

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRESEL SU ÖRNEKLERİNDEKİ**  
**URANYUMUN ÇEŞİTLİ MİKRO**  
**EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ İLE**  
**DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK**  
**TAYİNİ**

**Filiz TAHİROĞLU TARHAN**

**Ağustos, 2018**  
**İZMİR**

**ÇEVRESEL SU ÖRNEKLERİNDEKİ  
URANYUMUN ÇEŞİTLİ MİKRO  
EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ İLE  
DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK  
TAYİNİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Filiz TAHİROĞLU TARHAN**

**Ağustos, 2018**

**İZMİR**

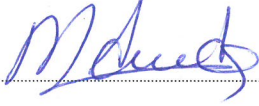
## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**FİLİZ TAHİROĞLU TARHAN**, tarafından **PROF. DR. MELEK MERDİVAN** yönetiminde hazırlanan “**ÇEVRESEL SU ÖRNEKLERİNDEKİ URANYUMUN ÇEŞİTLİ MİKRO EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ İLE DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Melek MERDİVAN

Yönetici



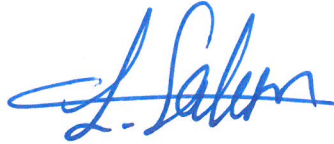
Prof. Dr. Müserref ARDA

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Serap Sayhan Bozkurt

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Latif SALUM

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın konusu, deneysel çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlarımın değerlendirilmesi konusunda ve bu tezin her aşamasında bana verdiği destek için tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Melek MERDİVAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyip, her soruma sabırla cevap verdiği ve bana hep destek olduğu için Arş. Gör. Dr. Hayriye Mine ANTEP' e teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, daima yanımda olan aileme ve bu çalışmamın yazım aşaması boyunca bana yardımcı olan eşim Ümit TARHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Filiz TAHİROĞLU TARHAN

# **ÇEVRESEL SU ÖRNEKLERİNDEKİ URANYUMUN ÇEŞİTLİ MİKRO EKSTRAKSİYON TEKNİKLERİ İLE DERİŞTİRİLMESİ VE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

## **ÖZ**

Bu çalışmada, çevresel su örneklerinde eser düzeyde bulunan U(VI) iyonunun ön deriştirilmesi ve sonrasında spektrofotometrik olarak tayin edilebilmesi için iki farklı yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemlerden biri olan yerdeğıştirmeli iyonik sıvılı dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (yd-İS-DSSME) yönteminde, U(VI) iyonunun kompleksleşmesi için pirokatekol viyole (PV) ve arsenazo III ligandları kullanılmıştır. İyonik sıvı olarak 1-metil-3-n-oktil imidazolyum, anyon değıştirici reaktif olarak da lityum bis (triflorometil) sulfonil imid tuzu kullanılmıştır.

Optimizasyon parametreleri olarak kompleksleşme pH sı, kompleksleştirici reaktif derişimi, yüzey aktif madde türü ve miktarı ve iyon değıştirme reaktifinin iyonik sıvıya mol oranı araştırılmıştır.

Optimal koşullar altında doğrusal çalışma aralığı PV ile 0,1-10 ppb ve arsenazo III yöntemi ile 0,2-8 ppb olarak elde edilmiştir.

U(VI) iyonun ön deriştirilmesi için geliştirilen diğeri bir yöntem ise sulu iki-faz sistemidir. Bu yöntemde, iyonik sıvı ve inorganik tuz kullanılarak faz ayrımı oluşturulmuştur. Uranyum(VI) iyonu, arsenazo III ligandı ile kompleksleştirilerek tayin edilmiştir. Sulu iki-faz sisteminde dört farklı iyonik sıvı (tetra oktil fosfonyum bromür, trihegzil tetra desil fosfonyum bromür, 1-metil-3-n-oktil imidazolyum bromür ve tetra-n-oktil amonyum bromür) ve dipotasyum hidrojen fosfat inorganik tuz kullanılmıştır. Faz oluşumuna katkı için triton X-100 yüzey aktif maddesi ortama eklenmiştir. Eklenen inorganik tuz türü ve miktarı, iyonik sıvı miktarı ve yüzey aktif madde miktarı sulu iki-faz sisteminde her iyonik sıvı için optimize edilmiştir. U(VI)-arsenazo III kompleksinin oluşumunda ligand derişimi ve kompleksleşme pH sı yd-İS-DSSME yöntemi ile aynıdır.

Geliştirilen arsenazo III kompleksleşmesine dayanan yd-İS-DSSME ve sulu iki faz sistemi yöntemleri musluk suyu, içme suyu örneklerine başarı ile uygulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Ön deriştirme, yd-İS-DSSME, sulu iki faz sistemi, iyonik sıvı, PV, arsenazo III



**PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC  
DETERMINATION OF URANIUM IN ENVIRONMENTAL WATER  
SAMPLES WITH VARIOUS MICRO EXTRACTION TECHNIQUES**

**ABSTRACT**

In this study, two methods have been developed for preconcentration and spectrophotometrically determination of trace amount of U(VI) ion found in environmental water samples. In ionic liquid based in-situ dispersive liquid-liquid microextraction method (in situ-IL-DLLME) which is one of the developed methods, pyrocatechol violet (PV) and arsenazo III ligands were used for complexation of U(VI) ion. A 1-methyl-3-n-octylimidazolium as ionic liquid and lithium bis(trifluoromethyl)sulfonyl imide salt as anion-exchange reagent were used.

Complexation pH, complexation reagent concentration, type and amount of surfactant, molar ratio of ionic liquid to ion-exchange reagent as optimization parameters were investigated.

Under optimized conditions, linear working ranges with PV and arsenazo III were obtained as 0.1-10 ppb and 0.2-8 ppb, respectively.

Another method developed for preconcentration of U(VI) ion is aqueous two-phase system. In this method, phase separation is succeeded using ionic liquid and inorganic salt. U(VI) ion was determined by complexation with arsenazo III ligand. In aqueous two-phase system, four different ionic liquid (tetraoctylphosphonium bromide, trihexyl tetradecylphosphonium bromide, 1-methyl-3-n-octylimidazolium bromide and tetra-n-octylammonium bromide) and dipotassium hydrogen phosphate inorganic salt were used. Triton X-100 as surfactant was added to medium for contribution to phase formation. Type and amount of added inorganic salt, amount of ionic liquid, amount of surfactant were optimized for each ionic liquid studied. The concentration of ligand and pH for U(VI)-arsenazo III complexation was same as used in situ IL-DLLME method.

The developed arsenazo III complexation based in situ IL-DLLME and aqueous two-phase system methods were successfully applied tap water and drinking water samples.

**Keywords:** Preconcentration, in situ IL-DLLME, aqueous two-phase system, ionic liquid, PV, arsenazo III



## İÇİNDEKİLER

|                                            | Sayfa |
|--------------------------------------------|-------|
| YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ..... | ii    |
| TEŞEKKÜR.....                              | iii   |
| ÖZ .....                                   | iv    |
| ABSTRACT .....                             | vi    |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                     | x     |
| TABLolar LİSTESİ.....                      | xii   |

## BÖLÜM BİR-GİRİŞ..... 1

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Uranyum.....                                                   | 1  |
| 1.2 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemleri .....                    | 2  |
| 1.2.1 Tek Damla Mikroekstraksiyonu .....                           | 3  |
| 1.2.2 Oyuk Fiber Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu .....                 | 4  |
| 1.2.3 Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu ..... | 4  |
| 1.2.4 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu .....                 | 5  |
| 1.3 Sulu İki Faz Sistemi .....                                     | 9  |
| 1.3.1 İnorganik Tuzların Faz Dengesi Üzerindeki Etkileri.....      | 10 |
| 1.3.2 İyonik Sıvıların Faz Dengesi Üzerindeki Etkileri .....       | 11 |
| 1.4 Pirokatekol Viyole.....                                        | 11 |
| 1.5 Arsenazo III.....                                              | 12 |
| 1.6 İyonik Sıvılar.....                                            | 13 |
| 1.7 Sulu Ortamda Uranyum Tayini Çalışmaları.....                   | 16 |
| 1.8 Çalışmanın Amacı .....                                         | 19 |

## BÖLÜM İKİ-MATERYAL VE YÖNTEM ..... 20

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Cihazlar .....                                                               | 20 |
| 2.2 Reaktifler ve Hazırlanan Çözeltiler .....                                    | 20 |
| 2.3 U(VI) İyonunun Sulu Fazdan Ekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi Yöntemleri..... | 21 |
| 2.3.1 U(VI)-PV Kompleksine Dayanan Yd-İS-DSSME Yöntemi .....                     | 21 |

|                                                                                               |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.2 U(VI)-Arsenazo III Kompleksine Dayanan Yd-İS-DSSME Yöntemi ....                         | 21        |
| 2.3.3 U(VI)-Arsenazo III Kompleksine Dayanan Sulu İki-Faz Sistemi.....                        | 22        |
| <b>BÖLÜM ÜÇ-SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                    | <b>23</b> |
| 3.1 U(VI)-PV Kompleksi Oluşumuna Dayanan Yd-İS-DSSME Yönteminin Optimizasyonu .....           | 23        |
| 3.1.1 U(VI)-PV Kompleksleşmesi ve pH.....                                                     | 23        |
| 3.1.2 Tampon Seçimi ve Derişimi .....                                                         | 25        |
| 3.1.3 PV Derişimi .....                                                                       | 26        |
| 3.1.4 Yüzey Aktif Madde Seçimi ve Derişimi Etkisi .....                                       | 27        |
| 3.1.5 Tuz/İyonik Sıvı Hacim Oranları .....                                                    | 28        |
| 3.2 U(VI)-Arsenazo III Kompleksi Oluşumuna Dayanan Yd-İS-DSSME Yönteminin Optimizasyonu ..... | 29        |
| 3.2.1 U(VI)-Arsenazo III Kompleksleşmesi ve pH.....                                           | 29        |
| 3.2.2 Tampon Hacminin Etkisi.....                                                             | 31        |
| 3.2.3 Arsenazo III Derişimi .....                                                             | 31        |
| 3.2.4 Tuz/İyonik Sıvı Hacim Oranları .....                                                    | 32        |
| 3.3 U(VI)-Arsenazo III Kompleksi Oluşumuna Dayanan Sulu İki-Faz Sistemin Optimizasyonu .....  | 33        |
| 3.3.1 Tuz Türü ve Miktarı.....                                                                | 33        |
| 3.3.2 İyonik Sıvı Derişimi .....                                                              | 34        |
| 3.3.3 Yüzey Aktif Madde Derişimi .....                                                        | 35        |
| 3.4 Analitik Performans .....                                                                 | 35        |
| 3.5 Gerçek Örnekler .....                                                                     | 41        |
| <b>BÖLÜM DÖRT-DEĞERLENDİRME .....</b>                                                         | <b>43</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                        | <b>45</b> |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                         | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 1.1 DSSME yöntemleri .....                                                                        | 8     |
| Şekil 1.2 Sulu iki faz sistemi.....                                                                     | 9     |
| Şekil 1.3 Sulu İki faz sistemlerinde yaygın olarak kullanılan iyonik sıvıların kimyasal yapısı .....    | 10    |
| Şekil 1.4 Pirokatekol viyole bileşiğinin yapısı.....                                                    | 12    |
| Şekil 1.5 Arsenazo III bileşiğinin yapısı .....                                                         | 13    |
| Şekil 1.6 İS' lerde yaygın olarak kullanılan anyon ve katyonlar .....                                   | 15    |
| Şekil 1.7 Heksadesiltrimetilamonyum bromür .....                                                        | 15    |
| Şekil 1.8 1-metil-3-n-oktil-imidazolyum bromür .....                                                    | 15    |
| Şekil 3.1 Pirokatekol viyole-uranyum(VI) kompleksinin yapısı .....                                      | 24    |
| Şekil 3.2 (VI)-PV kompleksinin oluşumunda pH'nın etkisi.....                                            | 24    |
| Şekil 3.3 UV-görünür absorbands spektrumları.....                                                       | 24    |
| Şekil 3.4 U(VI)-PV kompleksinin oluşumunda tampon seçimi .....                                          | 25    |
| Şekil 3.5 U(VI)-PV kompleksinin oluşumunda HTM derişiminin etkisi .....                                 | 26    |
| Şekil 3.6 Yd-İS-DSSME yönteminde U(VI)-PV kompkesinin oluşumunda PV derişimi .....                      | 26    |
| Şekil 3.7 Yd-İS-DSSME yönteminde yüzey aktif madde seçimi .....                                         | 27    |
| Şekil 3.8 Yd-İS-DSSME yönteminde CTAB derişiminin etkisi.....                                           | 28    |
| Şekil 3.9 Lityum bis (triflorometil) sulfonil imid tuzunun yapısı.....                                  | 29    |
| Şekil 3.10 Yd-İS-DSSME yönteminde tuz/iyonik sıvı hacim oranları .....                                  | 29    |
| Şekil 3.11 UV-görünür absorbands spektrumları.....                                                      | 30    |
| Şekil 3.12 U(VI)-Arsenazo III kompleksinin oluşumunda pH etkisi .....                                   | 30    |
| Şekil 3.13 U(VI)-Arsenazo III kompleksinin oluşumunda tampon hacmi etkisi.....                          | 31    |
| Şekil 3.14 Yd-İS-DSSME yönteminde U(VI)-Arsenazo III kompleksinin oluşumunda Arsenazo III derişimi..... | 32    |
| Şekil 3.15 Yd-İS-DSSME yönteminde tuz/iyonik sıvı hacim oranları .....                                  | 33    |
| Şekil 3.16 Sulu iki-faz sisteminde tuz miktarının etkisi .....                                          | 34    |
| Şekil 3.17 SİF sisteminde iyonik sıvı derişiminin etkisi.....                                           | 34    |
| Şekil 3.18 SİF sisteminde yüzey aktif madde derişiminin etkisi .....                                    | 35    |

Şekil 3.19 U(VI)-PCV, U(VI)-Arsenazo III komplekslerine dayanan yd-İS-DSSME yönteminin kalibrasyon doğruları; U(VI)-Arsenazo III kompleksine dayanan sulu iki faz sisteminin kalibrasyon doğruları ..... 40



## TABLÖLER LİSTESİ

|                                                                                                                           | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Tablo 3.1 U(VI)-PV kompleksine dayanan yd-İS-DSSME yönteminin analitik performansı.....                                   | 37    |
| Tablo 3.2 U(VI)-Arsenazo III kompleksine dayanan yd-İ S-DSSME yönteminin analitik performansı.....                        | 38    |
| Tablo 3.3 U(VI)-Arsenazo III kompleksine dayanan sulu iki faz sisteminin analitik performansı.....                        | 39    |
| Tablo 3.4 Gerçek örneklerde yd-İS-DSSME yönteminde U(VI) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları .....  | 41    |
| Tablo 3.5 Gerçek örneklerde sulu iki-faz sisteminde U(VI) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları ..... | 42    |

## **BÖLÜM BİR**

### **GİRİŞ**

#### **1.1 Uranyum**

Uranyum, çevreye yayılmış, doğal olarak en bol miktarda bulunan radyoaktif bir elementtir, topraklarda, kayalarda, hava ve suda çok az miktarlarda bulunur. Uranyum doğada serbest olarak bulunmaz. Çeşitli elementlerle birleşerek mineraller şeklinde bulunur. Bununla birlikte madencilik, öğütme ve nükleer sanayi işlemlerinden kaynaklanan radyoaktif atıklardan farklı uranyum izotopları olarak çevreye yayılmaktadır ( Karpas, 2014).

Uranyumunun radyoaktif olmasının yanında toksik etkiye de sahip olduğu bilinmektedir. Uranyumun bileşikleri kanserojendir ve geri dönülmez böbrek hasarına yol açar (Al-Kady, 2012).

Uranyum, yiyecek ve içme suyuyla, beslenme ve kirlenmiş aerosoller veya toz partiküllerinin teneffüs edilmesi gibi farklı yollarla insan metabolizmasına girer (Saini, Singh ve Bajwa, 2016). İçme suyu yoluyla metabolizmaya giren düşük miktarda uranyum, bazı durumlarda organizmanın hasarına ve hatta bazı durumlarda ölüme neden olan fosfatlara yüksek oranda uranyum afinitesi nedeniyle, kemik dokusunda birkaç yıl biyolojik birikime neden olabilir (El-Maghrabi ve diğer., 2017).

Uranyum yüksek yoğunluğa sahip çelikten daha yumuşaktır. Doğada bulunan uranyum izotoplarının en kararlıları 232, 233, 234, 235, 236, 238 izotoplarıdır. Bu izotopların en önemlisi U-235'tir. Çünkü doğada bulunan izotoplar arasında normal sıcaklıktaki nötronlar tarafından bombardıman edildiği zaman kolaylıkla bölünebilen tek izotop uranyum-235'tir. Bu özellikleri dolayısıyla uranyum-235 izotopları, nükleer enerji santrallerinde enerji üretiminde kullanılır. Ancak doğada bulunan uranyumun büyük kısmı (yaklaşık %99'u) uranyum-238 izotopudur (Santos ve diğer., 2010).

Uranil iyonu,  $UO_2^{2+}$ , suda iyi çözünür ve sulu fazda hızlı hareket edebilir özelliktedir. Bu özelliğinden dolayı nükleer atık sahaları ve işleme tesislerinde ve düşük pH lardaki sularda ve topraklarda bolca bulunur. Uranil iyonu doğrusal olarak iki çift bağlı oksijen atomuna koordine edilmiş +6 formal yüklü bir uranyum merkezinden oluşur.

Uranil iyonu oldukça kararlıdır ve uranil iyonunun eksenine dik bir düzlemde U-O bağlarının oluşumu yoluyla diğer ligandlara bağlanır. Bu nedenle, güvenlik ve ekonomi nedenleriyle uranyum, nükleer yakıt imalatı ve geri dönüşümünden elde edilen çözümlerde izlenmesi gereken önemli bir yakıt unsurudur (Al-Kady, 2012).

Uranyumun stratejik ve ekonomik önemi, elektrik üretiminde ve nükleer yakıt olarak santrallerde kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle uranyuma özel ilgi gösterilmektedir.

Yer altı suyunun uranyum ile kontamine olduğuna dair çeşitli ülkelerce hazırlanmış raporlar bulunmaktadır. İnsanların bünyesine kirlenmiş sular aracılığıyla geçmektedir. Uranyum alımı, kimyasal toksisitesi ve radyo toksisitesi yüzünden tehlikelidir. Bu nedenle, uranyumun izlenmesi birçok çevresel izleme programınca yapılmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda uranyum derişiminin  $15 \mu g L^{-1}$ 'i geçmemesini tavsiye etmektedir. Birçok endüstrileşmiş ülkede içme suyundaki maksimum uranyum derişimi  $20 \mu g L^{-1}$  olarak belirlenmiştir (WHO, 2003). Bu durum, uranyumun düzenli olarak izlenmesine ve araştırmacıları uranyum tayini için hızlı, ucuz ve hassas yöntemler geliştirmeye zorlamaktadır.

## **1.2 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemleri**

Zenginleştirme ve ayırma yöntemlerinden biri de sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemleridir. Sıvı faz mikroekstraksiyonu (SFME), sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde meydana gelen problemleri en aza indirmek amacıyla geliştirilmiştir. İlk çalışmalar 1997 yılında He ve Lee tarafından gerçekleştirilmiştir (He ve Lee, 1997). SFME yönteminde ekstraksiyon, analitlerin bulunduğu sulu örnek çözeltisinden sudan

daha ağır yoğunluğa sahip çözücünün küçük miktarına analitlerin geçişi ile olur. Sıvı faz mikroekstraksiyonu çeşitleri:

- I. Tek damla mikroekstraksiyonu
- II. Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyonu
- III. Katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu
- IV. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu

Bu mikroekstraksiyon yöntemlerinde, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre örnek hacmi daha az (2-10 mL) ve çok daha az organik çözücü (3-5  $\mu$ L) kullanılır. Zenginleştirme faktörünün çoğunlukla yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Yukarıda belirtilen ekstraksiyon çeşitleri arasındaki belirgin fark sulu faz ile çözücünün etkileşim farklılıklarıdır (Gülmez, 2010).

#### **1.2.1 Tek Damla Mikroekstraksiyonu**

Tek damla sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (TDME) tekniği Jeannot ve Cantwell tarafından geliştirmiştir (Jeannot ve Cantwell, 1996). Sıvı veya gaz haldeki örnek çözeltisi içerisinde karışmayan ekstraksiyon çözücü damlası (1 - 10  $\mu$ L) enjektör ucunda asılı durur ve damla analit çözeltisi ile uygun koşullar altında etkileştirilir. Ekstraksiyon sonrasında analit sulu çözelti içeren örnekten pasif difüzyon ile asılı damla içerisine alınır ve analiz edilir (Duran, 2010).

Bu yöntemin avantajları, az çözücü kullanılması, basit deney düzeneği oluşturulması, düşük maliyet ve kolay uygulanmasıdır. Yöntemin dezavantajları, damla yüzeyinin sınırlılığı, damlanın enjektör ucunda kararsız olması ve ekstraksiyon kinetiğinin yavaş olmasıdır. TDME'nin analitlerin ekstrakte edilmesinde dört yöntem vardır (Duran, 2010).

1. Doğrudan tek damla mikroekstraksiyonu
2. Tepe boşluklu tek damla mikroekstraksiyonu
3. Sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu
4. Sürekli akış mikroekstraksiyonu

### **1.2.2 Oyuk Fiber Sıvı-Faz Mikroekstraksiyonu**

Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (OF-SFME) yöntemi, 1999 yılında Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından geliştirilmiştir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen, 1999). Polipropilenden yapılmış tek kullanımlık oyuk fiberlerin kullanıldığı bir tekniktir. Tekniğin uygulanması basit ve ucuzdur.

Sulu örnek çözelti içerisindeki analitler, gözenekli oyuk fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü ile fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrakte edilirler. Deney düzeneğinde oyuk fiber, çubuk şeklinde bir ucu kapalı diğer ucu mikro- enjektöre takılı ve ya her iki ucu mikro enjektör ile bağlantılı “U” şeklinde hazırlanarak kullanılır.

OF-SFME hızlı, ucuz, basit, yüksek önderiştirme faktörüne ve yüksek seçiciliğe sahip bir yöntemdir. Polipropilen fiberler düşük bir maliyete sahiptir. Fiberler tek kullanımlıktır ve bu nedenden dolayı bir kez kullanılması ile önceki analizlerden kirlilik gelmesi engellenmiş olur.

Polipropilen fiberler, küçük gözenekleri olduğundan matriks ortamındaki büyük molekül ağırlığına sahip kirletici moleküllerin alıcı faza girmesini engelleyerek iyi bir ön temizleme işlemi yaparlar. Yöntemin dezavantajları; ekstraksiyon süresinin uzun olması, alıcı faz ile verici faz arasındaki membrandan dolayı ekstraksiyon veriminin azalması, fiberin yüzeyinde oluşan hava kabarcıklarından dolayı ekstraksiyon veriminin düşük olması ve düşük tekrarlanabilirliğinin olmasıdır (Duran, 2010).

### **1.2.3 Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu**

Katılaştırılmış yüzen organik damla ekstraksiyonu (KYODME) tekniğinde, oda sıcaklığına yakın erime noktasındaki organik çözücünden alınan bir mikro damla sulu örneğin yüzeyine aktarılır, çözelti bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılır ve sulu çözeltinin üzerinde mikro damla asılı kalır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında örnek kabı soğutulur ve katılaştıran mikro damla konik bir vialle aktarılır ve hemen eritilir. Daha sonra ekstraktant fazındaki analit bir spektrofotometrik yöntem ile analiz edilir (Farahani, Yamini, Shariati, Khalili-Zajani ve Mansour-Baghahi, 2008).

#### **1.2.4 Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu**

İlk olarak Rezaee, Assadi ve çalışma arkadaşları tarafından 2006 yılında geliştirilmiştir (Rezaee ve diğer., 2006). Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu (DSSME) yöntemi, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemlerine benzeyen üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır (Rezaee ve diğer., 2006). DSSME yöntemi, örnek sulu çözelti, suyla karışmayan çözücü (ekstraktant) ve suyla karışabilir çözücü (dispersif çözücü) içeren üçlü çözücü sisteminden oluşmaktadır. Ekstraktant ve dispersif çözücü karışımı sulu çözeltiye hızlı bir şekilde enjekte edilir. Daha sonra iki faz arasında temas yüzeyinin yüksek oranda artması sonucu, sulu çözelti içinde dağılmış küçük damlacıklı ekstraksiyon çözücüsü içeren kararlı bir emülsiyon oluşur. Böylece, analitler kolayca ekstraktant fazına geçer. Ekstraksiyon sonrasında santrifüjleme işlemi ile ekstraksiyon fazının test tüpünün dibine çökmesi sağlanır ve ayrı iki faz elde edilir. DSSME yönteminin önemli adımı, organik çözücünün ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmasıdır. Ekstraktantlar, analitleri ekstrakte edebilmeli, suda düşük çözünürlüğe sahip olmalı, kullanılan tayin yöntemi ile uyumlu olmalı ve santrifüjleme sonrasında zenginleştirilmiş fazın ayrılması için sudan daha yüksek bir yoğunluğa sahip olmaları gerekir. DSSME' nin dezavantajları; sınırlı sayıda sudan yoğun çözücüler vardır ve bunlar sağlığa ve çevreye zararlıdır. Bu çözücülere örnek olarak karbon tetraklorür, klorobenzen ve kloroform verilebilir. Son zamanlarda DSSME'de çevre dostu olan sudan düşük yoğunluğa sahip çözücüler de kullanılmaya başlanmıştır. Büyük ölçüde kullanılan düşük yoğunluklu çözücülere toluen, hegzan ve 1-oktanol örnek olarak verilebilir (Akdoğan, 2011; Seebunrueng, Santaladchaiyakit ve Srijarani, 2014).

Ekstraksiyon çözücüsünün seçimi, dispersif çözücüsünün seçimi, ekstraksiyon çözücüsünün ve dispersif çözücünün hacmi gibi parametreler DSSME yönteminde ekstraksiyon verimine etki eder.

DSSME yönteminin optimizasyonunda ekstraksiyon çözücüsünün seçimi, çok önemlidir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak sudan daha ağır, yüksek ekstraksiyon kapasitesine sahip ve tayin basamağındaki yöntem için uygun olan çözücüler seçilir.

Bu özelliklere sahip klorobenzen, kloroform, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi halojenli hidrokarbonlar örnek verilebilir (Şekil 1.1. a).

Dispersif çözücü seçimi önemli bir parametredir. Sulu faz ile ekstraktant fazı arasında geçişe yardımcı olur. Hem sulu faz hem de ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilen çözücülerdir. Sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanına bağlı olarak ekstraksiyon veriminin artmasına yardımcı olur. Yaygın olarak kullanılan dispersif çözücüler; etanol, metanol, aseton, asetonitril, ve tetrahidrofurandır (Şekil 1.1 a).

Diğer parametre, zenginleştirme faktörünü etkileyen, ekstraksiyon çözücü hacminin belirlenmesidir. Ekstraksiyon çözücüsünün hacminin az kullanılması ile hem zenginleştirme faktörü yükseltilir, hem de analitlerin belirlenmesinde duyarlılığın artması sağlanır. Bir diğer parametre ise dispersif çözücü hacminin etkisidir. Sulu fazdaki ekstraksiyon çözücüsünün dağılımında ve ekstraksiyon veriminde önemli rol oynar (Gülmez, 2010).

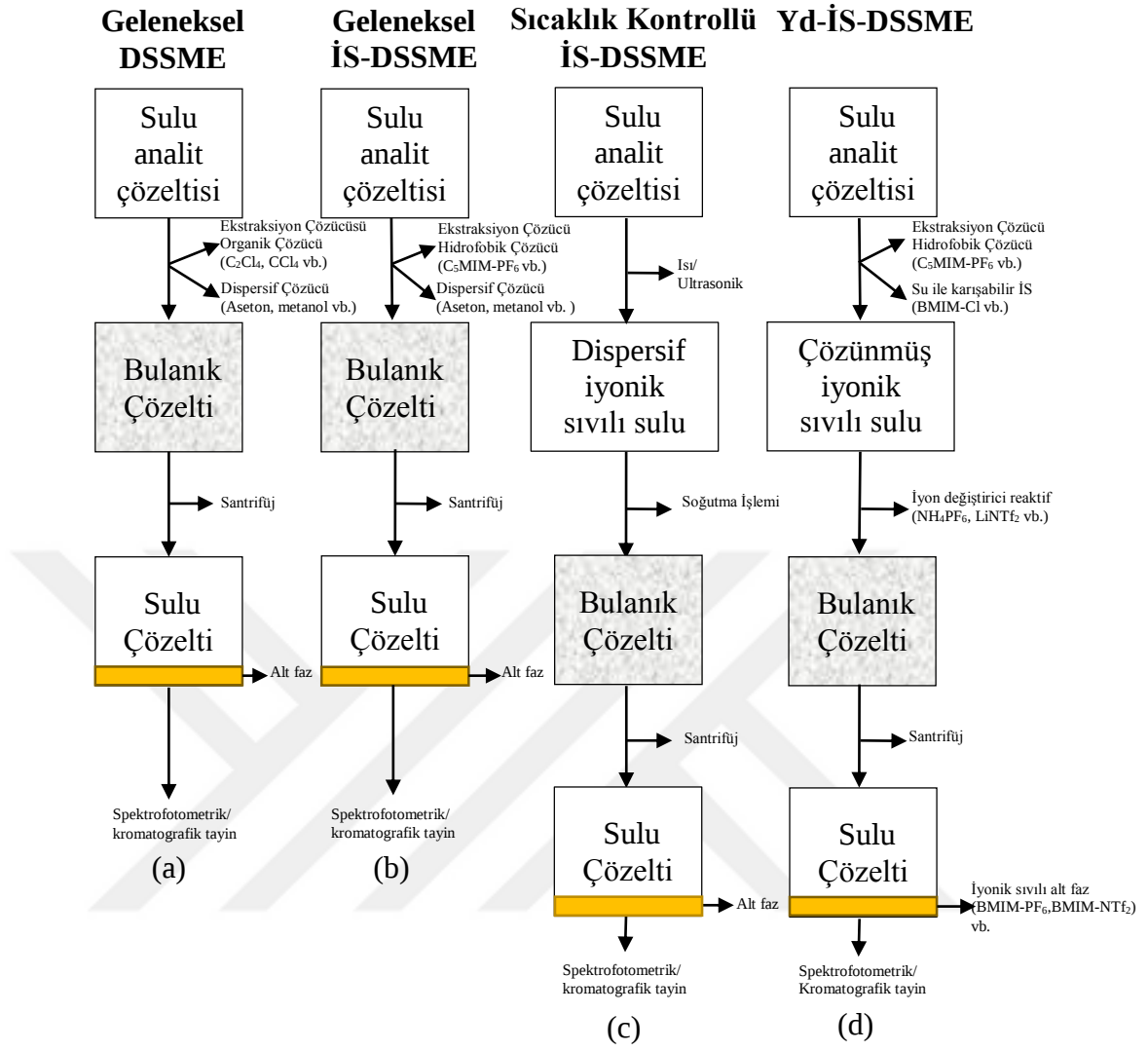
İyonik sıvı DSSME (İS-DSSME) yöntemi; geleneksel DSSME yönteminden farklı olarak ekstraksiyon çözücüsü olarak hidrofobik özelliğe sahip iyonik sıvı (İS), dispersif çözücü olarak da aseton, metanol gibi organik çözücülerin kullanıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemde karışım, elle karıştırılabilir ve analitler İS mikrodamlacıklarında zenginleştirilir ve daha sonra santrifüj ile ayrılır. Oldukça basit olan bu yöntemde DSSME yönteminden farklı bir adıma gerek yoktur (Şekil 1.1 b).

İS-DSSME yöntemini ilk olarak Liu ve arkadaşları; su içinde heterosiklik insektisitlerin analizi için kullanmıştır (Liu, Zhao, Zhu, Gao ve Zhou, 2009). Dispersif çözücü olarak metanol ve ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-hekzil-3-metilimidazolyum hekzaflora fosfat iyonik sıvısını kullanmışlardır (Trujillo-Rodriguez, Rocio-Bautista, Pino ve Afonso, 2013).

Zhou ve arkadaşlarının geliştirdiği diğer bir DSSME yöntemi ise sıcaklık kontrollü İS-DSSME yöntemidir. Bu yöntem, ilk olarak organik bileşiklerin tayini için

kullanılmıştır (Zhou, Bai, Xie ve Xiao, 2008). Bu yöntemde; analitleri içeren sulu örnek çözelti içerisinde mikro damlacıkların oluşumu için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan hidrofobik özellikteki iyonik sıvının ısıtılması gerekir. İS'ların çözünürlüğü belirli sıcaklıklarda artar, bu nedenle ısıtma İS'nın sulu çözelti içinde dağılmasını sağlar. Bu yöntemde göre, ekstrakte edilen analitleri içeren İS mikro damlacıkların çökmesini sağlamak için çözeltinin soğutulması gerekir (Şekil 1.1 c).

İyonik sıvılara dayanan yer değiştirmeli mikroekstraksiyon yönteminde (yd-İS-DSSME) ise; ekstraksiyon çözücüsü olarak hidrofilik İS'lardan yararlanılır. Yerdeğiştirmenin olması için bir anyon değiştirici reaktif ortama eklenir ve yer değiştirme reaksiyonu sonrası hidrofobik İS'ya dönüşür ve analitide içeren küçük hacimli alt faz alınarak analit önderiştirilir (Delgado ve diğerler., 2012). Bu yd-İS-DSSME yöntemi, geleneksel DSSME'de gerekli olan bir organik çözücünün kullanılmasını engeller veya organik çözücünün hacmini azaltır. İyonik değişim reaksiyonu ve ekstraksiyon işlemi, yüksek ekstraksiyon verimliliği ile kısa sürede tamamlanabilmektedir (Şekil 1.1 d). Bu yöntem Bağdat ve Shemirani tarafından 2009 yılında salin çözeltilerinde Hg (II) tayininde ilk kez ortaya atılmıştır (Bağdadi ve Shemirani, 2008).

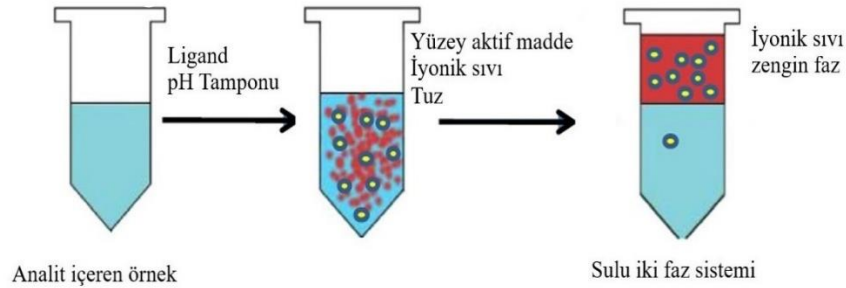


Şekil 1.1 DSSME yöntemleri

### 1.3 Sulu İki Faz Sistemi

Sulu iki faz sistemleri (SİFS) genellikle iki polimerin veya bir polimerin belirli bir derişiminin üzerindeki bir tuzun iyonlarının değişimi sonucu olarak kendiliğinden oluşur (şekil 1.2). Her iki faz su içerdiiğinden, SİFS'ler, organik çözücüler kullanılarak gerçekteşirilen geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine göre daha avantajlıdır (Baskir, Hatton ve Suter, 1989).

Genel olarak, iki ana tip SİFS mevcuttur, polimer / polimer (örneğin polietilen glikol / dekstran) ve polimer / tuz (örneğin polietilen glikol / fosfat) sistemi mevcuttur. Su içinde, iki farklı sulu fazda çözünen polimerin veya bir suda çözünebilir polimerin ve tuzun karıştırılmasıyla oluşturulur. Sınırlayıcı derişimler aşıldığında, iki karışmaz sulu faz oluşur (Albertsson, 1970). Sınırlayıcı derişimler, faz oluşturucu bileşenlerin tipine ve pH'ın, çözeltinin iyonik mukavemetine ve sıcaklığına bağlıdır.



şekil 1.2 Sulu iki faz sistemi

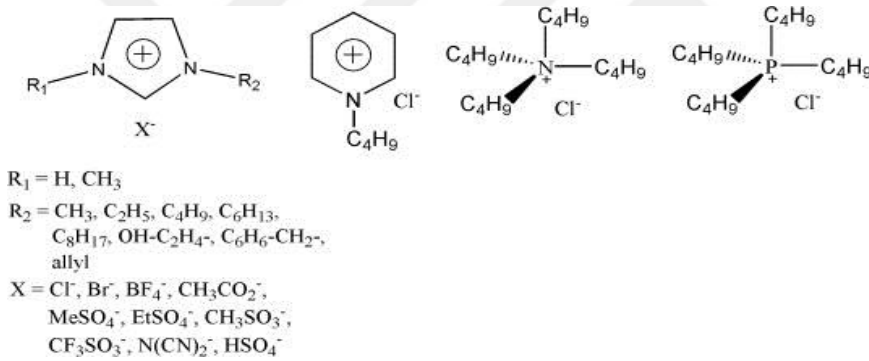
SİFS geleneksel organik çözücü ekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında, toksik olmayan, yanmaz ve düşük maliyetli olma avantajına sahip yeni yeşil bir yöntem olarak değerlendirilmektedir (Yongqiang ve diğer., 2010).

Yeni yeşil çözücü türleri olarak, iyonik sıvılar benzersiz özelliklere sahip olmasından dolayı SİFS'lerde kullanılmaktadır. Bu durum, İS'leri çeşitli metal

iyonları ve organik bileşikler için yeni ekstraktantlar olarak çekici hale getirir (Pandey, 2006; Shimojo, Nakashima, Kamiya ve Goto, 2006).

2003 yılında Rogers ve arkadaşlarının yaptığı çalışma da ilk kez, bazı hidrofilik İS'lerin, inorganik tuzların varlığında SİFS'ler oluşturabildiğini ve bu İS-bazlı SİFS'lerin, İS/su-ekstraksiyon sistemlerinin sınırlamalarının üstesinden gelebileceğini bildirmişlerdir (Gutowski ve diğer., 2003) (Şekil 1.3).

Kararlı emülsiyonlar oluşmadan lineer ölçeklendirme, kullanım kolaylığı ve hızlı faz ayrımı olanakları, SİFS'lerin diğer avantajlarıdır. SİFS, biyoaktif madde, organik küçük moleküller ve metal katyonlarının ekstraksiyonu ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Albertsson, 1986).



Şekil 1.3 Sulu İki faz sistemlerinde yaygın olarak kullanılan iyonik sıvıların kimyasal yapısı

### 1.3.1 İnorganik Tuzların Faz Dengesi Üzerindeki Etkileri

SİFS'lerin ana bileşenlerinden biri inorganik tuzlardır. Bazı araştırmacılar tarafından inorganik tuzların faz dengesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Uygun miktarlarda  $K_2HPO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $K_2SO_4$  veya  $Na_2HPO_4$ 'ün sulu 1-butil-3-metilimidazolyum klorür içerisine eklenmesiyle, SİFS'lerin oluşturulabileceği belirtilmiştir.  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $KCl$  veya  $NaCl$  tuzlarında faz ayrılmasının oluşmadığı gözlemlenmiştir (He, Li, Liu, Li, ve Liu, 2005; Du, Yu, ve Wang, 2007; Wu, Zhang, ve Wang, 2008; Neves, Ventura, Freire, Marrucho, ve Coutinho, 2009; Li, He, Liu, Li, ve Liu, 2005). Kosmotropik iyonlar olan  $HPO_4^{2-}$ ,

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  SİFS oluşumunu sağlamaktadırlar, çünkü bu anyonlar ve su molekülleri arasındaki etkileşimler, su molekülleri arasındaki etkileşimlerden daha güçlüdür. Bununla birlikte, katototropik iyonlar;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  su ile daha zayıf etkileşimler oluştururlar, bu yüzden İS'ler ile SİFS'leri oluşturamazlar (Li, Pei, Wang, 12 Fan, ve Wang, 2010).

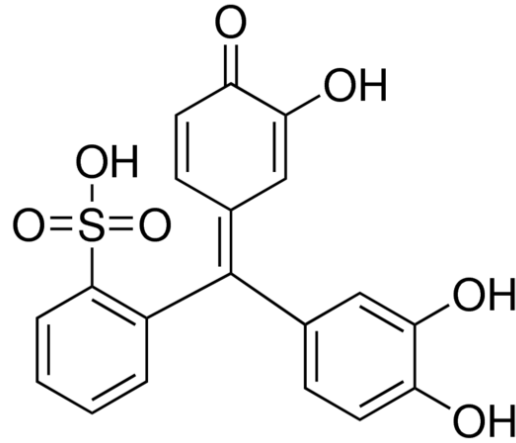
### **1.3.2 İyonik Sıvıların Faz Dengesi Üzerindeki Etkileri**

İS'lerin katyonlarının ve anyonlarının İS-bazlı SİF'lerin oluşumu üzerindeki etkisini Coutinho ve arkadaşları araştırmışlardır (Neves, Ventura, Freire, Marrucho ve Coutinho, 2009). İS'lerin faz oluşturma etkinliği, alkil zincir uzunluklarını arttırmakla arttığı, bununla birlikte, alkil zincirlerinde bir çift bağ, bir benzil grubu veya bir hidroksil grubunun sokulmasının, faz oluşturma yeteneğinin azalmasına yol açtığı görülmüştür. Ayrıca, hidrojen-bağ kabuleme mukavemetindeki azalma ve İS anyonlarının hidrojen-bağ asiditesindeki artışı, İS bazlı SİFS'lerin oluşumunu arttırmaktadır. (Lertlapwasin, Bhawawet, Imyim, ve Fuangwasdi, 2010).

## **1.4 Pirokatekol Viyole**

Pirokatekol (PV) (Şekil 1.4) veya pirokatekol sulfonaftalin, trifenilmetan serisindeki bir boyadır. PV, metal iyonları ve pH ile koordinasyon yoluyla zayıflatılabilen suda çözünür fotometrik trifenilmetan boyasıdır. PV, ana madde matrisi ile birleşerek boya olarak çeşitli maddelere kolaylıkla uygulanabilir. PV, metal kompleksleri oluşturmak için katekol kısımları vasıtasıyla çeşitli metal iyonları ile kolaylıkla kenetlenir (Tagashira, 1984; Tarek, Zaki ve Mahmoud, 1988). Spektrofotometrik olarak uranyumun (VI) belirlenmesi için PV kullanılmaktadır. PV, pH duyarlılığı ve metal bağlama özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir.

PV, Al (pH=6,5-7, 2), Ga, In, Mo, Nb, Pd, P, Sc, Ta, Th, Sn (pH=2-4, 5), Ti (pH=1,4), W, Zr metalleri ile de kompleks yapmaktadır (Zygmunt, 1986). PV ligandı, uranyum (VI) ile pH 7' de 650 nm' de kompleks oluşturmaktadır (Zygmunt, 1986).



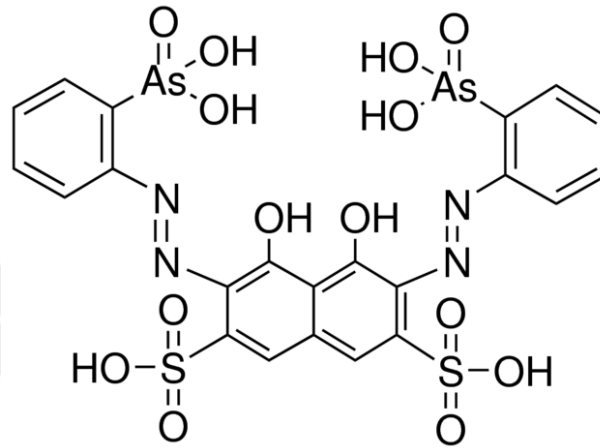
Şekil 1.4 Pirokatekol viyole bileşiğinin yapısı

### 1.5 Arsenazo III

Uranyum da dahil olmak üzere aktinitlerin spektrofotometrik belirlenmesi için organik boyaların kullandığı, çeşitli materyallerde basit ve seçici olduğu bilinmektedir (El-Sweify, Kamel ve Shabana, 1997; Kantipuly ve Westland, 1988; Khan, M. H., Hasany, Khan, M. H. ve Ali, 1994; 1997; Rohwer, Rheeder ve Hosten, 1997; Snell, 1978). Uranyum ve diğer aktinitlerin tayininde büyük oranda azo boyalara dayanan organik reaktifler kullanılmaktadır (Kuroda, Kurosaki, Hayashibe ve Ishimaru, 1990; Marczenko, 1986; Strelow, Kokot, Van der Walt ve Bhaga, 1976). Bunların arasında, arsenazo-III sodyum tuzunun, çeşitli malzemelerde uranyum tayini için arsenazo III ve toran gibi bu tür diğer kromojenik reaktiflerden daha duyarlı olduğu belirlenmiştir (Şekil 1.5) (Burger, 1973; Kuroda ve diğer., 1990; Strelow ve diğer., 1976). Bu reaktifin başlıca avantajı uranyum kompleksinin yüksek kararlılığıdır; bu da, reaksiyonda ne hidroliz ne de polinükleer türlerin oluşumunun gerçekleşmediği güçlü asidik ortamda analitik kullanımını mümkün kılmaktadır (Burger, 1973; Khan, M. H., Ali ve Khan, N. N., 2001; Savvin, 1961). Arsenazo III'ün reaktivitesinin kullanışlılığı, kompleks oluşumu yüksek pH'a bağlı olan metallerin, kuvvetli asitli ortamda kompleksler veren Th, Zr, Pu ve Np gibi diğer elementlerin belirlenmesine müdahale etmemesi gerçeğine dayanır (Strelow ve diğer., 1976). Başka bir deyişle, pH belirterek arsenazo III'ün çok seçici olarak kullanılması mümkündür. Hem suda hem de seyreltik

mineral asitlerde eşit derecede çözünen ticari bir üründür (Burger, 1973; Khan ve diğerleri, 1994; Khan ve diğer., 2001; Savvin, 1961; Strelow ve diğer., 1976).

Arsenazo III ligandı, Be (pH 1-2), Bi (pH 2,5-3,5), Cd, Ca, Ce, Cr, Fe, Pb, Pd, Sc, Sr, Th, Zn, Zr metalleri ile de kompleks yapmaktadır (Zygmunt, 1986). Arsenazo III, uranyum (VI) ile pH 2 de 665 nm' de kompleks oluşturmaktadır.



Şekil 1.5 Arsenazo III bileşiğinin yapısı

## 1.6 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar, iyonik ve moleküler olmayan çözücülerdir. Düşük erime noktaları, ihmal edilebilir buhar basıncı ve yüksek termal kararlılıkları vardır. İyonik sıvılara benzersiz seçicilik ve farklı ayırma mekanizması kazandıran eşsiz solvasyon özellikleri, spesifik uygulamalar için yapısal olarak uyarlanabilmesine bağlıdır. Su ve organik çözücülerde bunların karışabilirliği, katyon/anyon kombinasyonunun seçilmesi veya İS molekülündeki belirli fonksiyonel grupların eklenmesiyle kontrol edilebilir (Trujillo-Rodriguez ve diğer., 2013).

İyonik sıvıların organik çözücülere oranla tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri de çevreye ve insan sağlığına organik çözücülerin verdiği zararı vermemeleridir.

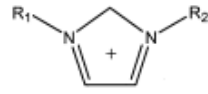
Yanıcı olmayan, yüksek iyonik iletkenliğe ve geniş bir elektrokimyasal özelliğe sahiptirler. Bu benzersiz özelliklerden dolayı, İS'ler ikincil piller gibi elektrokimyasal cihazlar için güvenli çözümler olarak kullanılabilirler.

Elektriksel iletkenlik özelliğinden dolayı kapiler elektrofez ve elektrokimyasal tekniklerde elektrolit olarak kullanılırlar. Sulu ve susuz ortamlardaki çözünürlüklerinden ve çözünürlük özelliklerinden dolayı analitlerin önderiştirilmesi ve ekstraksiyonlarında önemli rol oynarlar. İyonik sıvının anyon ve katyon grupları ile analitlerin elektrostatik etkileşimleri seçiciliği etkiler. İyonik sıvılardaki farklı sübstitüe grupların varlığı spesifik seçiciliği sağlar, polar gruplar polar analitler ile dipolar etkileşimi seçici kılar, uzun alifatik alkil zincirleri apolar analitler ile dispersif etkileşimleri sağlar ve kiral özellik içerenler izomer analizine de izin verirler (García-Alvarez-Coque, Ruiz-Angel, Berthod, ve Carda-Broch, 2015).

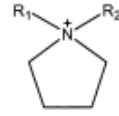
Çoğu İS, imidazolium veya pirolidinyum türevleri veya kuaterner amonyum katyonları ve bir inorganik veya organik anyon gibi hacimli bir katyondan oluşur. Anyonlar,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  ve  $\text{PF}_6^-$  gibi inorganik olabildikleri gibi triflorometilsülfonat  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ , bis[(triflorometil)sülfonil]imid  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  gibi organik gruplar olabilmektedir (Domanska ve Rekawek, 2009). 1-alkil-3-metilimidazolium katyonu gibi katyonlar, çeşitli anyonlarla düşük viskoziteli İS'lerin oluşturulması için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan anyon ve katyonlar Şekil 1.6' de gösterilmektedir. Şekil 1.7 ve Şekil 1.8 iyonik sıvılara örnek gösterilmiştir.

İyonik sıvılar, ekstraksiyon çözücü görevi (Visse ve diğer., 2001) dışında, elektroanalitik uygulamalarda elektrot olarak (Wang, Zakeeruddin, Moser ve Grätzel, 2003), gaz kromatografide sabit faz (Armstrong, He ve Liu, 1999), kütle spektrometresinde matriks olarak kullanılması (Armstrong, Zhang, He ve Gross, 2001) gibi birçok kullanım alanları vardır.

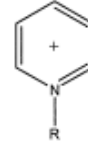
kasyonlar



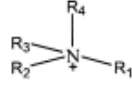
imidazolyum



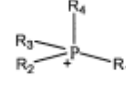
pirolidinyum



piridinyum



tetraalkilamonyum



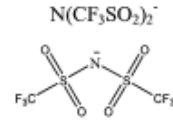
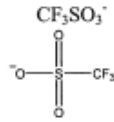
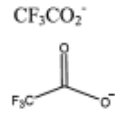
tetraalkilamonyum

anyonlar

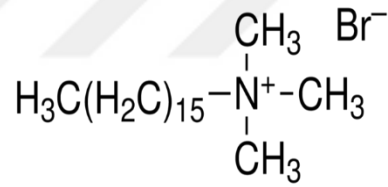
$\text{Cl}^-$

$\text{BF}_4^-$

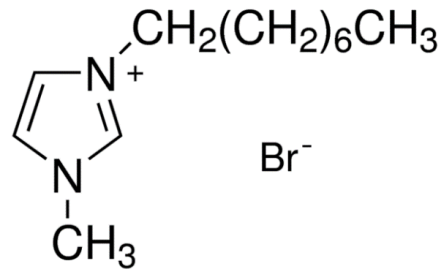
$\text{PF}_6^-$



Şekil 1.6 İS' lerde yaygın olarak kullanılan anyon ve kasyonlar



Şekil 1.7 Heksadesiltrimetilamonyum bromür



Şekil 1.8 1-metil-3-n-oktil-imidazolyum bromür

## 1.7 Sulu Ortamda Uranyum Tayini Çalışmaları

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu (SSE) ile uranyumun matriks ortamından ayrılmasını ve önderiştirilmesini içeren çok sayıda çalışma literatürde bulunmaktadır (Kumar, Kim, Lee ve Yoon, 2010; Lin ve Freiser, 1983; Mohanty, Singh, Chakra, Vortty ve Dosh, 1991; Sahoo, 2002; Takahashi, Hotokezaka, Noda, Nogomi ve İkeda 2009). Katı faz ekstraksiyonu (KFE), U(VI) için en yaygın örnek önderiştirme yöntemlerinden biridir, tekrarlanabilirlik ve yüksek verimlilik gibi birçok önemli avantaja sahiptir (Li ve Lee, 2001; Mitani, Fujioka ve Kataoka, 2005). Bu teknikler, emülsiyon oluşumu, yüksek örnek hacmi ve yüksek miktarda toksik organik çözücü kullanımı gibi bir takım dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda kullanımı sınırlanmıştır (Al-Saidi ve diğer., 2015). Ayrıca, bu teknikler uzun zaman almakta ve aşırı çözücü tüketimine neden olmaktadır. Yapılan son çalışmalar, verimli, ekonomik ve daha az örnek hazırlama basamağı gerektiren yöntemlerinin geliştirilmesine yöneliktir. Bu nedenle, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu tekniği geliştirilmiştir (Ferreira, Bezerra ve Costa-Ferreira, 2006; Ghasemi, Hashemi, Mojtaba, 2012) .

Madrakian ve arkadaşları, sulu çözeltiden U(VI) tayininde ligand olarak pirokatekhol viyole, karışık misel oluşumu katyonik surfaktant (setiltrimetil amonyum bromür, CTAB) ve nötral yüzey aktif maddesi (Triton X-114), potasyum iyodür ile pH 7 de bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi geliştirmişlerdir (Madrakian, Afkhami ve Mousavi, 2007). Geliştirdikleri yöntem 0,20-10,00 ng mL<sup>-1</sup> aralığında doğrusaldır. Yöntem, musluk suyu, atık su ve kuyu suyu örneklerinde uygulanmıştır.

Dadfarnia ve arkadaşları uranyumun ön deriştirilmesine DSSME ve KFE kombinasyonuna dayanan bir yöntem geliştirmiştir (Dadfarnia, Shabani, Shakerian ve Esfahani, 2013). KFE kısmında alumina kolona uranil iyonu sorbe edilmiştir. Daha sonra nitrik asit çözeltisi ile uranyum elue ediliyor, ortam nötralleştirildikten sonra anyonik benzoat kompleksi oluşturuluyor, kloroform kullanılarak geliştirilen DSSME yöntemi sonrası akış enjeksiyonlu spektrofotometrik yöntem ile uranyum tayini yapılıyor. Yöntemde 40-400 ng L<sup>-1</sup> aralığında çalışılmıştır. Yöntem, maden suyu,

nehir suyu, kuyu suyu, kaynak suyu ve deniz suyu örneklerinde uranyum tayini için uygulanmıştır.

Rezaee ve Khalilian, su örneklerinde uranyumun indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi ile tayini öncesi yüzdürme yardımcı homojen sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir (Rezaee ve Khalilian, 2015).

Uranyum dibenzoilmetan ile kompleksleştirilmiş ve toluen-aseton çözücü karışımı ile sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, uranyum için  $1,25\text{--}100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  aralığında doğrusal bir yanıt elde edilmiştir. Bağda ve Süzen, eser miktardaki uranyumun DSSME ve spektrofotometrik tayini için 4-(2-tiazolilazo) resorsinol (TAR) ligandını ve ekstraktant olarak 1-metil-3-oktil imidazolyum hegzaflofosfat iyonik sıvısını kullanmışlardır (Bağda ve Tüzen, 2016). Yöntem,  $7,14\text{--}1429\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  aralığında doğrusaldır. Çalışılan bu yöntem sertifikalı referans su örneğine ve çevresel su örneklerine uygulanmıştır.

Niazi ve arkadaşları, mikrodalga katkılı DSSME yöntemini kemometrik yaklaşımla birleştirerek uranyumun tayinini spektrofotometrik olarak gerçekleştirmiştir (Niazi, Kharshidi ve Ghaemmaghami, 2015). Önerilen yöntemde, kompleksleşme 4-(2-piridilazo) resorsinol (PAR) ile yapılmış, ekstraktant ve dispersive çözücü olarak sırasıyla kloroform ve etanol kullanılmıştır. Bu yöntemde,  $20\text{--}350\text{ ng mL}^{-1}$  çalışma aralığı belirlenmiştir.

Akl yaptığı bulutlanma noktası ile önderiştirme yönteminde uranyum (VI)-eriyokrom siyanür R kompleksini CTAB ve KI varlığında pH 5,5 ta spektrofotometrik olarak gerçekleştirmiştir. Yöntem  $10\text{--}200\text{ ng mL}^{-1}$  aralığında doğrusaldır (Akl, 2016). Serenjah ve arkadaşları, rezorsinolden yola çıkarak salen tipi şif bazı ve sonrasında küresel agaroz kaplı manyetik nanotancikler sentezlemişlerdir. Manyetik katı faz ekstraksiyonu sonrası uranyum tayini arsenazo III kullanılarak spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Doğrusal aralık  $0,03\text{--}15\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  aralığındadır (Serenjah, Hashemi, Naeimi, Zakerzadeh ve Ghiasvand, 2016).

Zhou ve arkadaşları, uranyumun adsorpsiyonu için tripolifosfat çapraz bağlı kitosan membran üzerine yerinde (n-situ) yöntemle demir bağlayarak manyetik yapmışlardır. Geliştirilen manyetik membrane tarafından tutulan ve sonra desorbe edilen uranyum, arsenazo III ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Zhou ve diğer., 2017).

Anderson ve arkadaşlarının geliştirdiği yeni yöntemde; yüzen organik damlacıkların katılaşmasına dayanan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DSSME-KYODME) tekniği kullanarak bir önderiştirme sistemi kullanılmıştır, uranyumun spektrofotometrik tayini için kompleks oluşturucu reaktif olarak 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5- (dietilamino) -fenol kullanılmıştır. Yöntem süt örneklerine uygulanmış ve zenginleştirmenin 76 kat olduğu belirlenmiştir (Souza ve diğer., 2017).

Marcela ve arkadaşlarının 2015 yılında geliştirdiği başka bir yöntemde de vorteks yardımcı dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon ile ilişkili kolay ve güvenilir UV-Vis spektrofotometrik yöntem geliştirilmiş ve uygulanmıştır. 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ligandı, dispersiyon çözücüsü olarak metanol ve ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform kullanılmış, pH 8 ortamında çalışılmıştır. Yöntem  $6,9$  ile  $75,9 \mu\text{g L}^{-1}$  aralığında doğrusaldır. Yapılan bu çalışmada yabancı iyonların girişimlerini gidermek için EDTA veya KCN kullanılmıştır. Yöntem, musluk suyu, maden suyu ve göl suları gibi gerçek su numunelerinin analizine uygulanmıştır (Corazza, Pires, Diniz, Segatelli ve Tarley, 2015).

İndüktif çift plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve akış enjeksiyonu-indüktif çift plazma kütle spektrometresi (FI-ICP-MS) ile yer altı suyundaki / deniz suyundaki uranyumun (VI) belirlenmesi için bir dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi Krishnan ve arkadaşları tarafından geliştirildi. Bu yöntemde, uranyum (VI) kloroform ile ekstraksiyonun sonuçlandığı, iyon-birleştirme kompleksinin hidrofobikliğini arttıran setiltrimetil amonyum bromürün varlığında amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kompleks hale getirilmiştir. Yöntem pH 1 ortamında gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar altında sırasıyla ICP-OES ve FI-ICPMS ile yapılan tespitler için 10 mL su örneğinden 11 ve 25 zenginleştirme faktörleri elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin,  $5-200 \mu\text{g L}^{-1}$  aralığında doğrusal

olduğu tespit edilmiştir. Yöntem, birkaç yeraltı suyu ve deniz suyu örneklerine uygulanmıştır (Chandrasekaran, Karunasagar ve Arunachalam, 2011).

Su örneklerindeki uranyum (VI) belirlenmesi için, oda sıcaklığında iyonik sıvı dispersiyon sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ve bunun ardından spektrofotometrik tayin için hızlı, basit ve güvenilir bir yöntem Massoud ve arkadaşları tarafından geliştirildi. Bu yöntemde, uranil iyonu setilpiridinyum klorür (SPS) varlığında 4-(2-piridilazo) resorsinol ile kompleks hale getirildi. Oda sıcaklığında 1-butil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat iyonik sıvı ve metanol dağıtıcı çözücü olarak kullanıldı. Geliştirilen yöntemin, 50 ile 700  $\mu\text{g L}^{-1}$  aralığında doğrusal bir kalibrasyon eğrisi ürettiği ve bunun 2,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ 'lik bir gözlenebilirlik sınırının olduğu bulunmuştur. Analit için 448 kat bir zenginleştirme faktörü gözlemlenmiştir. Yöntem, çakıllı musluk suyu, göl ve arıtılmış atık su numunelerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Kaykhai ve Ghasemi, 2013).

## 1.8 Çalışmanın Amacı

Sulu ortamda eser düzeyde bulunan uranyumun (U(VI), uranil iyonu,  $\text{UO}_2^{2+}$ );

- yer değiştirmeli mikroekstraksiyon (yd-İS-DSSME) ve sulu ikili-faz sistemi (SİFS) yöntemleri ile ön deriştirilmesi, önderiştirme işleminin optmizasyonu,
- uranil iyonunun iki farklı kompleksleştirici reaktif (pirokatekol viyole ve arsenazo III) ile kompleksleştirilmesi, optimum kompleksleşme parametrelerinin incelenmesi,
- yd-İS-DSSME ile ön deriştirme sonrası absorpsiyon spektrometresi ile U(VI)'nin tayini,
- SİFS ile ön deriştirme sonrası absorpsiyon spektrometresi ile U(VI)'nin tayini,
- yd-İS-DSSME yönteminin her iki kompleksleyici reaktif ile analitik performansının belirlenmesi,
- SİFS'in arsenazo III ile analitik performansının belirlenmesi,
- geliştirilen yöntemlerin gerçek örneklerle (musluk suyu, içme suyu) uygulanması amaçlanmıştır.

## **BÖLÜM İKİ**

### **MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **2.1 Cihazlar**

U(VI)-PV ve U(VI)-arsenazo III kompleksinin spektrum ve uranyumun nicel analizleri Thermo Scientific Evolution 220 UV spektrofotometresi ile yapıldı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında; PL-700PC marka pH metre kullanıldı. U(VI)-PCV ve U(VI)-arsenazo III kompleksinin oluşturulmasında ve ekstraksiyon işleminde İSOLAB Labogerate GmbH marka vorteks kullanıldı. Ekstraksiyon işlemi sırasında faz ayrımının gerçekleşmesi için Nüve model NF 200 santrifüj cihazı kullanıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su Millipore (Milli Q) model saf su cihazından sağlandı. Çözeltilerin karıştırılmasında Bandelin Sonorex ultrasonik cihazı kullanıldı.

#### **2.2 Reaktifler ve Hazırlanan Çözeltiler**

Oda sıcaklığında kullanılan iyonik sıvı, 1-metil-3-n-oktilimidazolyum bromür (MOIM-Br, %  $\geq 98$ ), Tokyo Chemical Industry firmasından alınmıştır. MOIM-Br iyonik sıvısının stok çözeltisi saf su ile (0,5g/5mL) hazırlanmıştır. Asetonitril, kloroform, lityum bis (triflorometil) sulfonil imid tuzu ve hidroklorik asit Sigma Aldrich'ten, PV Riedel-de Haen'den, Arsenazo III ve heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) Fluka'dan, heksametilentetramin (HTM) Alfa Aesar'dan satın alınmıştır.

U(VI)-PV kompleksleşmesinde HTM tamponu ve fosfat tamponu (J.T. Baker) kullanılmıştır. 20 g HTM 100 mL saf su içerisinde çözülerek %20 (w/v) HTM çözeltisi hazırlandı. pH 7 tamponu, 2 mL 0,1 M HCl çözeltisinin 8 mL %20 lik HTM çözeltisine eklenmesi ile hazırlandı. PV, CTAB ve arsenazo III stok çözeltileri  $1 \times 10^{-3}$  M derişiminde çözücü olarak su kullanılarak hazırlanmıştır. Yd-İS-DSSME yönteminde yer değıştirme işleminde LiNTf<sub>2</sub> tuzunun stok çözeltisi 0,5g/mL olarak hazırlanmıştır. U(VI)-arsenazo III kompleksleşmesinde pH 2 çözeltisi (HCl-KCl) kullanılmıştır.

pH 2 çözeltisi, 0,2 M HCl çözeltisinden 8,1 mL ve 0,2 M KCl çözeltisinden 41,9 mL alınarak 100 mL'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

Sulu iki-faz sisteminde kullanılan; tetraoktilfosfonyum bromür (TOFBr, % $\geq$  95), trihegziltetradecil fosfonyum bromür (THTDFBr, %  $\geq$  95), tetra-n-oktilamonyum bromür (TOABr, %  $\geq$ 98) iyonik sıvıları Merck Millipore veya Sigma Aldrich firmalarından satın alınmıştır. %10 (w/v) luk hazırlanan triton X-100 yüzey aktif maddesi Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Katı olarak eklenen dipotasyum hidrojen fosfat ( $K_2HPO_4$ , %  $\geq$ 99), tuzu Merck Millipore firmasından alınmıştır.

### **2.3 U(VI) İyonunun Sulu Fazdan Ekstraksiyonu ve Önderiştirilmesi Yöntemleri**

#### **2.3.1 U(VI)-PV Kompleksine Dayanan Yd-İS-DSSME Yöntemi**

Eser düzeyde U(VI) içeren 10 mL'lik örnek çözeltileri  $1 \times 10^{-3}$  M PV çözeltisinden 1500  $\mu$ L,  $1 \times 10^{-3}$  M CTAB çözeltisinden 1500  $\mu$ L ve 1,5 mL pH 7 tamponu eklenerek hazırlandı ve 15 dakika vorteks ile oda sıcaklığında karıştırılarak U(VI)-PV kompleksleşmesi sağlandı. Kompleksleşmenin ardından yd-İS-DSSME yönteminin uygulanması için ortama, MOIM-Br:LiNTf<sub>2</sub> 1:1 mol oranında eklemek için iyonik sıvıdan 840  $\mu$ L ve tuzdan 175  $\mu$ L eklendi ve ekstraksiyon işlemi için karışım 60 s çalkalandı. Daha sonra 5000 rpm de 5 dk santrifüjlendi ve oluşan 80  $\mu$ L alt faz alınarak 500  $\mu$ L'ye asetonitril ile seyreltildi. U(VI) tayini 660 nm'de oluşan U(VI)-PV kompleksinin absorbansının reaktif körüne karşı ölçülmesi ile yapıldı.

#### **2.3.2 U(VI)-Arsenazo III Kompleksine Dayanan Yd-İS-DSSME Yöntemi**

Eser düzeyde U(VI) ( 0,1-10  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) içeren 5 mL lik örnek çözeltisi  $1 \times 10^{-3}$  M arsenazo III çözeltisinden 600  $\mu$ L, ve 1,5 mL pH 2 çözeltisi eklenerek hazırlandı ve 5 dakika vorteks ile oda sıcaklığında karıştırılarak U(VI)-arsenazo III kompleksleşmesi sağlandı. Kompleksleşmenin ardından yd-İS-DSSME yönteminin uygulanması için ortama, MOIM-Br:LiNTf<sub>2</sub> 1:1 mol oranında eklemek için iyonik sıvıdan 720  $\mu$ L ve tuzdan 150  $\mu$ L eklendi ve ekstraksiyon işlemi için karışım 60 s çalkalandı. Daha sonra

5000 rpm de 5 dk santrifüjlenmenin ardından altta oluşan 50 µL ekstraktant fazı alınarak 500 µL asetonitril ile seyreltilti. U(VI) tayini, 660 nm’de oluşan UV-Arsenazo III kompleksinin absorbansının reaktif körüne karşı ölçülmesi ile yapıldı.

### ***2.3.3 U(VI)-Arsenazo III Kompleksine Dayanan Sulu İki-Faz Sistemi***

Eser düzeyde U(VI) ( 0,1-10 µg L<sup>-1</sup>) içeren 5 mL lik örnek çözeltisine 1x10<sup>-3</sup> M arsenazo III çözeltisinden 600 µL, ve 1,5 mL pH 2 tamponu eklenerek U(VI)-Arsenazo III kompleksleşmesi sağlandı, kompleksleşmenin oluşması için 5 dakika vorteks ile oda sıcaklığında karıştırıldı. Sulu iki-fazlı sistemde faz ayrımının oluşmasını sağlamak için her bir iyonik sıvıdan; TOFBr ve THTDFBr 1,7x10<sup>-3</sup> M, MOIBr ve TOABr 3,6x10<sup>-3</sup> M derişimlerinde eklendi. Yüzey aktif madde olan triton X-100 den (1-1,5 M) ve 1,5 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> tuzundan her bir farklı iyonik sıvılı örneğe eklendi. 5000 rpm 5 dk santrifüjlenmenin ardından üstte oluşan ekstraktant fazı alınarak 2 mL ye saf su ile seyreltilti. U(VI) tayini, 665 nm’de oluşan UV-Arsenazo III kompleksinin absorbansının reaktif körüne karşı ölçülmesi ile yapıldı.

## BÖLÜM ÜÇ

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

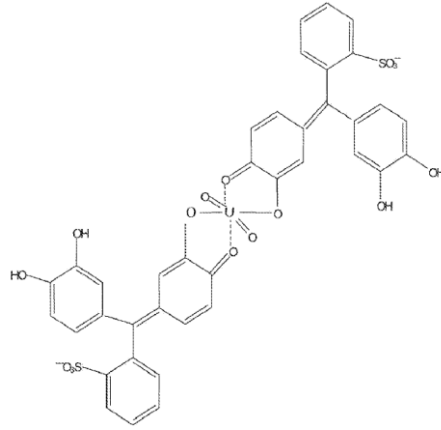
Sulu ortamda bulunan U(VI) iyonunun tayini için yd-İS-DSSME tekniği ve SİFS kullanılarak U(VI) nın önderiştirilmesi ve matriks ortamdan ayrılması sağlanmıştır. Bu yöntemlerde U(VI) iyonu için spesifik olan iki farklı ligand (PV ve arsenazo III) kullanılmıştır.

#### **3.1 U(VI)-PV Kompleksi Oluşumuna Dayanan Yd-İS-DSSME Yönteminin Optimizasyonu**

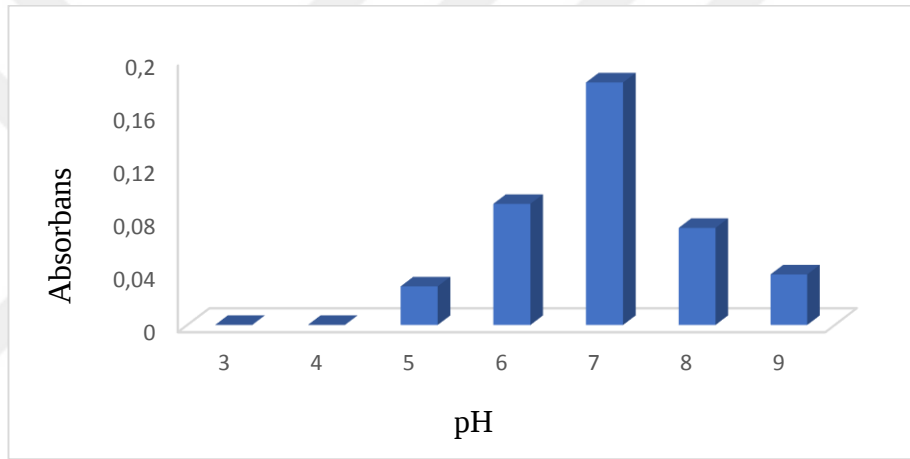
Bu yöntem için U(VI)-PV kompleksinin (Şekil 3.1) oluşma pH sı, tampon seçimi ve miktarının etkisi, PV derişimi, yüzey aktif madde seçimi ve derişimi, tuz/iyonik sıvı hacim oranları parametrelerinin optimizasyonu yapılmıştır.

##### **3.1.1 U(VI)-PV Kompleksleşmesi ve pH**

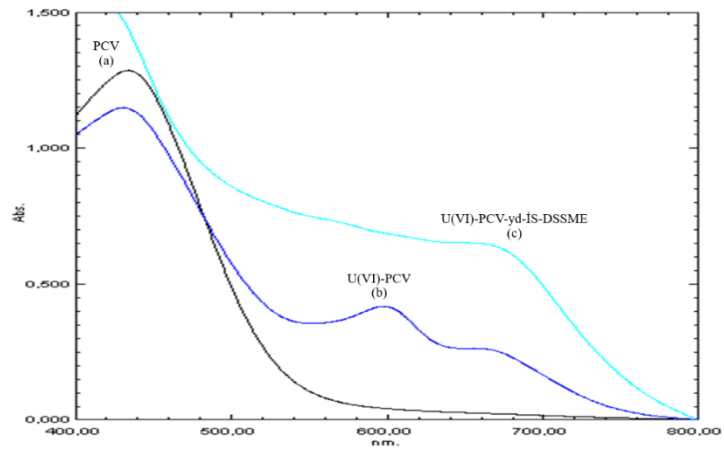
Bir metal-ligand kompleksinin kararlılığı ve dolayısıyla metalin ekstraksiyonu, pH ya büyük oranda bağlıdır. Test çözeltileri ile uranyumun kompleks oluşumu (Şekil 3.1) ve ekstraksiyonu üzerine pH nın etkisi fosfat tamponu kullanılarak 3 ile 9 aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en iyi kompleksleşmenin pH 7 de olduğu belirlendi ve sonraki çalışmalar bu pH ta gerçekleştirildi (Şekil 3.2). Yapılan ölçümlerde 15 dakika sonra absorbansta bir değişim gözlenmediğinden kompleksleşme süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Kompleksleşme oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Kompleksleşme için sulu ortamda, 10 mL'lik çözelti de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  U(VI) ve pH 7 de ortamda yüzey aktif madde varlığında 15 dakika boyunca çalkalama yapıldı. Sulu ortamda elde edilen U(VI)-PV kompleksi 600 ve 660 nm de maksimum soğurma yapmaktadır (Şekil 3.3). Yd-İS-DSSME yönteminin uygulanması ile elde edilen U(VI)-PV kompleksinin alt fazı asetonitril ile seyreltildiğinden dolayı maksimum soğurma dalga boyu 665 nm' ye kaymıştır.



Şekil 3.1 Pirokatekol viyole-uranyum(VI) kompleksinin yapısı



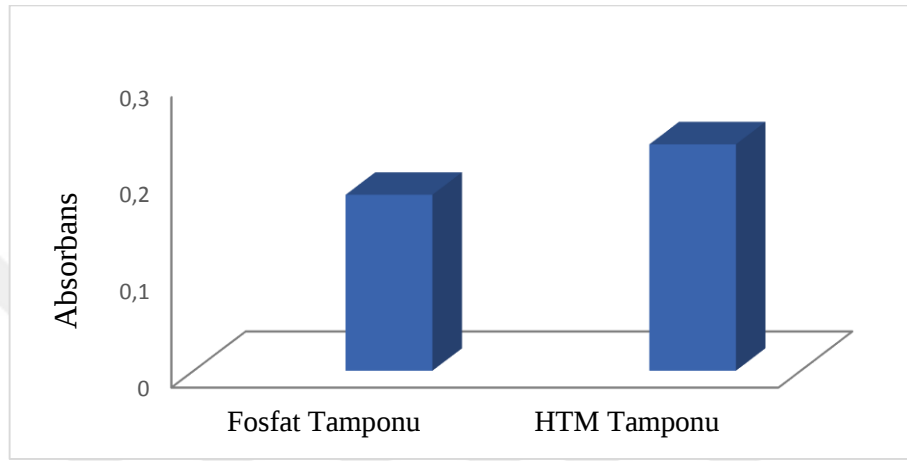
Şekil 3.2 (VI)-PV kompleksinin oluşumunda pH'nın etkisi



Şekil 3.3 UV-görünür absorbands spektrumları. (a) PV; (b) sulu ortamda U(VI)-PV kompleksi; (c) yd-İS-DSSME yöntemi sonrası U(VI)-PV kompleksi

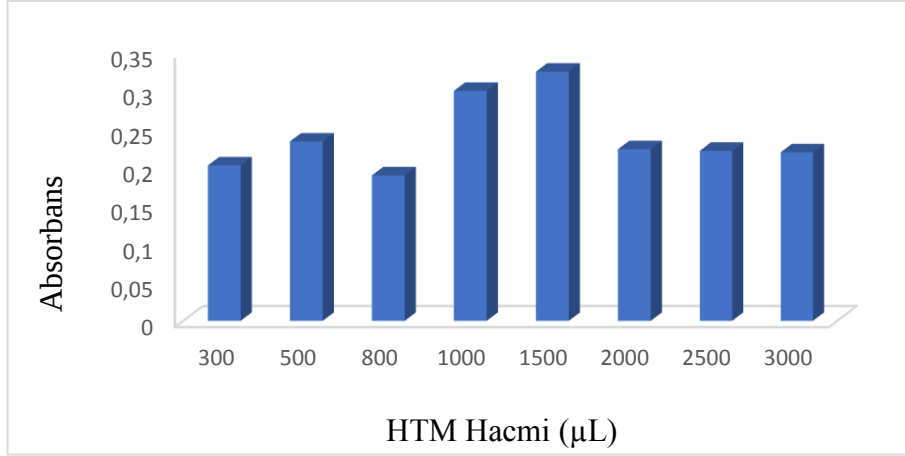
### 3.1.2 Tampon Seçimi ve Derişimi

U(VI)-PV kompleksinin oluşturulmasında pH 7 için standart fosfat tamponu ve heksametilen tetramin (HTM) tamponu kullanılmıştır. şekil 3.4'te görüldüğü gibi HTM tamponu kullanıldığında daha yüksek absorbans elde edilmiştir, bu nedenle çalışmalara HTM tamponu ile devam edilmiştir.



şekil 3.4 U(VI)-PV kompleksinin oluşumunda tampon seçimi

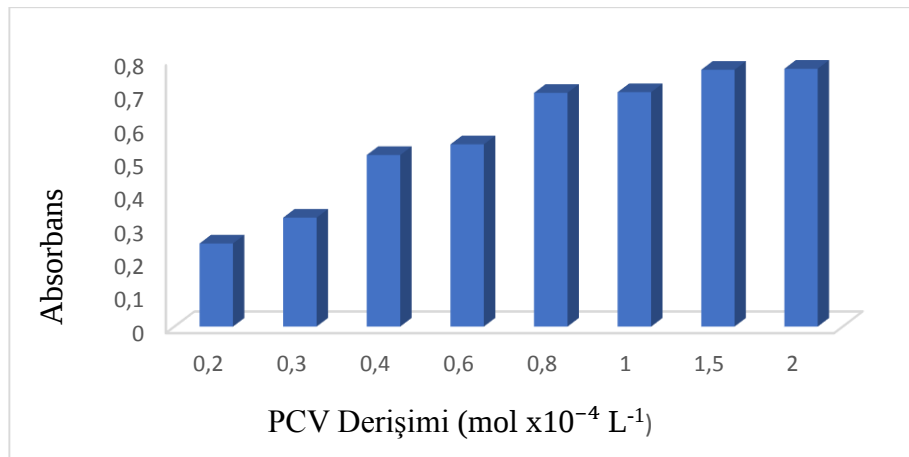
Yd-İS-DSSME yönteminde örnek çözeltilerinin pH sınırın tamponlanmasında gereken HTM tamponun hacmi 300 ile 3000  $\mu\text{L}$  aralığında incelenmiştir (şekil 3.5). En yüksek soğurma 1500  $\mu\text{L}$  HTM eklendiğinde elde edildiğinden sonraki çalışmalarda örnek çözeltiler 1500  $\mu\text{L}$  HTM tamponu ilave edilerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.5 U(VI)-PV kompleksinin oluşumunda HTM derişiminin etkisi

### 3.1.3 PV Derişimi

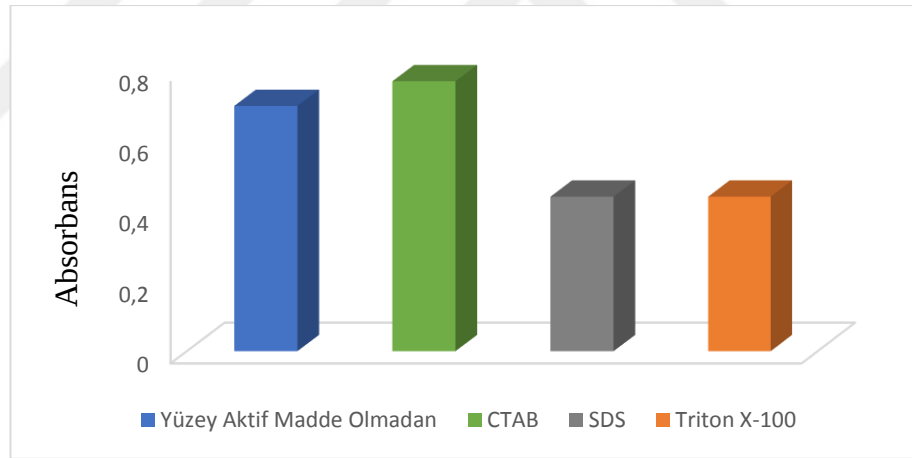
Yd-İS-DSSME yönteminde U(VI) iyonunun iyonik sıvı bakımından zengin faza geçişinde kompleksleşmenin tam olmasında PV ligandının derişiminin etkisi incelenmiştir. PV ligandın derişimi artıkça kompleksleşme arttığı için absorbansda artış gözlenmiştir (Şekil 3.6). U(VI) ile PV ligandın kararlı bir kompleks oluşturması  $8 \times 10^{-5}$  M derişiminde dramatik şekilde artmıştır, ancak fazlasının ortamda olmasının absorbans değerine hemen hemen etki etmediği gözlemlenmiştir. Yapılan diğer optimizasyon çalışmalarına seçilen bu ligand derişimi ile devam edilmiştir.



Şekil 3.6 Yd-İS-DSSME yönteminde U(VI)-PV kompkesinin oluşumunda PV derişimi

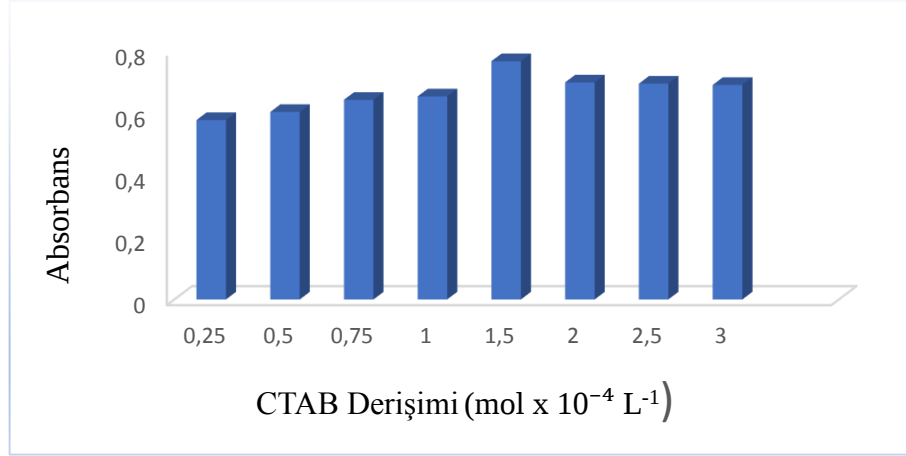
### 3.1.4 Yüzey Aktif Madde Seçimi ve Derişimi Etkisi

Yüzey aktif maddeler bulundukları çözeltilerdeki yüzey gerilimini düşürerek faz ayırmasına katkı sağlarlar. Bu çalışmada U(VI)-PV kompleksinin iyonik sıvı fazına geçişinin sağlanmasında ortama eklenen yüzey aktif maddenin etkisini incelemek için sulu çözeltiye yüzey aktif madde eklemeyen ve sulu çözeltiye sırasıyla anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS), katyonik yüzey aktif madde olan setiltrimetilamonyum bromür ve iyonik olmayan yüzey aktif madde olarak triton X-100 eklenerek hazırlanan çözeltiler ile deneyler yapıldı. Yapılan çalışma sonucunda kompleksin soğurma değeri CTAB yüzey aktif maddesi ile artış göstermiştir. Ancak, SDS ve triton X-100 yüzey aktif maddelerinde kompleksin absorbans değerinin azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.7). Yüzey aktif maddenin kompleksleşme verimi üzerinde etkisi olduğu gözlemlenmesi sonucu CTAB miktarının ortamdaki etkisi araştırılmıştır.



Şekil 3.7 Yd-İS-DSSME yönteminde yüzey aktif madde seçimi

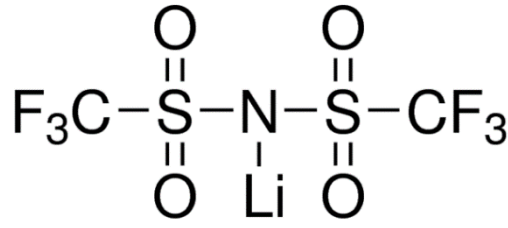
CTAB derişimi  $0,25 \times 10^{-4}$  ile  $3 \times 10^{-4}$  M aralığında incelenmiştir (Şekil 3.8) ve en yüksek absorbans değeri  $1,5 \times 10^{-4}$  M derişiminde elde edilmiştir, sonraki çalışmalarda bu derişim kullanılmıştır.



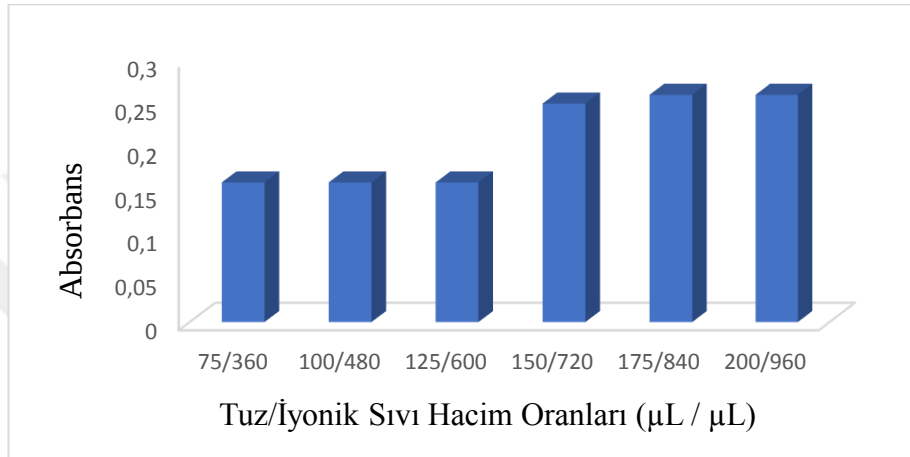
Şekil 3.8 Yd-İS-DSSME yönteminde CTAB derişiminin etkisi

### 3.1.5 Tuz/İyonik Sıvı Hacim Oranları

Geliştirilen yd-İS-DSSME yönteminde de tuz ve iyonik sıvının mol oranlarının oluşturduğu denge, faz oluşturma da önemli bir rol oynamaktadır. İyonik sıvılar anyonik ve katyonik uçlardan oluşur ve ortama eklenen tuz ile iyon değişimi sağlanarak faz ayrımı meydana gelir. Böylece, sulu fazda iyonik sıvının çözünürlüğünün azalması nedeniyle biriken iyonik sıvının hacmi artar (Hosten ve Rohwer, 1997). Bu çalışmada, öncelikle üç farklı hidrofobik iyonik sıvı seçilmiştir. Seçilen iyonik sıvılar, 1-metil-3-n-oktil-imidazolyum bromür, tetraoktil-fosfonyum bromür, 1-hekzadesil-trimetil-amonyum bromürdür. En etkin faz ayrımı ve geri kazanım MOIM-Br iyonik sıvısı ile elde edildiği için yd-İS-DSSME yöntemi sadece bu iyonik sıvı kullanılarak geliştirilmiştir. Suda az çözünen hidrofobik iyonik sıvı oluşumu LiNTf<sub>2</sub> tuzu (Şekil 3.9) eklenmesi ile sağlanmıştır. İyonik sıvının ve eklenen tuzun mol oranları 1:1 oranında sabit tutularak farklı hacim oranları incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 3.10’ da verilmiştir.



Şekil 3.9 Lityum bis (triflorometil) sulfonil imid tuzunun yapısı



Şekil 3.10 Yd-İS-DSSME yönteminde tuz/iyonik sıvı hacim oranları

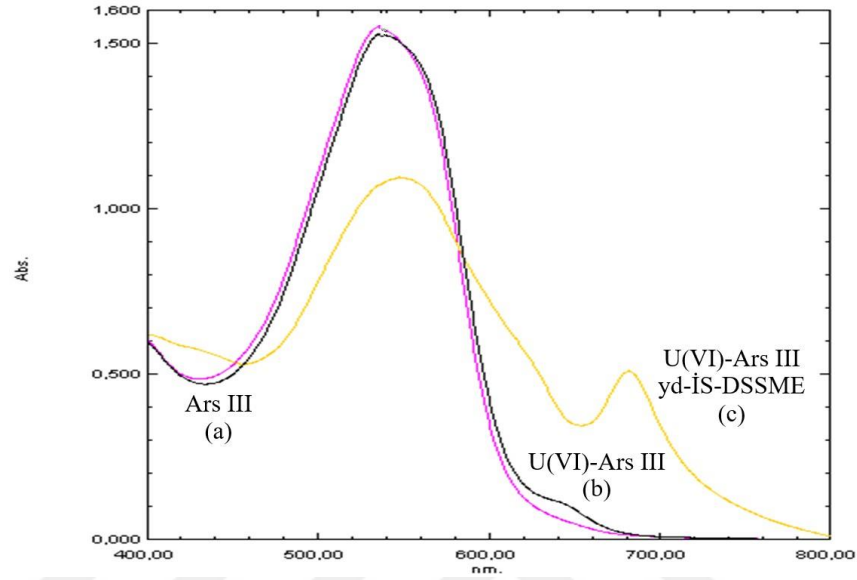
### 3.2 U(VI)-Arsenazo III Kompleksi Oluşumuna Dayanan Yd-İS-DSSME Yönteminin Optimizasyonu

U(VI)-arsenazo III kompleksinin ve yd-İS-DSSME yönteminin optimizasyonu pH, tampon hacmin etkisi, Arsenazo III derişimi, tuz/iyonik sıvı hacim oranları açısından incelenmiştir.

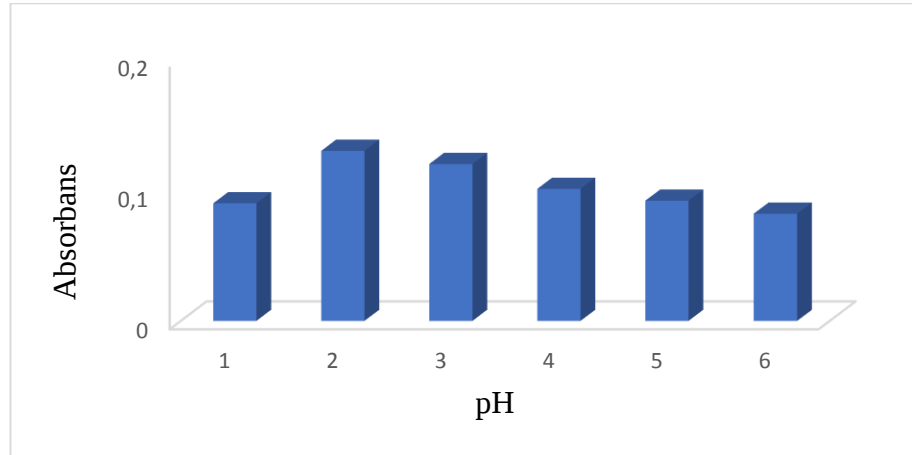
#### 3.2.1 U(VI)-Arsenazo III Kompleksleşmesi ve pH

U(VI) iyonu arsenazo III (Ars III) ligandı ile kararlı bir kompleks oluşturur. Bu kompleksin oluşumu ortamın pH'sına bağlıdır. pH 0,5 olduğu durumlarda arsenazo III-uranil çözeltisinin spektrumu, serbest arsenazo III ile aynıdır ve kompleksleşmenin bu koşullar altında kolayca oluşmadığı görülür. pH'da artış yapılması ile kompleksleşme, pH 2.0-2.4' te Şekil 3.11' da görüldüğü gibi maksimum değere çıkar

(Hosten ve Rohwer, 1997). Buna göre farklı pH ların kompleksleşmeye etkisinin araştırılması amacıyla pH 1 ile 6 aralığında çalışılmıştır. pH 2’ den sonra absorbans değerinin azaldığı Şekil 3.12’ de görülmektedir.



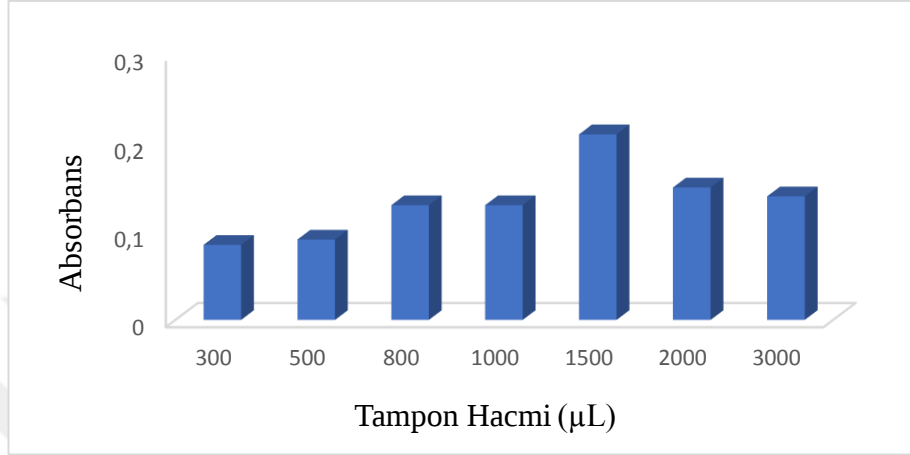
Şekil 3.11 UV-görünür absorbans spektrumları. (a) Arsenazo III; (b) sulu ortamda U(VI)-Arsenazo III kompleksi; (c) yd-İS-DSSME yöntemi sonrası U(VI)-Arsenazo III kompleksi



Şekil 3.12 U(VI)-Arsenazo III kompleksinin oluşumunda pH etkisi

### 3.2.2 Tampon Hacminin Etkisi

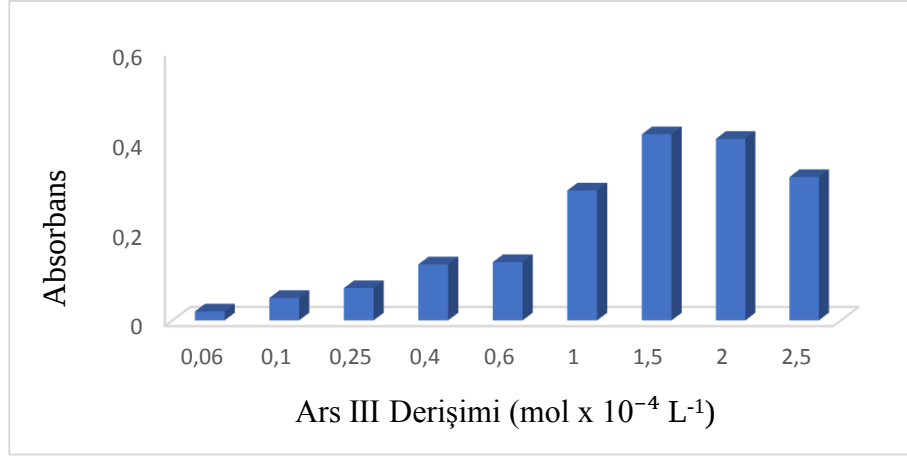
HCl-KCl tamponunun miktarı 300 ile 3000  $\mu\text{L}$  aralığında çalışılmıştır ve en yüksek absorbans değeri 1500  $\mu\text{L}$  de elde edilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 U(VI)-Arsenazo III kompleksinin oluşumunda tampon hacmi etkisi

### 3.2.3 Arsenazo III Derişimi

U(VI) iyonu için kararlı ve spesifik bir ligand olan arsenazo III derişiminin absorbans üzerine etkisi incelenmiştir. Arsenazo III derişimi  $0,06 \times 10^{-4}$  ile  $2,56 \times 10^{-4}$  M aralığında çalışılmıştır. Başlangıçta absorbans değeri derişim arttıkça artmış ve  $1,53 \times 10^{-4}$  M derişiminden sonra azalmaya başlamıştır (Şekil 3.14).

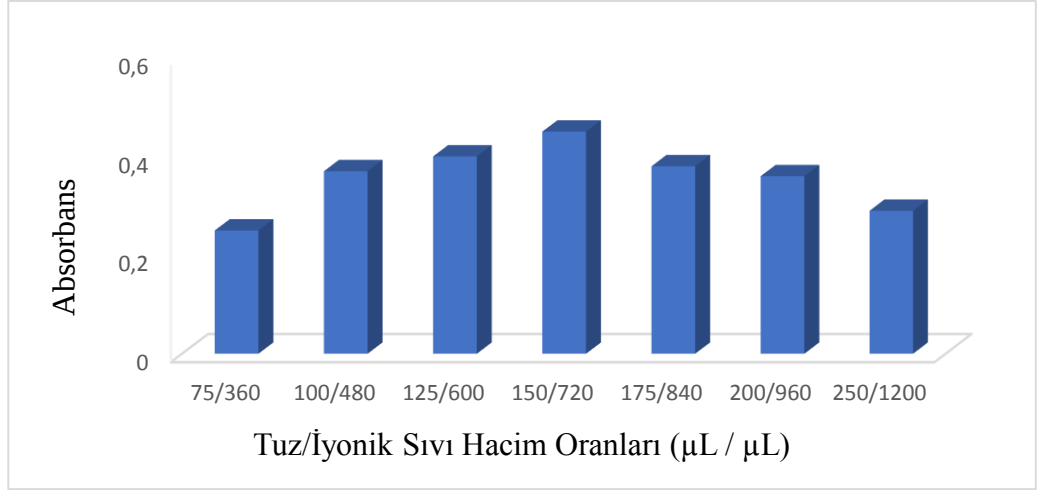


Şekil 3.14 Yd-İS-DSSME yönteminde U(VI)-Arsenazo III kompleksinin oluşumunda Arsenazo III derişimi

### 3.2.4 Tuz/İyonik Sıvı Hacim Oranları

Yd-İS-DSSME yönteminin uygulanması için U(VI)-arsenazo III kompleksine sulu ortamda 1:1 mol oranında farklı hacim oranları çalışılmıştır. MOIM-Br iyonik sıvısı ve LiNTf<sub>2</sub> tuzu kullanılmıştır (Şekil 3.15).

Başlangıçta tuz ve iyonik sıvının hacmi arttıkça absorbans değerinde artış gözlemlenmiştir. Tuz için 150 µL iyonik sıvı için ise 720 µL eklenmesiyle en yüksek absorbans elde edilmiş ve daha sonra hacim oranlarının artışı ile absorbansta düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 3.15 Yd-İS-DSSME yönteminde tuz/iyonik sıvı hacim oranları

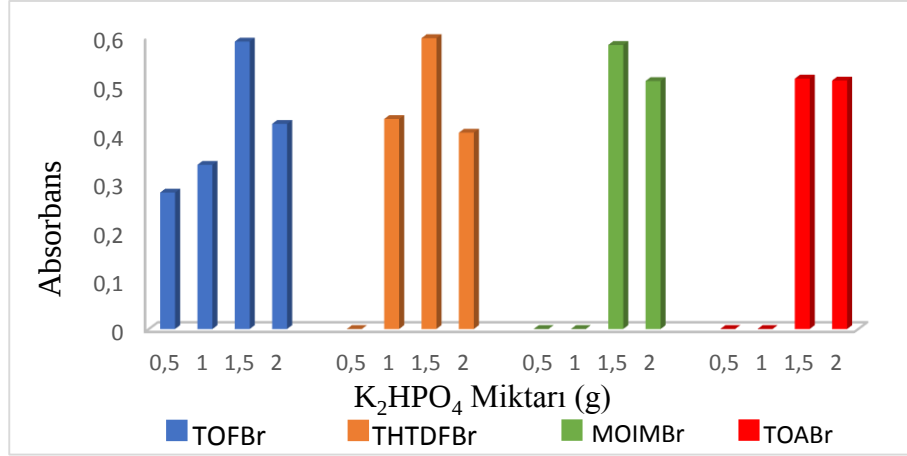
### 3.3 U(VI)-Arsenazo III Kompleksi Oluşumuna Dayanan Sulu İki-Faz Sistemin Optimizasyonu

Sulu iki faz sisteminin optimizasyonu tuz etkisi, iyonik sıvı derişimi, yüzey aktif madde derişimi açısından incelenmiştir.

#### 3.3.1 Tuz Türü ve Miktarı

SİFS de tuz, faz oluşturma dengesi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada 5 farklı tuz türünün (potasyum karbonat, disodyum hidrojen fosfat, trisodyum fosfat, potasyum dihidrojen fosfat ve dipotasyum hidrojen fosfat) faz oluşturma eğilimleri incelenmiştir ve su ile etkileşiminin daha iyi olması açısından ve diğer tuzlarda daha fazla tuz sarfıyatı gerektiğinden bu çalışmada  $K_2HPO_4$  tuzu kullanılmıştır. Her iyonik sıvı ile uygulanan SİFS de  $K_2HPO_4$  tuzu 0,5 g dan başlayarak 2 g a kadar dört farklı miktarda ortama eklenmiştir (Şekil 3.16).

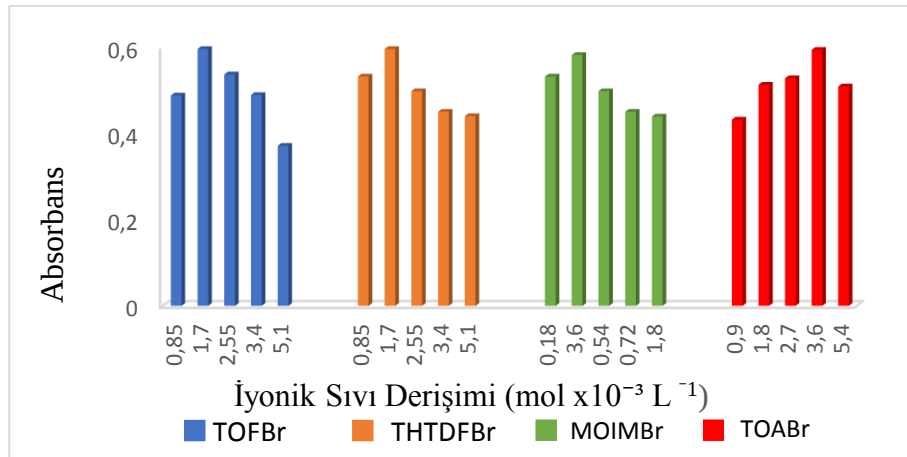
Dört farklı iyonik sıvıda da 1,5 g tuz miktarın da maksimum absorbans elde edilmiştir. THTDFBr iyonik sıvısında 0,5 g da, MOIBr ve TOABr iyonik sıvılarında ise 0,5 ve 1 g tuz eklemede faz ayrımı gözlenmemiştir.



Şekil 3.16 Sulu iki-faz sisteminde tuz miktarının etkisi

### 3.3.2 İyonik Sıvı Derişimi

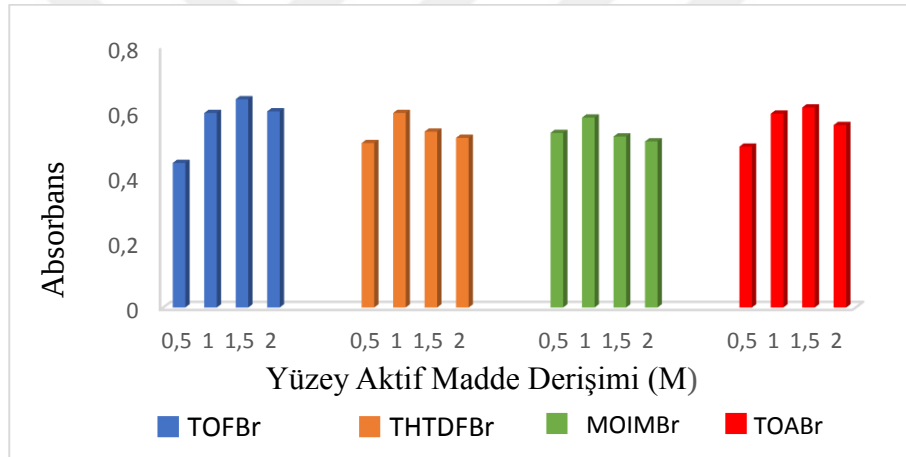
SİF sisteminde iyonik sıvıların derişimlerinin etkisi araştırılmıştır. TOFBr ve THTDFBr  $1,7 \times 10^{-3}$  M, MOIBr ve TOABr  $3,6 \times 10^{-3}$  M derişimde maksimum absorbans elde edilmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 SİF sisteminde iyonik sıvı derişiminin etkisi

### 3.3.3 Yüzey Aktif Madde Derişimi

Yüzey aktif maddeler, sulu çözeltilerde çözündüklerinde çözeltinin yüzey gerilimini düşürerek faz oluşmasına katkı sağlayan maddelerdir (Liu, Liu, Du, Zhao, ve Du, 2016). Bunun yanında ortama yüzey aktif madde eklenmesi kullanılan tuz ve iyonik sıvıların miktarlarının azalmasını sağlar. Ortama yüzey aktif madde eklenmediği durumlarda faz ayrımı gözlenmemektedir Bu çalışmada iyonik olmayan yüzey aktif madde olan triton X-100 kullanılmıştır. Triton X-100 maddesinin derişiminin etkisinin araştırılması amacıyla 0,5 ve 2 M aralığında çalışılmıştır (Şekil 3.18). TOFBr ve TOABr için 1,5 M, THTDFBr ve MOI Br iyonik sıvıları için 1 M derişimde maksimum absorbans elde edilmiştir.



Şekil 3.18 SİF sisteminde yüzey aktif madde derişiminin etkisi

### 3.4 Analitik Performans

U(VI) iyonunun PV ve arsenazo III liganelarıyla MOIM-Br iyonik sıvısı ve LiNTf<sub>2</sub> tuzu kullanılarak yd-İS-DSSME yöntemi ile analitik performansları incelenmiştir. U(VI) iyonu, her iki ligandın kullanıldığı iki ayrı yöntem ile zenginleştirme öncesi ve sonrası UV-görünür bölge spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Önerilen yöntemler için analitik performans her birinin belirlenen optimal koşulları altında incelenmiştir ve sonuçlar Tablo 3.1 ve

Tablo 3.2'de verilmiştir. Çalışılan her iki ligand için de kalibrasyon doğruları elde edilmiştir (Şekil 3.19). Ayrıca geliştirilen yöntemlerin çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), kesinlikleri, zenginleştirme faktörü ve ekstraksiyon verimi belirlenmiştir

U(VI)-PV kompleksinin tekrarlanabilirliği 5 paralel olarak 0,4 µg L<sup>-1</sup> ve 1 µg L<sup>-1</sup> derişiminde çalışılarak U(VI)-Arsenazo III kompleksleşmesinin tekrarlanabilirliği ise 5 paralel olarak 0,4 µg L<sup>-1</sup> ve 4 µg L<sup>-1</sup> derişimlerinde çalışılarak belirlenmiştir.

Sulu iki-faz sistemin analitik performansı için ise; U(VI) iyonunun TOFBr, THTDFBr, MOIBr, TOABr iyonik sıvıları ile ön derişirme öncesi ve sonrası için kalibrasyon doğruları UV-görünür bölge spektrofotometresi ile belirlenmiştir (Şekil 3.19). Geliştirilen yöntemin her bir iyonik sıvı için çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, kesinlikleri, zenginleştirme faktörü ve ekstraksiyon verimi belirlenmiştir (Tablo 3.3). SİFS'nin tekrarlanabilirliği 5 paralel olarak 0,4 µg L<sup>-1</sup> ve 4 µg L<sup>-1</sup> derişimlerinde çalışılarak belirlenmiştir.

Kesinlik, bağıl standart sapma (% BSS) ile ifade edilmiştir.

$$\%BSS = (\text{Standart sapma (SD)} / \text{ortalama } (\bar{x})) \times 100$$

Yöntemlerin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı örnek çözeltinin 10 paralel analizi ile aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$LOD = 3 \times (\text{kör çözeltinin standart sapması (SD)} / \text{yöntemin kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)})$$

$$LOQ = 10 \times (\text{kör çözeltinin standart sapması (SD)} / \text{yöntemin kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)})$$

Yöntemin zenginleştirme faktörü (E<sub>F</sub>) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$E_F = \text{İlgili ekstraksiyon yönteminin kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)} / \text{ilgili ekstraksiyon yöntemi uygulanmadan kalibrasyon doğrusunun eğimi (m)}$$

Maksimum zenginleştirme faktörü ( $E_{F,maks}$ ) teorik olarak, önerilen yd-İS-DSSME yönteminde başlangıçtaki sulu çözelti hacminin (arsenazo III ligandı kullanılan yöntemde 5 mL, PV kullanılan yöntemde 10 mL) zenginleştirme sonrası alttaki analitçe zengin faza oranıdır. SİFS de maksimum zenginleştirme faktörü ( $E_{F,maks}$ ) teorik olarak, SİFS’de başlangıçtaki sulu çözelti hacminin (5 mL) her bir iyonik sıvı ile elde edilen üst faz hacmine oranı şeklinde hesaplanmıştır. Ekstraksiyon verimliliği ( $E_R$ ) ise  $E_F/E_{F,maks}$  oranının 100 ile çarpımı ile elde edilmiştir. Buna bağlı olarak, yöntemlerin ekstraksiyon verimi  $E_R$ ,  $E_F$  ve  $E_{F,maks}$  oranı olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.1 U(VI)-PV kompleksine dayanan yd-İS-DSSME yönteminin analitik performansı

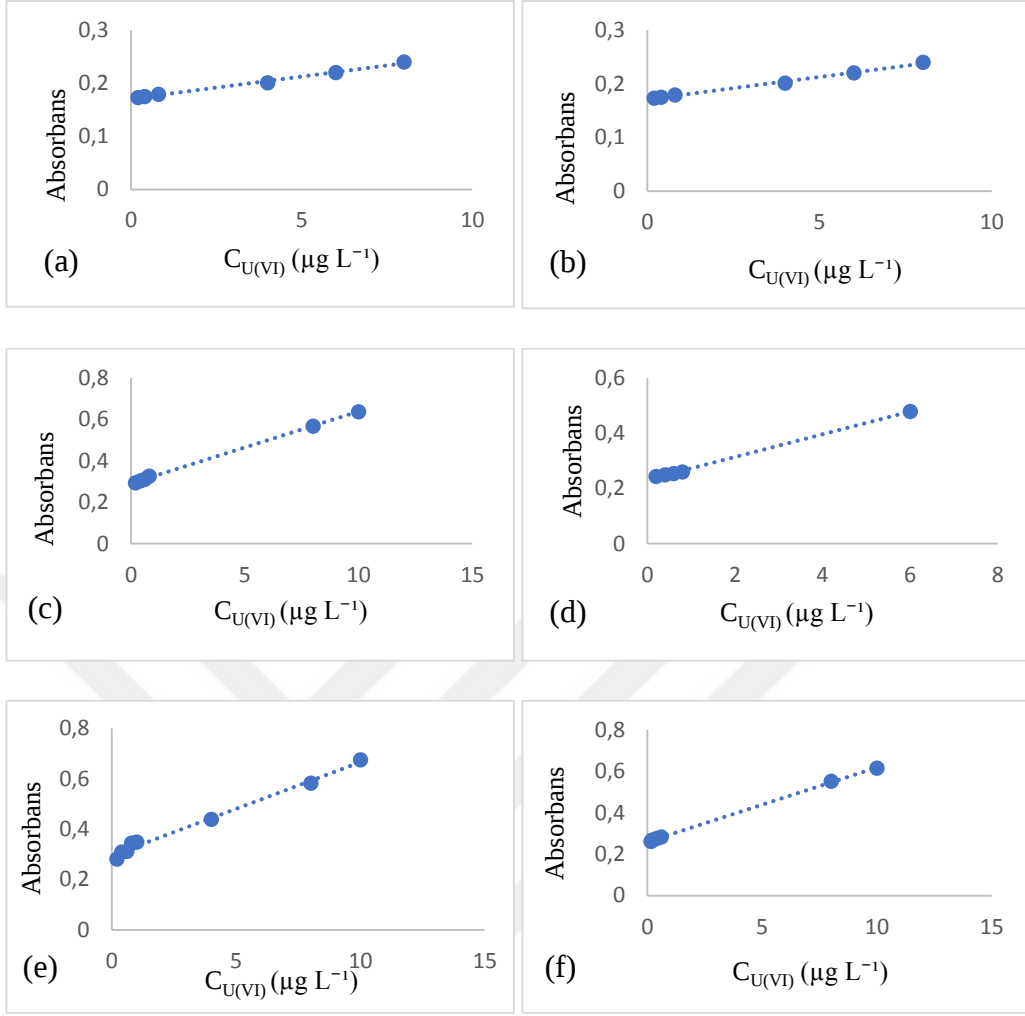
|                                         |                                           |                                                                      |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Kalibrasyon Denklemi                    | yd-İS-DSSME ile<br>yd-İS-DSSME<br>olmadan | $A = 0,0105C_U + 0,1745$<br>$A = 0,0001C_U + 0,3192$                 |
| Dinamik Aralık ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | yd-İS-DSSME ile                           | 0,1-10                                                               |
| Dinamik Aralık ( $\text{mg L}^{-1}$ )   | yd-İS-DSSME<br>olmadan                    | 0,1-1,5                                                              |
| $R^2$                                   | yd-İS-DSSME ile<br>yd-İS-DSSME<br>olmadan | 0,9962<br>0,9902                                                     |
| LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )            | yd-İS-DSSME ile                           | 0,03                                                                 |
| LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )            | yd-İS-DSSME ile                           | 0,1                                                                  |
| $Sy/x$                                  | $2,6 \times 10^{-3}$                      |                                                                      |
| Kesinlik (% BSS)                        | yd-İS-DSSME ile                           | 4,91 ( $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ )<br>5.12 ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) |
| $E_F$                                   | 105                                       |                                                                      |
| Alt faz hacmi ( $\mu\text{L}$ )         | 80                                        |                                                                      |
| $E_{F,maks}$                            | 125                                       |                                                                      |
| $E_R$                                   | 84                                        |                                                                      |

Tablo 3.2 U(VI)-Arsenazo III kompleksine dayanan yd-İS-DSSME yönteminin analitik performansı

|                                         |                      |                                                                    |
|-----------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Kalibrasyon Denklemi                    | yd-İS-DSSME ile      | $A = 0,0091C_U + 0,1705$                                           |
|                                         | yd-İS-DSSME olmadan  | $A = 0,0001C_U + 0,0457$                                           |
| Dinamik Aralık ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | yd-İS-DSSME ile      | 0,2-8                                                              |
| Dinamik Aralık ( $\text{mg L}^{-1}$ )   | yd-İS-DSSME olmadan  | 0,5-6                                                              |
| $R^2$                                   | yd-İS-DSSME ile      | 0,9994                                                             |
|                                         | yd-İS-DSSME olmadan  | 0,9993                                                             |
| LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )            | yd-İS-DSSME ile      | 0,06                                                               |
| LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )            | yd-İS-DSSME ile      | 0,2                                                                |
| $S_y/x$                                 | $5,8 \times 10^{-4}$ |                                                                    |
| Kesinlik (% BSS)                        | yd-İS-DSSME ile      | 5,19 ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ )<br>5,11 ( $4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) |
| $E_F$                                   | 91                   |                                                                    |
| Alt faz hacmi ( $\mu\text{L}$ )         | 50                   |                                                                    |
| $E_{F,\text{maks}}$                     | 100                  |                                                                    |
| $E_R$                                   | 91                   |                                                                    |

Tablo 3.3 U(VI)-Arsenazo III kompleksine dayanan sulu iki faz sisteminin analitik performansı

|                                               | TOFBr                  | THTDFBr                | MOIBr                  | TOABr                  |
|-----------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Kalibrasyon</b>                            |                        |                        |                        |                        |
| <b>Denklemleri</b>                            | $A=0,0015c_{U}+0,0122$ | $A=0,0015c_{U}+0,0970$ | $A=0,0016c_{U}+0,0124$ | $A=0,0015c_{U}+0,0109$ |
| <b>Dinamik</b>                                |                        |                        |                        |                        |
| <b>Arahk(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b> | 0,2-10                 | 0,2-6                  | 0,2-10                 | 0,15-10                |
| <b>R<sup>2</sup></b>                          | 0,9993                 | 0,9989                 | 0,9907                 | 0,9995                 |
| <b>LOD</b>                                    |                        |                        |                        |                        |
| <b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>      | 0,08                   | 0,06                   | 0,06                   | 0,04                   |
| <b>LOQ</b>                                    |                        |                        |                        |                        |
| <b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>      | 0,24                   | 0,21                   | 0,21                   | 0,15                   |
| <b>Sy/x</b>                                   | $18,8 \times 10^{-4}$  | $16,2 \times 10^{-4}$  | $62,8 \times 10^{-4}$  | $16,8 \times 10^{-4}$  |
| <b>Keskinlik(% BSS)</b>                       |                        |                        |                        |                        |
| <b>(0,4 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>  | 3,75                   | 9,18                   | 5,79                   | 4,38                   |
| <b>(4 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>    | 3,33                   | 2,36                   | 1,99                   | 3,96                   |
| <b>E<sub>F</sub></b>                          | 15                     | 15                     | 16                     | 15                     |
| <b>Üst faz hacmi</b>                          |                        |                        |                        |                        |
| <b>(<math>\mu\text{L}</math>)</b>             | 250                    | 200                    | 200                    | 300                    |
| <b>E<sub>F,maks</sub></b>                     | 20                     | 25                     | 25                     | 17                     |
| <b>E<sub>R</sub></b>                          | 75                     | 60                     | 64                     | 88                     |



Şekil 3.19 U(VI)-PCV, U(VI)-Arsenazo III komplekslerine dayanan yd-İS-DSSME yönteminin kalibrasyon doğruları(a), (b); U(VI)-Arsenazo III kompleksine dayanan sulu iki faz sisteminin (TOFBr, THTDFBr, MOIBr, TOABr) kalibrasyon doğruları (c), (d), (e), (f)

### 3.5 Gerçek Örnekler

Gerçek örnek olarak içme suyu ve musluk suyu örnekleri kullanılmıştır. Gerçek örneklerin analizinde arsenazo III ligandı ile yd-İS-DSSME yöntemi ve sulu iki faz sistemi kullanılmıştır. Örnekler doğrudan herhangi bir filtreleme işlemi olmaksızın kullanılmıştır. yd-İS-DSSME yönteminin ve sulu iki-faz sistemin optimizasyon koşullarına göre analiz edilmiştir. Örnek çözeltilerin her birine 1 ve 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  U(VI) eklenmiştir. U(VI)-arsenazo III kompleksine dayanan yd-İS-DSSME yönteminin geri kazanımı Tablo 3.4'te ve Tablo 3.5'de TOFBr, THTDFBr, MOIBr ve TOABr iyonik sıvılarına dayalı sulu iki faz sisteminde U(VI) iyonunun geri kazanımı verilmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki yöntemde gerçek örneklerle uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.4 Gerçek örneklerde yd-İS-DSSME yönteminde U(VI) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=3)

| Örnekler    | Eklenen<br>( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Bulunan<br>( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | Geri kazanım<br>(%) | BSS<br>(%) |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------|
| Muskuk suyu | 1                                   | 1,03                                | 103                 | 3,4        |
|             | 5                                   | 5,06                                | 101                 | 3,6        |
| İçme suyu   | 1                                   | 0,99                                | 99                  | 1,5        |
|             | 5                                   | 5,23                                | 111                 | 7,7        |

Tablo 3.5 Gerçek örneklerde sulu iki-faz sisteminde U(VI) iyonunun geri kazanım (%) ve tekrarlanabilirlik sonuçları (n=3)

| İyonik Sıvı | Eklenen (µg L <sup>-1</sup> ) | İçme suyu                     |                  |         | Musluk suyu                   |                  |         |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|---------|-------------------------------|------------------|---------|
|             |                               | Bulunan (µg L <sup>-1</sup> ) | Geri kazanım (%) | BSS (%) | Bulunan (µg L <sup>-1</sup> ) | Geri kazanım (%) | BSS (%) |
|             |                               |                               |                  |         |                               |                  |         |
| TOFBr       |                               |                               |                  |         |                               |                  |         |
|             | 1                             | 1,10                          | 110              | 4,8     | 1,18                          | 118              | 8,2     |
|             | 5                             | 4,94                          | 99               | 0,6     | 5,22                          | 104              | 2,2     |
| THTDFBr     |                               |                               |                  |         |                               |                  |         |
|             | 1                             | 0,92                          | 92               | 4,2     | 1,30                          | 130              | 13      |
|             | 5                             | 4,43                          | 89               | 6,1     | 4,82                          | 96               | 1,8     |
| MOIBr       |                               |                               |                  |         |                               |                  |         |
|             | 1                             | 1,09                          | 109              | 4,3     | 1,23                          | 123              | 10,3    |
|             | 5                             | 4,90                          | 98               | 1,0     | 4,65                          | 93               | 3,6     |
| TOABr       |                               |                               |                  |         |                               |                  |         |
|             | 1                             | 0,99                          | 99               | 0,5     | 1,18                          | 118              | 8,2     |
|             | 5                             | 4,85                          | 97               | 1,5     | 5,05                          | 101              | 0,5     |

## BÖLÜM DÖRT

### DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, eser düzeyde bulunan uranyum (VI) iyonunun, pirokatekol viyole ve arsenazo III ligandlarıyla kompleksleştirilerek UV-Vis spektrofotometrik tayini öncesinde ön deriştirilmesi için yerdeğıştirmeli iyonik sıvılı dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi ve sulu iki faz sistemi geliştirilmiş ve geliştirilen yöntemler optimize edilerek içme suyu ve musluk suyu örneklerine uygulanmıştır.

İyonik sıvı bazlı yerdeğıştirmeli dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yönteminde iyonik sıvı olarak 1-metil-3-n-oktilimidazolyum bromür, iyon değışimi için ise lityum bis (triflorometil) sulfonil imid tuzu kullanılmıştır. Yöntemin ekstraksiyon verimliliğinin arttırılması amacıyla her iki ligand için optimizasyon parametreleri (U(VI)-PV ve U(VI)-Arsenazo III kompleksleşme pHsı, tampon seçimi ve miktarının etkisi, PV derişimi, arsenazo III derişimi, yüzey aktif madde seçimi ve derişimi, tuz/iyonik sıvı hacim oranları) incelenmiştir. Optimizasyon koşulları: U(VI)-PV kompleksleşme pHsı 7, PV derişimi  $8 \times 10^{-5}$  M, yüzey aktif madde türü CTAB, derişimi  $1,5 \times 10^{-4}$  M, tampon türü HTM, miktarı 1500  $\mu$ L, tuz/iyonik sıvı hacim oranları 175/840  $\mu$ L; U(VI)-Arsenazo III kompleksleşme pHsı 2, arsenazo III derişimi  $1,5 \times 10^{-4}$  M, tampon miktarı 1500  $\mu$ L, tuz/iyonik sıvı hacim oranları 150/720  $\mu$ L olarak belirlenmiştir.

Sulu iki faz sisteminde dört farklı iyonik sıvı (tetra-oktil fosfonyum bromür, tri hegzil tetradecil fosfonyum bromür, 1-metil-3-n-oktilimidazolyum bromür ve tetra oktil amonyum bromür) ve faz ayrımı için dipotasyum hidrojen fosfat tuzu kullanılmıştır. Yöntemin ekstraksiyon verimliliğinin arttırılması amacıyla her bir iyonik sıvı için optimizasyon parametreleri (tuz etkisi, iyonik sıvı derişimi, yüzey aktif madde derişimi) incelenmiştir. Optimizasyon koşulları: U(VI)-Arsenazo III kompleksleşme pH sı 2, arsenazo III derişimi  $1,5 \times 10^{-4}$  M, tampon miktarı 1500  $\mu$ L, iyonik sıvı derişimleri; TOFBr ve THTDFBr için  $1,7 \times 10^{-3}$  M, MOIBr ve TOABr için  $3,6 \times 10^{-3}$  M, yüzey aktif madde derişimleri; TOFBr ve TOABr için 1,5 M, THTDFBr

ve MOIBr iyonik sıvıları için 1 M derişimde, her iyonik sıvı için de tuz miktarı 1,5 g olarak kullanılmıştır.

Geliştirilen yöntemler için doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik gibi analitik parametreler incelenmiştir. Doğrusal çalışma aralığı U(VI)-PV için 0,1-10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , U(VI)-Arsenazo III için ise 0,2-10  $\mu\text{g L}^{-1}$  arasında bulunmuştur.

Bu çalışmada yd-İS-DSSME yönteminde PV ve arsenazo III ligandlarıyla çalışılmış ve PV ligandının arsenazo III ligandına göre U(VI) iyonu ile daha az kararlı bir kompleks oluşturduğu söylenebilir, PV-U(VI) kompleksinde 80  $\mu\text{L}$  arsenazo III-U(VI) kompleksinde 50  $\mu\text{L}$  alt faz hacmi elde edilmiştir. Ayrıca, arsenazo III ligandıyla olan çalışmada faz ayırımındaki geçişin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Yd-İS-DSSME yönteminde ve SİFS’de U(VI) iyonları iyonik sıvıca zengin faza ekstrakte edilmiştir. Yöntemler basit ve kullanışlıdır, geleneksel olarak kullanılan organik çözücüler ile yapılan ekstraksiyon yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha ekonomik, daha hızlı, yeşil çözücü olarak adlandırılan iyonik sıvı kullanılmasından dolayı daha çevre dostudur ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Dolayısıyla geliştirilen yd-İS-DSSME yöntemi ve SİFS çevresel su örneklerinde ve içme sularında bulunan eser düzeydeki U(VI) iyonlarının analizinde kullanılabilirler.

## KAYNAKLAR

- Akdoğan, A. (2011). *Bazı Pestisitlerin Kromatografik Ayrılmaları ve Tayinleri*. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Akl, Z. F. (2016). Micelle-mediated preconcentration using cationic surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions. *Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry*, 308, 693–700.
- Albertsson, P. A. (1970). Partition of Cell Particles and Macromolecules in Polymer Two-Phase Systems. *Advances in Protein Chemistry* (24. Baskı) içinde (309–341). San Diego: Elsevier Science Publishing Co Inc.
- Al-Kady, A. S. (2012). Optimized and validated spectrophotometric methods for the determination of trace amounts of uranium and thorium using 4-chloro-N-(2,6 dimethylphenyl)-2-hydroxy-5-sulfamoyl benzamide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166, 485–491.
- Al-Saidi, H. M., Abdel-Fadeel, M. A., El-Sonbati, A. Z. ve El-Bindary, A. A. (2015). Determination of bismuth in different samples by dispersive liquid–liquid microextraction coupled with microvolume  $\beta$ -correction spectrophotometry. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 635–640.
- Armstrong, D. W., He, L. ve Liu, Y. S. (1999). Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Analytical Chemistry*, 71, 3873–3876.
- Armstrong, D. W., Zhang, L. K., He, L. ve Gross, M. L. (2001). Ionic liquids as matrixes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73, 3679–3686.

- Baghdadi, M. ve Shemirani, F. (2008). Cold-induced aggregation microextraction: a novel sample preparation technique based on ionic liquids. *Analytica Chimica Acta*, 613 (1), 56–63.
- Bağda, E. ve Tüzen M. (2016). Determination of uranium in water samples with chromogenic reagent 4-(2-thiazolylazo) resorcinol after ionic liquid based dispersive liquid liquid microextraction. *Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry*, 309, 453–459.
- Baskir, J. N., Hatton, T. A. ve Suter, U. W. (1989). Protein partitioning in two- phase aqueous polymer systems. *Biotechnology Bioengineering*, 34, 541–558.
- Burger, K. (1973). *Organic Reagents in Metal Analysis* (54. Baskı). Budapeşte: Pergamon.
- Chandrasekaran, K., Karunasagar, D. ve Arunachalam, J. (2011). Dispersive liquid–liquid micro extraction of uranium (VI) from groundwater and seawater samples and determination by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry and flow injection–inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Methods*, 3, 2140–2147.
- Corazza, M. Z., Pires, I. M. R., Diniz, K. M., Segatelli, M. G. ve Tarley, C. R. T. (2015). A Facile Vortex-Assisted Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Method for the Determination of Uranyl Ion at Low Levels by Spectrophotometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 95, 215–220.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Shakerian, F. ve Esfahani, G. S. (2013). Combination of solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction for separation/preconcentration of ultra trace amounts of uranium prior to its fiber optic-linear array spectrophotometry determination. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 670–676.

- Delgado, B., Pino V., Anderson, J. L., Ayala, J. H., Afonso, A. M. ve Gonzalez, V. (2012). An insitu extraction–preconcentration method using ionic liquid-based surfactants for the determination of organic contaminants contained in marine sediments. *Talanta*, 99, 972–983.
- Domanska, U. ve Rekawek, A. (2009). Extraction of metal ions from aqueous solutions using imidazolium based ionic liquids. *Journal of Solution Chemistry*, 38, 739–751.
- Du, Z., Yu, Y. L. ve Wang, J. H. (2007). Extraction of proteins from biological fluids by use of an ionic liquid / aqueous two-phase system. *Chemistry-A European Journal*, 13, 2130–2137.
- Duran, A. (2010). *AAS İle Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi Ve Türleştirilmesi*. Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- El Sweify, E. R., Kamel, F. H., Shabana, M. M. (1997). Use of organic dyes in spectrophotometric determination of thorium and uranium. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 30 (2), 95–109.
- El-Maghrabi, H. H., Abdelmaged, S. M., Nada, A. A., Zahran, F., Abd El-Wahab, S., Yahea, D., Hussein, G. M. ve Atrees, M. S. (2017). Magnetic graphene based nanocomposite for uranium scavenging. *Journal of Hazardous Materials*, 322, 370–379.
- Farahani, H., Yamini, Y., Shariati, S., Khalili-Zanjani, M. R. ve Mansour-Baghahi, S. (2008). Development of liquid phase microextraction method based on solidification of floated organic drop for extraction and preconcentration of organochlorine pesticides in water samples. *Analytica Chimica Acta*, 26, 166–173.

- Ferreira, H. S., Bezerra, M. ve Costa Ferreira, S. (2006). A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of uranium in natural water. *Microchimica Acta*, 154 (1-2), 163–167.
- Funda, A. A. ve Soylak, M. (2007). Solid phase extraction and preconcentration of uranium (VI) and thorium (IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Talanta*, 72 (1), 187–192.
- García-Alvarez-Coque, M. C., Ruiz-Angel, M. J., Berthod, A. ve Carda-Broch, S. (2015). On the use of ionic liquids as mobile phase additives in high-performance liquid chromatography. A review. *Analytica Chimica Acta*, 883, 1–21.
- Ghasemi, J. B., Hashemi, B. ve Mojtaba, S. (2012). Simultaneous spectrophotometric determination of uranium and zirconium using cloud point extraction and multivariate methods. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 9, 257–262.
- Gutowski, K. E., Broker, G. A., Willauer, H. D., Huddleston, J. G., Swatloski, R. P., Holbrey, J. D. ve Rogers, R. D. (2003). Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separation. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (22), 6632–6633.
- Gülmez, Ş. (2010). *Altın-APDC Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Deriştirilmesi ve AAS ile Tayinleri*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- He, C., Li, S., Liu, H., Li, K., ve Liu, F. (2005). Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt. *Journal of Chromatography A*, 1082, 143–149.

- He, Y. ve 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.
- Hosten, E. ve Rohwer, H. E. (1997). Complexation reactions of uranyl with arsenazo III. *Analytica Chimica Acta*, 355, 95–100.
- Jeannot, M. A. ve Cantwell, F. F. (1996). Solvent microextraction into a single drop. *Analytical Chemistry*, 68 (13), 2236–2240.
- Kantipuly, C. J. ve Westland, A. D. (1988). Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples. *Talanta*, 35, 1–13.
- Karpas, Z. (2014). *Analytical chemistry of uranium: environmental, forensic, nuclear, and toxicological applications* (1. Baskı). Florida: CRC Press.
- Kaykhaili, M. ve Ghasemi, E. (2013). Room temperature ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction of uranium in water samples before spectrophotometric determination. *Analytical Methods*, 5, 5260–5266.
- Khan, M. H., Ali, A. ve Khan, N. N. (2001). Spectrophotometric determination of thorium with disodium salt of arsenazo-III in perchloric acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250, 353–357.
- Khan, M. H., Hasany, S. M. ve Khan, M. A. ve Ali, A. (1994). Spectrophotometric determination of micro amounts of thorium with disodium salt of 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo) benzenearsonic acid (thorin) as a chromogenic reagent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 188, 341–353.
- Kumar, J. R., Kim, J. S., Lee, J. Y. ve Yoon, H.S. (2010). Solvent extraction of uranium (VI) and separation of vanadium (V) from sulfate solutions using Alamine 336. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 285, 301–308.

- Kuroda, R., Kurosaki, M., Hayashibe, Y. ve Ishimaru, S. (1990). Simultaneous determination of uranium and thorium with arsenazo III by second-derivative spectrophotometry. *Talanta*, 37 (6), 619–624.
- Lertlapwasin, R., Bhawawet, N., Imyim, A., ve Fuangswasdi, S. (2010). Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Separation and Purification Technology*, 72, 70–76.
- Li, N. ve Lee, H. K. (2001). Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water negative effect of humic acid. *Journal of Chromatography A*, 921, 255–263.
- Li, S., Cai, S., Hu, W., Chen, H. ve Liu, H. (2009). Ionic liquid-based ultrasound assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples. *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy*, 64 (7), 666–671.
- Li, S., He, C., Liu, H., Li, K., ve Liu F. (2005). Ionic liquid-based aqueous two-phase system, a sample pretreatment procedure prior to high-performance liquid chromatography of opium alkaloids. *Journal of Chromatography B*, 826, 58–62.
- Li, Z., Pei, Y., Wang, H., Fan, J., ve Wang, J. (2010). Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29 (11), 1336–1346.
- Lin, Z. ve Freiser, H. (1983). Solvent extraction equilibria of uranium with 7-dodeceny-8-quinolinol. *Analytica Chimica Acta*, 146, 237–241.
- Liu, L., Liu, Y., Du, L., Zhao, Y., ve Du, H. (2016). (Liquid + liquid) phase equilibrium of aqueous two-phase system containing (surfactant + sodium sulfate + water) at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 415, 25–33.

- Madrakian, T., Afkhami, A. ve Mousavi, A. (2007). Spectrophotometric determination of trace amounts of uranium (VI) in water samples after mixed micelle-mediated extraction. *Talanta*, 71 (2), 610–614.
- Marczenko, Z. (1986). *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements* (2. Baskı). California: E. Horwood.
- Mitani, K., Fujioka, M. ve Kataoka, H. (2005). Fully automated analysis of estrogens in environmental waters by in-tube solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1081 (2), 218–224.
- Mohanty, R. N., Singh, S., Chakravorty, V. ve Dash, K. C. (1991). Liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) and uranium (VI) by LIX 622. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 152 (1), 21–29.
- Neves, C. M., Ventura, S. P., Freire, M. G., Marrucho, I. M., ve Coutinho, J. A. (2009). Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (15), 5194–5199.
- Niazi, A., Khorshidi, N. ve Ghaemmaghami, P. (2015). Microwave-assisted of dispersive liquid–liquid microextraction and spectrophotometric determination of uranium after optimization based on Box–Behnken design and chemometrics methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 69–75.
- Pandey, S. (2006). Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*, 556 (1), 38–45.

- Pedersen-Bjergaard, S. ve Rasmussen, K. E. (1999). Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. *Analytical Chemistry*, 71 (4), 2650–2656.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Millani Hosseini, M. R., Aghaee, E., Ahmadi, F. ve Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116 (1–2), 1–9.
- Rezaee, M. ve Khalilian, F. (2015). Determination of uranium in water samples using homogeneous liquid–liquid microextraction via flotation assistance and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry*, 304 (3), 1193–1200.
- Rohwer, H., Rheeder, N. ve Hosten, E. (1997). Interactions of uranium and thorium with arsenazo-III in an aqueous medium. *Analytica Chimica Acta*, 341 (2–3), 263–268.
- Sadeghi, S. ve 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.
- Sahoo, S. K. (2002). Precise determination of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotope ratio in soil samples by using thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252 (2), 241–245.
- Saini, K., Singh, P., Bajwa, B. S. (2016). Comparative statistical analysis of carcinogenic and non-carcinogenic effects of uranium in groundwater samples from different regions of Punjab, India. *Applied Radiation and Isotopes*, 118, 196–200.
- Santos, J. S., Teixeira, L. S. G., dos Santos, W. N. L., Lemos, V. A., Godoy, J. M. ve Ferreira, S. L. C. (2010). Uranium Determination Using Atomic Spectrometric Techniques. *Analytica Chimica Acta*, 674 (2), 143–156.

- Savvin, S. B. (1961). Analytical use of arsenazo III: determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. *Talanta*, 8 (9), 673–685.
- Seebunrueng, K., Santaladchaiyakit, Y. ve Srijaranai, S. (2014). Vortex-assisted Low Density Solvent Based Demulsified Dispersive Liquid–liquid Microextraction and High-performance Liquid Chromatography for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Water Samples. *Chemosphere*, 103, 51–58.
- Serenjeh, F. N., Hashemi, P., Naeimi, H., Zakerzadeh, E., Ghiasvand, A. R. (2016). Spherical agarose-coated magnetic nanoparticles functionalized with a new salen for magnetic solid-phase extraction of uranyl ion. *Microchimica Acta*, 183, 2449–2455.
- Shamsipur, M., Ghiasvand, A. R. ve Yamini, Y. (1999). Solid-Phase extraction of ultratrace uranium (VI) in natural waters using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octylphosphine oxide and its spectrophotometric determination with dibenzoylmethane. *Analytical Chemistry*, 71 (21), 4892–4895.
- Shimojo, K., Nakashima, K., Kamiya, N. ve Goto, M. (2006). Crown ether-mediated extraction and functional conversion of cytochrome C in ionic liquids. *Biomacromolecules*, 7 (1), 2–5.
- Snell, F. D. (1978). *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis* (1. Baskı). Michigan: Wiley.
- Souza, A. S., Siqueira, R. P., Prates, R. F., Bezerra, V. M., Rocha, D. S., Oliveira, M. V. ve Santos, D. B. (2017). A dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop and spectrophotometric determination of uranium in breast milk after optimization using Box-Behnken design. *Microchemical Journal*, 134, 327–332.
- Strelow, F. W. E., Kokot, M. L., Van der Walt, T. N., Bhaga, B. (1976). Rationalized determination of uranium in rocks for geochemical prospecting using separation by

- ion exchange chromatography and spectrophotometry with arsenazo (III). *Journal of the South African Chemical Institute*, 29, 97–104.
- Tagashira, S. (1984). Distribution equilibria of aluminum pyrocatechol violet quaternary onium salt ion-pairs in micellar systems: Spectrophotometric Determination of Aluminum. *Analytica Chimica Acta*, 157, 343–348.
- Takahashi, Y., Hotokezaka, H., Noda, K., Nogami, M. ve Ikeda, Y. (2009). Extraction of uranium (VI) from nitric acid solution using pyrrolidone derivatives. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 46 (8), 787–792.
- Tarek, M., Zaki, M., Mahmoud W.H. (1988). Extraction-spectrophotometric determination of iron(II) by ternary complex formation with pyrocatechol violet and cetyltrimethylammonium bromide. *Talanta*, 35(4), 253–257.
- Trujillo-Rodríguez, M. J., Rocío-Bautista, P., Pino, V. ve Afonso, A. M. (2013). Ionic liquids in dispersive liquid-liquid microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 51, 87–106.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J. H. ve Rogers, R. D. (2001). Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications*, 1, 135–136.
- Wang, L., Yang, H., Zhang, C., Mo, Y. ve Lu, X. (2008). Determination of oxytetracycline, tetracycline and chloramphenicol antibiotics in animal feeds using subcritical water extraction and high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 619 (1), 54–58.
- WHO (2003). Uranium in Drinking-water, Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *World Health Organization*, 118.

Wu, B., Zhang, Y., ve Wang, H. (2008). Phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid + saccharides + water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (20), 6426–6429.

Yongqiang, Z., Tichang, S., Qingxia, H., Qing, G., Tieqiang, L., Yingchao, G. ve Chunhuan, Y. (2016). Green Method, For extracting molybdenum (VI) from aqueous solution with aqueous two-phase system without any extractant. *Seperation and Purification Technology*, 169, 151–157.

Zhiyong L., Yuanchao P., Huiyong W., Jing F. ve Jianji W. (2010). Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29 (11), 1336–1346.

Zhou, L., Zou, H., Wang, Y., Liu, Z., Le, Z., Huang, G., Taian, L. ve Adesina, A. A. (2017). Immobilization of in situgenerated Fe<sub>0</sub>-nanoparticles in tripolyphosphate-cross linking chitosan membranes for enhancing U(VI) adsorption. *Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry*, 311 (1), 779–787.

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