



**DISPERSİF SIVI SIVI MİKRO EKSTRAKSİYON İLE KOBALT(II)'NİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

Esra TURAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2018

Esra TURAN tarafından hazırlanan “DİSPERSİF SIVI SIVI MİKRO EKSTRAKSİYON İLE KOBALT(II)’NİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Olcay ŞENDİL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Adnan KENAR

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 26/01/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esra TURAN

26/01/2018

DİSPERSİF SIVI SIVI MİKRO EKSTRAKSİYONLA KOBALT(II)'NİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ
İLE TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Esra TURAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2018

ÖZET

Bu çalışmada, dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon ile kobaltın zenginleştirilmesi ve ayrılması amacıyla ligand olarak sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDC) kullanılarak kobalt(II)'nin şebeke suyu, doğal mineralli su ve kuru siyah çay örneklerinde FAAS ile tayini için yöntem geliştirilmiştir. Kobaltın geri kazanma verimi üzerine etkilerinin araştırılması için pH, ligant miktarı, dispersif ve ekstraksiyon çözücü türleri ve miktarları gibi değişkenler optimize edilmiş, yabancı iyon etkileri incelenmiştir. Analiz için en uygun pH, 2 olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak etanol, dispersif çözücü olarak karbontetraklorür seçilmiştir. Belirlenen optimum şartlarda kobalt için %95 güven seviyesinde geri kazanma verimi 96 ± 3 , gözlenebilme sınırı (LOD) 41 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 136 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğu standart referans maddeler ile kontrol edildi. DLLME ve FAAS'nin birleştirilmesi, kobalt tayini için kolay uygulanabilir, az maliyetli ve hızlı bir yöntemdir.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, zenginleştirme, kobalt(II), FAAS
Sayfa Adedi : 57
Danışman : Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF COBALT(II) USING
DISPERSIVE LIQUID LIQUID MICRO EXTRACTION WITH FLAME ATOMIC
ABSORPTION SPECTROMETRY DETECTION

(M. Sc. Thesis)

Esra TURAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2018

ABSTRACT

In this work, the method was investigated for the determination of cobalt (II) in mains water samples, natural mineral water samples and dry black tea samples with FAAS using sodium diethyldithiocarbamate (NaDDC) as ligand, in order to enrich and separate cobalt by dispersive liquid liquid microextraction. Variables such as pH, ligand amount, dispersive and extraction solvent types and amounts were optimized and the effects of foreign ions were examined in order to investigate the effects on recovery of cobalt. It was determined that most appropriate pH for analysis was 2. Ethanol was selected as extraction solvent, carbon tetrachloride was selected as the dispersive solvent. In the specified optimum conditions, for cobalt has calculated the recovery yield at 95% confidence level as $96\pm3\%$, the limit of detection (LOD) is $41\text{ }\mu\text{g/L}$, the limit of quantification (LOQ) is $136\text{ }\mu\text{g/L}$. The correctness of the method was checked with standard reference material. The coupling of the DLLME and FAAS is easy to implement for the cobalt determination, it is a low cost and quickly method.

Science Code : 20102

Key Words : Dispersive liquid liquid microextraction, preconcentration, cobalt(II), FAAS

Page Number : 57

Supervisor : Assoc. Prof. Özcan YALCINKAYA

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tavsiyeleri ile çalışmalarımı yönlendiren, her konuda büyük destek olup yardımını, ilgisini ve emeğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan büyük mutluluk duyduğum tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu zamana kadar maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, sevgilerinden güç aldığım kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez hazırlama sürecinde bana destek olan, motive eden, yardımını esirgemeyen arkadaşım Elif KURTULDU'ya çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Eser Element Analizi.....	3
2.2. Zenginleştirme Yöntemleri	5
2.2.1. Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme	7
2.2.2. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme.....	7
2.2.3. Uçurma ile zenginleştirme	8
2.2.4. Elektrolitik zenginleştirme	9
2.2.5. İyon değiştiriciler ile zenginleştirme.....	9
2.2.6. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme	10
2.3. Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemleri	10
2.3.1. Tek damla mikroekstraksiyon (SDME)	10
2.3.2. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME).....	12
2.3.3. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME).....	12
2.3.4. Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME).....	13
2.4. Kobalt.....	19
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	20

	Sayfa
2.5.1. Giriş.....	20
2.5.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometre.....	21
2.5.3. Işın kaynakları.....	21
2.5.4. Atomlaşma ve absorpsiyon ortamı.....	22
2.5.5. Monokromatörler	26
2.5.6. Dedektörler.....	26
2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler	27
2.6.1. Kimyasal girişimler.....	27
2.6.2. Fiziksel girişimler	28
2.6.3. İyonlaşma girişimleri	28
2.6.4. Spektral girişimler.....	29
2.6.5. Zemin girişimleri.....	29
2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Uygulamaları	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
3.1 Cihaz ve Malzemeler.....	33
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	33
3.1.2. pH metre.....	33
3.1.3. Santrifüj cihazı	33
3.2. Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması	33
3.2.1. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L	34
3.2.2. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L	34
3.2.3. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	34
3.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L	34
3.2.5. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L	34
3.2.6. Demir stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	34
3.2.7. Alüminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	34

	Sayfa
3.2.8. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	35
3.2.9. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	35
3.2.10. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....	35
3.2.11. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L	35
3.2.12. Amonyak çözeltisi, 1,0 mol/L'lik	35
3.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L'lik.....	35
3.2.14. Hidrojen peroksit çözeltisi	35
3.2.15. Etanol, (J.T. Baker)	36
3.2.16. Metanol, (Carlo Erba)	36
3.2.17. Kloroform, (Merck)	36
3.2.18. Karbon tetraklorür, (Merck).....	36
3.2.19. Sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDC), (C ₅ H ₁₀ NS ₂ Na) 0,01 mol/L	36
3.3. Örnekler ve Örneklerin Hazırlanması	36
3.3.1. Su örneklerinin hazırlanması	36
3.3.2. Kuru siyah çay örneklerinin hazırlanması	36
3.3.3. Belgeli referans çay yaprağı (GBW-07605) örneğinin hazırlanması.....	36
3.4. Dağılımlı sıvı-sıvı mikro özütleme ile Zenginleştirme Yöntemi	37
3.4.1. Zenginleştirme ve tayin yöntemi.....	37
4. BULGULAR	39
4.1. pH Etkisi.....	39
4.2. Ligand Çözeltisi Hacminin Etkisi	40
4.3. Özütleme Çözücü Türünün Etkisi	40
4.4. Dağıtıcı (Dispersif) Çözücü Türünün Etkisi	41
4.5. Özütleme Çözücü Oranının Etkisi	41
4.6. Özütleme Çözücü Karışımı Hacminin Etkisi	42
4.7. Örnek Hacminin Etkisi.....	43

	Sayfa
4.8. Yabancı İyon Etkisi.....	43
4.9. Analitik Değişkenler	45
4.9.1. Tayin sınırı (LOQ) ve gözlenebilme sınırı (LOD).....	45
4.9.2. Kesinlik	45
4.9.3. Kalibrasyon eğrisi ve doğrusal çalışma aralığı	45
4.9.4. Gerçek örneklerle uygulanması ve yöntemin doğruluğu	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Alevde meydana gelen olaylar.....	24
Çizelge 2.2. Alev spektroskopisinde kullanılan yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve sıcaklıkları	24
Çizelge 3.1. Kobalt elementi için FAAS deneysel değişkenler	33
Çizelge 4.1. Co(II) iyonunun geri kazanıma ekstraksiyon çözücü türü etkisi	41
Çizelge 4.2. Co(II) iyonunun geri kazanıma dispersif çözücü türü etkisi	41
Çizelge 4.3. Kobaltın geri kazanma verimine bazı iyonların etkisi.....	44
Çizelge 4.4. Co(II) iyonunun için geliştirilen yöntemdeki analitik değişkenler.....	46
Çizelge 4.5. Belgeli referans maddede Co(II) iyonu tayini	47
Çizelge 4.6. Bazı gerçek örneklerde Co tayini	47
Çizelge 5.1. Yöntemin literatürdeki DLLME çalışmalarıyla karşılaştırılması	50

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. DLLME yönteminin deneysel akış şeması	14
Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri	21
Şekil 2.3. Oyuk katot lambası	22
Şekil 2.4. Klasik alevli sistemin bileşenleri	23
Şekil 2.5. Foto-çoğaltıcı tüpün yapısı	27
Şekil 4.1. Co(II) iyonlarının geri kazanma verimi değerleri üzerine pH' ın etkisi (N=3)	39
Şekil 4.2. Co (II) iyonlarının geri kazanma değerlerine NaDDC miktarının etkisi (N=3)	40
Şekil 4.3. Co(II) iyonunun geri kazanımına CCl ₄ oranının etkisi.....	42
Şekil 4.4. Co(II) iyonunun geri kazanımına çözücü hacminin etkisi (N=3).....	43
Şekil 4.5. Co(II) iyonu için kalibrasyon eğrisi.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

L

Litre

mg

Miligram

µg

Mikrogram

ppb

Milyarda bir

ppm

Milyonda bir

%R

Geri kazanma verimi

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS

Atomik absorpsiyon spektrometre

BSS

Bağıl standart sapma

DLLME

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon

FAAS

Alevli atomik absorpsiyon spektrometre

GFAAS

Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi

LOD

Gözlenebilme sınırı

LOQ

Tayin sınırı

NADDC

Sodyum dietilditiyokarbamat

1. GİRİŞ

Endüstriyel ve teknolojik gelişmeler ile eser element analizlerine duyulan gereklilik ve verilen önem artmaktadır. Toprak, göl, deniz suyu, atmosfer, mineraller gibi çok farklı ortamlarda eser elementler analiz edilmektedir. Endüstride ağır metallerin kullanımı insan sağlığı ve çevre açısından olumsuz etkiler yaratmaktadır. İnsanlar ağır metallere uzun süre maruz kalarak veya yüksek derişimlerde kısa süre maruz kalarak çeşitli hastalıklara yakalanmakta, hatta bu sebeple ölümler gerçekleşebilmektedir. Bu yüzden su, toprak ve havadaki ağır metallerin analizleri için yöntemler geliştirilmektedir.

Eser elementler, örnek çözelti içerisinde mg/L ya da $\mu\text{g/L}$ derişimde bulunan ve örnek içerisinde yer alan bileşenlerden daha düşük miktardaki elementlerdir. Bulundukları ortamlarda çok küçük derişimlerde olmalarından dolayı eser elementler, yalnızca aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilmektedirler. UV-Vis spektrofotometri, atomik floresans spektrometrisi, voltametri, X ışını floresans, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi, atomik absorpsiyon spektrometrisi gibi çeşitli enstrümental teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde elementlerden ya da aletlerden kaynaklanan birçok problem söz konusudur.

Eser elementlerin analizi sıklıkla AAS ve UV-Vis spektrofotometri ile yapılmaktadır. Tayin edilecek analit derişimi cihazın tayin sınırından daha düşük olduğu durumlarda ve matriks ortamı dolayısıyla meydana gelen girişimler sebebiyle tayinin doğru gerçekleştirilememesi bu yöntemlerdeki büyük sorundur. Bu sorunu yok etmek için analit uygun bir ortam içine alınır ya da daha düşük hacim içinde toplanarak deriştirilir. Yani ayırma-zenginleştirme basamaklarından geçirilir. Bunun için birlikte çöktürme, iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi ayırma/zenginleştirme teknikleri geliştirilmiştir. Zenginleştirme yöntemlerin temel prensibi sulu fazdan ikinci bir faza analit iyonlarının geçirilmesidir. Son dönemlerde zenginleştirme faktörlerinin yetersizliği, vakit kaybı, yüksek oranlarda çözücü kullanılması gibi dezavantajlarla karşılaşılması ve bu da araştırmacıları farklı yöntemler bulmaya teşvik etmiştir. Dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) yöntemi, geliştirilen yöntemlerden son senelerde fazlaca tercih edilen bir yöntemdir.

Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) tekniğinin prensibi sulu fazda ligant ile kompleks oluşturmuş olan metal iyonlarının, dispersif (dağıtıcı) bir faz sayesinde mikrolitre hacmindeki ekstraksiyon fazına alınmasıdır. DLLME tekniği üç kısımdan oluşmaktadır; numune fazı, organik çözücü ve dispersif çözücü. Yüksek zenginleştirme faktörüne sahip bu yöntem ayrıca pratik ve hızlıdır. Yöntemde aseton, etanol, metanol gibi çözücüler dispersif çözücü olarak kullanılır. Bunlar hem ekstraksiyon çözücüsü hem de sulu faz ile karışabilen sıvılardır. Klorobenzen, kloroform, karbontetraklorür gibi yüksek yoğunluklu çözücüler ise kullanılabilecek ekstraksiyon çözücüleridir.

Bu çalışmada, eser düzeyde bulunan kobaltın alevli AAS ile tayini öncesi matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi kullanıldı. Eser düzeydeki Co(II)'nin uygun ligant olan sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDC) ile kompleks oluşturması sağlandı. Sonrasında Co^{2+} -NaDDC kompleksi tercih edilen dispersif fazın yardımı ile seçilmiş olan ekstraksiyon çözücüsü içerisine alındı. Elde edilen sediment kısım içindeki kobalt iyonları alevli AAS ile tayin edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Element Analizi

Bulundukları ortamlarda ana bileşenlerin yanında çok daha küçük derişimlere sahip olan, örnek içinde mg/L (ppm) veya $\mu\text{g/L}$ (ppb) derişim düzeyindeki elementlere eser element denilmektedir. Eser element tayininde amaç, büyük miktarda bileşenler içeren ortamda bulunan çok düşük derişimlerdeki elementlerin analizini yapmaktır. Eser elementler, kimya, biyoloji, tıp, çevre, ziraat, jeoloji, farmakoloji gibi bir çok bilim alanının ilgisini çeken bir konudur. Endüstrinin hızla gelişmesi ve teknolojinin sürekli ilerlemesi, yüksek saflığa sahip maddelere duyulan ihtiyacı artırmıştır. Havanın, suyun, toprağın kirlenmesi ve bunların canlılarda meydana getirdikleri olumsuz etkiler eser element tayinlerinin önemini her geçen gün arttırmaktadır.

Zamanla “Eser Derişimi” diye nitelendirilen derişim aralığında, eser analiz yöntemlerinin gelişmesi sebebiyle farklılıklar oluşmuştur. İkinci dünya savaşından önce kütlece 10^{-1} - 10^{-2} , bazen 10^{-3} ’lük kısma eser tanımlaması yapılyorken, “Analytical Chemistry of the Manhattan Project” adı ile zenginleştirme yöntemleri ile ilgili 1940’ta yapılan yayında Roden, eser miktarı kütlece 10^{-3} - 10^{-5} olarak tanımlamıştır. 1975 yılında ise kütlece 10^{-7} - 10^{-8} gibi düşük derişim oranlarına kadar eser miktar olarak ifade edilmiştir. Günümüzde ise 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığına eser tanımı, 10^{-6} ’dan daha düşük derişimlerde ise ultra eser tanımı yapılmaktadır. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarıyla eser analizde ilk adlandırmayı önermiştir. Gutzeit’in 1879’da kalitatif Marsh deneyini esas alarak gerçekleştirdiği arsenik tayini, ilk yapılan kantitatif eser element analizidir [1].

Eser bileşenler, son zamanlarda geliştirilmiş olan yöntemlerle de farklı alt gruplara bölünmüştür. Bu gruplar aşağıdaki gibidir:

- a) Eser bileşen, 100–10000 ppm ya da gramda 100–10000 μg derişimdekiler,
- b) Mikro–eser bileşenler, 10^{-7} - 10^{-4} ppm ya da gramda 0,1-100 pg (pikogram) derişimdekiler,
- c) Nano eser bileşenler, 10^{-10} - 10^{-7} ppm ya da gramda 0,1-100 fg (femtogram) derişimdekiler,

Bunun dışında örneğin miktarı 0,1-1 mg kadar ise ve bu örnekte eser element derişimi % 0,01 seviyesinde ise, bu da sub-eser analiz veya mikro eser analiz şeklinde tanımlanır [2].

Eser element analizinin aşamaları aşağıdaki gibidir:

- ✓ Numune hazırlama
- ✓ Homojen ve öğütölmüş analitin çözünürleştirilmesi
- ✓ Ayırma-zenginleştirme işlemleri
- ✓ Analiz işlemi
- ✓ Analiz sonucunun değeriendirilmesi

Eser elementler, örneğin temel bileşenlerinin bulunduğı ortam içinde yani bir matriks içerisinde analiz edilirler. Metaller, mineraller, su, madenler, bileşikler, sulu çözeltiler, organik veya biyolojik örnekler matriks olabilir. Matriks adı verilen ortam, eser element analizlerinde olumsuz etki yapabilir. Bu tür ortamlarda yeterli duyarlılık, doğruluk ve kesinlikte sonuç elde edilmez. Ayrıca bazı durumlarda tayin yapmak imkânsız olabilir. Nedeni, tayin tekniğine göre eser element derişiminin belirli bir seviyenin üstünde olması gerekliliğidir. Diğer türlü oluşan sinyal cihazın zemin sinyalinden altta bir değeri olur. Elementlerin derişimleri aynı olsa da farklı ortamlar içinde analitik sinyalleri farklı elde edilebilir ki buna da “matriks etkisi” denilmektedir. Matriks etkisini yok edebilmek için standartların ve numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine benzetilmelidir.

Eser element analizinde karşılaşılan bazı sorunlar şöyledir [3];

- 1) Analit derişiminin, analiz tekniğinin gözlenebilme sınırının altında kalması,
- 2) Analitin, örnek içinde homojen olarak dağılmaması,
- 3) Analiti içeren ortamda bozucu etki yapacak maddelerin var olması,
- 4) Numunenin radyoaktif olması,
- 5) Kalibrasyon için uygun standartların elde edilememesi,
- 6) Örneğin fiziksel ve kimyasal halinin doğrudan tayin için uygun olmamasıdır.

Örnek alma basamağında oluşan problemler ve eser element derişiminin tayin sınırının üzerinde olmaması gibi durumlarda ayırma ve zenginleştirme işlemleri yapılır. Bunun amacı, analiti uygun bir ortam içerişine almak ya da küçük hacimde toplayıp deriştirmektir.

2.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Analitiksel yöntemle analiz edilemeyecek kadar küçük konsantrasyonlara sahip olan elementlerin, analitiksel olarak tayin edilebilecek seviyeye getirilmesini sağlayan işlemler zenginleştirme olarak tanımlanır. Yani büyük hacimlerdeki eser elementlerin daha küçük hacimlerde toplanmasıdır. Ortam bileşenlerinin bozucu etkisi giderilir ve analiz için uygun ortam sağlanmış olur.

Zenginleştirme, ya matriksin uzaklaştırılması ya da eser elementin ayrılması ile yapılmaktadır. Numune içindeki eser elementlerin değil, matriksin uzaklaştırılması ile eser elementin sulu fazda kalmasına “matriks ayırması” denir. Analiz yapılırken numune yapısına ve seçilen zenginleştirme yöntemine bağlı olarak matriks ayırması ya da eser element ayırması tercih edilir. Eğer matriksin yapısı basit ise ortamdan matriks uzaklaştırılır. Matriks, çok fazla elementten oluşuyorsa, yani alaşımlar, topraklar, mineraller gibi, böylesi durumda eser elementler zenginleştirilir [4].

Zenginleştirme yöntemleri uygulanarak yapılan eser element analizlerinin üstünlükleri aşağıda verilmiştir [5]:

- 1) Eser elementlerin derişiminin artırılmasıyla yöntemin tayin kapasitesi ve duyarlılığı artırılır.
- 2) Orijinal ortam yerine, analiz için uygun olan yeni bir ortam oluşturulur.
- 3) Eser elementlerin uygun bir ortama alınması ile ortamdan kaynaklanabilecek girişimler önlenir.
- 4) Elementlerin alındığı ortam bilindiği için standartlar ile numune ortamını benzetmek kolay hale gelir.
- 5) Ortamın bozucu etki göstermesi sonucu uygun bir ortam ile yer değiştirilmesi zemin girişimi olayını azaltır.

Eser elementlerin analizi için kullanılmakta olan zenginleştirme tekniklerinin değerlendirilmesinde iki tane önemli kriter mevcuttur. Bu kriterlerden ilki, ortamdan alınmak istenen eser elementin alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) olup aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır;

$$\% R = \frac{W_f}{W_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Formülde;

W_0 = Örnekteki analiz elementinin miktarı

W_f = Zenginleştirme sonrasında ikinci ortamda bulunan analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırma işleminde R, % 100 olmalıdır. Ancak uygulamada geri kazanma verimlerinin % 99 veya % 95 olması da yeterlidir [6].

Yöntemin değerlendirmesindeki ikinci önemli kriter ise zenginleştirme faktörü olup formülü şöyledir:

$$P = \frac{C_f}{C_0} = \frac{W_f}{W_0} \times \frac{M_0}{M_f} \quad (2.2)$$

Burada;

P = Zenginleştirme faktörü

C_0 = Örnekteki analiz elementinin başlangıç derişimi

C_f = Zenginleştirme sonrasında ikinci ortamda bulunan analit elementi derişimi

M_0 = İlgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g,

M_f = Zenginleştirme sonrasında İlgilenilen türün içinde bulunduğu örneğin başlangıç kütlesi, g,

Sıklıkla kullanılan eser element zenginleştirme teknikleri aşağıdaki gibidir:

1. Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme
2. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme
3. Uçurma ile zenginleştirme
4. Elektrolitik zenginleştirme
5. İyon değıştiriciler ile zenginleştirme
6. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme

2.2.1. Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme

Bu yöntem bir katı (sorbent, adsorban) ve bir sıvı (numune ve matriks) faz içermektedir. Katı bir adsorban madde yardımıyla çözeltinin içinde bulunan analiz elementinin saflaştırılmasına ve deriştirilmesine olanak sağlamaktadır. Yöntemdeki temel yaklaşım, içinde analiti tutabilecek adsorban maddenin bulunduğu bir kolondan, bir kartuştan ya da diskten sıvı haldeki numunenin, geçirilmesi olayıdır. Numunenin tümü sorbent içerisinde geçirdikten sonra, adsorban maddede tutulan analit iyonları uygun çözücü kullanılarak geri alınır ve analizi gerçekleştirilir [7].

Katı faz ekstraksiyonu genellikle 4 adımdan meydana gelmektedir. Bu adımlar sırasıyla;

- a) Şartlandırma,
- b) Yükleme veya sorpsiyon,
- c) Yıkama,
- d) Geri alma basamaklarıdır.

Katı faz ekstraksiyonu, numune hazırlama zamanını, çözücü kullanımını, çözücüye maruz kalmayı ve atık maliyetini büyük ölçüde azaltır. Bu avantajları sebebiyle, özellikle su numunelerinde katı faz ekstraksiyonu metal iyonlarının ayrılmasında ve hassas olarak tayininde, başarılı ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [8].

Katı faz ekstraksiyon yöntemindeki avantajları sıralarsak;

- Numune kolondan hızlıca geçer. Katı faza tutunan analitler uygun bir çözücü yardımıyla hızlıca kolondan alınabilir. Yani yöntem hızlıdır.
- Genellikle kullanılan organik çözücülerin miktarının çok küçük olması yeterlidir.
- Yöntemde yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilir.
- Akışa enjeksiyon yöntemleri için kolayca uygulanabilir [9].

2.2.2. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme

Yöntem, yüzey alanı büyük olan inorganik ve organik yapılı çökelek oluşturarak, bu çökelekler üzerinde eser elementlerin adsorplanması esasına dayanır. Birlikte çöktürme

yöntemi kullanıldığında hem eser elementler tek olarak ayrılabilir hem de ana bileşenler ayrılabilir. Seçimliliği artırmak için çökelme pH'ı kontrol edilir. [10].

Çökelek oluşmasını sağlamak amacıyla örnek çözeltiye çöktürücü madde ilave edilmelidir. Oluşacak çökelek santrifüjle veya süzmeyle kolayca ayrılabilir oranda olmalıdır. Genelde suda kolay çözünmeyen metal şelatları oluşturabilen organik çöktürücüler, çöktürücü madde olarak seçilmektedir [9].

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliği sayesinde eser metale ait iyonların ortamdaki bileşenlerden ayrılması ve aynı zamanda deriştirilmesi sağlanmış olur. Taşıyıcı miktarı fazla olmadığında girişim yapabilecek olan iyonların adsorpsiyonu engellenebilmektedir. 50-200 mL örneğe 5-10 mg kadar taşıyıcı eklenebilir. Çöktürme işlemi bittikten sonra çökelek ve çözelti süzme işlemiyle birbirinden ayrılır. Elementlerin analizi uygun analiz metodu ile gerçekleştirilir [11].

2.2.3. Uçurma ile zenginleştirme

Uçurma ile zenginleştirme yönteminin kullanılması için eser element ile matriks arasındaki uçuculuk farkı büyük olmalıdır. Çok fazla tercih edilmese de uçuculuğu yüksek maddeler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Ya matriks ya da eser elementin uçurulmasıyla ayırma işleminin gerçekleştirilmesi mümkündür. Bunlardan daha uçucu olanın uçurulması prensip olarak uygundur. Ana bileşenin uçurularak uzaklaştırıldığı durumda eser element derişimi, yüksek miktarlarda reaktife gerek duyulmadan artırılabilir. Böyle durumda, su gibi bir sıvı, uçucu olan bir asit ya da amonyak çözeltisi ana bileşen olabilir. Ana bileşen buharlaştırılacağı zaman eser bileşenler için uçuculuk azaltan maddeler, örnek olarak metal klorürler için uçuculuk azaltan birkaç damla sülfürik asit (derişik), eklenebilir. Buharlaşan bileşiklerin uygun bir çözeltide absorplanması veya soğuk bir yüzeyde yoğunlaştırılması sağlanır [12].

Uçuculuğu yüksek olan Arsenik, antimon, tellür, selenyum gibi elementlerin tayini hidrürleri haline getirilerek yapılır. Metallerin uçurma ile zenginleştirme yöntemleri anorganik eser analizlerinde tercih edilmemektedir. [13].

2.2.4. Elektrolitik zenginleştirme

Temelde potansiyel kontrollü elektrolizi esas alan birçok yöntem elektro analitik kimyada kullanılmakta ve yöntemlerde derişimi çok düşük olan çözeltilerden iyonlar nicel olarak ayrılabilir. Zenginleştirilecek element çözeltilerin içine bir elektrot daldırılıp belirli bir süre uygun sabit potansiyel uygulanarak elementin elektrot yüzeyinde toplanması sağlanır. Yüzeyde toplanan element çeşitli yöntemlerle tayin edilir. Bir elementin elektrolitik biriktirilmesinde büyük oranda elektrolitin ve numunenin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler etkilidir. Eser elementler zenginleştirilirken potansiyel kontrollü elektroliz sık kullanılsa da bunun yanında sıyırma yöntemleri de sıklıkla uygulanır. Bunlar dışında da eser zenginleştirmede bazı yöntemler vardır; sementasyon, elektrodializ, elektroosmoz, elektroforez, civa kullanımı ile biriktirme, elektrolitik çözünme ve elektrodifüzyon vb [14].

2.2.5. İyon değıştirciler ile zenginleştirme

Yöntem, örnek çözeltinin içindeki iyonlar ile katı maddenin yapısında yer alan aynı tür yüklü diğer iyonların yer değıştirmesi esasına dayanan zenginleştirme yöntemidir. İyon değıştirme yönteminde amaç, büyük hacimli çözeltilerin daha küçük hacimden geçirilmesi esnasında seçimli olarak eser elementlerin tutunmasıdır. Küçük hacimli bir çözücünün yardımıyla tutulmuş olan eser elementler ikinci bir faza aktarılarak zenginleştirilmiş olur.

Örnek çözelti, iyon değıştirici reçineden geçirilirken analit iyonları reçinede tutunur. Matriks iyonları ise reçinede tutunmaz. Reçine olarak genellikle toz halinde, gözenekli, çözünmeyen, polimerik bileşikler kullanılır. Katyon değıştirenlere katyonik reçine, anyon değıştirenlere de anyonik reçine adı verilir.

İyon değıştirme yönteminde istenilen, matriks elementin dağılma katsayısının küçük olması, eser elementin ise dağılma katsayısının büyük olmasıdır. Böylece eser elementin kolonda tutulması sağlanır. İyon değıştirici seçimi yapılırken; iyon değıştircinin geri kazanılabilir olması, değıştirme hızı, fonksiyonel gruplardaki seçimlilik ve uygun çözücü kullanımı dikkat edilecek noktalardır [15].

2.2.6. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile zenginleştirme

Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında çözünenin dağılması temeline dayanan yöntemdir. Eser elementlerin analizi için kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında bu ekstraksiyon yönteminin önemli bir yere sahip olmasında, basit olması, geniş ve hızlı uygulanabilen yöntem olması etkilidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde iki faz bulunur; çoğunlukla su ilk faz, su ile karışmayan uygun bir organik çözücü de diğer fazdır.

Bu yöntemin iki ayrı uygulaması vardır. Birincisi, ana bileşenin organik faza alınıp eser elementlerin sulu fazda kalmasıdır. İkincisi ise eser elementlerin şelatları veya değişik kompleksleri halinde organik faza alınmasıdır. Tercih edilen çoğunlukla ikinci yoldur. Organik faza geçen eser elementlere geri özütleme işlemi yapılır. Yani analizden önce organik fazdan tekrar sulu faza alınması gerekir. Bu yöntemde seçimliliği sağlamak; pH, sıcaklık, çözücü türü ve ligant gibi değişkenlerle bağlıdır [16,17].

2.3. Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin uygulanması, analitleri içeren model çözeltiden, küçük hacime sahip olan su ile karışmayan ekstraksiyon çözücü ortamına analitlerin geçişi olarak tanımlanabilir [18]. Son yıllarda daha popüler olmayı başarmış olan mikroekstraksiyon yöntemleri, Sıvı- sıvı ekstraksiyonu metodunun daha basitleştirilmiş ve minyatürleştirilmiş şekli olmuş olan sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemidir. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi çevre dostu olmayı örnek hacmi daha az olması ve daha az öz ekstraksiyon çözücüsü kullanılmasıyla başarmış yöntemdir.

2.3.1. Tek damla mikroekstraksiyon (SDME)

Bu yöntem kolay, ucuz, çözücüsü son derece az, basit ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemle ilgili araştırmalar 1997 yılında başlamış olmakla beraber, Chamsaz tarafından GF-AAS yardımıyla Arsenik(III) ve toplam arsenik tayini yapılması ile ilk bilimsel yayın 2003 senesinde yapılmıştır. Bu yöntemde ekstraksiyon ortamı tek damla olup ekstraksiyon çözücüsü yaklaşık olarak 1-10 µL kullanılarak işlem gerçekleştirilir [18].

Tek damla mikroekstraksiyon inorganik analitlerin tayininde kullanılan dört farklı basamak vardır.

Direkt tek damla ile mikroekstraksiyon (DI-SDME)

Direkt Daldırma SDME’ de sulu faz ile mikro şırınga iğnesinin ucunda bulunan birkaç mikro litre hacmindeki su ile karışmayan organik çözücü arasında analit iyonlarının tayin edilmesi esasına dayanan yöntemdir. Bu metotta statik SDME adı verilen ekstraksiyon ile enjeksiyon için farklı aparatların kullanılması ile oluşan dezavantajı vardır. Jeannot ve Cantwell 1997 yılında yaptıkları çalışmada organik çözücü taşıyıcı olarak mikro şırınga kullanılmasıyla dezavantajı ortadan kaldırmışlardır. Bu yöntem hızlı, basit, ucuz bir ekstraksiyon tekniğidir. Ancak Direkt Daldırma SDME’nin dezavantajı, yüksek karıştırma hızının damlanın kararsızlık göstermesine neden olmasıdır [18].

Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon (HS-SDME)

Tepe boşluğu tek damla mikroekstraksiyon metodunda analitler, sıcaklığın uygun olduğu örnek çözelti üstündeki tepe boşluğunda yer alan mikro şırınganın ucunda askıda duran bir mikrolitre susuz uygun bir çözücünün içerisine ekstraksiyonu ile tayin edilmektedir. Bu yöntem ilk olarak Theis ve diğ. (2001) tarafından yarı uçucu ve uçucu bileşiklerin yön değiştirmesi ve ekstraksiyonu için örnek hazırlama amacıyla kullanılmıştır. Organometallerin ve ametallerin tayinlerinde yaygın olarak bu ekstraksiyon kullanılmaktadır. Metotta damla mikro şırınganın ucunda ekstraksiyon süresinin sonuna dek kalır. Daha sonra damla mikro şırıngaya geri çekilip ekstrakte edilmiş olan analit tayin edilir [18].

Sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME)

Sıvı-sıvı mikroekstraksiyon çeşidi olan sürekli akış mikroekstraksiyon, Liu ve Lee (2000) tarafından geliştirilmiştir. Bu metotta vial yerini cam ekstraksiyon hücresine bırakmıştır. Cam ekstraksiyon hücresinin içine ekstraksiyon çözücü damlası mikro enjektör ile enjekte edilmekte ve sürekli çözelti akışının olduğu bölmenin çıkışında tutulmaktadır. Cam ekstraksiyon hücresinden örnek çözelti atık kısma doğru ilerlerken, çözücünün devamlı örnek ile etkileşmesi şeklinde ekstraksiyon gerçekleşmektedir [18].

Sıvı- sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (LLLME)

Bu yöntem üç fazlı tek damla mikroekstraksiyon olarak da tanımlanmaktadır. Ancak “Eş zamanlı geri ekstraksiyonlu çözücü ekstraksiyonu” olarak 1999’da Ma ve Cantvelli tarafından tanımlanmıştır. Yöntem, analitlerin karıştırıldığı örnek sulu çözeltiden, yoğunluğu sudan daha küçük olan organik membran veya tabaka içine ekstraksiyonunu ve aynı anda da sulu mikro damlanın içine geri özütlenmesini esas almaktadır [19]. Bu yöntem, son ekstraktın sulu fazda olması sebebiyle HPLC, atomik spektroskopi (AAS) ve kapiler elektroforez ile yapılacak analizler için uygundur.

2.3.2. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME)

Tek kullanımlık, polipropilenden üretilmiş olan gözenekli liflerin kullanıldığı mikroekstraksiyon yöntemi 1999 senesinde Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından LPME’ye alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu yöntemde gözenekli, oyuk fiberin lumen olarak isimlendirilen bölümünde birkaç mikro litre hacminde organik çözücü bulunduğu için mikro hacimdeki ekstraksiyon çözücüsü örnek çözeltisi ile doğrudan etkileşmez [20].

Oyuk fiberin tek kullanımlık olmasından dolayı tekrarlanabilirlik yüksek olur. Oyuk fiberin duvarlarında bulunan gözeneklerin büyük molekül ağırlığına sahip maddelerin çıkmasına olanak vermemesi seçiciliği artırır. Gözenekli polipropilenden yapılan oyuklu fiber lümen, özütleme yapılacak olan mikro litre seviyesindeki sıvı ile temasa geçirilerek fiberin ıslanması sağlanır. Oyuk fiber, analiz edilecek örnek içerisine yerleştirilip analitlerin örnek çözeltiden oyuklu fiberdeki gözeneklerde bulunan organik faza ekstraksiyonu gerçekleştirilir.

2.3.3. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME)

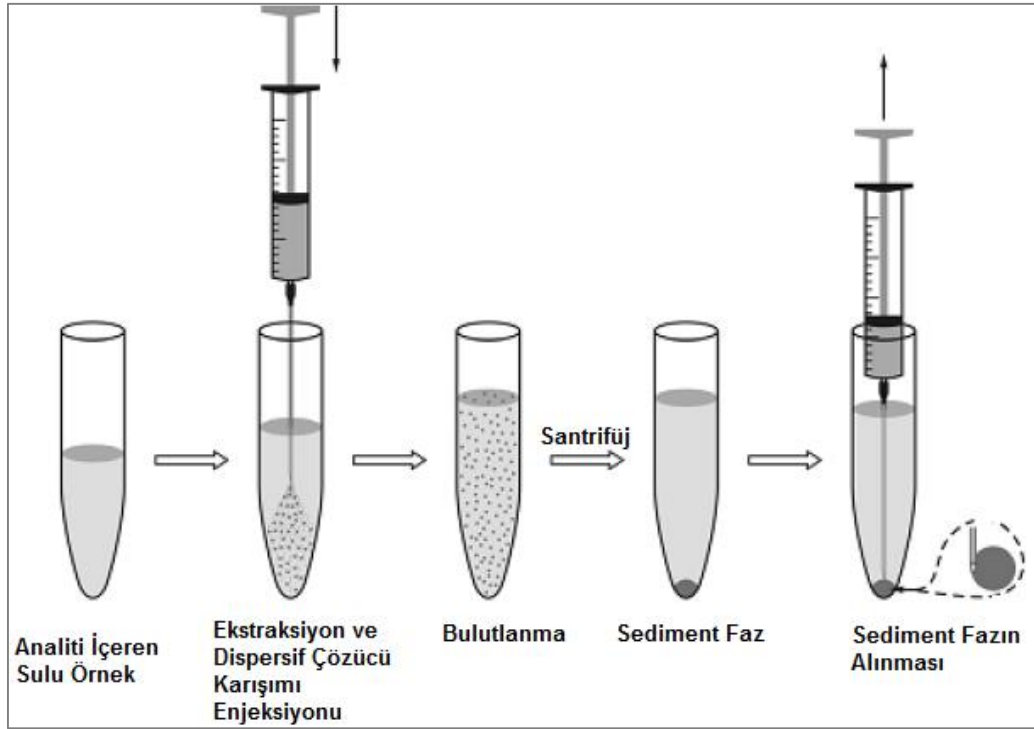
Khalili-Zanjani ve çalışma arkadaşları, 2007’de katılaştırılmış organik damlanın yüzmesinin esas alındığı sıvı faz mikro ekstraksiyon tekniğini geliştirmişlerdir. Bu yöntemde kullanılacak olan çözücü düşük yoğunluk ve uygun erime noktasına sahip olmalıdır. Bu nedenle de organik mikro damlayı destekleyecek mikro şırınga ucuna, polikloropiren kauçuk tüp ya da oyuk fiber gibi özel tutuculara gereksinim kalmamıştır.

Düşük sıcaklıklarda ekstraktant damla katılaştırılıp kolayca toplanabilir. Ancak ekstraksiyon zamanı uzundur [21].

2.3.4. Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME)

Düşük hacimde dispersif çözücü ile mikro hacimde ekstraksiyon çözücüsünün birlikte kullanıldığı yeni bir mikroekstraksiyon tekniği Rezaee ve ark. tarafından geliştirilmiştir [22]. Bu yöntem, bulutlanma noktası ekstraksiyonu ve homojen sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri gibi üçlü çözücü sistemini esas almaktadır. Pek çok organik ve anorganik bileşiğin genellikle su fazından özütlenmesi amacıyla uygulanmıştır. Çözücüler mikro litre düzeyinde ekstraksiyon çözücüsü (apolar), dağıtıcı (polar) ve sulu ortamdan oluşmaktadır. Öncelikle tayini gerçekleştirilecek olan metalin bir ligand ile sulu ortamda kompleksi oluşturulur ve uygun şartlar sağlandıktan sonra ekstraksiyon çözücüsü ve dağıtıcısı karıştırılarak, analiti içeren sulu ortama enjekte edilmesi gerçekleştirilir. Karışım haline gelen ekstraksiyon çözücüsü, dağıtıcı ve ligandın sulu ortama enjekte edildiği anda çözelti bulut halinde gözlenir. Sulu ortamda gelen apolar ekstraksiyon çözücüsü polar dağıtıcı sayesinde damlacıklar halinde dağılır ve o damlacıkların içerisinde sulu ortamdaki metal kompleksleri tutulur. Metal komplekslerin damlacıklarda hapsedilmesinin ardından santrifüjleme işlemine geçilir. Santrifüjleme ile sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü fazı birbirinden ayrılır. Son olarak mikro litre düzeyindeki ekstraksiyon çözücü fazı içerisindeki analit tayini uygun spektroskopik yöntemle gerçekleştirilir [23].

DLLME işlem basamakları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. DLLME yönteminin deneysel akış şeması [24]

DLLME yönteminde ekstraksiyon verimliliğini etkileyen bazı değişkenler bulunmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Ekstraksiyon çözücüsü
- Dispersif çözücü
- Ekstraksiyon çözücüsü hacmi
- Dispersif çözücü hacmi

Ekstraksiyon çözücüsünü seçerken sudan yüksek yoğunlukta, ekstraksiyon kapasitesi yüksek sıvılar seçilmelidir. Bu özelliklerdeki klorobenzen, kloroform, tetrakloroetilen, karbontetraklorür gibi çözücüler DLLME tekniğinde ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılır.

Ekstraksiyon çözücü hacmi ise zenginleştirme faktörünü doğrudan etkileyen parametredir. Ekstraksiyon çözücü hacmi seçimi genellikle 5-100 μL aralığında bir değerde seçilmelidir.

Dispersif çözücüler, sulu fazla ve ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilir çözücülerdir. Dispersif çözücü olarak etanol, metanol, aseton, asetonitril gibi çözücüler tercih edilir.

Dispersif çözücünün hacmi, bulutumsu çözelti oluşumunu etkileyen etmendir. Genel olarak hacim aralığı 0.5-1.5 mL seçilir. İyi bir bulutumsu çözelti elde etmek için dispersif çözücünün hacmi, ekstraksiyon çözücüsü ve sulu fazın hacmi önem arz etmektedir [25].

Bunların yanında ekstraksiyon etkilerinden bir tanesi de ekstraksiyon süresinin etkisidir. Ekstraksiyon zamanı, dispersif çözücü ile ekstraksiyon çözücüsü karışımının örneğe enjekttesinden santrifüjleme anına kadar geçmiş olan süredir. Sulu faz ile ekstraksiyon çözücüsü arasında yüzey alanı oldukça büyüktür. Bu yüzden analitlerin sulu fazdan ekstraksiyon fazına geçişi hızlıdır. Hızlı bir şekilde ekstraksiyon işleminin tamamlanması bu yöntemin en önemli avantajlarındandır [23].

DLLME yöntemi; işlem kolaylığı, az zaman alması, düşük maliyetli olması, yüksek geri kazanımı ve zenginleştirme faktörü, organik çözücülerin az kullanılması gibi üstünlüklerinden dolayı yararlı bir örnek hazırlama yöntemidir. Ortaya çıkışından bu yana DLLME, pek çok organik ve inorganik bileşiğin çoğunlukla sudan özütlenmesi amacıyla uygulanmıştır [26].

DLLME ile ilgili literatür çalışmaları

Metal iyonları, metaloid ve organo metallerin tayinlerinde Dispersif Sıvı-sıvı Mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmaktadır. DLLME ile yapılmış inorganik analizler için literatür örnekleri aşağıda anlatılmaktadır.

Mohammadi ve ark. (2009), FAAS'de Ag iyonlarının tayini çalışmalarında DLLME yöntemini kullanmışlardır. Dispersif çözücü olarak 0.5 mL etanol, ekstraksiyon çözücüsü olarak 15 µL karbon tetraklorür kullanılmıştır ve yöntemde 8 mL örnek çözeltiye 0,1 mol/L fosfat tamponundan 1 mL (pH:5) ve %1 NaCl çözeltinden 1 mL eklenmiştir. Sediment faz ayrıldıktan sonra 0,5 mL dimetilformamid (DMF) eklenerek alevli AAS'de Ag iyonları tayin edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 16 ve gözlenebilme sınırı 1,2 ngmL⁻¹ olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri bu yöntem atık su, kaynak suyu, musluk suyuna uygulanmıştır [27].

Jiang ve diğ. (2008), GFAAS ile çevresel sular ve pirinç örneklerinde Co²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının tayinlerinde DLLME'yi uygulamışlar, ligand olarak 1-(2-pridilazo) 2-naftol

(PAN) kullanmışlardır. DLLME yönteminde örnek çözeltinin pH'ı 9,2 olarak ayarlanmış, örnek hacmi 5 mL, dispersif çözücü olarak 1 mL aseton ve ekstraksiyon çözücüsü olarak 15 μL CCl_4 kullanılmıştır. GFAAS'ye 6,5 μL sediment faz gönderilmiştir. Co^{2+} ve Ni^{2+} için sırayla zenginleştirme faktörü 101 ve 200 bulunmuş; gözlenebilme sınırı ise 0,021 ng L^{-1} ve 0,033 ng L^{-1} olarak bulunmuştur [28].

Kokya ve Farhadi (2009), doğal su örneklerinde Pd iyonu tayininde DLLME tekniği kullanmışlardır. Deneyisel düzenleme olarak "ResponseSurface Tasarım" (RSD) modellemesi ile çalışmışlardır. Optimizasyon için faktöriyel tasarım kullanmışlardır. İlk tasarımda dispersif çözücü olarak etanol kullanılırken ekstraksiyon çözücüsü olarak da kloroformu optimize etmişlerdir. Sonraki aşamada ise miktar belirleme de "Central CompositeDesing" (CCD) üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 45,7 ve gözlenebilme sınırı 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [29].

Farajzadeh ve diğ. (2008), DLLME yöntemini Cu^{2+} iyonlarını FAAS ile tayin etmek için kullanmışlardır. İçinde 1 mg L^{-1} Cu^{2+} iyonu bulunan 5 mL örnek çözeltiye pH'sı 7 olan 1 mL asetat tamponu ve 0,5 mL 8-Hidroksikinolin eklemişleridir. Daha sonra üzerine 250 μL CHCl_3 içeren 1,5 mL metanol eklemişlerdir. Sediment fazın ayrılmasından sonra ise 0,1 M nitrik asitten 0,5 mL ilave edip, FAAS ile Cu^{2+} tayinini gerçekleştirmişlerdir. Faktöriyel tasarımla yöntem geliştirilmesi belirlenen bu tayinde zenginleştirilme faktörü 42; gözlenebilme sınırı ise 33 $\mu\text{g/ L}$ olarak bulunmuştur [30].

Naseri ve diğ. (2008), eser düzeydeki Pb ön deriştirilmesi için şelatlayıcı reaktif olarak dietil ditiyo fosforik asit (DDTP) kullanmış olup DLLME yöntemini uygulamışlardır. 25 mL örnek çözeltiye 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb^{2+} eklenmişlerdir. 50 μL DDTP, 52 μL CCl_4 ve 2,5 mL metanol karışımını örnek çözeltiye enjekte etmişlerdir. 25 ± 1 μL sediment fazı mikro şırınga yardımıyla FAAS'ye enjekte etmeleri sonucu zenginleştirme faktörü 450, gözlenebilme sınırı 0,5 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit etmişlerdir [31].

Rivas ve diğ. (2009), su örneklerinde, dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon ile Sb^{3+} - Sb^{5+} ve As^{3+} - As^{5+} türleme uygulanmış ve analitlerin tayini GFAAS ile gerçekleştirilmiştir. 5 mL örnek üzerine 0,1 mL 5 mol L^{-1} HNO_3 eklenmiş ardından 50 μL CCl_4 ve 0,4 mL 0,1 mg mL^{-1} metanol ile çözünmüş APDC eklenmiştir. GFAAS'ye 20 μL sediment faz enjektisi sonucu As (III) ve Sb (III) için zenginleştirme faktörü 115, As (III) gözlenebilme

sınırı $0,01 \text{ ng L}^{-1}$ Sb (III) için gözlenebilme sınırı $0,05 \text{ ng L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu yöntem çeşme suyu, deniz suyu, şişe suyu numunelerine uygulanmıştır [32].

Shokoufi ve diğ. (2007), DLLME'yi fiber optik lineer array dedektörlü spektrofotometresi ile birleştirip Pd ve Co iyonlarının ön deriştirilmesinde uygulamışlardır. Ekstraksiyon çözücüsü 1,2-diklorobenzen, dispersif çözücü etanol ve şelat yapıcı olarak 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanmışlardır. Zenginleştirme faktörünü Pd için 162 ve Co için 165, gözlenebilme sınırını ise Pd için $0,25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ iken Co için $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [33].

Mohhammadi ve diğerleri (2009), alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile eser düzeydeki Cu iyonlarının analizinde, Cu'nun önderiştirilmesi için ligandsız DLLME yöntemini tercih etmişlerdir. 8 mL örnek çözelti içerisine pH'sı 10 olan $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ fosfat tampondan 1 mL ve %10'luk 1mL NaCl eklemişlerdir. 1,2 diklorobenzen çözeltisinden 15 μL içeren 1,5 mL etanol enjekte ettikten sonra sediment faz 0,5 mL $0,1 \text{ M HNO}_3$ ile çözünürleştirilmiştir. FAAS'de bakır iyonlarını analiz etmişlerdir. Çalışma sonucunda gözlenebilme sınırı $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ bulunmuştur. Nehir ve çeşme suyunda yöntem başarıyla uygulanmıştır [34].

Baliza ve diğ. (2009), şelatlayıcı reaktif olarak Br-TAO kullanarak Co iyonlarının tayini için DLLME yöntemini kullanmışlar. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 50 μL CCl_4 kullanırlarken dispersif çözücü olarak da 2 mL metanol kullanmışlardır. Santrifüjleme işleminin ardından sediment faz FAAS'ye enjekte edilmesi için 6 portlu manuel valf ve 4 kanallı peristaltik pompa içeren bir sistem kullanmışlardır. Çalışma sonucu gözlenebilme sınırı $0,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 16 olarak tespit etmişlerdir. Yöntemin doğruluğu, çeşitli su örneklerine katkılı numune analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir [35].

Bidari ve diğ. (2007), eser düzeydeki Se ön deriştirilmesi için güçlü ve basit bir yöntem olan dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon tekniğini kullanmışlardır. 5 mL örnek çözeltiye $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl'den 50 μL ve $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Se eklemişlerdir. Ekstraksiyon çözücü CCl_4 , dispersif çözücü aseton, şelatlayıcı reaktif olarak APDC kullanılmıştır. 20 μL olan sediment fazı GFAAS'la tayin etmişlerdir. Tayin sonucunda zenginleştirme faktörü 70, gözlenebilme sınırı ise $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [36].

Mallah ve diğ. (2008), bazı lantanitlerin (samarium, europium, gadolinium ve dysprosium) ön deriştirilmesini gerçekleştirmek için DLLME'yi kullanmışlardır. 1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN) şelatlayıcı reaktif olarak seçilmiştir. Analitler ICP-OES ile tayin edilmiştir. Optimizasyon sonucunda zenginleştirme faktörleri Sm için 80, Eu için 100, Gd için 103 ve Dy için ise 78 olarak bulunmuştur [37].

Wen ve diğ. (2011), DLLME yöntemini su ve gıda örneklerinde Cu ve Cd tayini yapmak amacıyla kullanmışlardır. Cd için ligand olarak ditizon, dispersif çözücü olarak metanol kullanırken, Cu için ise şelatlayıcı reaktif olarak dietilditiyokarbamat; dispersif çözücü olarak etanol kullanmışlardır. DLLME ardından oluşan sediment faz seyreltilip UV spektrofotometre ile Cu ve Cd analiz edilmiştir [38].

Liang ve Peng (2010), Ag iyonlarının tayininde DLLME yöntemini kullanmışlardır. Şelatlayıcı reaktif olarak dietilditiyokarbamat, ekstraksiyon çözücü olarak karbon tetra klorür ve dispersif çözücü olarak metanol kullanmışlardır. Tayin sonucunda gözlenebilme sınırı 12 ng L^{-1} ve zenginleştirme faktörü de 132 bulunarak çalışma sonuçlandırılmıştır [39].

Naseri ve diğ. (2007) su örneklerinde eser düzeyde Pb iyonu tayini için DLLME yöntemi ve GFAAS kombine ederek çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. 5 mL örnek çözeltiye $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb eklenmiştir. Şelatlayıcı reaktif dietil ditiyo fosforik asit (DDTP), ekstraksiyon çözücüsü 35 μL CCl_4 ve dispersif çözücü olarak da 0,50 mL aseton kullanmışlardır. Çalışmalar zenginleştirme faktörünün 150 ve gözlenebilme sınırının 20 ng L^{-1} bulunmasıyla sonuçlandırılmıştır [40].

Chen ve diğ. (2010), Cr^{7+} tayini için DLLME yöntemini kullanmışlardır. Analit tayini GFAAS'de gerçekleştirilmiştir. 5 ng mL^{-1} Cr^{7+} içeren 8 mL örnek çözelti üzerine %4'lük 10 μL APDC eklenmiştir. Tayin sonucunda gözlenebilme sınırı $0,07 \text{ ng mL}^{-1}$ ve zenginleşme faktörü 300 bulunmuştur. Yöntem çeşme suyu ve göl suyunda başarıyla uygulanabilen bir yöntemdir [41].

Moghimi ve diğ. (2008), eser düzeydeki Cd iyonlarının ön deriştirilmesinde şelatlayıcı reaktif SALEN (N,N'-bis(salicylidene) ethylenediamine) kullanılarak DLLME yöntemiyle çalışmışlardır. Ekstraksiyon çözücüsü CCl_4 iken, dispersif çözücü olarak metanol

kullanılmıştır. Cd önderiştirilmesi çalışmalarında gözlenebilme sınırı $0,5 \text{ ng L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 122 şeklinde hesaplanmıştır [42].

2.4. Kobalt

Kimyasal simgesi Co olan kobaltın atom numarası 27, atom ağırlığı 58,9, kaynama noktası $2927 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (3200K) ve yoğunluğu $8,9 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Kobalt, dünyada bulunan elementlerin en gerekli olanlarından bir tanesidir. Kobaltın saf halde kullanım alanı az olsa da kimyasalların kaynağı ve alaşım elementi olarak kullanılması, kobaltın stratejik önemini arttırmaktadır. Genellikle yeryüzünde sülfür ve arsenik bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Kobaltit (CoAsS), linnait (Co_3S_4) ve smaltit (CoAs_2) en önemli filizlerini oluşturmaktadır.

Kobalt yer kabuğunun sadece $\%0,001$ 'ini oluştursa da yaygın olarak doğada bulunur. Yer ve gök taşı kökenli nikelli demirde, toprakta, diğer elementler ile birleşik şekilde doğal sularda, bitkilerde ve hayvanlarda az miktarda rastlanmaktadır. Çoğu nikel, demir, bakır, mangan, gümüş, arsenik, çinko cevherlerde eser miktarda bulunur ve yan ürün olarak bu cevherlerden elde edilmektedir. Kobalt, insanların vücudundaki alyuvarların olgunlaşması için gerekli olan B12 vitamininde mevcuttur. Parlatılmış kobaltın rengi, maviye çalan gümüş beyazı rengidir [43].

Vücutta kobalt eksikliği, B12 vitamininin eksikliğine sebep olur. Bunun sonucun da ise zayıf kaslar, bağırsak ve sinir bozuklukları ve tehlikeli anemi oluşabilmektedir. Kobalt-60 izotopu radyoaktif olup kanser tedavisi için başarıyla kullanılmaktadır. Schilling testleri gibi medikal testlerde, B12 vitamini eksiklikleri tespitinde de radyoaktif element olan Kobalt-57 (Co-57) kullanılmaktadır [44].

Kobaltın endüstriyel uygulamalar ve askeri alanda kullanımı önemli yer tutar. Kobalt en çok süper alaşımlarda ve roket endüstrisinde kullanılan özel çeliklerde bulunur. Ayrıca dizüstü bilgisayarlar ve mobil telefonlar gibi taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilen bataryalarında kullanılmaktadır. Malzemelere manyetik özellik kazandırma, korozyondan koruma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda ve yüksek hız çeliklerinde ayrıca elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kullanılır.

Oksitlenme olayına dirençlidir ve sert bir element olduğundan galvanik kaplamacılıkta kullanılır [44].

Kobaltın canlılar üzerinde de etkileri bulunmaktadır ve kobaltın insan vücudundaki işlevi, gerekliliği yeterince bilinmemektedir. Kobaltın insan vücudunda bulunan miktarı çok düşük olmasına rağmen bu değer normal vücut işlevlerinin gerçekleşmesinde son derece önem teşkil etmektedir. Damarların genişletilmesini sağlayarak damar spazmlarını giderir, sinir sisteminde rahatlamayı sağlayıp migreni giderir, kansızlığı yok ederek karaciğer ve pankreasın normal çalışmasında etkinlik gösterir. Yan etkilerin görülmeye başlaması, günlük alımın 20-30 mg'ı aşmasıyla olabilir, bunlar kalp fonksiyonlarının zayıflaması ve tiroit bozukluklarıdır [21].

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

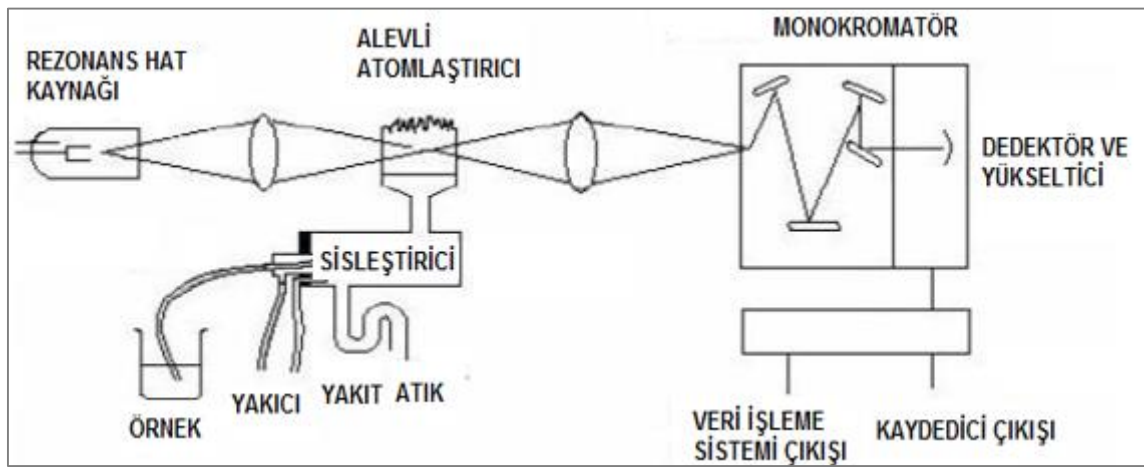
2.5.1. Giriş

1955 yılında Walsh, Alkemada ve Milatz atomik absorpsiyon spektrofotometresini (AAS) geliştirmişler, analitik amaçlarla kullanmışlar ve Walsh yaptığı çalışmalar sonucu, atomik absorpsiyon spektroskopisinin kimyasal analize uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıklarda gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları soğurması (absorbe etmesi) üzerine kurulmuştur. AAS tekniğinde element atomlarının uyarılması sırasında enerji seviyeleri arasındaki geçişler için gereken enerji miktarları, her element için farklılık göstermekte olup AAS bu farklılıklardan yararlanır. 1960 yılında ilk AAS cihazı piyasaya çıkarılmış ve günümüze kadar değişik markalarda birçok modeli geliştirilmeye devam edilmektedir [45].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), 1950'li yıllardan bu yana atomik spektroskopi metotları içerisinde basit, kolay ve seçici özellikleri olmasından dolayı çok yaygın olarak kullanılan tekniklerdendir. Son senelerde elektro termal atomlaştırıcı AAS, lazer teknikleri ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) kullanımı, atomik spektroskopi alanında popüler olmuştur. Analitik uygulamalarda alevli tekniklerin daha yaygın kullanılmasının nedeni; düşük maliyetli, pratik ve basit olmasıdır [46]. Jeolojik, atmosferik, farmakolojik, biyolojik, sediment, çimento, yağ ve cam örneklerdeki eser metallerin tayininde AAS sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir.

2.5.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometre

Atomik absorpsiyon spektrometresi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve diğer elektronik devrelerden oluşmaktadır. Işık kaynağı, analiz elementinin absorplayabileceği dalga boyunda ışın yayar. Atomlaştırıcı, örnek çözeltiyi atomik buhar haline getirir. Monokromatör, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırır. Dedektör de ışık şiddetini ölçmek amacıyla kullanır. AAS'nin bileşenlerinin gösterimi Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri

2.5.3. Işın kaynakları

Atomik absorpsiyon hatları çok dardır yaklaşık $0,02 \text{ Å}$ genişliğindedir. Bu yüzden iyi bir absorbans elde edebilmek için, dar emisyon hattı veren ışın kaynağı gereklidir aksi durumda hatların gözlenmesi çok güç olur.

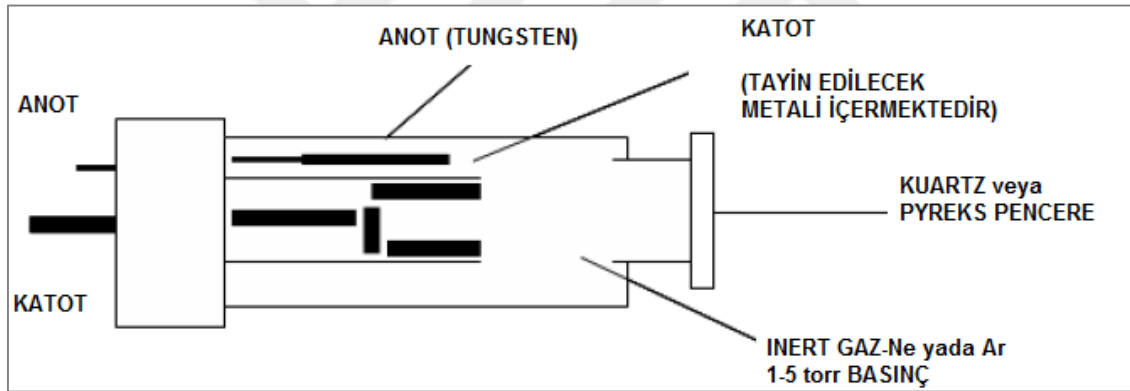
AAS'de kullanılan ışın kaynakları; oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, sürekli ışın kaynakları, yüksek ısımalı lambalardır ve bu ışık kaynaklarından en çok kullanılanı oyuk katot lambalarıdır.

Oyuk katot lambaları

AAS'de en iyi duyarlılık atomik absorpsiyon hatlarından daha dar hatlı emisyon kaynakları kullanıldığında elde edilmektedir. Oyuk katot lambaları, dar hatlı emisyon lambalarından en çok kullanılanı ve tipik olanıdır. Walsh ve arkadaşları, Paschen tarafından 1916 yılında

tasarlanmış olan oyuk katot lambalarını, atomik absorpsiyon için kullanılmaya başlanmasının ardından geliştirmiş ve basitleştirmiştir.

Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindirik bir katot içeren cam çeperli bir tüptür. Tüpün içinde düşük basınçlı argon ya da neon gibi inert gaz vardır. Anot, tungsten, titan ve tantal gibi metallerden oluşturulmuştur. Katot da analiz elementinin çok saf metali ya da uygun olan bir alaşımından yapılmıştır. Katot ile anot arasına belirli bir potansiyel (600 volt kadar) uygulandığı zaman lambanın içindeki gaz atomları iyonlaşıp pozitif yüklü olan gaz atomları katoda doğru büyük bir hızla ilerler ve katoda çarptıklarında katotta bulunan metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Bu olayla lambanın içi atomik gazla dolar. Bazı atomlar uyarılmış hale sonra da temel hale dönerler. Bu olay sonucunda katodun yapılmış ya da kaplanmış olduğu elemente ait karakteristik ışın yayılır. Şekil 2.3'te oyuk katot lamba gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Oyuk katot lambası

Yaklaşık olarak 40 element için oyuk katot lambası mevcuttur. Bazı lambalarda katot birden fazla sayıda element içerir ve bu sayede birkaç analiti tayin edebilmek için gereken spektrum çizgilerini aynı anda verebilir.

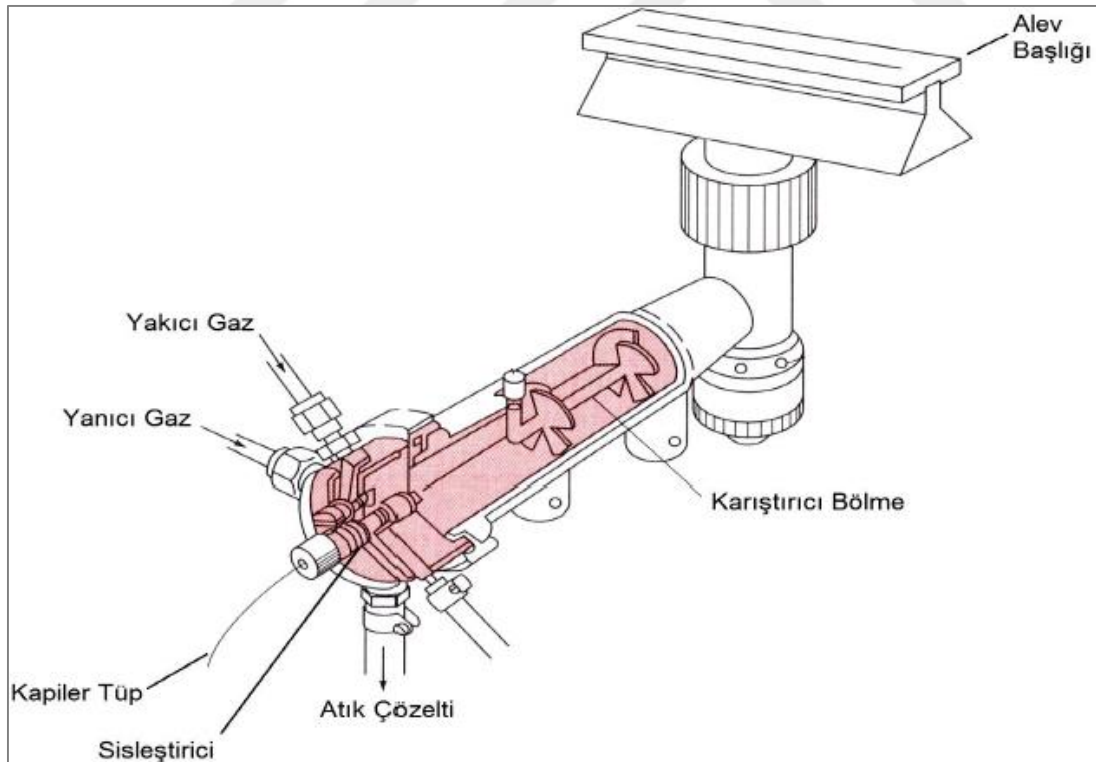
2.5.4. Atomlaşma ve absorpsiyon ortamı

Katı, sıvı veya gaz örneklerdeki analitin buhar ya da atomik gaz haline dönüştürülmesi atomlaştırma, bu amaçla kullanılan sistemler de atomlaştırıcı olarak tanımlanmaktadır. Atomlaştırıcı sistemlerin en önemli işlevi örnek içindeki iyonlardan ya da moleküllerden temel haldeki element atomlarını meydana getirmektir. Atomlaşmanın etkinliği, analizin başarılı olmasını artırır. Yıllarca örnek çözeltiyi atomlarına ayırtırmak amacıyla atomik

absorpsiyon spektrometresinde çözelti alev üstüne püskürtülmüştür. Ancak zaman ilerledikçe eser element veya ultra eser element analizlerinde alevli atomlaştırıcılar ile birlikte alevsiz atomlaştırıcılar olan; hidrür oluşturma tekniği, grafit fırın tekniği ve soğuk buhar tekniği kullanımı büyük önem kazanmıştır. Alevli ve alevsiz olarak atomlaştırıcılar ikiye ayrılmaktadır [47-48].

Alevli atomlaştırıcılar

Analit çözeltisi, bir sisleştirci ile kapiler bir tüp aracılığıyla çekilir ve küçük damlacıklar haline getirilir. Bu olay sırasında büyük damlalar sistemden dışarı atılırken, ideal boyuta inmiş damlalar karıştırma bölmesinde yanıcı ve yakıcı gazlarla karıştıktan sonra aleve gönderilir ve anında buharlaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleşir. Alev yardımıyla atomlaşan analit, alev yoluna yönlendirilmiş ışın kaynağı ile etkileşime geçmektedir. Şekil 2.4'te klasik alevli sistemin parçaları gösterilmekte olup, Çizelge 2.1'de ise alevde meydana gelen olaylar gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Klasik alevli sistemin bileşenleri

Çizelge 2.1. Alevde meydana gelen olaylar

ALEVDE MEYDANA GELEN OLAYLAR	
1.Aerosol oluşumu	$[MeCl_{2(s)}]$
2.Çözücünün buharlaşarak numunenin kuruması	$[MeCl_{2(s)} \rightarrow [MeCl_{2(k)}]$
3.Kurumuş numunedeki tuzların gaz moleküllerine dönüşümü	$[MeCl_{2(k)} \rightarrow [MeCl_{2(g)}]$
4.Gaz halindeki tuz moleküllerinin serbest element atomlarını vermesi	$[MeCl_{2(g)} \rightarrow Me_{(g)} + 2Cl_{(g)}$
5.Atomların bir kısmının uyarılma sıcaklığına kadar ısıtılması	$[Me \rightarrow Me^*]$
6.Atomların bir kısmının iyonlaşması	$[Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^-]$
7.Uyarılmış atomların temel hale dönmesi	$[Me^* \rightarrow Me + hv]$

AAS'de çeşitli yanıcı-yakıcı gaz karışımları kullanılmaktadır. Çizelge 2.2'de alev spektroskopisinde kullanılan bazı yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve bunların stokiometrik oranlarda bulunduğu sıcaklıklar verilmiştir. Bunlardan en yaygın olanları ise *Hava/Asetilen* (2125–2400°C) ve *Nitröz Oksit/Asetilen* (2600–2800°C) gaz karışımlarıdır.

Çizelge 2.2. Alev spektroskopisinde kullanılan yanıcı-yakıcı gaz karışımları ve sıcaklıkları

Yakıt	Oksitleyici	Ölçülen Sıcaklık, °C
Doğalgaz	Hava	1700-1900
Doğalgaz	Oksijen	2740
Hidrojen	Hava	2000-2500
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Hava	2125-2400
Asetilen	Oksijen	3060-3135
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800
Siyanojen	Oksijen	4500

Alevli atomlaştırmaların pratik ve ucuz olmasına rağmen çeşitli dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlar;

- ✓ Analizi yapılacak element sayısının sınırlı olması,
- ✓ Vakum UV bölgede çalışmaya olanak vermemesi,
- ✓ Örnek miktarı az olunca analiz yapılamaması,
- ✓ Gözlenebilme sınırı ve duyarlılığın yetersiz kalması

Bu dezavantajlar sebebiyle alevsiz atomlaştırmaların geliştirilmesi bu tür problemlerin ortadan kalkmasını sağlamıştır.

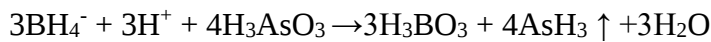
Alevsiz atomlaştırmalar

Alevsiz atomlaştırmalar; elektro termal atomlaştırmacı ya da grafit fırın olarak da adlandırılmaktadır. En çok kullanılan alevsiz atomlaştırmacılar grafit fırınlardır. Grafitin saflığı yüksektir. En çok kullanılan grafit fırın şekli Massman tipi fırınlardır.

İlk kez 1961’de Lvov tarafından geliştirilmiş olan grafit fırında, bir grafit tüp bulunmakta ve tüpün altında da örneğin yer aldığı bir elektrot bulunmaktadır. Elektrot ve tüp arasında boşalım sağlanmasıyla meydana gelen ısı ile örnek atomik buharları tüpe geçmektedir. Tüp inert bir atmosfer içerisinde bulunup, içlerden su ile soğutulmalıdır. Alevsiz atomlaştırmalarda numune miktarı düşük dahi olsa gözlenebilme sınırları yüksektir.

Hidrür oluşturma tekniği

As, Se, Sn, Sb, Pb ve Bi gibi elementlerin, asidik ortamda NaBH_4 ile tepkimeleri sonucu uçucu hidrürleri oluşturulur. Bu teknikle ilgili aşağıda bir denklem verilmiştir:



Uçucu hidrür inert bir gaz yardımıyla atomlaştırmacı sisteme gönderilir. Atomlaştırma ortamı, silisten yapılan borudur. Bu da silindir şeklindeki bir fırın vasıtasıyla birkaç yüz derece sıcaklığa kadar ısıtılıp hidrürün bozunması gerçekleşir; analite ait nötral atomlar oluşur. Emisyon ya da absorpsiyon ölçümüyle atomların derişimi belirlenir [49].

Soğuk buhar tekniği

Cıvanın (Hg) oda sıcaklığında dahi buharlaşabilmesi, atomlaşma olayı için atomlaştırıcıya ısı verilmesini gerektirmez. Bundan dolayı Hg elementi için özel bir yöntem olan soğuk buhar tekniği geliştirilmiştir.

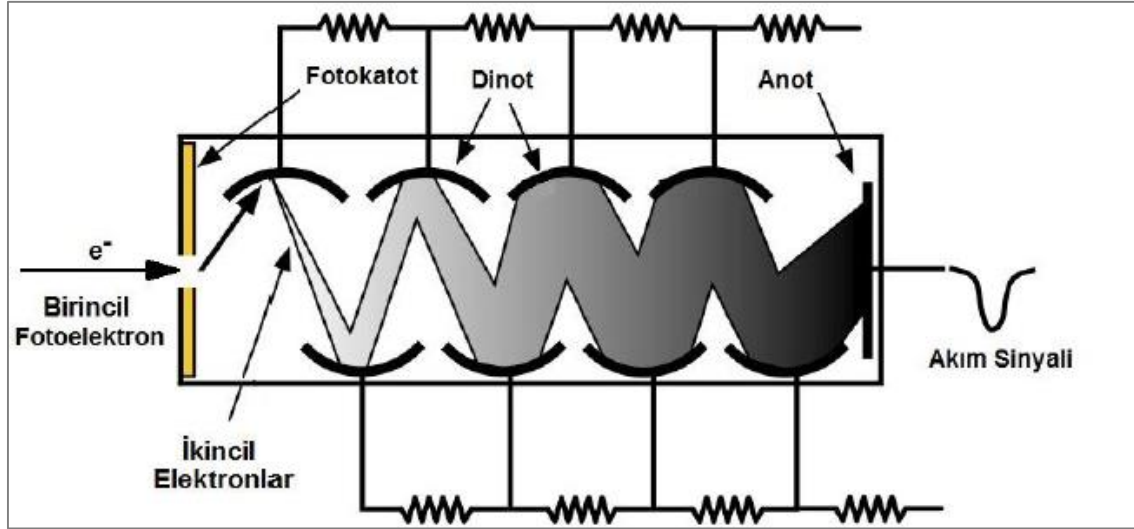
Sadece cıva tayininde kullanılan yöntemde, örnekte bulunan Hg iyonları, asidik ortamda SnCl_2 veya NaBH_4 ile indirgenerek metalik cıvaya dönüştürülür. Taşıyıcı gaz ile absorpsiyon hücresine taşınır. Atomik cıva buharının lambanın ışığını absorplamasıyla absorbans değerinden Hg derişimi bulunur. Bu teknik, standart alevli analize göre dört kat daha hassas bir ölçüm sağlamaktadır.

2.5.5. Monokromatörler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, iki hattın birbirinden ayrılması, yalnızca oyuk katot lambasının emisyon hatlarının yarık genişliğine ve absorpsiyon hattı genişliğine bağlıdır. Yani atomik absorpsiyon spektroskopisinde, kullanılan monokromatörlerin ayırıcılığının çok iyi olmasına gerek yoktur. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde monokromatörün esas işlevi, analitin rezonans hattını, başka elementlerinkinden ayırmaktır.

2.5.6. Dedektörler

AAS’de monokromatörden gelen ışın, dedektörler ile elektrik enerjisine çevrilir. AAS’de dedektör olarak foto-çoğaltıcılar kullanılmaktadır. Foto-çoğaltıcının kullanacağı spektral aralık, katot üzerinde bulunan ışığa duyarlı tabaka ve tüpün pencere malzemesine göre belirlenir. Foto-çoğaltıcılarda, katot Sb ve Cs gibi elementlerden oluşur. Foto dedektörler yardımıyla elde edilen elektrik sinyalleri absorbans olarak kaydedilir veya direkt derişim olarak okunabilir. Tipik bir foto çoğaltıcı tüp Şekil 2.5’de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Foto-çoğaltıcı tüpün yapısı

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Bir analit için elde edilen sinyalde sistematik bir sapma meydana gelmesi, bu sebeple sonuçlarda hatalar oluşturan etkilere girişim denilmektedir. Bu girişimler negatif veya pozitif hataların oluşumuna neden olabilir. Kaynaklarına göre girişimler; fiziksel, kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri şeklinde sınıflandırılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel girişimler temel haldeki atom sayısını etkiler. Spektral ve zemin girişimleri ise direkt sinyali etkiler [47].

2.6.1. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının nedenlerinden ilki, kolay erimeyen, buharlaşmayan tuz oluşması ve oluşan moleküllerin tam olarak ayrışmamasıdır. İkinci neden ise serbest haldeki atomların ortamdaki diğer atomlar ya da radikaller ile tepkimeye girmesi sonucu absorpsiyon için uygunluklarını kaybetmeleridir.

Örnek matriksi de kimyasal girişimlere yol açabilir. Bir örnekte standarttan daha az ayrışan moleküller oluşuyor ise analizi yapılan metal derişimi hatalı olarak düşük bulunur. Bunun yanında standarttan daha kolay ayrışan moleküller oluşuyor ise sinyal artacak buna bağlı olarak pozitif bir hata meydana gelecektir.

Alevin sıcaklığının artırılması ya da kimyasal ortamın farklılaştırılması ile birçok kimyasal girişim uzaklaştırılabilmektedir. Bu pratik değil ise kimyasal girişimler, kimyasal olarak giderilmektedir. Kimyasal girişimlerin, kimyasal olarak giderilebilmesi için yöntemler aşağıdaki gibidir;

- ✓ Örnek ortamı ile standart çözeltinin benzetilmesi için girişim yapan iyonun standart çözeltiye eklenir
- ✓ Girişime neden olan anyon, örnek çözeltiye çok miktarda eklenen katyona bağlanır.
- ✓ Analiz yapılacak katyon, kompleks içerisinde bırakılır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda, ortam inert ve indirgen özellikte olduğu için alev özelliklerinden kaynaklanan çeşitli girişimler ile karşılaşılmaz. Ancak elektrotermal atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal girişimler, uçucu özellikte bileşik oluşması ya da kararlı bileşik oluşmasından kaynaklanmaktadır.

2.6.2. Fiziksel girişimler

Viskozite, özgül ağırlık ve yüzey gerilim gibi fiziksel özelliklerin farklı olması sisleşme verimini etkilediğinden fiziksel girişimler örnek ve çözeltilerde ortaya çıkmaktadır. Bir çözeltinin viskozitesinin, tuz eklenmesiyle artması sonucu daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür. Bu nedenle de aleve giden örnek miktarı azalacaktır. Fiziksel girişimlerin giderilmesi için standart çözeltilerin ve örneğin fiziksel özellikleri birbirine benzetilebilir. Bu ya standart çözeltinin aynı matrikste hazırlanması ya da örneğin seyreltilmesiyle yapılır. Bu girişimleri yok etmede en uygun metotlardan biri standart ekleme yöntemidir. Bu tarz fiziksel girişimler sisleştirme işleminden kaynaklandığı için grafit fırında oluşmaz. Sadece pipetle enjeksiyon işlemiyle tekrarlanabilirliği belli ölçüye kadar etkileyebilir [47].

2.6.3. İyonlaşma girişimleri

Alkali metallerin analizinde genellikle rastlanan iyonlaşma girişimi, kullanılan alevin enerjisi ile analit atomda iyonlaşmalar meydana getirmekte ve bunun sonucu olarak absorbans miktarını düşürmesi şeklinde gerçekleşmektedir. İyonlaşma girişimin çözümü için iki temel yöntem önerilmektedir. Bunlar,

- ✓ Matrikse ve standart çözeltilere analitten daha kolay iyonlaşabilen *İyonlaşma Baskılayıcı* bir element eklemek
- ✓ Daha düşük sıcaklıkta alev kullanmaktır. Ancak bu seçenek kimyasal girişime neden olabilmektedir.

İyonlaştırmayı baskılayan maddeler ortama yüksek derişimde elektron vermekte olup dengede bulunan elektron fazlalığından dolayı iyonlaşmayı azaltmaktadır.

2.6.4. Spektral girişimler

Tayini yapılacak elementin hattı ile örnek içindeki farklı bir elementin hattının çakışması sonucu değerin normal absorbanstan fazla ölçülmesine atomik spektral girişim denir. Bu tür bir girişimi önleyebilmek ya analiz elementinin ikinci bir hattında çalışılmasıyla ya da girişime neden olan elementin ortamdan uzaklaştırılmasıyla mümkündür. Analiz elementi hattının, atomlaştırıcı ortamındaki radikal ve molekülün soğurma bandı veya emisyon bandı ile çakışması moleküler spektral girişim olarak tanımlanır ve girişim türlerinden en çok karşılaşılanıdır. Spektral girişimi yok edebilmek için tayin elementi özütleme işlemiyle girişime neden olan ortamdan alınabilir. Girişime sebep olan molekülün derişimi örneğin seyreltilmesiyle emisyon/soğurma yapmayacak seviyeye düşürülebilir. Zemin düzeltme işlemi yapılabilir [50].

2.6.5. Zemin girişimleri

AAS'de analiz yapılırken ortamdaki moleküller ve radikallerin (OH radikalleri, metal oksitler, H₂ molekülleri gibi) spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhar içindeki parçacıkların ışığı saçmasından dolayı meydana gelir. Zemin girişimleri absorbans değerinde artışa yol açarak analiz sonuçlarındaki doğruluğu bozmaktadır. Zemin girişimlerini düzeltmek amacıyla farklı yöntemler kullanılır. Bunlar; Zeeman metodu, çift hat metodu, sürekli ışık kaynağı metodu ve Smith-Hieftje metotlarıdır. Metotların hepsinde toplam absorbans değerinden zeminden kaynaklanan absorbans değeri çıkarılır ve düzeltilmiş analit absorbans değeri elde edilir.

2.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Uygulamaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin kullanımındaki temel amaç, doğal ya da yapay örneklerde eser miktarda (mg/L, µg/L) bulunan metallerin nicel olarak ölçmektir ve bu bağlamda geliştirildiği günden günümüze endüstriyel analizlerde neredeyse her alanda başarıyla uygulanmaktadır. Analizin gerçekleştirilebilmesi adına ilk olarak analizi gerçekleştirilecek olan örneğin çözeltisi hazırlanmalıdır. Cihazın hazırlanması aşamasında ise ilk olarak analiz edilecek metale özgü ışık kaynağı ve yine o metale ait dalga boyu seçilmelidir. Bu işlemin gerçekleştirilmesinin ardından, aynı metalin bilinen derişimler de standartları hazırlanmalı ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Kalibrasyon doğrusunun hazırlanmasının ardından örnek okutularak kalibrasyon doğrusunda Lambert-Beer eşitliğinin uygulanmasıyla örneğin içindeki metal miktarı belirlenmektedir. Lambert-Beer yasasına göre, ortama giren ışık şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışık şiddetine, I , oranının logaritması alınarak hesaplanan absorbans, A , analiz edilen metalin derişimi ile doğru orantılıdır.

70'in üzerinde element için uygulanabilen AAS analizi esnasında, örneklerde bulunan metal çeşidine göre örneğe çeşitli atomlaştırma teknikleri uygulanmalıdır. Örneğin Ca ve Mg gibi yüksek derişime sahip olabilen metaller, direkt olarak Alevli AAS ile tayin edilebilirken, derişimi daha düşük türler için Grafit Fırınli AAS daha uygundur. Uçucu bir element olan Hg ise, genellikle Soğuk Buhar Yöntemi ile tayin edilmektedir. As, Sn, Bi ve Se elementleri için ise yine özel bir teknik olan Hidrür Oluşturma Yöntemi uygulanması gerekmektedir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin insanlığı ve yaşamı yakından ilgilendiren tüm alanlarda kullanılmaktadır ki en yaygın kullanıldığı ve en başarılı uygulandığı alanlardan birisi su analizidir. Çevre sağlığı ve güvenliği alanında içme, nehir, göl, deniz, kaynak ve endüstriyel atık sularında eser element analizinde uzmanların başlıca tercih ettiği yöntemdir. Klinik çalışmalarda kan ve idrar gibi biyolojik sıvıların tahlillerinde yine AAS yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Farmasötik alanında ise, ilaç üretimi esnasında katalizör görevinde kullanılan eser elementlerin son üründe ne miktarda bulunduğu, AAS ile tespit edilebilmektedir. Endüstriyel prosesler sonrasında, üründe toksik elementlerin bulunup bulunmadığına dair ve ürünler üzerinde yapılan kalite kontrol testleri sıklıkla AAS ile yapılmaktadır. Örneğin beton üretiminde, son üründe kurşun bulunup bulunmadığı,

AAS ile tayin edilmektedir. Madencilik sektöründe, çıkarılan cevherdeki maden miktarının tespitinde AAS kullanılmaktadır.





3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Cihaz ve Malzemeler

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada analizler Varian 240FS alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Işık kaynağı olarak Varian marka oyuk katot lambası ve zemin absorpsiyonunu düzeltebilmek amacıyla döteryum lambası kullanıldı. Aletsel değişkenler cihaz kataloğunda verilen değerlere ayarlandı. FAAS de atomlaştırma ortamı olarak hava-asetilen alevi kullanıldı. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde çalışılan element için deneysel değişkenler Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Kobalt elementi için FAAS deneysel değişkenler

Element	Çalışılan dalga boyu, nm	Yarık Genişliği, nm	Lamba akımı, mA	Asetilen akış hızı, L/min	Hava akış hızı, L/min	Zemin düzeltmesi
Co	240,7	0,5	4,0	13,5	2,00	Döteryum zemin düzeltmesi

3.1.2. pH metre

Bu çalışmada pH ölçümleri, WTW marka 720 model dijital pH metre ile yapıldı.

3.1.3. Santrifüj cihazı

Bu çalışmada santrifüj işlemleri MSE marka Mistral 2000 model santrifüj cihazı ile yapıldı.

3.2. Reaktifler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Analitik saflıktaki metal tuzlarından ve saf su kullanımı ile deneylerde kullanılan çözeltiler hazırlandı.

3.2.1. Kobalt stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, kobalt stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 100, 10, ve 5 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.2. Nikel stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, nikel stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.3. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, kadmiyum stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.4. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, bakır stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.5. Çinko stok çözeltisi, 1000 mg/L

0,3335 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı. 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.6. Demir stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, demir stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.7. Alüminyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

Bu çalışmada, alüminyum stok çözeltisi (Merck) kullanılmıştır. 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu çözeltinin saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.8. Kalsiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

0,5902 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker) su ile çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı. 100, 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.9. Magnezyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

1,01352 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) su ile çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı. 100, 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.10. Sodyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

0,9243 g NaNO_3 (Merck) su ile çözülerek hacmi 250 mL'ye tamamlandı. 100, 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.11. Potasyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

0,6465 g KNO_3 (Merck) su ile çözülerek hacmi 250 mL'ye tamamlandı. 100, 25, 5 ve 1 mg/L'lik standart çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

3.2.12. Amonyak çözeltisi, 1,0 mol/L'lik

Yoğunluğu 0,91 g/mL olan % 25'lik (m/m) amonyak çözeltisinden (Merck) 7,5 mL alınarak toplam hacim su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.2.13. Hidroklorik asit çözeltisi, 1,0 mol/L'lik

Yoğunluğu 1,19 g/mL olan % 37'lik (m/m) hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 20,7 mL alınarak su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlandı.

3.2.14. Hidrojen peroksit çözeltisi

Yoğunluğu 1,13 g/mL olan % 35'lik (m/m) hidrojen peroksit çözeltisi (Merck) kullanıldı.

3.2.15. Etanol, (J.T. Baker)**3.2.16. Metanol, (Carlo Erba)****3.2.17. Kloroform, (Merck)****3.2.18. Karbon tetraklorür, (Merck)****3.2.19. Sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDC), ($C_5H_{10}NS_2Na$) 0,01 mol/L**

0,2253 g Sodyum dietilditiyokarbamat (Merck) 50 mL asetonda çözüldükten sonra hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3. Örnekler ve Örneklerin Hazırlanması**3.3.1. Su örneklerinin hazırlanması**

Musluk suyu örnekleri, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, analitik kimya laboratuvarı musluğundan, doğal mineralli su örnekleri marketten satın alınarak tedarik edildi. Su numuneleri kullanılmadan önce sık gözenekli süzgeç kâğıdından süzüldü.

3.3.2. Kuru siyah çay örneklerinin hazırlanması

Kuru siyah çay örnekleri piyasadan temin edildi. Yaklaşık 2 g çay örneği üzerine 10 mL derişik nitrik asit ilave edilerek yaklaşık 2 saat bekletildi. Ardından ısıtıcı tabla üzerinde yaklaşık bir saat 130 ± 10 °C'da ısıtıldı. Ortam sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 mL derişik hidrojen peroksit ilave edilerek ısıtma işlemi tekrar yapıldı. Hacim yaklaşık 1 mL olacak şekilde buharlaştırma yapıldı. Soğutulan örnek 25 mL'lik ölçülü balona alındı. Hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı. Yukarıdaki işlemler çay numunesi alınmaksızın diğer işlemler aynen yapılarak tanık örnek çözeltisi de hazırlandı.

3.3.3. Belgeli referans çay yaprağı (GBW-07605) örneğinin hazırlanması

Yaklaşık 1,0 g belgeli referans çay yaprağı () tartılarak behere alındı. Üzerine 10 mL derişik nitrik asit ilave edilerek yaklaşık 2 saat bekletildi. . Ardından ısıtıcı tabla üzerinde

yaklaşık bir saat 130 ± 10 °C’da ısıtıldı. Ortam sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 mL derişik hidrojen peroksit ilave edilerek ısıtma işlemi tekrar yapıldı. Hacim yaklaşık 1 mL olacak şekilde buharlaştırma yapıldı.

3.4. Dağılımlı sıvı-sıvı mikro özütleme ile Zenginleştirme Yöntemi

Co iyonunun zenginleştirilmesi ve tayini için mikro özütleme yöntemine etki eden deney şartları (pH, çözelti hacmi, ligant miktarı vb.) optimize edilmiştir. Bu şartlarda geliştirilen yöntemin tayin sınırı, çalışma aralığı, doğruluğu ve kesinliği gibi analitik değişkenleri de belirlenmiştir. Yöntem sertifikalı referans maddelere uygulanarak doğruluğu belirlenmiş ve gerçek örneklerle uygulanmıştır.

3.4.1. Zenginleştirme ve tayin yöntemi

20 mL 2 mg Co(II) içerecek şekilde farklı pH’larda çözeltiler hazırlandı. Çözelti içerisinde 1 mL 0,01 M NaDDC çözeltisi ilave edildi. Son olarak 400 µL karbon tetralorür ve 1 mL etanol içeren karışımdan 2 mL eklendi. Özütleme işlemi tamamlandıktan sonra alttaki faz alınıp 1 mL’ye etanol ile tamamlandı. Bu elde edilen çözeltideki Co (II) iyonları FAAS ile tayin edildi. Örnek çözeltisi hacmi 20 mL ve son çözelti hacmi 2 mL ise, son çözeltiye metal iyonunun tamamının geçtiği varsayılarak son çözeltideki kuramsal derişim hesaplandı. FAAS ile bulunan derişim, hesaplanan kuramsal derişime bölümünün 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanma verimi hesaplandı.

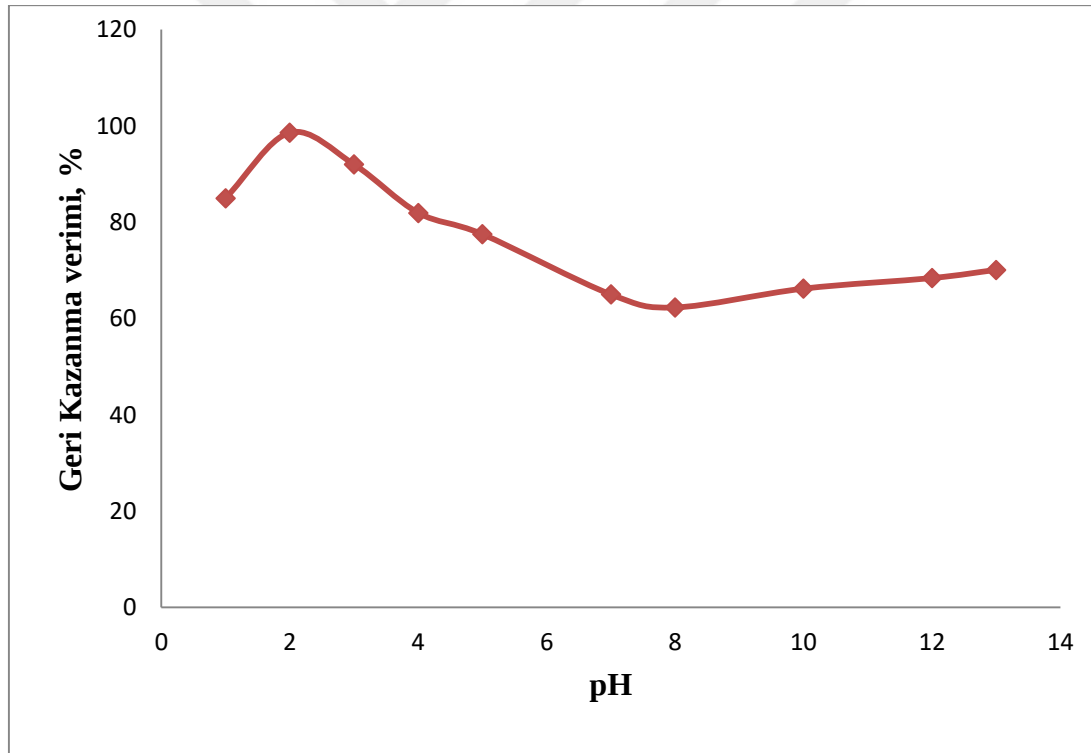
$$\% \text{ Geri kazanma verimi} = \frac{\text{FAAS ile bulunan derişim}}{\text{Kuramsal olarak hesaplanan derişim}} \times 100 \quad (3,1)$$



4. BULGULAR

4.1. pH Etkisi

Co^{2+} iyonunun DLLME yöntemiyle zenginleştirilmesi işleminde, çözelti pH'nın etkisi gözlemlendi. Bunun incelenmesi amacıyla pH değeri 1-13 arasında olan çözeltiler hazırlandı. Farklı pH değerlerindeki 20 mL 0,25 mg/L Co (II) çözeltisini hazırlandı. Tüp içerisine 1 mL ligand olarak kullanılan 0,01 M NaDDC çözeltisi ilave edildi. Son olarak 400 μL karbon tetraklorür ve 1 mL etanol içeren karışımdan 2 mL eklendi. özütleme işlemi tamamlandıktan sonra alttaki faz alınıp 2 mL'ye etanol ile tamamlandı. Son çözeltideki Co(II) derişimi FAAS ile tayin edildi. Bu sonuçlara göre, geri kazanma veriminin pH'ya bağımlılığını gösteren grafik şekil 4.1'de görülmektedir.



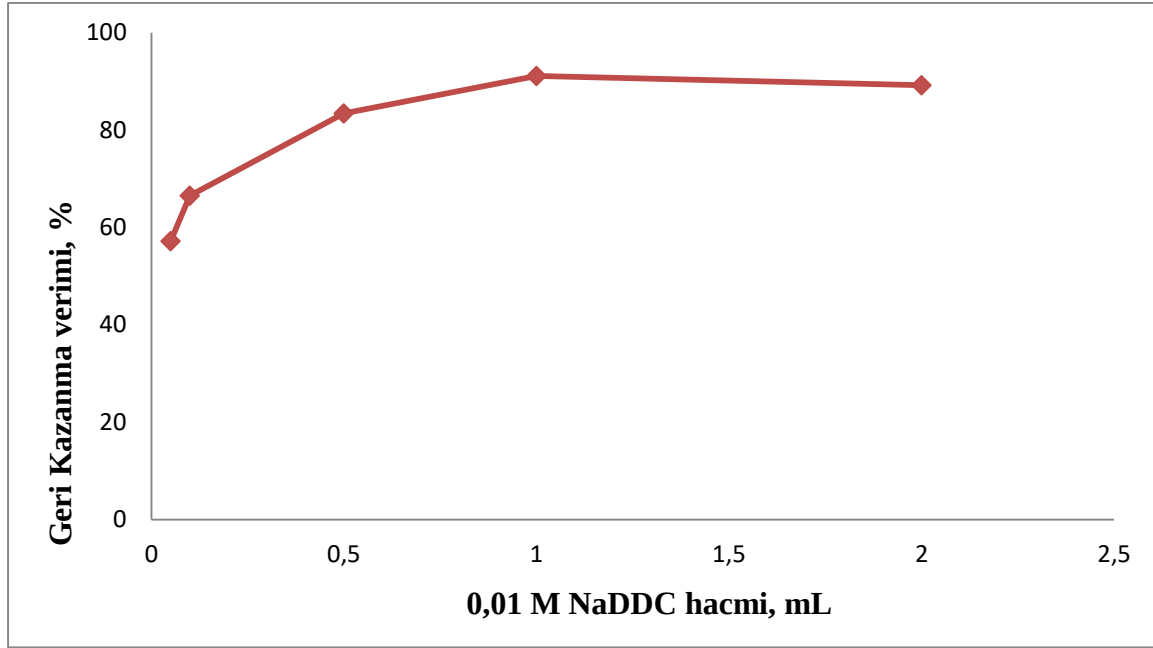
(NaDDC: 0,01 mmol, örnek hacmi: 20 mL, kobalt derişimi: 0,1 mg/L)

Şekil 4.1. Co(II) iyonlarının geri kazanma verimi değerleri üzerine pH' ın etkisi (N=3)

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi Co(II) için kantitatif olarak geri kazanma değerleri en yüksek pH 2 çözeltisinin kullanılmasıyla elde edildi. Bundan dolayı Co(II) iyonları için optimum çalışma pH'sı 2 olarak belirlendi.

4.2. Ligand Çözeltisi Hacminin Etkisi

Ligand miktarı, ekstraksiyon verimine etki eden diğer bir değişkendir. Bu çalışmada, ligand olarak sodyum dietilditiyokarbamat(NaDDC) kullanıldı. Bu amaçla eklenen 0,01 M NaDDC hacmi 0,05-2 mL aralığında değiştirilerek Co(II) iyonları ile kompleks oluşumu sağlandı. Ligand etkisi inceleme sonuçları şekil 4.2’de görülmektedir.



(pH: 2, örnek hacmi: 20 mL, kobalt derişimi: 0,1 mg/L)

Şekil 4.2. Co (II) iyonlarının geri kazanma değerlerine NaDDC miktarının etkisi (N=3)

Şekil 4.2’den görüldüğü üzere ligand miktarının 0,05-2 mL aralığında değişmesiyle, Co(II) iyonlarının geri kazanım değeri de artış göstermiştir. Sodyum dietilditiyokarbamat hacmi 0,5 mL’den az olduğunda geri kazanım da düşüktür. 1 mL NaDDC kullanımı ile en yüksek geri kazanım $\geq 90\%$ ’ ın üzerinde bulunmuştur. Bu nedenle çalışmalarda NaDDC kullanımı 1 mL olarak seçildi.

4.3. Özütleme Çözücü Türünün Etkisi

Geliştirilen DLLME yönteminde, etil alkol dağıtıcı ortamında Co(II) iyonlarının geri kazanımına farklı özütleme çözücü türlerinin (Kloroform, Karbontetraklorür, Diklorometan) etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Co(II) iyonunun geri kazanıma ekstraksiyon çözücü türü etkisi

Özütleme Çözücüsü	Geri Kazanma verimi ^a , % ($\pm s$)
Karbontetraklorür	103 $\pm$ 4
Kloroform	89 $\pm$ 3
Diklorometan	64 $\pm$ 3

^aBeş ölçümün ortalaması $\pm$ standart sapma

(pH: 2, NaDDC: 0,01 mmol, örnek hacmi: 20 mL, kobalt derişimi: 0,1 mg/L)

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi Co(II) için kantitatif olarak geri kazanma değerleri karbontetraklorür (% 103) kullanıldığı zaman elde edildi. Bu nedenle Co(II) iyonlarının zenginleştirme çalışmasında, özütleme çözücüsü olarak karbontetraklorür seçildi.

4.4. Dağıtıcı (Dispersif) Çözücü Türünün Etkisi

Bu çalışmada dağıtıcı çözücü olarak etanol, metanol ve asetonitril çözücüleri kullanıldı ve geri kazanma verimine olan etkileri araştırıldı. Sonuçlar çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Co(II) iyonunun geri kazanıma dispersif çözücü türü etkisi

Dispersif Çözücü	Geri Kazanma verimi ^a , % , ($\pm s$)
Etanol	108 $\pm$ 2
Metanol	38 $\pm$ 3
Asetonitril	82 $\pm$ 3

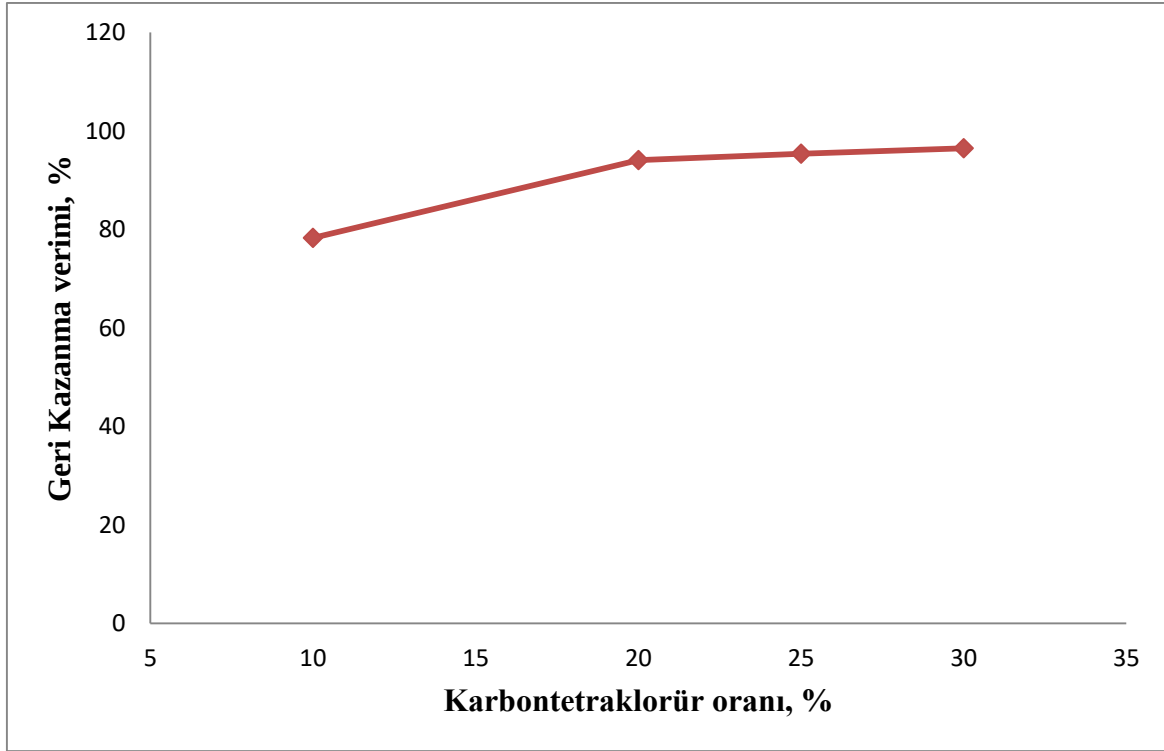
^aBeş ölçümün ortalaması $\pm$ standart sapma

(pH: 2, NaDDC: 0,01 mmol, örnek hacmi: 20 mL, kobalt derişimi: 0,1 mg/L)

Çizelge 4.2’den görüldüğü gibi, dağıtıcı çözücü olarak, Co(II) için geri kazanma verimi en düşük olan metanoldür. Etanol kullanıldığında geri kazanım $\geq$ % 95’tir. En yüksek geri kazanım değeri etanol kullanıldığında elde edildiği için Co(II) iyonları için dağıtıcı çözücü olarak etanol seçildi.

4.5. Özütleme Çözücü Oranının Etkisi

Dağıtıcı faz oran etkisi geri kazanma veriminin en yüksek olduğu pH 2’de ve etanol-karbontetraklorür karışımının hacimce %10 %20 %25 ve %30’luk karışımları kullanılarak denenmiştir. Alevli AAS ile son hacimdeki kobalta ait derişimler bulunmuş ve bu değerler yardımıyla % geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.3’te % geri kazanma verimi sonuçları verilmektedir.



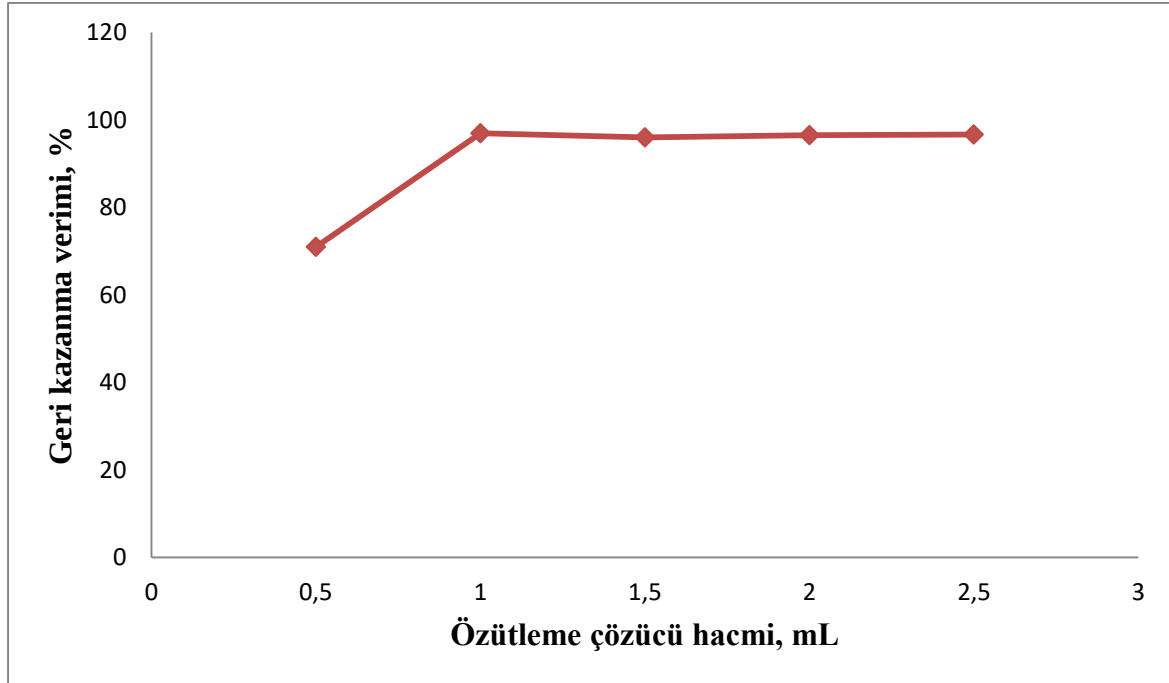
(pH: 2, NaDDC: 0,01 mmol, örnek hacmi: 20 mL, kobalt derişimi: 0,1 mg/L)

Şekil 4.3. Co(II) iyonunun geri kazanımına CCl₄ oranının etkisi

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi Co(II) iyonlarının geri kazanma verimleri özütleme çözücü oranı %20 kullanıldığında % 95'in üzerindedir. Özütleme çözücü oranı % 10 kullanılarak yapılan çalışmada geri kazanım değeri düşüktür ($\leq$ %90). Bu yüzden özütleme çözücü oranı % 20 olarak seçildi.

4.6. Özütleme Çözücü Karışımı Hacminin Etkisi

Özütleme çözücüsü hacim etkisi geri kazanma veriminin en yüksek olduğu pH 2'de etanol-kloroform karışımının %20'lik karışımı kullanılarak denenmiştir. Bu amaçla bu karışımın 0,5, 1, 1,5, 2 ve 2,5 mL kısımları eklenerek zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Alevli AAS ile son hacimdeki kobalta ait derişimler bulunmuş ve bu değerler yardımıyla % geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4.4'te % geri kazanma verimi sonuçları verilmektedir.



(pH: 2, NaDDC: 0,01 mmol, örnek hacmi: 20 mL, kobalt derişimi: 0,1 mg/L)

Şekil 4.4. Co(II) iyonunun geri kazanımına çözücü hacminin etkisi (N=3)

4.7. Örnek Hacminin Etkisi

En yüksek örnek hacminin tespiti, zenginleştirme faktörünün hesaplanması ve en fazla kaç mL örnekle çalışılabileceği bakımından önemlidir. Bu amaçla Co miktarı sabit tutularak örnek hacmi artırıldı. Her birinde 5 mg Co(II) içeren 10, 20, 25 ve 50 mL örneklerle belirlenen en uygun koşullarda zenginleştirme işlemi yapıldı. Alevli AAS ile son hacimdeki kobalta ait derişimler bulunmuş ve bu değerler yardımıyla % geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Kantitatif geri kazanma verimi 20 mL'lik hacimden sonra düşmektedir. Bundan dolayı bu yöntemle en fazla 20 mL'lik hacimle çalışılabilmektedir. Son hacmin 2mL'ye tamamlandığı hesaba katılırsa zenginleştirme faktörü de 10 olarak hesaplanmıştır.

4.8. Yabancı İyon Etkisi

Yöntemin gerçek numunelere uygulanma aşamasında ortamda bulunabilecek bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali (Ca^{2+} , Mg^{2+}) katyonların geliştirilen dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemiyle zenginleştirilen Co(II) eser elementinin geri kazanma verimine etkisi incelendi. Ayrıca analizi yapılması düşünülen örneklerde

olabilecek elementlerin Cd^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} ve Cu^{2+} etkisi de incelendi. Özütleme sonrası metal iyonlarının geri kazanma verimine etkileri, Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Kobaltın geri kazanma verimine bazı iyonların etkisi

Girişim etkisi incelenen iyon	İyon/Analit, $\mu\text{g L}^{-1}$	İyon Derişimi, mg L^{-1}	% Geri Kazanma verimi (%R) ^a , ($\pm s$)
Na^+	10	1	96 ± 3
	50	5	97 ± 2
	250	25	95 ± 2
	1000	100	94 ± 2
K^+	10	1	102 ± 3
	50	5	97 ± 2
	250	25	101 ± 3
	1000	100	96 ± 4
Mg^{2+}	10	1	96 ± 3
	50	5	97 ± 2
	250	25	95 ± 3
	1000	100	85 ± 4
Ca^{2+}	10	1	98 ± 3
	50	5	97 ± 4
	250	25	98 ± 3
	1000	100	76 ± 2
Cd^{2+}	10	1	102 ± 3
	50	5	98 ± 2
	250	25	85 ± 3
Fe^{3+}	10	1	95 ± 3
	50	5	94 ± 2
	250	25	90 ± 3
Zn^{2+}	10	1	102 ± 4
	50	5	101 ± 2
	250	25	97 ± 3
Ni^{2+}	10	1	101 ± 4
	50	5	98 ± 2
	250	25	88 ± 3
Al^{3+}	10	1	95 ± 3
	50	5	95 ± 3
	250	25	80 ± 2
Cu^{2+}	10	1	98 ± 3
	50	5	100 ± 3
	250	25	86 ± 2

(pH: 2, NaDDC: 0,01 mmol, örnek hacmi: 20 mL, kobalt derişimi: 0,1 mg/L)

Yapılan deneyler sonucunda, Co(II)'nin geri kazanma verimine; Na⁺ ve K⁺ derişiminin 100 mg/L, Ca²⁺, Mg²⁺ ve Zn²⁺ derişiminin 25 mg/L, Cd²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Al³⁺ ve Cu²⁺ derişiminin 25 mg/L'ye kadar girişim etkisi gözlenmemiştir. Bunların üzerindeki derişimlerde kobaltın geri kazanma verimi % 95'in altına düşmektedir.

4.9. Analitik Değişkenler

En uygun deneysel koşullarda kobaltın zenginleştirilmesinde gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, kesinlik ve doğruluk gibi analitik değişkenlerde belirlenmiştir.

4.9.1. Tayin sınırı (LOQ) ve gözlenebilme sınırı (LOD)

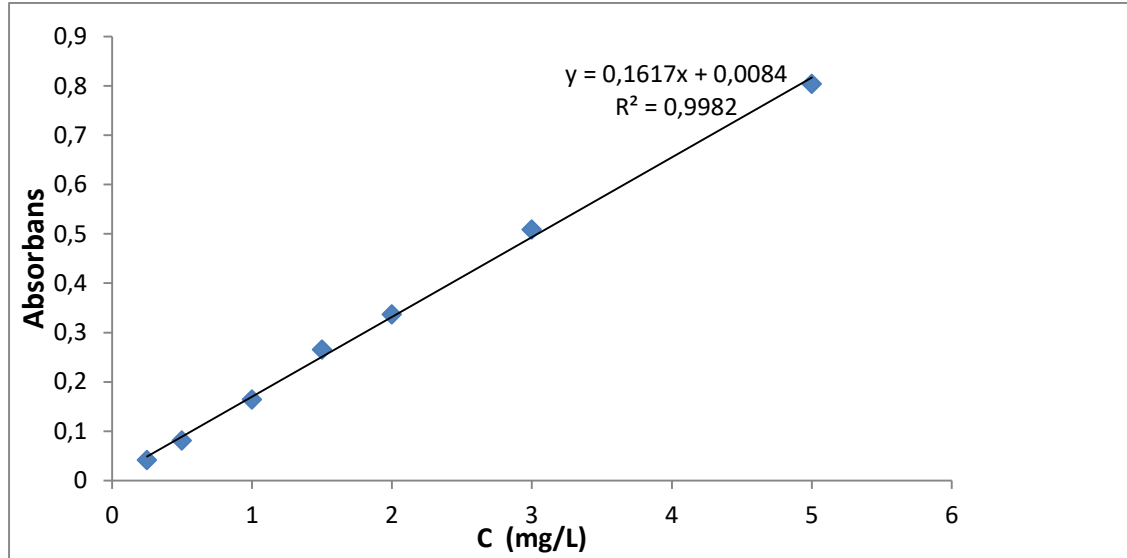
Yöntemin gözlenebilme sınırı belirlemek için pH'sı 2'ye ayarlanmış ve kobalt iyonun sinyalini gözleyebilmek için içine az miktarda kobalt iyonu eklenmiş 20 mL tanık numune (saf su) için zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. 20 adet tanık numune sinyallerinin standart sapmasının 3 katına karşılık gelen gözlenebilme sınırı (LOD) $3\sigma_b/m$ bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu elde edilen değerin 3,3 katına karşılık gelen değer başka bir deyişle $10\sigma_b/m$ bağıntısından hesaplanan değer tayin sınırı (LOQ) olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

4.9.2. Kesinlik

Kobalt zenginleştirilmesi için belirlenen en uygun koşullarda kobalt miktarı belirli olan örneklere işlemler uygulanmıştır. Bu işlemler yedi tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama geri kazanma verimi hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

4.9.3. Kalibrasyon eğrisi ve doğrusal çalışma aralığı

Doğrusal çalışma aralığının alt sınırı tayin sınırı olarak, üst sınırı ise kalibrasyon eğrisinde doğrusallığın bozulduğu nokta olarak verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 4.5'da, diğer değerler Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Co(II) iyonu için kalibrasyon eğrisi

Çizelge 4.4. Co(II) iyonunun için geliştirilen yöntemdeki analitik değişkenler

Değişken	Değer
Gözlenebilme sınırı (LOD), $\mu\text{g/L}$ N=20	41
Analitik gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g/L}$ (LOD/Zenginleştirme faktörü)	4,1
Tayin sınırı (LOQ), $\mu\text{g/L}$ N=20	136
Analitik tayin sınırı, $\mu\text{g/L}$ (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	13,6
Ortalama geri kazanma verimi*, %	96 $\pm$ 3
Doğrusal çalışma aralığı, $\mu\text{g/L}$	136 - 5000

*% 95 güven seviyesinde 7 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

4.9.4. Gerçek örneklerle uygulanması ve yöntemin doğruluğu

Geliştirilen yöntemin yapay örnekler için uygulanabilirliği belirlendikten sonra, yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için belgeli referans madde (CRM) analizleri ve katkılı örnek analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.5. ve 4.6'dan anlaşılabacağı üzere belgeli referans madde ve katkılı gerçek numune analizleri % 10'dan küçük bağıl hata ile belirlenmiştir. Hesaplanan hata ve bağıl standart sapma değerleri analitik kimya açısından kabul edilebilir seviyededir. Student t testi ile

hesaplanan $t_{deneysel} = 0,671$ olarak bulunmuştur. Kritik t değeri (t tablo) % 95 güven sınırları için 2,78 olduğundan hesaplanan t değeri bu değerden küçük olduğu için sonuçlar arasında önemli bir fark olmadığı kabul edilir. Söz konusu örnek ortamlarında kobalt girişimden etkilenmeksizin tayin edilebilmektedir.

Çizelge 4.5. Belgeli referans maddede Co(II) iyonu tayini

CRM	Belgeli Değer ($\mu\text{g/g}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g/g}$)	Bağıl hata (%)	BSS (%)	student t hesaplanan
*GBW-07605 Tea Leaves	$0,18 \pm 0,02$	$0,171 \pm 0,006$	- 5,0	3,5	0,671

*GBW-07605 Tea Leaves sertifika değerleri ($\mu\text{g/g}$): Ag: 0,018, As: 0,28, Ba: 58, Be: 0,034, Bi: 0,063, Cd: 0,057, Ce: 1, Co: 0,18, Cr: 0,80, Cs: 0,29, Cu: 17,3, Fe: 264, Mn:1240, Mo: 0,038, Na: 44, Ni: 4,6, Pb: 4,4, Sr: 15,2, Ti: 24, Zn: 26,3

Çizelge 4.6. Bazı gerçek örneklerde Co tayini

Örnek	Eklenen	Bulunan Değer*	Bağıl hata (%)	BSS (%)
Kuru siyah çay	-	TSA**	-	-
	10 $\mu\text{g/g}$	$9,8 \pm 0,2$	- 2	2,0
	20 $\mu\text{g/g}$	$19,4 \pm 0,3$	- 3	1,5
Çeşme suyu	-	TSA**	-	-
	10 $\mu\text{g/mL}$	$9,4 \pm 0,3$	- 6	3,2
	20 $\mu\text{g/mL}$	$19,0 \pm 0,4$	-5	2,1
Doğal mineralli su	-	TSA**	-	-
	10 $\mu\text{g/mL}$	$9,6 \pm 0,5$	- 4	5,2
	20 $\mu\text{g/mL}$	$18,9 \pm 0,5$	- 5	2,6

*%95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

**TSA: Tayin sınırının altında



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Analitik kimyada, eser element analizleri önemli bir çalışma alanıdır. Eser elementler analiz edilirken zenginleştirme teknikleri kullanılır. Zenginleştirmenin amacı, düşük derişimdeki eser elementlerin tayin edilebilmesini kolaylaştırma ve matrikste bulunan eser düzeydeki analiti diğer bileşenlerden ayırabilmektir. Farklı teknikler zenginleştirme amacıyla kullanılır. Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyon, iyon değiştirme, elektrolitik biriktirme vb. yöntemler örnek verilebilir.

Yapılan çalışmada, alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) ile DLLME tekniği birleştirilerek Co^{2+} iyonlarının su ve çay örneklerinde kantitatif analizi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon verimini yüksek tutabilmek için pH, ligant miktarı, dispersif çözücü türü ve hacmi, ekstraksiyon çözücü türü ve hacmi, yabancı iyonların etkileri gibi parametreler en uygun hale getirilmiştir.

Metal kompleksi oluşturmak amacıyla deneyde kullanılan ligand NaDDC'dir. 0,01 M çözeltinin hacmi 0,05-2 mL arasında değiştirilerek, en uygun miktarının 1 mL olduğu tespit edilmiştir. Co^{2+} iyonu için uygun pH 2 olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon çözücü türü karbondettraklorür, dağıtıcı çözücü türü ise etanol olarak seçilmiştir. Ekstraksiyon çözücü oranı için en uygun değer %20 şeklinde saptanmıştır. Örnek hacmi ise 20 mL olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada kobalt elementi için geri kazanma verimi %96, gözlenebilme sınırı 41 $\mu\text{g/L}$, tayin sınırı 136 $\mu\text{g/L}$, zenginleştirme faktörü 10 kat şeklinde hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğunu kontrol edilirken, belgeli referans madde ve katkılı gerçek numune analizleri % 10'dan küçük bağıl hata ile belirlenmiştir.

Kobaltın DLLME yöntemi ile zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için geliştirilen yöntemin, literatürdeki diğer Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırılması Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Yöntemin literatürdeki DLLME çalışmalarıyla karşılaştırılması

Teknik	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LR ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referanslar
DLLME/Spectrophotometry	0.5	2-50	[51]
DLLME/ICP-OES	0.2	NR	[52]
DLLME/FAAS	13	20-500	[53]
DLLME/FAAS	0.9	3-100	[35]
DLLME/FAAS	2.42	10-150	[54]
IL-DLLME/FAAS	0.7	2-166	[55]
DU-LPME/FAAS	1.1	0.25-2.0	[56]
DLLME/FAAS	41	136-5000	Bu çalışma

Diğer yöntemlere bakıldığında, bu çalışmada LOD değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Co^{2+} iyonlarının farklı yöntemlerle daha hassas sonuçları elde edilebilir. Fakat yöntemin kolay oluşu, hızlı ölçüm yapılabilmesi, düşük maliyetlerle gerçekleştirilmesi ve yüksek geri kazanım değerleri tercih edilme sebepleridir.

Anlatılanlar doğrultusunda geliştirilen yöntem Co^{2+} iyonlarının çeşitli örneklerde, FAAS yardımıyla yüksek geri kazanımlarda elde edilmesine olanak sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. Minczevski, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R. (1982). *Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis*. New York: John Willey and Sons.
2. Büyükpatır, E. (2000). *Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolanla Katı Faz Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
3. Vandecasteele, C., Block C.B. (1997). *Modern methods for trace element determination*. Chichester: John Wiley and Sons, 1-7.
4. Zolotov, Y.A., Kuzmın N.M. (1990). *Preconcentration of trace elements*. Netherland: Elsevier Science Publisher.
5. Elçi, L. (2007). *Eser element analizi ders notları*, Denizli: Pamukkale Üniversitesi.
6. Özkan, B. (2002). *İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr (VI) Tayinleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
7. Altundağ, H. (2007). *Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği ile Talyum Türlendirme Çalışması*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
8. Tunçeli, A. (1998). *Altın, Gümüş ve Paladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
9. Aydın, F.A. (2008). *Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri*. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
10. Wen, X. Yang, Q., Yan, Z. and Deng, Q. (2011). Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry. *Microchemical Journal*, 97, 249-254.
11. Şahan, S. (2006). *Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
12. Soylak, M., Elçi, L. and Dogan, M. (2001). Solid phase extraction of trace metal ions with Amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19, 329-344.
13. Duran, A. (2010). *AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlendirmesi*, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

14. Zolotov, Y.A., Kuzmin, N.M. (1990). *Preconcentration of trace elements*, Amsterdam: Elsevier.
15. Ercan, Ö. (2008). *Bakır (II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
16. El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S. and Bahaffi, S.O. (2007). Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid–liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. *Talanta*, 72(4), 1494-1499.
17. Ghiasvand, A.R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E. and Hashemi, P. (2005). Homogeneous liquid–liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum. *Talanta*, 66(4), 912-916.
18. Dadfarnia, S., Haji Shabani, A. M. (2010). Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review, *Analytica Chimica Acta*, 758, 107-119.
19. Pena-Pereira, F., Lavilla, I. and Bendicho, C. (2009). Miniaturized preconcentration methods based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(1), 1-15.
20. Barahona, F., Gjellstad, A., Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E. (2010). Hollow fiber-liquid-phase microextraction of fungicides from orange juices. *Journal of Chromatography A*, 1217(13), 1989-1994.
21. Höl, A. (2011). *Bazı Metal ve Organometalik Bileşiklerin Kromatografik ve Spektroskopik Tayinleri*, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
22. Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116(1–2), 1–9.
23. Rezaee, M., Yamini, Y. and Faraji, M. (2010). Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2342-2357.
24. Zgoła-Grześkowiak, A., Grześkowiak, T. (2011). Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 30, 1382–1399.
25. Akdoğan, A. (2011). *Bazı Pestisitlerin Kromatografik Ayrılmaları ve Tayinleri*, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
26. Herrera-Herrera A.V., Ramos M.A., Borges J.H. and Rodriguez-Delgado M.A. (2010). Dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organic analytes. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(7), 729-751.
27. Mohammadi, S. Z., Afzali, D. and Baghelani, Y. M. (2009). Ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction of trace amount of copper ions. *Analytica Chimica Acta*, 653(2), 173-177.

28. Jiang, H., Qin, Y. and Hu, B. (2008). Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples. *Talanta*, 74(5), 1160-1165.
29. Kokya, T. A., & Farhadi, K. (2009). Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 726-733.
30. Farajzadeh, M. A., Bahram, M., Mehr, B. G. and Jönsson, J. Å. (2008). Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples. *Talanta*, 75(3), 832-840.
31. Naseri, M. T., Hosseini, M. R. M., Assadi, Y. and Kiani, A. (2008). Rapid determination of lead in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 75(1), 56-62.
32. Naseri, M. T., Hosseini, M. R. M., Assadi, Y. and Kiani, A. (2008). Rapid determination of lead in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 75(1), 56-62.
33. Shokoufi, N., Shemirani, F. and Assadi, Y. (2007). 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(2), 349-356
34. Mohammadi, S.Z., Afzali, D. and Baghelani, Y.M. (2009). Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of copper ions, *Analytica Chimica Acta*, 653(2), 173-177.
35. Baliza, P.X., Teixeira, L.S.G. and Lemos, V.A. (2009). A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction, *Microchemical Journal*, 93(2), 220-224.
36. Bidari A., Jahromi E.Z., Assadi Y. and Hosseini A.R.M. (2007). Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by iridium modified tube graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, 87(1), 6-12.
37. Mallah, M. H., Shemirani, F. and Maragheh, M.G. (2008). Use of dispersive liquid liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278(1), 97-102.
38. Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. and Deng., Q. (2011). Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-VIS spectrophotometry, *Microchemical Journal*, 97(2), 249-254.

39. Liang, P. and Peng, L. (2010). Determination of silver (I) ion in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with dispersive liquid-liquid microextraction. *Microchimica Acta*, 168(1-2), 45-50.
40. Naseri, M.T., Hemmatkhah, P., Hosseini, M.R.M. and Assadi, Y. (2008). Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 610(1), 135-141.
41. Chen, H., Du, P., Chen, J., Hu, S., Li, S. and Liu, H. (2010). Separation and preconcentration system based on ultrasonic probe-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction for determination trace amount of chromium (VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 81(1-2), 176-179.
42. Moghimi, A. (2008). Preconcentration ultra trace of Cd(II) in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction with Salen (N,N'- bis(Salicylidene) ethylenediamine) and determination graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 55(2), 369-376.
43. Akkaya, Y. (2002). *Tekstil Ürün ve Atıklarında Bazı Eser Elementlerin Birlikte Çöktürme ile Deriştirilmeleri ve Tayinleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
44. Okudan, M.D. (2009). *Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (Hds) Katalizör Atıklarına Asidik ve Alkali Liç Uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
45. Çolak, G. (2013). *Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Cu(II),nin Tayini için Akışa Enjeksiyon Sistemine Dayalı Önderiştirme Yöntemi Geliştirilmesi*, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
46. Shah, F., Kazi, T. G., Afridi, H. I. and Soylak, M. (2012). Temperature controlled ionic liquid-dispersive liquid phase microextraction for determination of trace lead level in blood samples prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry with multivariate optimization. *Microchemical Journal*, 101(1), 5-10.
47. Şentürk, M. (2013). *Saroz Körfezi Balık Türlerinde Arseniğin Hidrür Oluşurmalı Atomik Absorpsiyon ve Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
48. Atılğan, S. (2011). *Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bazı Eser Elementlerin Tayini Öncesi Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Yöntemi ile Zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
49. Kürekçi, E.F. (2011). *Sulardaki Arseniğin Uygun Ligandlar Kullanılarak Özenleştirilmesi ve AAS Hidrür Tekniği ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
50. Ünsal Y. (2009). *Altının Karbon Nanotüp Üzerinde Zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

51. Gharehbaghi, M., Shemirani, F. and Baghdadi, M. (2008). Dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric determination of cobalt in water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88(7), 513-523.
52. Dos Silva, E.S., Correia, L.O., Dos Santos, L.O., Dos Santos Vieira, E.V. and Lemo, V.A. (2012). Dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of cadmium, cobalt, lead and nickel in water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchim. Acta*, 178(3), 269-275.
53. Ojeda, C.B., Sánchez Rojas, F. (2014). Evaluation of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of cobalt and cadmium by flame atomic absorption spectrometry: application in water and food samples. *Sample Preparation*, 2(1), 13 -20.
54. Sorouraddin, M.H. Khoshmaram, L. (2010). Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption for determination of trace Ni and Co in water samples and vitamin B12. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57(6), 1346-1352.
55. Abdolmohammad-Zadeh, H., Ebrahimzadeh, E. (2010). Determination of cobalt in water samples by atomic absorption spectrometry after pre-concentration with a simple ionic liquid-based dispersive liquid- liquid micro-extraction methodology. *Central European Journal of Chemistry*, 8(3), 617-625.
56. Arain, M.B., Yilmaz, E. and Soylak, M. (2016). Deep eutectic solvent based ultrasonic assisted liquid phase microextraction for the FAAS determination of cobalt. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 538-543.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TURAN, Esra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 18.05.1990, Manisa
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (554) 9907386
e-mail : esra_turan32@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi / Kimya	2013
Lise	Gülkent Lisesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-	-	-

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

-



GAZİ GELECEKTİR..