



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

ÇEVRESEL ATIK SU ÖRNEKLERİNDE PALADYUMUN

HİDROFOBİK DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜ İLE

SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU VE

ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON

SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aylin Nur BESLER

Danışman: Prof. Dr. Demirhan ÇITAK

TOKAT- 2023

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Demirhan ÇITAK danışmanlığında hazırlamış olduğum “Çevresel Atık Su Örneklerinde Paladyumun Hidrofobik Derin Ötektik Çözücü ile Sıvı Faz Mikroekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini” adlı Yüksek Lisans tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

.../.../...

Aylin Nur BESLER

İMZA

Teşekkür

Bu tez çalışması boyunca desteğini benden esirgemeyerek, motivasyonumu her zaman yüksek tutmam da baş rolü oynayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Demirhan ÇITAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen ve sabırla laboratuvar çalışmalarım boyunca yanımda olan sevgili sınıf arkadaşlarım Ülkü ÖZKAN ve Gülay ÖZER' e teşekkürü borç bilirim.

Yüksek Lisans kapısını yoğun iş tempomuza rağmen benim için aralayan ve benden desteğini esirgemeyen başta sayın Tansu BENGÜDENİZ olmak üzere tüm ALKE ailesine şükranlarımı sunarım.

Son olarak tüm hayatım boyunca yanımda olan, kararlarımı her zaman destekleyen ve beni her zaman cesaretlendiren sevgili aileme sonsuz şükranlarımı sunar ve teşekkür ederim.

Aylin Nur BESLER

15 Eylül 2023

ÖZET

ÇEVRESEL ATIK SU ÖRNEKLERİNDE PALADYUMUN HİDROFOBİK DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜ İLE SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

Aylin Nur BESLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Demirhan ÇITAK

Eylül 2023, 72 sayfa

Bu tez çalışmasında, çevre için toksik etkilere sahip olan paladyum ağır metalinin analizi için yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyon tekniği geliştirilmesi amaçlanmıştır. Paladyumun tayini mikro enjeksiyon sistemine sahip Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Mikroekstraksiyonda, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmak üzere hidrofobik derin ötektik çözücüler farklı mol oranlarında denenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda Aliquat-336 ve Pivalik Asitin, 1:3 oranında kullanılarak yeni bir hidrofobik derin ötektik çözücü sentezlenmesi sağlanmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü hacmi, pH, vorteks süresi, santrifüj süresi, matriks iyonlarının etkisi ve örnek hacmi gibi mikroekstraksiyon tekniğine etki eden parametreler optimize edildi. Optimize edilmiş koşullarda, gözlenebilme sınırı ($8,56 \mu\text{g L}^{-1}$), tayin sınırı ($28,5 \mu\text{g L}^{-1}$), bağıl standart sapma (% 3,17) ve zenginleştirme faktörü (37) hesaplanmıştır. Geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi oto yıkamalardan kaynaklı atık sulara, metal işleme yapılan tesislere ait atık sulara ve oto parçalarının tamiri sırasında açığa çıkan bazı atık su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: Paladyum, Mikroekstraksiyon, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Atık Su Örnekleri

ABSTRACT

LIQUID PHASE MICROEXTRACTION OF PALLADIUM IN ENVIRONMENTAL WASTEWATER SAMPLES WITH HYDROPHOBIC DEEP EUTECTIC SOLVENT AND DETECTION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Aylin Nur BESLER

MASTER THESIS

GAZIOSMANPAŞA UNIVERSITY, INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: Prof. Dr. Demirhan ÇITAK

September 2023, 72 pages

In this thesis, the development of a new liquid phase microextraction technique was aimed for the analysis of palladium, which is a toxic heavy metal in the environment. Detection of palladium was performed by using micro injection system assisted Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. During the microextraction, hydrophobic deep eutectic solvents were tested as extraction solvents at different molar ratios. As a result of the experiments, a new hydrophobic deep eutectic solvent was synthesized by using Aliquat-336 and Pivalic Acid at a 1:3 molar ratio. Parameters affecting the microextraction technique such as extraction solvent volume, pH, vortex time, centrifugation time, the effect of matrix ions, and sample volume were optimized. Under the optimized conditions, the detection limit ($8,56 \mu\text{g L}^{-1}$), quantification limit ($28,5 \mu\text{g L}^{-1}$), relative standard deviation (% 3.17) and enrichment factor (37) were calculated. The developed liquid phase microextraction method was successfully applied to wastewater from car washes, waste water from metal processing facilities, and some wastewater samples generated during the repair of car parts.

KEYWORDS: Palladium, Microextraction, Flame Atomic Absorption Spectrometry, Waste Water Samples

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK SÖZLEŞME SAYFASI.....	i
JÜRİ KABUL VE ONAY	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET (TÜRKÇE)	vi
ABSTRACT (İNGİLİZCE).....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Eser Elementler.....	4
2.2. Eser Elementlerin Ayırma/Zenginleştirme Metotları	5
2.3. Ekstraksiyon Yöntemleri	6
2.4. Mikroekstraksiyon Teknikleri.....	8
2.5. Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)	9
2.8 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (LPME).....	10
2.8.1 Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME)	11
2.8.2 Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME).....	13
2.8.3 Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME).....	14
2.8.4 Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME)	16
2.8.5 Diğer Mikroekstraksiyon Stratejileri	17
2.9 LPME Tekniklerinde Kullanılan Bazı Optimizasyon Basamakları.....	19
2.9.1 Ekstraksiyon çözücüsü türü ve hacmi.....	19
2.9.2 Dispersif çözücü türü ve hacmi	19
2.9.3 pH' ın ekstraksiyon verimine etkisi.....	20
2.9.4 Karıştırma	20
2.9.5 Ekstraksiyon sıcaklığı	21
2.9.6 Ekstraksiyon süresi	21
2.9.7 Örnek hacmi.....	21
2.10 Analitik Performans Kriterleri	22
2.11 Literatürde Yer Alan LPME ve DES Çalışmaları	23
2.12. Paladyum (Pd).....	29
2.13. Derin Ötektik Çözücüler (DES).....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33

3.1. Kullanılan Cihazlar	33
3.1.1. Deiyonize su cihazı	33
3.1.2. Analitik terazi	33
3.1.3. pH metre	33
3.1.4. Vorteks.....	33
3.1.5. Santrifüj	33
3.1.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)	34
3.2. Kimyasalların Hazırlanışları	35
3.3 Ekstraksiyon Çözücüsünün Hazırlanışı	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Optimizasyon Basamakları	37
4.1.1. DES seçimi ve optimizasyonu	37
4.1.2. pH etkisi.....	38
4.1.3. Ekstraksiyon çözücüsü hacminin etkisi	39
4.1.4. Vorteks ve santrifüj süresinin Pd^{2+} un ekstraksiyon verimine etkisi.....	40
4.1.5. Örnek hacmi.....	41
4.1.6. Matriks etkisi	42
4.1.7. Optimize edilmiş yöntem.....	43
4.1.8. Yöntemin analitik performansı	44
4.1.9. Yöntemin çevresel su örneklerine uygulanması	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
6. KAYNAKLAR.....	51
7. ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Analitik yöntem seçimi için uygunluk ölçütleri.....	22
Tablo 2.2. DES oluşumunda kullanılan hidrojen bağı alıcı ve verici yapılar	31
Tablo 4.1. Matriks iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	42
Tablo 4.2. Yöntemin analitik performansı	44
Tablo 4.3. Atıksu örneklerine paladyum tayini için yöntemin uygulanması.....	45
Tablo 5.1. Geliştirilen yöntemin literatürde yer alan diğer LPME çalışmalarıyla karşılaştırılması	50



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü	10
Şekil 2.2. SDME metodu sistem parçaları	12
Şekil 2.3. DLLME tekniğine ait sistem bileşenleri	14
Şekil 2.4. HF-LPME metoduna ait mekanizmalar.....	15
Şekil 2.5. SFODME tekniğinin sistem bileşenleri.....	16
Şekil 2.6. DES' lerin genel sentezlenme adımları	30
Şekil 3.1. Alevli atomik absorpsiyon cihazı (FAAS)	34
Şekil 3.2. Mikroenjeksiyon sistemi.....	34
Şekil 4.1. HDES3 ve HDES4' ün farklı pH' larda geri kazanıma etkisi.....	37
Şekil 4.2. pH' ın paladyumun geri kazanımı üzerine etkisi.....	38
Şekil 4.3. HDES3 hacminin Pd ²⁺ geri kazanımı üzerine etkisi	39
Şekil 4.4. Vorteksleme ve santrifüjleme süresinin ekstraksiyon verimine etkisi	40
Şekil 4.5. Örnek hacminin ekstraksiyon verimine etkisi.	41
Şekil 4.6. Çalışılan tekniğin adımları.....	43

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
µg	Mikrogram
g	Gram
L	Litre
M	Molarite
mg	Miligram
mL	Mililitre
ng	Nanogram
°C	Santigrat
ppb	Milyarda Bir Kısım
ppm	Milyonda Bir Kısım
rpm	Dakikada Devir Sayısı

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AFS	Atomik Floresans Spektroskopisi
BH	Bağlı Hata
CFM	Sürekli Akışlı Mikroekstraksiyon
DES	Derin Ötektik Çözücü
DI-SDME	Doğrudan Daldırma-Asılı Damla Mikroekstraksiyon
DLLME	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GC	Gaz Kromatografi
GS	Gözlenebilme Sınırı
HBA	Hidrojen Bağlı Alıcısı
HBD	Hidrojen Bağlı Vericisi
HF-LPME	Oyuk Fiber Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi
HS-SDME	Tepede Asılı Damla Mikroekstraksiyon

ICP-MS	İndüktif Eşlenmiş Plazmalı-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşlenmiş Plazmalı-Optik Emisyon Spektrometresi
LLE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
LL-SFODME	Sıvı-Sıvı Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon
LPE	Sıvı-Faz Ekstraksiyon
LPME	Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon
RSD	Bağıl Standart Sapma
SDME	Asılı Damla Mikroekstraksiyon
SFODME	Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon
SPE	Katı-Faz Ekstraksiyon
SPME	Katı-Faz Mikroekstraksiyon
TSA	Tayin Sınır Altında
ZF	Zenginleştirme Faktörü

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızla gelişen sanayileşme faaliyetlerinden dolayı meydana gelen proses atıkları, olduğu endüstriye bağlı olarak farklı sınıflardaki atıkları ortaya çıkarmaktadır. Bu atıklar genellikle ağır metal kategorisinden oluşmaktadır. Ağır metaller ise atık bertarafını zor ve maliyetli bir hale getirmektedir. Bertaraf yöntemleri uygulanabilir olsa da yanlış atık yönetim faaliyetleri sonucunda bu atıklar doğrudan ve dolaylı olarak, bilinçli veya bilinçsiz yollarla çevremize karışmaktadır. Bunun sonucunda geleceğimizin en kıymetli güvencesi çevremizde; denizlerde, akarsularda, havada ve toprakta yapılan çevresel izlemeler sonucu ağır metallerin varlığına rastlanılmıştır. Bu ağır metaller sadece çevreye zarar vermemekte olup, çevreden; soluma, deri ile temas ve gıda tüketimi yolları ile canlı metabolizmalara giriş yaparak canlı sisteminde birikim göstermektedir (Xie ve ark., 2022). Bu toksik birikim sonucunda kanda, beyinde, karaciğerlerde ve daha birçok organda ağır metal varlığı saptanmaktadır. İnsan sağlığı için toksik etki oluşturan ağır metaller günümüzde birbirinden farklı hastalıklara sebebiyet vermektedir. Bu sebeple çevrede bulunan ağır metallerin saptanması ve canlı metabolizmalara geçiş yapmadan tayin edilmesi önemli bir konu haline gelmiştir. Bu konuda sağlık, çevre, ziraat, biyoloji, kimya gibi bilim dalları çalışmalar gerçekleştirerek, çevrede bulunan ağır metallerin tayini için yeni metotlar aramaya başlamışlardır. Başlıca kimya bilim dalında ağır metallerin analizi önemli bir yer tutmaktadır. Analitik kimyada ağır metaller atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), atomik floresans spektroskopisi (AFS) gibi cihazlarla tayin edilebilmektedir. Ancak bu analitik cihazların belirli bir tayin kapasitesi bulunmaktadır. Tayin edilecek ağır metallerin analitik olarak tayin edilmeye uygun düzeyde olması gerekmektedir. Bu sebeple matriks ortamından analitleri ayırmak, zenginleştirmek ve analitik cihazlarla tayin edilebilir düzeylere getirebilmek için genellikle ön işlem uygulanması gerekmektedir (Yazdi & Amiri, 2010). Zenginleştirme yolu ile analiz edilecek olan eser elementler içinde bulundukları örnekte daha yüksek derişimlere getirilirler. Bu metotla analitler daha küçük hacimler içerisine alınarak ayrılma sağlanır ve ortamda mevcut olan diğer türlerin etkisinden arındırılır. Ayırma/zenginleştirme işlemleri genellikle birlikte çöktürme, damıtma, iyon değişirme, katı yüzeye adsorpsiyon veya ekstraksiyon vb. işlemler

uygulanarak gerçekleştirilir. Klasik ekstraksiyon yöntemleri genellikle sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyon şekillerinde yapılmaktadır. Fakat bu metotlarda otomasyonda oluşan zorluk, numune ve organik maddenin fazla miktarda kullanılması gibi dezavantajlar mevcuttur. Tehlikeli kimyasal maddelerin ve organik çözücü türlerinin büyük miktarda kullanılması çevresel kirliliğe, laboratuvarında çalışan personellerde sağlık problemlerine, oluşan atıkların bertarafı ve fazladan işletme maliyetine sebep olmaktadır. İdeal olan örnek hazırlama yöntemi hızlı, uygulanması basit, ucuz, analitik cihazlara uygulanabilir ve çevre dostu olmalıdır. Bu sebeple organik çözücü tüketimini azaltmak, örnek hazırlama adımını basitleştirmek ve analitik cihazlara kolay optimize edilebilecek yöntemlerin araştırılmasına başlanmıştır. Araştırmalar sonucunda mikroekstraksiyon yöntemlerine rağbet ciddi oranda artış göstermiştir. Mikroekstraksiyon teknikleri; klasik sıvı faz ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonudur. Bu metotların mevcut olan tehlikeli ve maliyetli ekstraksiyon kimyasallarının tüketimini çok düşük düzeye indirmesi, yüksek oranda zenginleştirilme yapılabilmesi, analitik cihazlara optimizasyonun daha kolay olması avantajlarından ötürü giderek klasik ekstraksiyon uygulamalarının yerini almıştır (Dadfarnia & Shabani, 2010).

Mikroekstraksiyon prosedürleri genellikle iki grupta toplanmıştır. Bunlar; katı faz mikroekstraksiyon (SPME) ve sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) teknikleridir. Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) tekniği, su veya hava ortamındaki maddeleri ergitilmiş silika yüzeyiyle kaplı bir polimer fiber üzerine ekstrete etmek için kullanılan ve fazla organik çözücüye ihtiyaç duymayan bir örnek hazırlama metodudur (Frazey ve ark., 1998). Bu yöntem ilk olarak 1990 yılında Arthur ve Pawliszyn' in ortak çalışmaları sonucu ortaya çıkmıştır (Arthur & Pawliszyn, 1990).

SPME, klasik örnek hazırlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında önemli avantajlara sahiptir. Bu yöntem hızlı, basit ve çözücü miktarını en az düzeye indiren hassas bir ekstraksiyon yöntemidir. SPME' de, çok düşük derişimde maddelerin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu etkili ve basit bir şekilde gerçekleşir. Bu özellikleri sayesinde SPME, analiz sürecini kolaylaştırır ve çevre dostu bir seçenek sunar. SPME' nin dezavantajları arasında, fiberlerin organik çözücülerle temasıyla ilgili meydana gelebilecek çeşitli bozulmalar (fiziksel-kimyasal), kaplamasının sıyrılması, iğnesinin deforme olması ve maliyetli

olması gibi faktörler bulunmaktadır (Olariu ve ark., 2010). Bu dezavantajlar göz önünde bulundurularak, yeni yöntemler araştırılmaya devam edilmektedir.

SPME' ye alternatif olarak, 1990' lı yıllarda Ghiasvand ve arkadaşları (2005) tarafından minyatürleştirilmiş LPME metodu uygulanmaya başlanmıştır (Ghiasvand ve ark., 2005). LPME' nin sıvı-sıvı ekstraksiyona göre göze çarpan önemli bir ayrımı, ekstraksiyonda kullanılan sıvı miktarının mikrolitre düzeyinde olmasıdır. Sıvı faz mikroekstraksiyonu Asılı Damla Mikroekstraksiyon (SDME), Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME), Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME) ve Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME) şeklinde alt gruplara ayrılmıştır.

Bu tez çalışmasında paladyumun (Pd) çevre örneklerinde tayin edilebilmesi için LPME tekniği kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde ekstraksiyon çözücüsü olarak, Aliquat 336 ve Pivalik asit kimyasalları ile sentezlenen yeni bir hidrofobik derin ötektik çözücü kullanılmıştır. Bu ekstraksiyon çözücüsünün örnek içerisinde dağılması vorteks ile çalkalanarak sağlanmıştır. Paladyum herhangi bir ligant kullanılmadan ekstrakte edilmiştir. Geliştirilen teknikte Pd^{2+} nın birbirinden farklı çevresel atık su örneklerinde tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementler

Sanayileşme ve teknolojik faaliyetlerin ilerlemesiyle birlikte yüksek saflıktaki maddelere olan talep artmıştır. Bu dönemde çevresel sorunlar, özellikle hava, su ve toprak kirliliği ile canlılar üzerindeki etkileri daha da önem kazanmıştır. Ayrıca, ağır metallerin sağlık üzerindeki etkileri de giderek daha iyi anlaşılmıştır. Bu etkenler, ağır metal analizlerinin analitik kimyanın önde gelen araştırma alanlarından biri haline gelmesine yol açmıştır. Bu yüzden kalite araştırmalarından çevresel kirlilik araştırmalarına kadar birçok alanda ağır metallerin oluşturduğu etkilere ait araştırmalar ve bunların analizlerini yapmak çok önemli bir hale gelmiştir. Ağır metallerin deniz, su, hava ve toprak kirliliği başta olmak üzere önemli bir çevre kirliliğine sebep olduğu bilinmektedir. Eser düzeydeki ağır metallerin canlı metabolizmaları üzerine yan etkileri, tayinlerinin daha çok önem kazanmasına yol açmıştır ve bu nedenle, birçok alanda tayinleri gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda, ağır metal analizleri için yapılan çalışmalar hız kesmeden sürmektedir (Mizuike, 1983).

Eser element tayini kavramı ise büyük oranlardaki bileşenler ile oluşmuş olan bir matriksteki eser elementlerin analizi için kullanılır. Eser elementlerin analizi ilk olarak, Gutzeit' in çalışmaları ile 1879 yılında arsenik deneyi olarak bilinen nitel Marsh deneyine dayanarak gerçekleştirilmiştir. Eser element konsantrasyonu kabul edilmiş olan derişimler; atomik absorpsiyon spektrometrisi, kütle spektrometrisi, plazma emisyon spektrometrisi vb. eser element tayin metotlarının çalışılmasıyla birlikte farklılaşmıştır. Eser elementlerin derişim aralığıyla ilgili sistematik ilk yaklaşım, 1973 yılında Kaiser ışığında yapılmıştır ve eser konsantrasyonunun belirlenmesi milyarda (ppb, 10^{-7}) ve milyonda (ppm, 10^{-4}) yaklaşımlarını ortaya koymuştur (Kaiser, 1973).

2.2. Eser Elementlerin Ayırma/Zenginleştirme Metotları

Eser element analizleri, örneğin ana veya önemli bileşenlerini içeren matriks adı verilen ortam içinde tayin edilir. Bu matriks, su, metal, maden, çözelti, organik maddeler, sulu çözeltiler ve biyolojik maddeler gibi çeşitli bileşenlerden oluşabilir. Eğer eser elementlerin analizlerine ortam ile ilgili bir etki mevcut değilse ve eser elementlerin matriksteki konsantrasyonu uygulanacak metoda göre fazlaysa bu ortamlar analiz için müsait ortamlardır. Fakat, çoğunlukla matriks eser elementlerin analizlerine olumsuz etki oluşturur. Buna benzer ortamlarda yeteri kadar duyarlılığın, kesinliğin ve doğruluğun olduğu dikkate alınmalıdır.

Eser elementlerin doğrudan analizi bazen mümkün olmaz. Bunun sebebi eser elementlerin tayin kapasitesinin, analiz yöntemine göre belirlenmiş olan bir oranın daha üzerinde olması gereğidir. Şayet örneğe ait sinyal sonuçları, enstrümanın zemin sinyalinin daha altında olursa hata payı artar. Eser elementlerin tayininde diğer bir dikkat edilmesi gereken husus standartlar ile numuneye ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin birbirleri ile benzer olması gerekliliğidir. Bu nedenle standartların hazırlık adımı eser elementlerin tayininde dikkat edilmesi gereken önemli adımlardan birisidir (Elçi, 1983).

Tayin metotlarının duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliği analizi yapılacak olan eser elementlere, matrikslerine, analiz yapılırken kullanılacak olan cihaza, reaktiflere ve deney şartlarına büyük oranda bağlıdır. Eser elementlerin tayin edilmeden önce matriks ortamından ayrılması ve daha küçük hacimlerde toplanarak tayin kapasitelerinin artırılması için uygulanan tekniklere ayırma veya zenginleştirme teknikleri denir. (Vandecasteele & Block, 1997).

Ayırma ve zenginleştirme yöntemi seçilirken, dikkat edilmesi gereken bir takım önemli kriterler vardır. Bunlar; ayırma yönteminin seçiciliği, ayrılmak istenen eser elementin fiziksel ve kimyasal özellikleri, ayırma süresi, analiz metodu, tayini gerçekleşecek numune sayısı, numune miktarı, aranan eser elementlerin sayısı, laboratuvar imkanları ve fizibilitesidir (Vandecasteele & Block, 1997).

Eser analiz için kullanılan zenginleştirme yöntemleri, tayin basamağında çeşitli avantajlar sağlar. Bu yöntemler aracılığıyla eser element konsantrasyonları artırılır, bu da yöntemin tayin kapasitesinin artmasını sağlar. Ayrıca, eser elementlerin analize elverişli bir matrikse alınmasıyla, matriksin oluşturabileceği girişimler engellenir ve bu da yöntemin duyarlılığının artmasını sağlar. Fazla miktarlarda numune kullanılarak çalışılması sebebi ile, homojen bir numune olmamasından kaynaklanabilecek hatalar önlenir. Ayrıca, ayırma ve zenginleştirme uygulamasıyla eser elementlerin daha uygun bir ortama alınması sayesinde, standart ve numunelerin matriksini benzetmek daha kolay hale gelir ve bu da doğruluğun artmasını sağlar. Bununla birlikte, bozucu etki gösteren ortam uygun bir ortamla değiştirildiği için, zemin girişimlerinin azalması ve seçiciliğin artması gibi kolaylıklar da sağlanır (Mizuike, 1983).

Ayırma ve zenginleştirme işlemleri için çeşitli klasik yöntemler kullanılmaktadır, bunlar arasında ekstraksiyon, birlikte çöktürme, buharlaştırma ve adsorpsiyon gibi metotlar bulunmaktadır (Tüzen ve ark., 2009; Xingguang ve ark., 2003; Pohl, 2009). Ancak, bu metotlar tüm örnekler için uygun olmayabilir (biyolojik örnekler gibi). Bunun sebebi bu metotlarda istenen örneklerin hacimlerinin yüksek olması gereğidir. Örneğin buharlaştırma metodu, zenginleştirme uygulamaları için en kolay yöntem olmasına rağmen bu metotta tayin edilmek istenen metalin yanı sıra farklı metallere ait derişimler de artar, bu da ortamda girişim etkisi oluşturur ve metodun seçiciliğini azaltır. Buharlaştırma ile zenginleştirme metodu bu sebeplerden dolayı genellikle kullanılmaz.

2.3. Ekstraksiyon Yöntemleri

Numune hazırlama, numune analizinde çok önemli bir adımdır çünkü tüm analizin sonucu üzerinde doğrudan etkisi vardır. Dikkatsizce yapılan bir numune hazırlama işlemi, sonuçların doğruluğunu ve kesinliğini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda analiz cihazlarına zarar verebilecek kirleticileri de ortaya çıkarır (Chormey & Bakırdere, 2018). Bu nedenle kullanılan numune hazırlama yönteminin türü, ilgilenilen analit(ler)i matriksinden ayırabilmeli ve kullanılacak aletin hassasiyetini karşılamak için yeteri bir miktar geri kazanabilmelidir. Analitik analiz tekniklerindeki büyük ilerlemelere rağmen,

numuneyi aletler için ölçülebilir bir hale getiren numune hazırlama yöntemleri olmadan çoğu numunenin doğrudan analizi mümkün değildir (Pyrzynska ve ark., 2016).

Ekstraksiyon, organik ve inorganik olan analiti ayırmak ve zenginleştirmek için yaygın olarak tercih edilen yöntemdir. Sıvı- sıvı ekstraksiyon (LLE) ve katı faz ekstraksiyon (SPE), analitik kimyada numune hazırlama teknikleri olarak kullanılan geleneksel yöntemlerdir ve modern ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesi için temel teşkil etmektedir (Chormey ve ark., 2020; Pyrzynska ve ark., 2016). LLE, çözünmüş bir veya daha fazla maddenin birbiriyle temas halinde bir sıvı fazdan karışmayan veya kısmen karışabilen başka bir sıvı faza transferine dayanır. Bu transfer işlemi, iki fazdaki hedef maddelerin çözünürlük farkına dayanmaktadır. Sonunda sistem dengeye ulaşır ve madde daha yüksek çözünürlüğü olan faza geçer (Pyrzynska ve ark., 2016).

SPE, klasik ve yaygın olarak kullanılan bir örnek hazırlama yöntemidir. İlk olarak LLE' nin yerini alması için geliştirilen numune hazırlama yöntemi olarak kabul edilmiştir (Poole, 2003). Klasik SPE tekniğinde, hedef analitleri içeren çözelti, hedef analitleri tutmak için uygun bir katı sorbent ile doldurulmuş bir kolondan geçirilir ve ardından ayırma adımı başlar (Pyrzynska ve ark., 2016). Ayırma adımı adsorbe edilmiş analitleri geri kazanmak için uygun elüasyon çözücülerini kullanılarak gerçekleştirilir. Katı faz ile sıvı mobil faz (numune) arasındaki analitlerin afinitesi katı sorbent için sıvı numuneden daha yüksek olmalıdır. SPE genellikle kolonun şartlandırılması, analitin sabit faza tutturulması, elüasyon ve kolon yıkama olmak üzere dört adımdan oluşur (Buszewski & Szultka, 2012).

Tehlikeli kimyasalların çevre üzerindeki etkisini azaltmak için daha çevrecil yaklaşımlar, üretim için daha az zararlı malzemeler kullanan yöntemlerin veya zararsız çözücü kullanılan analitik yöntemlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Mikroekstraksiyon yöntemleri bu kriterleri karşılar ve geleneksel LLE ve SPE yöntemlerine göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) ve sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME), mikroekstraksiyon yöntemlerinin iki ana sınıfıdır ve bunlar sırasıyla SPE ve LLE' nin temellerine dayanır. Pawliszyn ve ark. 1990' ların ilk yıllarında, mikroekstraksiyon yöntemlerinin doğuşu olarak adlandırılacak ilk katı faz

mikroekstraksiyon yöntemini gerçekleştirdi. Bu yöntemde çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır ve “çok az çözücü veya çözücüsüz” kavramı bu çalışmadan uyarlanmıştır. Karlberg & Thelander (1978) ve Murray (1979) tarafından bildirildiği üzere ekstraksiyon için çözücülerin mikrolitre hacminin kullanımına ilişkin daha öncede çalışmalar vardır, ancak bunlar Pawliszyn ve diğerlerinin ardından bildirilen yöntemlere göre yaygın olarak kullanılmamıştır (Karlberg, B. & Thelander, S., 1978; Murray, D., 1979). Mikroekstraksiyon yöntemlerinin temel ilkeleri benzerdir ancak farklı yöntemleri temsil etmek için kullanılan farklı terminolojiler ve kısaltmalar, numune çalkalama (vorteks destekli: VA, ultrason destekli: UA) ve numune parçalama (mikrodalga destekli: MA) gibi yardımcı işlemlerden kaynaklanır (Tarkan & Finch, 2005.; Lu ve ark., 2017).

2.4. Mikroekstraksiyon Teknikleri

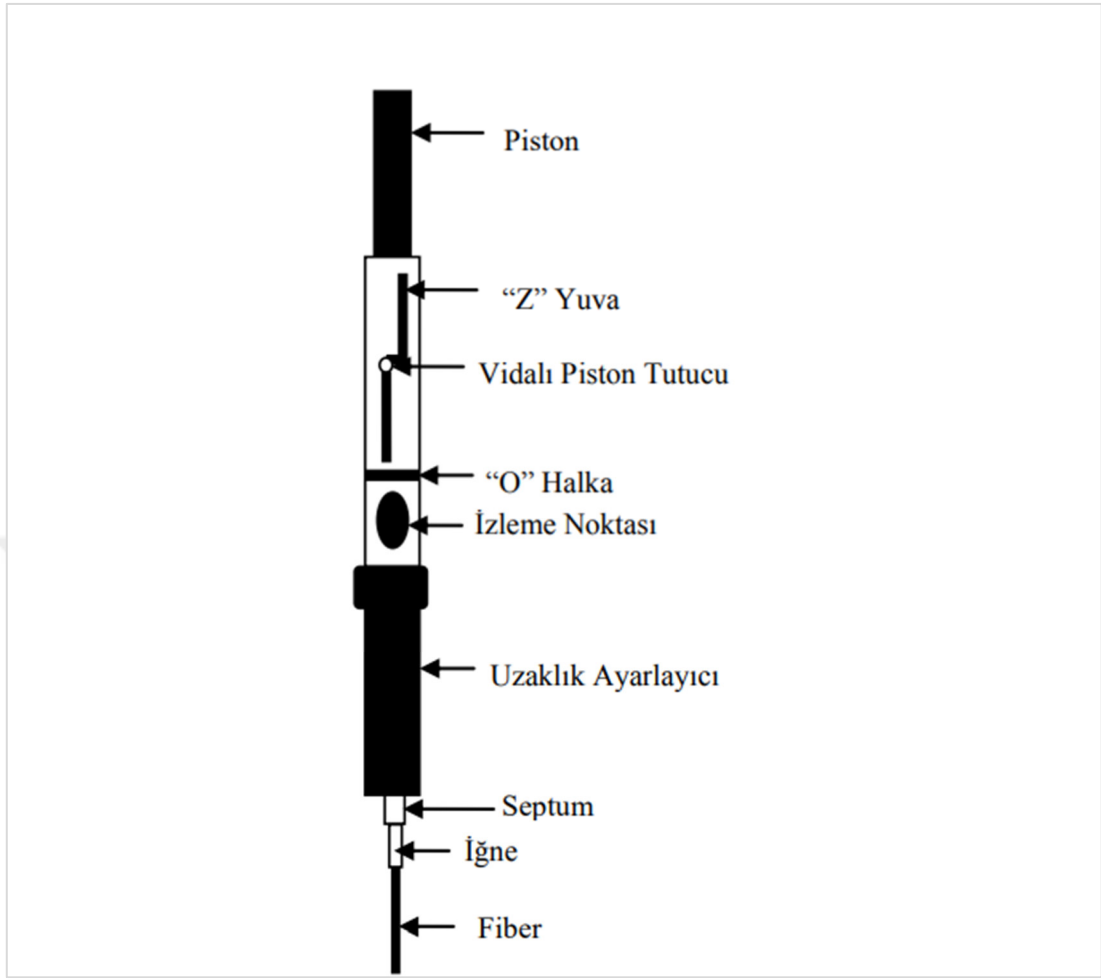
Son yıllarda, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre azaltılmış kimyasal kullanımı, daha yüksek ekstraksiyon verimliliği, düşük maliyet ve hızlı analiz gibi üstün avantajlar sunan yenilikçi ve çevre dostu stratejiler geliştirmek için önemli çabalar sarf edilmiştir (Carasek ve ark., 2018; Rutkowska ve ark., 2019).

LLE ve SPE gibi numune hazırlama yöntemleri çok yaygın ve evrensel olarak kullanılsada, her ikisinin de otomasyon zorluğu, yüksek miktarda atık oluşumu, büyük numune hacmi ve bu yöntemlerde toksik organik kimyasalların kullanımı gibi eksiklikler vardır. Ayrıca çevre dostu olmayan, zaman alıcı ve pahalı yöntemlerdir (Ghorbani ve ark., 2019; Anthemidis & Ioannou, 2009; Carasek ve ark., 2018).

Bu eksiklikleri gidermek için mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Mikroekstraksiyon yöntemleri, öncelikle iki ana ekstraksiyon yönteminin minyatürleştirilmesine dayanmaktadır. Mikroekstraksiyon teknikleri temel olarak katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) ve sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) olarak kategorize edilebilir (Chormey & Bakırdere, 2018).

2.5. Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)

Katı faz mikroekstraksiyonu ilk olarak Pawliszyn ile çalışma arkadaşlarınca geliştirildi. 1990' ların başından (Arthur & Pawliszyn, 1990) itibaren çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda SPME, toksikoloji, biyoanaliz ve farmakoloji gibi çeşitli alanlarda tercih edilen bir numune hazırlama tekniği olarak artan bir popülarite kazanmıştır (Gorynski, 2019; Tsoukali ve ark., 2004; Musteata & Pawliszyn, 2005; Looby ve ark., 2019). Şekil 2.1.' de gösterilen SPME' nin minyatür bir ekstraksiyon fazı kullanarak μL seviyesinde çözücü tüketimi ile tek adımda numune alma, numune hazırlama ve analize izin verdiği bilinmektedir (Huang ve ark., 2019). Basitlik, otomasyona uygunluk, daha çevreci kimyasalların kullanımı, çeşitli rutin ayırma ve analiz tekniklerine uygunluk gibi geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre benzersiz avantajlara sahiptir (Ghorbani ve ark., 2019; Gorynski, 2019). SPME yöntemi, analitlerin sulu faz ve katı adsorban arasında dengesine dayanır (Khan ve ark., 2020). Katı fazda adsorbe edilen analitler, enerji/termal/çözücü desorpsiyon kullanılarak ayrıştırılır (Deng ve ark., 2014; Xu ve ark., 2013). SPME' de ekstraksiyon verimliliğini büyük ölçüde etkilediği için uygun bir katı adsorbanın seçimi çok önemlidir. Adsorbanlar için göz önünde bulundurulması gereken ana parametreler polarite, seçicilik, kaplama kalınlığı ve adsorban ile analit arasındaki dağılma katsayısına göre kararlılıktır (Jalili ve ark., 2020). Ayrıca geniş bir yüzey alanına ve yüksek kapasiteye sahip olan adsorbanlar, hedef analitlerin dağılım, adsorpsiyon ve desorpsiyon hedeflerine ulaşmada daha iyi sonuçlar verir (Sajid ve ark., 2021). Çeşitli nanomalzemeler, özellikle nanokompozitler ve nanoparçacıklar (NP' ler), çok çeşitli analitlerin izolasyonu için katı sorbentler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Ahmadi ve ark., 2017). Kullanılan adsorban örnekleri; AgNP' ler ve AuNP' ler gibi metalik nanopartiküller; Fe_3O_4 , ZnO , Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , CeO_2 ve ZrO_2 gibi metalik ve karışık oksit NP' ler; karbon nanotüpler (CNT' ler), fullerener, moleküler baskılı polimerler (MIP' ler) ve grafen ve grafen oksit (GO), silis dioksit nanoparçacıkları (SiO_2) gibi silikon nanomalzemelerdir (Ahmadi ve ark., 2017; Büyüktiryaki ve ark., 2020; Abeer ve ark., 2020; Bapat ve ark., 2016).



Şekil 2.1. Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü (Arthur & Pawliszyn, 1990)

2.8 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (LPME)

Son yıllarda araştırmacılar, yeşil kimyaya uygun olarak LPME yöntemlerinde kullanılmak üzere ekstraksiyon çözücüleri olarak ikame çözücülerin geliştirilmesine odaklandılar. En ideal kavram "çözücüsüz" ekstraksiyon prosedürleri elde etmek olsada, yine de bu kavram oldukça ütöpik kalmaktadır (Carabajal ve ark., 2020).

1996 yılında, Jeannot ve Cantwell tarafından geleneksel LLE' nin eksikliklerinin üstesinden gelmek bir ekstraksiyon çözücüsüyle numunedeki analitin ayrılmasına dayanan yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) yöntemi geliştirilmiştir (Jeannot & Cantwell, 1996). LPME, çok düşük miktarda (μL aralığında) numune gerektiren bir

ekstraksiyon yöntemidir (Rutkowska ve ark., 2019; Hashemi ve ark., 2017). Sıvı faz mikroekstraksiyonda uygulamalar genellikle sulu bir fazda bulunan organik ve inorganik analitlerin suyla karışmayan mikrolitre seviyesindeki organik çözücülere ekstrakte edilmesi ile gerçekleşir. LPME yöntemlerinin çevreye duyarlılığı ve ekstraksiyon verimliliği düşünüldüğünde mevcut yöntemlere göre daha fazla avantaja sahip olduğu görülmektedir.

Sıvı faz mikroekstraksiyon metodu aşağıda verilen çeşitlerde uygulanabilmektedir (Alver ve ark., 2012);

- I) Asılı Damla Mikroekstraksiyon (SDME)
- II) Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)
- III) Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME)
- IV) Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME)

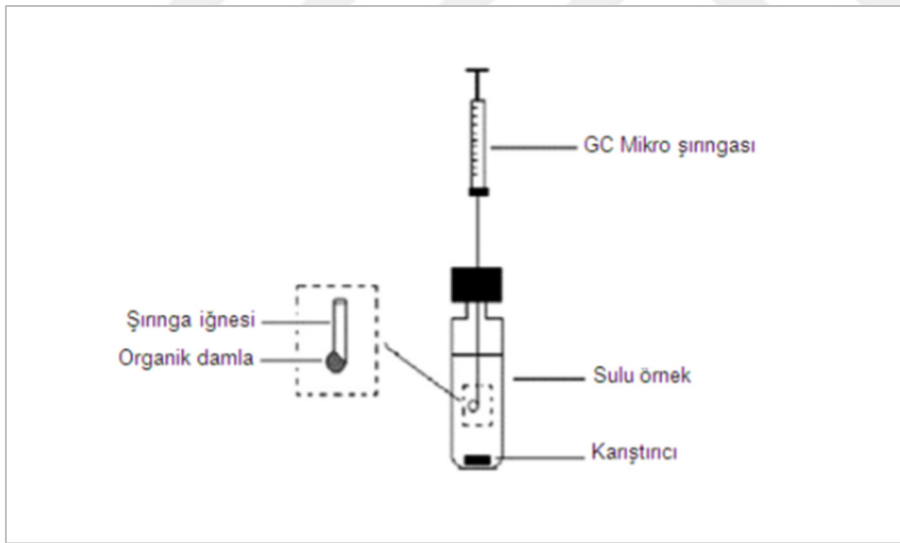
2.8.1 Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME)

Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME), Liu ve Dasgupta tarafından amonyak ve kükürt oksit çalışmaları için yeni bir LPME yöntemi olarak geliştirildi (Liu & Dasgupta, 1995). Günümüzde ise, SDME yöntemi, kimyasal, biyolojik, gıda, farmasötik, klinik, adli analizlerinde ve numune hazırlamada yaygın olarak uygulanan bir mikroekstraksiyon yöntemidir.

SDME' de analitler, Şekil.2.2.' de görüldüğü gibi genellikle bir şırınga ucunda oluşturulan tek bir damla ekstraksiyon çözücüsü içerisine ekstrakte edilmektedir. SDME, gaz ve sıvı numunelerle çok uyumludur. SDME genellikle iki şekilde uygulanır. Bunlar; doğrudan daldırma-asılı damla mikroekstraksiyon (DI-SDME), ve tepe boşluklu-asılı damla mikroekstraksiyon' (HS-SDME) dur. DI-SDME' de mikrodamla, analitleri ekstrakte etmek için sürekli karıştırılan bir numune çözeltisine direkt olarak daldırılarak gerçekleştirilirken, HS-SDME' de mikrodamla, uçucu ve yarı uçucu analitleri ekstrakte etmek için numune üst boşluğunda ve numune çözeltisi ile temas etmeden gerçekleştirilir (Romero ve ark., 2007). Her iki yöntemde de damla büyüklüğü, numune hacmi,

karıştırma hızı, sıcaklığı ve ekstraksiyonun gerçekleşme süresi vb. deneylerde kullanılacak olan parametreler ile ilgili optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek analit ekstraksiyon verimi arttırılabilir. Numune miktarı ve mikro damla boyutu, yüksek bir zenginleştirme faktörü elde etmek açısından önemlidir. SDME' de en büyük sorun mikro damla kararlılığını sağlamaktır ve bu sorunun üstesinden gelmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Mikro damla kararlılığının sağlandığı bildirilen diğer modifikasyonlar arasında vakum destekli SDME, damla türevlendirme, mikro şırıngaların kriyo-soğutması ve mikrodalga dielektrik ısıtma yer alır (Psillakis ve ark., 2012; Yiping & Caiyun, 2010; Piao ve ark., 2011; Gholivand ve ark., 2013). Literatür kayıtlarında birbirinden farklı matrislerdeki pestisit, alkilfenol ve diğer kirleticilerin tayini için SDME uygulaması gerçekleştirilen birçok araştırma vardır (Pakade & Tewary, 2010; Anjos & Andrade, 2015; Anjos & Andrade, 2014; Chammui, 2016).

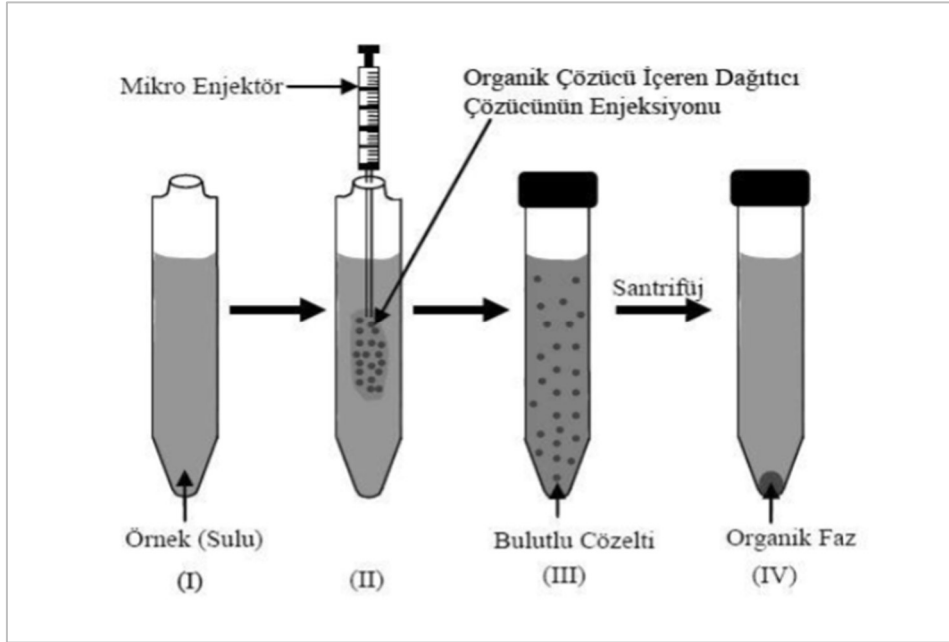


Şekil.2.2. SDME metodu sistem parçaları (Liu & Dasgupta, 1995)

2.8.2 Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)

2006 yılında Rezaee ve arkadaşları basit, hızlı, çevre dostu ve etkili bir ekstraksiyon yöntemi geliştirdiler ve buna dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) adını verdiler. Yöntem basittir, çünkü yalnızca normal bir şırınga, bir numune kabı ve kolayca bulunabilen organik çözücüler gerektirir. Basit ve hızlıdır çünkü çok düşük hacimlerde ekstraksiyon solventleri kullanır ve ekstraksiyon saniyeler içinde tamamlanır. DLLME, kantitatif sonuçlar veren ve farklı örneklere kolaylıkla uygulaması gerçekleştirilen etkili bir metottur (Turan ve ark., 2017). Rezaee ve diğerlerince geliştirilen DLLME metodu, sulu numune matriksinden ekstraksiyon çözücüsü (tetrakloroetil) yüzey alanını artırmak için bir aseton gibi dispersif çözücü kullanılması nedeniyle diğer mikroekstraksiyon metotlarından ayrılır (Rezaee ve ark., 2006). Artan yüzey alanıyla, analit kütle transferlerini artırmak için uzun karışma süresi isteyen diğer farklı LLE metotları ile kıyaslanınca DLLME' nin ekstraksiyon verimliliği açıklanabilir. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemine ait sistem bileşenleri Şekil 2.3.' te verilmiştir. Dispersif çözücüler DLLME' de göze çarpan bir rol oynamaktadır ve bu amaçla kullanılan bir dağıtıcı çözücü hem ekstraksiyon çözücüsü hem de numune çözeltisi içerisinde çözülmelidir (Fırat ve ark., 2017). Orta seviye düzeylerinde polariteye ($\approx 5,0$) sahip etanol, metanol, aseton, asetonitril vb. organik çözücü maddeler, çoğu ekstraksiyon süreci için genellikle bu gerekliliği karşılar. Etkili bir dağılma elde etmek için, mililitre hacimli dispersif çözücü, mikro litre hacimli ekstraksiyon çözücüsü ile karıştırılır ve numune çözeltisine hızla enjekte edilir (Chormey ve ark., 2018). Ekstraksiyon verimini maksimize etmek ve her bir analit için geniş bir optimizasyon çalışması yapılması gerekir ki bu da uygun bir ekstraksiyon çözücüsünün belirlenmesiyle başlar. DLLME ile farklı numune matrikslerinden analitlerin ekstraksiyonu için çoğunlukla yüksek yoğunluklu organik çözücüler kullanılmıştır. Bunun nedeni, sulu fazın altında ekstraksiyon çözücüsünün toplanmasıdır ve bu, buharlaşma yoluyla dağıtıcı çözücünün kayıplarını önlemektedir (Campillo ve ark., 2017). pH ekstraksiyonun kimyasal durumunu belirlediği için optimize edilecek diğer bir önemli parametredir (Akkaya ve ark., 2017). Bunu dispersif çözücünün türü ve miktarı takip eder. Diğer bir parametre tuz etkisidir. Tuz etkisinin test edilmesiyle analitin geri kazanımını artırıp artırmadığını veya ekstraksiyonu bloke edip etmediğini belirlenir. Örnek çalkalama için literatürde, ultrasonikasyon (US-DLLME) ve

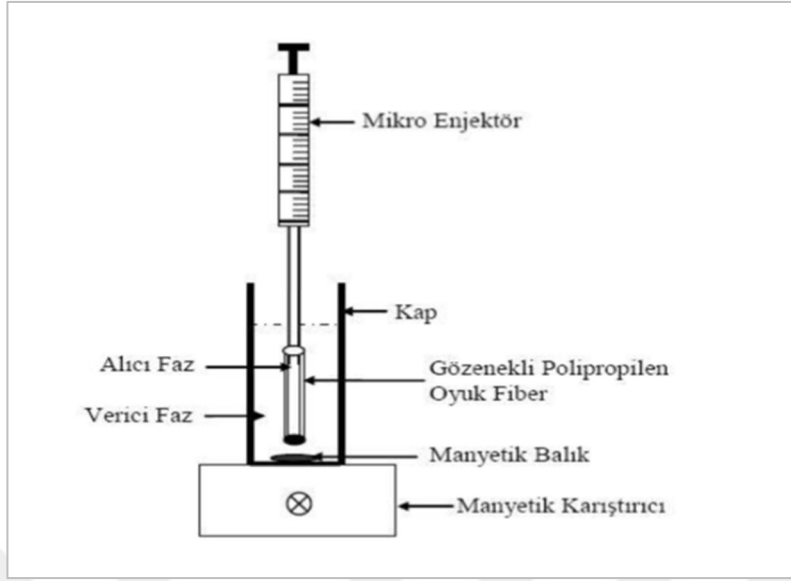
vorteks destekli (VA-DLLME) yöntemleri, DLLME için en yaygın olarak bildirilen karıştırma türleridir (Yan ve ark., 2011; Zhang & Lee, 2012).



Şekil.2.3. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğine ait sistem bileşenleri (Rezaee ve ark., 2006)

2.8.3 Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME)

Geleneksel olarak, HF-LPME analitlerin bulundukları bir sulu numuneden (verici faz), polipropilen oyuk (hollow) fiber yüzeyine absorbe edilmiş organik çözücünün yardımı ile fiber içindeki alıcı faza transferini içerir (Şekil 2.4). HF-LPME' nin iki fazlı HF-LPME' de ve üç fazlı HF-LPME olmak üzere iki türü vardır. HF-LPME oyuk fiber, ya çubuk görüntüsünde tek ucu kapatılmış diğer uç ise mikro enjektöre monte edilmiş veya iki ucuda mikro enjektöre bağlanmış bir "U" şekline getirilerek kullanıma hazırlanır (De Jager & Andrews, 2001). Ekstraksiyon işlemini daha da hızlı bir hale getirmek amacı ile örnek çözelti bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Ekstraksiyon yapılacak olan çözelti oyuk fiber ile etkileşim içerisinde bulunmalıdır. Yani, oyuk fibere ait gözeneklere bütünüyle nüfus etmelidir.



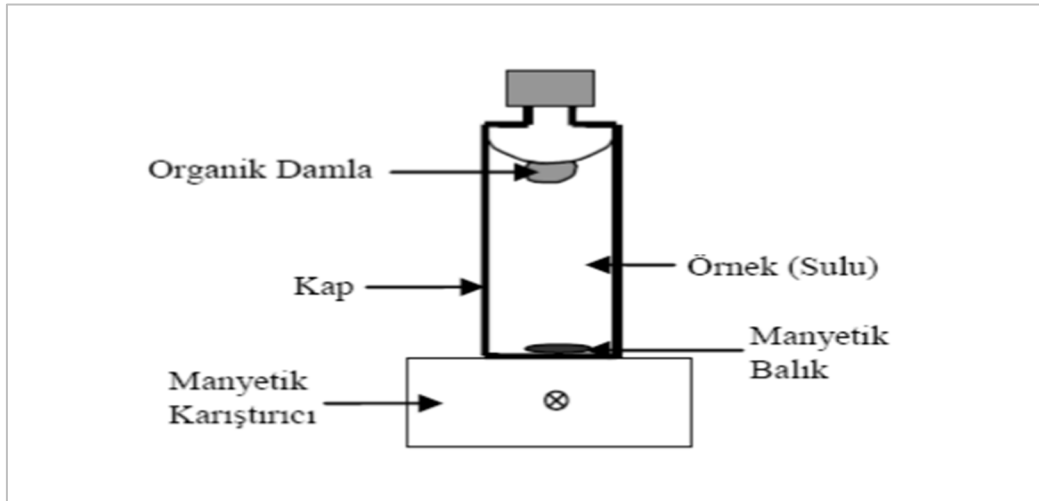
Şekil.2.4. HF-LPME metoduna ait mekanizmalar (Khalili Zanjani ve ark., 2007).

HF-LPME tekniği kullanımı kolay, zamandan tasarruf sağlayan, düşük maliyetli, yüksek seçicilikte ve yüksek zenginleştirme verimi sağlayan bir tekniktir. Bu teknikte kullanılan fiber malzeme, alıcı fazın hazırlanan örnekler ile etkileşime girmesini engellemesinden ötürü yüksek karıştırma devirlerinde ekstraksiyon çözücü kayıplarını minimum seviyelere düşürür. Polipropilen (PP) yapılı fiber çok düşük maliyetli bir malzemedir. Bundan dolayı tüm analizlerde tek sefer kullanılmaya uygundur. Polipropilen fiber her bir çalışmada tek sefer kullanılması sebebi ile daha önceden yapılmış diğer analizlerden kaynaklanacak kirliliği de engellemiş olur. PP fiber küçük gözenek çaplarına sahip olması sebebi ile matriks ortamındaki büyük molekül ağırlığına sahip kirliliklerin alıcı faza girişini bloke ederek ayırma işlemi yapmış olur (Pedersen-Bjergaard & Rasmussen, 2008).

Bu teknik alıcı ve verici fazlar arasında bir membran katmanı olması, bu katmanın ekstraksiyon verimini düşürmesi, dolayısıyla ekstraksiyon süresinin uzun olması, fiberlerin yüzeyinde hava baloncukları oluşturması ile ekstraksiyon verimini ve tekrarlanabilirliğini düşürmesi, gerçek örnek tayini yapılırken matriks ortamındaki (kan, plazma, atık su) fiberde bulunan gözenekleri doldurarak tıkaması gibi birçok dezavantajı vardır (Khalili Zanjani ve ark., 2007).

2.8.4 Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME)

Khalili Zanjani ve arkadaşları 2007 senesinde, PAH (Polisiklik aromatik hidrokarbon) tayini için katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonunu (SFODME) çalıştılar (Khalili Zanjani ve ark., 2007). Bu yöntemde yaklaşık olarak 1 μ L hacimde ekstraksiyon çözücüsü, genellikle bir şırınga yardımıyla sulu numuneye hızlı bir şekilde enjekte edilir. SFODME için belirlenen ekstraksiyon çözücüsü oda sıcaklığına yakın, yani 10–30 °C aralığında bir erime noktasına sahip bir çözücü olmalıdır. Çözelti daha sonra önceden belirlenmiş bir süre boyunca çalkalanır (genellikle manyetik karıştırma veya vorteks ile). Bu adım sonrasında analitler organik faza ekstrakte edilir ve santrifüjlemeden sonra, buz banyosuna sulu çözeltiler daldırılır. Yüzen organik damlanın kısa bir süre sonra katılaşması sağlanır. Katılaştıran mikrolitre düzeyindeki ekstraksiyon çözücüsü, küçük bir spatül yardımıyla alınır ve oda sıcaklığında hızla eritilir. Daha sonra uygun bir seyreltmeden sonra analitlerin tayini için ilgili cihaza enjekte edilir. SFODME için etkili çözücüler, 1-undekanol, n-hekzadekan, 1-dodekanol, 1-bromohekzadeka, 1-klorooktadeka ve 2-dodekanol gibi çözücülerdir (Akkaya ve ark., 2017). SFODME prosedürüne ait ekstraksiyon basamakları Şekil 2.5' de verilmiştir.



Şekil 2.5. SFODME tekniğinin sistem bileşenleri (Khalili Zanjani ve ark., 2007).

SFODME yöntemi, basit, yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip, düşük maliyetli ve minimum organik çözücü tüketimi gibi avantajlara sahiptir. Organik ekstraksiyon çözücü

fazın hacmi çok düşük olduğundan, büyük zenginleştirme faktörleri elde edilebilir. Organik mikro damlayı desteklemek için SDME' de olduğu gibi şırınga vb. bir tutucu gerektirmediğinden dolayı, numune çözeltisinin çok yüksek hızlarda karıştırılması mümkündür. Ayrıca, çoklu karıştırıcı kullanılarak birçok numunenin paralel ekstraksiyonu mümkündür. Diğer mikroekstraksiyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında, SFODME yönteminin en büyük dezavantajı, 10 – 30 °C erime noktasına sahip ekstraksiyon çözücüsü bulunmasındaki sınırlamadır (Akkaya ve ark., 2017; Chamsaz ve ark., 2013; Okçu ve ark., 2014; Liu ve ark., 2015; Vinas ve ark., 2015; Biparva & Matin, 2012).

2.8.5 Diğer Mikroekstraksiyon Stratejileri

Yukarıda bahsedilen dört mikroekstraksiyon yöntemi, literatürde en sık kullanılan yöntemlerdir ve mevcut diğer yöntemler temelde bu yöntemlerin herhangi ikisinin bir kombinasyonudur. Bu bölümde araştırmacıların ilgisini çekmeye başlayan değiştirilmiş yöntemlerden ve bazı ekstraksiyon çözücülerinden kısaca bahsedilecektir. Sürekli akışlı mikroekstraksiyon (CFM), numunenin ekstraksiyon tamamlanana kadar sabit bir akış halinde olduğu SDME' nin bir modifikasyonudur (Liu & Lee, 2000). Bu yöntemdeki mikro damla, camdan yapılmış bir haznede bir polietereketon (PEEK) borunun tepesinde oluşturulur. Mikro damla ve akan numune arasında, PEEK tüpü ve cam ekstraksiyon odasından yavaşça bir atık kabına doğru hareket ettiği için sürekli bir etkileşim vardır ve bu, analitler için yüksek zenginleştirme faktörleriyle sonuçlanır (Li ve ark., 2005). Eşsiz özelliklerinden dolayı ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan iki yeni ve çevre dostu çözücü, değiştirilebilir polariteli çözücüler (SPS' ler) ve derin ötektik çözücülerdir (DES' ler). SPS' nin benzersizliği, ekstraksiyon yöntemlerine uyacak şekilde tersiyer aminlerin polariteleri arasında geçiş yapma yeteneğinde yatmaktadır (Soylak ve ark., 2016). Tersiyer aminler polar değildir ve suyla karışmazlar, ancak katı karbon dioksit eklenmesi veya karbondioksit gazı geçirilmesi numuneye eklenen ekstraksiyon çözücüsünün hidrofilik bir karbonat/bikarbonata protonasyonuna yol açar. Bu da sonunda suyla karışarak tek bir faz oluşturur (Vanderveen ve ark., 2014). Tek bir faz oluşturmak için sulu numunede karışabilmeleri nedeniyle SPS ekstraksiyonlarında dispersif çözücüler gerekli değildir. Fazların ayrılması, inert gazlar kullanılarak veya sodyum

hidroksit gibi bazların eklenmesiyle aminin deprotonasyonundan (CO_2 uzaklaştırılması) sonra santrifüjleme ile sağlanır. SPS ekstraksiyonu hem organik hem de inorganik analitler ile uyumlu bir mikroekstraksiyon yöntemidir (Memon ve ark., 2017). DES daha düşük bir erime noktasına sahip ötektik bir ürün oluşturmak için bir hidrojen bağı vericisi (HBD) ve bir hidrojen bağı alıcısı (HBA) karıştırılarak oluşturulur (Ruesgas-Ramon ve ark., 2017). Tipik bir örnek olarak, 2:1 mol oranında ve sırasıyla 133 °C ve 302 °C erime noktalarına sahip olan üre (HBD) ve kolin klorürün (HBA) karışımıdır. Bu iki kimyasalın ötektik ürünü 12 °C' lik bir erime noktasına sahiptir ve bu nedenle oda sıcaklığında sıvılaşmaktadır (Abbott ve ark., 2003). DES' ler, ekstraksiyon işlemlerine uyacak şekilde ayarlanabilen fizikokimyasal özelliklere sahiptir. DES' ler, iyonik sıvılarla karşılaştırıldığında, ekonomik olmaları, daha düşük toksisiteye sahip olmaları ve biyolojik olarak parçalanabilmeleri nedeniyle daha çok tercih edilmektedir (Zainal-Abidin ve ark., 2017). Nano teknolojiadaki gelişmelerle birlikte ekstraksiyon yöntemleri mikro düzeyden nano düzeye taşınmıştır. Manyetik nanoparçacıklar (MNP' ler), metaller (Fe, Co, Ni) veya alaşımlar (FePt, CoPt) kullanılarak sentezlenir, ancak demir oksitler, doğadaki bolluklarından dolayı büyük ölçüde kullanılmıştır. MNP' leri ekstraksiyon yöntemleri için uygun kılan özellikler, manyetik, küçük parçacık boyutu ve yüzey alanının kolay kontrol edilebilmeleridir (Bao ve ark., 2016). Nano boyut, parçacıkların numune çözeltisi boyunca iyi dağılmasını sağlar. Adsorpsiyon verimi nanopartiküller, oleik asit, stearik asit veya farklı kimyasallar ile kaplanarak da arttırılabilir (Wang ve ark., 2011; Akkaya ve ark., 2017). Kaplama işlemi, MNP' leri çok çeşitli analitler için daha etkili adsorban malzemeler haline getirir.

2.9 LPME Tekniklerinde Kullanılan Bazı Optimizasyon Basamakları

2.9.1 Ekstraksiyon çözücüsü türü ve hacmi

Uygun bir ekstraksiyon çözücüsü kullanımı ve ekstraksiyon çözücüsü hacmi analitin kantitatif geri kazanımı açısından tüm LPME tekniklerinin optimizasyon çalışmasında değerlendirilmesi gereken en önemli adımdır. LPME yöntemlerinde genellikle çözücü olarak suya göre daha fazla yoğunluğa, daha fazla ekstraksiyon kapasitesine sahip olan ve analiz tekniğine daha uygun çözücüler kullanılır. Bu nitelikleri sağlayan klorobenzen, karbon tetraklorür, kloroform, tetrakloroetilen, derin ötektik çözücüler, iyonik sıvılar vb. sıvı faz mikroekstraksiyonda ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılır (Kartal, 2012).

2.9.2 Dispersif çözücü türü ve hacmi

Dispersif çözücü ekstraksiyon sırasında, ekstraksiyon çözücüsünü çözer ve ekstraksiyon ortamında ekstraksiyon çözücüsünün damlalar halinde dağıtılmasında sağlar. Bu sebeple dispersif çözücüler hem suda çözünen ve hemde ekstraksiyon çözücüsünde çözünebilen özelliklere sahip olmalıdırlar. Bazı dispersif çözücü türleri aseton, etanol, metanol, asetonitrildir. Dispersif çözücünün hacmi ise bulutlu bir çözelti oluşumuna direkt olarak etki etmektedir. Genellikle çalışmalarda 0.5-1.5 mL aralığında dispersiyon çözücüsü hacmi kullanılmaktadır (Zang ve ark., 2009).

2.9.3 pH' ın ekstraksiyon verimine etkisi

İnorganik analitlerin aksine, organik analitler moleküler formları nedeniyle ekstraksiyon çözücülerini tarafından kolayca toplanır. Bu moleküler form, analit çözeltisinin pH' ı değiştirildiğinde ayrışmaya uğrayabilir, farklı bileşiklere dönüşebilir veya farklı pH ortamlarındaki ekstraksiyon çözücüsünün özellikleri de değişebilir (Akkaya ve ark., 2017). pH analitlerin formunu belirleyen ve ekstraksiyon verimine etki eden en önemli parametrelerden biridir.

2.9.4 Karıştırma

Ekstraktant ve dispersif çözücü karışımı analit içeren ortama enjekte edildikten sonra DLLME' de elde edilen geniş yüzey alanı, yeterince yüksek ekstraksiyon sonuçları verebilir. Ancak diğer LPME tekniklerinde geniş yüzey alanı oluşturmak, ekstraksiyon verimini arttırmak ve analitin çözeltiden ekstraksiyon çözücüsü fazına transferini hızlandırmak için karıştırma devri ve karıştırmanın süresi çalışılmalıdır (Bidabadi ve ark., 2009). Ekstraksiyon çözücüsünün örnek içinde dağılması için uygulanabilecek başlıca karıştırma yöntemleri; vorteks, ultrasonikasyon, el ile çalkalama ve manyetik karıştırıcıdır. Fakat gereğinden fazla yükseltile karıştırma hızı, organik ekstraksiyon çözücüsünün çözünmesine, ekstraksiyon çözücüsü miktarının azalmasına ve dolayısıyla analitin kütle transferinde azalmaya neden olabilir. Bu nedenle uygun karıştırma hızının ve süresinin belirlenmesi için çalışılan süreç önemli bir süreçtir.

2.9.5 Ekstraksiyon sıcaklığı

Çoğunlukla, sıvı faz ile çalışılan mikroekstraksiyon uygulamalarında sıcaklıkta meydana gelen artış zenginleştirme katsayısını yükseltirken, örneğin sıcaklık artışıyla beraber organik ekstraksiyon çözücüsünün viskozitesinde düşme meydana gelir. Bu doğrultuda, ekstraksiyon çözücüsü içine analitlerin kütle transferi artar ve ekstraksiyon verimi de artış gösterir (Sobhi ve ark., 2008). Ama yüksek sıcaklıklar bir yandan analitlerin kütle transferini attırırken organik damla çözünürlüğünde olumsuz etki gösterebilir, oluşan komplekste bozulmalar meydana getirebilir ve bu sebeplerden dolayı ekstraksiyon verimi düşebilir (Bidabadi ve ark., 2009).

2.9.6 Ekstraksiyon süresi

Ekstraksiyonun gerçekleştiği süre ekstraksiyon da verimlilik, tekrarlanabilirlik ve duyarlılığa etki eden önemli parametrelerden biridir. Sulu ve organik fazlar arasında denge oluşturabilmek ve en yüksek seviyede analit geri kazanımını sağlayabilmek için doğru bir ekstraksiyon süresi belirlemek çok önemlidir (Chen ve ark., 2015).

2.9.7 Örnek hacmi

Metot geliştirmenin önemli yönlerinden biri de analitlerin tayin edilebilme kapasitelerini artırma çalışmalarıdır. Örnek hacmi analitlerin tayin edilebilme kapasitesine etki eden en önemli kriterlerden biridir. Örnek hacmi, belli bir ekstraksiyon süresi içinde analitin kütle transferini direkt olarak etkiler. Örneğin hacmindeki artış zenginleştirme faktörünü artırırken, belli bir zaman dilimi içinde ekstraksiyona ait verimliliği azaltabilir.

2.10 Analitik Performans Kriterleri

Analitik bir yöntemin validasyonu, elde edilen sonuçların güvenilir olduğunu doğruladığı için yapılan her analizde önemlidir. Bir yöntemi doğrulamak için kullanılan bazı kriterler mevcuttur. Bunlar Tablo 2.1. de verilmiştir (Betz ve ark., 2011).

Tablo 2.1. Analitik yöntem seçimi için uygunluk ölçütleri (Plessner, 2018; Ertaş, 1997; Heyden ve Boqué, 2009; Arinbruster ve ark., 1994)

Analitik Performans Kriterleri	Uygunluk Ölçütü	Hesaplanma Yöntemi
Kesinlik	Mutlak standart sapma, Bağıl standart sapma, Varyasyon katsayısı, Varyans	Bağıl standart sapma: $RSD = (S/\bar{x}) \times 1000$ Varyasyon katsayısı: $CV = (S/\bar{x}) \times 1000$ * s: standart sapma, s ² : varyans
Doğruluk	Mutlak hata, Bağıl hata	Mutlak hata (E): $E = X_i - X_t$ Bağıl hata (Er): $Er = (X_i - X_t)/X_t \times 100$ * X _i : ölçülen değer, X _t : gerçek kabul edilen değer
Gözlenebilirlik Sınırı (LOD)	Tanık standart sapmasının üç katı + tanık	$LOD = 3 \times s$
Tayin Sınırı (LOQ)	En düşük konsantrasyon	$LOQ = 10 \times s$
Duyarlık	Kalibrasyon duyarlılığı, Analitik duyarlık	Analitik duyarlık = $\left(\frac{S}{m}\right)$ * m: kalibrasyon duyarlılığı

Geri kazanım, içeriği belli olan bir maddenin tayin edilmesi ile elde edilen derişimin başlangıçta teorik olarak ilave edilen derişime oranı tanımlanır. Geri kazanım, metodun optimizasyon çalışmaları için çalışılan parametrelerin değerlendirilmesinin ölçüsü olarak kabul edilmiştir. Geri kazanım aşağıdaki gibi formülleştirilmiştir.

$$\% \text{ Geri Kazanım (R)} = \frac{\text{Tayin ile bulunan derişim}}{\text{Teorik olarak hesaplanan derişim}} \times 100$$

2.11 Literatürde Yer Alan LPME ve DES Çalışmaları

LPME tekniği, metal iyonlarının, organik metal komplekslerinin ve metaloidlerin analizinde kullanılan bir tekniktir. Sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğinin inorganik maddeler için yapılan çalışmalarına ait literatürde bulunan örnekler aşağıda verilmiştir.

Farajzadeh ve diğ. (2008), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır iyonları analizinde dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği ile çalışmışlardır. İçeriğinde 1 mg/L Cu^{2+} iyonu bulunan 5 mL örneğe 1 mL asetat tamponu (pH:7) ve 0,5 mL 8-hidroksikinolin ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltiye içinde 250 μL CHCl_3 bulunan 1,5 mL metanol eklenmiştir. Toplanan organik faz ayrıldıktan sonra 0,5 mL 0,1 M alkolde HNO_3 eklenip, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile Cu^{2+} iyonunun analizi gerçekleştirilmiştir. Zenginleştirme faktörünü 42 ve gözlenebilme sınırını 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir (Farajzadeh & Goushjuui, 2008).

Jiang ve diğ. (2008), çevreden alınan su ve farklı pirinç numunelerindeki düşük miktarda bulunan kobalt ve nikel iyonlarını, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininden önce şelatlayıcı reaktif olarak 1-(2-pridilazo) 2- naftol (PAN) kullanılarak tayin etmişlerdir. Bu araştırmada örneği pH'ı 9,2, örneğin hacmi 5 mL, ekstraksiyonda kullanılan çözücü 15 μL CCl_4 ve dispersif çözücü ise 1 mL aseton kullanmışlardır. 6,5 μL ekstraksiyon çözücü fazı grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresine enjekte edilmiştir. Co ve Ni için zenginleştirme faktörleri hesaplanmıştır. Bunlar sırasıyla; 101 ve 200' dür. Gözlenebilme sınırı bakır için 0,021 ng L^{-1} ve nikel için 0,033 ng L^{-1} olarak hesaplanmıştır (Jiang ve ark., 2008).

Mohhammadi ve diğ. (2009), çok düşük miktardaki bakır iyonlarının FAAS ile analizinde, ligant kullanmadan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğini çalışmışlardır. 8 mL örnek içine 1 mL 0,1 mol L^{-1} fosfat tamponu (pH: 10), 1mL %10' luk sodyum klorür ilave edilmiştir. İçinde 15 μL , 1,2 diklorobenzen ve 1,5 mL etanol karışımı örneğe hızlıca enjekte edilmiştir. Sediment fazı 0,5 mL 0,1 M alkolde nitrik asit ile çözüp, bakır iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz etmişlerdir. Bu çalışma için elde edilen gözlenebilme sınırı ise 0,5 ng mL^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu

teknik başarılı bir şekilde çeşme sularına ve nehir sularına uygulanmıştır (Mohammadi ve ark., 2009).

Shokoufi ve diğ. (2007), paladyum ve kobalt metal iyonlarının ön deriştirilmesi sırasında sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğini ve metallerin analizi için UV spektrofotometresini kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemde dispersif çözücü olarak etanol, ekstraksiyon çözücüsü olarak 1,2-diklorobenzen ve ligant olarak ise 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) kullanmışlardır. Zenginleştirme faktörü sırasıyla kurşun ve kobalt için 162 ve 165, gözlenebilme sınırı sırasıyla kurşun ve kobalt için 0,25 µg L⁻¹ ve 0,2 µg L⁻¹ bulunmuştur (Shokoufi ve ark., 2007).

Baliza ve diğ. (2009), kompleksleştirici olarak Br-TAO kullanarak kobalt iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesi çalışmalarında sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğini kullanmışlardır. Bu teknikte örneğin pH' ı borat tamponuyla 7,5' a sabitlenmiştir. Ekstraksiyonda çözücü madde olarak 50 µL CCl₄, dispersif çözücü için ise 2 mL metanol kullanımını rapor etmişlerdir. Ekstraksiyondan sonra kobalt iyonlarının FAAS ile analizi gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0,9 µg L⁻¹ ve zenginleştirme faktörü 16 hesaplanmıştır. Bu teknik birbirinden farklı su örneklerine uygulanmıştır (Baliza ve ark., 2009).

Seresthi ve diğ. (2011), doğal sularda bulunan bakır, nikel, krom ve çinkonun ICP-OES ile eş zamanlı olarak analiz etmek amacıyla deneysel tasarım kullanarak dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğinin optimizasyonunu sağlanması için çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarında ligant olarak sodyum dietil ditiyokarbamat, ekstraksiyon çözücüsü olarak CCl₄ ve dispersif çözücü olarak metanol kullanmışlardır. Gözlenebilme sınırı 0,23-0,55 µg L⁻¹, bağıl standart sapma değerleri %2,1-3,8 olarak bulunmuştur. Çalıştıkları bu metodu gerçek su örneklerine uygulamışlardır (Seresthi ve ark., 2011).

Pano-Farias ve diğ. (2017), asılı damla mikroekstraksiyon tekniğini kullanarak içerisinde pestisit bulunmayan mango örnekleri üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Önce mango örnekleri temizlenmiştir. Temizlenen örnekler bıçaklı bir mikser yardımıyla homojenize edilmiştir. Örnekler amber şişelere alınarak -20°C sıcaklık altında depolanmıştır. Sonrasında hazırlanan örnekten 3 gram alınarak 50 mL' lik santrifüj tüpüne koyulmuştur, üzerine 9 mL asetonitril alınıp 1 dakika süreyle manuel karıştırmaya alınmıştır. Karıştırma sonrasında örnek 15 dk süreyle sonikasyona ve sonrasında 3500 rpm' de santrifüjlemeye bırakılmıştır. Son olarak hazırlanan örnek asılı damla mikroekstraksiyon tekniğinde kullanılmak üzere 20 mL' lik şişeye alınmıştır. Asılı damla mikroekstraksiyon tekniği uygulanmadan önce kullanılan mikro şırınga ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan toluen ile yıkanmıştır. Sonrasında 10 μL ' lik mikro şırıngaya 2 μL tolüen enjekte edilerek şişenin kapağından 10 mL' lik numune içerisine iğne daldırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında, şişeye enjekte edilen numune mikro şırınga yardımı ile geri çekilerek analiz için GC-MS cihazına verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre bağıl standart sapma %20' den düşük ve elde edilen geri kazanım % 70-120 değerleri arasında bulunmuştur (Norma S. Pano-Farias ve ark., 2017).

Zhao ve diğ. (2006), portakal suyu numunesini su ile seyrelterek asılı damla mikroekstraksiyon tekniği ile analiz etmişlerdir. Mikro şırınga her kullanımdan önce iğnede kalan kabarcıkları yok etmek amacıyla en az 10 defa çözücü ile yıkanmıştır. Numune 15 mm $\times$ 4 mm karıştırma çubuğu yardımıyla manyetik karıştırıcıda çalkalanmıştır. Mikro şırıngaya ekstraksiyondan önce bir miktar organik çözücü çekilmiştir. Daha sonra mikro şırınga şişenin septumuna yerleştirilerek numunenin içine enjeksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyon bittiğinde asılı olan damla şırıngaya geri alınmış ve GC ile analize geçilmiştir. Analiz sonuçlarına göre 10-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralıklarında geri kazanım oranının % 70' in üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Zhao ve ar., 2006).

Wang ve diğ. (2012), salatalıktaki pestisit miktarını tespit edebilmek amacıyla oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada iç çapı 0.80 mm ve gözenek çapı 0.16 μm olan bir poliviniliden florür hollow fiber kullanılmıştır. Homojenizasyonu tamamlanmış olan salatalık örneği (0.2 g) 10 mL bir şişe içerisine alınarak tartılmış ve üzerine 5 mL saf su ilave edilmiştir. Şişe 1 dk süre ile manuel olarak çalkalanmış olup, ardından ultrasonik yollar ile 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Örnek santrifüje alınarak 12000 rpm' de 3 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Ayrılmış olan sıvı faz bir pipet yardımıyla 10 mL' lik şişeye alınmıştır. Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon tekniği ile ekstraksiyonu gerçekleştiren numuneler UHPLC-MS /MS cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre gözlelenebilir sınırları 0.01-0.31 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ve tayin sınırı ise 0.05-1.00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ arasında bulunmuştur (Wang ve ark., 2012).

Sun ve diğ. (2011), süpermarketlerden satın aldıkları farklı balık cinslerinin yenilebilen kısımlarını homojenize ederek bir çalışma yapmışlardır. Homojenize edilen numuneler $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık altında dondurulmuştur. 8 gram balık örneği ile 5 gram aktif susuz sodyum sülfat bir santrifüj tüpünde tartılmıştır. Daha sonra örnek ultrasonik banyoya alınmıştır ve 10 dk 5000 rpm' de santrifüjlenerek üst sıvı fazın ayrılması sağlanmıştır. Ultrasonikasyon ve ayırma işlemleri örneğe 15 mL aseton eklenerek tekrarlanmıştır. Fiber kurutularak 2.7 cm' lik uzunluklarda kesilmiştir. Polipropilen hollow fiber ile oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminin uygulanabilirliği farklı balık cinslerinde denenmiştir. 8 balık cinsinde üç tanesinde % 71.8 ve % 95.2 değerleri arasında geri kazanım elde edildiğini tespit etmişlerdir (Sun ve ark., 2011).

Yang ve diğ. (2014), yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon tekniğini kullanarak dört adet gerçek meyve suyu örneği üzerinde pestisit varlığını tespit edebilmek amacıyla analiz etmişlerdir. Örnekler $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta depolanmıştır. Gerçek meyve suyu örnekleri 4000 rpm' de 10 dk süresince santrifüjlenmiştir. Ekstraksiyon işlemine geçmeden önce örnekler 0.22 μm ' lik bir membran filtre yardımıyla süzölmüştür. Dört örneğe de pH 7' de eşdeğer örnek ortamı hazırlanmıştır. Bu örneklerle SFODME tekniği uygulanmıştır. Sonuç olarak örneklerde pestisit varlığına rastlanılmamıştır. Analiz sonuçlarına göre bağıl standart sapmanın % 0.2 ile % 7.3 aralığında olduğu gözlemlenmiştir (Yang ve ark., 2014).

Li ve diğ. (2014), yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon tekniğini kullanarak bal ve su örneklerinde pestisit varlığını araştırmışlardır. Bal ve deiyonize su (1.5 g:10.5 g) homojen şekilde karıştırılarak selüloz membran yardımıyla süzölmüştür. Örnekler 4 °C’ de ve kapalı bir ortamda depolanmıştır. Su örnekleri ise gölden alınmıştır. Bu örnekler bardağa alınarak 4 °C’ de ve kapalı bir ortamda depolanmıştır. Göl suyundan alınan örnekler kullanılmadan önce 0.22 mm’ lik bir zardan geçirilerek süzölmüştür. Analiz için 10 mL örnek HPLC’ ye alınmıştır. Analiz sonuçlarına göre su numunelerindeki bağıl standart sapma değerleri % 0.9 ve % 6.7 arasında, bal numunelerindeki bağıl standart sapma değerleri ise % 9.2 ve % 0.2 aralığında bulunmuştur (Li ve ark., 2014).

Li ve diğ., (2020), araştırmalarında düşük viskoziteye sahip sekiz farklı hidrofobik derin ötektik çözücü (DES) ile çalışmışlardır. DES’ leri kuaterner amonyum tuzundan ve altı farklı suda çözünmeyen yağ asitlerinden sentezlemişlerdir. Sonrasında bu derin ötektik çözücöleri gıdalarda fitalat esterlerinin (PE) vorteks destekli LLME ile ekstraksiyonu için kullanmışlardır. PE’ lerin içeriğı GC ile tespit edilmiştir. Bu çalışmada tasarlanan analitik tekniğın 5-1000 µg L⁻¹ geniş doğrusal aralığa ve düşük gözlenebilme sınırına (1 µg L⁻¹) sahip olduğı gözlemlenmiştir (Li ve ark., 2020).

Ortega-Zamora ve diğ., (2020) ekstraksiyon çözücüsü olarak DL-mentol: asetik asit kullanarak hazırladıkları doğal derin ötektik çözücü (NADES) ile 9 fitalik asit esterini (dipropil fitalat, butil benzil fitalat, dibutil fitalat, diizopentil fitalat, di-n-pentil fitalat, disikloheksil fitalat, di (2- etilheksil) fitalat, diisononil fitalat ve diisodesil fitalat) çeşitli su numuneleri (çeşme ve kaynak suyu) ve bir elma suyundan ekstrakte etmişlerdir. Bağıl standart sapma değerlerini % 20 altında bulmuşlardır. Analitlerin bağıl geri kazanım değerleri %71-120 aralığındayken, tayin sınırları çeşme suyu için 3.6-22 µg L⁻¹, kaynak suyu için 3.8-20 µg L⁻¹ ve meyve suyu için 4.0–23 µg/L aralığında tespit etmişlerdir (Ortega-Zamora ve ark., 2020).

Ferrone ve çalışma gurubu tarafından derin ötektik çözücöler kullanılarak bitkisel yağlardan ferulik asit, borik asit, kumarin eteri, 7-hidroksikumarin ve 7-izopenteniloksikumarin’ in ekstrakte edilebilmesi için yeni bir LPME metodu geliştirmişlerdir. Bu metot ile elde edilen sonuçların yapılan diğeri eşdeğeri çalışmalar ile

karşılaştırılması sonucu seçiciliğinin, doğusallığın ve tekr.arlanabilirliğinin daha iyi olduğunu göstermişlerdir (Ferrone ve ark., 2018).

Wang ve çalışma gurubu çeşitli akarsularda ve havuzlarda, 2,4-dihidroksibenzofenon, 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon ve benzofenon bileşiklerini HPLC ile tespit edebilmek için yeni bir LPME tekniği geliştirmişlerdir. LPME' de ekstraksiyon çözücüsü olarak trioktilmetilamonyum klorür (TAC) ve dekanolik asit (DecA) karıştırılarak hazırladıkları hidroforik DES' i kullanmışlardır. Analitler için zenginleştirme faktörlerini 67 ile 76 arasında hesaplamışlardır. Geliştirdikleri yöntemin geri kazanım değerleri % 82.1 ve % 106.5 aralıklarında bulmuşlardır (Wang ve ark., 2017).

Aydın ve çalışma arkadaşları bitkisel çay örnekleri ve gıda örnekleri içerisinde bulunan zerdeçalı tespit edilebilmesi için geliştirdikleri vorteks destekli LPME tekniğinde kolin klorür ve fenolün karıştırılmasıyla oluşturdukları DES' i, Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanmışlardır. Analitin tayin basamağında UV spektrofotometre cihazını kullanmışlardır. Optimize edilen yöntem ile elde edilen geri kazanım değerleri % 96-102 aralığında bulunmuştur (Aydın ve ark., 2018).

2.12. Paladyum (Pd)

Paladyum, keşfi 1803 yılında gerçekleşen bir elementtir. Ancak, 1700' lerin başlarında Brezilya' daki maden ocaklarında "palladon" ismi ile bilinen değeri olmayan bir altın alaşımı olarak bilinmekteydi. Paladyumu keşfeden kişi ise İngiliz bir kimyager olan William Hyde Wollaston' dur. Wollaston paladyumu, platini ayrıştırma üzerine çalıştığı sırada rodyum ile keşfetmiştir (Emsley, 2001).

Paladyumun sembolü “Pd” dir. 46 atom numarasına sahip olup, atom ağırlığı ise 106,42 g/mol'dür. Periyodik tabloda 8-B grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Platinden sonra gelen en önemli ve kıymetli elementtir. 8-B grubundaki rodyum ve rutenyum ile en hafif elementlerdendir. Kaynama noktası 2963 °C ve erime noktası ise 1555 °C' dir. Pd, 8-B grubundaki diğer elementler içerisinde erime noktası ve yoğunluğu en düşük olan elementtir. Rengi beyazla gümüş arasındadır ve parlak görüntüsü vardır (Emsley, 2001).

Paladyum' un kullanıldığı başlıca sektörler;

- Otomotiv
- Sağlık
- Elektronik
- Enerji

Her ne kadar birçok endüstride paladyum yaygın olarak kullanılsa da çevre ve insan sağlığı için oluşturduğu tehdit gözden kaçırılmamalıdır. Paladyum içeren diş dolguları ve takıların kullanılmasının alerjik etkilerinin bulunduğu bilinmektedir. Paladyum klorürün cilt ile temas durumunda ve yanlışlıkla yutulması durumunda toksik etkilerinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca paladyum obezite hastalığının tedavisinde kullanılmış fakat tedavi sonrasında oluşan yan etkilerin değerlendirilmesi sonucu hücrel ölümlere sebep olduğu bildirilmiştir (Emsley, 2001).

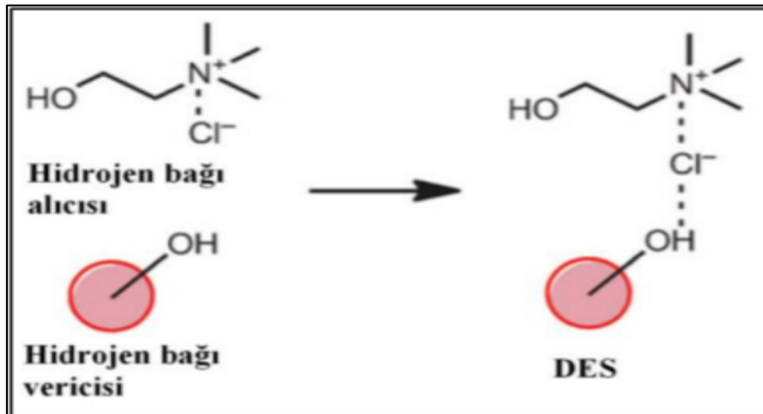
Paladyum klorür, paladyum asetat vb. Pd bileşiklerinin insan metabolizmasına alımı; solunum yolu rahatsızlıklarına, saçlarda dökülmeye, mide rahatsızlıklarına, kalp

rahatsızlıklarına ve daha birçok önemli probleme yol açarak sağlık üzerinde ciddi tehlikelere sebep olabilmektedir (Crosera ve ark., 2018; Chen ve ark., 2018; Bengtsson, 2019). Bundan dolayı, çevre analizlerinde ve biyolojik organizmalarda bulunan paladyum miktarlarını tespit etmek çok önemlidir.

2.13. Derin Ötektik Çözücüler (DES)

Bir çözelti içinde bulunan iki farklı bileşik, birbiri ile hidrojen bağı oluşturarak yeni bir bileşik oluşturabilirler. DES' lerin bu tür bağlar oluşturabilen bileşik yapılara sahip oldukları yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Güçlü bir hidrojen bağı kurulabilmesi için hidrojen bağı verici ve hidrojen bağı alıcı moleküllerin bir araya gelmesi gerekir. DES' e ait erime noktası oluşumuna katkı sağlayan bileşenlere göre daha düşük olmaktadır. DES' ler genellikle 70 °C sıcaklığa kadar sıvı halde bulunurlar (Zhang ve ark., 2012).

DES' lerin temel sentez oluşturma basamakları Şekil 2.6' da paylaşılmıştır. Tablo 2.1' de DES oluşumu için hidrojen bağı alıcı ve verici kimyasal yapılara ait bir takım örnekler verilmiştir.



Şekil 2.6. DES' lerin temel sentezlenme adımları (Abbott ve ark., 2003)

Tablo 2.2. DES oluşumunda kullanılan hidrojen bağı alıcı ve verici yapılar (Abbott ve ark., 2003).

Hidrojen bağı verici	Hidrojen bağı alıcı
ASİTLER($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$) - Malonik asit ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) - Laktik asit - Malik asit - Nikotinik asit - Oksalik asit ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$)	- Kolin klorür - Betain - Alanin - Glisin - Histidin - Prolin
AMİDLER($\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}-\text{R}_2$) - Üre ($\text{NH}_2\text{CONH}_2$) - Tiyoüre ($\text{NH}_2\text{CSNH}_2$)	
ALKOLLER($\text{HO}-\text{R}_3$) - Gliserin($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) - Etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	

Çoğu araştırmada kullanılan DES' ler hidrofilik özellik göstermektedirler. Fakat son dönemlerde yapılan araştırmalarda, LPME yönteminde bileşiklerin sulu fazdan ekstrakte edilebilmesi için hidrofobik özelliklere sahip DES' ler kullanılmaya başlanmıştır. Hidrofobik Derin Ötektik Çözücü' ler ile ilgili ilk çalışma Kroon' un grubu tarafından yapılmıştır. Bu çalışma kuaterner amonyum tuzları ile dekanolik asidin birleşmesi üzerine hidrofobik derin ötektik çözücü elde edilmesi üzerinedir (Van Osch ve ark., 2015; Florindo ve ark., 2019; Shishov ve ark., 2017).

Polariteleri yüksek olması sebebi ile DES' lerin, alışlagelmiş çözücüler ile çözünemeyen selüloz vb. birçok organik maddeyi veya inorganik maddeyi çözme yetenekleri mevcuttur. Bunun yanı sıra, DES' ler, çevre dostu çözücülerdir. DES' ler; düşük maliyetli, doğada kaybolabilen, yanıcı etkisi bulunmayan, toksisitesi düşük ve

hazırlanması kolay çözümlerdir (De Dios, 2013). Derin ötektik çözümler günümüzde, bahsedilen bu pek çok avantaj sebebi ile önemli hale gelmişlerdir.



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Deiyonize su cihazı

Merck Millipore Direct-Q 3 UV markalı cihaz ile hazırlanan su bu çalışma boyunca kullanılmıştır.

3.1.2. Analitik terazi

Çalışma boyunca kullanılmış olan tüm kimyasal maddeler 0.0001 g' a kadar hassasiyeti bulunan Precisa XB220A markalı analitik teraziyle gerçekleştirilmiştir.

3.1.3. pH metre

Hazırlanan tüm numunelerin pH ölçümü cam elektrotla sahip Ohaus Starter 2100 marka pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.4. Vorteks

Karıştırma uygulamaları Velp Scientifica ZX3 marka vorteks ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.5. Santrifüj

Numunelerin santrifüjlenerek faz ayrımı sağlanması için Nüve NF 200 markalı santrifüj cihazı ile çalışılmıştır.

3.1.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)

Bu deneyde metal iyonlarının analizinde Şekil 3.1’ de görülen Perkin Elmer markalı AAnalyst 700 modele sahip AAS cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Alevli atomik absorpsiyon cihazı (FAAS) (Demirok, 2019)



Şekil 3.2. Mikro enjeksiyon sistemi (Demirok, 2019)

3.2. Kimyasalların Hazırlanışları

Bu çalışmada bulunan bütün kimyasallar analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır.

0.1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi hazırlanışı; yoğunluğu 1.19 g mL⁻¹ olan %37' lik derişik Merck marka HCl' den 0.83 mL alıp, deiyonize su ile 100 mL' ye seyreltilmiştir.

0.1 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi; Merck marka NaOH' dan 0.4 g alınıp deiyonize suda çözölerek 100 mL' ye seyreltilmiştir.

Asitlendirilmiş metanol çözeltisi; Merck marka nitrik asitten 17.97 mL alınıp Merck marka metanol ile 250 mL' ye seyreltilmiştir.

pH 2 Tamponu hazırlanışı: 11,99 g Merck marka NaH₂PO₄ tartılarak az miktarda su ile çözöldükten sonra üzerine %85' lik H₃PO₄ çözeltisinden 3,25 mL ilave edildi. Son hacim deiyonize su ile 500 mL' ye tamamlandı.

pH 3 Tamponu hazırlanışı: 11,99 g Merck marka NaH₂PO₄ tartılarak az miktarda su ile çözöldükten sonra üzerine %85' lik H₃PO₄ çözeltisinden 0,66 mL ilave edildi. Son hacim deiyonize su ile 500 mL' ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu hazırlanışı: Merck marka CH₃COONa tuzundan 7,7 g tartılarak az miktarda suda çözöldü. Üzerine 17,3 M CH₃COOH çözeltisinden 28,8 mL ilave edilerek hacmi deiyonize su ile 500 mL' ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu hazırlanışı: 11,40 g Merck marka NaH₂PO₄ ve 0,22 g Na₂HPO₄ tartılarak az miktarda suda çözöldü hacmi deiyonize su ile 500 mL' ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu hazırlanışı: Merck marka CH₃COONa tuzundan 58,5 g tartılarak az miktarda suda çözöldü. Üzerine 17,3 M CH₃COOH çözeltisinden 6,5 mL ilave edilerek hacmi deiyonize su ile 500 mL' ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu hazırlanışı: 4,79 g Merck marka NaH_2PO_4 ve Merck marka 2,83 g Na_2HPO_4 tartılarak az miktarda suda çözüldü, hacmi deiyonize su ile 500 mL' ye tamamlandı.

3.3 Ekstraksiyon Çözücüsünün Hazırlanışı

Ekstraksiyon çözücüsünün hazırlanışı; bu çalışmada uygun ekstraksiyon çözücüsünün belirlenebilmesi amacı ile hazırlanan hidrofobik derin ötektik çözücüler (HDES' ler) mol oranları; 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olacak şekilde hazırlanmıştır.

HDES1' in hazırlanışı (1:1): Acros Organics marka Aliquat-336' dan 4.02 g ve Sigma Aldrich marka Pivalik asitten 1.02 g tartılarak, manyetik karıştırıcıda 90 dakika boyunca 200 rpm' de 50 °C karıştırılmıştır.

HDES2' nin hazırlanışı (1:2): Acros Organics marka Aliquat-336' dan 4.02 g ve Sigma Aldrich marka Pivalik asitten 2.04 g tartılarak, manyetik karıştırıcıda 90 dakika boyunca 200 rpm' de 50 °C karıştırılmıştır.

HDES3' ün hazırlanışı (1:3): Acros Organics marka Aliquat-336' dan 4.02 g ve Sigma Aldrich marka Pivalik asitten 3.06 g tartılarak, manyetik karıştırıcıda 90 dakika boyunca 200 rpm' de 50 °C karıştırılmıştır.

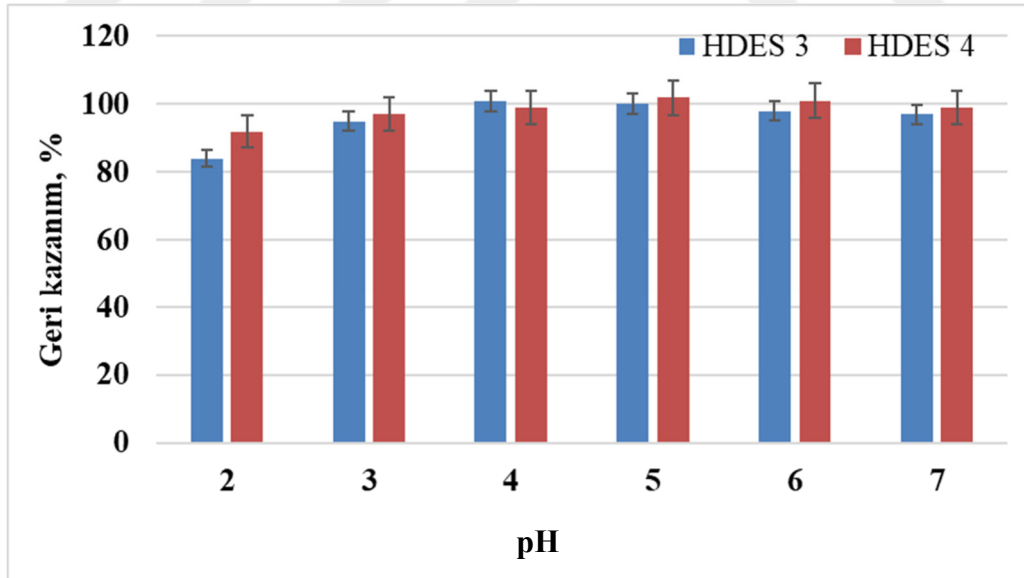
HDES4' ün hazırlanışı (1:4): Acros Organics marka Aliquat-336' dan 4.02 g ve Sigma Aldrich marka Pivalik asitten 4.08 g tartılarak, manyetik karıştırıcıda 90 dakika boyunca 200 rpm' de 50 °C karıştırılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Optimizasyon Basamakları

4.1.1. DES seçimi ve optimizasyonu

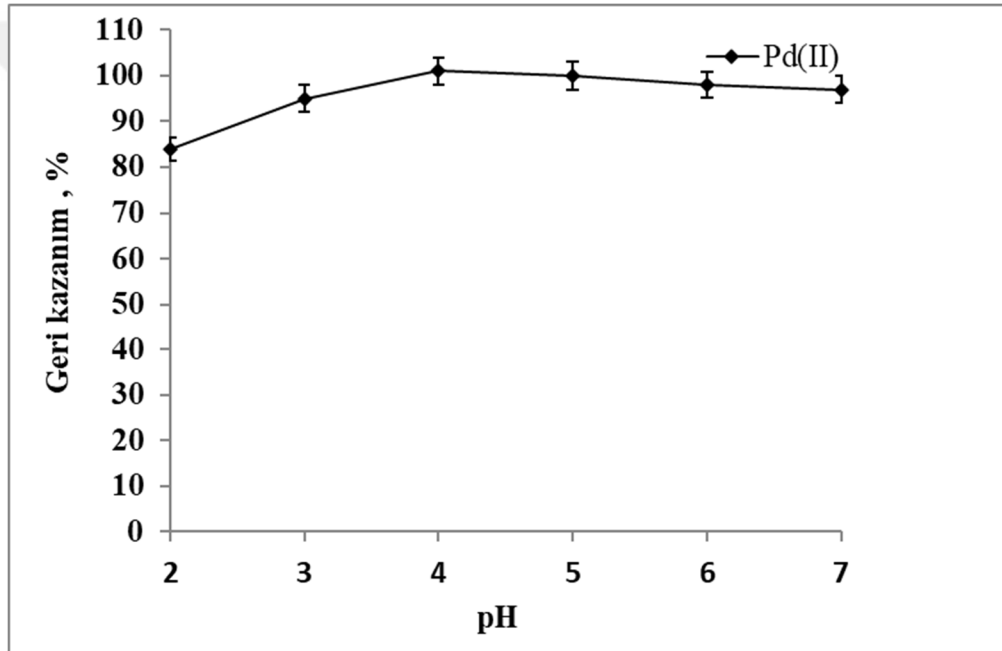
Optimizasyon çalışmalarının başında LPME yönteminde kullanılacak olan DES' in seçimi gelmektedir. Bu tez çalışmasında ekstraksiyon verimi üzerinde en uygun sonucun yakalanabilmesi için Aliquat 336 ve Pivalik Asit, 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 mol oranlarında hazırlandı. Hazırlanan hidrofobik derin ötektik çözücülerden HDES1 ve HDES2' nin viskozitelerinin çok yüksek olduğu gözlemlendiğinden Pd^{2+} nın ekstraksiyonuna uygun olmadığı sonucuna varıldı. HDES3 ve HDES4' ün ise Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi farklı pH aralıklarında ve her iki DES' ten 200 μ L kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda % 95' in üzerinde geri kazanım elde ettiği gözlemlendi. Fakat kimyasal tüketimi göz önünde bulundurulduğundan ve ayrıca çevreye dost bir yöntem geliştirilmeye çalışıldığından dolayı bu çalışmada HDES3' ün kullanımına karar verilmiştir.



Şekil 4.1. HDES3 ve HDES4' ün farklı pH' lar da geri kazanıma olan etkisi

4.1.2. pH etkisi

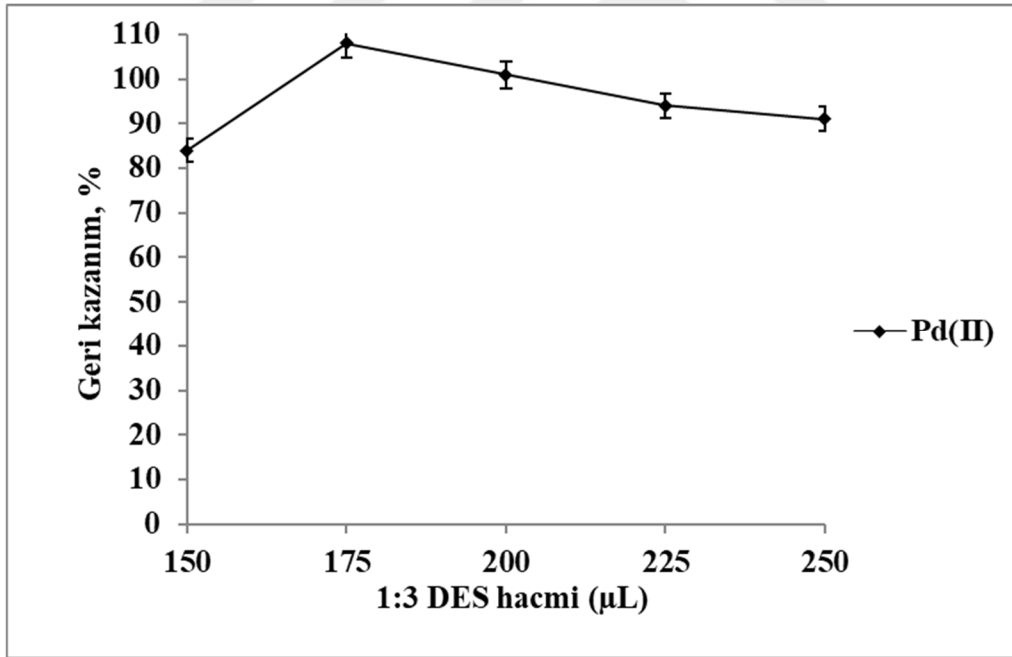
Zenginleştirme tekniklerinde metal bileşiklerinin yüksek verim ile geri kazanım elde edilmesi için numunenin pH' ı değerlendirilmesi gereken en önemli faktörlerden birisidir. Bu tez çalışmasında uygun pH' ın belirlenebilmesi için 50 ppb Pd²⁺ içeren 10 mL model çözeltilere çeşitli tampon çözeltiler ve 200 µL HDES3 eklenerek, pH 2-7 aralığında çalışmalar gerçekleştirildi. Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi, pH 3- 7 aralığında kantitatif geri kazanım sağlanmış olup, elde edilen sonuçlara göre de çalışmalar için en uygun pH 4 olarak seçildi.



Şekil 4.2. pH' ın paladyumun geri kazanımı üzerine etkisi (N=3, HDES3)

4.1.3 Ekstraksiyon çözücüsü hacminin etkisi

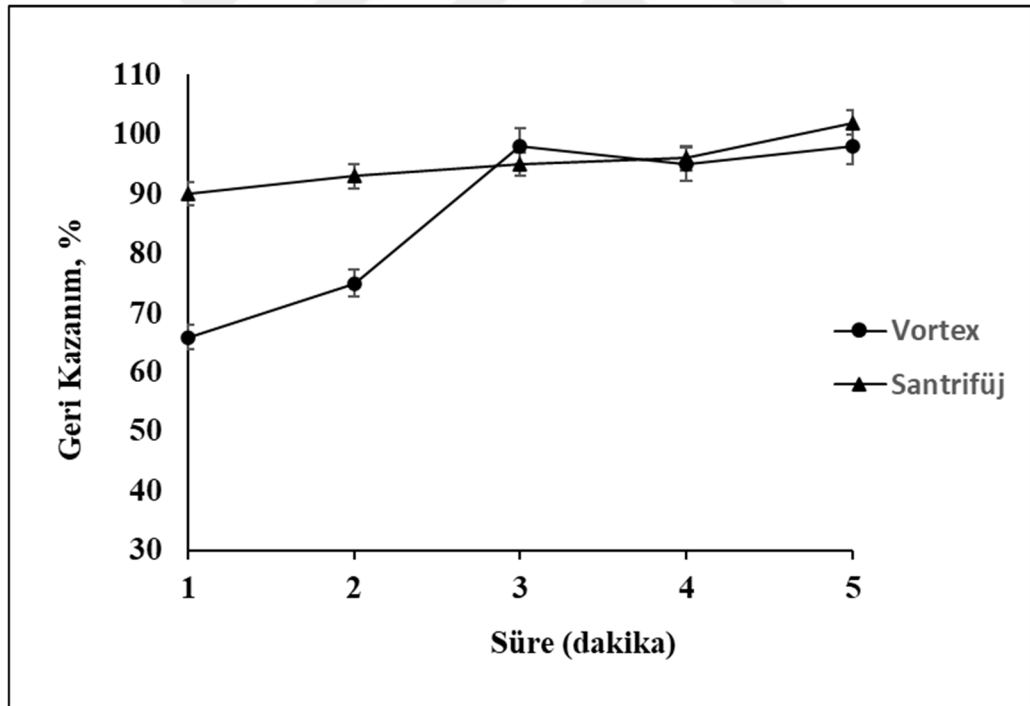
Sıvı faz mikroekstraksiyonda kullanılan ekstraksiyon çözücüsünün hacminin optimizasyonu yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmesi bakımından dikkat edilmesi gereken en önemli parametreler arasındadır. Bunun sebebi yüksek zenginleştirme faktörleri sağlanması ve analitin kantitatif olarak geri kazanımının istenmesidir. Bu nedenle tasarlanan vorteks destekli sıvı faz mikroekstraksiyon yönteminde 150 μL , 175 μL , 200 μL , 225 μL ve 250 μL hacimlerinde ekstraksiyon çözücüsü, 50 ppb Pd^{2+} içeren model çözeltilere eklendi. Şekil 4.3’ te görüldüğü gibi 150 μL , 175 μL , 200 μL , 225 μL ve 250 μL aralığında Pd^{2+} ’nın ekstraksiyon geri kazanımı artan ekstraksiyon hacmi ile 175 μL ’ ye kadar arttığı görüldü. 175 μL ’ den sonrasında ise geri kazanım oranlarında azalma olduğu gözlemlendi. Bu sebeple 175 μL ’ lik ekstraksiyon çözücüsü hacmi uygulanacak diğer optimizasyon adımları için en uygun hacim olarak seçildi.



Şekil 4.3. HDES3 hacminin Pd^{2+} geri kazanımı üzerine etkisi, N=3

4.1.4 Vorteks ve santrifüj süresinin Pd^{2+} un ekstraksiyon verimine etkisi

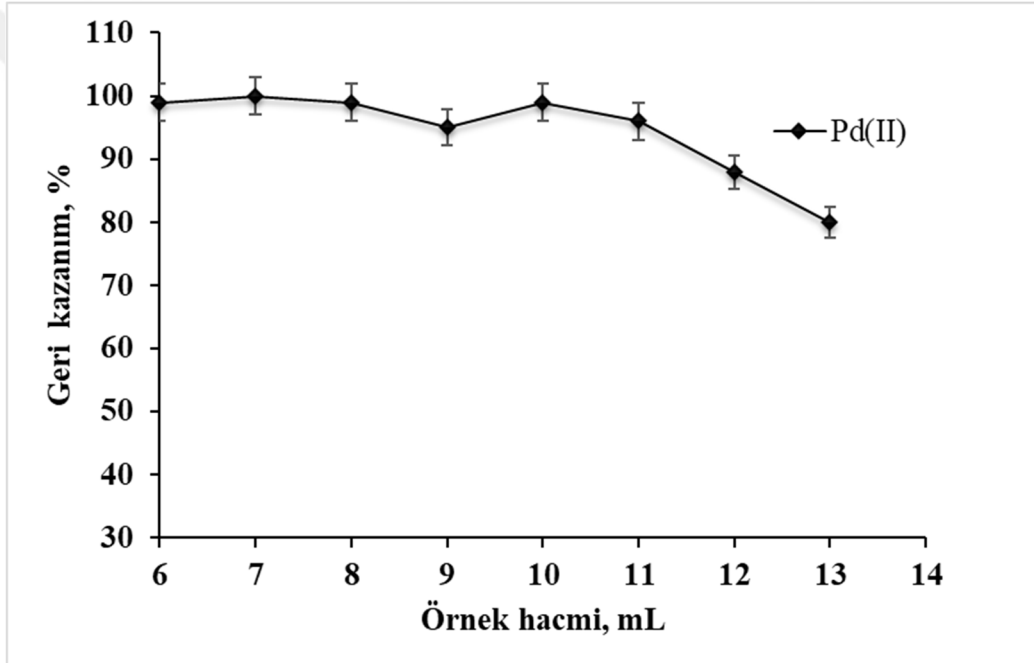
Ekstraksiyonun verimini artırmak ve ekstraksiyon süresini azaltmak için en büyük rollerden birini oynayan önemli bir diğer parametre ise çalkalama süresidir. Çalkalama basamağı, organik ekstraksiyon çözücüsü fazının sulu faz içerisinde homojen bir biçimde dağılması ve analitin kütle transferinin verimli ve hızlı bir biçimde gerçekleşmesi açısından önemli bir basamaktır. Bu sebeple, bu tez çalışmasında 1dk ve 5 dk arasında vorteks kullanılarak çalkalama süreleri ve 3500 rpm devirde 1-5 dk santrifüjleme süresinin paladyumun geri kazanımı üzerine tesiri değerlendirilmiştir. Şekil 4.4.'te gözlemlendiği üzere deneysel şartlar için 3 dakikalık vorteks ile çalkalama süresinin ve yine Şekil 4.4.' te görüldüğü gibi 5 dakikalık santrifüjleme süresinin paladyumun kantitatif olarak geri kazanılması için yeterli olduğu görülmüştür ve tüm çalışmalara elde edilen bu veriler ile devam edildi.



Şekil 4.4. Vorteksleme ve santrifüjleme süresinin ekstraksiyon verimine etkisi

4.1.5 Örnek hacmi

Sulu faz hacminin, organik fazın hacmine oranındaki artış, zenginleştirme faktörünü arttıracaktır. Bu tez çalışmasında, Pd^{2+} nın geri kazanımına örnek hacminin etkisi 6-13 mL değerleri aralıklarında denenmiştir. Şekil 4.5.' te gözlemlendiği üzere, örneğin hacmi 8-11 mL aralığındayken %95' in üstünde bir geri kazanım sağlandığı görülürken, 11 mL' den sonra gelen numune hacimlerinde geri kazanım oranında düşüşler olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar ışığında tespit edilen bulgulara göre örnek hacim 11 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.5. Örnek hacminin ekstraksiyon verimine etkisi

4.1.6 Matriks etkisi

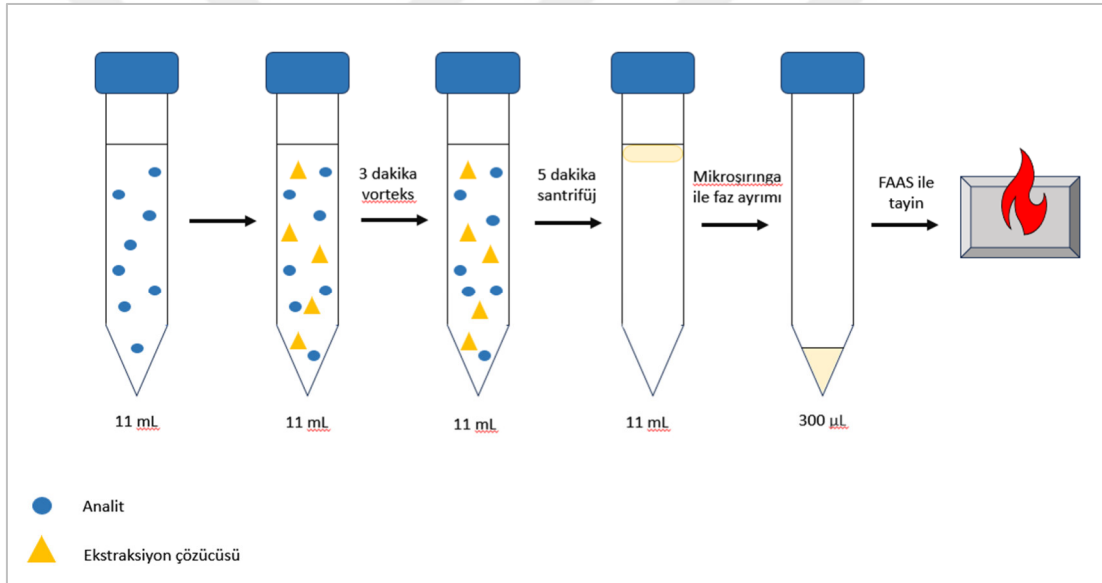
Gerçek numunelerde mevcut olan iyonlar analitin tayininde pozitif veya negatif sapmalara yol açabilir. Bunun tespit edilmesi amacı ile pH 4' te, 50 ppb paladyum içeren 11 mL model çözeltilere Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} iyonları eklenerek paladyumun geri kazanımı üzerine etkileri test edildi. Elde edilen bulgular Tablo 4.1.' de bulunmaktadır. Tablo 4.1' de verilen yabancı iyon derişimlerinin su örneklerinde Pd^{2+} analizine ciddi bir etkisi olmadığı görüldü.

Tablo 4.1. Matriks iyonlarının geri kazanımına etkisi, N=3

Eklenen iyon	Yabancı iyon derişimi,ppm	Pd^{2+} nın geri kazanımı, %
Na^+	2500	97±4
K^+	2500	98±4
Ca^{2+}	500	96±2
Mg^{2+}	500	98±3
Cl^-	2500	103±5
NO_3^-	500	98±3
SO_4^{2-}	500	99±4
PO_4^{3-}	500	98±4
CO_3^{2-}	500	98±2
Fe^{2+}	50	97±3
Cu^{2+}	50	95±2

4.1.7 Optimize edilmiş yöntem

50 ppb Pd^{2+} içeren ve pH 4' e tamponlanmış 11 mL model çözelti üzerine 175 μL ekstraksiyon çözücüsü eklendi. 3 dakika vorteks ile çalkalandı. Çalkalama sonrası ekstraksiyon çözücüsünün model çözelti içerisinde dağıldığı görüldü. Model çözelti (11 mL) 5 dakika boyunca 3500 rpm' de santrifüjlendi. Oluşan faz bir mikro şırınga yardımı ile çözeltiden ayrıldı ve 1 mol L^{-1} metanolde HNO_3 çözeltisi ile 300 μL ' ye tamamlandı. Seyreltilmiş fazda bulunan Pd^{2+} konsantrasyonu mikro enjeksiyon sistemine sahip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Çalışılan tekniğe ait adımlar Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. Çalışılan tekniğin adımları

4.1.8. Yöntemin analitik performansı

Tasarlanan LPME tekniğinin analitik olarak performansı seçilen optimum şartlar altında hesaplanmıştır. Yöntemin tekrarlanabilirlik oranı Pd^{2+} nın bulunduğu 11 mL' lik numunelerde test edildi. Bağıl standart sapma (RSD) %3,17 bulundu. Diğer analitik performans göstergeleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Analitik performans kriterleri bölüm 2.10.'da bulunan formüllere göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Yöntemin analitik performansı

Analit	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bağıl Standart Sapma (%)	Zenginleştirme Faktörü
Pd^{+2} (II)	8,56	28,5	3,17	37

4.1.9. Yöntemin çevresel su örneklerine uygulanması

Geliştirilen sıvı faz mikroekstraksiyonu yönteminde paladyumun tayini için oto yıkama, metal işleme ve oto parçalarının tamiratı gibi işlerle ilgilenen 10 farklı işletmeden atıksu örneği alınmıştır. Alınan su örnekleri filtre edilip asitlendirildikten sonra buzdolabında saklanmıştır. Daha sonra Bölüm 4.1.7’ de verilen optimizasyon adımları örneklerle uygulanmıştır.

Tablo 4.3. Atıksu örneklerine paladyum tayini için yöntemin uygulanması, N=3

Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ATIKSU ÖRNEKLERİ			
		1		2	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%) ^a	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Pd ²⁺ (II)	0	T.E.	-	1,91±0,1	-
	40	38,1±1,3	95	37,9±1,4	95
	80	77,7±2,9	97	78,7±2,0	98
Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ATIKSU ÖRNEKLERİ			
		3		4	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%) ^a	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Pd ²⁺ (II)	0	T.E.	-	T.E.	-
	40	38,2±1,6	96	38,7±1,4	97
	80	78,5±3,3	98	78,7±2,1	98
Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ATIKSU ÖRNEKLERİ			
		5		6	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%) ^a	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Pd ²⁺ (II)	0	T.E.	-	2,12±0,19	-
	40	39,3±1,5	98	37,9±1,9	95
	80	78,9±2,6	99	76,9±3,0	96

Tablo 4.3. (Devamı) Atıksu örneklerine paladyum tayini için yöntemin uygulanması, N=3

Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ATIKSU ÖRNEKLERİ			
		7		8	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%) ^a	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Pd⁺² (II)	0	T.E.	-	1,83±0,15	-
	40	38,5±1,5	96	38,1±1,4	95
	80	77,3±2,8	97	76,9±2,1	96
Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ATIKSU ÖRNEKLERİ			
		9		10	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%) ^a	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Pd⁺² (II)	0	T.E.	-	0,71±0,03	-
	40	38,5±1,1	96	38,8±1,8	97
	80	78,3±3,3	98	77,9±2,5	97

T.E.: Tayin edilemedi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bilinen ağır metallere olan Pd^{2+} bazı çevresel örneklerde varlığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Çevresel örnekler seçilirken paladyum kontaminasyonu olabilecek sektörler göz önünde bulundurulmuştur. Bu sebeple çevresel örnekler araba yıkama, bakım onarım ve metal işleme gibi faaliyetlerde bulunan yerlerden temin edilmiştir. Mevcut çevre örneklerinde metal iyonlarının tespit edilebilmesi için ICP-MS, ICP-MS, AAS gibi gelişmiş cihazlar kullanılmıştır. Her ne kadar gelişmiş ve modern yöntemler kullanılsa bile, bu yöntemler ile analiz basamağında analitin düşük derişim seviyesi ve analitin bulunduğu ortam önemli problemlerden birisidir. Analiti mevcut teknoloji ile analiz edebilmek ve analiz öncesinde daha tayin edilebilir hale getirmek için ekstra işlemler uygulamak gerekmektedir. Bu işlemlerin başında ayırma ve zenginleştirme adımı gelmektedir. Ayırma ve zenginleştirme adımı ile analizi gerçekleştirilecek olan madde hem analiz yöntemine uygun bir matrikse alınmış olur hem de daha düşük hacimde toplanarak zenginleştirilmiş olur. En bilinen ayırma ve zenginleştirme tekniklerinin denilince akla ilk mikroekstraksiyon metotları gelmektedir. Mikroekstraksiyon yöntemleri kolay, hızlı, düşük maliyetli ve çevre dostu olmasından dolayı tercih edilebilir yöntemlerdir.

Bu avantajlarından dolayı, bu tez çalışmasında paladyumun çevresel atık su numunelerinde tayin edilebilmesi için yeni bir LPME metodu geliştirilmiştir. Paladyumun tayininde FAAS kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak derin ötektik çözücüler tercih edilmiştir. Çalışmalarda ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmak üzere Aliquat-336 ve Pivalik Asit, 1:3 oranında kullanılarak yeni bir derin ötektik çözücü sentezlenmiştir. Bu mikroekstraksiyon yönteminde ekstraksiyon çözücüsü hacmi, pH etkisi, vorteks süresi ve santrifüj sürelerinin etkisi, örnek hacmi, matriks etkisi gibi geliştirilen yönteme etki eden bazı parametreler optimize edilmiştir.

İlk olarak ekstraksiyon çözücüsü hacminin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü hacmi yüksek zenginleştirme değerleri elde edebilmek ve analitin kantitatif olarak geri kazanılması için en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle uygulanan vorteks destekli LPME metodunda 150 µL, 175 µL, 200 µL, 225 µL ve 250 µL hacimlerinde ekstraksiyon çözücüsü, 200 µL Pd²⁺ içeren model çözeltilere eklenmiştir. Şekil 4.3' te görüldüğü gibi 175 µL' den sonra geri kazanım değerlerinde düşme olduğu gözlemlendiği için 175 µL' lik ekstraksiyon çözücüsü hacmi uygulanacak olan diğer parametreler için uygun hacim olarak belirlenmiştir.

Ayırma ve zenginleştirme tekniklerinde metal bileşiklerinin yüksek bir verimle elde edilmesi için numunenin pH' ı en önemli faktörlerdendir. Bu tez çalışmasında uygun pH' ın belirlenebilmesi için pH 2-7 aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi çalışmalar için en uygun pH 4 seçilmiştir.

Sulu faz ve organik fazın etkin biçimde karışım sağlaması, çözelti kütle transferinin oluşması için vorteks ile çalkalama süresi önemli bir kriterdir. Bu sebeple, araştırmada 1dk ve 5 dk arasında vorteksleme ve 3500 rpm' de santrifüjleme sürelerinin geri kazanım kapasitesine etkisi değerlendirildi. Şekil 4.4.'te gözlemlediğimiz gibi deney şartları için 3 dakikalık vorteks ile çalkalama ve Şekil 4.4.' te görüldüğü gibi 5 dakikalık santrifüjleme süresinde en yüksek geri kazanım oranına ulaştığı görülmüş ve çalışmaların tamamı bu değerler kullanılarak yapılmıştır.

Sulu fazın hacminin organik fazın hacmine oranında oluşan yükselme, zenginleştirme faktörünü yükseltecektir, fakat bu durum belli bir ekstraksiyon süresi içerisinde ekstraksiyon verimini düşürebilmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen verilere göre de numunenin son hacmi 11 mL seçildi.

Su numuneleri içeriğinde var olabilecek bazı iyonların girişim etkisi oluşturarak negatif ya da pozitif sapmalara yol açabilir. Bu sebeple gerçek numuneler üzerinde tasarlanan teknik uygulanırken matriksten doğabilecek etki göz ardı edilmemelidir. Tablo 4.1' de gözlemlendiği üzere, verilen çözeltelerde kullanılan birden fazla iyonun, su numunelerinde Pd²⁺ analizine ciddi bir etkisinin olmadığı görüldü.

Optimizasyonu tamamlanmış yöntemin, gözlenebilme sınırı ($8.56 \mu\text{g L}^{-1}$), tayin sınırı ($28.5 \mu\text{g L}^{-1}$), bağıl standart sapma (% 3.17) ve zenginleştirme faktörü (37) hesaplanmıştır.

Tasarlanan metot araba yıkama, bakım onarım ve metal işleme faaliyetlerinden dolayı oluşan atık su örneklerine uygulandı. Tayin edilen atıksu örneklerinde paladyum varlığına rastlanılamadı. Deney sonuçları, geliştirilen LPME tekniği Pd^{2+} nın atık su numunelerinden ekstraksiyonu ve mikro enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizi için hızlı, kolay ve hassas bir yöntem olduğunu ispat etti. Ayrıca geliştirilen bu teknik literatürde yer alan daha önce çalışılmış olan bazı çalışmalar ile (Tablo 5.1.) kıyaslandığında daha düşük gözlenebilme sınırına, daha yüksek tekrarlanabilirliğe ve daha iyi zenginleştirme faktörüne sahip olması gibi avantajları bünyesinde barındırır. Literatürde yer alan sıvı faz mikroekstraksiyon çalışmalarında ekstraksiyon çözücüsünün su numunelerinde karışmasını sağlamak için çoğunlukla bir dispersif çözücü kullanıldığı görülmüştür. Fakat geliştirilen bu yöntemde ekstraksiyon çözücüsünün dağıtılması için ilave bir kimyasala gerek duyulmamıştır ve sadece vorteks ile çalkalayarak DES3' ün örnekler içerisinde dağılımı sağlanmıştır. Birçok çalışmada paladyumun mikroekstraksiyon yöntemleri kullanılarak zenginleştirilmesinde bir ligant kullanarak metalin kompleksi oluşturulduktan sonra zenginleştirilmiştir. Ancak bizim çalışmamızda herhangi bir ligant kullanılmadan paladyum geliştirilen yöntemle tayin edilmiştir. Bu sebeple geliştirdiğimiz metot, kullanılan kimyasal madde miktarını ciddi oranda düşürdüğü için daha çevreye dost ve maliyeti düşük bir metot olduğunu gözler önüne sermektedir.

Tablo 5.1. Geliştirilen yöntemin literatürde yer alan diğer LPME çalışmalarıyla karşılaştırılması

Element	Metod	Teknik	Ekstraksiyon çözücüsü	Dağıtıcı	G.S.	Z.F.	RSD %	Referans
Pd, Co	DLLME	FO- LADS	1,2- diklorobenzen	Ethanol	0,25 µg L ⁻¹ 0,2 µg L ⁻¹	162 165	-	Shokoufi ve ark., 2007.
Pd	DLLME	FAAS	Tiyoridazin, HCL, CHCl ₃	Ethanol	90	45,7	0,7	Kokya & Farhadi, 2009.
Pd	DLLME	FAAS	CCl ₄	Ethanol	1,4	16	1,5 2 µg mL ⁻¹	Mohammad ve ark., 2010.
Pd	UIS- DSSME	FAAS	PTC, [C mim][Tf 6 N]	Ethanol	11	52	3,1 50 µg L ⁻¹	Çıtak & Tüzen, 2015.
Pd	IL- DLLME	FAAS	1-heksil-3- metilimidazol yum hekzaflorofosf at [Hmim][PF ₆]	Ethanol	3,2	16,2	1,2 50 µg L ⁻¹	Bahar & Zakerian, 2014
Pd	DLLME	FAAS	HDES3	-	8,56	37	3,17	Bu çalışma

G.S: Gözlenebilme Sınırı, Z.F.: Zenginleştirme Faktörü, RSD: Bağlı Standart Sapma

6. KAYNAKLAR

- Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., Tambyrajah, V., 2003. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 70-71.
- Abeer, M. M., Rewatkar, P., Qu, Z., Talekar, M., Kleitz, F., Schmid, R., Lindén, M., Kumeria, T., Popat, A., 2020. Silica nanoparticles: A promising platform for enhanced oral delivery of macromolecules. *Journal of Controlled Release*, 326, 544-555.
- Ahmadi, M., Elmongy, H., Madrakian, T., Abdel-Rehim, M., 2017. Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, 958, 1-21.
- Akkaya, E., Chormey, D.S., Bakirdere, S., 2017. Sensitive determination of cadmium using solidified floating organic drop microextraction-slotted Quartz tube-flame atomic absorption spectroscopy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, 513.
- Akkaya, E., Kasa, N.A., Cetin, G., Bakirdere, S., 2017. A new method for the determination of cadmium at ultratrace levels using slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with stearic acid coated magnetite nanoparticles. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 2433-2438.
- Alver, E., Demirci, A., Özcimder, M., 2012. Microextraction Methods. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Yahşıhan, Kırıkkale. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 1 (30), 75-90.
- Anjos, J.P., de Andrade, J.B., 2014. Determination of nineteen pesticides residues (organophosphates, organochlorine, pyrethroids, carbamate, thiocarbamate and strobilurin) in coconut water by SDME/GC-MS. *Microchemical Journal*, 112, 119-126.
- Anthemidis, A.N., Ioannou, K.-I.G., 2009. Recent developments in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination. A review. *Talanta*, 80(2), 413-421.
- Arinbruster, D.A., Tillman, M.D., ve Hubbs, L.M., 1994. Limit of Detection (LOD)/Limit of Quantitation (LOQ): Comparison of the Empirical and the Statistical Methods Exemplified with GC-MS Assays of Abused Drugs. *Clinical Chemistry*, 40 (7), 1233- 1238.
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Analytical Chemistry*, 62, 2145-2148.
- Asgharinezhad, A.A., Mollazadeh, N., Ebrahimzadeh, H., Mirbabaei, F., Shekari, N., 2014. Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phase extraction as a novel technique for coextraction of acidic and basic drugs from biological fluids and waste water. *Journal of Chromatography A*, 1338, 1-8.
- Aydın, I., Chormey, D.S., Budak, T., Fırat, M., Turak, F., Bakirdere, S., 2017. Development of an Accurate and Sensitive Analytical Method for the Determination of Cadmium at Trace Levels Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on the Solidification of Floating Organic Drops Combined with Slotted Quartz Tube Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of AOAC International*, 101 (3), 843-847.

- Aydin, F., Yilmaz, E., Soylak, M., 2018. Vortex assisted deep eutectic solvent (DES)-emulsification liquid-liquid microextraction of trace curcumin in food and herbal tea samples. *Food Chemistry*, 243, 442–447.
- Bahar, S., Zakerian, R., 2014. Ionic Liquid Based Dispersive Liquid Liquid Microextraction and Enhanced Determination of the Palladium in Water, Soil and Vegetable Samples by FAAS. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kurdistan, Iran. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33 (4), 51-58.
- 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.
- Bao, Y., Wen, T., Samia, A.C.S., Khandhar, A., Krishnan, K.M., 2016. Magnetic Nanoparticles: Material Engineering and Emerging Applications in Lithography and Biomedicine. *Journal of Materials Science*, 51, 513-553.
- Bapat, G., Labade, C., Chaudhari, A., Zinjarde, S., 2016. Silica nanoparticle based techniques for extraction, detection, and degradation of pesticides. *Advances in Colloid and Interface Science*, 237, 1–14.
- Bengtsson, G., 2019. Hypothetical Thresholds for Effects of Platinum Group Elements. *Environment and Pollution*, 8 (1), 39-53.
- Betz, J.M., Brown, P.N., Roman, M.C., 2011. Accuracy, Precision, and Reliability of Chemical Measurements in Natural Products Research. *Fitoterapia*, 82 (1), 44-52.
- Bidabadi, M.S., Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., 2009. Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 291-296.
- Biparva, P., Matin, A.A., 2012. Microextraction Techniques as a Sample Preparation Step for Metal Analysis. *InTech*, 61-88.
- Buszewski, B., Szultka, M., 2012. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. *Analytical Chemistry*, 42 (3), 198–213.
- Büyüktiryaki, S., Keçili, R., Hussain, C.M., 2020. Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 127, 115893.
- Campillo, N., Viñas, P., Šandrejová, J., Andruch, V., 2017. Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52 (4), 267-415.
- Carabajal, M., Teglia, C.M., Cerutti, S., Culzoni, M.J., Goicoechea, H.C., 2020. Applications of liquid-phase microextraction procedures to complex samples assisted by response surface methodology for optimization *Microchemical Journal*, 152, 104436.
- Carasek, E., Morés, L., Merib, J., 2018. Basic principles, recent trends and future directions of microextraction techniques for the analysis of aqueous environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 19, e00060.
- Castro, M.D.L., Molina, M.A., 2012. Green Sample Preparation with NonChromatographic Separation Techniques. In: *Handbook of Green Analytical Chemistry*, 125- 152.

- Chammui, Y., 2016. Single-drop microextraction for extraction of some phenolic contents leached from bottle water samples. *International Food Research Journal*, 23 (4), 1609-1613.
- Chamsaz, M., Eftekhari, M., Eftekhari, A. and Yekkebashi, A., 2013. 2-Nitroso-1-naphthol as a selective reagent for preconcentration of cobalt by vortex assisted combined with solidification of organic droplet and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 9067-9075.
- Chen, S., Zhu, S., ve Lu, D., 2015. Solidified floating organic drop microextraction for speciation of selenium and its distribution in selenium-rich tea leaves and tea infusion by electrothermal vapourisation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Food Chem.* 169, 156–161.
- Chen, T., Zhao, C.-Q., Han, L.-B., 2018. Hydrophosphorylation of Alkynes Catalyzed by Palladium: Generality and Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 140 (8), 3139-3155.
- Chormey, D.S., Bakırdere, S., 2018. Principles and Recent Advancements in Microextraction Techniques. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, 257-294.
- Chormey, D.S., Ozturk Er, E., Erarpat, S., Ozzeybek, G., Arı, B., Bakırdere, S., 2018. A novel analytical approach for the determination of parathion methyl in water: quadrupole isotope dilution mass spectrometry-dispersive liquid-liquid microextraction using multivariate optimization. *Analyst*, 143, 1141-1146.
- Chormey, D.S., Zaman, B.T., Kasa, N.A., Bakırdere, S., 2020. Liquid phase microextraction strategies and their application in the determination of endocrine disruptive compounds in food samples, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 128, 115917.
- Chormey, D.S., Bakırdere, S., 2018. Principles and recent advancements in microextraction techniques. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 81, 257-294.
- Crosera, M., Mauro, M., Bovenzi, M., Adami, G., Baracchini, E., Maina, G., Filon, F. L., 2018. In vitro permeation of palladium powders through intact and damaged human skin. *Toxicology Letters*, 287, 108-112.
- Çıtak, D., Tüzen, M., 2015. Ultrasonication ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of palladium in water samples and determination of micro sampler system assisted FAAS. *Desalination and Water Treatment*, 53, 2686–2691.
- Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., 2010. Recent development in liquid phase microextraction 426 for determination of trace level concentration of metals; A review. *Analytica Chimica Acta*, 658 (2), 107-119.
- De Dios, S. 2013. Phase Equilibria for Extraction Processes with Designer Solvents. University of Santiago De Compostela, School of Engineering, Department of Chemical Engineering, Spain.
- De Jager, L.S., Andrews, A.R.J., 2001. Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME). *Analyst*, 126, 1298-1303.
- Demirok, O., 2019. Katılma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniği ile nikelin çeşitli su örneklerinde ayrılması, zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini. Yüksek Lisans Tezi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Tokat.

- Deng, J., Yang, Y., Wang, X., Luan, T., 2014. Strategies for coupling solid-phase microextraction with mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 55, 55–67.
- Dietz, C., Sanz, J., Cámara C., 2006. Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related technique. *Journal of Chromatography A*, 1103 (2), 183–192.
- dos Anjos, J.P., de Andrade, J.B., 2015. Simultaneous determination of pesticide multiresidues in white wine and rosé wine by SDME/GC-MS. *Microchemical Journal*, 120, 69-76.
- Elçi, L., 1983. Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini. *Bilim Uzmanlığı Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Emsley, J., 2001. *Nature's building blocks*. Oxford University Press, 305-308, New York.
- Farajzadeh, M. A., Goushjuui, L., 2008. Study of menthol as a green extractant in dispersive liquid-liquid microextraction; Application in extraction of phthalate esters from pharmaceutical products. *Analytical Methods*, 5 (8), 1975–1982.
- Ferrone, V., Genovese, S., Carlucci, M., Tiecco, M., Germani, R., Preziuso, F., Taddeo, V. A., 2018. A green deep eutectic solvent dispersive liquidliquid microextraction (DES-DLLME) for the UHPLC-PDA determination of oxyprenylated phenylpropanoids in olive, soy, peanuts, corn, and sunflower oil. *Food Chemistry*, 245, 578–585.
- Firat, M., Bakırdere, S., Fındıkoğlu, M.S., Kafa, E.B., Yazıcı, E., Yolcu, M. Büyükpınar, Ç., Chormey, D.S., Sel, S., Turak, F., 2017. Determination of trace amount of cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 129, 37-41.
- Florindo, C., Branco, L.C. and Marrucho, I.M., 2019. Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents. *ChemSusChem*, 12 (8), 1549–1559.
- Frazezy, P.A., Barkley, R.M., Sievers, R.E., 1998. Solid-phase microextraction with temperature programmed desorption for the analysis of iodination disinfection byproducts. *Analytical Chemistry*, 70 (3), 638–644.
- Gholivand, M.B., Piryaei, M., Abolghasemi, M.M., Papzan, A., 2013. Comparison of microwave-assisted headspace single-drop microextraction (MA-HS-SDME) with hydrodistillation for the determination of volatile compounds from Prangos uloptera. *Journal of Essential Oil Research*, 25 (1), 49-54.
- Ghorbani, M., Aghamohammadhassan, M., Chamsaz, M., Akhlaghi, H., Pedramrad, T., 2019. Dispersive solid phase microextraction. *TrAC Trends Analytical Chemistry*, 118, 793–809.
- Gorynski, K., 2019. A critical review of solid-phase microextraction applied in drugs of abuse determinations and potential applications for targeted doping testing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 112, 135-146.
- Hashemi, B., Zohrabi, P., Kim, K.H., Shamsipur, M., Deep, A., Hong, J., 2017. Recent advances in liquid-phase microextraction techniques for the analysis of environmental pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 83-95.
- He, Y., Lee, H.K., 1997. Liquid-Phase Microextraction in a Single Drop of Organic Solvent by Using a Conventional Microsyringe. *Analytical Chemistry*, 69 (22), 4634-4640.

- Heyden, Y.V., Boque, R., 2009. The Limit of Detection. *LCGC Europe*, 22 (2), 82–85.
- Huang, S., Chen, G., Ye, N., Kou, X., Zhu, F., Shen, J., Ouyang, G., 2019. Solid-phase microextraction: An appealing alternative for the determination of endogenous substances – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1077, 67–86.
- Jalili, V., Barkhordari, A., Ghiasvand, A., 2020. Solid-phase microextraction technique for sampling and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *Microchemical Journal*, 157, 104967.
- Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., 1996. Solvent Microextraction into a Single Drop. *Analytical Chemistry*, 68 (13), 2236-2240.
- Kaiser, H., 1973. Guiding concepts relating to trace analysis. *Pure Appl. Chem.*, 34 (1), 35-62.
- Karlberg, B., Thelander, S., 1978. Extraction based on the flow-injection principle: Part I. Description of the extraction system. *Analytica Chimica Acta*, 98 (1), 1-7.
- Kartal, A. A., 2012. Bazı Fenolik Bileşiklerin Kromatografik Tayinleri. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Khalili Zanjani, M.R., Yamini, Y., Shariati, S., Jonsson, J.A., 2007. A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. *Analytica Chimica Acta*, 585 (2), 286-293.
- Khan, W.A., Arain, M.B., Soylak, M., 2020. Nanomaterials-based solid phase extraction and solid phase microextraction for heavy metals food toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 145, 111704.
- Kokya, A. T., 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.
- Li, S., Yang, X., Hu, L., Cui, X., Zhang, S., Lu, R., Gao, H., 2014. Directly suspended-solidified floating organic droplets for the determination of fungicides in water and honey samples. *Analytical Methods*, 6 (18), 7510- 7517.
- Li, T., Song, Y., Li, J., Zhang, M., Shi, Y., Fan, J., 2020. New low viscous hydrophobic deep eutectic solvents in vortex-assisted liquid-liquid microextraction for the determination of phthalate esters from food-contacted plastics. *Food Chemistry*, 309, 125752.
- Li, X., Xue, A., Chen, H., Li, S., 2013. Low-density solvent-based dispersive liquid–liquid microextraction combined with single-drop microextraction for the fast determination of chlorophenols in environmental water samples by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A*, 1280, 9-15.
- Li, Y., Zhang, T., Liang, P., 2005. Application of continuous-flow liquidphase microextraction to the analysis of volatile halohydrocarbons in water. *Analytica Chimica Acta*, 536, 245-249.
- Liu, S., Dasgupta, P.K., 1995. Liquid Droplet. A Renewable Gas Sampling Interface. *Analytical Chemistry*, 67, 2042-2049.
- Liu, W., Lee, H.K., 2000. Continuous-Flow Microextraction Exceeding1000- Fold Concentration of Dilute Analytes. *Analytical Chemistry*, 72 (18), 4462-4467.
- Liu, Y., He, M., Chen, B., Hu, B., 2015. Solidification of floating organic drop microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection for the analysis of organophosphorus pesticides in water samples. *Analytical Methods*, 7, 6182-6189.

- Looby, N.T., Tascon, M., Acquaro, V.R., Reyes-Garcés, N., Vasiljevic, T., Gomez-Rios, G.A., Wąsowicz, M., Pawliszyn, J., 2019. Solid phase microextraction coupled to mass spectrometry via a microfluidic open interface for rapid therapeutic drug monitoring. *Analyst.*, 12, 3721–3728.
- Malik, A.K., Kaur, V., Verma, N., 2006. A review on solid phase microextraction High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions. *Talanta*, 68 (3), 842–849.
- Memon, Z.M., Yilmaz, E., Soylak, M., 2017. Switchable solvent based green liquid phase microextraction method for cobalt in tobacco and food samples prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 459-464.
- Mohammad, S. Z., Afzali, D., Taher, A.M., Baghelani, Y. M., 2010. Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction. *Microchim Acta*, 168, 123–128.
- 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.
- Murray, D., 1979. Rapid micro extraction procedure for analyses of trace amounts of organic compounds in water by gas chromatography and comparisons with macro extraction methods. *Journal of Chromatography A*, 177, 135-140.
- Musteata, F.M., Pawliszyn, J., 2005. Assay of stability, free and total concentration of chlorhexidine in saliva by solid phase microextraction. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 37 (5), 1015–1024.
- Okçu, P.F., Levent, P., Ceren, A., Hasan, E., Nil, E.F., 2014. Preconcentration and Determination of Endocrine Disruptor Pesticides in Well Water by Solidified Floating Organic Drop Microextraction. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42 (9), 1284-1291.
- Olariu, R.I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C., 2010. Sample preparation for trace analysis by chromatographic method. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33 (9-12), 1174–1207.
- Ortega-Zamora, C., González-Sálamo, J., González-Sálamo, J., Hernández-Sánchez, C., Hernández-Sánchez, C., Hernández-Borges, J., Hernández-Borges, J., 2020. Menthol Based Deep Eutectic Solvent Dispersive Liquid-Liquid Microextraction: A Simple and Quick Approach for the Analysis of Phthalic Acid Esters from Water and Beverage Samples. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8 (23), 8783–8794.
- Pakade Y.B., Tewary D.K., 2010. Development and applications of singledrop microextraction for pesticide residue analysis: A review. *Journal of Separation Science*, 33 (23-24), 3683-3691.
- Pano-Farias, N. S., Ceballos-Magaña, S. G., Muñiz-Valencia, R., Jurado, J. M., Alcázar, Á., Aguayo-Villarreal, I. A., 2017. Direct immersion single drop micro-extraction method for multi-class pesticides analysis in mango using GC–MS. *Food Chemistry*, 237, 30-38.
- Parham, H., Pourreza, N., Rahbar, N., 2009. Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3), 588-592.

- Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., 2008. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. *Journal Chromatography A*, 1184 (1-2), 132-142.
- Piao, X., Bi, J., Yang, C., Wang, X., Wang, J., Li, D., 2011. Automatic heating and cooling system in a gas purge microsyringe extraction. *Talanta*, 86, 142-147.
- Pohl, P., 2009. Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines. *Food Chemistry*, 114 (3), 765-1172.
- Poole, C.F., 2003. New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends Analytical Chemistry*, 22 (6), 362–373.
- Psillakis, E., Yiantzi, E., Sanchez-Prado, L., Kalogerakis, N., 2012. Vacuumassisted headspace solid phase microextraction: Improved extraction of semivolatiles by non-equilibrium headspace sampling under reduced pressure conditions. *Analytica Chimica Acta*, 742, 30-36.
- Pyrzynska, K., Kubiak, A., Wysocka, I., 2016. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. *Talanta*, 154, 15–22.
- Romero, J., López, P., Rubio, C., Batlle, R., Nerín, C., 2007. Strategies for single-drop microextraction optimisation and validation: Application to the detection of potential antimicrobial agents. *Journal of Chromatography A*, 1166 (1-2), 24-29.
- Ruesgas-Ramon, M., Figueroa-Espinoza, M.C., Durand, E., 2017. Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65 (18), 3591-3601.
- Rutkowska, M., Dubalska, K., Konieczka, P. and Namieśnik, J., 2014. Microextraction Techniques Used in the Procedures for Determining Organomercury and Organotin Compounds in Environmental Samples. *Molecules*, 19 (6), 7581-7609.
- Rutkowska, M., Płotka-Wasyłka, J., Sajid, M., Andruch, V., 2019. Liquid-phase microextraction: A review of reviews. *Microchemical Journal*, 149, 103989.
- S., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116, (1-2), 1-9.
- Sadeghi, S., Sheikhzadeh, E. 2009., Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3), 861-868.
- Sajid, M., Nazal, M.K., Ihsanullah, I., 2021. Novel materials for dispersive (micro) solidphase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1141, 246–262.
- Seresthi, H., Khojeh, V. and Samadi, S., 2011. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction coupled with inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. *Talanta*, 83 (3), 885-890.
- Sharifi, V., Abbasi, A., Nosrati, A., 2016. Application of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction techniques in analytical toxicology. *Journal of Food and Drug Analysis*, 24 (2), 264-276.
- Shishov, A., Bulatov, A., Locatelli, M., Carradori, S., Andruch, V., 2017. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchemical Journal*, 135, 33-38.

- 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.
- Sobhi, H.R., Yamini, Y., Esrafil, A., Adib, M., 2008. Extraction and determination of 2-pyrazoline derivatives using liquid phase microextraction based on solidification of floating organic drop. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 48 (4), 1059-1063.
- Soylak, M., Khan, M., Yilmaz, E., 2016. Switchable solvent based liquid phase microextraction of uranium in environmental samples: a green approach. *Analytical Methods*, 8 (5), 979-986.
- Sun, X., Zhu, F., Xi, J., Lu, T., Liu, H., Tong, Y., Ouyang, G., 2011. Hollow fiber liquid-phase microextraction as clean-up step for the determination of organophosphorus pesticides residues in fish tissue by gas chromatography coupled with mass spectrometry. *Marine pollution bulletin*, 63 (5-12), 102-107.
- Tarkan, H.M., Finch, J.A., 2005. Air-assisted solvent extraction: towards a novel extraction process. *Minerals Engineering*, 18(1), 83-88.
- Tsoukali, H., Raikos, N., Theodoridis, G., Psaroulis, D., 2004. Headspace solid phase microextraction for the gas chromatographic analysis of methyl-parathion in post-mortem human samples: Application in a suicide case by intravenous injection. *Forensic Science International*, 143, (2–3), 127-132.
- Turan, N.B., Chormey, D.S., Büyükpınar, Ç., Engin, G.O., Bakirdere, S., 2017. Quorum sensing: Little talks for an effective bacterial coordination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 91, 1-11.
- Tüzen, M., Çıtak, D., Mendil, D., Soy lak, M., 2009. Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination. *Talanta*, 78 (1), 52-56.
- Van Osch, D.J., Parmentier, D., Dietz, C.H., van den Bruinhorst, A., Tuinier, R., Kroon, M. C., 2016. Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents. *Chemical Communications*, 52 (80), 11987-11990.
- Vandecasteele, C., Block, C.B., 1997. Modern methods for trace element determination. Chichester: John Wiley and Sons, 1-7.
- Vanderveen, J.R., Durelle, J., Jessop, P.G., 2014. Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents. *Green Chemistry*, 16 (3), 1187-1197.
- Vinas, P., Campillo, N., Andruch, V., 2015. Recent achievements in solidified floating organic drop microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 68, 48-77.
- Wang, M., Peng, M.L., Cheng, W., Cui, Y.L., Chen, C., 2011. A novel approach for transferring oleic acid capped iron oxide nanoparticles to water phase. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (4), 3688-3691.
- Wang, J., Du, Z., Yu, W., Qu, S., 2012. Detection of seven pesticides in cucumbers using hollow fibre-based liquid-phase microextraction and ultrahigh pressure liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1247, 10-17.
- Wang, H., Hu, L., Liu, X., Yin, S., Lu, R., Zhang, S., ... Gao, H., 2017. Deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of ultraviolet filters in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1516, 1–8.

- 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.
- Wen, X., Deng, Q., Wang, J., Yang, S. and Zhao, X., 2013. A new coupling of ionic liquid based-single drop microextraction with tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105, 320-325.
- Xie, M.Y., Huang, G.Y., Lin, Z.Y., Sun, X.F., Wu, C.C., Liu, Y.W., Liu, Zeng, E.Y., 2022. Insufficient evidence to link human exposure to heavy metals with biomarkers of glioma. *Journal of Hazardous Materials*, 447, 130779.
- Xingguang, S., Meijia, W., Yihua, Z., Hangi, Z., Qinhan, J., 2003. Semionline preconcentration of Cd, Mn and Pb on activated carbon for GFASS. *Talanta*, 59 (5), 989–997.
- Xu, J., Zheng, J., Tian, J., Zhu, F., Zeng, F., Su, C., Ouyang, G., 2013. New materials in solidphase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 47, 68–83.
- Yan, H., Cheng, X., Liu, B., 2011. Simultaneous determination of six phthalate esters in bottled milks using ultrasound-assisted dispersive liquid– liquid microextraction coupled with gas chromatography. *Journal of Chromatography B*, 879 (25), 2507-2512.
- Yang, M., Zhang, P., Hu, L., Lu, R., Zhou, W., Zhang, S., Gao, H., 2014. Ionic liquid-assisted liquid-phase microextraction based on the solidification of floating organic droplets combined with high performance liquid chromatography for the determination of benzoylurea insecticide in fruit juice. *Journal of Chromatography A*, 1360, 47-56.
- Yazdi, A.S., Amiri, E.H., 2010. Liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29 (1), 1–14.
- Yiping, H., Caiyun, W., 2010. Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride. *Analytica Chimica Acta*, 661 (2), 161-166.
- Zainal-Abidin, M.H., Hayyan, M., Hayyan, A., Jayakumar, N.S., 2017. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 979, 1-23.
- Zang, X.H., Wu, Q.H., Zhang, M.Y., Xi, G.H., Wang, Z., 2009. Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37 (22), 161-168.
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., Jérôme, F. 2012. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41 (21), 7108–7146.
- Zhang, Y., Lee, H.K., 2012. Determination of ultraviolet filters in water samples by vortex-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1249, 25-31.
- Zhao, E., Han, L., Jiang, S., Wang, Q., Zhou, Z., 2006. Application of a singledrop microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in juice. *Journal of Chromatography A*, 1114 (2), 269-273.