneysel parametreler optimum elde edilen değerlerdir.

Ara stok Au ve Pd çözeltisinden son örnek hacmi 10 mL'de sırasıyla 3 ve 5 mg L⁻¹ Au(III) ve Pd(II) olacak şekilde alındı. Üzerine matriks olarak 12000 mg L⁻¹ NaCl, 4000 mg L⁻¹ K⁺, 3500 mg L⁻¹ Mg²⁺, 4000 mg L⁻¹ Ca²⁺, 1500 mg L⁻¹ PO₄³⁻, 4000 mg L⁻¹ SO₄²⁻ 10 mL çözeltide olacak şekilde eklendi son hacim 10 mL'ye seyreltildi.

Deney sonucunda elde edilen veriler;

Tablo 3.2. Matriks türü ve derişimine göre % geri kazanma değerleri (n=3).

Matriks türü ve derişimi (mg L ⁻¹)		% Geri kazanma	
		Au(III)	Pd(II)
Na ⁺	12000	96 ± 1 ^a	96 ± 1 ^a
K ⁺	4000	95 ± 1	95 ± 1
Mg ²⁺	3500	96 ± 1	95 ± 1
Ca ²⁺	4000	95 ± 1	97 ± 1
PO ₄ ³⁻	1500	96 ± 2	95 ± 1
SO ₄ ²⁻	4000	95 ± 1	96 ± 1

^a Üç ölçümün ortalaması ± standard sapma

Deney sonucuna göre tabloda yazılan miktarlar için kantitatif geri kazanma elde edilmiştir. Matriks taramasına devam edildi ve bu sefer Fe, Cu, Zn, Mn, Al için 10 mg L⁻¹ derişiminde matriks değerleri denendi.

Deney sonucunda elde edilen veriler;

Tablo 3.3. Matriks türü ve derişimine göre % geri kazanma değerleri (n=3).

Matriks türü ve derişimi (mg L ⁻¹)		% Geri kazanma	
		Au(III)	Pd(II)
Fe	10	97 ± 2 ^a	96 ± 1 ^a
Cu	10	97 ± 2	97 ± 2
Zn	10	97 ± 2	97 ± 2
Mn	10	97 ± 1	97 ± 1
Al	10	96 ± 2	95 ± 1
Ni	10	95 ± 1	95 ± 1

Buna göre;

Bu deneysel işlemler sonucunda elde edilen optimum şartları şu şekilde göstrebiliriz:

Tablo 3.4. Deneyler sonunda elde edilen optimum parametreler.

Parametreler	Değerleri
pH	5
Tampon türü	Amonyak + amonyum klorür
Ligant miktarı	700 µL % 0.05(m/v) DAT etanoldeki çözeltisi
Dispersif çözücü – organik çözücü türü	Etanol + CHCl ₃
Organik çözücü ve dispersif çözücünün oranları	% 40 Kloroform + % 60 etanol karışımının 0.75 mL'si şırıngayla enjekte edilmiştir.
Santrifüj hızı	3200 rpm
Santrifüj süresi	2 dak.
Örnek hacmi	30 mL

3.12. Yöntemin Tayin Sınırının ve Gözlenebilme Sınırı

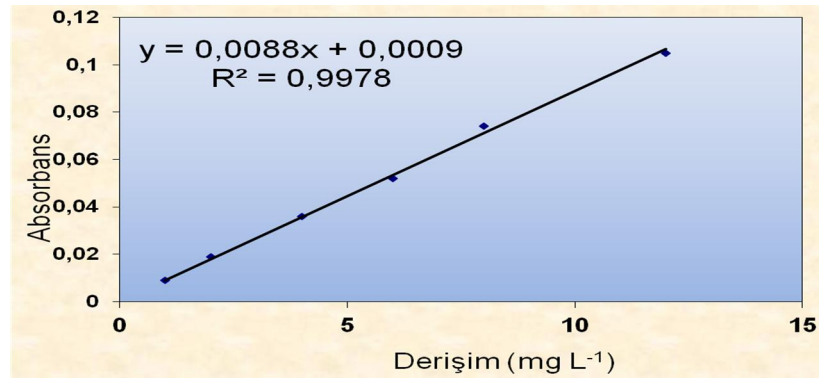
Yöntemin tayin sınırının ve gözlene bilme sınırının belirlenmesinde 30 tane kör çözelti hazırlanmış ve bu değerlerden gözlene bilme sınırı ve tayin sınırı belirlenmiştir. Diğer deneysel parametreler optimum değerlerinde sabit tutulmuştur.

Kör çözeltilerin Au ve Pd için sırasıyla standart sapması olarak $0,4$ ve $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuş ve buradan gözlenebilme sınırı olarak bunun üç katı $1,2$ ve $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ değeri elde edilmiştir. Tayin sınırı olarakta bunun 10 katı 12 ve $18 \mu\text{g L}^{-1}$ değeri elde edilmiştir.

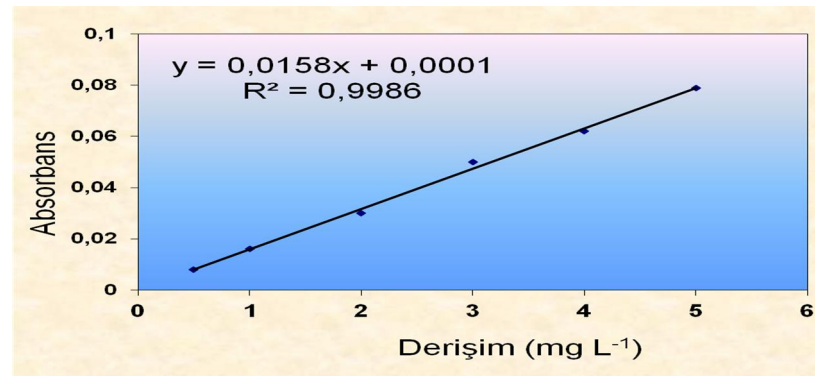
Zenginleştirme değeri 10 mL 'lik örneği 2 mL 'de zenginleştirdiğimiz için 5 dir.

3.13. Kalibrasyon Grafiği Hazırlanması

Kalibrasyon grafiği hazırlanması işleminde sırasıyla Au ve Pd un $1.06 - 85 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.88 - 124 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığındaki derişimlerine karşılık ölçülen absorbans izlenmiştir. Deneysel parametreler optimum değerlerinde seçilmiştir.



Şekil 3.9. Au kalibrasyon grafiği (n=3).



Şekil 3.10. Pd kalibrasyon grafiği (n=3).

Sonuçta;

Yöntem uygulandığında Au ve Pd için sırasıyla analiz işleminin doğruluğu $A = 0.0158 C_{Au} + 0.0001$ ve $A = 0.0088 C_{Pd} + 0.0009$ denkleminin $R^2=0,9978$ ve $R^2=0,9986$ değerleri doğrusala yakın bir değerdedir. Daha düşük ve daha yüksek derişimlerde grafikte doğrusallıktan sapmalar olmaktadır. Bu yüzden $1.06 - 85 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.88 - 124 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığı dışındaki derişimler için hatalı sonuçlar verecektir.

3.14. Gerçek Örnek Analizi

Gerçek örneklerin analizi için; anot çamuru (HES), katalitik konvertör, maden(Sivas), cadde tozu (organize sanayi bölgesi) örnekleri alınmış ve örnek hazırlama işlemleri yapılmıştır.

Hazırlama işleminde;

Katı örnekler için 1 g örnek tartılmış ve 20 mL kral suyu (5 mL HNO_3 ve 15mL HCl) ile çözme işlemi yapılmıştır. Kuruluğa geldiğinde hala çözünme olmadığında tekrar 20 mL kral suyu (5 mL HNO_3 ve 15mL HCl) eklenmiş ve kuruluğa kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Kuruluğa gelince 1 M HCl ile yıkama ve süzme yapılmış ve süzöntü 10 mL'ye seyreltilmiş ya da buharlaştırma yapılmıştır. Bu 10 mL örnek üzerine yöntem uygulanmıştır. Bu işlemlerde kullanılan asitler derişiktirler. Bu seyreltme işlemlerinin adımlı olmasının nedeni örnek derişimindeki Au(III) ve Pd(II) iyonlarının seviyesini yöntemin kantitatif değerleri içinde analiz edebilecek seviyeye getirmektir.

Bu şekilde 3 örnek çözelti ve 2 kör çözelti ile çalışılmıştır.

Tablo 3.5. Gerçek örnekte bulunan Au ve Pd derişimleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (n=3).

Örnek	Au	Pd
Anot Çamuru	106 ± 5^a	4.93 ± 0.19
Katalitik Konverter	- ^b	3269 ± 45
Katalitik Konverter	-	1101 ± 35
Maden 1	1.87 ± 0.06	-

Maden 2	0.98 ± 0.09	-
Maden 3	0.08 ± 0.02	-
Cadde tozu	-	0.63 ± 0.07

^a Üç ölçümün ortalaması ± standard sapma.

^b Gözlenebilme sınırının altında.

3.15. Doğruluk Testi;

3.15.1. Eklemeli Çalışma

Gerçek örneklerle belirli derişimlerde analit ilavesi yapılmış ve eklenen miktarların kantitatif tayini için yöntem tekrar uygulanarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Deney sonucunda elde edilen veriler;

Tablo 3.6. Gerçek örnek üzerine eklemeli veriler (n=3).

Element	Au			Pd	
	Eklenen (µg g ⁻¹)	Bulunan (µg g ⁻¹)	R (%)	Bulunan (µg g ⁻¹)	R (%)
Katalitik Konverter	- ^a	-	-	1105 ± 32 ^b	-
	1000	972 ± 11	97 ± 1	2079 ± 34	99 ± 2
Maden	-	1.81 ± 0.05	-	-	-
	2	3.69 ± 0.11	97 ± 3	1.92 ± 0.07	96 ± 2
Cadde Tozu	-	-	-	0.62 ± 0.08	-
	1	0.98 ± 0.05	98 ± 1	1.54 ± 0.11	97 ± 1

^a Gözlenebilme sınırının altında.

^b Üç ölçümün ortalaması ± standard sapma.

3.15.2. Standart Referans Madde Analizi

En sonda standart referans madde (SRM) atık su standart referans maddesi olarak BRC-CRM403 analiz edilmiştir. Üç paralel örnekle çalışılmıştır. Deneyde 5 mL örnek alınıp 10 mL'ye seyreltilmiş ve yöntem uygulanmıştır.

Deney sonucunda elde edilen veriler;

Tablo 3.7. CDN-PGMS-10 standart referans madde analizi sonuçları (n=3).

Element	CDN-PGMS-10 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Sertifikalı Değer	Bulunan
Au(III)	0.307 ± 0.044	0.30 ± 0.03^a
Pd(II)	10.99 ± 0.73	10.62 ± 0.91

^a Üç ölçümün ortalaması $\pm$ standard sapma

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma-Sonuç ve Öneriler

Eser elementlerin tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı, tayin tekniğine göre düşük düzeydeki analit derişimlerinin tayin edilebilirliği ve matriks bileşenlerden analitin tamamen ayrılmasını sağlamaktır. Metodun bu gereksinimleri sağladığı görülmüştür.

FAAS ile birleştirilmiş dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonun yeni bir metodu doğal su ve çeşitli örneklerdeki Ni'in tayini için tarif edilmiştir. Sunulan metot referanslarda sunulan diğer metotların üzerine düşük tayin sınırı ve yüksek zenginleştirme faktörü ile ortaya konulmuştur. Ek olarak diğer sıvı faz mikro ekstraksiyon modlarıyla karşılaştırıldığında dispersif sıvı faz mikro ekstraksiyonu çok hızlı ekstraksiyonu olması nedeniyle uygun bir deneysel yoldur. Metot çeşitli örneklerde Ni seviyelerini belirlemede hızlı, ucuz, düşük reaktif tüketimine sahip ve az atık oluşturan, uygulaması kolay bir metottur. Bunlar birer üstünlüktür. Üstelik metotta yıllardan beri Ni tayininde kullanılmakta olan dimetilglioksim yöntemi geliştirilmiş ve daha düşük tayin sınırları elde edilmiştir.

Yüksek zenginleştirme faktörünü elde etmede pH, dispersif ve ekstraksiyon çözücüsünün türleri, dispersif çözücünün ve ekstraksiyon çözücüsünün miktarı, şelat reaktifinin derişimi, santrifüj hızı ve zamanı ve ortak iyon gibi farklı parametrelerin etkileri optimize edilmiştir.

Bunlar sonucunda elde edilen optimum para metreler şu şekildedir;

Tablo 4.1. Deneyler sonunda elde edilen optimum parametreler.

Parametreler	Değerleri
pH	5
Tampon türü	Amonyak + amonyum klorür
Ligant miktarı	700 µL % 0.05(m/v) DAT etanoldeki çözeltisi
Dispersif çözücü – organik çözücü türü	Etanol + CHCl ₃
Organik çözücü ve dispersif çözücünün oranları	% 40 Kloroform + % 60 etanol karışımının 0.75 mL’si şırıngayla enjekte edilmiştir.
Santrifüj hızı	3200 rpm
Santrifüj süresi	2 dak.
Örnek hacmi	30 mL

Deneysel sonuçlar göstermektedir; dispersif sıvı-sıvı ekstraksiyon ile çeşitli örneklerde Au ve Pd tayini yapılabilmektedir.

DLLME’nin temel teorisi sonraki gelişmelere ihtiyaç duymaktadır. Burada sonraki deneysel testler olmadan çöken fazın hacminin hesaplanması için DLLME’de eşitlikler yoktur. Eşitliklerin geliştirilmesi bazı ilerlemeler için ihtiyaç duyulan DLLME’deki dört önemli faktör arasındaki ekstrakt ve dispersif çözücünün tipleri ve hacimler arasındaki bağlantıları gösterecektir.

DLLME on-line zenginleştirme prosedürlerinin rutin uygulamaları şeklinde kullanıma henüz uygun değildir. DLLME otomasyonunun gerçekleştirilmesinde bazı gelişmeler olsa da ileriki araştırmalar bu alandaki deneyimlerin tamamlanmasına hala ihtiyaç duyulmaktadır.

KAYNAKÇA

1. Naseri, M. T., Hemmatkhah, P., Hosseini, M. R. M., Assadi, Y., 2008. Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flameatomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. **Analytica Chimica Acta**, **610**, 135-141.
2. Bidari, A. Et al. , 2007. Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by iridium-modified tube graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, **87**, 6–12.
3. Baghdadi, M., Shemirani, F., 2008. Cold-induced aggregation microextraction: A novel sample preparation technique based on ionic liquids. **Analytica Chimica Acta**, **613**, 56-63.
4. Rezaee, M., Yamini, Y., Faraji, M., 2010. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, **1217**, 2342-2357.
5. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization, 2005.
6. Aydın, Z., 2003. Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 50 s.
7. Tokaloğlu, Ş., 1997. Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
8. Hazer, O., 2003. Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 68 s.
9. Özkan, B., 2002. İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr (VI) Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 63 s.

10. Şahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 50 s.
11. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 2001. Enstrümantal Analiz İlkeleri, pp. 157-158, 215-217, Bilim Yayıncılık, Ankara.
12. Zygmunt, M., Balcerzak, M., 2000. Nickel pp. 284-292. *In: Separation, Analytical Spectroscopy Library 10, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Volume 10, ELSEVIER, Netherlands.*
13. Abulhassani, J., Manzoori, J. M., Amjadi, M., 2010. Hollow fiber based-liquid phase micro extraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, **176**, 481–486.
14. Rivas, R. E., García, I. L., Córdoba, M. H., 2009. Determination of traces of lead and cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, **166**, 355-361.
15. Jiang, H., Qin, Y., Hu, B., 2008. Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples. **Talanta**, **74**, 1160-1165.
16. Bidabadi, M. S., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., 2009. Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). **Journal of Hazardous Materials**, **166**, 291–296.
17. Ma, J., Zhang, J., Du, X., Lei, X., Li, j., 2010. Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples

- by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, **168**, 153-159.
18. Saçmacı, Ş., Kartal, Ş. Dura, S., 2012. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure for the Determination of Palladium by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, **00**, 1-9.
 19. Wen, X. Yang, Q., Yan, Z., Deng, Q., 2011. 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.
 20. Rezaee, M., Yamini, Y., Faraji, M., 2010. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, **1217**, 2342-2357.
 21. Kagaya, S., Takata, D., Yoshimori, T., Kanbara, T., Tohda, K., 2010. 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**, 1364–1370.
 22. Zgoła, A. et al., 2011. Dispersive liquid-liquid microextraction, **Trends in Analytical Chemistry**, **9**, 30.
 23. Jahromi, E.Z., et al., 2007. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in water samples. **Analytica Chimica Acta**, **585**, 305.
 24. Frank, A. Settle, 1997. Atomic Absorption Spectrometry, pp. 373-389. *In: Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Upper Saddle River New Jersey, U.S.
 25. Rouessac, F., Rouessac, A., 2007. Atomic absorption and flame emission spectroscopy, pp 285-305. *In: Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques Second Edition*. University of Le Mans, France.