

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

**İYONİK SIVI TEMELLİ DİSPERSİF SIVI-SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR, KURŞUN,
ALTIN, PALLADYUM DERİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURAK AKSOY

DENİZLİ, ARALIK, 2017

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



**İYONİK SIVI TEMELLİ DİSPERSİF SIVI-SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR, KURŞUN,
ALTIN, PALLADYUM DERİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURAK AKSOY

DENİZLİ, ARALIK, 2017

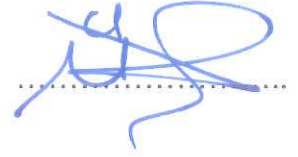
KABUL VE ONAY SAYFASI

Burak AKSOY tarafından hazırlanan “İYONİK SIVI TEMELLİ DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR,KURŞUN, ALTIN,PALLADYUM DERİŞTİRİLMESİ ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.12.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof.Dr. Ümit DİVRİKLİ
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Prof.Dr. Kenan DOST
Celal Bayar Üniversitesi



Üye
Prof.Dr. Latif ELÇİ
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/12/2017 tarih ve 51/17 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof.Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri tarafından 2013FBE010 nolu proje ile desteklenmiştir.

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


BURAK AKSOY

ÖZET

İYONİK SIVI TEMELLİ DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE BAKIR, KURŞUN, ALTIN, PALLADYUM DERİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
BURAK AKSOY
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÜMİT DİVRİKLİ)

DENİZLİ, ARALIK - 2017

Bu çalışmada, çeşitli doğal su, atık su, ve musluk suyu örneklerinde bulunan bakır, kurşun, altın ve palladyum zenginleştirilmesinde, ekstraksiyon çözücüsü olarak, 1-hekzilpiridinyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı kullanarak dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. İyonik sıvının çözüldüğü asetonitril, dispersif çözücü olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası analit derişimleri, mikro örnekleme injeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II)'nin ekstraksiyon verimi üzerine örnek çözeltisinin pH'ı, ligand olarak kullanılan ditizon miktarı, iyonik sıvı miktarı gibi analitik parametreler optimize edilmiştir. 8 mL örnek hacmi, 0.25 mg ditizon, 70 mg iyonik sıvı optimum koşullar belirlendi ve bu koşullarda kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Derişirme faktörü 16 olarak bulundu.

Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, yöntem çeşitli su örneklerindeki bakır, kurşun, altın ve palladyum tayinine uygulandı. Yöntemin doğruluğu endüstriyel atık su standart referans madde (SPS-WW2 BATCH 114) ile kontrol edildi. DLLME- AAS yönteminde gözlenebilme sınırları Cu (II) için 2,22 µg/L, Pb (II) için 2,48 µg/L, Au (II) için 3,21 µg/L, ve Pd (II) için 2,65 µg/L olarak bulunmuştur (3s, N=16).

ANAHTAR KELİMELER: İyonik Sıvı, Bakır, Kurşun, Altın, Palladyum, DLLME, Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ABSTRACT

A MICROEXTRACTION TECHNIQUE BASED ON IONIC LIQUID FOR COPPER, LEAD, GOLD, PALLADIUM PRECONCENTRATION

MSC THESIS
BURAK AKSOY
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. ÜMİT DİVRİKLİ)

DENİZLİ, DECEMBER - 2017

In this study, ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction method has been developed for enrichment copper, lead, gold and palladium in the various natural waters, wastewater and tap water samples. 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate solution was used as the ionic liquid in this method. Acetonitrile was used dispersive solution. Analytical concentrations after extraction were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) with microsample injection system.

The analytical parameters such as the pH of the sample solution, the amount of dithizon used as the ligand, the amount of ionic liquid that are effective on the extraction yield of Cu (II), Pb (II), Au (II) and Pd (II) have been optimized. The correctness of the proposed method was checked using addition/recovery tests on water samples. developed method lastly was applied to the analysis of the anode slime analytical content. Under the optimum conditions, *i.e.*, sample volume: 8 mL, amount of dithizone: 0.25 mg, amount of ionic liquid : 70 mg, a quantitative recovery value was obtained. Enrichment factor was found to be 16.

After the optimization of the variables was established, the method was applied to various water samples and dry mint. The accuracy of the method was controlled with industrial waste water standard reference material (SPS-WW2 BATCH 114). The detection limits for Cu(II), Pb(II), Au(II) and Pd (II) in the determination by DLLME-AAS (3s, N=16) were found to be 2,22 µg/L, 2,48 µg/L, 3,21 µg/L and Pd (II) için 2,65 µg/L, respectively.

KEYWORDS: Ionic Liquid, DLLME, Copper, Lead, Gold, Palladium, Atomic Absorption Spectrometry

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ	3
2.1 Eser Element.....	3
2.2 Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi	4
Zenginleştirme Yöntemlerinde Değerlendirme Kriterleri.....	5
3. SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ (LIQUID PHASE MICROEXTRACTION: LPME)	7
3.1 Genel Bilgi	7
3.2 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)	10
3.3 DLLME ile Metal Tayini Çalışmaları	12
4. İYONİK SIVILAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ	15
5. GEREÇ ve YÖNTEM	19
5.1 GEREÇ.....	19
5.1.1 Kullanılan Aletler	19
5.1.2 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	20
5.1.3 Çalışmada Kullanılan Tampon Çözeltiler.....	21
5.2 Örneklerin Hazırlanması	21
5.3 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon İşlemi	22
5.4 Optimizasyon Çalışmaları ve Bulgular	23
5.4.1 Analitlerin Geri Kazanma Verimine pH Etkisi.....	23
5.4.2 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Ditizon Miktarının Etkisi	24
5.4.3 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Dispersif Çözücü Türünün Etkisi.....	25
5.4.4 Analitlerin Geri Kazanma Verimine İyonik Sıvı Miktarının Etkisi	26
5.4.5 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Ekstraksiyon Süresinin Etkisi	27
5.4.6 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Santrifüj Devrinin Etkisi	28
5.4.7 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Santrifüj Süresinin Etkisi	29
5.4.8 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Örnek Hacminin Etkisi.....	30
5.4.9 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Tuz Etkisi	31
5.4.10 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi	32
5.5 Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi	34
5.6 Gerçek örnek analizleri.....	41
5.6.1 İçme suyu analizi	41
5.6.2 Atık su analizi	43
5.6.3 Standart referans madde analizi.....	43
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	45
7. KAYNAKLAR.....	49
8. ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 5. 1 1-Hekzilpiridinyum Hekzaflüorofosfat Yapısı	20
Şekil 5. 2 Ditizon Yapısı	20
Şekil 5. 3 DLLME deneysel akış şeması(Ojeda ve Rojas, 2009)	23
Şekil 5. 4 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (N=4)	24
Şekil 5. 5 Cu (II), Pb(II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına ditizon miktarının etkisi (N=4).....	25
Şekil 5. 6 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü türünün etkisi (N=4).....	26
Şekil 5. 7 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına iyonik sıvı miktarının etkisi (N=4).....	27
Şekil 5. 8 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi (N=4).....	28
Şekil 5. 9 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj devrinin etkisi (N=4)	29
Şekil 5. 10 Cu(II), Pb(II), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi (N=4)	30
Şekil 5. 11 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi (N=4)	31
Şekil 5. 12 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına tuz miktarının etkisi (N=4).....	32
Şekil 5. 13 Cu (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu	34
Şekil 5. 14 Cu (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu	35
Şekil 5. 15 Pb (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	35
Şekil 5. 16 Pb (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu.....	36
Şekil 5. 17 Au (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu	36
Şekil 5. 18 Au (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu	37
Şekil 5. 19 Pd (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu.....	37
Şekil 5. 20 Pd (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu	38

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4. 1 Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvıların formülleri ve kısaltmaları(Koel,2009).....	17
Tablo 5. 1 Cu (II) , Pb (II), Au (II) ve Pd (II) İyonlarının Önderiştirilmesinde Yabancı İyon Etkisi (Cu: 0.5 µg mL ⁻¹ , N=4; Pb: 2 µg mL ⁻¹ , N=4; Au: 1 µg mL ⁻¹ , N=4; Pd: 1 µg mL ⁻¹ , N=4).....	33
Tablo 5. 2 Cu(II), Pb(II), Au (II), Pd (II)'nin DLLME yöntemiyle zenginleştirilmesi için analitik veriler	40
Tablo 5. 3 Çeşitli su örneklerindeki Cu (II), Pb(II),Au(II) ve Pd(II) geri kazanım değerleri (N=3).....	42
Tablo 5. 4 Atık su örneklerindeki Cu(II), Pb(II), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanım değerleri, (N=3, $x_{ort} \pm s$).....	43
Tablo 5. 5 Endüstriyel atık suda bakır ve kurşun tayini (N=3).....	44

SEMBOL LİSTESİ

L	:	Litre
mg	:	Miligram
µg	:	Mikrogram
mL	:	Mililitre
°C	:	Santigrat Derece
min	:	Dakika

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	: Atomik Emisyon Spektrometresi
BSS	: Bağlı Standart Sapma
CFME	: Sürekli Akış Mikroekstraksiyon
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DI-SDME	: Direkt Tek Damla İle Mikroekstraksiyon
DLLME	: Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon
Dz	: Ditizon
EDL	: Elektrotsuz Boşalım Lamba
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
HBCD	: Heksabromoksilododesan diyasteromerler
HF-LPME	: Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
HS-SDME	: Tepe Boşluğu Tek Damla Mikroekstraksiyon
IL-DLLME	: İyonik Sıvı Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
IE	: İyon Değişimi
LLE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
LLLME	: Sıvı-Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
LOD, GS	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ, TS	: Tayin Sınırı
LPME	: Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
OKL	: Oyuk Katot Lambası
SDME	: Tek Damla Mikroekstraksiyon
SFODME	: Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu

ÖNSÖZ

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

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

Yüksek lisans öğrenimim esnasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, yorumları ve eleştirileriyle bana destek veren Doç.Dr. Ayşen HÖL, Doç.Dr. Abdullah AKDOĞAN ve Öğr.Görevlisi Osman ÇAYLAK hocalarıma ve tez çalışmalarım esnasında birlikte çalıştığım arkadaşlarım Funda ALTUN, Erkan AKSOY ve Elvin SADIGOV' a teşekkür ederim.

Ayrıca finansal olarak 2013FBE010 numara ile çalışmamı desteklediği için Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve yüksek lisans öğrenimim esnasında yardımlarını gördüğüm Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

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

Burak AKSOY

1. GİRİŞ

Endüstrinin ilerlemesiyle beraber canlıların yaşamını sürdürdüğü tabiatta, ağır metal düzeyleri artmıştır. Doğada çeşitli formlarda bulunan ağır metaller, yüksek konsantrasyonda vücuda alındığında, canlının biyolojik yapısı üzerinde ciddi şekilde tahribatlara neden olabilmektedirler. Bazı ağır metallere uzun süre maruz kalınması halinde kanser vakaları görülebilir veya yüksek dozda kısa süre maruz kalınması direk ölümle sonuçlanabilir.

Toksik etkileri nedeniyle doğal su, toprak ve sediment gibi çeşitli çevresel örneklerin yanı sıra, çeşitli gıda ürünlerinde, hayvan ve insan doku ve sıvılarında ağır metal iyonlarının tayinine ilgi artan hızla devam etmektedir. İnsan ve diğer canlılardaki yararlı eser element düzeyleri, belirli sınırlar içinde olması gerektiği bilinmektedir. Dolayısı ile bu konudaki hassasiyeti artırmaktadır. Diğer yandan teknoloji ve sanayi açısından da eser elementlerin türü ve derişim düzeyi oldukça önemlidir. İleri teknoloji ürünü malzemelerde kullanılan eser düzeydeki elementler, malzemenin fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Sanayi ürünlerinin eser element içerikleri bazen sağlık için riskli olabilmektedir. Bu yüzden çevre dostu ürün üretimi ve ürün kalite kontrolü eser element analizinin bir başka ilgi alanıdır. Gıdalardaki eser element düzeylerinin insan sağlığı açısından önemi gün geçtikçe daha iyi anlaşılakta ve bunların düzeylerinin bilinmesi ve izlenmesi gerekmektedir (Sert, 2011).

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

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

yöntemler kullanılmaktadır. Bu önderiştirme yöntemlerin hepsinin temel prensibi sulu fazdan ikinci bir faza analitin geçirilmesini esas alır. Son zamanlarda bu yöntemlerde karşılaşılan yetersiz zenginleştirme faktörleri, zaman kaybı, yüksek miktarda çözücü kayıpları gibi dezavantajlar, yeni yöntemlerin denenmesi gerekliliğini oluşturmuştur. Bu yöntemler arasında son yıllarda popüler olan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi gelmektedir. DLLME, sulu çözeltilerden eser düzeydeki metallerin zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde amaç, sulu fazda ligant ile kompleks oluşturmuş olan analitin, küçük hacimde ekstraksiyon çözücüsü kullanarak, ikinci bir faza geçirmektir (Elyas, 2011).

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

Yapılan tez çalışmasında, atomik absorpsiyon spektrometresi ile sulu çözeltilerde eser düzeydeki Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II)' nin mikroekstraksiyon yöntemlerinden biri olan dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon ile tayini araştırıldı. Eser düzeyde çalışılan Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II), ligant olan ditizon ile kompleks haline getirilerek, etkinleştirilmesi sağlandı. Daha sonra Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II)' nin ditizon ile kompleksleri, ekstraksiyon çözücüsü olan iyonik sıvı içerisinde toplandı. Sediment fazın buharlaştırılmasından sonra, asit yardımı ile çözünürleştirilen eser düzeydeki metaller, çözelti ortamına alınarak, alevli AAS' de tayin edildi. Amaçlanan yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini etki eden pH, ligant miktarı, ekstraksiyon çözücü cinsi ve hacmi, dispersif çözücü cinsi ve hacmi, ekstraksiyon süresi, santrifüj devri ve süresi gibi değişkenler optimize edilmiştir. Optimum koşullarda DLLME-FAAS yönteminin gözlenebilirlik sınırı, duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliğinin yanısıra, deriştirme yönteminin geri kazanma değeri, deriştirme faktörü gibi analitik ölçütlerle yöntem analitik açıdan değerlendirilmiştir. Optimize edilen yöntem gerçek numunelere uygulanmıştır.

2. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

2.1 Eser Element

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

İlk eser element analizi, 1879 yılında Gutzeit tarafından Marsh testi temel alınarak yapılan nitel arsenik tayinidir (Minczewski ve ark., 1982). Minczewski derişim aralıklarını, eser: % 10^{-1} - 10^{-3} , mikroeser: % 10^{-4} - 10^{-6} , ultramikroeser: % 10^{-7} - 10^{-9} , submikroeser: % 10^{-10} - 10^{-12} olarak tanımlamıştır. Yaygın olarak eser element derişim aralığı % 10^{-2} - 10^{-6} olarak verilirken, 10^{-6} altındaki derişimler ultraeser olarak bilinmektedir (Minzewski, 1982).

Eser elementler, matriks olarak adlandırılan örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilirler. Bu ortamlara örnek olarak metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, organik ve biyolojik maddeler verilebilir. Farklı ortamlarda, aynı derişimde bulunan eser elementlerin, farklı analitik sinyaller oluşturması matriks (ortam) etkisi olarak tanımlanmaktadır. Bu etkinin önlenmesi için standartlarla, örneğin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekir. Eser ağır metal iyonlarının analizlerinde karşılaşılan temel problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1) Eser element derişiminin doğrudan tayinin yapılamayacak kadar küçük olması,

- 2) Çok küçük miktarlardaki başlangıç örneğindeki ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi,
- 3) Analizi yapılacak eser elementin çok büyük bir örnekten ayrılması,
- 4) Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini arttırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamak.

Eser elementlerin aletsel tayinlerinde gözlenebilir bir sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişimlerinin tayin sınırının üzerinde olması gereklidir. Birçok durumda eser elementin içinde bulunduğu ortam, tayin üzerine olumsuz etki yapar. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Eser analizde örnek alma basamağında eser analiz problemi başlar. Özellikle katılar, homojen olmayan eser element dağılımı gösterebilir. Bu durumda örnek alma başlı başına önemli bir problem olabilmektedir. Uygun örneğin alınması halinde, tayinde kullanılacak aletsel tekniğin tayin sınırındaki sınırlamalar diğer bir problemi oluşturur. Aksi takdirde gözlenebilir bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır (Tokalıoğlu 1993, Çetin 2006).

2.2 Eser Elementlerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

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. Eser element analizlerinde kullanılan zenginleştirme yöntemleri ile tayin yönteminde şu gelişmeler sağlanır.

- Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- Ayırma işlemi ile elementler bilinen bir ortama alındığı için, standartlarla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır (Gülmez 2010).

Zenginleştirme Yöntemlerinde Değerlendirme Kriterleri

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir ve aşağıdaki formülle hesaplanır (Mizuike 1983).

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

Burada:

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin miktarı

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, % 100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında % 90 veya % 95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir.

İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır ($R_{T/M}$) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

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

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

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

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

Diğer önemli ölçütler deneysel ve teorik deriştirme faktörleridir. Deneysel deriştirme faktörü (EF: enhancement factor) önderiştirmeli ve önderiştirmesiz kalibrasyon doğrularının eğimleri oranı olarak bilinir. Teorik deriştirme faktörü (PF: preconcentration factor) önderiştirme öncesi örnek hacminin, önderiştirme sonrası ulaşılan analiz çözeltisi hacmine oranıdır. Bu iki değerin birbirine yakınlığı hem

kantitatif geri kazanım göstergesidir hem de iyi bir performans ölçütüdür. Analitik yöntemlerin değerlendirilmesinde gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı vazgeçilmez faktörlerdir. Özellikle bir önderiştirme yöntemi ile bir tayin tekniğinin kombinasyonun en önemli amaçlarından birisi bu iki ölçütte önemli iyileştirme sağlamaktır. Gözlenebilme sınırı (LOD: Limit of Detection), zemin gürültüsünden belirli bir güven düzeyi ile ayırt edilebilen sinyale karşılık gelen derişim olarak tanımlanır. Tayin sınırı (LOQ: Limit of Quantification), uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı tayin edilebilen derişim olup, LOD ile benzer bir yolla hesaplanmakla birlikte farklı güven düzeyi ile hesaplanır (Sert 2011).

Eser element analizinde örnek alma, aletin gözlenebilme sınırının uygun olmaması, örneğin bulunduğu ortamın uygun olmaması (matriks etkisi), kalibrasyon için uygun standartların bulunmasındaki güçlükler, doğrudan tayin için örneğin fiziksel ve kimyasal formunun uygun olmaması önemli problemlerdendir. Bu problemlerin ilk üçünün giderilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme işlemleri uygulanır. Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları, ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrolitik zenginleştirme, uçuculaştırma, iyon değıştirme, adsorpsiyonla zenginleştirme sayılabilir.

3. SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ (LIQUID PHASE MICROEXTRACTION: LPME)

3.1 Genel Bilgi

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metodunun daha basitleştirilmiş ve minyatürize hale getirilmiş şekli olan sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemi son yıllarda daha popüler olmaya başlamıştır. Sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemi daha az örnek hacmi ve daha az ekstraksiyon çözücüsü kullanılarak, çevre dostu olmayı başarmış bir yöntemdir. Sıvı faz mikro ekstraksiyonun uygulaması analitleri içeren model çözeltiden, su ile karışmayan küçük hacme sahip olan ekstraksiyon çözücüsü ortamına analitlerin geçişi olarak tanımlanabilir (Sarafraz-Yazdi ve Amiri, 2010).

Sıvı faz mikroekstraksiyon dört ana kategoriye ayrılır:

I. Tek damla mikroekstraksiyon (Single Drop Microextraction: SDME)

i)Direkt tek damla mikroekstraksiyon (Direct single-drop microextraction: DI-SDME)

ii)Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (Headspace single-drop microextraction: HS-SDME)

iii)Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Liquid-liquid-liquid microextraction: LLLME)

iv)Sürekli akış mikroekstraksiyon (Continuous-flow microextraction: CFME)

II. Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (Hollow Fibre Liquid-Phase Microextraction: HF-LPME)

III. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (Solidified Floating Organic Drop Microextraction: SFODME) (Dadfarnia ve Shabani, 2010)

IV. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction: DLLME) (Pena-Pereira ve diğ., 2009)

Bu tekniklerin hepsinin amacı klasik LLE'ye göre daha az örnek hacmi (2-10 mL) ve çok küçük organik faz (3-5 µL) kullanımıdır. Zenginleştirme faktörleri oldukça yüksektir. Bu yöntemler daha çevreci, daha ekonomik ve daha az işlem basamağı içermesi gibi üstünlüklere sahiptir. (Psillakis ve Kalogerakis, 2002). Bunların farklılıkları sulu faz ile çözücünün etkileşim şekilleri ile ilgilidir. (Pinto ve diğ., 2010).

Tek Damla Mikroekstraksiyon (SDME)

Büyük örnek hacminden çok küçük bir damla içine (ekstraktant faz) analitlerin geçişini esas alan hızlı, basit, düşük maliyetli ve neredeyse çözücüsüz (solvent free) örnek hazırlama tekniğidir. Bu teknikte, ekstraksiyon ortamı tek damladır. Yaklaşık 1–10 µL ekstraksiyon çözücüsü kullanarak işlem yapılır. Bununla ilgili ilk çalışmalar 1997 yılında başlayıp, ilk bilimsel yayın 2003 yılında Chamsaz'ın GF-AAS ile As (III) ve toplam arsenik tayini yapması ile bulunmuştur (Dadfarnia ve Shabani, 2010). SDME'nin analitlerin ekstrakte edilmesinde, doğrudan tek damla mikroekstraksiyon (DI-SDME), tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (HS-SDME), sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (LLLME), sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME) olmak üzere 4 farklı uygulaması vardır.

Direkt tek damla ile mikroekstraksiyon (DI-SDME)

Sulu faz ile mikro şırınga iğnesinin ucundaki organik çözücü (birkaç mikro litre hacimdeki mikro damla) arasında analitlerin dağılması prensibine dayanmaktadır. Analitin bulunduğu sulu çözeltiden analit, mikro damla içine ekstrakte edilir. Ekstraksiyondan sonra, mikro damla, mikro şırınga ile geri alınır ve gaz kromatografisi ya da yüksek performanslı sıvı kromatografisi kolonuna enjekte edilir. (Psillakis ve Kalogerakis, 2002). Direkt SDME'nin en büyük dezavantajı, özellikle temiz olmayan örneklerde yüksek karıştırma hızı ve sıcaklıklara bağlı olarak damlanın kararsız olmasıdır.

Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (HS-SDME)

Uçucu veya yarı uçucu bileşiklerin örnek çözelti üzerindeki boşlukta tutulan mikrodamlaya ekstraksiyonunu esas alan örnek hazırlama tekniğidir. İlk kez Theis ve diğ. (2001) tarafından uygulanmıştır. (Pena-Pereira, 2009). Bu metotta analitler, uygun sıcaklıkta model çözeltinin tepe boşluğunda bulunan mikro şırınganın ucundan su içermeyen uygun bir çözücünün askıda bir mikrolitre içerisindeki

ekstraksiyonu ile tayin edilir. Ekstraksiyon süresinin sonuna kadar, damla mikro şırınganın ucunda kalır ve sonra damla mikro şırınga içerisine geri çekilerek, ekstrakte edilen analit tayin edilir. Bu ekstraksiyon türü metalloidler, organometallerin ve ametallerin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır (Dadfarnia ve Shabani, 2010).

Sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME)

Liu ve Lee(2000) tarafından geliştirilen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon çeşitidir. Bu yöntemde vial yerine cam ekstraksiyon hücresi kullanılır ve ekstraksiyon çözücü damlası mikro şırınga ile cam ekstraksiyon hücresine enjekte edilip, sürekli örnek çözelti akışının olduğu septumun çıkışında tutulur. Model çözelti, cam ekstraksiyon hücresinden atığa doğru giderken, çözücü sürekli olarak örnekle etkileşerek, ekstraksiyon gerçekleşir (Dadfarnia ve Shabani, 2010).

Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (LLLME)

1999’da Ma ve Cantwell tarafından “eşzamanlı geri ekstraksiyonlu çözücü ekstraksiyonu” olarak tanımlanan, iyonlaşabilen analitler için uygun bir mikroekstraksiyon çeşididir. Üç fazlı tek damla mikroekstraksiyon olarak da adlandırılan bu yöntem, analitlerin karıştırılan sulu örnek çözeltiden, sudan daha düşük yoğunluklu organik tabaka veya membran içerisine ekstraksiyonunu ve eşzamanlı olarak da sulu mikrodamla içerisine geri ekstraksiyonunu esas alır. (Pena Preira ve diğ., 2009). Son ekstrakt sulu fazda olduğundan bu mikroekstraksiyon çeşidi türü HPLC, kapiler elektroforez ve atomik spektroskopi ile gerçekleştirilecek tayinler için uygun bir yöntemdir.

Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME)

Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen (1999) tarafından geliştirilen tek kullanımlık, özellikle polipropilenden yapılan oyuk fiberlerin kullanıldığı, ucuz ve basit bir sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğidir. Bu yöntemde, gözenekli polipropilenden yapılmış oyuklu fiber lümen, ekstrakte edilecek olan mikro litre mertebesindeki (10–20 µL) sıvı ile temas ettirilerek fiber ıslatılır. Oyuklu fiber, analizi yapılacak analitleri içeren örnek içine yerleştirilir. Analitler sulu çözeltiden oyuklu fiberin gözeneklerindeki organik faza ekstrakte edilir. Oyuk fiberlerin tek

kullanımlık yapısı örnek taşınmasını elimine ettiğinden yüksek tekrarlanabilirlik sağlar ve oyuk fiberlerin duvarlarındaki gözenekler yüksek molekül ağırlıklı materyellerin çıkmasına engel olarak seçicilik sağlar. Bu yöntem, karmaşık biyolojik ve çevresel numunelerden analitin ayrılmasını sağlar.

Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME)

Katılaştırılmış organik damlanın yüzmesini esas alan 2007 yılında Khalili-Zanjani ve çalışma grubu tarafından geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğidir. Düşük yoğunluk ve uygun erime noktasına sahip organik çözücülerin kullanılması nedeniyle organik mikrodamlayı destekleyen mikroşırınga ucu, oyuk fiber veya polikloropiren kauçuk (PCR) tüp gibi özel tutuculara gerek yoktur. Ayrıca ekstraktant damla düşük sıcaklıklarda katılaştırılarak kolaylıkla toplanabilir. Fakat ekstraksiyon zamanı uzundur (Höl, 2011).

3.2 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) tekniği, en çok tercih edilen önderiştirme yöntemlerinden biridir. Üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır. 2006 yılında Assadi ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. DLLME, düşük maliyetli, yüksek geri kazanım ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilen, basit ve hızlı bir yöntemdir (Akdoğan, 2011). Yöntem, analit maddelerini içeren sulu örnek çözeltisine dağıtıcı ve ekstraksiyon çözelti karışımının hızlı bir şekilde enjeksiyonuna dayanır. Ekstraksiyon çözücüsü toplam çözelti hacminin bir kısmını oluşturur. Enjeksiyon işlemi ardından, numune içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla partiküllerinin oluşmasına neden olur. Bu adımda çözeltide bulutlanmalar gözlenir. DLLME’de sulu çözelti içinde ekstraksiyon çözücüsünün gözlenebilir ve belirgin damlacıklar oluşturmasında, dağıtıcı çözücü kilit rol oynar. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu örnek arasında büyük yüzey alanı olduğundan dengeye çok hızlı ulaşır. Hidrofobik maddeler toplam sulu çözelti içerisinde dağılan ekstraksiyon çözeltisinde zenginleştirilir. Karışım santrifüj işlemine tabi tutularak küçük damlacıklar tüpün dibinde toplanır. Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun aletsel yöntemler ile analizleri

gerçekleştirilir. Bazı uygulamalarda da sediment faz buharlaştırılarak, belirli hacme uygun çözücü sistemi ile seyreltilerek analit tayin edilir (Elyas, 2011).

DLLME tekniğinde ekstraksiyona etki eden parametreler şunlardır;

Ekstraksiyon çözücü seçimi: 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, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi halojenli hidrokarbonlar DLLME’de ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılırlar (Kartal, 2012).

Dispersif çözücü seçimi: Dispersif çözücü hem sulu faz içinde, hem de ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilen özellikte olan çözücülerdir. Her iki faz içinde dağılan dispersif çözücünün bulutumsu (su/dispersif çözücü/ekstraksiyon çözücüsü) bir görüntü oluşturması gerekir. Dispersif çözücü, sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanına bağlı olarak ekstraksiyon veriminin artmasına yardımcı olur. En çok kullanılan dispersif çözücüler metanol, etanol, asetonitril, aseton ve tetrahidrofurandır.

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

Dispersif çözücü hacminin etkisi: Dispersif çözücü hacmi, bulutumsu çözelti oluşumunu etkileyen bir parametredir. Sulu fazdaki ekstraksiyon çözücüsünün dağılımı ve ekstraksiyon veriminde önemli rol oynar. Genellikle 0.5-1.5 mL aralığında hacimler tercih edilir. İyi bir bulutumsu çözelti elde etmek, dispersif çözücünün hacmi, sulu faz ve ekstraksiyon çözücü hacimleri ile yakından ilgilidir (Akdoğan, 2011).

Ekstraksiyon süresinin etkisi: DLLME’de ekstraksiyon süresi, dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsü karışımının enjeksiyonundan santrifüjleme öncesine kadar

geçen süre olarak tanımlanır. Ekstraksiyon çözücüsü ve sulu faz arasındaki yüzey alanı son derece büyüktür. Dolayısıyla analitlerin sulu fazdan ekstraksiyon fazına geçişi hızlıdır (Rezaee ve diğ., 2010). Denge durumuna çok çabuk ulaşılır. Ekstraksiyon işleminin çok hızlı gerçekleşmesi DLLME tekniğinin en önemli avantajlarından biridir.

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 (Zang ve diğ., 2009).

3.3 DLLME ile Metal Tayini Çalışmaları

Bu tez çalışmasında çevresel örneklerdeki eser düzeydeki metallerin iyonik sıvı dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu ve diğer zenginleştirme yöntemleriyle deriştirilmesi ve tayini için kaynak bilgiler aşağıda verilmektedir.

Ashkenani ve diğ. (2012), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri ile Au ve Ag tespiti için eşzamanlı mikroekstraksiyonu prosedüründe iyonik sıvı kullanımını gerçekleştirmişlerdir

Soylak ve diğ. (2011), yeni bir ayırma ve zenginleştirmeye dayalı eser düzeydeki kurşunun iyonik sıvı dispersif sıvı –sıvı mikroekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Şelat olarak kurşun-prolidinditiyokarbamatı, iyonik sıvı olarak 1-heksil-3-metilimidazolyum heksaflüorofosfat kullanılmıştır. Faz ayrılmasından sonra zenginleştirilmiş analit alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile tayin edilmiştir,

Martí'n-Calero ve diğ. (2011), gıda analizlerinde metal ve organik bileşiklerin tayini için iyonik sıvıları kullanmışlardır. Bu çalışmada geleneksel ekstraksiyon yöntemleri üzerinde geliştirilen IL-tabanlı yöntemlerin avantajları ile oldukça farklı doğa, gıda örneklerinde metalleri ve organik bileşikleri belirlemek için pratik uygulamalar kullanılmıştır.

Zhou ve diğ. (2008), bu çalışmalarında ultraviyole algılama ile yüksek performanslı sıvı kromatografiden önce, sıcaklık kontrollü iyonik sıvı dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu ile organik fosforlu pestisitlerin tayinini yapmışlardır. 1-heksil-3-metilimidazolyum heksafluorofosfat [C6MIM] [PF6] ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır ve [C6MIM] [PF6]'nin hacmi, çözeltilerin pH'ı, ekstraksiyon zamanı, santrifüj zamanı, eritilebilir sıcaklık ve tuz etkisi optimize edilmiştir.

Yu Liu ve diğ. (2009), yeni mikroekstraksiyon yöntemi olan iyonik sıvı dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonunu (IL-DLLME) su örneklerinde böcek tespiti için geliştirilen diyot algılama (HPLC-DAD) ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile birleştirerek uygulamışlardır. Dört heterosiklik insektisit (fipronil, klorfenapirin, buprofezin ve hexythiazox) bu yeni yöntemin doğrulanması için model bileşik olarak seçilmiştir .

Zhou ve diğ. (2009), ultrason destekli iyonik sıvı dispersif sıvı-faz mikroekstraksiyon yöntemini, 2,4-dikloranilin, 1-naftilamin, 6-kloroanilin ve N,N dimetilanilin gibi aromatik bileşiklerin tayini için uygulamışlardır. UV dedektörü ile birleştirilmiş, yüksek performanslı sıvı kromatografisi aromatik aminlerin tayini için kullanılmıştır. Bu yeni prosedürde, 1-heksil-3-metilimidazolyum heksafluorofosfat [C6MIM] [PF6] ultrasonikasyon ile ince damlacıklar olarak sulu örnek çözelti içine enjekte edilmiştir ve iyonik sıvı fazına daha kolay geçen analitler gözlenmiştir .

Yao ve diğ (2011), fonksiyonlu iyonik sıvılar kullanarak dispersif sıvı- sıvı mikroekstraksiyon ile su örneklerinden kirleticilerin seçici ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Tri(pentafluoroetil)trifluorofosfat (FAP) anyonu içeren fonksiyonel iyonik sıvılar su örneklerindeki kirleticilerin ekstraksiyonu için dispersif sıvı –sıvı mikroekstraksiyonunda (DLLME) ekstraksiyon çözücü olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimi ve seçicilik iyonik sıvı dispersif sıvı –sıvı mikroekstraksiyonunda (IL DLLME) karşılaştırılmıştır .

Bai ve diğ. (2010), alevli atomik absorpsiyon spektrometrisinden (FAAS) önce çevresel örneklerden alınan kurşunun zenginleştirilmesi için sıcaklık kontrollü iyonik sıvı-sıvı faz mikroekstraksiyonunu (IL DLLME) kullanmışlardır. Hidrofobik iyonik sıvı, yüksek sıcaklık altında damlacıklar halinde dağılmıştır ve daha sonra

bunlar düşük sıcaklıkta büyük damlacıklar halinde toplanmışlar. Bu durum kurşunun zenginleştirilmesi için yeni bir sıvı-faz mikroekstraksiyonunu geliştirmiştir .

Song Zhao ve diğ. (2011), ısı kontrollü iyonik sıvı dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu ile su örneklerindeki hekzabromosiklododesan diyasteromerlerin tayinini gerçekleştirmişlerdir. Hızlı çözümlü sıvı kromatografisi-elektrosprey kütle spektroskopisi (RRLC–ESI-MS–MS) ile birleştirilen ısı kontrollü iyonik sıvı dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu (IL DLLME) su örneklerindeki üç hekzabromosiklododesan diyasteromerlerin (HBCD) tayini ve zenginleştirilmesi için geliştirilmiştir. Yeşil solvent iyonik sıvı (IL) toksik organik çözücülerin yerine ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır. Bu teknik aynı zamanda dispersif çözücülerin kullanımını engellemektedir .

Chamsaz ve diğ. (2013), gerçek örneklerdeki eser kadmiyum düzeylerinin tayini için vorteks destekli alevli atomik absorpsiyon (FAAS) ile birleştirilmiş iyonik sıvı mikroekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Basit ve hızlı bir vorteks destekli bu yöntem kadmiyumun zenginleştirilmesi için önerilmiştir.

4. İYONİK SIVILAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Tamamen iyonlardan meydana gelen bileşikler iyonik sıvı olarak adlandırılır. NaCl (e.n.: 801°C), KCl (e.n.: 770°C), MgCl₂ (e.n.: 714°C) gibi yüksek sıcaklıklarda eriyerek sıvı oluşturan tuzlarda, 100 °C' nin altında eriyerek sıvı oluşturan hatta oda sıcaklığında bile sıvı olan tuzlarda iyonik sıvı tanımına uymaktadır. Bu iki grup arasındaki esas farkın sadece sıcaklık olmadığı, aynı zamanda erime noktası 500 °C üzerinde olan tuzların viskoz ve korozif, oda sıcaklığında sıvı olan tuzların, 96 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda akıcı, antikorozyon ve düşük viskoziteye sahip olduğu da bilinmektedir (Seddon 1997). Aralarında büyük farklar olmasından dolayı bu iki grubu aynı isimle anmak bazı hatalara neden olabilir. Bugün genelde iyonik sıvı terimi, 100 °C' nin altında eriyen tuzlar için kullanılmaktadır. Tuzun erime noktası oda sıcaklığının altında ise bu tuzlar oda sıcaklığında iyonik sıvı olarak adlandırılır (Welton 1999). İyonik sıvılar, göreceli olarak büyük organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça birbirlerine bağlanmalarından meydana gelen tuzlardır. Bu tuzları oluşturan organik katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazoliyum veya 1-alkilpiridinyum, anyonlar ise hekzaflorofosfat (PF₆⁻), tetrafloroborat (BF₄⁻), kloroaluminat (AlCl₄⁻), klorür (Cl⁻), bromür (Br⁻) gibi anorganik veya bis(triflorometilsülfonil)imid (Tf₂N⁻), asetat (CH₃COO⁻), trifloroasetat (CF₃COO⁻) gibi organik anyonlardır (Berthod ve ark. 2008).

Araştırmacılar sıvı olan tuzları tarif etmek için değişik isimler kullanmışlardır. Bunlara örnek verecek olursak; kaynaşmış tuzlar, oda sıcaklığında iyonik sıvılar, susuz iyonik sıvılar, erimiş tuzlar, sıvı organik tuzlar (Welton, 1999), oda sıcaklığında erimiş tuzlar, düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar ve iyonik sıvılardır (Wilkes, 2002).

İyonik sıvılar neden diğer tuzlar gibi katı değil de sıvıdır? Bunun cevabı, iyonik sıvıyı oluşturan iyonlarda aramak gerekir. Bu iyonların biri veya her ikisi göreceli olarak büyük olmasından dolayı yükün çapa oranı küçülür. Buda düşük tabaka enerjisine, daha zayıf elektrostatik bağlanmaya ve düşük erime noktasına yol açar. Ayrıca büyük iyonlar, yüksek viskoziteye sebep olurlar ve bundan dolayı da ortamın iletkenliği düşük olur (Guerfi ve ark. 2010). İyonik sıvıların ilk örneği, 1914

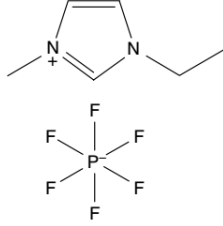
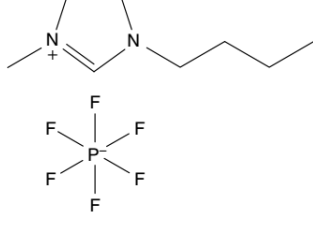
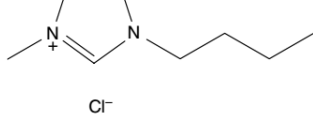
yılında sentezlenen, erime noktası 12°C olan etil amonyum nitrat [EtNH₃] [NO₃] bileşiğidir (Walden 1914). H.L.Chum ve arkadaşlarının (Chum ve ark. 1975) N alkilpiridinyum klorür ve AlCl₃ bileşiğinden, J.S.Wilkes ve arkadaşlarının (Wilkes ve ark. 1982) 1,3-dialkilimidazoliyum klorür ve AlCl₃ bileşiğinden iyonik sıvı elde etmelerine kadar iyonik sıvılar pek önemsenmedi. Bu iki iyonik sıvının tatmin edici özelliklerinden dolayı bu alanda hızlı bir ilerleme kaydedildi.

İyonik sıvıların kullanım alanları kendine has fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı çok fazladır. Birçok reaksiyonlar için çözücü ve katalizör yardımcısı (Jain ve ark. 2005), elektrokimya alanında batarya (Guarfi ve ark. 2010), yakıt (Di noto ve ark. 2010) ve güneş pilleri için elektrolit (Xue ve ark. 2004), enzimlerin bağlanması için destek madde (Feher ve ark 2009), ekstraksiyon işlemleri için çözücü (Gonzales ve ark. 2010, Smcık ve ark. 2009), kaydırıcı madde (Jimenez ve Bermudez 2010), nano materyallerinin sentezi için kalıp yapıcı madde (Chunming ve ark. 2009), kromatografide değişik amaçlar için kullanım, gaz kromatografisinde durgun faz bileşeni (Armstrong ve ark. 1999), sıvı kromatografisinde hareketli faz bileşeni (Xiaohua ve ark. 2004), kapiler elektroforezde hareket eden elektrolit (Qiana ve Li 2004) ve ayrıca surfaktant, dispers edici madde gibi daha birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Zhao 2006).

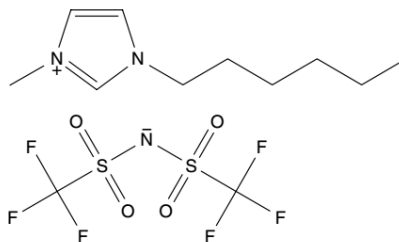
İyonik sıvıların birçok yerde kullanılmasını sağlayan ilginç fiziksel özellikler aşağıda sıralanmıştır. Aseton, diklorometan ve su gibi çözücüler moleküler yapıya sahipken iyonik sıvılar pozitif ve negatif yüklü iyonların zayıf bağlanmasından meydana gelirler ve oldukça polar çözücülerdir. Bundan dolayı hem inorganik hem de organik maddelerin büyük bir kısmı için iyi bir çözücüdür. Örneğin, yağ, protein, yüzey aktif madde, polisakkarit, plastik ve tuz gibi inorganik maddeleri kolayca çözebilirler (Welton 1999). Organik çözücülerin birçoğu ile karışmazlar ve iki fazlı sistemler için susuz, polar alternatif sistemler meydana getirirler. Ayrıca hidrofobik iyonik sıvılar, su ile karışmayan polar fazlar olarak kullanılabilirler (Welton 1999). Çok düşük buhar basınçlarına sahip olduklarından uçucu değildirler ve bu yüzden yüksek sıcaklıklarda kullanıldıklarında klasik çözücüler gibi atmosfere zehirli buharlar salmazlar. Örneğin, 1-butil-3-metilimidazoliyum hekzaflorofosfatın [bmim][PF₆] buhar basıncı 288,15 K'de 10-11 Pa bulunmuştur (Keskin 2006). Termal kararlılıklara sahip olmalarından dolayı 300 °C'ye kadar çıkartılan reaksiyon ortamlarında bozunmadan kullanılabilirler (Keskin 2006). Reaksiyon bitiminde kolayca ortamdan uzaklaşır ve tekrar tekrar reaksiyonlarda kullanılabilir.

Reaksiyonlarda kullanılan değerli geçiş metallerini çözebildiklerinden su veya nonpolar organik çözücüler ile reaksiyonların sonlandırılması ile iki fazlı bir sistem oluşur ve fazların ayrılması ile elde edilen iyonik sıvı ve içindeki geçiş metalleri tekrar reaksiyonlarda kullanılabilir (Earle ve Seddon 2000).Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvıların formülleri ve kısaltmaları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4. 1 Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvıların formülleri ve kısaltmaları(Koel,2009).

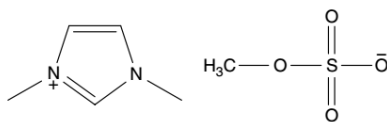
İyonik sıvı	Yapısal Formül	Kısaltma
1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		[C ₂ C ₁ Im][PF ₆]
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		[C ₄ C ₁ Im][PF ₆]
1-Butyl-3-methylimidazolium chloride		[C ₄ C ₁ Im]Cl

1-Hexyl-3-methylimidazolium
bis(trifluoromethylsulfonyl)imide



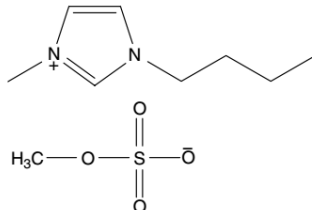
[C₆C₁Im][Tf₂N]

1,3-Dimethylimidazolium methylsulfate



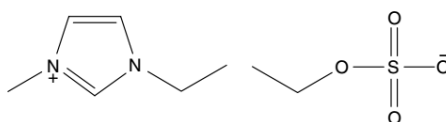
[C₁C₁Im][C₁SO₄]

1-Butyl-3-methylimidazolium
methylsulfate



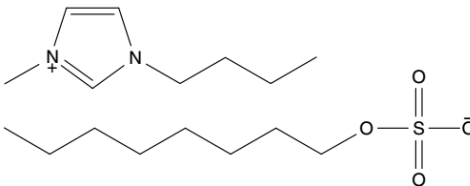
[C₄C₁Im][C₁SO₄]

1-Ethyl-3-methylimidazolium
ethylsulfate



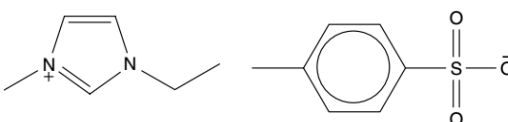
[C₂C₁Im][C₂SO₄]

1-Butyl-3-methylimidazolium octylsulfate



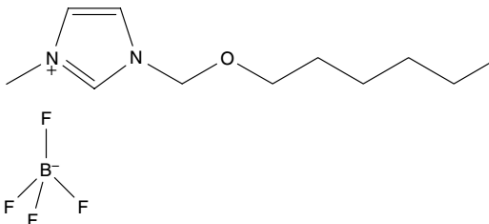
[C₄C₁Im][C₈SO₄]

1-Ethyl-3-methylimidazolium tosylate



[C₂C₁Im][TOS]

1-Hexyloxymethyl-3-methylimidazolium
tetrafluoroborate



[C₆H₁₃OCH₂-C₁Im][BF₄]

5. GEREÇ ve YÖNTEM

5.1 GEREÇ

5.1.1 Kullanılan Aletler

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Yöntemde, Cu, Pb, Au ve Pd tayini için Perkin Elmer Model AAS 200 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Alev olarak yakıcı ve yanıcı hava/asetilen gazları karışımı kullanılmıştır. Analizlerde alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin sisleştircisine bağlı mikroenjeksiyon sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde, son fazdaki örneklerden bir mikropipet yardımıyla 100 µL alınmış ve sisteme enjekte edilmiştir. Analizlerde pik yüksekliği modunda absorbans değerleri okunmuştur.

Analitik Terazisi: Bütün tartım işlemleri PRECISA XB 220A marka ± 0.0001 g duyarlıktaki analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin pH ölçümleri WTW 720 marka pH kullanılarak yapılmıştır.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca çözeltilerin hazırlanması ve seyreltilmesi için Human Power I^{plus} marka saf su cihazı kullanılmıştır.

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde BIOHIT-PROLINE-PLUS marka 100-1000 µL arası ayarlanabilen mikropipet kullanılmıştır.

Vorteks: Analit iyonlarının kullanılan reaktif ve çözücüler ile örnek çözeltisinin belirli bir süre etkileşimde olması gerekmektedir. Bu etkileşim, çözeltinin çalkalanması ile mümkündür. Homojen bir karışım elde etmek için VELP Scientifica marka mini vorteks kullanılmıştır.

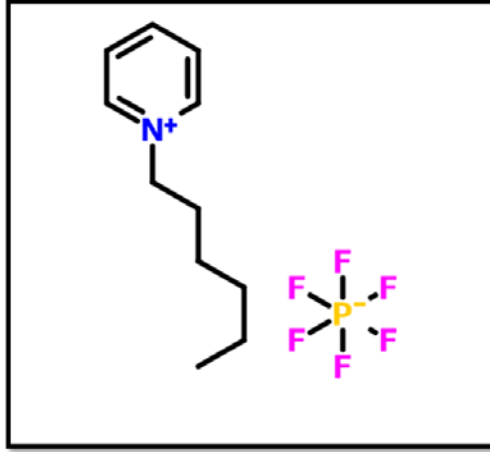
Santrifüj Cihazı: Sulu faz ve organik fazın birbirinden ayrılmasında HETTICH EBA 20 santrifüj cihazı kullanılmıştır.

5.1.2 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

Stok Çözeltiler: Bakır, kurşun, altın ve palladyum tayini için kullanılacak çözeltiler 1000 mg/L stok çözeltilerinden HNO₃ ile günlük olarak 10 mg/ L derişimlerinde hazırlanmış, zenginleştirme işlemleri için bu ara stok seyreltilerek kullanılmıştır.

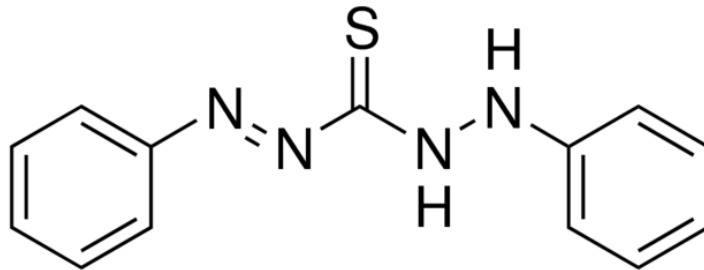
HNO₃ Çözeltisi: Yoğunluğu 1,40 g/mL olan % 65'lik (Merck) derişik HNO₃ kullanılmıştır.

1-Hekzilpiridinyum Hekzafluorofosfat Çözeltisi : Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır. Günlük olarak, derişimi % 1,4 (w/v) olacak şekilde gerekli miktarın asetonitrilde çözülmesiyle hazırlanmıştır.



Şekil 5. 1 1-Hekzilpiridinyum Hekzafluorofosfat Yapısı

Ditizon Çözeltisi: Ligand olarak kullanılmıştır. 0,01 g ditizon tartılıp, asetonitrilde çözülmüştür. Günlük olarak derişimi %0,1 olacak şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 5. 2 Ditizon Yapısı

5.1.3 Çalışmada Kullanılan Tampon Çözeltiler

pH 4 Tamponu: 5,85 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ az miktar suda çözüldü, 2 mL derişik CH_3COOH eklenip su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu : 5,85 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ az miktar suda çözüldü, 1 mL derişik CH_3COOH eklenip su ile 100 mL'ye tamamlandı.

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

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

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

pH 9 Tamponu: 0,1 M 500 mL NH_4Cl ve 0,1 M 250 mL NH_3 çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlandı.

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

5.2 Örneklerin Hazırlanması

Tez kapsamında, deneysel değişkenlerin optimizasyonu, model çözeltilerle sağlandıktan sonra, yöntem gerçek örneklerdeki bakır, kurşun, altın ve palladyum içerikleri tayin edildi.

Çalışmalar sırasında çeşitli su örnekleri kullanılmıştır. Musluk suyu örneği, Denizli Büyükşehir Belediyesi şebeke suyundan; şişe suyu, marketten satın alınan pet şişe suyundan; Karahayıt kırmızı suyu, Karahayıt-Denizli'deki kaynağından alındı ve herhangi bir ön işlemden geçirilmeden analiz edildi. Pamukkale termal suyu Pamukkale-Denizli'deki kaynağından alındı ve önce adi süzgeç kağıdından, sonra siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzöldükten sonra analiz edildi.

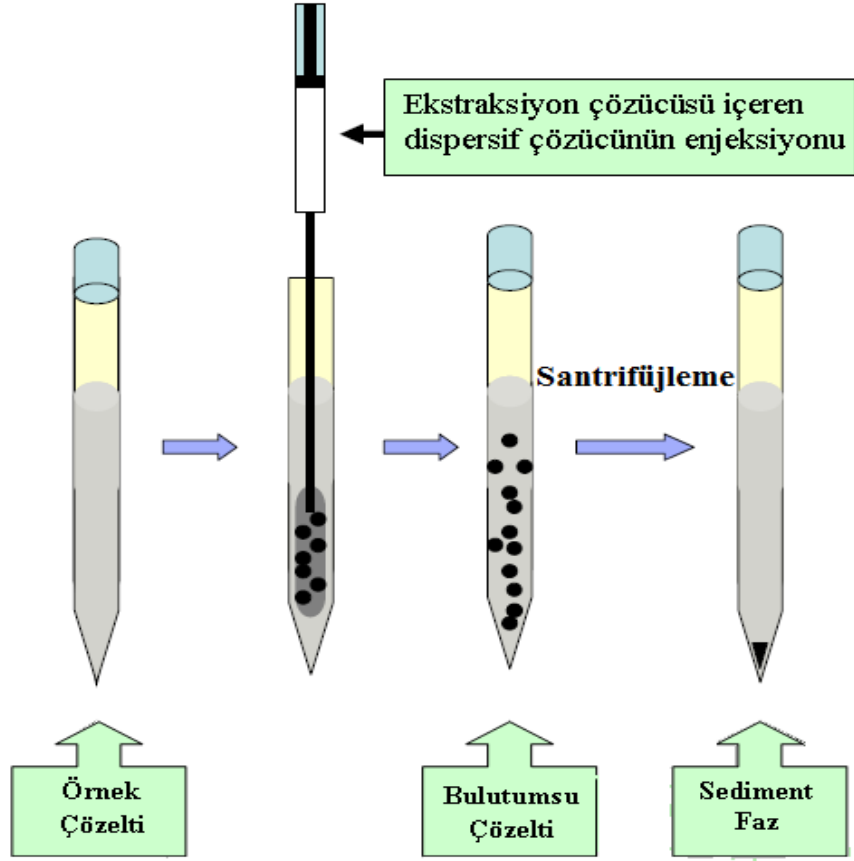
Atık su, Denizli Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisi'nden alındı. Atık su örnekleri çok kirli olduğundan önce adi süzgeç kağıdından, sonra siyah ve mavi bant süzgeç kağıdından süzöldükten sonra süzöntü 0,45 μm gözenek büyüklüğüne sahip

selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzöldü. Örnekler, HNO₃ ile asitlendirildi ve 4 °C’de buzdolabında saklandı.

Sertifikalı referans madde olarak SPS-WW2 Batch 114 (endüstriyel atık su), Norveç’ ten satın alındı. Analizden önce ultra saf su ile 16 kat seyreltilen örneğe geliştirilen DLLME yöntemi uygulandı.

5.3 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon İşlemi

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin optimizasyonu, 10 mL’lik santrifüj tüpleri içinde model çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Santrifüj tüpüne 8 mL’de 0,5 µg/mL Cu (II), 2 µg/mL Pb (II), 1 µg/mL Au (II) ve 1 µg/mL Pd (II) olacak şekilde metal iyonları, 1000 µL pH:4 asetat tamponu eklenmiş, ligand olan % 0,1’lik ditizon çözeltisinden 250 µL ilave edilerek metal-ditizon komplekslerinin oluşması sağlanmıştır. Daha sonra, üzerine hızlıca ekstraksiyon çözücüsü olan 500 µL 1-hekzilpiridinyum hekzaflüorofosfat çözeltisi (dispersif çözücü olan asetonitrilde çözülmüş) şırıngayla eklenmiştir. Örnekler daha sonra 3500 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. İki faz elde edilmiştir. Alttaki organik faz başka bir tüpe alınarak, derişik HNO₃ ile son hacim 500 µL olacak şekilde eklenmiş, analit iyonlarının derişimi mikro örnekleme alevli AAS ile ölçölmüştür. DLLME yönteminin deney basamakları Şekil 5.3 ’de gösterilmiştir.



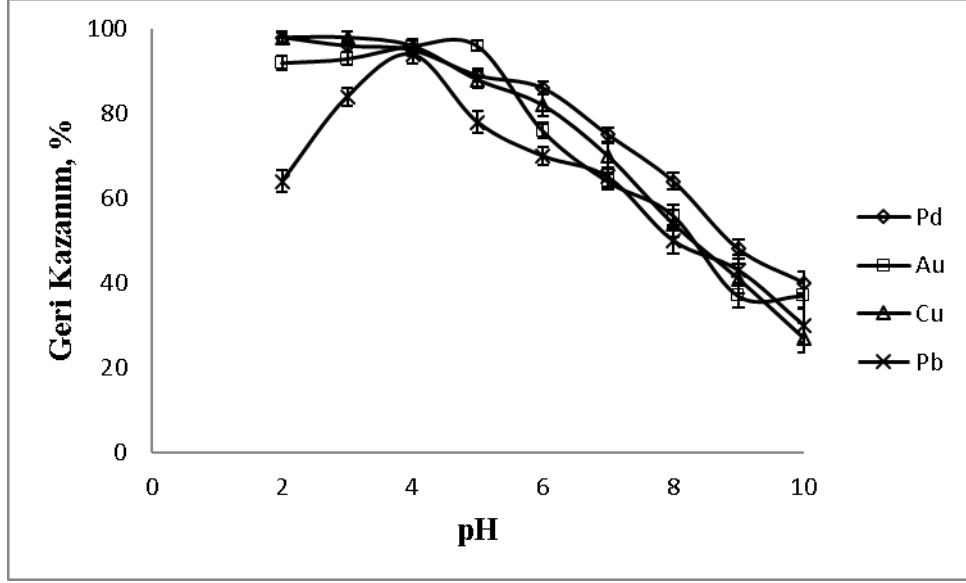
Şekil 5. 3 DLLME deneysel akış şeması(Ojeda ve Rojas, 2009)

5.4 Optimizasyon Çalışmaları ve Bulgular

Geliştirilen dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi, çeşitli analitik değişkenler açısından optimize edilmiştir. Aşağıda bu değişkenler açıklanmıştır.

5.4.1 Analitlerin Geri Kazanma Verimine pH Etkisi

Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının, iyonik sıvı kullanarak DLLME yöntemiyle zenginleştirilmesinde pH etkisi incelendi. Bu nedenle, pH değeri 2-10 arasında olan tampon çözeltiler kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 'de verilmiştir.

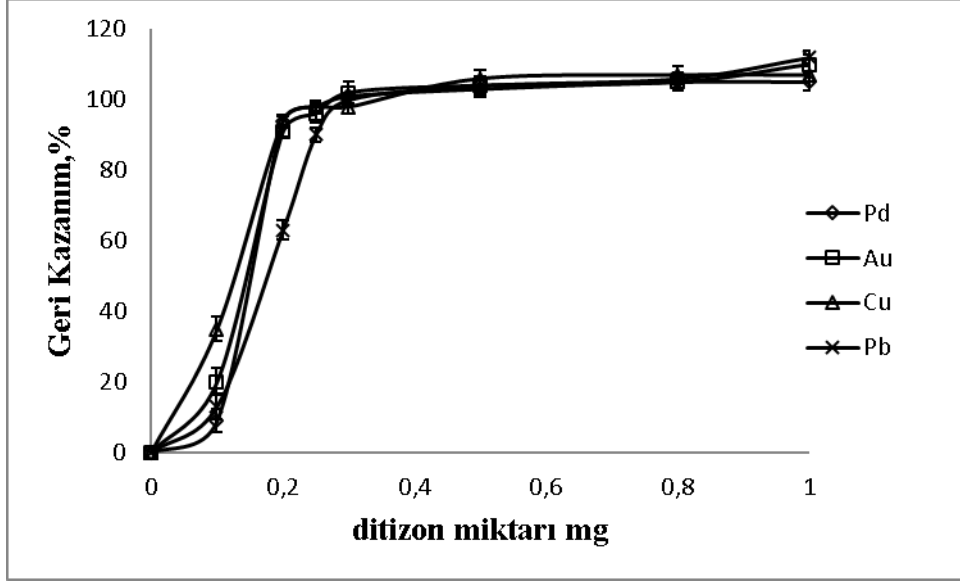


Şekil 5. 4 Cu (II), Pb (II) Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (N=4)

Şekil 5.4'deki gibi Cu, Pb, Au ve Pd için kantitatif olarak geri kazanma değerleri en yüksek pH:4 tamponu kullanıldığında elde edilmiştir. Bu nedenle Cu (II), Pb (II), Au(II) ve Pd (II) iyonları için optimum çalışma pH'ı 4 olarak seçilmiştir. Bazık bölgeye doğru analitlerin geri kazanma değerlerindeki düşme, muhtemelen, analitler ile ditizon arasındaki metal oluşum komplekslerinin kararlılık sabitlerinin, bazık bölgede oluşacak metal hidroksit çökeleklerinin çözünürlük çarpımı değerlerine göre daha düşük olmasıdır.

5.4.2 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Ditizon Miktarının Etkisi

DLLME yönteminde, ligand olarak kullanılan ditizon, 0-1 mg miktar aralığında hazırlandı ve bu çözeltilerden örnek çözeltilisine 250 µL eklendi (Şekil 5.5).

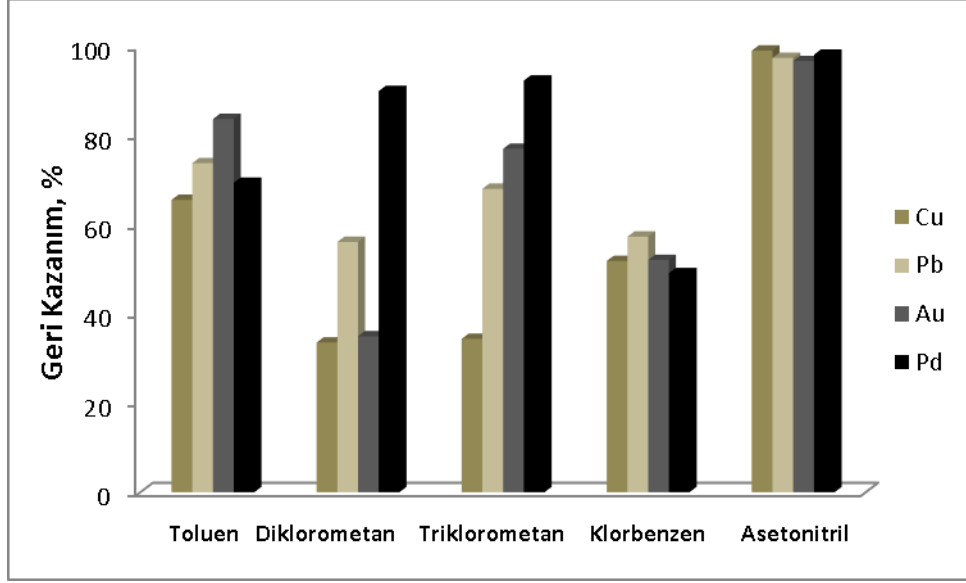


Şekil 5. 5 Cu (II), Pb(II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına ditizon miktarının etkisi (N=4)

Şekil 5.5'te görüldüğü gibi ligand miktarı 0,25 mg'a kadar arttığında, Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanma değeri de artmıştır. Ditizon miktarı 0,25 mg 'dan fazla olduğunda, Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanma değeri \geq % 95'in üzerinde bulunmuştur. Ditizon kullanılmadan geri kazanım değerleri oldukça düşük bulunmuştur. Bu nedenle ditizon miktarı 0,25 mg olarak seçilmiştir.

5.4.3 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Dispersif Çözücü Türünün Etkisi

DLLME temelli ayırma-zenginleştirme çalışmalarında, dispersif çözücü türü önemli ve optimize edilmesi gereken parametredir. Cu (II), Pb(II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına toluen, diklorometan, triklorometan, klorbenzen, asetonitril çözücülerinin etkisi incelendi. Sonuçlar Şekil 5.6'da verilmiştir.

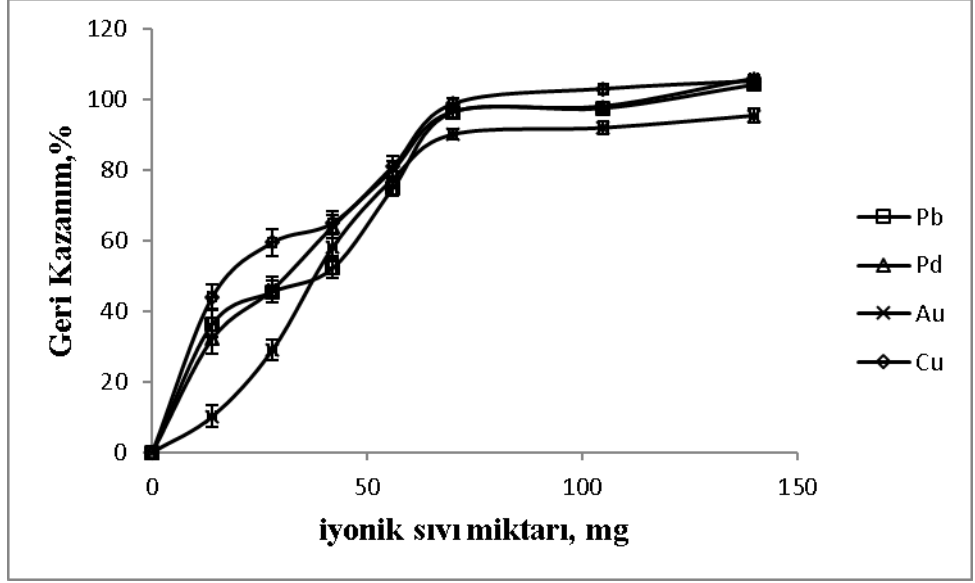


Şekil 5. 6 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına dispersif çözücü türünün etkisi (N=4)

Şekil 5.6'dan görüldüğü, çalışılan analitler için asetonitril kullanıldığında kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle Cu(II), Pb(II), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, asetonitril, dispersif çözücü olarak kullanılmıştır.

5.4.4 Analitlerin Geri Kazanma Verimine İyonik Sıvı Miktarının Etkisi

Geliştirilen iyonik sıvı temelli DLLME yönteminde, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan iyonik sıvı miktarı, yüksek hacim oranında fazlar elde edilirken, yüksek geri kazanma verimi elde etmek için kritik bir faktördür. Ekstraksiyonda, mümkün olan en düşük miktarda iyonik sıvı kullanmak önemlidir (Zadeh ve Sadeghi, 2009). 15-140 mg aralığında değişen miktarda 1-hekzilpiridinyum hekzafluorofosfat kullanılmıştır (Şekil 5.7).

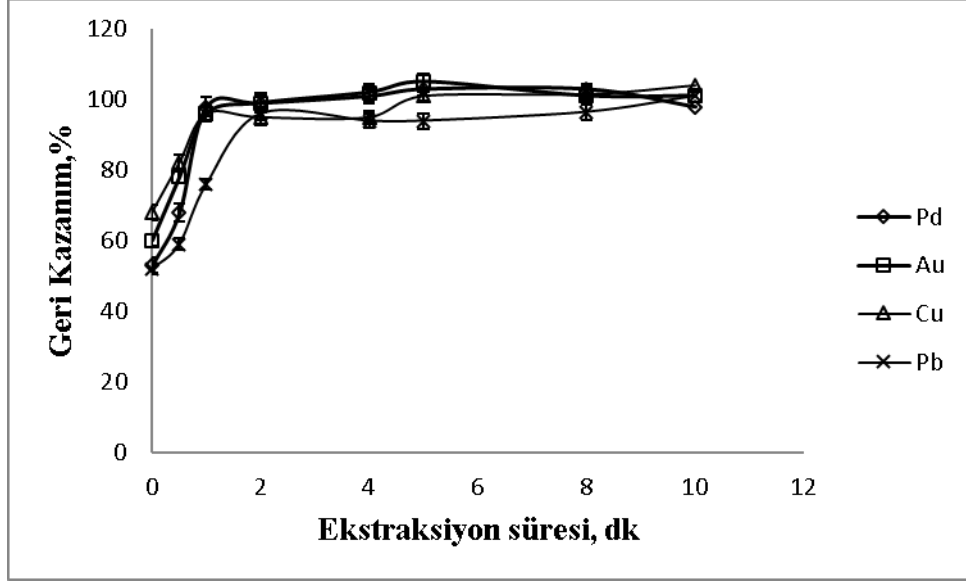


Şekil 5. 7 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına iyonik sıvı miktarının etkisi (N=4)

70 mg iyonik sıvı kullanıldığında, Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonları için geri kazanım değerleri ortalama % $95 \pm 1,4$ olarak bulunmuştur. Bu nedenle, analitler için optimum iyonik sıvı miktarı 70 mg olarak seçilmiştir.

5.4.5 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Ekstraksiyon Süresinin Etkisi

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğinde ekstraksiyon süresi, dispersif ve ekstraksiyon çözücü karışımının model çözeltiliye enjekte edilmesi ile santrifüjleme işlemine kadar olan zaman aralığını ifade eder. Ekstraksiyon işlemi sırasında ekstraksiyon zamanı boyunca vorteks ile çalkalama yapılmıştır. Optimum şartlarda 0–10 dakika aralığında ekstraksiyon süresi taraması yapılmıştır (Şekil 5.8).

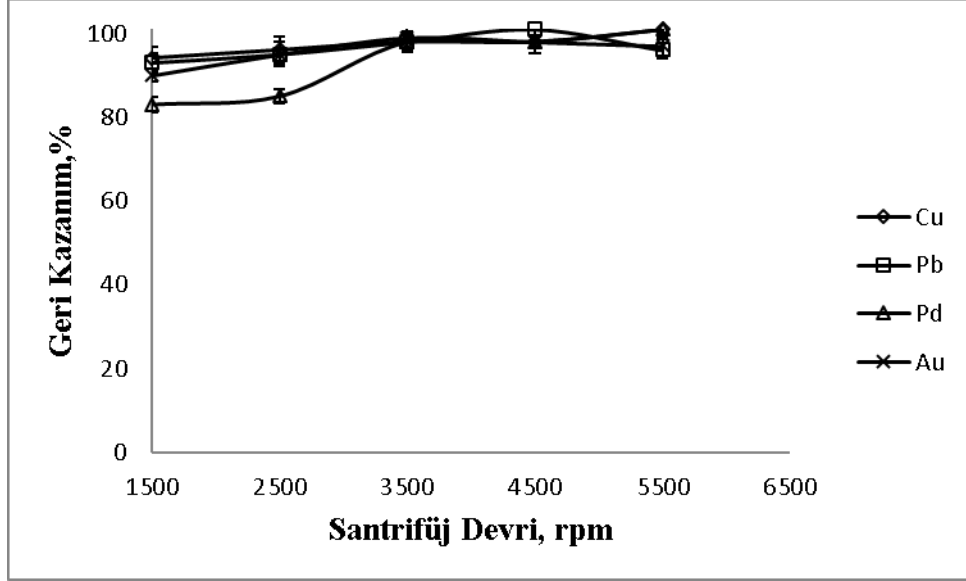


Şekil 5. 8 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi (N=4)

Şekil 5.8 'de görüldüğü gibi, ekstraksiyon süresi 0. dakikadan 1. dakikaya kadar Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonları için geri kazanım değeri artmaktadır. Ekstraksiyon süresi 1 dakika olduğunda, Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonları için kantitatif geri kazanım değeri elde edilmiştir. 1 dakikadan daha fazla ekstraksiyon süresinde, geri kazanım değerlerinde çok fazla değişme olmamıştır. DLLME yöntemi uygulaması sırasında hiç vorteks kullanmadan yapılan çalışmalarda düşük geri kazanım elde edilmiştir. Buna göre iyi bir ekstraksiyon verimi için vorteks işlemi mutlaka uygulanması gereklidir. Ekstraksiyon süresinin kısa tutulması deney süresini kısaltacağından, ekstraksiyon süresi 1 dakika olarak seçilmiştir.

5.4.6 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Santrifüj Devrinin Etkisi

İyonik sıvı temelli DLLME yönteminde, Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının önderiştirilmesinde, diğer bir işlem basamağı, santrifüj ile organik fazın sulu fazdan ayrılmasıdır. Bunun için, 1 dakikalık vorteks işleminden sonra çözelti 10 dakika santrifüjlenmiştir. 1500–5500 rpm aralığında santrifüj devri taranmış ve sonuçlar Şekil 5.9'de gösterilmiştir.

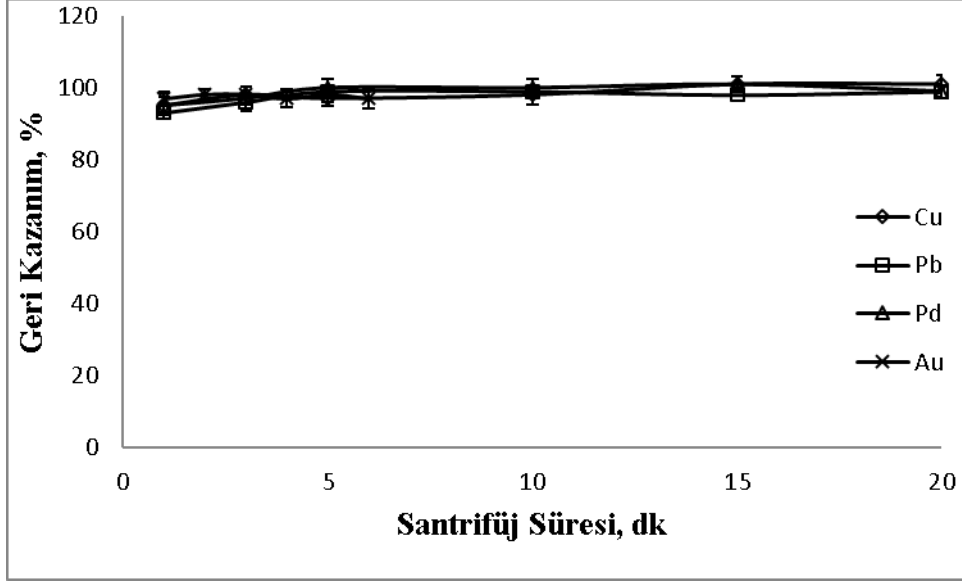


Şekil 5. 9 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj devrinin etkisi (N=4)

Şekil 5.9’da görüldüğü gibi, 1500–5500 rpm santrifüj devri aralığında Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonları için geri kazanım verimi 83’dür. Santrifüj devrinin ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 3500 rpm’e kadar artmakta 3500 rpm den sonra da kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Yöntem optimizasyonu için 3500 rpm santrifüj devri olarak seçilmiştir.

5.4.7 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Santrifüj Süresinin Etkisi

DLLME ile Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanma verimini etkileyen santrifüj süresi 1 ile 20 dakika arasında taranmıştır (Şekil 5.10).

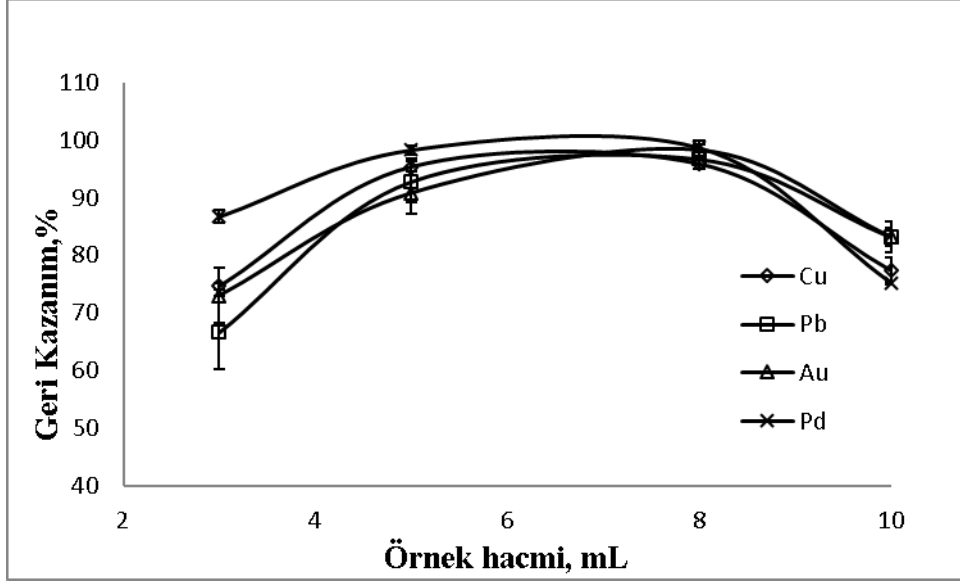


Şekil 5. 10 Cu(II), Pb(II), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına santrifüj süresinin etkisi (N=4)

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi, tüm analit iyonlarının 1–20 dakika santrifüj süresi aralığında geri kazanım değerleri % 93 ve üzerindedir. Elde edilen verilerden santrifüj süresinin ekstraksiyon verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Optimum santrifüj süresi 10 dk olarak seçilmiştir.

5.4.8 Analitlerin Geri Kazanım Verimine Örnek Hacminin Etkisi

3 ile 10 mL arasında değişen hacimlerde model çözeltiler hazırlanıp zenginleştirme işlemi uygulanarak, örnek hacminin Cu(II), Pb(II), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi incelenmiştir (Şekil 5.11).

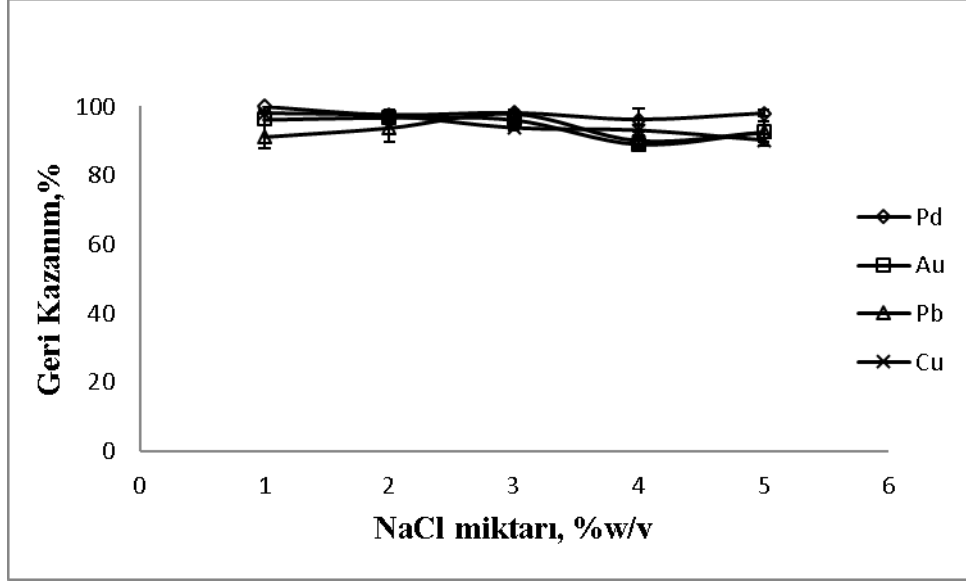


Şekil 5. 11 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi (N=4)

Şekil 5.11'den görüldüğü gibi 8 mL örnek hacmine kadar Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının % 90 ve üzerinde geri kazanıldığı görülmüştür. 8 mL örnek hacminden sonra, analitlerin kantitatif geri kazanma değerlerinde düşme görülmüştür (Cu için %78, Pb ve Au için % 83, Pd için % 62). Bu nedenle, optimum örnek hacmi olarak 8 mL seçilmiştir.

5.4.9 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Tuz Etkisi

İyonik sıvı temelli DLLME ile Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının önderiştirilmesinde tuz etkisi de araştırıldı. Bu amaçla sulu çözeltide NaCl miktarı % 1-5 (w/v) arasında olacak şekilde optimizasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına tuz miktarının etkisi (N=4)

Sulu çözeltiye NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeyen çözeltilerde elde edilen geri kazanım değerleri arasında fark olmadığı Şekil 5.12’de görülmektedir. Bu nedenle deneylerin devamında sulu çözeltiye tuz eklenmemiştir.

5.4.10 Analitlerin Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi

Geliştirilen DLLME yöntemiyle toplam kromun geri kazanma değerlerine matris bileşenlerinin etkisi incelendi. Bu amaçla, Na^+ , NaCl ; K^+ , KCl ; Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; Mg^{2+} , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; SO_4^{2-} ; Na_2SO_4 ; CH_3COO^- ; NaCH_3COO ; Mn^{2+} ; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Zn^{2+} ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; Cr^{3+} ; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; Cd^{2+} ; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; CO_3^{2-} ; Na_2CO_3 ; Cl^- ; NaCl tuzu şeklinde kullanıldı. $\pm 7\%$ hata ile Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının ayrı ayrı kantitatif geri kazanımlarının elde edilebildiği maksimum iyon derişimleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5. 1 Cu (II) , Pb (II), Au (II) ve Pd (II) İyonlarının Önderiştirilmesinde Yabancı İyon Etkisi (Cu: 0.5 µg mL⁻¹, N=4; Pb: 2 µg mL⁻¹, N=4; Au: 1 µg mL⁻¹, N=4; Pd: 1 µg mL⁻¹, N=4)

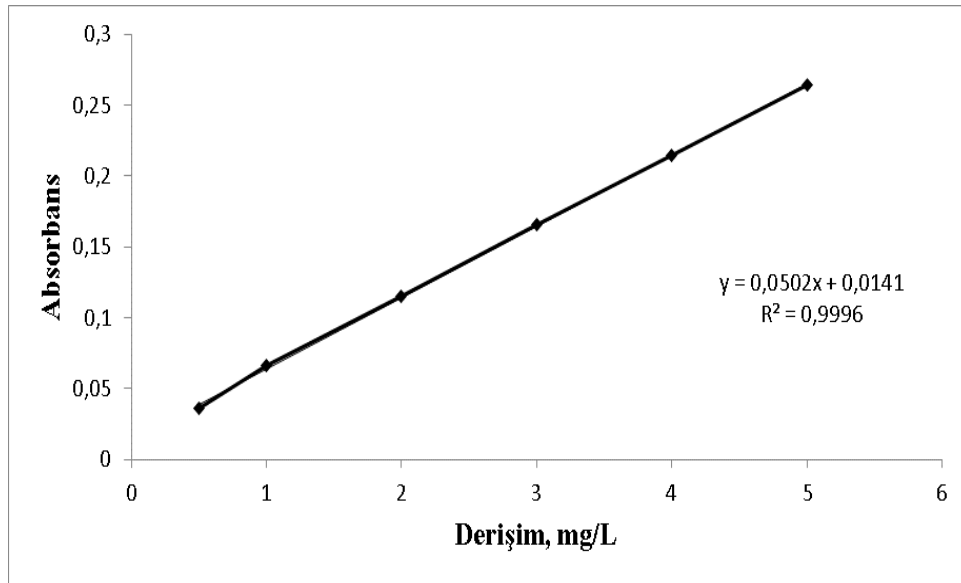
Yabancı İyon	Eklenen Tuzu	Cu (II)		Pb (II)		Au (II)		Pd (II)	
		Maksimum İyon Derişimi, mg L ⁻¹	% Geri Kazanma	Maksimum İyon Derişimi, mg L ⁻¹	% Geri Kazanma	Maksimum İyon Derişimi, mg L ⁻¹	% Geri Kazanma	Maksimum İyon Derişimi, mg L ⁻¹	% Geri Kazanma
Na ⁺	NaCl	10000	94	10000	94	5000	93	7500	93
K ⁺	KCl	750	93	500	95	400	92	400	95
Mg ²⁺	MgCl ₂	750	97	500	93	500	93	500	95
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	750	93	750	98	500	95	500	94
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	750	95	500	94	500	95	750	95
CH ₃ COO ⁻	NaCH ₃ COO	250	98	250	94	250	97	100	93
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂	150	97	150	92	75	96	50	93
Fe ³⁺	Fe (NO ₃) ₃	75	94	50	97	50	96	50	93
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	250	93	250	93	250	90	250	95
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	75	93	40	93	25	93	25	93
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	50	96	10	95	50	98	50	96
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	200	93	250	93	250	94	200	93
Cl ⁻	NaCl	10000	94	10000	94	5000	93	7500	93

Tablo 5.1' den görüldüğü gibi, amaçlanan yöntem, farklı kompleks matrislerine sahip çeşitli örneklerdeki Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonları tayinine uygulanabilecektir.

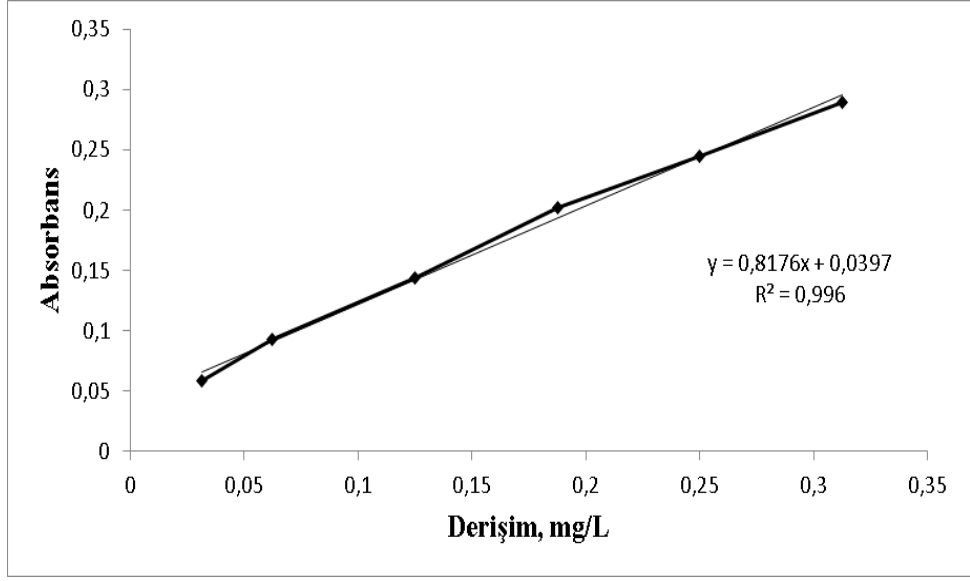
5.5 Yöntemin İstatistiksel Değerlendirilmesi

Yapılan optimum zenginleştirme koşullarında hazırlanan 8 mL'lik model çözeltilere dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

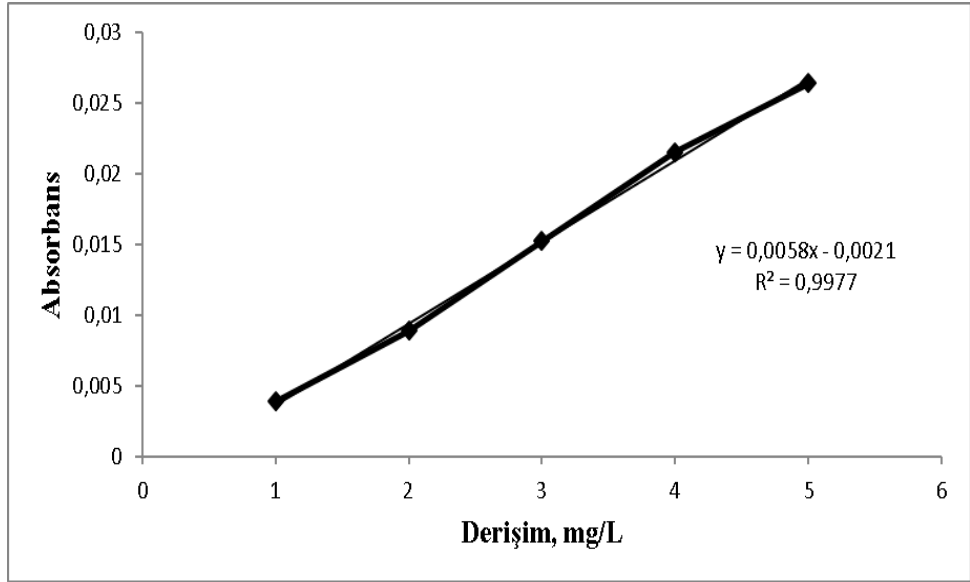
Analitlere ait önderiştirmesiz kalibrasyon doğruları Şekil 5.13, Şekil 5.15, Şekil 5.17 ve Şekil 5.19'da gösterilmiştir. Doğrusal çalışma aralığındaki Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) kalibrasyon çözeltilerine, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi uygulanarak, önderiştirmeli kalibrasyon doğruları da çizilmiştir (Şekil 5.14, 5.16, 5.18 ve 5.20).



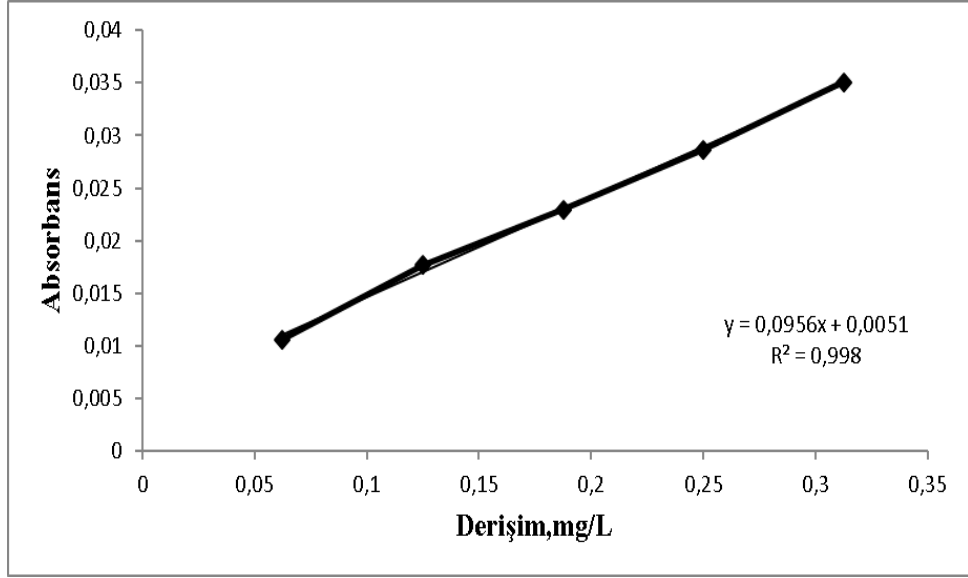
Şekil 5. 13 Cu (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



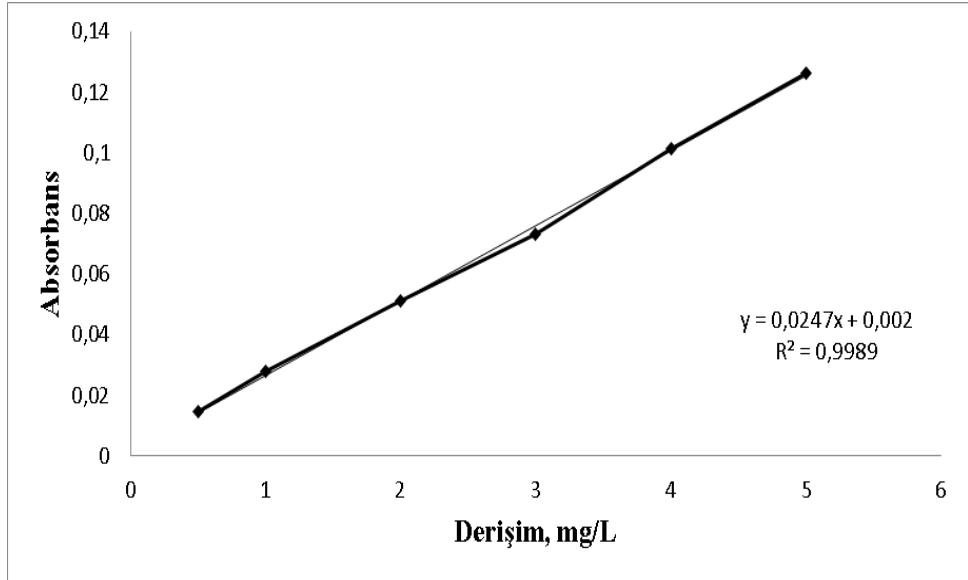
Şekil 5. 14 Cu (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu



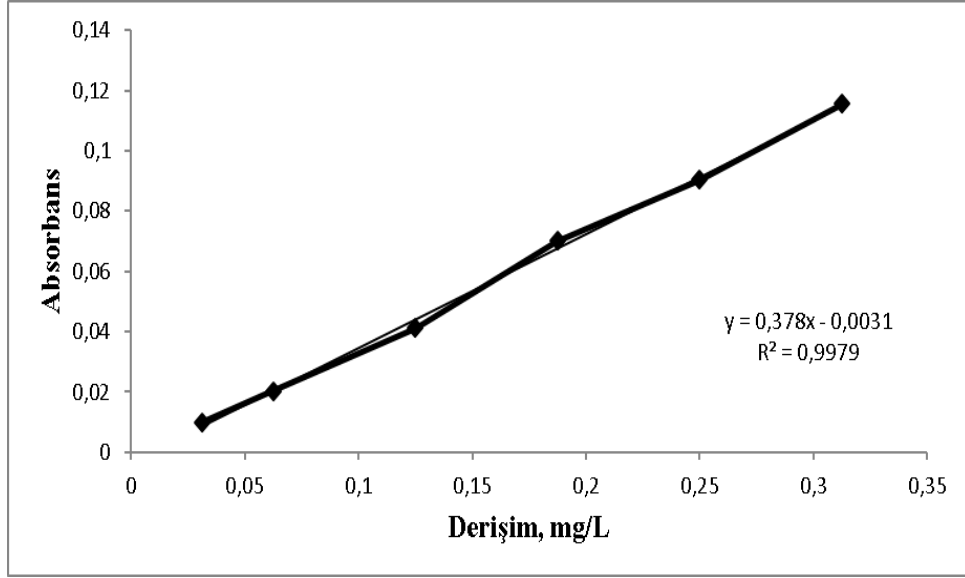
Şekil 5. 15 Pb (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



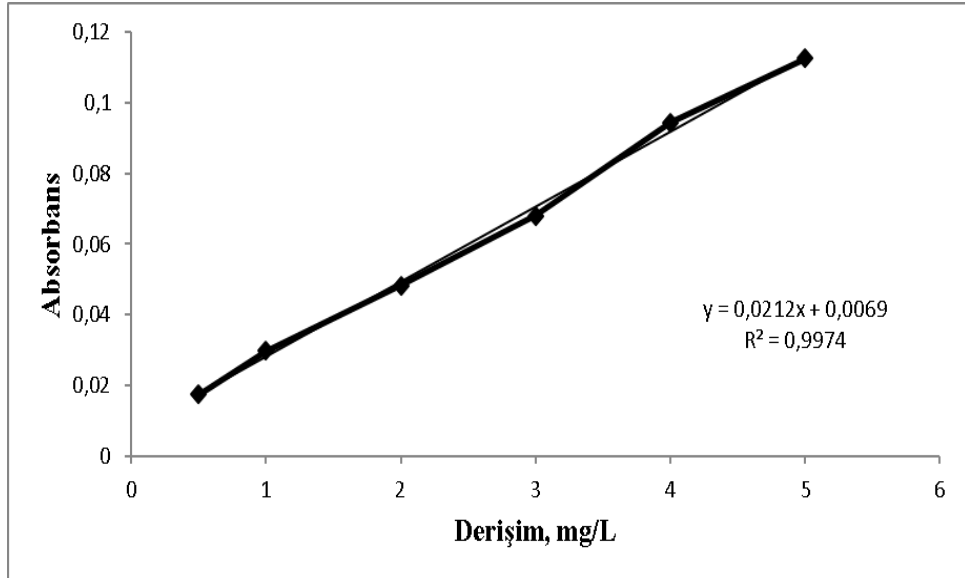
Şekil 5. 16 Pb (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu



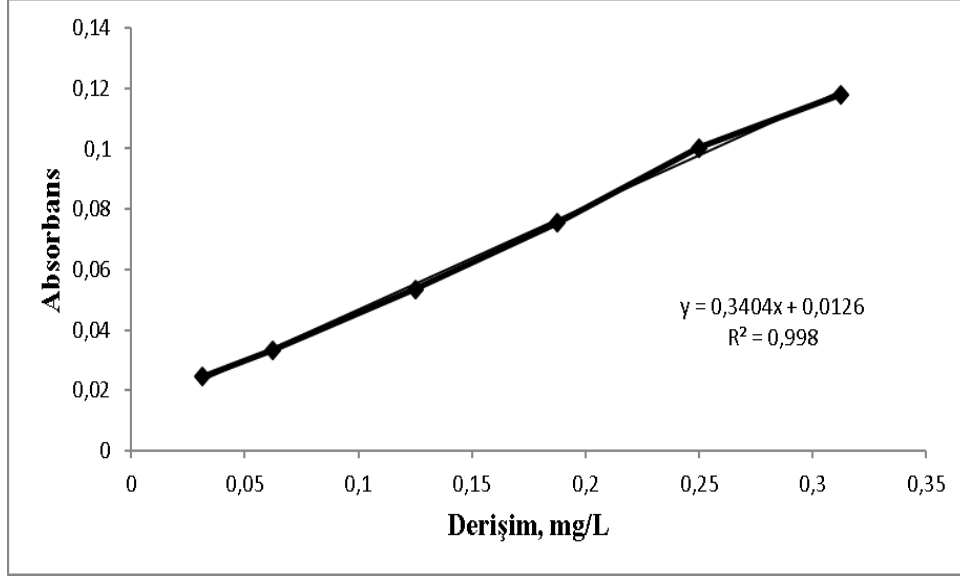
Şekil 5. 17 Au (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



Şekil 5. 18 Au (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu



Şekil 5. 19 Pd (II) iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu



Şekil 5. 20 Pd (II) iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu

Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarına ait zenginleştirme faktörü de hesaplanmıştır. Buna göre, örnek hacmi 8 mL, son çözelti hacmi 0,5 mL olduğu için teorik zenginleştirme faktörü 16'dır. Deneysel zenginleştirme faktörü (E_F) ise, önderiştirmeli kalibrasyon doğrusunun eğiminin, önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusunun eğimine oranı alınarak hesaplanır. Buna göre, analitler için deneysel zenginleştirme faktörü,

$$\text{Cu (II) için } E_F = 16,29$$

$$\text{Pb (II) için } E_F = 16,48$$

$$\text{Au (II) için } E_F = 15,30$$

$$\text{Pd (II) için } E_F = 16,06 \text{ olarak bulunmuştur.}$$

Gözlenebilme sınırını (LOD) tayin etmek için, 8 mL'lik çözeltiler kullanıldı. Son hacim 0,5 mL'dir. 16 paralel 8 mL kör örnek ölçümlerinin absorbans değerlerinin ortalaması standart sapmasının 3 katı ile toplanarak elde edilen absorbans değeri önderiştirmesiz kalibrasyon denkleminde yerine konuldu. Bulunan derişim, zenginleştirme faktörüne bölündü ve gözlenebilme sınırı, Cu (II) için 2,22 $\mu\text{g/L}$, Pb (II) için 2,48 $\mu\text{g/L}$, Au (II) için 3,21 $\mu\text{g/L}$, ve Pd (II) için 2,65 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Tayin sınırı (LOQ) ise Cu (II) iyonu için 7,30 $\mu\text{g/L}$, Pb (II) iyonu için

4,10 µg/L, Au (II) iyonu için 6,58 ve Pd (II) iyonu için 6,40 µg/L µg/L olarak bulunmuştur. DLLME-FAAS yönteminin analitik verileri Tablo 5.2’de özetlenmiştir.

Tablo 5. 2 Cu(II), Pb(II), Au (II), Pd (II)'nin DLLME yöntemiyle zenginleştirilmesi için analitik veriler

Analitik başarımlar ölçütü		Au(II)	Pd(II)	Pb(II)	Cu(II)
Önderiştirilmemiş kalibrasyon doğrusu denklemi	Denklemleri	$A=0,0247[Au(II)]+0,002$	$A=0,0212[Pd(II)]+0,0069$	$A=0,0058[Pb(II)]-0,0021$	$A=0,0502[Cu(II)]+0,0141$
	R ²	0,9989	0,9974	0,9977	0,9996
	Doğrusal çalışma aralığı (mg/L)	0,5-5	0,5-5	1-5	0,5-5
Önderiştirilmiş kalibrasyon doğrusu denklemi	Denklemleri	$A=0,378[Au(II)]-0,0031$	$A=0,3404[Pd(II)]+0,0126$	$A=0,0956[Pb(II)]+0,0051$	$A=0,8176[Cu(II)]+0,0397$
	R ²	0,9979	0,998	0,998	0,996
	Doğrusal çalışma aralığı (mg/L)	0,03-0,3	0,03-0,3	0,06-0,3	0,03-0,3
Deneysel zenginleştirme faktörü, EF		15,30	16,06	16,48	16,29
Teorik zenginleştirme faktörü, PF		16	16	16	16
LOD, (N=10), (µg/L)		3,21	2,65	2,48	2,22
LOQ, (N=10), (µg/L)		6,58	6,40	4,10	7,30

5.6 Gerçek örnek analizleri

5.6.1 İçme suyu analizi

Optimize edilen iyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile Cu(II), Pb(II) Au(II) ve Pd(II) zenginleştirme yöntemi, önce, Denizli Büyükşehir Belediyesi musluk suyu ile piyasada pet şişede satılmakta olan bir içme suyu örneğine herhangi bir ön işlemden geçirilmeden DLLME yöntemi uygulandı. Ayrıca, geliştirilen yöntem, Pamukkale/Karahayıt'dan alınan termal suyu örneklerinin analizine uygulandı. Su örnekleri 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü ve Bölüm 5.3'te açıklanan DLLME yöntemi uygulandı. Son çözelti hacmi 0,5 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki bakır, kurşun, altın ve paladyum alevli AAS-mikroenjeksiyon tekniği ile tayin edildi. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 5.3'te verilmiştir. Geri kazanım değerleri %97 ile %103 aralığında, bağıl standart sapma değerleri ise % 1,9–8,4 aralığında bulunmuştur.

Tablo 5. 3 Çeşitli su örneklerindeki Cu (II), Pb(II),Au(II) ve Pd(II) geri kazanım değerleri (N=3)

Örnek	Cu			Pb		
	Eklenen, μg	Bulunan, μg , $x_{\text{ort}} \pm s$	% Geri Kazanım	Eklenen, μg	Bulunan, μg , $x_{\text{ort}} \pm s$	% Geri Kazanım
Musluk Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,125	0,124±0,02	98	0,5	0,51±0,03	102
	0,25	0,25±0,01	101	1	1,0±0,05	100
	0,5	0,49±0,02	99	2	1,94±0,04	97
Şişe Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,125	0,128±0,04	103	0,5	0,49±0,04	98
	0,25	0,25±0,01	100	1	1,02±0,02	102
	0,5	0,49±0,02	99	2	1,98±0,06	99
Pamukkale Termal Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,125	0,125±0,01	100	0,5	0,49±0,02	98
	0,25	0,25±0,02	102	1	1,0±0,04	100
	0,5	0,48±0,04	98	2	1,96±0,03	98
Karahayıt Kırmızı Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,125	0,126±0,02	101	0,5	0,5±0,02	101
	0,25	0,25±0,04	100	1	0,99±0,03	99
	0,5	0,5±0,03	100	2	1,95±0,03	97
Örnek	Au			Pd		
	Eklenen, μg	Bulunan, μg , $x_{\text{ort}} \pm s$	% Geri Kazanım	Eklenen, μg	Bulunan, μg , $x_{\text{ort}} \pm s$	% Geri Kazanım
Musluk Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,03	102	0,25	0,24±0,02	97
	0,5	0,51±0,02	103	0,5	0,50±0,04	100
	1	1,0±0,01	100	1	1,01±0,04	101
Şişe Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,26±0,04	104	0,25	0,25±0,02	101
	0,5	0,49±0,03	98	0,5	0,49±0,03	98
	1	1,00±0,06	100	1	1,0±0,03	100
Pamukkale Termal Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,02	99	0,25	0,24±0,04	97
	0,5	0,48±0,04	98	0,5	0,51±0,02	103
	1	1,0±0,01	100	1	1,0±0,03	100
Karahayıt Kırmızı Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,04	101	0,25	0,25±0,01	100
	0,5	0,50±0,02	100	0,5	0,50±0,04	101
	1	1,02±0,03	102	1	0,98±0,03	98

5.6.2 Atık su analizi

Atık su örnekleri, Denizli Belediyesi atık su arıtma tesisinden çıkış suyu olarak alındı. Atık su örneklerinden olan çıkış suyu sadece 0,45 µm gözenek büyüklüğüne sahip selüloz nitrat membran filtreden (Sartorius GmbH, Germany) süzüldü. Süzülen atık su örneklerinden 8 mL alınarak geliştirilen DLLME yöntemi uygulandı. Ayrıca atık su örneklerine analit ekleme de yapıldı. Son çözelti hacmi 0,5 mL'ye tamamlandı. Çözeltideki analitler, alevli AAS ile tayin edildi (Tablo 5.4).

Tablo 5. 4 Atık su örneklerindeki Cu(II), Pb(II), Au(II) ve Pd(II) iyonlarının geri kazanım değerleri, (N=3, $x_{ort} \pm s$)

Örnek	Cu			Pb		
	Eklenen, μgL^{-1}	Bulunan, μg , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım	Eklenen, μg	Bulunan, μg , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım
Atık Su-Çıkış Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,125	0,122±0,02	98	0,5	0,49±0,02	98
	0,25	0,24±0,02	97	1	0,98±0,03	98
	0,5	0,5±0,01	100	2	1,98±0,04	99

Örnek	Au			Pd		
	Eklenen, μgL^{-1}	Bulunan, μg , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım	Eklenen, μg	Bulunan, μg , $x_{ort} \pm s$	% Geri Kazanım
Atık Su-Çıkış Suyu	0	Gözlenemedi	-	0	Gözlenemedi	-
	0,25	0,25±0,03	99	0,25	0,24±0,02	98
	0,5	0,24±0,04	98	0,5	0,5±0,04	101
	1	0,5±0,01	100	1	0,97±0,02	97

5.6.3 Standart referans madde analizi

Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için, geliştirilen yöntemin diğer bir uygulaması olarak endüstriyel atık su örneğinde bakır ve kurşun tayini gerçekleştirildi. Son çözelti hacmi 0,5 mL'dir. Tablo 5.5' den görüldüğü gibi, referans madde ile yapılan çalışmada, bakır ve kurşun için sertifikalı değer ile bulunan değer arasında % 95 güvenle önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağlı hata, bakır için % -2,56, kurşun için % - 2 olarak bulundu.

Tablo 5. 5 Endüstriyel atık suda bakır ve kurşun tayini (N=3)

		Sertifikalı Değer mg L ⁻¹	Bulunan Değer mg L ⁻¹ , $\bar{x}_{ort} \pm s$
SPS- WW2 BATCH 114 Atıksu	Cu(II)	2	1,95±0,16
	Pb(II)	0,5	0,49±0,01

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Eser derişimlerdeki metal iyonları su, toprak, hava ve gıda gibi ortamlardan insan vücuduna geçebilmekte ve insan sağlığı üzerinde olumlu ya da olumsuz etkiler yapabilmektedir. Dolayısıyla bu elementlerin derişimlerinin doğru ve duyar tayinleri, kimyacı ve diğer bilim insanlarının önemli bir çalışma alanını oluşturmaktadır. Eser metal tayinlerinde tayin cihazının tayin sınırından düşük element derişimleri tayin basamağında önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çeşitli doğal su örneklerinde bulunan Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının iyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyon sonrası alevli AAS ile tayinlerini içeren bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada, iyonik sıvı olarak 1-hekzilpiridinyum hekzaflorofosfat çözeltisi kullanılmıştır.

Bu çalışmada farklı doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının optimum geri kazanmaları için çözelti pH'ı, ligand olarak kullanılan ditizon miktarı, iyonik sıvı miktarı, çözücü türü ve hacmi gibi analitik parametreler incelenmiş ve optimize edilmiştir. İyonik sıvı temelli dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonuyla yapılan zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için geliştirilen yöntem, standart referans madde analizindeki eser metal tayinine de uygulanmıştır. Yöntemin optimizasyonu ile ilgili sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

Metal komplekslerinin oluşumunda en önemli etken pH olduğundan, tampon çözeltiler kullanılarak pH'ın ekstraksiyon etkisi incelenmiştir. Model çözelti pH'ı 2-10 aralığında ayarlanarak, eser düzeydeki elementlerin geri kazanma verimleri incelenmiştir. Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) metal iyonlarının kantitatif geri kazanımı için; optimum pH'ın 4 olduğu bulunmuştur (Şekil 5.4).

Optimum ligant (ditizon) miktarını belirlemek amacıyla model çözeltilerin pH'ı 4'e ayarlanıp model çözeltilere 0-1 mg aralığında ligant eklenerek Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının kantitatif geri kazanma verimi incelenmiştir. Optimum ligant miktarı 0,25 mg olarak bulunmuştur (Şekil 5.5).

Bakır, kurşun, altın ve paladyumun DLLME ile önderiştirilmesinde, dispersif çözücü türleri etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla, toluen, diklorometan, triklorometan, klorbenzen ve asetonitril çözücüleri kullanılmıştır. Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonları için kantitatif olarak geri kazanma değerleri, en iyi verimle asetonitril kullanıldığında elde edilmiştir. Bu nedenle Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, dispersif çözücü olarak asetonitril seçilmiştir (Şekil 5.6).

DLLME yönteminde, ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen iyonik sıvı (1-hekzil piridinyum hekzaflüorofosfat) miktarının Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Optimum deney şartları altında, 15-140 mg aralığında iyonik sıvı miktarı etkisi taraması yapılmıştır. Bakır, kurşun, altın ve paladyumun geri kazanımı için en iyi verim 70 mg iyonik sıvı kullanımında gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 5.7).

DLLME ile önderiştirmede, ekstraksiyon süresinin Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II)'un geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Optimum deney şartları altında, 0 – 10 dk aralığında ekstraksiyon zamanı etkisi taraması yapılarak, optimum ekstraksiyon süresi 1 dakika olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon işlemi sırasında vorteks kullanılmaz ise, geri kazanma verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu nedenle, tüm ekstraksiyon işlemlerinde vorteks kullanılmıştır (Şekil 5.8).

Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II)' un DLLME ile önderiştirilmesinde, ekstraksiyon işlemi sonrasında sulu faz ile organik fazı ayırmak için santrifüjleme işlemi gerekmektedir. Diğer deney şartlarını sabit tutarak 1500 rpm–5500 rpm'lik santrifüj devri taraması yapılmıştır. Optimum santrifüj devri 3500 rpm seçilmiştir (Şekil 5.9).

DLLME ile önderiştirmede, santrifüj süresinin bakır ve kobaltın geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Optimum deney şartları altında, 1–20 dk aralığında santrifüjlenmiştir. Santrifüj süresinin 10 dakika yeterli olduğu bulunmuştur (Şekil 5.10).

Bakır, kurşun, altın ve paladyumun geri kazanımına örnek hacminin etkisini incelemek için optimum şartlarda diğer veriler sabit tutularak yapılan deneyler ile

örnek hacminin 3- 10 mL arası taranmıştır. Optimum örnek hacmi olarak 8 mL seçilmiştir (Şekil 5.11).

Literatürde, ekstraksiyon tekniklerinde, sulu ortama tuz ilavesinin ekstraksiyon verimini arttırdığı bilinmektedir. Bu yüzden, sulu ortama eklenen tuzun Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) iyonlarının kantitatif geri kazanımına etkisi incelenmiştir. Genellikle bu amaç için NaCl kullanılır. Sulu çözeltilerde NaCl miktarı % 1-5 (w/v) olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. NaCl eklendiğinde elde edilen geri kazanım değeri ile tuz ilave edilmeden elde edilen geri kazanım değerlerinin her ikisinin de kantitatif olduğu görülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmalara, ortama tuz eklenmeden devam edilmiştir (Şekil 5.12).

Geliştirilen yöntemin doğal sulara uygulanması amaçlandığından, doğal su örneklerinde bulunabilecek bazı iyonların etkileri incelenmiştir. Tablo 5.1' de sonuçlar verilmiştir.

Geliştirilen DLLME yöntemi, analitik açıdan değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Tablo 5.2' de verilmiştir. Cu (II) için 2,22 µg/L, Pb (II) için 2,48 µg/L, Au (II) için 3,21 µg/L, ve Pd (II) için 2,65 µg/L olarak bulunmuştur. Tayin sınırı (LOQ) ise Cu (II) iyonu için 7,30 µg/L, Pb (II) iyonu için 4,10 µg/L, Au (II) iyonu için 6,58 ve Pd (II) iyonu için 6,40 µg/L µg/L olarak bulunmuştur. Analit iyonları için zenginleştirme öncesi ve zenginleştirme sonrası kalibrasyon doğruları da çizildi (Şekil 5.13-5.20).

Yukarıda elde edilen bulgular ışığında geliştirilen DLLME yöntemi musluk suyu, şişe suyu, suyu, atık su örneklerinde Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) tayinine uygulandı. Geliştirilen yöntem ile tüm su örneklerinde Cu (II), Pb (II), Au (II) ve Pd (II) derişimleri tayin sınırının altında bulundu. Yöntemin doğruluğu için standart ekleme yöntemi kullanıldı. Geri kazanım değerleri \geq %97 olarak bulundu (Tablo 5.3-5.4).

Geliştirilen yöntemin doğruluğu SPS-WW2 BATCH 114 endüstriyel atık su standart referans madde ile test edilmiştir. Bağlı hata, bakır için % -2,56, kurşun için % - 2 olarak bulundu (Tablo 5.5).

Geliştirilen yöntem, çeşitli doğal su örneklerinde eser metal içeriklerinin tayinleri için alternatif yöntem olacağı düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

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

Armstrong DW, He L, Liu YS. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Anal. Chem.* 71: 3873-3876, 1999.

Ashkenani, H., & Taher, M. A., “Use of ionic liquid in simultaneous microextraction procedure for determination of gold and silver by ETAAS”, *Microchemical Journal*, 103, 185-190, (2012).

Bai, H., Zhou, Q., Xie, G., & Xiao, J., “Temperature-controlled ionic liquid–liquid-phase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 80(5), 1638-1642, (2010).

Berijani, S., Assadi, Y., Anbia, M., Hosseini, M. R. M., & Aghae, E., “Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water”, *Journal of Chromatography A*, 1123(1), 1-9, (2006).

Berthod, A., He, L., and Armstrong, D.W., Ionic liquids as stationary phase solvents for methylated cyclodextrins in gas chromatography, *Chromatographia*, 53, 63–68, 2001.

Chamsaz, M., Atarodi, A., Eftekhari, M., Asadpour, S., & Adibi, M., “Vortex-assisted ionic liquid microextraction coupled to flame atomic absorption spectrometry for determination of trace levels of cadmium in real samples”, *Journal of advanced research*, 4(1), 35-41, (2013).

Chum HL, Koch VR, Miller LL, Osteryoung RA. An electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J.Am.Chem.Soc.* 97: 3264-3267, 1975.

Chunming C, Jingwen R, Qiunan Y. Preparation of mesoporous titania particles using ionic liquid dissolving starch as templates. *Rare Metals.* 28(5): 434-438, 2009.

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

Dadfarnia, S. and Haji Shabani, A. M., “Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review”, *Analytica Chimica Acta*, 658, 107-119, (2010).

Di Noto V, Negro E, Sanchez JH, Iojoiu C. Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid and neutralized nafion 117 for high-temperature fuel cells. *J.Am.Chem.Soc.* 132(7): 2183-2195, 2010.

Earle MJ, Seddon KR. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* 72(7): 1391–1398, 2000.

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

Feher E, Major B, Belafi-Bako K, Gubicza L. Semi-continuous enzymatic production and membrane assisted separation of isoamyl acetate in alcohol ionic liquid biphasic system. *Desalination.* 241: 8-13, 2009.

Gonzalez EJ, Calvar N, Gomez E, Dominguez A. Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodynamics.* 42: 104–109, 2010.

Guerfi A, Dontigny M, Charest P, Petitclerc M, Lagacé M, Vijh A, Zaghbi K. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J.Power Sources.* 195: 845–852, 2010.

Gülmez, Ş., “Altın-APDC Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2010).

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

Jain N, Kumar A, Chauhan S, Chauhan SMS. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron.* 61: 1015–1060, 2005.

Jiang, H., Qin, Y. and Hu, B., “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, 1170-1175, (2008).

Jimenez AE, Bermudez MD. Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 2: Friction, wear and surface interactions at high temperature. *Tribology Let.* 37(2): 431-443, 2010.

Jimenez AE, Bermudez MD. Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 2: Friction, wear and surface interactions at high temperature. *Tribology Let.* 37(2): 431-443, 2010.

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

Keskin S. Cleaning of contaminated soils using ionic liquids and supercritical carbon dioxide. *Yüksek Lisans tezi*, Boğaziçi University, 2006.

Khani,R., Shemirani, F. and Majidi, B., “Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples”, *Desalination*, 266, 238–243, (2011).

Kunç, Ş., “Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler”, *Fırat Üniversitesi Yayınları*, Elazığ, (1994).

Liu, W., & Lee, H.K., “Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes”, *Analytical chemistry*, 72(18), 4462-4467, (2000).

Liu, Y., Zhao, E., Zhu, W., Gao, H., & Zhou, Z., “Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction in water samples”, *Journal of Chromatography A*, 1216(6), 885-891, (2009).

Ma, M., & Cantwell, F. F., “Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: preconcentration into a single microdrop”, *Analytical Chemistry*, 71(2), 388-393, (1999).

Martín-Calero, Aurora, Verónica Pino, and Ana M. Afonso, “Ionic liquids as a tool for determination of metals and organic compounds in food analysis”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30(10), 1598-1619, (2011).

Merritt, W., Settle, D., *Instrumental Methods of Analysis, International Student Edition*, New York, (1981).

Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybezniski, R., “Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis”, *John Willey and Sons*, New York, (1982).

Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybezniski., “Separation and proconcentration methods in inorganic trace analysis”, New York, 543,1982.

Mirzaei, M., Behzadi, M., Abadi, N.M. and Beizaei, A., “Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1739–1743, (2011).

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

Mohammadi, S. Z., Afzali, D. and Baghelani, Y. M., “Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of copper ions”, *Analytica Chimica Acta*, 753, 173-177,(2009).

Ojeda, B. C., and Rojas, S. F., “Separation and Preconcentration by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Procedure”, *Chromatographia*, 69, 1149-1159,(2009).

Okudan, M.D., “Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (Hds) Katalizör Atıklarına Asidik ve Alkali Liç Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2009).

Pedersen-Bjergaard, S., & Rasmussen, K. E., “Liquid– liquid– liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis”, *Analytical chemistry*, 71(14), 2650-2656, (1999).

Pena-Pereira, F., Lavilla, I. and Bendicho, C., “Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review”, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 1-15, (2009).

Pinto, I. M., Sontag, G., Bernardino, J. R. and Noronha, P. J., “Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques”, *Microchemical Journal*, 96, 225–237, (2010).

Psillakis, E., and Kalogerakis, N., “Developments in single-drop microextraction”, *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 53-63,(2002).

Rezaee, M., Yamini, Y. and Faraji, M., “Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method”, *Journal of Chromatography A*, 1217, 2342-2357,(2010).

Ruiz-Angel MJ, Carda-Broch S. Ionic liquids in separation techniques, *Journal of Chromatography A*. 1184: 6–18, 2008.

Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A., “Liquid-phase microextraction”, *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1-14, (2010).

Seddon, KR. *Ionic Liquids for Clean Technology*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 68: 351-356, 1997 Berthod A,

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

Sert, R., “Bazı Eser Metal İyonlarının 4-(2-Piridilazo)-Rezorsinol Şelatları Olarak Amberlite XAD-7 Kolonuyla Önderştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2011).

Shokoufi N., Shemirani F., and Assadi Y., “Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt”, *Analytica Chimica Acta*, 597, 349-357, (2007).

Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Harcourt Brace & Company, USA, (1998).

Skoog, D. A., West, D. M. and Holler F. J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Seventh Edition, Saunders College Publishing, USA, (1996).

Smcik M, Kogelnig D, Stojanovic A, Korner W, Krachler R, Wallner G. Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids. *Applied Radiation and Isotopes*. 67: 2146–2149, 2009.

Soylak, M., & Yilmaz, E., “Ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction of lead as pyrrolidinedithiocarbamate chelate prior to its flame atomic absorption spectrometric determination”, *Desalination*, 275(1), 297-301, (2011).

Sönmez, S., “Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2010).

Tezcan, R. ve Tezcan, H., Metaller Kimyası, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, (2007).

Theis, A. L., Waldack, A. J., Hansen, S. M., & Jeannot, M. A., “Headspace solvent microextraction”, *Analytical Chemistry*, 73(23), 5651-5654, (2001).

Tokaloğlu, Ş., “XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, (1993).

Uzun, A., “Kayseri Organize Sanayinde Bazı Atık Su Örneklerinin Anorganik Kirlilik Düzeyi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, (1999).

Walden, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*, 1800.

Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 99: 2071-2083, 1999.

Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. and Deng., Q., “Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction

combined with UV-VIS spectrophotometry”, *Microchemical Journal*, 97, 249-254, (2011).

Wieteska, E., Zióek, A. and Drzewińska, A., “Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 330, 251-257, (1996).

Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, Hussey CL. *Inorg.Chem.* 21: 1236-1264, 1982.

Wilkes, J.S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, *Green Chemistry*. 4: 73–80, 2002.

Xiaohua X, Liang Z, Xia L, Shengxiang J. Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids. *Anal. Chim. Acta.* 519: 207–211, 2004.

Xiaohua X, Liang Z, Xia L, Shengxiang J. Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids. *Anal. Chim. Acta.* 519: 207–211, 2004.

Xue BF, Wang HX, Hu YS, Li H, Wang ZX, Meng QB, Huang XJ, Sato O, Chen LQ. Fujishima A. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.*3: 918–919, 2004.

Yao, C., Li, T., Twu, P., Pitner, W. R., & Anderson, J. L., “Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid–liquid microextraction using functionalized ionic liquids”, *Journal of Chromatography A*, 1218(12), 1556-1566, (2011).

Yıldız, A. ve Genç, Ö., *Enstrumental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, (1993).

Zadeh, H.M., Sadeghi, G.H., “A novel microextraction technique based on 1-hexylpyridinium hexafluorophosphate ionic liquid for the preconcentration of zinc in water and milk samples”, *Analytica Chimica Acta*, 649, 211-217, (2009).

Zang, X. H., Wu, Q. H., Zhang, M. Y., Xi, G. H. and Wang, Z., “Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique”, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37, 161–168, (2009).

Zanjani, M. R. K., Yamini, Y., Shariati, S., & Jönsson, J. Å., “A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop”, *Analytica Chimica Acta*, 585(2), 286-293, (2007).

Zgoła-Grześkowiak, A. and Grześkowiak, T., “Dispersive Liquid-Liquid Microextraction”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30, 1382–1399, (2011).

Zhao H. Innovative applications of ionic liquids as “Green” engineering liquids. *Chem. Eng. Comm.* 193: 1660–1677, 2006.

Zhao H. Innovative applications of ionic liquids as “Green” engineering liquids. *Chem. Eng. Comm.* 193: 1660–1677, 2006.

Zhao, R. S., Wang, X., Yuan, J. P., Wang, S. S., & Cheng, C. G., “Trace determination of hexabromocyclododecane diastereomers in water samples with temperature controlled ionic liquid dispersive liquid phase microextraction”, *Chinese Chemical Letters*, 22(1), 97-100, (2011).

Zhou, Q., Bai, H., Xie, G., & Xiao, J., “Trace determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction”, *Journal of Chromatography A*, 1188(2), 148-153, (2008).

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : BURAK AKSOY
Doğum Yeri ve Tarihi : Denizli 01/01/1989
Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta :aksoyburakcan@gmail.com

Konferans listesi

1-Burak Aksoy, Ümit Divrikli, Mustafa Soylak, Latif Elçi “İyonik sıvılar kullanarak dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon ile bazı metallerin tayini”, III. Eser Analiz Çalıştayı,15-18 Mayıs 2014 Gaziosmanpaşa Üniversitesi,Tokat