

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEĞERLİ METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE  
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Tuba ARSLAN**

**Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı**

**Programı : Analitik Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Latif ELÇİ**

**NİSAN, 2013**

## YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü 091429010 nolu öğrencisi **Tuba ARSLAN** tarafından hazırlanan “**DEĞERLİ METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNLERİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Latif ELÇİ  
(Jüri Başkanı) (Pamukkale Üniversitesi)



Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ  
(Pamukkale Üniversitesi)



Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa DEMİR  
(Adnan Menderes Üniversitesi)



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24.10.2013... tarih ve .11./8..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü  
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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.

İmza



Öğrenci Adı Soyadı : Tuba ARSLAN

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında eser düzeydeki altının hızlı ve seçimli ekstraksiyonu için basit ve güvenilir bir dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirildi. DLLME yöntemini kontrol eden değişkenleri optimize etmek için A Plackett–Burman experimental design yöntemi kullanıldı. Ekstrakte edilen altın ekstraksiyon fazında mikroörneklemeli injeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bilimsel yönden her türlü desteği vererek beni yetiştiren ve büyük desteğini gördüğüm, yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenen ve ayrıca öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan hocam Sayın Prof. Dr. Ümit DiVRiKLi'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında desteğini gördüğüm, deneysel çalışmalarına katkıda bulunan ve hertürlü yardımlarını esirgemeyen Dr.Arş. Gör. Aslıhan Aslan KARTAL, Dr. Arş. Gör. Ayşen HÖL ve Dr.Uzman Abdullah AKDOĞAN'a teşekkür ederim.

Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından bu tez 2010FBE044 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Pamukkale Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne bu desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Her konuda beni destekleyen ve yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamı bitirmemdeki en büyük desteğim, sabrım biricik nişanlım Arş. Gör. Çağıl COŞKUN'a tüm kalbimle her şey için teşekkür ederim.

Nisan 2013

Tuba ARSLAN

## İÇİNDEKİLER

	<b>SAYFA</b>
İçindekiler .....	v
Kısaltmalar Dizini .....	vii
Tablolar Dizini .....	viii
Şekiller Dizini .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1
2. ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ .....	4
2.1 Eser Element Analizi.....	4
2.2 Zenginleştirme Yöntemleri ve Ölçütler.....	5
2.3 Önderiştirme Yöntemleri.....	7
2.4 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi.....	8
2.5 DLLME ile Eser Element Deriştirilmesi.....	10
3. ALTIN.....	15
3.1 Genel Bilgi.....	15
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ .....	18
4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	18
4.2 AAS'de Girişimler.....	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR.....	23
5.1 Ölçüm Sistemi.....	23
5.1.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.....	23
5.1.2 Diğer Aletler.....	24
5.1.3 Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması.....	24
5.1.4 Cam ve Plastik Kapların Temizliği.....	25
5.1.5 Örnekler ve Örneklerin Alınması.....	25
5.1.6 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Altın Deriştirilmesi.....	26
5.1.7 Gerçek Örneklerde DLLME ile Altın Deriştirilmesi ve Tayini	27
5.2 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular.....	27
5.2.1 Altının Geri Kazanımına Rodamin B Miktarının Etkisi.....	36
5.2.2 Altının Geri Kazanımına Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi..	37
5.2.3 Altının Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi.....	38
5.2.4 Altının Geri Kazanımına Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi.....	39

5.2.5 Altının Geri Kazanımına HCl Derişimi Etkisi.....	40
5.2.6 Tuz Etkisi.....	40
5.2.7 Yabancı İyon Etkileri.....	41
5.2.8 Santrifüj Devri Etkisi.....	42
5.2.9 Santrifüj Süresi Etkisi.....	43
5.3 Analitik Uygulama.....	43
5.4 Analitik Değerlendirme.....	44
5.5 Yöntemin Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	45
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	46
7. KAYNAKLAR.....	49
8. ÖZGEÇMİŞ.....	54

## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>FAAS</b>	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>GFAAS</b>	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>AES</b>	: Atomik Emisyon Spektrometresi
<b>NAA</b>	: Nötron Aktivasyon Analizi
<b>OKL</b>	: Oyuk Katot Lambası
<b>EDL</b>	: Elektrotsuz Boşalım Lamba
<b>APDC</b>	: Amonyum Pirolidin Ditiyokarbamat
<b>PV</b>	: Prokateşol Viyole
<b>DLLME</b>	: Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon
<b>LLE</b>	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
<b>SPE</b>	: Katı Faz Ekstraksiyonu
<b>IE</b>	: İyon Değişimi Ekstraksiyonu
<b>CPE</b>	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
<b>BSS</b>	: Bağlı Standart Sapma
<b>LOD, GS</b>	: Gözlenebilme Sınırı
<b>LOQ, TS</b>	: Tayin Sınırı

## TABLO DİZİNİ

### Tablolar

3.1 Altının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	16
4.1 Alev Türleri ve Sıcaklıkları.....	20
5.1 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Altın Tayini Koşulları	24
5.2 Tam Faktöriyel Tasarım Parametreleri.....	28
5.3 Tam Faktöriyel Tasarım Matrisi.....	28
5.4 Altın için Deney Şartları ve Geri Kazanım Değerleri.....	29
5.5 Altın için Deney Şartları ve Geri Kazanım Değerleri.....	31
5.6 Au için Deney Şartları ve Geri Kazanım Değerleri.....	32
5.7 Optimum DLLME Şartları.....	33
5.8 Faktöriyel Tasarım İstatistik Verileri.....	33
5.9 Yabancı İyon Etkileri.....	42
5.10 Endüstriyel Atık Su, Bakır Elektroliz Çözeltisi ve Saf Nikel Kaplı Bakır Tel Analizi.....	44
5.11 Geliştirilen Yöntem ve Literatür Karşılaştırılması.....	45



## ŞEKİL DİZİNİ

### Şekiller

2.1 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) Tekniği .....	8
4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları.....	18
4.2 Oyuk Katot Lambası .....	19
5.1 Rodamin B'nin Yapısı .....	25
5.2 DLLME Deneysel Akış Şeması .....	27
5.3 Altının Geri Kazanımında Faktörlerin Birbirleri ile Etkileşimi.....	29
5.4 Altının Geri Kazanımında Ekstraksiyon ve Dispersif Çözücülerin Etkisi .....	30
5.5 Altına Ait Verilerin Pareto Diyagramı ile Gösterimi.....	34
5.6 Altının Geri Kazanımında Faktörlerin Birbirleri ile Etkileşimi.....	35
5.7 Altının Geri Kazanımında Faktörlerin Etkisi.....	36
5.8 Altının Geri Kazanılmasına Rodamin Miktarının Etkisi.....	37
5.9 Altının Geri Kazanılmasına Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi.....	38
5.10 Altının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi.....	38
5.11 Altının Geri Kazanılmasına Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi.....	39
5.12 Altının Geri Kazanılmasına HCl Derişimi Etkisi.....	40
5.13 Altının Geri Kazanılmasına Tuz Miktarının Etkisi.....	41
5.14 Altının Geri Kazanılmasına Santrifüj Devri Etkisi .....	42
5.15 Altının Geri Kazanılmasına Santrifüj Süresi Etkisi.....	43

## ÖZET

### DEĞERLİ METAL İYONLARININ ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİNLERİ

Bu tez çalışmasında eser düzeydeki altının hızlı ve seçimli ekstraksiyonu ve tayini için basit ve güvenilir bir yöntem mikroörneklemeli injeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bağlantılı dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) kullanımıyla geliştirildi. DLLME yöntemini kontrol eden değişkenleri optimize etmek için A Plackett–Burman deneysel tasarım yöntemi uygulandı. DLLME'yi etkileyen ana değişkenler olarak örnek hacmi ligand olarak Rodamin B miktarı, ören çözeltilisinin asitliği için HCl derişimi, ekstraksiyon ve dispersive çözücü türü ve hacimleri, optimize edildi. 8,0 mL örnek hacmi, 10 µg Rodamin B, 1,0 mol L<sup>-1</sup> HCl, 500 µL CHCl<sub>3</sub> olarak ekstraksiyon çözücüsü, 1,0 mL aseton olarak dispersif çözücü optimum koşullar olarak belirlendi ve bu koşullarda kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Deriştirme faktörü 20 olarak bulundu. Altının DLLME için matriks iyon etkileri incelendi.

Yöntem standard ekleme ile bağıl hatalar % 6,5'dan daha küçüktü. Yöntemin kesinliği dört tekrar için 80-300 µg L<sup>-1</sup> Au aralığında bağıl standard sapma % 7,0'dan daha iyidir. Gözlenebilme sınır (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 5,50 µg L<sup>-1</sup> ve 22,50 µg L<sup>-1</sup> olarak bulundu. Amaçlanan yöntem atık su, bakır elektroliz çözeltilisi ve nikel kaplı saf bakır tel de altın tayinlerine başarı ile uygulandı.

**Anahtar kelimeler:** Altın, Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, Deneysel tasarım, Atomik absorpsiyon spektrometresi.

## SUMMARY

### PRECONCENTRATION OF PRECIOUS METAL IONS AND THEIR DETERMINATIONS WITH ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

In this thesis, a simple and reliable method for rapid and selective extraction and determination of Au(III) at trace levels was developed by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) coupled to by microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry (MIS-FAAS) detection. A Plackett–Burman experimental design was employed to optimize the influence of main parameters to be controlled in DLLME. The main factors affecting the DLLME, such as sample volume, amount of rodamin B as a ligand, sample acidity as HCl, extraction and disperser solvent types and their volume, were optimized for the best extract efficiency. Under the optimum conditions, *i.e.*, sample volume: 8,0 mL, amount of rodamin B: 10 µg, HCl concentration: 1,0 mol L<sup>-1</sup>, extraction solvent: 500 µL CHCl<sub>3</sub>, disperser solvent: 1,0 mL acetone, a quantitative recovery value was obtained. The preconcentration factor was found to be 20. The influence of matrix ions for DLLME of gold was investigated.

The method was validated with standard addition. The relative errors were less than 6,5 %. The precision for 4 replicate determinations at 80 and 300 µg L<sup>-1</sup> of Au was better than 7,0 % as a relative standard deviation (RSD). Limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were found to be 5,50 µg L<sup>-1</sup> and 22,50 µg L<sup>-1</sup>, respectively. The proposed method was successfully applied to the preconcentration and determination of gold in some sample such as waste water, copper electrolysis solution and copper wire coated nickel.

**Key Words:** Gold, Dispersive liquid-liquid microextraction, Experimental design, Atomic absorption spectrometry .

# GİRİŞ

## 1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Periyodik tabloda yaklaşık olarak 80' e yakın metal bulunmaktadır. Canlılar için çoğu metal gereklidir. Vücudun dengesi için bu gerekli olan metaller vucudda gerektiği miktarda bulunmalıdır. Eksik veya çok miktarda buldukları zaman vücudun dengesini bozarak rahatsızlıklara ya da toksik etkilere yol açmaktadırlar. Fakat gerektiği miktarda bulunduğu zaman metaller toksik etki değil buna karşın yararlı bile olabilmektedir. Metallerin çevre kirliliğine yol açarak ekolojik dengeyi de bozduğu bilinmektedir. Bu durum eser elementlerin yaşamsal faaliyetler üzerindeki etkinliğini ortaya koymaktadır. Canlılar için gerekli olan metaller çeşitli yollar ile canlılara ulaşmaktadır. Hava ve su yolu ile ulaşabildiği gibi besinler yolu ile de canlıların vücuduna taşınabilmektedir. Yaşamsal faaliyetler için gerekli olduğu kadar modern teknoloji, elektronik, hammadde, kalite kontrol açısından da eser elementler büyük önem taşımaktadır.

Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, tıp, ziraat, farmakoloji, çevre ve teknolojik alanlarda elementlerin çok küçük miktarlarının önemi artmaktadır. Buna paralel olarak bu miktarlardaki elementlerin nitel ve nicel tayinlerine olan ihtiyaç da artmaktadır. Büyük miktarda bir bileşenin yanında çok küçük miktarda bir elementin tayininde kirlenme, aletsel problemler gibi pek çok güçlükler vardır. Büyük miktarda bir bileşenin yanında çok daha küçük miktarlardaki, eser element olarak adlandırılan elementin tayin edilebilmesi için bir seri işlemlerden geçirilmesi gerekir[1].

Eser element analizi oldukça eskiye dayanır.Yapılan sistematik ilk eser element analizi 1879 yılında tayin edilen eser düzeydeki ( $10^{-5}$ ) arseniktir. Eser derişim düzeyine ilk eser element tayinine bu çalışma ile girildiği söylenebilir. Önceleri eser element derişim düzeyleri için bu alandaki yapılan çalışmalara bağlı münferid

tanımlar yapılmıştır. İlk sistematik yaklaşım %  $10^{-1}$  -  $10^{-3}$  derişim aralığı eser, %  $10^{-4}$ -  $10^{-6}$  aralığı mikroeser, %  $10^{-7}$ -  $10^{-9}$  aralığı ultramikroeser ve %  $10^{-10}$ -  $10^{-12}$  düzeyi ise submikroeser olarak tanımlanmıştır [2]. Ancak günümüzde daha basit tanımlar ppm, ppb ve ppt(trilyonda bir kısım) daha genel kabul görmektedir. Bazı metaller doğada eser miktarda bulunur. Altın, palladyum ve platin gibi değerli metaller bu gruptandır. Bunlar üstelik ekonomik yönden önemli elementlerdir. Bu elementlerin doğal bollukları da düşüktür. Bu metaller özellikle katalitik konvertörlerin araçlarda kullanımından sonra önemli çevre kirliliğı ve halk sağlığı problemi haline gelmiştir. Diğer yandan bu metaller özgün kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebiyle geniş ölçüde endüstri, ziraat ve tıp alanında da kullanılmaktadır. Özellikle altın sistemik lupus eritromatozus (SLE) ve romatoid artrit (RA) tedavilerinde de kullanıldığı gibi gıdalarda E175 olarak bilinen, yüzey renklendiricisi olarak da kullanılmaktadır.[52, 53]

Eser düzeydeki elementlerin tayini için pekçok aletli analiz tekniğı kullanılmaktadır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi hemen hemen her laboratuarda bulunabilen bir eser analiz aletidir. Bununla birlikte alevli AAS ppm düzeyde tayinlere izin verir. Daha düşük (ppb gibi) düzeydeki tayinler için bir ayırma/deriştirme (önderiştirme) basamağına ihtiyaç gösterir. Çok düşük düzeydeki derişimlerde bulunan elementlerin daha doğru ve kesin analiz sonuçları elde etmek için de önderiştirme yöntemlerine gereksinim bulunmaktadır. Bu amaçla sıvı-sıvı ekstraksiyon (Liquid-Liquid Microextraction:LLE), katı faz ekstraksiyonu (Solid Phase Microextraction:SPE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Cloud Point Microextraction: CPE) gibi ayırma ve deriştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat uzun zaman harcama, fazla organik çözücü gereksinimi ve düşük zenginleştirme faktörü gibi problemler nedeniyle hızlı, temiz, basit olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction: DLLME ) tekniğı son yıllarda öne çıkmıştır.

Bu çalışmada, eser düzeydeki altının deriştirilmesi yöntemi olarak, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin geliştirilmesi amaçlandı. Yöntemin optimizasyonunda faktoriyel tasarım kullanıldı. Eser miktardaki altının uygun ligant ile kompleksi oluşturularak, sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Altının tayininde dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi mikroenjeksiyonlu alevli AAS ile birlikte kullanılmıştır.

## 2.ESER ELEMENT ANALİZİ VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

### 2.1. Eser Element Analizi

Büyük miktardaki bir bileşen veya bileşenlerin (matriks) yanında, çok daha küçük miktardaki bileşenlere eser bileşenler denir. Eser bileşen eğer bir element ise buna eser element denir. Eser elementler uzun yıllardan bu yana kimya, tıp, biyoloji, jeoloji, ziraat, farmakoloji gibi pek çok bilim alanının ilgisini çekmektedir. 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.

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin temel bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Ortam; metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Şayet eser analize ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortam içindeki derişimi kullanılacak yöntemle göre yeterince yüksek ise böyle ortamlar uygun analiz ortamlarıdır. Birçok durumda matriks eser elementin tayini üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı hallerde tayin dahi mümkün olmaz. Çünkü eser element derişimi, analiz yöntemine göre belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal, aletin zemin sinyalinin altında kalır. Aynı derişimde bulunan eser elementlerin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturduğu iyi bilinen başka bir eser analiz problemi olup “matriks etkisi” adını alır. Eser analizde kullanılan aletli yöntemlerin bağıl yöntemler olduğu düşünülürse, standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal

özelliklerinin birbirine benzetilmesi istenir. Standart hazırlanması eser element analizlerinin önemli problemlerinden birisidir. Eser element analizinde karşılaşılan problemler şöyledir [3].

1. Analit derişimi, tayin tekniğinin gözlenebilme sınırı altında kalması,
2. Analitin, örnek içinde homojen şekilde dağılmaması,
3. Numunenin yüksek toksiteli veya radyoaktif olması,
4. Analitin bulunduğu ortamda bozucu etki yapacak maddelerin varlığı,
5. Kalibrasyon için uygun standartların bulunamaması,
6. Doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmamasıdır.

Eser elementler düşük derişimlerine rağmen, birçok alanda büyük öneme sahiptir. Bu yüzden biyokimya ve tıp alanında, çevre alanında, endüstri ve teknoloji alanında , ziraat alanında eser element tayinleri sürekli yapılmaktadır. Düşük derişimleri ve belirtilen alanlardaki numunelerdeki büyük ve karmaşık ortam bileşenleri sebebiyle eser elementlerin tayininde spektroskopik, elektrokimyasal ve nükleer teknikler kullanılırken çoğu zaman bir ayırma-deriştirme yöntemine ihtiyaç vardır [4].

## **2.2. Zenginleştirme Yöntemleri ve ölçütler**

Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacme alınması işlemine denir.

Zenginleştirme yöntemleri, eser elementlerin bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük bir hacim içinde toplanmasını sağlar. Zenginleştirme yöntemleri kullanılarak yapılan eser element analizlerinin üstünlükleri aşağıda verilmiştir.

1. Eser elementlerin derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi ve duyarlılığı artırılır.
2. Orijinal ortam yerine, tayin için uygun yeni ortam oluşturulur.
3. Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan 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.

Eser elementlerin deriştirilmesinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde üç ölçüt öne çıkar. Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir [5].

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

Burada:

$Q_0$  = Önderiştirmesiz analit miktarı

$Q$  = Önderiştirme sonrası analit miktarı

İdeal bir ayırma için R, %100 olmalıdır. Pratikte %99'dan büyük bir geri kazanma değerine ulaşmak mümkün değildir. %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Ancak deneysel çalışma boyunca kimyasal kirlenme bazen %R değerinin % 110 lara kadar çıktığı gözlenir.

İkinci ölçüt ise zenginleştirme (önderiştirme) katsayısıdır.

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M} \quad (2.2)$$

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

$Q_T$  ve  $Q_M$  : Numunedeki T ve M'nin miktarı

$C_T$  ve  $C_M$  : Önderiştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M 'nin miktarı.

Üçüncü ölçüt deriştirme faktörü olup, teorik ve deneysel olmak üzere iki deriştirme faktörü tanımlanır[6]. Teorik deriştirme faktörü, başlangıçta alınan örnek hacminin deriştirme sonrası ulaşılan hacme oranı olarak tanımlanır. Deneysel deriştirme faktörü, deriştirmeli ve deriştirmesiz oluşturulan kalibrasyon doğruları oranı olarak tanımlanır. Deneysel deriştirme faktörü, teorik deriştirme faktöründen bağlı sapması % 5'den fazla olmamalıdır. Bu koşul kantitatiflik koşulunu sağlar.

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bu sınırlamalar kimyasal kirlenme, örnek miktarı, analit derişimi, eser element kayıpları işlemlerin karmaşıklığı ve hız gibi faktörler olarak belirtilebilir.

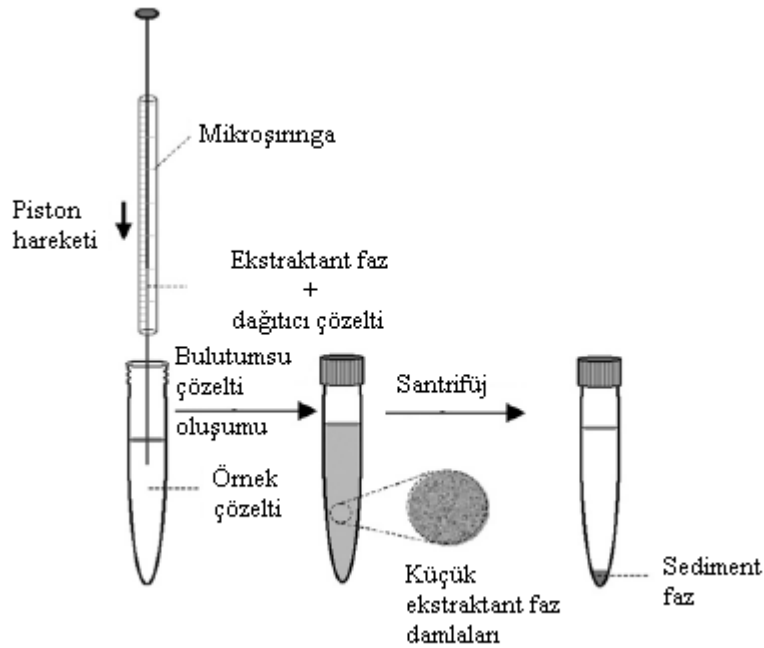
### 2.3. Önderiştirme Yöntemleri

Eser elementlerin deriştirilmesinde geleneksel ayırma yöntemleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. İyi incelenmiş ve detayları çok iyi bilinen bu yöntemler hala kullanılmaya devam etmektedir. Bu yöntemler sıvı-sıvı ekstraksiyonu (solvent ekstraksiyon), katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, elektrobiriktirme, iyon değiştirme olarak belirtilebilir. Bunların kullanımı yanında son yıllarda önceleri organik eser bileşenlerin deriştirilmesi amacıyla kullanılan, daha sonra da eser metal analizlerinde kullanılmaya başlanan minyatürüze deriştirme yöntemleri öne çıkmaya başlamıştır. Minyatürüze deriştirme yöntemlerinin önemli bir kısmı aslında geleneksel deriştirme yöntemlerinin daha küçük oranlarda fazlar ve reaktiflerle kullanımlarını ya da bazen iki geleneksel yöntemin küçük oranlarda kombinasyonlarını esas almaktadır. Genel özellikleri daha küçük örnek ve ekstraksiyon fazı nedeniyle daha az reaktifle, daha hızlı olarak gerçekleştirilebilmesidir. Şimdilik en önemli sınırlamaları bağlı olarak daha az sayıda analit deriştirilmesinde kullanılmasıdır. Yani çoklu element deriştirilmesinde henüz uygulamaları sınırlıdır.

Eser element deriştirilmesinde kullanılan minyatürüze yöntemler, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Cloud Point Extraction:CPE) [7,8], sıvı-faz mikroekstraksiyonu (Liquid-Phase Microextraction: LPME) [9,10], katılaşıp yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (Solidified Floating Organic Drop Microextraction: SFODME) [11,12,13], tek-damla mikroekstraksiyonu (Single Drop Microextraction: SDME)[14] ve dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction: DLLME)[15] gibi yöntemler öne çıkmaktadır. Bu çalışmada da altının deriştirilmesi için sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

## 2.4. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi

Rezaee, Assadi ve diğ. tarafından geliştirilen birkaç mililitre dağıtıcı (dispersive) çözücüyle beraber ekstraksiyon çözücüsünün 5-100 $\mu$ L hacimde kullanıldığı yeni bir sıvı-sıvı ekstraksiyon çeşididir [17]. Yöntemin işlem basamakları Şekil 2.1’de verilmiştir. Önce 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, bulutumsu çözelti santrifüjlenerek, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü sediment fazı şeklinde birbirinden ayrılır. Üstte kalan sulu faz atılarak, tüpün dibindeki sediment faz mikro şırıngayla alınır ve analiz için ölçüm sistemine enjekte edilir. Bazı uygulamalarda da sediment faz buharlaştırılarak, belirli hacme uygun çözücü sistemi ile seyreltilerek analitler tayin edilir [18,19,20].



Şekil 2.1: Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) tekniği [21]

DLLME’de ekstraksiyon verimini etkileyen faktörler sırasıyla; ekstraksiyon çözücü türü, dispersif çözücü türü, ekstraksiyon çözücü hacmi ve dispersif çözücü hacmidir. Ekstraksiyon çözücüsünün seçimi 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. Dispersif çözücü hem ekstraksiyon çözücüsü hem de sulu faz ile karışabilme özelliğinde olmalıdır. Dispersif çözücü olarak genellikle aseton, metanol ve asetonitril seçilir.

DLLME yönteminde analitin asidik veya bazik karakterde olması halinde pH’da ekstraksiyon verimini etkileyen önemli bir faktördür. Ayrıca sulu fazın (çoğu zaman örnek çözeltisi) iyonik şiddeti de analitlerin ekstraksiyon verimine etki eder.

Ekstraksiyon çözücü hacmi, önderiştirme faktörü (preconcentration factor: PF) üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ekstraksiyon çözücü hacminin artmasıyla santrifüjle elde edilen sediment fazın hacmi artar ve böylelikle deriştirme faktörü azalır. Bu nedenle optimum ekstraksiyon çözücü hacmi, santrifüjden sonraki analiz için yeterli sediment faz hacmi sağlayacak kadar büyük, fakat yüksek önderiştirme faktörü verecek kadar da küçük olmalıdır. Uygun hacimli dispersif çözücü hacmi etkin bulutumsu çözelti oluşturarak ekstraksiyon verimini doğrudan etkiler. Dispersif çözücü hacminin değişmesi sediment faz hacmini değiştirir. Bu nedenle sabit sediment faz hacmi elde etmek için dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünün hacimlerinin optimize edilmesi gerekir. İyi bir bulutumsu çözelti elde etmek için dispersif çözücünün hacmi, sulu faz ve ekstraksiyon çözücü hacimleri ile yakından ilgilidir.

DLLME’de sediment faz hacmini ekstraksiyon çözücüsünün sudaki çözünürlüğü kadar örnek çözeltisi, dispersif ve ekstraksiyon çözücülerinin hacimleri belirler.

DLLME’de, ekstraksiyon zamanı dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsü karışımının enjeksiyonundan santrifüjleme öncesine kadar geçen süre olarak tanımlanır. Ekstraksiyon çözücüsü ve sulu faz arasındaki yüzey alanı son derece

büyükür. Dolayısıyla analitlerin sulu fazdan ekstraksiyon fazına geçişi hızlıdır. Denge durumuna çok çabuk ulaşılır [16].

DLLME yönteminde önderiştirme faktörü PF, sediment fazdaki analit derişiminin ( $C_{sed}$ ), örnek çözeltildeki analitin başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanır:

$$PF = \frac{C_{sed}}{C_o} \quad (2.3)$$

$C_{sed}$ , kalibrasyon grafiğinden bulunur. Ekstraksiyon geri kazanımı ER (extraction recovery), sediment faza ekstrakte edilen analit miktarının ( $n_{sed}$ ) toplam analit miktarına ( $n_o$ ) oranının 100 katı olarak tanımlanır:

$$ER = \frac{n_{sed}}{n_o} \times 100 = \frac{C_{sed} \times V_{sed}}{C_o \times V_aq} \times 100 \quad (2.4)$$

$$ER = \left( \frac{V_{sed}}{V_aq} \right) PF \times 100 \quad (2.5)$$

$V_{sed}$  ve  $V_o$ , sırasıyla sediment faz ve örnek çözeltili hacmidir. [18]

## 2.5. DLLME ile Eser Element Deriştirilmesi

Jahromi ve diğ. (2007), ultra eser miktardaki Cd iyonlarını, DLLME yöntemi ile grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresiyle kombine ederek tayin etmiştir. Cd'un amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kompleksi oluşturulmuş ve dispersif çözücü olarak metanol, ekstraksiyon çözücüsü olarak karbontetraklorür kullanımıyla analiz gerçekleştirilmiştir.. Bu yöntemde gözlenebilme sınırı  $0,6 \text{ ng L}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır [22].

Shampipur 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  $0,005 \text{ ng mL}^{-1}$  zenginleştirme faktörü ise 388 olarak bulunmuştur [23].

Naseri ve diğ. (2008), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) ile Pb iyonlarının tayini için DLLME yöntemini kullanmışlardır. Yöntemde 5 mL örnek çözeltiye 35 µL karbondioksit ve 5 µL dietilditiyo fosforik asit (şelatlayıcı) içeren 0,5 mL aseton karışımı hızlıca eklenmiştir. Zenginleştirme faktörü 150 ve gözlenebilme sınırı 0,02 ng mL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem atık su, musluk suyu ve kaynak suyuna uygulanmıştır [24].

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 [25].

Jiang ve diğ. (2008), çevresel su ve pirinç örneklerindeki eser miktarda Co ve Ni iyonlarını, GFAAS ile tayinleri öncesinde şelatlayıcı reaktif olarak 1-(2-piridilazo) 2-naftol (PAN)'nın kullanıldığı DLLME tekniği ile deriştirmişlerdir. Çalışmada örnek çözelti pH'ı 9.2, örnek hacmi 5 mL, ekstraksiyon çözücüsü 15 µL karbon tetraklorür(CCl<sub>4</sub>) ve dispersif çözücü olarak 1 mL aseton kullanılmıştır. 6,5 µL sediment faz GFAAS'ye enjekte edilmiştir [26].

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 faktoriyel tasarım kullanmışlardır. Belirlenen optimum şartlarda yöntemin gözlenebilme sınırı 90 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur [27].

Hemmatkhan ve diğ. (2009), su örneklerinde Cr türlemesi için DLLME tekniğinde ekstraksiyon ve dispersif çözücü olarak sırasıyla 60 µL CCl<sub>4</sub> ve 2 mL etanol kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası 35±1 µL olan sediment fazın 30 µL'si alevli AAS'ye enjekte edilmiştir. Zenginleştirme faktörü Cr(VI) için 275, toplam Cr için 265 olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem İran'ın kuzeyinden alınan deniz suyu, nehir suyu ve musluk suyu örneklerine uygulanmıştır [28].

Mohammadi ve diğ. [2009] FAAS'de Ag iyonlarının tayini için DLLME yöntemini kullanmışlardır. Yöntemde 8 mL örnek çözeltiye 1 mL 0,1 mol/L fosfat tamponu (pH: 5) ve 1 mL 1% NaCl çözeltisi eklenmiştir. Dispersif çözücü olarak 0,5 mL etanol, ekstraksiyon çözücüsü olarak 15 µL karbon tetraklorür(CCl<sub>4</sub>) kullanılmıştır. Sediment faz ayrıldıktan sonra 0,5 mL dimetil formamid (DMF) eklenerek alevli AAS'de Ag iyonları tayin edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 16 ve gözlenebilme sınırı 1,2 ng mL<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır. Geliştirilen bu yöntem atık su, musluk suyu ve kaynak suyuna uygulanmıştır [29].

Mohammadi ve diğ., [2009] eser düzeydeki Cu iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayininde, bakırın önderiştirilmesi için ligandsız DLLME yöntemi kullanmışlardır. 8 mL örnek çözelti içerisine 1 mL 0,1 mol L<sup>-1</sup> fosfat tamponu (pH: 10), 1mL %10'luk NaCl eklenmiştir. 15 µL 1,2 diklorobenzen içeren 1,5 mL etanol enjekte edilmiştir. Sediment faz 0,5 mL 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile çözünürleştirilip, Cu iyonları FAAS'de tayin edilmiştir. Çalışmada gözlenebilme sınırı 0,5 ng mL<sup>-1</sup> bulunmuş olup, yöntem, çeşme suyu ve nehir suyuna başarılı bir şekilde uygulanmıştır [30].

Rivas ve diğ. [2009], su örneklerinde, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon ile Sb(III)-Sb(V) ve As(III)-As(V) türleme uygulanmış, analitler GFAAS ile tayin edilmiştir. 5 mL örnek üzerine 0,1 mL 5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> eklenmiştir. Daha sonra 50 µL CCl<sub>4</sub> ve 0,4 mL 0.1 mg mL<sup>-1</sup> metanol ile çözülmüş APDC eklenmiştir. 20 µL sediment faz GFAAS'ye enjekte edilmiştir. As(III) ve Sb(III) için zenginleştirme faktörü 115, As(III) gözlenebilme sınırı 0,01 ng L<sup>-1</sup> Sb(III) için gözlenebilme sınırı 0,05 ng L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur, yöntem şişe suyu, çeşme suyu ve deniz suyu numunelerine uygulanmıştır [31].

Tabrizi (2010), çeşitli su örneklerinde Fe iyonları tayini ve türlemesi için DLLME-UV vis spektrofotometrik yöntem geliştirmiştir. Yöntem Fe(II)'nin O-phenanthroline ile kompleks oluşturması, sonra pikrat anyonları ile iyon birleşmesinin gerçekleşerek DLLME yöntemi ile kompleksin kloroform fazına ekstraksiyonunu esas almaktadır. Gözlenebilme sınırı 7,5 µg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Yöntem su örneklerine ve parenteral çözeltilere uygulanmıştır [32].

Liang ve Peng (2010), Ag iyonlarının tayini için DLLME yöntemini kullanmışlardır. Şelatlayıcı reaktif olarak dietilditiyokarbamat, ekstraksiyon ve dispersif çözücü olarak karbon tetraklorür ve metanol kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı  $12 \text{ ng L}^{-1}$  ve zenginleştirme faktörü 132 olarak hesaplanmıştır [33].

Kagaya ve diğ. (2010) dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile kombine edilerek, eser düzeydeki altın (III) iyonlarının tayinini gerçekleştirmiştir. DLLME yönteminde 8 mL örnek çözeltisinden pH 1'de Fe(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II), Pt(IV) iyonları varlığında Au(III)'nın seçici ekstraksiyonu için  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  sikloheksilamin içeren  $100 \text{ } \mu\text{L}$  kloroform ve 1 mL aseton karışımı kullanılmıştır. Yapılan çalışmada gözlenebilme sınırı  $0,002 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem platin alaşımına başarılı şekilde uygulanmıştır [34].

Seresthi ve diğ. (2011), doğal sulardaki Cu, Ni, Cr ve Zn'nun eş zamanlı tayinleri için deneysel tasarım yaparak induktif 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  $\text{CCl}_4$ , dispersif çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırları  $0,23\text{-}0,55 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , bağıl standart sapma değerleri  $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Au derişiminde % 2,1-3,8 aralığında olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemde %90-99 geri kazanım değerleri elde edilmiştir [35].

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 analiz edilmiştir [36].

Jia ve diğ. (2011), sıvı kozmetik ürünlerindeki civanın tayini için iyonik sıvı dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Ionic Liquid-Liquid Microextraction: IL-DLLME) ile birlikte HPLC-ICP-MS kullanmışlardır. İlk olarak civa, metilciva ve etil civa APDC ile kompleks oluşturmuş ve oluşan kompleksler 1-heksil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat içerisine ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası elde edilen yaklaşık  $8 \text{ } \mu\text{L}$  sediment faz  $60 \text{ } \mu\text{L}$  metanol içerisinde çözülmüş ve



20 µL örnek HPLC-ICP-MS sistemine verilmiştir. HPLC’de kolon C<sub>18</sub> kolon, hareketli faz 0,06 mol L<sup>-1</sup> amonyum asetat içeren % 4,4 (v/v) metanol ve 10 mM L-sistein karışımıdır. Gözlenebilme sınırları Hg<sup>2+</sup> için 1,3 ng L<sup>-1</sup>, metilciva için 7,2 ng L<sup>-1</sup> ve etilciva için 5,4 ng L<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [37].

Sánchez Rojas ve diğ. (2012) su, gıda ve çeşitli bitki ve toprak örneklerindeki Fe tayini için DLLME yöntemi uygulanmıştır. 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<sup>-1</sup> ve zenginleştirme faktörü 45 olarak hesaplanmıştır [38].

## 3.ALTIN

### 3.1.Genel Bilgi

Saf altın, yansıma nedeniyle sarı, saydamlığı yüzünden yeşil görünümlü, yüksek yoğunluğa sahip ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ) ve yumusak 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  $0,1 \text{ } \mu\text{m}$  kalınlığında yapraklar elde edilebilir [39]. Altın kolayca tepkimeye girmeyen çok kararlı bir elementtir havadan ve sudan etkilenmez. Bu yüzden hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz.

Genellikle altının değerliliği +2 olarak belirtilmiş olsa da, tuzlarının  $\text{Au}^+$  ve  $\text{Au}^{3+}$  karışımlarından oluştuğu kanıtlanmıştır. Tek doğal izotopu  $^{197}\text{Au}$  olmasına karşın,  $^{185}\text{Au}$ 'dan  $^{203}\text{Au}$ 'ya kadar yapay olarak üretilmiş 19 izotopu vardır. Bu izotoplar radyoaktif olup, yarılanma süreleri birkaç saniye ile 199 gün arasında değişmektedir. Altının tıp alanında kullanılan en önemli olan izotopu  $^{195}\text{Au}$ 'dır.  $\alpha$  ve  $\gamma$  ışınları yayar ve yarılanma ömrü 183 gündür [40].

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 [41].

**Tablo 3.1:** Altının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [42].

Sembölü	Au
Atom Numarası	79
Atom Kütlesi	196,966569(4) g/mol
Atom Çapı	135 pm
Görünüş	Metalik sarı
Kristal Şekli	Kübik Yüzey Merkezli
Elektron Dizilimi	Xe 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
İyonlaşma Enerjisi	890,1 kJ/mol
Elektronegatifliği	2,54 Pauling ölçeği
Yoğunluğu (20 °C'de)	19,3 g/cm <sup>3</sup>
Özgül Isı Kapasitesi	25.418 (25 °C) J/(mol·K)
Van der Waals Yarıçapı	166 pm
Erime Noktası	1064,18 ° C
Kaynama Noktası	2856° C
Buharlaşma Isısı	324 kJ · mol <sup>-1</sup>
Erime Isısı	12,55 kJ · mol <sup>-1</sup>
Isıl İletkenliği	318 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Elektrik Direnci	22,14 nΩ·m (20°C'de)
Sertliği	3,15 mohs

Altın bileşiklerinde +1 ve +3 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Bütün bileşiklerinden kolayca metalik hale indirgenebilir. Organik tuzları da bilinmekte olup kararsızdırlar. Altının +3 yükseltgenme basamağındaki bileşikleri genellikle kararlıdır. AuBr<sub>3</sub> alkol ve eterde çözünür.

Altının, AuCl, Au<sub>2</sub>S, AuCN gibi +1 yükseltgenme basamağına sahip bileşikleri sulu çözeltilerde kararsız olup, +3 yükseltgenme basamağına yükseltgenir veya metalik hale indirgenir. Bununla beraber sodyum ve potasyum siyanür ile verdiği kompleks tuzlarının sulu çözeltileri hazırlanabilir ve endüstride özellikle kaplamacılıkta kullanılır.

Altın (III)hidroksit,  $Au(OH)_3$ , ışığa karşı hassas kahverengi bir tozdur. Suda çözünmez, hidroklorik asit ve diğer asitlerde çözünür. Yıldız yapımı ve kaplamacılıkta kullanılır.

Altının organik bileşikleri genellikle dialkil tuzlarıdır. Bu tuzlar  $R_2AuX$  şeklindedir. Burada R organik molekül X ise halojen, kükürt, azot veya oksijendir [42].

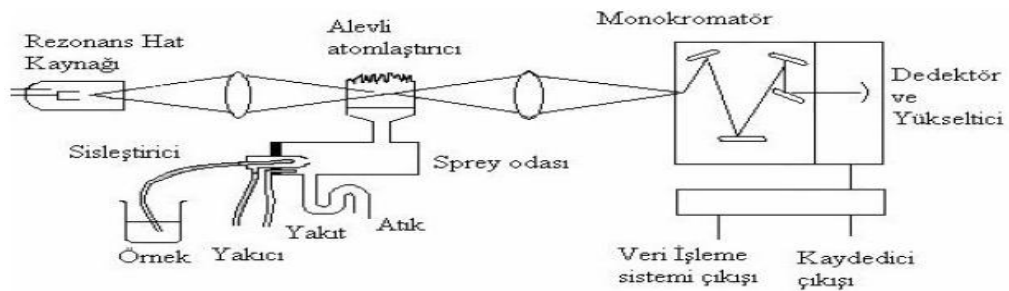
## 4.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması esasına dayanır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra atomik buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetiyle etkileşmesi gerekir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisini esasa alan alet atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) olarak bilinir [43].

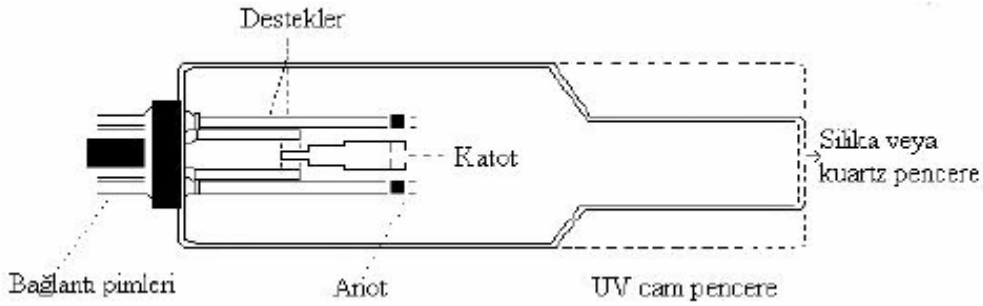
### 4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kayıt sisteminden oluşmaktadır. Şekil 4.1 de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Atomik absorpsiyon spektrometresinin kısımları

**Işın Kaynakları;** oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, sürekli ışık kaynakları, buhar boşalım lambaları AAS'de kullanılmaktadır. Bunlar arasında oyuk katot lambaları AAS'de daha yaygın kullanılır. Oyuk katot lambaları titan tungsten veya tantal gibi elementlerden yapılmış bir anot, fincan şeklinde tayin edilecek elementten yapılmış bir oyuk katot içerir. Elementin cinsine göre lambaların katodu tayin edilecek element ile kaplı veya elementin bir alaşımından yapılmıştır. Lamba cam çerper içerisinde düşük basınçta iner gaz (Ar veya Ne) içerir. Şekil 4.2'de, oyuk katot lambasının bir şeması görünmektedir.



**Şekil 4.2:** Oyuk katot lambası

Oyuk katot lambası, elektrotlar arasına 100-400 volt'luk bir gerilim ve 1-50 mA akım uygulanır. Önce inert gaz atomları iyonlaşır. Bu iyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu olaya tozlaşma denir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar.

**Atomlaştırıcılar;** AAS'de ikinci önemli kısım olup, görevi örnekteki iyon yada molekülleri gaz fazında temel düzeyde atom haline getirmektir. AAS bir tayinin başarısında atomlaştırıcının atomlaştırma veriminin etkisi çok büyüktür. Çünkü tayinin duyarlılığı tayin edilen metalin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar geleneksel olarak alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır [44]. Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karışır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir.

Alevli atomlaştırıcılarda alev sıcaklığı alevi oluşturan gaz karışımındaki yanıcı ve yakıcı gaz türüne bağlıdır. Hava/asetilen en çok kullanılan gaz karışımıdır.. Diğer kullanılan gaz karışımları ve oluşan sıcaklıklar aşağıda Tablo 4.1 de verilmiştir.

**Tablo 4.1:** Alev Türleri ve Sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal Gaz	Hava	1800

Alevli atomlaştırıcıların ucuz pratik kullanımı olmasına rağmen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar; sınırlı sayıda element analizi, vakum UV bölgede çalışmaya uygun olmaması, az miktardaki örnekleri analiz edememesi, daha iyi gözlenebilme sınırı ve duyarlılıklarda yetersiz kalmasıdır. Bu yüzden alevsiz atomlaştırıcıların geliştirilmesi bu tür problemlerin ortadan kalkmasını sağlamıştır.

Alevsiz atomlaştırıcılar arasında en geneli elektrotermal atomlaştırıcılardır. İlk defa 1959 yılında L'vov tarafından geliştirilen iç çapı 0,5 cm uzunluğu 5 cm olan silindirik boru şeklindeki grafit tüp içerisinde elektrik akımıyla atomlaştırma yapılmıştır. Örnek 5–10 µl hacimlerde mikropipet yardımı ile grafit tüpe enjekte edilir. Tüp üzerinden geçirilen akım nedeniyle tüp ısınır. Akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Grafit platformlu tüplerde tüp içinde grafitten yapılmış bir platform vardır. Örnek bu platform üzerine enjekte edilir. Normal grafit tüpteki gibi akımla ısıtılan tüpten yayılan ışımaya ile platform homojen olarak ısınır. Örnekteki analitin atomlaşması doğrudan tüp duvarında değil, platform üzerinde olacağı için atomlaşma gecikir. Sonuç olarak atomlaşma sıcaklığın hızlı değişmediği bir çevre içinde olur ve tekrarlanabilir pikler elde edilir [45]. Grafit tüplü ya da platformlu grafit tüp te sıcaklık programı 4 basamaklıdır. Bunlar sırasıyla, kurutma, kül etme, atomlaşma ve temizleme basamaklarıdır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların alevli atomlaştırıcılara göre birçok üstünlüğü vardır. En önemli üstünlüğü ppb düzeyinde tayinlerin gerçekleştirilmesinde kullanılabilmesidir. Soğuk buhar atomlaştırma tekniği çoğunlukla civa tayinde kullanır. Diğer birkaç element tayininde de uygun türevlerinin kullanımıyla uygulanmaktadır. Hidrür atomlaştırma tekniği hemen hemen 10'a yakın elementin(As, Pb, Sb, gibi) tayininde başarı ile kullanılmaktadır. Tayinler ppb düzeyine kadar inmektedir.

**Monokromatör;** Analiz elementinin rezonans hattını diğer hatlardan ayıran optik düzenektir. Atomların oldukça dar bir spektral aralıkta absorpsiyon yapması AAS yöntemine büyük bir avantaj getirir.

**Dedektör;** Monokromatörden çıkan ışını elektrik sinyaline dönüştüren aletlerdir. AAS'de ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmekte de çoğunlukla fotoçoğaltıcılar kullanılır. Dedektörler de fotokatot yüzeyinde foton çarpması ile fırlatılan elektronlar “dinot” denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden birkaç elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

## 4.2 AAS'de Girişimler

Element yada başka bileşiklerin başka bir elementin sinyaline bozmasına girişim denir. Bu bölümde kısaca AAS'de girişimlere değinilecektir.

**Kimyasal Girişimler;** Atomlaştırıcıda oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelmektedir. Alevli AAS'de analiz edilecek elementin oksijenle kararlı bileşikler oluşturması sonucu atom derişimi azalır ve dolayısıyla absorpsiyon değeri de olması gerekenden daha küçük elde edilir. GFAAS'de ise kimyasal girişimler başlıca atomlaşma sıcaklığına ulaşılmadan, analitin uçucu bileşikler oluşturarak kısmen veya tamamen grafit tüpten uzaklaşması; normal atomlaşma sıcaklığında veya daha önce analit ve atomlaşmadan kalan (veya kısmen atomlaşmış) matriks bileşenlerinin kararlı bileşikler oluşturarak atomlaşmayı geciktirmesi veya önlemesinden kaynaklanır.



Kimyasal girişimler alev veya grafit fırın sıcaklığını arttırarak veya kimyasal çevre değiştirilerek yok edilebilir. Analiti maskeleyen ya da girişim yapan türleri engelleyen reaktifler örneğe eklenerek de kimyasal girişimler engellenir.

**İyonlaşma Girişimleri;** Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilirler. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalır ve tayin elementinin sinyali küçülür. Atomlaştırıcı sıcaklığını ayarlayarak veya iyonlaşmayı engelleyici analitten daha kolay iyonlaşan reaktif ilavesi yapılarak bu girişim engellenebilir.

**Spektral Girişimler;** İki element atomunun veya bir element atomu ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması (pozitif hataya) veya yaymasıyla (negatif hataya) bu girişim oluşur. Bu girişimi önlemek için analiz edilecek elementin diğer hattı seçilir.

**Fiziksel Girişimler;** Kalibrasyon grafiğinin elde edilmesinde kullanılan standart çözeltilerin yoğunluk, viskozite, yüzey gerilim ve benzeri fiziksel özelliklerinin analit çözeltisinin fiziksel özelliklerinden farklı olmasından kaynaklanır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir.

**Zemin Girişimleri;** Zemin girişimleri çözeltideki çok atomlu türlerin (molekül veya radikaller) ışığı absorplamasıyla meydana gelmektedir. Ayrıca küçük parçacıkların ışığı saçması da çok önemli bir hata kaynağı olmaktadır. Bu girişimleri önlemek için özel yöntemler gerekmektedir. Bunlar; çift hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith – Hieftje yöntemidir.

## **5.DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR**

Bu çalışmada, altının önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometrik tayini için deriştirme yöntemi olarak, dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi seçildi. Eser düzeydeki altının bir ligant ile kompleksi oluşturularak, sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için metal-ligant kompleksi seçilen dağıtıcı faz yardımıyla, bir ekstraksiyon çözücüsü (organik faz) içerisinde toplandı. Sulu ve organik faz santrifüj ile ayrıldıktan sonra tüpün dibinde biriken sediment-organik faz alındı. Bu faz buharlaştırıldıktan sonra, belli derişimdeki asit yardımı ile analit çözelti fazına alındı ve alevli AAS'de tayin edildi. Amaçlanan bu yöntemdeki deneysel değişkenler, kısmen faktöriyel dizayn ile belirlendi. Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem gerçek numunelere uygulanmıştır

### **5.1. Ölçüm Sistemi**

#### **5.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi**

Bu çalışmada altın tayini Perkin Elmer Model AAS 700 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanılarak yapılmıştır. Alev olarak hava/asetilen gazı kullanıldı. Tablo 5.1 'de kullanılan FAAS için değişkenler verilmiştir.

Işın kaynağı olarak Altın oyuk katot lambası kullanılmıştır. Numune çözeltileri geleneksel nebülizör sürekli ve mikroinjeksiyon tekniğı kesikli olarak alete verilmiştir.

**Tablo 5.1:** Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Altın Tayini Koşulları

Lamba	Sb Oyuk Katot Lambası
Alev Çeşiti	Hava-Asetilen
Dalga Boyu	242,8 nm
Slit Genişliği	0,7 nm
Lamba Akımı	10 nm
Hava Akış Hızı	20 L min <sup>-1</sup>
Asetilen Akış Hızı	1,5 L min <sup>-1</sup>

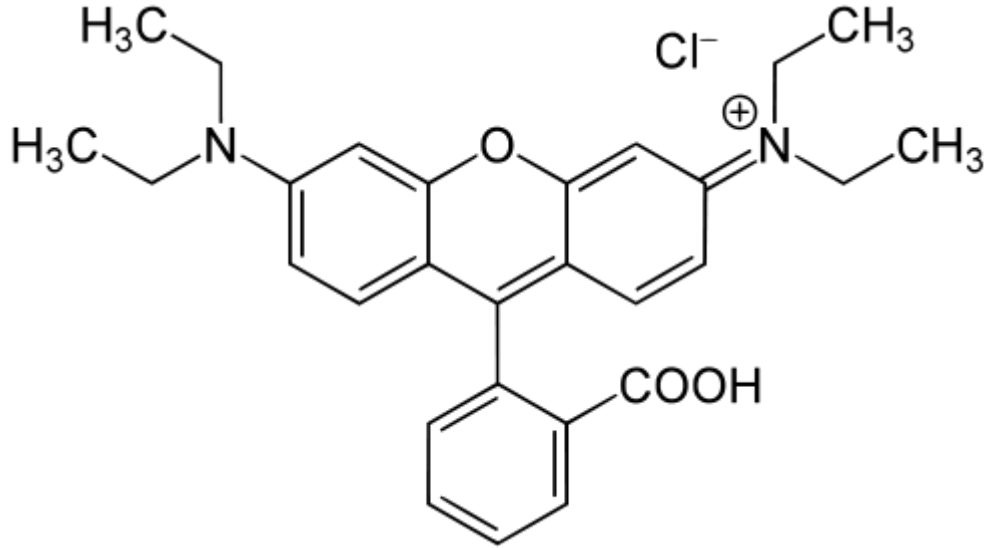
### 5.1.2 Diğer Aletler

Tartımlar PRECISA XB 220A marka  $\pm 0.0001$  g duyarlıktaki analitik terazi ile yapılmıştır.

Sulu faz ve organik fazın birbirinden ayrılmasında Hettich EBA 20 marka santrifüj cihazı kullanılmıştır. Santrifüj tüpündeki numunelerin santrifüjleme öncesi karıştırılmasında VWR marka çalkalayıcı kullanılmıştır.

### 5.1.3. Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Tez çalışması süresince, çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesinde ters faz osmoz sistemiyle üretilen, direnci 18.2 M $\Omega$  olan deiyonize-saf su kullanıldı. Yüksek saflıktaki su, Human Power I<sup>plus</sup> marka saf su cihazından alınmıştır. Çalışmada analitik saflıkta aseton (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O; Sigma Aldrich) ve klorobenzen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl; Merck), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O; Riedel-de Haën), sodyum klorür (NaCl, HCl; Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Ligand olarak kullanılan rodamin B Merck'ten satın alınmıştır. Ligand çözeltisi derişimi 5,8.10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> olacak şekilde gerekli miktarın kloroformda çözülmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. Rodamin B'nin yapısı

Tez çalışması süresince kullanılan çözeltiler ve hazırlanışları aşağıda belirtilmiştir:

50 µg/ ml Au çözeltisi (%5 HCl-HNO<sub>3</sub> w/w, Fluka ) : Çözeltinin hazırlanmasında 1000 µg/ ml derişimli stok çözeltisi kullanıldı. Diğer altın çalışma çözeltileri bu ara stoktan seyreltme ile günlük hazırlanmıştır.

1 mol/ L HCl çözeltisi (Sigma Aldrich): 83 ml derişik HCl (d: 1,18 g/ml , %37'lik ) alınarak saf su ile 1000 ml'ye tamamlandı.

#### 5.1.4. Cam ve Plastik Kapların Temizliği

Çalışma süresince kullanılan cam malzemeler, önce sıvı deterjanla yıkandı ve sonra bol çeşme suyu ile durulandı. Bu şekilde ön temizliği yapılan kaplar, ilk olarak 1:1 HCl çalkalandı ve sonra yüksek saflıkta su ile durulandı. Kurutulduktan sonra kullanıldı.

#### 5.1.5. Örnekler ve Örneklerin Alınması

Bu tez kapsamındaki optimizasyon çalışmaları laboratuarda hazırlanan model çözeltilerle yapıldı. Sonra elde edilen bulguların ışığında çeşitli gerçek örneklerin altın içerikleri tayin edildi.

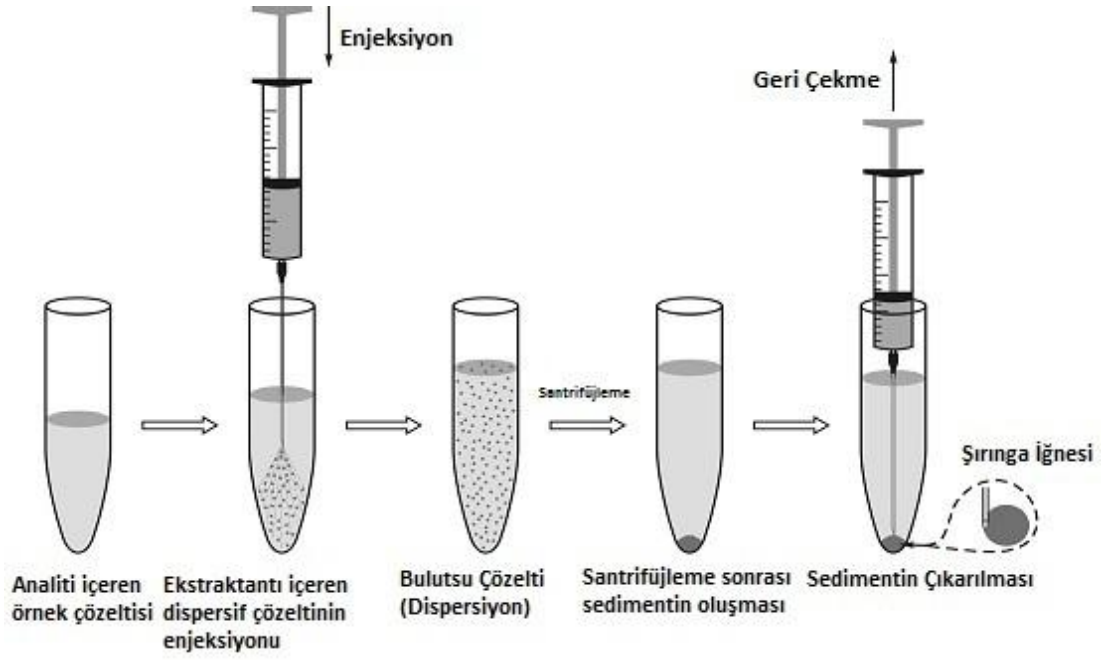
Endüstriyel atık su örneği, Denizli Organize Sanayi Bölgesi atık su tesisi girişinden alındı. Atık su tesisi giriş suyu bulanık olduğundan alınan örnek 0,45 µm gözenekli selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Örnekler HNO<sub>3</sub> ile asitlendirildi (pH:4) ve 4°C’de buzdolabında muhafaza edildi.

Katı örnek olarak nikel kaplı bakır tel seçildi. Nikel kaplı bakır tel örneği, yerel ihracaat yapan Erbakır fabrikasının ürünüdür. Tel elektrolitik bakır telin 0,30 mm nikel ile kaplanması ile elde edilmiştir. Analiz öncesi 0,0136 g tel örneği tartılarak 0,5 mL derişik HNO<sub>3</sub>’te çözüldü ve asit uçurulduktan sonra hacim 1 M HCl ile 100 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltide altın tayin edildi.

Elektrolit çözeltisi, Erbakır firmasından temin edilmiştir. Analiz öncesi 200 kat seyreltilmiştir.

#### **5.1.6. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Altın Deriştirilmesi**

Geliştirilmesi düşünülen dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin optimizasyonu için, model çözeltiler kullanıldı. Deneyde santrifüj tüpüne 31.2 µg L<sup>-1</sup> altın içeren 8 mL 1 M HCl çözeltisi alındı. Sonra bu çözeltiliye hızlıca Rodamin B içeren 500 µL CHCl<sub>3</sub> ile 1 mL aseton karışımı ilave edildi. Örnek 1600 rpm’de 1 dakika vortex ile çalkalandı. Sonra 3000 rpm’de 3 dakika santrifüjlendi. Üstteki sulu fazın bir kısmı damlalıkla alındı. Tüpün dibinde kalan organik faz, 2 mL’lik şırınga ile çekilerek başka bir tüpe aktarıldı ve su banyosunda buharlaştırıldı. Kalıntı 100 µL derişik HNO<sub>3</sub> içeren 400 µL’lik saf suda çözümlenerek elde edilen çözeltilinin altın içeriği mikroenjeksiyon örneklemeli alevli AAS (MIS-FAAS) tayin edildi. DLLME yönteminin deney basamakları Şekil 5.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: DLLME deneysel akış şeması [46]

### 5.1.7 Gerçek Örneklerde DLLME ile Altın Deriştirilmesi ve Tayini

Bu çalışmada geliştirilen yöntem atık su, bakır elektroliz ünitelerinden alınan elektrolit çözeltisi ve nikel kaplı bakır teldeki altın tayinine uygulandı. Denizli Organize Sanayi Bölgesi atık su tesisi girişinden alınan atık su örneğinin asitliği çalışma pH'na getirilerek yöntem uygulandı.

Nikel kaplı bakır tel örneğinden analiz için 0,0136 g tartılarak 0.5 mL derişik  $\text{HNO}_3$ 'te çözüldü, hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve hacim 1 M HCl ile 100 mL'ye tamamlandı. Bu çözülden 8 mL'lik örnekler alınarak analit ekleme ile deriştirme gerçekleştirildi.

Elektroliz çözeltisi, 200 defa seyreltikten sonra, geliştirilen DLLME yöntemi analiz edildi.

## 5.2 Yöntemin Optimizasyonu ve Bulgular

DLLME optimizasyonu için, MINITAB 13.1 istatistik programı ile yapılan faktöriyel tasarım kullanıldı. Deneysel tasarımda altın deriştirilmesi üzerine ortamın HCl derişimi, reaktif miktarı, dispesif ve ekstraksiyon çözücü türleri, örnek hacmi

gibi analitik değişkenler faktör olarak alındı ve değerlendirildi. Değişken faktörlerin optimizasyonunda, analitlerin geri kazanma verimi karşılaştırma ölçütü olarak kullanıldı.

İlk olarak dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünün belirlenmesi için MINITAB 13.1 istatistik programı ile tam faktöriyel tasarım yapıldı. Tam faktöriyel tasarım parametreleri Tablo 5.2' de verilmiştir.

**Tablo 5.2:** Tam Faktöriyel Tasarım Parametreleri

<b>Faktör</b>	<b>Düşük (-)</b>	<b>Yüksek (+)</b>
Ekstraksiyon Çözücüsü	Klorobenzen	Kloroform
Dispersif Çözücü	Etanol	Aseton

Tam faktöriyel tasarımda 2 faktör kullanılıp, düşük (-) ve yüksek (+) olmak üzere iki düzeyli belirlenmiştir. Tablo 5.3' de tam faktöriyel tasarım matrisi verilmiştir.

**Tablo 5.3:** Tam Faktöriyel Tasarım Matrisi

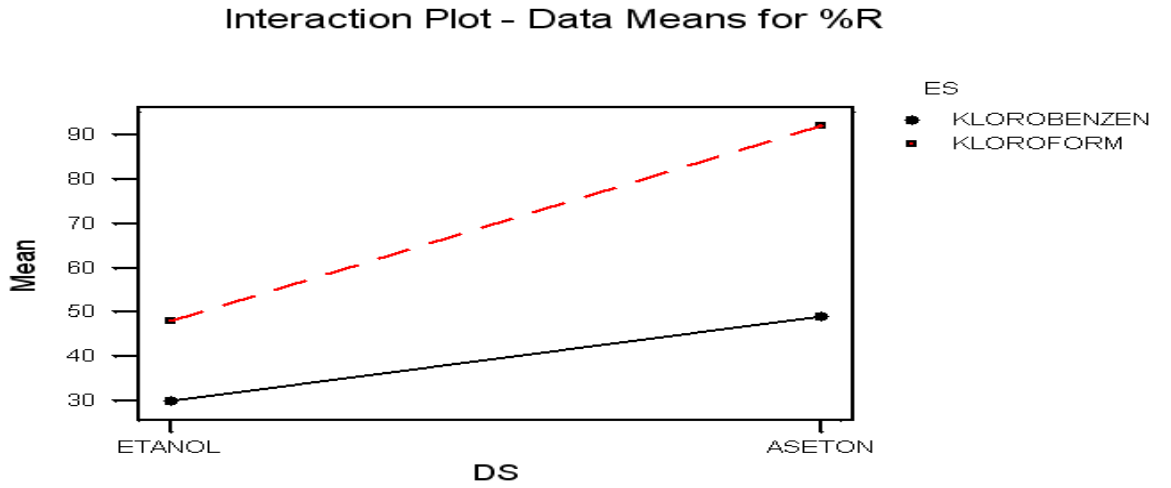
<b>Deney Sayısı</b>	<b>Ekstraksiyon Çözücü Türü</b>	<b>Dispersif Çözücü Türü</b>
<b>1</b>	+	+
<b>2</b>	-	+
<b>3</b>	-	-
<b>4</b>	+	-

Tablo 5.3'den görüldüğü gibi, MINITAB 13.1 istatistik programı kullanılarak tam faktöriyel tasarım çalışması sonunda, 4 deney yapılması gerektiği görülmüştür. Full Faktöriyel Dizayn çalışması ile elde edilen geri kazanım değerleri istatistiki olarak değerlendirilmiştir (Tablo 5.4). Bu sonuca göre kloroform ekstraksiyon çözücüsü ve aseton dispersif çözücü olarak en iyi geri kazanma değerleri vermiştir.

**Tablo 5.4:** Altın için Deney Şartları ve Geri Kazanım Değerleri (N=4)

Deney Sayısı	Ekstraksiyon Çözücü Türü	Dispersif Çözücü Türü	% R ± s
1	Kloroform	Aseton	92 ± 4
2	Klorobenzen	Aseton	49 ± 6
3	Klorobenzen	Etanol	30 ± 4
4	Kloroform	Etanol	48 ± 2

Tablo 5.4’ de verilen faktörlerin birbirleri ile etkileşimleri incelendi. Faktörler arasındaki etkileşim çizgileri birbirine paralel ise faktörler arasında etkileşim olmadığı, çizgiler birbirleriyle çakışıyor ise faktörlerin birbirini etkilediği düşünülür. Buna göre faktörler arasında etkileşim yoktur. Dispersif çözücüler ve ekstraksiyon çözücülerini birbirlerini etkilememektedir (Şekil 5.3).

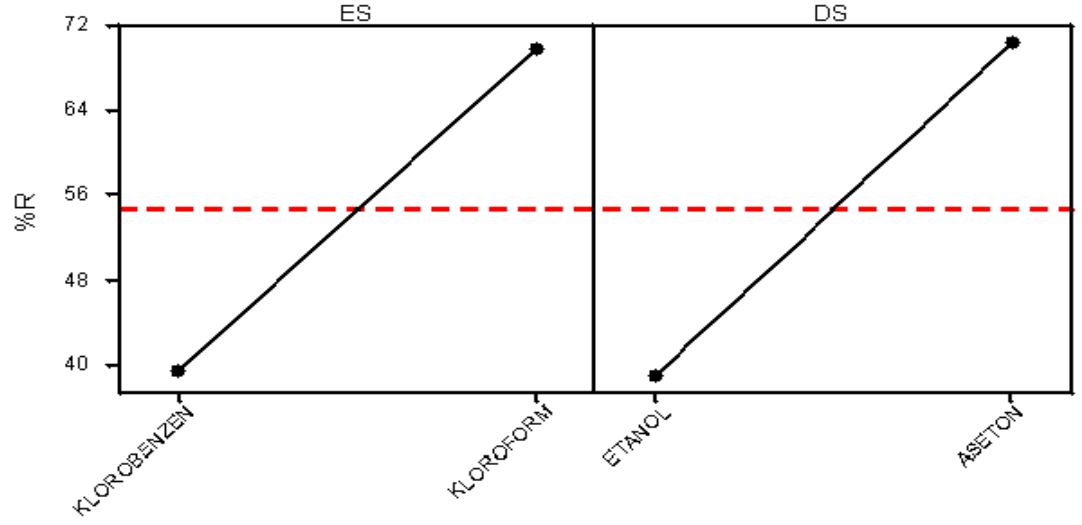


**Şekil 5.3:** Altının geri kazanımında faktörlerin birbirleri ile etkileşimi

Ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin etkisi, Şekil 5.4’ de gösterilmiştir. Sonuç olarak ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform, dispersif çözücüsü olarak aseton seçilmesi gerektiği bulunmuştur.



## Main Effects Plot - Data Means for %R



**Şekil 5.4:** Altının geri kazanımında ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin etkisi

Yukarıdaki ön bilgiler ışığında diğer değişkenlerin incelenmesi için faktöriyel tasarım yapılmıştır. Çalışmada kullanılan miktar ve derişimler, literatür taramasında elde edilen bulgular ışığında seçilmiştir. Deneyler 5mL örnek hacmi için, 50 µg mL<sup>-1</sup> altın ara stoktan 50 µL (Altın derişimi 0.5 µg mL<sup>-1</sup>) alınarak, 500 µL CHCl<sub>3</sub> ve 1000 µL aseton kullanılarak gerçekleştirildi. Ligand olan Rodamin B ise kloroform içerisinde çözülerek alınmıştır. Örnek 1600 rpm'de 1 dakika vortex ile çalkalanmış, sonra 3000 rpm'de 3 dakika için santrifüjlenmiştir. Daha sonra alttaki organik faz (~400-500 µL) başka bir tüpe alınarak, su banyosunda buharlaştırılmıştır. Kalıntının üzerine ilk olarak 100 µL derişik HNO<sub>3</sub> eklendi ve sonra 300 µL'lik saf su ilave edildi. Elde edilen bu son çözeltideki altın mikroörneklemeli injeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (Microsample Injection System-Flame Atomic Absorption Spectrometry: MIS-FAAS) ile tayin edilmiştir.

Tablo 5.4' te yapılan 4 deney sonucunda, Altın için deney şartları ve geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Altın için en yüksek geri kazanma değeri 1 numaralı deneyde elde edilmiştir. Tasarıma göre en yüksek geri kazanma değerleri, yüksek seviyede verilen verilerle elde edilmiştir. Bu nedenle, dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu ile Altının zenginleştirme çalışmasında, ekstraksiyon çözücüsü

olarak kloroform, dispersif çözücü olarak aseton seçilmesinin uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

Ön çalışma sonrasında DLLME yönteminin optimizasyonunda MINITAB 13.1 istatistik programı ile faktoriyel tasarım yapılarak değişkenlerin rastgele kombinasyonu ile oluşturulan deneysel şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözücü türlerinin optimize edilmesinden sonra da ekstraksiyon ve dispersif çözücü hacimleri, örnek hacmi, HCl derişimi ve şelatlaştırıcı ligant hacminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için kısmi faktöriyel tasarım olan Plackett Burman Tasarım seçilmiştir. Bu tasarımın kullanılması ile deney sonuçlarını etkileyecek faktörlerin en az sayıda deney yaparak belirlenmesinin yanı sıra, mevcut olan değişik faktörlerin etkisini ayırt edebilmek için istatistiksel analiz yapılır. Tablo 5.5’ de Plackett Burman tasarım parametreleri verilmiştir. Buna göre, beş faktör için, düşük ve yüksek düzeyler belirlenmiştir.

**Tablo 5.5:** Altın için Deney Şartları ve Geri Kazanım Değerleri (n=4)

Faktörler				Seviyeler		
				Düşük (-)	Yüksek(+)	
(A) Rodamin				0	10	
(B) Örnek Hacmi (mL)				5	10	
(C) HCl				0,5	1	
(D) Dispersif Çöz.Hacmi (µL)				500	1000	
(E) Ekstraksiyon Çöz.Hacmi(µL)				250	500	
Deney	A	B	C	D	E	% R (n:3)
1	0	0	0	0	0	81 ± 3
2	+	+	+	-	-	71 ± 4
3	+	+	-	-	+	75 ± 6
4	-	+	+	+	-	19 ± 4
5	-	+	-	+	+	21 ± 6
6	+	-	+	+	+	92 ± 4
7	+	-	-	+	-	87 ± 1
8	-	-	-	-	-	17 ± 4
9	-	-	+	-	+	17 ± 4

0: Orta Değer (Central Point)

Tablo 5.5’ de Plackett Burman tasarım matrisi verilmiştir. Verilen tasarım matrisinde beş faktör için iki farklı seviyenin kombinasyonu kullanılarak 9 deney yapılması gerektiği görülmüştür.

Bu deneysel tasarıma göre analitin kantitatif geri kazanımını sağlayan en iyi değişken değerlerini bulmak için DLLME yöntemi uygulandı. Altın için Plackett Burman deney şartları ve geri kazanım değerleri Tablo 5.6’ da verilmiştir.

**Tablo 5.6:** Au için Deney Şartları ve Geri Kazanım Değerleri (n=4)

<b>Deney Sırası</b>	<b>Rodamin Miktarı (µg)</b>	<b>Örnek Hacmi</b>	<b>HCl Derişimi (mol/)</b>	<b>Dis.Çözücü Hacmi (µL)</b>	<b>Eks.Çözücü Hacmi (µL)</b>	<b>% R±s</b>
<b>1</b>	5	7.5	0.75	750	375	<b>81 ± 3</b>
<b>2</b>	10	10	1	500	250	<b>71 ± 4</b>
<b>3</b>	10	10	0.5	500	500	<b>75 ± 6</b>
<b>4</b>	0	10	1	1000	250	<b>19 ± 4</b>
<b>5</b>	0	10	0.5	1000	500	<b>21 ± 6</b>
<b>6</b>	10	5	1	1000	500	<b>92 ± 4</b>
<b>7</b>	10	5	0.5	1000	250	<b>87 ± 1</b>
<b>8</b>	0	5	0.5	500	250	<b>17 ± 4</b>
<b>9</b>	0	5	1	500	500	<b>17 ± 4</b>

Tablo 5.6 ’ya göre, 6 numaralı deneyde, altın için kantitatif geri kazanma değeri (% 92 ± 4 ) elde edilmiştir. Buna göre, DLLME yöntemiyle altının ön deriştirilmesinde, 5 mL örnek hacminde, dispersif çözücü olarak kullanılacak asetondan 1000 µL, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılacak kloroformdan 500 µL, ligand olarak seçilen rodaminden 10 µg kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

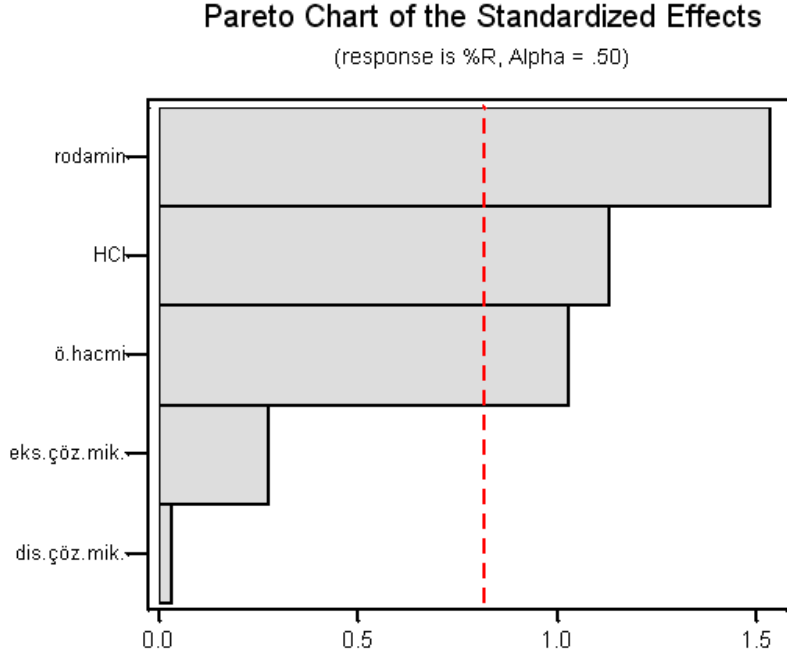
**Tablo 5.7.** Optimum DLLME Şartları

	<b>Faktörler</b>	<b>Şartlar</b>
A	Rodamin( $\mu\text{g}$ )	10
B	Örnek Hacmi (mL)	5
C	HCl(mol/L)	1
D	Dispersif Çöz.Hacmi ( $\mu\text{L}$ )	1000
E	Ekstraksiyon Çöz.Hacmi( $\mu\text{L}$ )	500

Plackett Burman tasarım matrisinde elde edilen değerler, MINITAB 13.1 programı üzerinden bilgisayara aktarılmıştır. Bu program üzerinde değerler, istatistiki olarak değerlendirilmiştir. Analitler için elde edilen geri kazanım değerlerinin %95 güven seviyesinde faktöriyel tasarımda varyans analizleri yapılarak, her bir faktör için etki değerleri, T ve P değerleri hesaplanmıştır (Tablo 5.8). Ayrıca altın için Pareto diyagramı Şekil 5.5' de gösterilmiştir.

**Tablo 5.8:** Faktöriyel Tasarım İstatistiki Verileri

<b>Faktörler</b>	<b>Etki Değeri</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
Rodamin	37.75	1.53	0.265
Örnek Hacmi	25.25	1.03	0.413
HCl	27.75	1.13	0.376
Dis.Çöz. Hacmi	0.75	0.03	0.978
Eks.Çöz. Hacmi	6.75	0.27	0.810

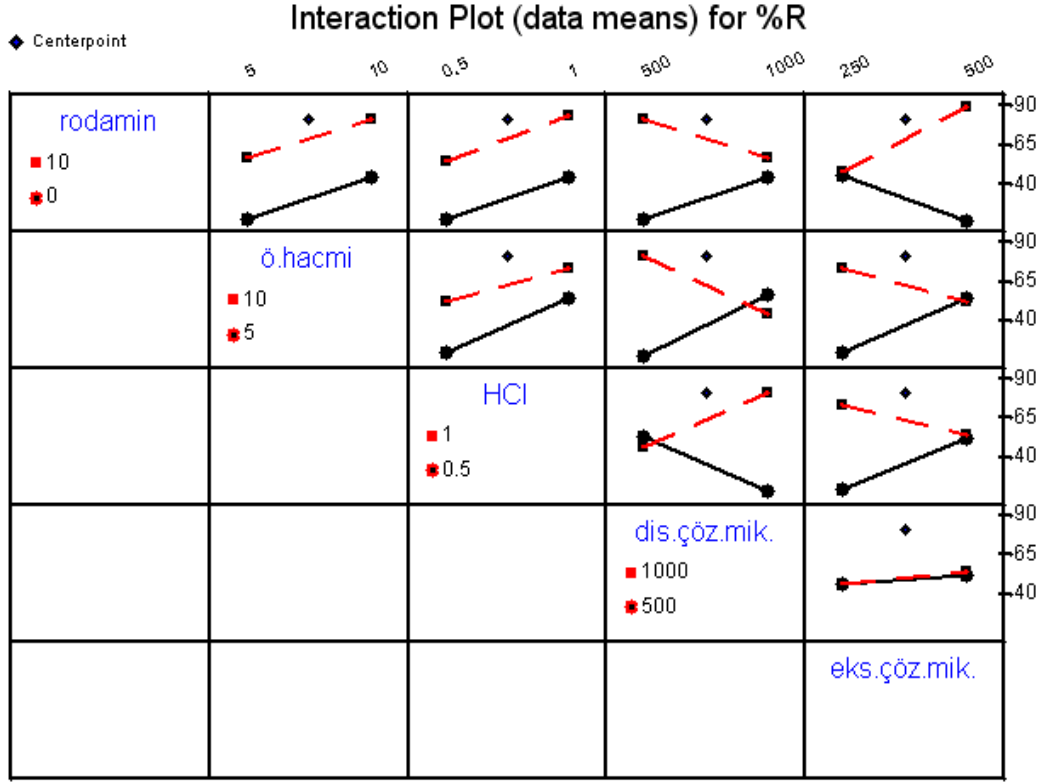


**Şekil 5.5:** Altına ait verilerin pareto diyagramı ile gösterimi

Pareto diyagramları ile değişkenlerin etki değerlerinin boyutu belirlenir ve DLLME yönteminin analitlere uygulanmasında değişkenlerin hangi düzeylerinin seçileceğine karar verilir. Buna göre Şekil 3’de altın ekstraksiyonunda, HCl derişimi (27,75), örnek hacmi (25,25), Ekstraksiyon çözücüsü hacmi (6,75), dispersif çözücü hacmi (0,75) ve ligant miktarı (37,75) değişkenlerinin etki değerleri pozitif olduğundan deneysel tasarım verilerine göre bu değişkenlerin daha yüksek seviyesinde çalışılması gerekmektedir.

Ayrıca Pareto diyagramları üzerinde görülen referans hat çizgisi ile faktörlerin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi ile ilgili yorum yapılabilir. Referans hattını geçen faktör veya faktörler ekstraksiyon verimini etkileyen en önemli ve etkin faktörlerdir. Şekil 5.4’ de görülen Pareto Diyagramı incelediğinde genel olarak, örnek hacmi, HCl derişimi ve ligand olarak kullanılan rodamin miktarının referans hattını geçtiği görülür. Buna göre altının önderiştirilmesi için yapılan ekstraksiyonun veriminde en önemli faktör rodamin miktarıdır.

Bunun yanında değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimlerini açıklamak için plot etkileşim diagramı çizilmiştir. Faktörlerin etkileşimleri incelenirken, faktörler arasındaki etkileşim çizgileri birbirine paralel ise; faktörler arasında etkileşim olmadığı, çizgiler çakışıyor ise; faktörlerin birbirini etkilediği yorumu yapılır.

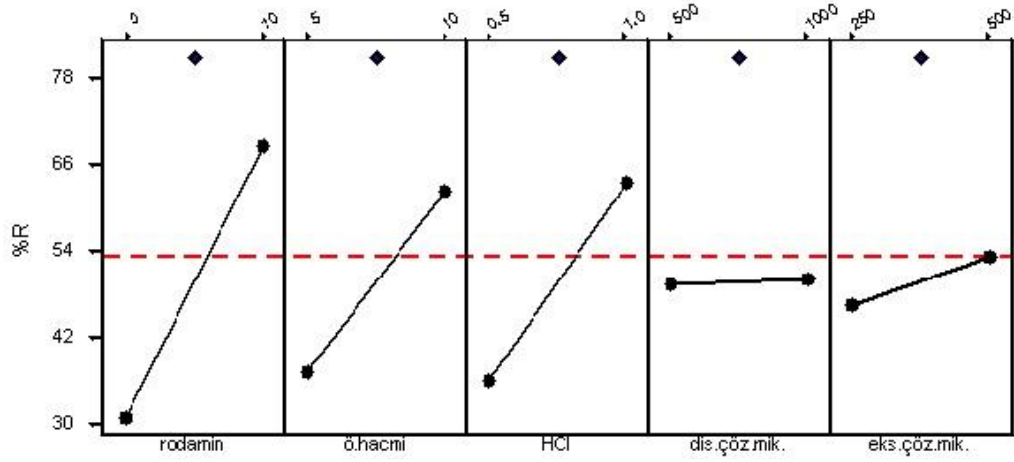


Şekil 5.6: Altının geri kazanımında faktörlerin birbirleri ile etkileşimi

Şekil 5.6' de verilen faktörlerin birbirleri ile etkileşimi şeklinden , DLLME yöntemi ile altının önderiştirilmesinde, rodamin ile örnek hacmi, HCl derişimi, değişkenlerinin birbirlerini çok etkilemedikleri; ancak dispersif çözücü hacmi ile HCl derişimi ve örnek hacmi değişkenlerinin birbirleri ile etkileşimleri görülmektedir.

◆ Centerpoint

### Main Effects Plot (data means) for %R

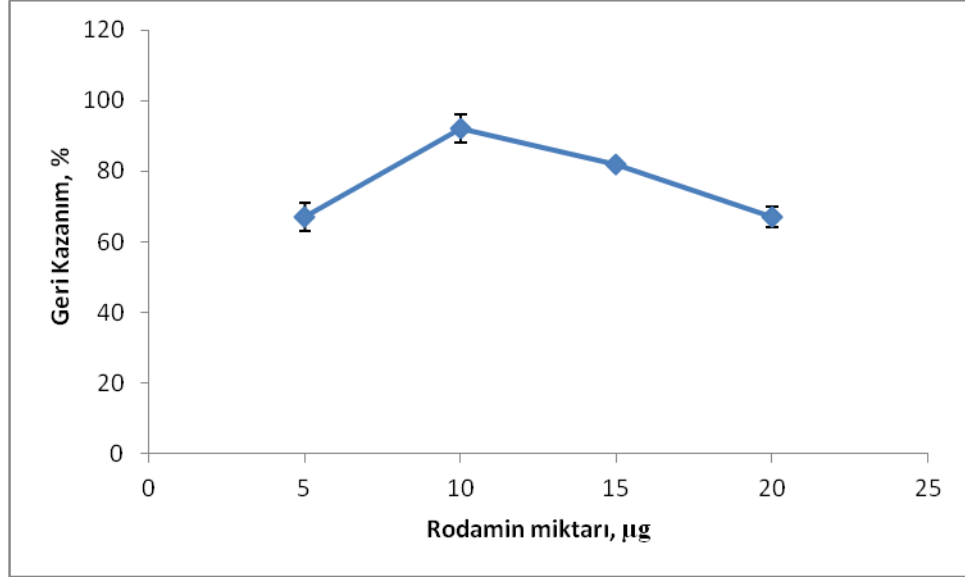


Şekil 5.7: Altının geri kazanımında faktörlerin etkisi

Şekil 5.7 incelendiğinde, altın için dispersif çözücü miktarı ve ekstraksiyon çözücü miktarı dışında HCl derişimi, örnek hacmi ve rodamin değişkenleri etkilidir. Ancak rodamin değişkeni daha büyük etkiye sahiptir. Bu yüzden bu değişkenlerin etkileri daha yakından incelemeyi gerektirmiştir.

#### 5.2.1 Altının Geri Kazanımına Rodamin B Miktarının Etkisi

DLLME yönteminde, altının geri kazanılmasına, ligand olarak kullanılan rodamin'in etkisi incelendi. Bu amaçla rodamin miktarı 5-20 µg aralığında değiştirilerek altın ile kompleks oluşturuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.8' de verilmiştir.



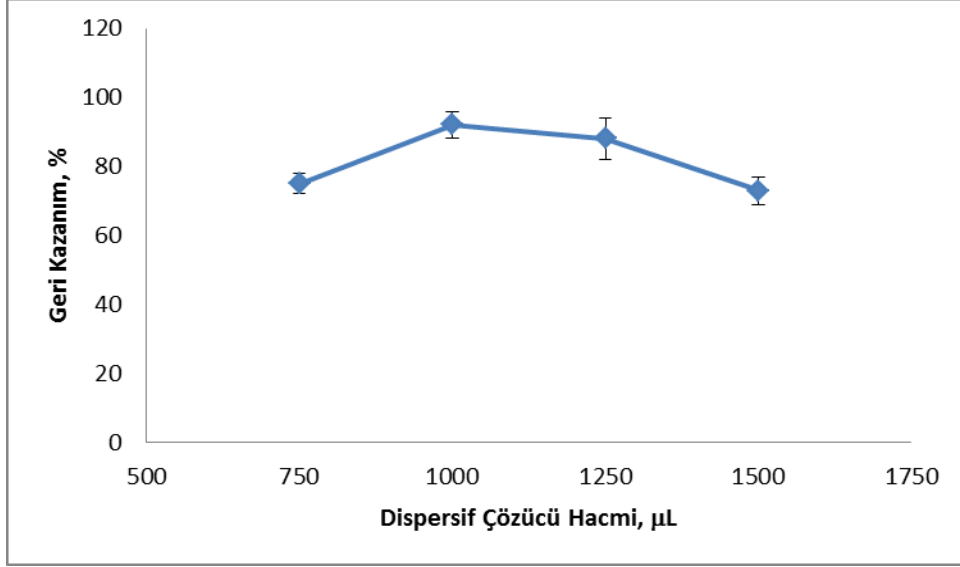
**Şekil: 5.8.** Altının Geri Kazanılmasına Rodamin Miktarının Etkisi(n:4)

Şekil 5.8’ de görüldüğü gibi altının geri kazanma değerleri 10 µg’da % 90’ın üzerindedir. Ligand miktarının artmasıyla, çalışılan altının geri kazanma değerinde artış görülmemiştir. Ligandın 10 µg dan az kullanılarak yapılan çalışmada ise geri kazanım değeri (% 67 ± 4 ) düşüktür. Bu nedenle Rodamin miktarı 10 µg olarak seçildi.

### 5.2.2 Altının Geri Kazanılmasına Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon yönteminde altının geri kazanımı için dispersif çözücü hacminin etkisi incelendi. Bu nedenle dispersif çözücüsü olarak kullanılan asetonun, miktarını 750 -1500 µL aralığında değiştirerek altının geri kazanım değerleri şekil 5.9’ de verilmiştir.



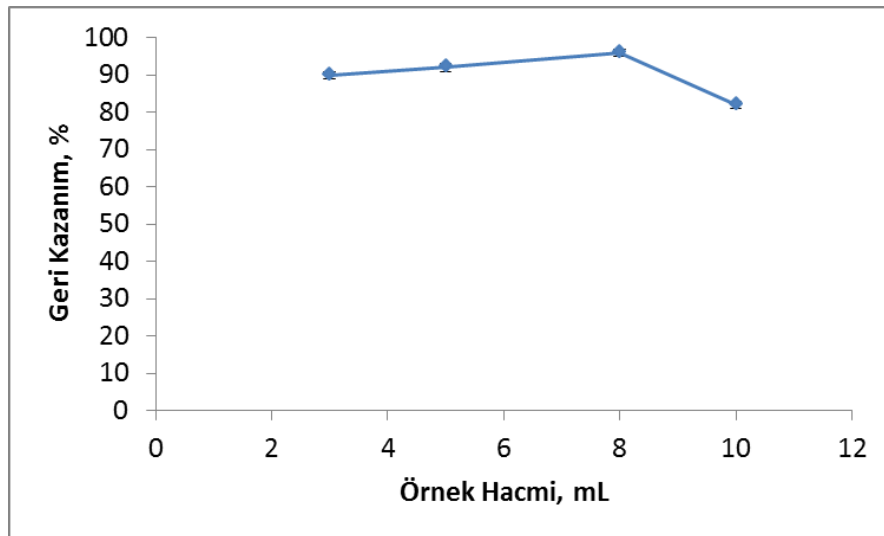


**Şekil 5.9:** Altının Geri Kazanılmasına Dispersif Çözücü Hacminin Etkisi(n:4)

Şekil 5.9’ de görüldüğü gibi optimum şartlarında dispersif çözücü hacmi 750 - 1500 µl aralığında çalışıldı, en yüksek verim (% 92±4) 1000 µl aseton kullanıldığında tespit edilmiştir. 1000 µl üzerinde çalışılan dispersif çözücü ile geri kazanım değerinde düşme gözlenmiştir.

### 5.2.3 Altının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi

DLLME yönteminde, altının geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi incelendi. Örnek hacmi 3-10 ml aralığında değiştirilerek sonuçlar şekil 5.10’ da verilmiştir.

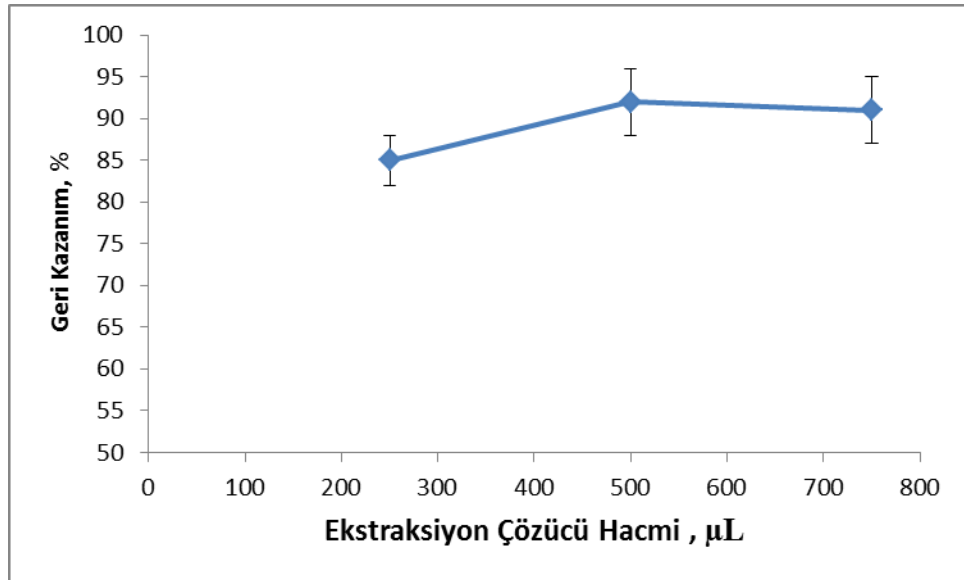


**Şekil 5.10:** Altının Geri Kazanılmasına Örnek Hacminin Etkisi (n:4)

Optimum şartlarda veriler sabit tutularak yapılan deneyler ile örnek hacminin 3-10 ml arası tarandı. 8 ml olarak alınan örnek hacmi, deney sonucunda daha yüksek verim sağladığı anlaşılmıştır.

#### 5.2.4 Altının Geri Kazanılmasına Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi

DLLME yönteminde, altının geri kazanılmasına ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi incelendi. Ekstraksiyon çözücü hacmi 250-750 µl aralığında değiştirilerek sonuçlar şekil 5.11’ da verilmiştir.

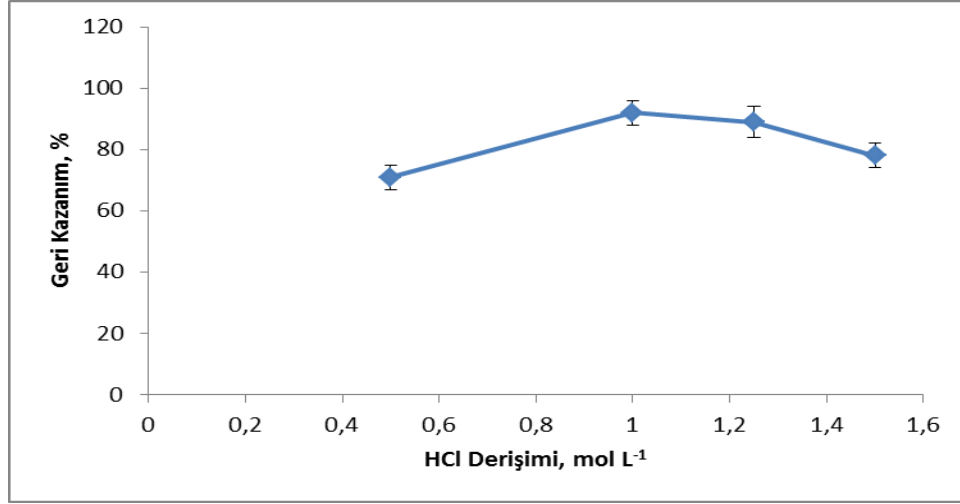


Şekil 5.11: Altının Geri Kazanılmasına Ekstraksiyon Çözücü Hacminin Etkisi(n:4)

Şekil 5.11’ da görüldüğü gibi altının geri kazanma değerleri ekstraksiyon çözücü miktarı 500 µL kullanıldığında % 90’ın üzerindedir. 750 µL olarak kullanılan ekstraksiyon çözücü miktarı ile çalışıldığında, altının geri kazanma değerinde artış görülmemiştir. Ekstraksiyon çözücü miktarı 500 µL dan az kullanılarak yapılan çalışmada ise geri kazanım değeri (% 85± 3 ) düşüktür. Bu nedenle Ekstraksiyon çözücü miktarı 500 µL olarak seçildi.

### 5.2.5 Altının Geri Kazanılmasına HCl Derişimi Etkisi

Altının DLLME yöntemiyle zenginleştirilmesinde, HCl derişimi etkisi incelendi. Bu amaçla, HCl derişim değeri 0,5-1,5 mol L<sup>-1</sup> arasında olan çözeltiler hazırlandı.

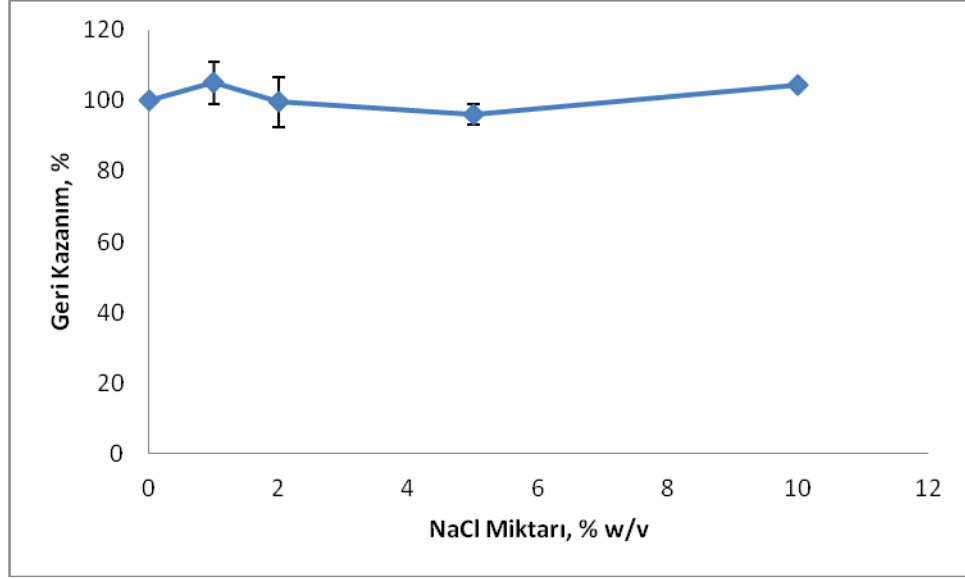


Şekil 5.12: Altının Geri Kazanılmasına HCl Derişimi Etkisi(n:4)

Şekil 5.12' den görüldüğü gibi optimum deney şartları altında HCl derişim değeri 0,5-1,5 arasında kantitatif olarak geri kazanma değerleri elde edildi. 1M HCl derişimine kadar geri kazanım değerlerinin yükseldiği, 1M üzeri derişimde ise geri kazanım değerinin biraz düştüğü yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bu nedenle altın için optimum çalışma 1M HCl olarak seçildi.

### 5.2.6 Tuz Etkisi

Ekstraksiyon yönteminde, sulu çözeltiliye tuz ilavesinin, ekstraksiyon verimini arttırdığı literatürde belirtilmektedir. Genellikle bu amaç için NaCl kullanılır. DLLME ile altının önderişirilmesinde sulu çözeltinin iyon şiddetinin etkisinin araştırılması amacıyla sulu çözeltide NaCl miktarı % 0-10 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.13' de gösterilmiştir.



**Şekil 5.13:** Altının Geri Kazanılmasına Tuz Miktarının Etkisi (n=4)

Şekil 5.13' den görüldüğü gibi, sulu çözeltilere NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeyen çözeltilerde elde edilen geri kazanım değerleri arasındaki fark görülmektedir. Bu nedenle sonraki çalışmalarda sulu faza NaCl eklenmemiştir

### 5.2.7 Yabancı İyon Etkileri

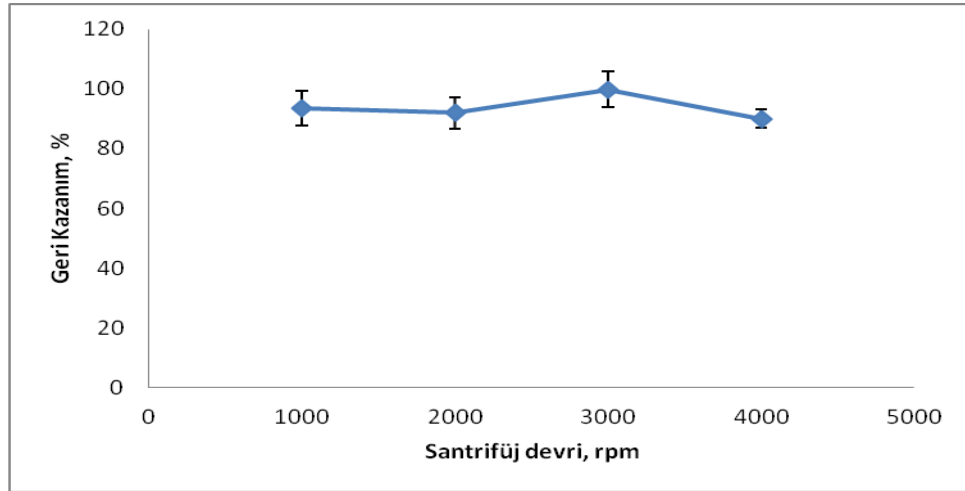
Yöntemin seçiciliğini ve gerçek örneklerle uygulanabilirliği kontrol etmek için sentetik olarak hazırlanan bazı alkali, toprak alkali metal ve ağır metallerle bazı anyonları içeren çözeltilerden altının geri kazanılması incelendi.  $\pm 5\%$  hata ile altının kantitatif geri kazanmalarının elde edilebildiği maksimum iyon derişimleri Tablo 5,9' da verilmiştir. Bulunan maksimum yabancı iyon derişimleri, deneysel olarak bulunmuştur (Tablo 5.9 ).Yöntemin doğal su örneklerine ve bazı metallerdeki eser düzeydeki altın tayinlerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

**Tablo 5.9:** Yabancı iyon etkileri (Au:0,5 µg mL<sup>-1</sup>, n=4)

İyon	Yöntemin uygulanabileceği maksimum iyon derişimleri, mg L <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup> (NaNO <sub>3</sub> )	40 000
K <sup>+</sup> (KCl)	500
Mg <sup>2+</sup> (MgCl <sub>2</sub> )	1000
Ca <sup>2+</sup> (CaCl <sub>2</sub> )	500
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	1500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3000
Cl <sup>-</sup> (NaCl)	60000
Cu <sup>2+</sup>	40
Ni <sup>2+</sup>	25
Fe <sup>3+</sup>	40

### 5.2.8 Santrifüj Devri Etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğinde ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra, sulu faz ile organik fazı ayırmak için santrifüjleme işlemi gerekmektedir. Santrifüj devrinin altının geri kazanılmasına etkisi araştırıldı. Bu amaçla, diğer deney şartları sabit tutularak 1000 – 4000 rpm'lik santrifüj devirleri taraması yapıldı (Şekil 5.14).

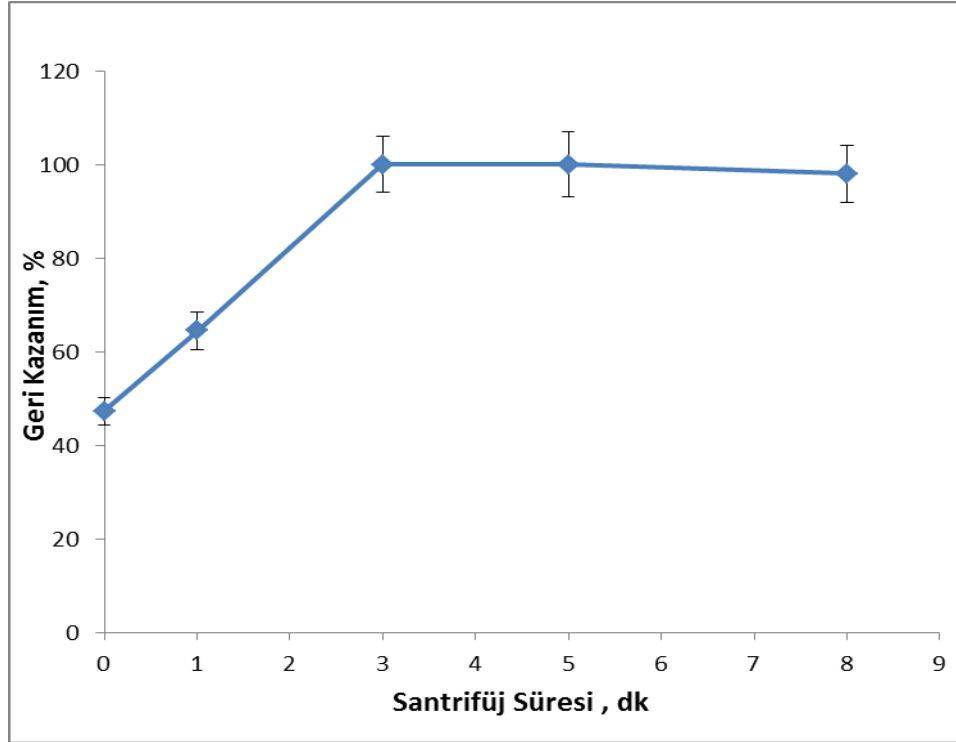


**Şekil 5.14** Altının geri kazanılmasına santrifüj devrinin etkisi(n=4)

Şekil 5.14’de görüldüğü gibi, 1000-4000 rpm santrifüj devri aralığında, altın iyonunun geri kazanma verimi  $\geq$ %90 ve üzerindedir. Elde edilen verilerden santrifüj devrinin ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Yöntem optimizasyonu için 3000 rpm santrifüj devri olarak seçilmiştir.

### 5.2.9 Santrifüj Süresi Etkisi

DLLME ile altının önderiştirme işleminde santrifüj süresinin etkisi incelendi . İki fazın karıştırılmasını izleyen 1 dakikalık karıştırma basamağından sonra çözelti 3000 rpm’de 0 ile 8 dakika santrifüjlendi. Şekil de görüldüğü gibi santrifüj süresi 3 dk iken ekstraksiyon verimi üzerinde santrifüj süresinin etkisi gözlemlendi (Şekil 5.15).



Şekil 5.15: Altının Geri Kazanılmasına Santrifüj Süresi Etkisi (n=4)

### 5.3 Analitik Uygulama

Yöntemin gerçek örneklere uygulaması endüstriyel atık su ve bakır elektroliz küvlerinden alınan elektrolitte altın tayini yapılarak gerçekleştirildi. Ni kaplı bakır telde de altın tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntemin doğruluğu standard ekleme ile test

edildi (Tablo 5.10). Geri kazanma değerlerin kantitatif olarak bulunması yöntemin bağıl hatasının bir istisna (atık su 0,62 µg) ile en büyük hata -% 6,5'di. Gerek atık suyun gerekse elektroliz çözeltisinin karmaşık matriksi düşünüldüğünde, yöntemin oldukça seçimli olduğunu ifade etmek mümkündür.

**Tablo 5.10:** Endüstriyel Atık Su, Bakır Elektroliz Çözeltisi ve Saf Nikel Kaplı Bakır Tel Analizi(n=4)

Örnek	µg,			
	Eklene, µg	Bulunan, µg $x_{ort} \pm s,$	% Geri kazanım (R)	% B.S.S.
Endüstriyel	-	-	-	-
Atık Su	0,62	0,58 ± 0,03	93,5 ± 5,5	5,2
	1,25	1,21 ± 0,03	96,8 ± 2,0	2,5
Elektroliz çözeltisi*	-	-	-	-
	0,62	0,58 ± 0,04	94,2 ± 4,7	6,9
	1,25	1,20 ± 0,08	95,4 ± 6,2	6,7
0,30 mm	0	-	-	-
Ni kaplı tel	1,25	1,19 ± 0,02	95,4 ± 2,0	1,7
	2,5	2,35 ± 0,01	93,9 ± 0,5	0,6

\* Elektroliz çözeltisi 200 kat seyreltilip kullanıldı. Ana örnekteki bakır derişimi 7210 mg/L olarak ölçüldü.

#### 5.4 Analitik Değerlendirme

Yöntemin doğruluğu analiz edilen gerçek numunelere standard ekleme yöntemi uygulanarak kontrol edildi. Buna göre 77,5 and 312 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında bağıl hata - % 6,5'dan büyük değildi. Bağıl standard sapma ise % 0,6 ile % 6,9 arasında elde edildi. Teorik deriştirme faktörü 8 ml örnek hacmi ve son hacim 0,4 ml alınarak 20 olarak hesaplandı. Gözlenebilme sınır (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 5,50 µg L<sup>-1</sup> ve 22,50 µg L<sup>-1</sup> olarak bulundu.

## 5.5 Yöntemin Litaratürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Yöntem, son zamanlarda altının belirlenmesi için kullanılan diğer metotlarla karşılaştırıldı. Tablo 5.11’ de karşılaştırmalar görülmektedir.

**Tablo 5.11:** Geliştirilen Yöntem ve Literatür Karşılaştırılması

Zenginleştirme Metodu	Tayin Metodu	Analit	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	LR, $\mu\text{g L}^{-1}$	RSD, %	Kaynaklar
Kinetik	Spektrofotometrik	Au	5,5	90-2,900	2,5	[48]
Anyon Değişirme	ETAAS	Au	0,27	-	5,6	[47]
SPE	Spektrofotometri	Au	0,02	100-3,000	2,18	[51]
Anyon Değişim	NAA	Au	0,01-0,02	-	-	[49]
FIA	FAAS	Au	3,1	-	$\leq 2,5$	[50]
DLLME	GFAAS	Au	0,005	0,03-0,5	4,2	[23]
DLLME	FAAS	Au	5,50	77.5 -312	0.6-6.9	Bu Çalışma



## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, bulunduğu ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimde bulunan Altının zenginleştirilmesi amacıyla bir dispersif sıvı - sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirildi. Değişkenlerin optimizasyonu için MINITAB 13.1 istatistik programı ile Plackett Burman faktöriyel tasarımı kullanıldı. Yöntemin tayin basamağında alevli AAS kullanıldı. Yöntem çeşitli örneklere uygulandı. Geliştirilen yöntem için optimum şartların araştırılmasına yönelik yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar aşağıda incelenmiştir.

Altının dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile deriştirilmesi için optimum çalışma şartları belirlendi. Optimum şartların eldesi için kullanılan faktöriyel tasarım ile önce dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsü belirlendi (Tablo 5.2 ve Tablo 5.3). Değişkenlerin rastgele kombinasyonu ile oluşturulan deneysel şartlarda yapılan çalışmalarda Altının kantitatif geri kazanımı için, ekstraksiyon çözücü türü kloroform, dispersif çözücü türü aseton seçildi (Tablo 5.4).

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminde Au kantitatif tayini için çözücü türlerinin belirlenmesinden sonra, ekstraksiyon ve dispersif çözücü hacimleri, HCl derişimi, örnek hacmi ve şelatlaştırıcı ligant hacminin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için kısmi Faktöriyel Dizayn olan Plackett Burman Dizayn seçilmiştir (Tablo 5.5). Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, Au kantitatif geri kazanımı için, örnek hacmi 5 mL, HCl derişimi 1 M, Rodamin miktarı 10 µg, kloroform hacmi 500 µL ve aseton hacmi 1000 µL olarak belirlendi (Tablo 5.6).

Altın elde edilen geri kazanım değerleri % 95 güven seviyesinde faktöriyel tasarımda varyans analizi yapılarak, her bir faktör için T ve P değerleri bulunmuştur (Tablo 5.8). Pareto Kart etki değerlerine göre, Rodamin miktarı referans hattını geçtiği için, ekstraksiyon üzerinde etkisi olduğuna karar verilmiştir. (Şekil 5.5)

Deneysel faktörlerin birbiri ile etkileşimleri incelenirken (Şekil 5.6), DLLME yöntemi ile altının önderiştirilmesinde, rodamin ile örnek hacmi, HCl derişimi, değişkenlerinin birbirlerini çok etkilemedikleri; ancak dispersif çözücü hacmi ile HCl derişimi ve örnek hacmi değişkenlerinin birbirleri ile etkileşimleri görölmektedir. Ayrıca, altının ekstraksiyonu için rodamin miktarı değişkeni oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu ve ekstraksiyon çözücü miktarının ekstraksiyon veriminde etkisinin önemsiz olduğu Şekil 5.7’te görölmektedir.

Plackett Burman Dizaynın değerlendirmesi sonucunda ligant miktarı taraması yapılmasına karar verilmiştir. Optimum ligant miktarını belirlemek amacıyla, model çözeltilere 5-20 µg aralığında rodamin eklenerek altının kantitatif geri kazanma verimi incelendi (Şekil 5.8). Optimum ligant miktarı 10 µg olarak bulundu.

Ekstraksiyon yönteminde altının geri kazanımı için dispersif çözücü hacminin etkisi incelendi. Bu nedenle dispersif çözücüsü olarak kullanılan asetonun, miktarını 750 -1500 µL aralığında değiştirerek altının geri kazanım değerleri verildi. (Şekil 5.9) Altının kantitatif geri kazanımı için en iyi verim 1000 µL aseton kullanımında gerçekteştiği göröldü.

Altının geri kazanımına örnek hacminin etkisini incelemek için optimum şartlarda veriler sabit tutularak yapılan deneyler ile örnek hacminin 3- 10 ml arası taranarak 5 ml optimum olarak düşünölen örnek hacminin 8 ml kullanılan deney sonucunda daha yüksek verim elde edilebildiği görölmüştür. (Şekil 5.10)

Altının DLLME ile önderiştirilmesinde ekstraksiyon çözücü hacminin etkisi incelendi. Böylelikle ekstaksiyon çözücüsü olarak kullanılan kloroform hacmi 250-750 µl aralığında değiştirilerek kullanıldı ve en yüksek verime 500 µl kloroform kullanıldığında ulaşıldı. (Şekil 5.11)

HCl derişimini belirlemek için optimum deney şartları altında HCl derişim değeri 0-1.5 arasında incelendi ve kantitatif olarak geri kazanma değerleri elde edildi. (Şekil 5.12) En yüksek geri kazanım değeri ise 1 M HCl ortamında elde edilmiştir. Bu nedenle altın için örnek çözeltisinin 1M HCl içermesi gerektiği bulunmuştur.

Ekstraksiyon yönteminde, sulu çözeltiye tuz ilavesinin, ekstraksiyon verimini arttırdığı bilinen bir yaklaşımdır. Tuz etkisinin incelenmesinde genellikle bu amaç için NaCl kullanılır. DLLME ile altının önderiştirilmesinde sulu çözeltinin iyon şiddetinin etkisinin araştırılması amacıyla sulu çözeltide NaCl miktarı % 0-10 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirildi. (Şekil 5.13) Deneyler sonucunda tuz ilavesinin geri kazanım değerini çok etkilemediği için ortama tuz ekmeden deneylere devam edilmiştir.

Yöntemin seçimliliğini ve gerçek örneklere uygulanabilirliğini kontrol etmek için sentetik olarak hazırlanan bazı alkali, toprak alkali metal ve ağır metallerle bazı anyonları içeren çözeltiden altının geri kazanılması incelendi (Tablo 5.9) Bulunan maksimum yabancı iyon derişimleri, yöntemin doğal su örneklerine ve bazı metallerdeki eser düzeydeki altın tayinlerinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Altının DLLME ile önderiştirilmesi işleminde, diğer bir işlem basamağı santrifüj ile organik fazın sulu fazdan ayrılmasıdır. Diğer deney şartlarını sabit tutarak 1000 rpm – 4000 rpm'lik santrifüj devirleri arasında değerlendirildi. Optimum santrifüj devri olarak 3000 rpm olarak seçilmiştir (Şekil 5.14).

DLLME ile önderiştirmede, santrifüj süresinin altının geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Sabit deney şartları altında, 0 – 8 dk aralığında santrifüjlendi, santrifüj süresi 3 dakikanın yeterli olduğu bulunmuştur (Şekil 5.15).

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen DLLME yöntemi endüstriyel atık su, bakır elektroliz küvlerinden alınan elektrolit çözeltisinde ve Ni kaplı bakır telde altın tayinine uygulanmıştır (Tablo 5.10). Yöntemin doğruluğu analiz edilen gerçek numunelere standard ekleme yöntemi uygulanarak kontrol edildi. Buna göre 77,5 and 312  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında bağıl hata - % 6,5'dan büyük değildi. Bağıl standard sapma ise % 0,6 ile % 6,9 arasında elde edildi.

## KAYNAKLAR

- [1] Sert, R., 2011. Bazı Eser Metal İyonlarının 4-(2-Piridilazo)-Rezersinol şelatları Olarak Amebrlite XAD-7 Kolonuyla Önderiştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli
- [2] Minczevki, J., Chwastowska, J., and Dybezynski, R., 1982. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, *John Wiley and Sons*, New York
- [3] Vandecasteele, C., and Block C.B., 1997. Modern Methods for Trace Element Determination, p.1-7, *John Wiley and Sons*, Chichester
- [4] Elyas, N., 2011. Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Eser Düzeydeki Antimon (III) Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli
- [5] Mizuike, A., 1983. Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, *Springer-Verlag*, Berlin
- [6] Elçi, L., Arslan, Z., Tyson, F.J., 2000. 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
- [7] Didi, M.A., Sekkal, A.R., Villemin, D., 2011. 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
- [8] Lemos, V.A. , Franc, R. S. , Moreira, B. O., 2007. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Separation and Purification Technology*, **54**, 349–354
- [9] Arthur, C.L. and Pawliszyn, J., 1990. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, *Analytical Chemistry*, **62**, 2145-2148
- [10] Zhang, Z., Yang, M.J., Pawliszyn, J. 1994. Solid phase microextraction: A new solvent-free alternative for sample preparation, *Analytical Chemistry*, **66**, 844A–853A

- [11] **Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S.**, 2004. Developments in hollow fibre-based, liquid- phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, **23** (1).
- [12] **Durukan, İ., Şahin, Ç.A., Bektaş, S.**, 2011. Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method, *Microchemical Journal*, **98**, 215-219
- [13] **Moghadam, M., Dadfarnia, S., Shabani, A.**, 2011. Speciation and determination of ultra trace amounts of chromium by solidified floating organic drop microextraction (SFODME) and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 169-174
- [14] **Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Liang, Y.**, 2004. 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.
- [15] **Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C.**, 2009. 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.
- [16] **Kartal, A.A.**, 2004. Bazı Fenolik Bileşiklerin Kromatografik Tayinleri, *Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli
- [17] **Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M.-R.M., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani, S.**, 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, **1116**, 1-9.
- [18] **Rezaee, M., Yamini, Y. and Faraji, M.**, 2010. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method, *Journal of Chromatography A*, **1217**, 2342-2357.
- [19] **Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A.**, 2010. Liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, **29**, 1-14.
- [20] **Mahugo-Santana, C., Sosa-Ferrera, Z., Torres-Padro'n, M.E., Santana-Rodri'guez, J. J.**, 2011. Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants, *Trends in Analytical Chemistry*, **30** (5), 731-748.
- [21] **Pena-Pereira, F., Lavilla, I. and Bendicho, C.**, 2010. Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, **29** (7), 617-622.

- [22] **Johrami, E.Z., Bidari, A., Assadi Y., Hosseini, M.R.M. and Jamali, M.R.,** 2007. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry Ultra trace determination of cadmium in water samples, *Analytica Chimica Acta*, **585**, 305-311.
- [23] **Shamsipur, M., and Ramezani M.,** 2008. Selective determination of ultra trace amounts of gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction, *Talanta*, **75**, 294-300
- [24] **Naseri, M.T., Hosseini, M.R.M., Assadi, Y. and Kaini, A.,** 2008. Rapid determination of lead in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **75(1)**, 56-62.
- [25] **Mallah, M.H., Shemirani, F. and Maragheh, M.G.,** 2008. Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **278**, 97-102.
- [26] **Jiang, H., Qin, Y., and 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.
- [27] **Kokya, T.A. and Farhadi, K.,** 2009. 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.
- [28] **Hemmatkhah, P., Bidari, A., Jafarvand, S., Hosseini, M.R.M. and Assadi, Y.,** 2009. Speciation of chromium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry, *Microchim Acta*, **166**, 69-75.
- [29] **Mohammadi, S. Z., Afzali, D., Taher, M.A. and Baghelani, Y. M.,** 2009. Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction for the separation of trace amounts of silver ions in water samples and flame atomic absorption spectrometry determination, *Talanta*, **80**, 875-879.
- [30] **Mohammadi, S.Z., Afzali, D., and Baghelani, Y. M.,** 2009. Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of copper ions, *Analytica Chimica Acta*, **653**, 173-177.
- [31] **Rivas, R.E., Lopez-Garcia, I., and Hernandez-Cordoba, M.,** 2009. Speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters using dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **64**, 329-333.

- [32] **Tabrizi, A. B.**, 2010. Development of dispersive liquid-liquid microextraction method for iron speciation and determination in different water samples, *Journal of Hazardous Materials*, **183**, 688-693.
- [33] **Liang, P., and Peng, L.**, 2010. Determination of silver(I) ion in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with dispersive liquid-liquid microextraction, *Microchim Acta*, **168**, 45-50.
- [34] **Kagaya, S., Takata, D., Yoshimori, T., Kanbara, T. and 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.
- [35] **Seresthi, H., Khojeh, V. and Samadi, S.**, 2011. 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.
- [36] **Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. and 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
- [37] **Jia, X., Han, Y., Wei, C., Duan, T. and Chen, H.**, 2011. Speciation of mercury in liquid cosmetic samples by ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**, 1380-1386
- [38] **Rojas S., Ojeda B., Pavón C.** , 2012. Determination of iron by dispersive liquid-liquid microextraction procedure in environmental samples, *American Journal of Chemistry* , **2(1)**, 28-32
- [39] **Adak, L.**, 1987. *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği, İstanbul
- [40] **Roberts. S.**,1994. The Encyclopedia Americana, International Edition, **Volume 13**.
- [41] **Url-1** < <http://www.msxlabs.org> >, 2011
- [42] **Url-2** < <http://tr.wikipedia.org> >, 2011
- [43] **Sönmez, S.**, 2010. Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.

- [44] **Büyükbas, H.**, 2004. Amberlite XAD 1180-PAN Selat Yapıcı Reçine Kullanarak Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.*
- [45] **Livkebabcı, A.**, 2007. N-benzoil-N-fenilhidroksilamin Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cu ve Fe İyonlarının FAAS ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.*
- [46] **Zgola-Grzes'kowiak, A. and Grzes'kowiak, T.**, 2011. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, **Vol. 30**, No. 9
- [47] **Matsubara, I., Takeda, Y., and Ishida, K.**, 2003. Simple and Rapid Determination of Trace Amounts of Gold (III), Palladium (II) and Platinum (IV) in Industrial Waste Solutions after Recovery of Noble Metals by Combined Use of GFAAS and Anion-Exchange Separation, *Analytical Sciences*, **19(10)**, 1427
- [48] **Rancic, S., Nikolic-Mandic, S.D., Mandic, Lj.**, 2005. Kinetic Spectrophotometric Method for Gold (III) Determination, *Analytica Chimica Acta*, **547(1)**, 144-149
- [49] **Kumar, S., Verma, R., Gangadharan, S.**, 1993. Application of poly(aniline) as an ion exchanger for the separation of palladium, iridium, platinum and gold prior to their determination by neutron activation analysis, *Analyst*, **118**, 1085-1087
- [50] **Liu, P., Pu, Q., Sun, Q., Su, Z.**, 2003. Interference-free determination of trace levels of gold and palladium in geological and metallurgical samples by flame atomic absorption spectrometry coupled with a flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation system, *Journal of AOAC International.*, **86(4)**, 839-45.
- [51] **Hu, Q., Chen, X., Yang, X., Huang, Z., Chen, J., Yang, G.**, 2006 Solid phase extraction and spectrophotometric determination of Au (III) with 5-(2 – Hydroxy – 5 – nitrophenylazo) – thiorhodanine, *Analytical Sciences*, **22**, 627-30.
- [52] **Clark, P., Tugwell, P., Bennet, K., Bombardier, C., Shea, B., Wells, G., Suarez-Almazor, ME.**, 2000. Injectable gold for rheumatoid arthritis, *Cochrane Database Syst Rev.* 2000;(2):CD000520.
- [53] **Winston, U., Rutledge, M.D.** 1931. Lupus Erythematosustreatment with gold preparations, *Arch Derm Syphilol*, **23(5)**:874-883



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Tuba ARSLAN

**Doğum Yeri ve Tarihi:** DENİZLİ / 22.05.1986

**Lisans Üniversite:** Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

