



T.C.

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**PALADYUMUN HİDROFOBİK DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜYLE
SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU VE ÇEŞİTLİ OTO YIKAMA
ATIK ÖRNEKLERİNDE ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİYLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülay ÖZER

Danışman: Prof. Dr. Demirhan ÇITAK

TOKAT- 2024

ETİK SÖZLEŞME

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

.../.../...

Gülay ÖZER

JÜRİ KABUL VE ONAY



ÖNSÖZ

Bu çalışmada eser düzeydeki paladyumun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için hızlı ve basit bir önderiştirme yöntemi olan sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, deneysel çalışmalarımın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Demirhan ÇITAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılmak üzere yeni bir ligant sentezleyerek çalışmanın seyrini değiştirmeme katkıda bulunan değerli hocam Doç. Dr. Ayşegül ŞENOCAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasının her adımında yanımda bulunan ve motivasyonumu yüksek tutmam için desteğini esirgemeyen sınıf arkadaşlarım Ülkü Meliha ÖZKAN'a ve Aylin Nur BESLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ve yine bu süreçte her zaman arkamda olan ve her konuda beni destekleyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan sevgili aileme ve daima desteğini esirgemeyen nişanlım Oğuz GÜVERCİN'E sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gülay ÖZER

ÖZET

PALADYUMUN HİDROFOBİK DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜYLE
SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYONU VE ÇEŞİTLİ OTO YIKAMA ATIK
ÖRNEKLERİNDE ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİYLE TAYİNİ

Gülay ÖZER

YÜKSEK LİSANS
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DEMİRHAN ÇITAK)

Eylül 2024, x + 52 sayfa

Bu tez çalışmasında çevre ve su numunelerinde eser miktarda bulunan ve canlı organizmaya toksik etki yapan paladyum metalinin ekstraksiyonu için yeni bir sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirildi. Paladyum mikro örneklemeli injeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Mikroekstraksiyon yöntemini etkileyen faktörlerden; hidrofobik derin ötektik çözücü oranının etkisi, pH etkisi, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, ligand türü ve derişimi, ekstraksiyon zamanı, örnek hacmi ve yabancı iyonların etkisi gibi parametreler optimize edildi ve kantitatif geri kazanımlar elde edildi. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 1:1'lik DL- Menthol- Pivalik asit çözeltisi kullanıldı ve ekstraksiyon pH 3'te yapıldı. Optimize edilen koşullarda gözlenebilme sınırı ($10,3 \mu\text{g L}^{-1}$), tayin sınırı ($31,4 \mu\text{g L}^{-1}$), bağıl standart sapma (%3,03) ve zenginleştirme faktörü (40) hesaplanmıştır. Değişkenlerin optimizasyonu sağlandıktan sonra, geliştirilen vorteks destekli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi çeşitli oto yıkama suyu ve çamurları numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Paladyum, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Çamur, Su Örnekleri

ABSTRACT

LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION OF PALLADIUM WITH HYDROPHOBIC DEEP EUTECTIC SOLVENTS AND ITS DETERMINATION AT VARIOUS CAR WASH WASTE SAMPLES BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Gülay ÖZER

MASTER THESIS

TOKAT GAZIOSMANPASA UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: Prof. Dr. Demirhan ÇITAK

September 2024, x + 52 page

In this thesis study, the development of a new liquid phase microextraction technique was developed for the analysis palladium metal, which is found in tarce amounts in environmental and water samples and has a toxic effect on living organisms. The determination of palladium was determined by microsampling injection system assisted flame atomic absorption spectrometry. Among the factors affecting microextraction procedure; parameters such as the effect of hydrophobic deep eutectic solvent ratios, pH effect, extraction solvent volume, ligand type and concentration, extraction time, sample volume, and the effect of interfering ions were optimized to achieve quantitative recoveries. A new hydrophobic deep eutectic solvent was synthesized by using DL-Menthol and Pivalic acid at a 1:1 molar ratio. Extraction was done at pH 3. The limit of detection ($10.3 \mu\text{g L}^{-1}$), limit of determination ($31.4 \mu\text{g L}^{-1}$), relative standard deviation (3.03 %) and enrichment factor (40) were calculated under the optimized conditions. After the optimization of the variables, the developed vortex assisted liquid phase microextraction method was successfully applied to various car washing centre water and sludge samples.

KEYWORDS: Palladium, Flame Atomic Absorption Spectrometer, Sludge, Water Samples

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK SÖZLEŞME	i
ÖNSÖZ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZET(TÜRKÇE).....	iv
ABSTRACT(İNGİLİZCE).....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1.Eser Analiz.....	4
2.2. Paladyum.....	4
2.3. Derin Ötektik Çözücü.....	6
2.4. Ekstraksiyon Yöntemleri.....	6
2.5. Mikroekstraksiyon Yöntemleri	8
2.6. Katı Faz Mikroekstraksiyon(SPME).....	9
2.7. Sıvı faz Mikroekstraksiyon (LPME)	10
2.8. LPME Optimizasyon Basamakları.....	17
2.9. Analitik Performans Kriterleri	18
2.10.Literatürde Yer Alan Bazı LPME Çalışmaları	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1. Kullanılan Cihazlar	24
3.2. Kimyasalların Hazırlanışları	29
3.3. Ekstraksiyon Çözücüsünün Hazırlanışı.....	30
3.4. Ligantın Hazırlanışı.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. Optimizasyon Basamakları.....	32
4.1.2.pH'ın geliştirilen yöntem üzerine etkisi.....	34
4.1.3.HDES hacminin geliştirilen yöntem üzerine etkisi.....	33
4.1.4.Ligant miktarının geliştirilen yöntem üzerine etkisi.....	34
4.1.5.Vorteks ve Santrifüjleme Süresinin Geliştirilen Yöntem Üzerine Etkisi	35
4.1.6.Örnek hacminin geliştirilen yöntem üzerine etkisi	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	42
6. KAYNAKLAR	44
7. ÖZGEÇMİŞ	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü	9
Şekil 2.2: Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME) sistemi	12
Şekil.2.3: Katılaşmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon(SFODME) sistemi	13
Şekil 2.4: Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon(HF-LPME) sistemi	14
Şekil 2.5: Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) sistemi	15
Şekil 3.1: Alevli Atomik Absorpsiyon Cihazı(FAAS).....	24
Şekil 3.2: Ölçüme hazır FAAS cihazı	25
Şekil 3.3: Mikro örneklemeli enjeksiyon sistemi	25
Şekil 3.4: Sartorius Professional Meter PP-15 marka pH metre	26
Şekil 3.5: Nüve NF 800 marka santrifüj cihazı	27
Şekil 3.6: WiseMix VM-10 marka vorteks cihazı.....	27
Şekil 3.7: Merck Millipore Direct-Q 3 UV marka deiyonize su cihazı	28
Şekil 3.8: Precisa XB220A marka analitik terazi	28
Şekil 3.9: Tiyosemikarbazon bileşiğinin yapısı	31
Şekil 3.10: ¹ H- and ¹³ C-NMR bileşiğinin spektrumları	31
Şekil 4.1: HDES oranlarının farklı pH'larda geri kazanıma olan etkisi.....	32
Şekil 4.2: pH'ın paladyumun geri kazanımı üzerine etkisi	34
Şekil 4.3: HDES1 hacminin paladyum geri kazanımına etkisi	33
Şekil 4.4: Ligant miktarının geliştirilen yöntem üzerine etkisi	35
Şekil 4.5: Vorteksleme ve santrifüjleme süresinin geliştirilen yöntem üzerine etkisi	36
Şekil 4.6: Örnek hacminin geliştirilen yöntem üzerine etkisi	37
Şekil 4.7: Çalışılan tekniğin adımları	39

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: DES oluşturan hidrojen bağı alıcı ve hidrojen bağı verici moleküller.....	6
Tablo 2.2: Sıvı faz Mikroekstraksiyon (LPME) avantaj ve dezavantajları.....	11
Tablo 3.1: Kimyasalların hazırlanışı	29
Tablo 4.1: Yabancı iyonların geliştirilen yöntem üzerine etkisi	38
Tablo 4.2: Yöntemin Analitik Performansı.....	40
Tablo 4.3: Paladyum tayini için yöntemin oto yıkama çamuru ve su numunelerine uygulanması	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
DI-SDME	Doğrudan Daldırma-Asılı Damla Mikroekstraksiyon
DLLME	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
DES	Derin Ötektik Çözücü
ETAAS	Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

GC	Gaz Kromatografi
HF-LPME	Oyuk Fiber Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon
HDES	Hidrofobik Derin Ötektik Çözücü
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi
HS-SDME	Tepede Asılı Damla Mikroekstraksiyon
ICP-MS	İndüktif Eşlenmiş Plazmalı-Kütle Spektrometresi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LLE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
LPE	Sıvı Faz Ekstraksiyon
LPME	Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
SDME	Asılı Damla Mikroekstraksiyon
SFODME	Katılaşmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon
SPE	Katı Faz Ekstraksiyon
SPME	Katı Faz Mikroekstraksiyon

1. GİRİŞ

Son yıllarda çevre kirliliği üzerine yapılan çalışmalar, çevrede biriken toksik metal miktarlarının artışının ve bu birikimin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri, sıkça karşımıza çıkan en büyük sorunlardan biri olduğunu göstermiştir (Altun, 2013). Zamanla gelişmekte olan endüstri, çevre ve su numunelerinde ağır metal kirliliğinin artmasına yol açmıştır. Bu metal kirliliği sebebiyle doğada çeşitli formlarda bulunan ağır metaller, canlı organizmaya fazla konsantrasyonda alındığı zaman büyük zararlar vermektedir. Bazı ağır metallere uzun süre maruz kalınması halinde astım, saç dökülmesi, mide bulantısı, kardiyovasküler semptomlar ve hatta kanser vakaları görülebilmekte veya yüksek miktarda kısa süre maruz kalınması bile direk ölümle sonuçlanabilmektedir (Altun, 2013). Eser miktardaki ağır metallerin çevreye ve halk sağlığına verdiği bu zararlar göz ardı edilmemelidir. Bu bağlamda eser miktardaki ağır metallerin analizi için birçok çalışma yapılmıştır (Turan ve Yalçınkaya, 2021). Günümüzde yapılan ağır metal tayinlerinin genelinde spektroskopik ve elektro analitik aletler kullanılmaktadır. Çok düşük derişimlerde olmaları sebebiyle aletli yöntemler ile genellikle doğrudan analizleri yapılamamaktadır. Bu yüzden ağır metallerin analizleri yapılmadan önce numune hazırlama yöntemleri kullanılarak analitik cihazlar ile tayin edilebilecek düzeye getirmek gerekmektedir. Bunun için ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Zenginleştirme, büyük hacimdeki eser bileşenlerin daha küçük hacme alınması işlemidir (Divrikli ve ark., 2008). İdeal bir ayırma zenginleştirme tekniği; analitte maksimum geri kazanım sağlarken numunede minimum kayıp sağlamalıdır. Bununla birlikte geliştirilen yeni yöntemin kolay, ucuz, hızlı, çevreye duyarlı ve analitik cihazlarla uyumlu olmalıdır (Rezaee ve ark., 2006; Berijani ve ark., 2006; Kozani ve ark., 2007; Kozani ve Assadi, 2004). Bu bağlamda yaygın olarak kullanılan ayırma ve zenginleştirme işlemleri; katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve sıvı faz ekstraksiyonudur (LLE). Katı faz ekstraksiyonu, halihazırda hızlı ve seçici bir numune hazırlama işlemi olmasına rağmen sıvı faz ekstraksiyonuna alternatif olarak kullanılan popüler bir tekniktir SPE'nin saflaştırma, eser miktardaki numuneleri zenginleştirme gibi çok yönlü kullanım alanları bulunmaktadır. Son yıllarda bu tekniğe olan ilginin artmasıyla birlikte SPE yöntemlerini açıklayan birçok bilimsel yazı ve makale yayımlanmıştır. Sıvı faz ekstraksiyonu çok yönlü bir numune hazırlama tekniğidir. İki ayrı fazın birbiriyle etkileşimine dayanan bu teknik basit, düşük maliyetli sebebiyle kimya endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu ve sıvı faz ekstraksiyonu popüler olmasına rağmen zaman alıcı, karmaşık ekstraksiyon adımları içeren, fazla miktarda örnek ve çözücü gerektirmesi gibi dezavantajları vardır (Sarafraz-Yazdi ve Amiri, 2010). Klasik numune hazırlama tekniklerinin

yukarıdaki bahsedilen sınırlamalarından kurtulmak için, ekstraksiyon tekniklerinin minyatürleştirilmesi gerekmektedir. Bu minyatürleştirme çalışmaları organik çözücü tüketimini en aza indirmek ve en zor adım olan örnek hazırlama basamağını basitleştirme şeklindedir (Sarafraz ve ark., 2010). Bu sebeple mikroekstraksiyon yöntemleri kullanılmaya ve geliştirilmeye başlanmıştır. Mikroekstraksiyon yöntemi; basit, hızlı ve minimum kayıplarla örnek hazırlama imkânı sağlayan, organik çözücü tüketimini en aza indiren, çevre dostu ekstraksiyon yöntemidir (Elyas, 2011). Yaygın olarak kullanılan mikroekstraksiyon teknikleri; sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME), katı faz mikroekstraksiyonudur (SPME). Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi; örnekteki analitleri, silika üzerine polimer kaplı bir fibere ekstrete ederek basit, duyarlı ve hızlı bir örnek hazırlama yöntemidir (Frazey ve ark., 1998). İlk olarak Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilmiştir (Arthur ve ark., 1990). SPME tek basamakta örnekten maddeyi zenginleştirme ve bulunduğu matriksten uzaklaştırma işlemidir. Bu yöntem geçmişten bugüne kadar çevresel, biyolojik ve gıda analizlerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Junting ve ark., 1998, Picó ve ark., 2007, Olariu ve ark., 2010]. Sularda uçucu organik bileşiklerin (Nilsson ve ark., 1997, Nakamura-Daishima., 2005), biyolojik olarak aktif maddelerin (Moder ve ark., 2000), fenollerin (Simões ve ark., 2007) birçok pestisit (Boussahel ve ark., 2002, Filho ve ark., 2010) ve polisiklik aromatik hidrokarbonların (King ve ark., 2004) ve birçok kirleticinin tayininde kullanılmıştır.

Fakat bu yöntem; zaman alıcı optimizasyon basamaklarının içermesi ve ekstraksiyonda kullanılan sorbentlerin kısa ömürlü olması gibi sınırlamalara sahiptir (Ebrahimzadeh ve ark., 2007). SPME yönteminin bu gibi sınırlamalarını ortadan kaldırmak amacıyla 1990'lı yılların ortalarında bu yönetime alternatif olarak sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) tekniği geliştirilmiştir (Ghiasvand ve ark., 2005). LPME tekniğinde çözücü miktarı mikrolitre düzeylere kadar indirilmiştir. Bu yöntemde analitlerin taşınması genellikle sulu bir örnek (verici faz) ile su ile karışmayan organik çözücü (alıcı faz) arasında gerçekleşmektedir. Ayrıca LPME; kolay, maliyeti düşük, çevre dostu, çözücü kullanımını minimum düzeye indiren, yüksek seçicilik ve yüksek zenginleştirme faktörü olanağına sahip bir yöntemdir. Sıvı faz mikroekstraksiyonu; asılı damla mikroekstraksiyonu (SDME) (Xia ve ark., 2004), katılaşmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) (Rasmussen ve ark., 2004), oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (HF-LPME) (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen., 1999), dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) (Pena-Pereira ve ark., 2009) gibi farklı şekillerde uygulanmaktadır. Dağıtıcı sıvı faz mikroekstraksiyon (DLLME) tekniği 2006 yılında Rezaee ve arkadaşları tarafından önerilen yeni bir önderleştirme yöntemidir (Rezaee ve ark., 2006).

Yapılan bu tez çalışmasında eser miktarda bulunan ve canlı organizmaya toksik etki yapan paladyumun (Pd) tayini için çeşitli oto yıkamalardaki toprak ve su numunelerine uygulanan vorteks destekli sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak DL-Menthol-Pivalik asit kombinasyonu ile sentezlenmiş derin ötektik çözücü ve (%0,1) tiyosemikarbazon liganı (% 0,1) kompleksleştirici reaktif olarak kullanılmıştır. Paladyumun tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile gerçekleştirilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1.Eser Analiz

Birçok element, on dokuzuncu yüzyılda enstrümantal analitik yöntemler ilk olarak geliştirildiğinde tespit edilemeyecek kadar düşük seviyelerde çeşitli matrislerde bulunuyordu. Analitik teknoloji geliştikçe ve elementlerin bu çok düşük seviyelerde mevcut olduğu bilindikçe, bunları tanımlamak için "eser" terimi ortaya çıkmıştır. Modern analitik yöntemler, bu kadar düşük seviyelerde elementlerin doğru ve tekrarlanabilir bir şekilde tespit edilse de bu genel terimler "eser" ve "eser element" hala kullanılmaktadır. Ayrıca, literatürde birçok başka sistematik olmayan terim yaygın olarak yer almaktadır (Miller ve Synovec, 2000; Minczewski ve ark., 1982).

Eser analiz potansiyometri, voltametri, atomik spektrometri, X-ışını yöntemleri ve nükleer yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal yöntemler özellikle yararlıdır, çünkü çözeltideki serbest iyonları (potansiyometri) veya serbest iyonların kararsız komplekslerini (voltametri) ölçebilirler. Ayrıca oksidasyon durumu sınırlı element yelpazesinin analizini de sağlayabilirler (ancak analizden önce bir ekstraksiyon veya numune hazırlama adımı varsa, bu ölçüm mümkün değildir). Atomik spektrometrik teknikler, genel olarak özellikle duyarlıdır ve bir numunedeki toplam element içeriğini ölçmek için kullanılabilir. Ancak, bu tekniklerin doğruluğu numunenin ortamından etkilenebilir. X-ışını ve nükleer teknikler özellikle yöntem karşılaştırılabilirliği çalışmalarında yararlıdır, çünkü çalışma prensipleri diğer analitik tekniklerin ilkelerinden temelde farklı ilkelere dayanırlar. Bu nedenle diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında pahalıdır, nispeten düşük bir verime sahiptir ve kalibre edilmeleri zordur (Richard ve ark., 2005)

2.2.Paladyum

Paladyum, platin grubu metallerine (PGM) ait gümüş-beyaz bir metaldir. PGM'ler ayrıca platin, iridyum, rodyum ve osmiyum içerir. Paladyum, platinle birçok benzerliğe sahiptir, ancak tüm PGM'lerin en yumuşak, en az yoğun ve en düşük erime noktasına sahip olanı olarak öne çıkar. Paladyum, 1802 yılında platini saflaştırma deneyleri yapan kimyager William Hyde Wollaston tarafından keşfedildi. Adını asteroit Pallas'tan almıştır.

Paladyum atom numarası 46, periyodik tabloda VIII B grubunda bulunmaktadır. Yalnızca +2 ve +4 oksidasyon basamaklarında bulunur. Paladyum içeren en yaygın iki bileşik paladyum klorür ve paladyum asetatıdır. Paladyum, aşırı sıcaklığa maruz bırakılmadığı sürece oksijenle

reaksiyona girmez. Oda sıcaklığında katı olan saf paladyum, gümüşü beyazdır ve biyomedikal alanda büyük ölçüde dişçilik alaşımlarında kullanılmaktadır. Ayrıca paladyum otomotiv, elektronik, mücevher ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Paladyumun çevresel farkındalığı, paladyum kullanımının 1990'ların ortalarında otomobil katalitik konvertörlerinde yaygınlaşmasıyla arttı. Motor emisyonlarından karbon monoksit, azot oksitler ve yanmamış hidrokarbonları suya dönüştürmek için kullanılan katalitik konvertörlerin kilometre başına 4–108 ng paladyum yaydığı tahmin edilmektedir. Paladyum kirliliği, yoğun olarak yolların yakınındaki tozlarda ve toprakta daha yaygındır (0,7–47 µg/kg).

Ortalama günlük paladyum alınımları 2 µg/gün olduğu tahmin edilmektedir. Maruziyetin çoğu dış alaşımlardan ve yol kenarındaki paladyumun biyotransformasyonundan kaynaklanmaktadır. Hayvanlarda, paladyum bağırsaktan zayıf bir şekilde emilir (<%0,5), ancak intratrakeal veya intravenöz maruziyetlerden nispeten etkili bir şekilde emilir (%5-20). İnsan vücuduna emildikten sonra, paladyumun birincil "hedefleri" böbrek, karaciğer, dalak ve lenf düğümleridir. Vücuttan atılım, ilk maruziyet yoluna bağlıdır; insanlarda yarı ömür 5 ila 12 gün arasında değişmekte olup, intravenöz maruziyetlerde en uzun, oral maruziyetlerde ise en kısadır (John C Wataha ve Kavita Shor , 2010; Fanelli ve ark., 2016; Taher ve ark., 2014; Khayatian ve Sharifi, 2014 ; Gao ve Zhang, 2015; Suoranta ve ark., 2016; Okoye ve ark., 2013; Shokoufia ve ark., 2007; Vaezzadeh ve ark., 2017; Liang ve ark., 2009; Shamsipur ve ark., 2009; Crosera ve ark., 2018; Chen ve ark., 2018; Bengtsson, 2019).

2.3.Derin Ötektik Çözücü

Kimyasal alanda yapılan son çalışmalar yeşil kimya alanındaki gelişmeleri de beraberinde getirmiştir. Mevcut çalışmalar daha güvenli, çevre dostu ve toksik kimyasalların kullanımını azaltma yönündedir (Kurt.,2019). Bu bağlamda kullanılan iyonik sıvılar, zayıf biyo-bozunurluk ve yüksek maliyetli olması gibi sınırlandırmalara sahiptir. Bu sebeple iyonik sıvılarla benzer özellikler taşıyan fakat kolay sentezlenebilen, düşük maliyetli, yüksek biyo-bozunurluk ve düşük uçuculuğa sahip olan derin ötektik çözücüler geliştirilmiştir. Derin ötektik çözücüler (DES'ler) örnek matrikslerinden hedef bileşiklerin ekstraksiyonu ve ayrılması için kullanılmaktadır (Yılmaz.,2019). Gelişmelerle kullanım alanı artmaya başlayan bu yeni çözücüler, hidrojen bağları ile oluşmaktadır. Oluşan DES'in erime noktası kendini oluşturan bileşenlerden daha düşüktür ve çoğunlukla 20°C -70°C arasında sıvı halde bulunurlar (Zhang ve ark.,2012)

Kuvvetli bir hidrojen bağı kurulması için bir hidrojen bağı verici ve bir hidrojen bağı alıcı moleküllerin bir araya gelmesi gerekmektedir.

Tablo 2.1. DES oluşturan hidrojen bağı alıcı ve hidrojen bağı verici moleküller (Abdott ve ark., 2003).

Hidrojen Bağı Alıcı	Hidrojen Bağı Verici
• Alanin • Asetil Kolin Klorür • Betain • Glisin • Nikotinik Asit • Prolin	• Okzalik Asit • Oleik Asit • Laktik Asit • Malik Asit • Propilen Üre • Sitrik Asit

Derin ötektik çözücüler organik maddelerden oluşup, kolay sentezlenebilir, düşük maliyetli, biyo-bozunur, uçucu olmayan ve çevre dostu bir çözücü olması gibi avantajları sebebiyle ekstraksiyon proseslerinde sıklıkla kullanılmaktadır (De Dios., 2013).

2.4.Ekstraksiyon Yöntemleri

Numune hazırlama, numune analizinde önemli bir basamaktır çünkü analiz sonucu üzerinde doğrudan etkisi vardır. Dikkatsiz bir şekilde yapılan numune hazırlama işlemi, sonuçların doğruluğunu ve kesinliğini doğrudan etkilemektedir (Fırat ve ark., 2017). Numune hazırlamadaki temel amaç, saflaştırma ve konsantrasyondur. Numune saflaştırma, örnek içerisindeki analiti zenginleştirmek ve karışık matriks ortamından uzaklaştırmak için yapılır.

İdeal bir numune hazırlama tekniği aşağıdaki özellikleri içermelidir.

- Analitin minimum kaybı ve maksimum geri kazanımı
- Basit, hızlı ve düşük maliyetli olması
- Kompleks bileşiklerin yüksek verimle uzaklaştırılması

- Analitik cihazlarla uyumlu olması
- Çevreye dostu olmalı

Ekstraksiyon gerek organik gerekse inorganik analitlerin tayini öncesinde kullanılan en eski numune hazırlama yöntemlerinden biridir. Ekstraksiyon ideal bir numune hazırlama tekniğinin birçok özelliğini barındırmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu, sıvı faz ekstraksiyonu ve katı-sıvı ekstraksiyonu gibi yöntemler geleneksel ekstraksiyon yöntemleridir.

Katı faz ekstraksiyonu ilk olarak 1970'lerde çalışılmaya başlanmış olup, seçilen analitlerin genellikle hareketli bir fazdan (gaz, sıvı veya sıvı) izolasyonu için yaygın olarak kullanılan bir numune hazırlama tekniğidir. Analitler, numune alma işlemi boyunca tutunacakları katı faza aktarılır. Daha sonra katı fazda izole edilen analitler, bir sıvı veya akışkan kullanılarak elüsyon yoluyla veya gaz fazına termal desorpsiyon yoluyla geri kazanılır. SPE'nin temel hedefleri zenginleştirme (konsantrasyon), analiti bulunduğu ortamdan uzaklaştırmaktır. SPE başlangıçta sıvı faz ekstraksiyonunun (LLE) tamamlayıcısı veya yerine geçecek bir metot olarak geliştirildi. Artık çevre, farmasötik, klinik, gıda ve endüstriyel kimya dahil olmak üzere kimyanın birçok alanında kullanılan en yaygın örnekleme tekniğidir. Zamanla, farklı numune türlerinin uygun şekilde işlenmesini kolaylaştırmak ve yöntemin kapsamını genişletmek için çeşitli SPE'nin alt formatları ve adsorbanlar geliştirilmiştir. Katı faz adsorbanı genellikle organik bir madde bağlı olmayan küçük gözenekli silika parçacıklarından, organik polimerlerden, nanoparçacıklar veya iyon değiştiricilerden oluşur (Lucci et al., 2010). SPE'nin ayırma ve spektroskopik cihazlara yönelik otomasyonu mümkündür. Ancak basit, ekonomik ve manuel olarak çoğu laboratuvar da daha yaygın bir uygulama olmaya devam etmektedir (Poole., 2003).

Sıvı faz ekstraksiyon (LLE) çok yönlü bir klasik numune hazırlama tekniğidir. LLE sulu faz ile organik faz arasındaki bir analitin iki faz arasındaki dağılım dengesine dayanmaktadır. Sıvı faz ekstraksiyonu ayırma hunisi yardımı ile yapılmaktadır. Dağılım denge sabitinin yeterince büyük olduğu durumlarda ekstraksiyon tek basamakta gerçekleşebilirken LLE'nin çoğunluğu çok adımlıdır (Fitchett ve ark., 1975; Lauwerys ve ark., 1979).

Sıvı faz ekstraksiyonunun avantajları kullanım kolaylığı ve yöntemin basitliği iken dezavantajları örneğin büyük hacimlerde harcanması, pahalı olması, fazların zor ayrılması ve düşük zenginleştirme faktörlerine sahip olması sebebiyle 1990'ların sonlarında ve 2000'lerin başında tanıtılan sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) olarak bilinen mikro ölçekli ekstraksiyon çözücüsü hacmi kullanımı ile LLE için alternatif yöntem oluşturulmaya başlanmıştır.

2.5.Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Karmaşık örneklerle uygulanan ayırma ve zenginleştirme işlemleri ile örneğin analiz edilmesi için istenilen özelliklere getirilmesi gerekmektedir. LLE büyük miktarda toksik organik çözücü gerektirir, zaman alıcı, zahmetlidir ve seçiciliği düşüktür. SPE, LLE'nin bazı dezavantajlarının bertaraf etse de yine de nispeten büyük miktarlarda ekstraksiyon çözücüsü ve örneğe ihtiyaç duyması ve çok adımlı bir prosedür gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Zararlı kimyasalların ve organik çözücülerin büyük miktarlarda kullanılması çevre kirliliğine ve insan sağlığı risklerine, atık arıtma ve ilave işletme maliyetlerine sebep olmaktadır. Klasik numune hazırlama tekniklerinin bu gibi sınırlamalarından kurtulmak için ekstraksiyon tekniklerinin minyatürleşmesi gerekmektedir. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü tüketimini en aza indirmek, örnek hazırlama basamağını basitleştirme ve küçültme şeklindedir. İdeal örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır (Biparva, P., ve Matin, A., 2012)

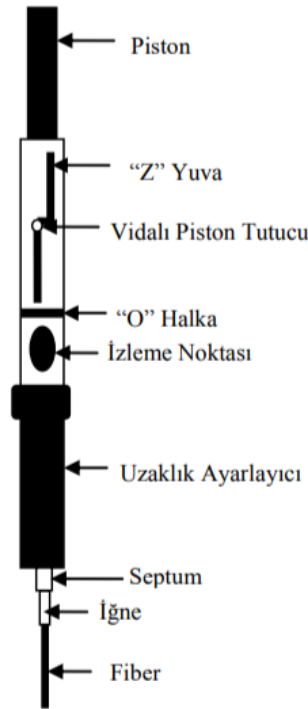
Mikroekstraksiyon yöntemleri;

- Klasik sıvı faz ekstraksiyon (LLE) ve diğer ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan toksik ve yüksek maliyetli ekstraksiyon sıvılarının kullanımını çok düşük (mikrolitre) seviyelere indirmeleri,
- Buharlaştırma, saflaştırma gibi işlemlere gerek duyulmaması,
- Yüksek zenginleştirme oranına sahip olması,
- Ekstraksiyon ve zenginleştirmenin yanısıra ayırma işleminin de yapılabilmesi,
- Ekstraksiyon sonrası alınan örneğin doğrudan gaz kromatografi (GC) veya yüksek basınç sıvı kromatografi (HPLC)'ye enjekte edilebilmesi
- Otomasyonun yapılabilmesi gibi

Avantajları sebebiyle son zamanlarda klasik sıvı faz ekstraksiyon (LLE) ve katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemlerinin yerlerini almaya başlamışlardır.

2.6.Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)

Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi ilk olarak Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında ortaya konulmuş bir sorbent ekstraksiyon yöntemidir (Arthur ve ark., 1990). SPME tekniği ile analit bir basamakta hem bulunduğu matriksten uzaklaştırılır hem de analitin tayin edilebilme kapasitesi artırılır. Bu yöntem geliştirildiği günden beri birçok kimyasal, endüstriyel ve biyolojik araştırmalarda gerek inorganik gerekse organik kirleticilerin tayininde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Picó ve ark., 2007). SPME tekniği, erimiş silika fiber üzerinde immobilize edilmiş ekstraksiyon fazına analitin çeşitli matrikslerden (hava, su vb.) geçişine dayanmaktadır. İlk deneylerde, erimiş silikadan yapılmış veya bir poliimid sabit faz ile kaplanmış optik fiberler kullanılarak yapıldı. Günümüzde polidimetilsiloksan, karbowax-divinilbenzen ve polidimetilsiloksan-divinilbenzen poliakrilat gibi sabit fazlar kullanılmaktadır. Şekil 1’ de 1993 yılında Supelco firması tarafından bir mikro şırıngaya yerleştirilmesiyle ticarileştirilen bir SPME aparatı görülmektedir.



Şekil 2.1. Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü (Mester ve Sturgeon, 2005)

SPME'nin hızlı, kolay, birçok cihazla otomasyona uygun, çok fazla çözücü kullanımına ihtiyaç duymayan birçok açıdan kullanışlı bir yöntem olmasına rağmen, fiberlerin kırılması, kaplamaların soyulması ve yüksek maliyetli olması gibi bazı zorlukları mevcuttur (Kataoka ve ark., 2000; Arthur ve Pawliszyn, 1990).

2.7.Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (LPME)

Sıvı faz ekstraksiyonu, eser elementlerin ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan klasik bir yöntemdir. Prosedür, analitlerin dağılım katsayılarına göre bir difüzyon prosesi ile birbiri ile karışmayan bir organik bir çözücü kullanılarak hedef bileşiklerin sulu bir matristen ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Bununla birlikte, LLE' de çok miktarda toksik organik çözücü kullanımı (diğerlerinin yanı sıra diklorometan, heksan, toluen), emülsiyon oluşumu ve birçok adım söz konusu olduğundan analit kaybı gibi bazı dezavantajları vardır. Bu sorunların üstesinden gelmek için, organik çözücülerin hacimlerinin azaltılmasının yanı sıra ekstraksiyon prosedüründe yer alan adımların sayısında bir azalma sağlamak amacıyla LLE' nin minyatürleştirilmesi önerilmiştir. Bu yaklaşım sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) olarak adlandırılmıştır.

LPME'nin klasik sıvı faz ekstraksiyondan en önemli farkı ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylere indirilmesiyle zenginleştirme yapılırken hem çözücü kaybı önlenir hem de buharlaştırma işlemine gerek kalmamasıdır (Sarafraz-Yazdi ve Amiri, 2010).

Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemleri aşağıdaki şekillerde uygulanmaktadır;

- Asılı damla mikroekstraksiyonu (SDME) (Xia ve ark., 2004)
- Katılaşmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonu(SFODME) (Rasmussen ve ark.,2004)
- Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyonu(HF-LPME)(Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen.,1999)
- Dispersif sıvı faz mikroekstraksiyon(DLLME) (Pena-Pereira ve ark., 2009) gibi yöntemlerdir.

Belirtilen tekniklerin amacı klasik LLE'ye kıyasla daha az örnek miktarı ile çalışılabilme ve toksik kimyasalların kullanımını azaltmaktır. LPME ile deriştirme, ayırma ve numune verme işlemleri tek adımda gerçekleşir. Böylece çevre dostu, düşük maliyetli çalışmalar gerçekleştirilmiş olur. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.2' de sıralanmıştır (Psillakis ve Kalogerakis, 2002).

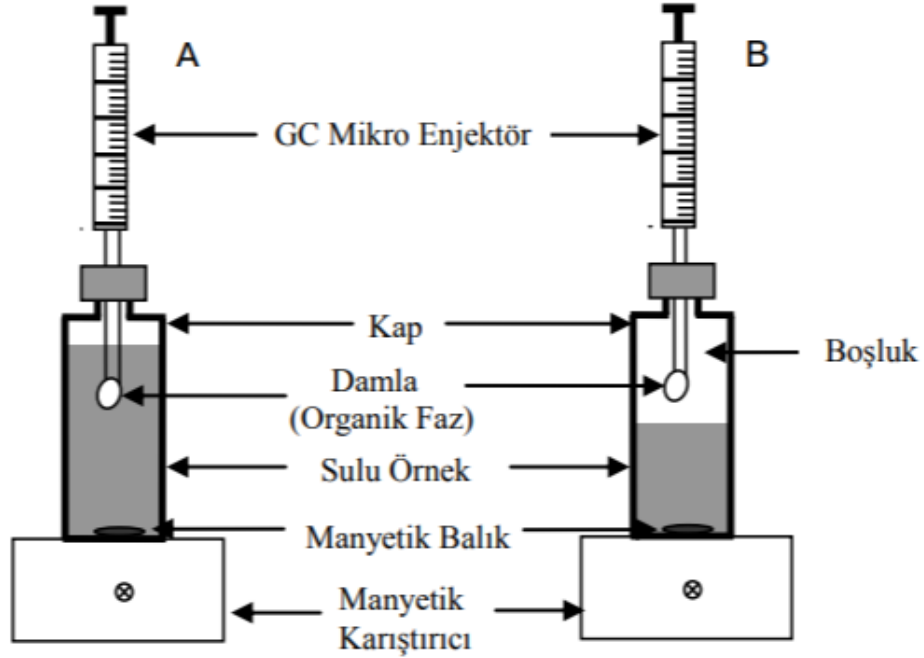
Tablo 2.2. Sıvı faz Mikroekstraksiyon (LPME) avantaj ve dezavantajları (Psillakis ve Kalogerakis, 2002).

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
• Kolay, maliyetsiz, çevre dostu bir yöntemdir. • Çözücü kullanımını minimum düzeye indirir. • Yüksek seçicilik • Zenginleştirme faktörü daha yüksektir.	• Özel ekipman gerektirir. • Yüksek hassasiyet • Ekstraksiyon çözücü seçiminin kısıtlı olması • Örnek çözeltinin karıştırma hızı sınırlıdır.

2.7.1. Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME)

Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME), ilk olarak 1990'ların ortasında Liu ve Dasgupta tarafından karmaşık bir numune ortamından çeşitli analitlerin tek bir damla içerisine izolasyonu için geliştirilmiş basit, minyatürleştirilmiş bir numune hazırlama yöntemidir (Xia ve ark., 2004). SDME prosedürü, analitin numune çözeltisinden (genellikle sulu-verici faz) ekstraksiyon fazına (genellikle organik-alıcı faz) geçişini içerir. Analit moleküllerinin sulu numune çözeltisinden mikrodamlaya taşınması genellikle analit moleküllerin difüzyon hızları ile sınırlıdır. Sıcaklık ve çözücü viskozitesi bu difüzyon hızlarında rol oynar. Hızlı bir difüzyonun gerçekleşmesi için gereken mesafenin azaltılmasıdır. Bu nedenle, damla ile arayüzey temas alanını arttırmak ve dolayısıyla difüzyon mesafesini azaltmak için numuneler manyetik karıştırma, mekanik titreşim veya şırınga pistonu yoluyla çalkalanır. SDME'de dengeye ulaşmak için gereken süre, çalkalama derecesine, faz hacimlerine, arayüzey temas alanına ve denge dağılım sabitine bağlı olarak saniyelerden saatlere kadar sürebilir. Bu nedenle aşırı analiz sürelerinden kaçınmak için SDME sıklıkla kinetik olarak kontrol edilen koşullar altında gerçekleştirilir. Son yıllarda SDME, basitlik, hızlı ekstraksiyon, minimal solvent ve numune hacmi ve çeşitli analitik tekniklerle entegrasyon kolaylığı gibi dikkat çekici avantajlarından dolayı analitik kimyada önemli bir popülerlik kazanmıştır. SDME, dengede bir arada bulunan fazların sayısına bağlı olarak iki fazlı veya üç fazlı modlara göre

sınıflandırılabilir. Şekil 2.2.' de SDME' nin bazı uygulama türlerini görmekteyiz (Psillakis ve ark., 2012; Yiping ve Caiyun, 2010; Piao ve ark., 2011; Gholivand ve ark., 2013; Pakade ve Tewary, 2010; Anjos ve Andrade, 2015; Anjos ve Andrade, 2014).



Şekil 2.2. Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME) sistemi (Alver ve ark., 2012)

A: Doğrudan Daldırma, DI-SDME; B: Tepe Boşluklu, HS-SDME)

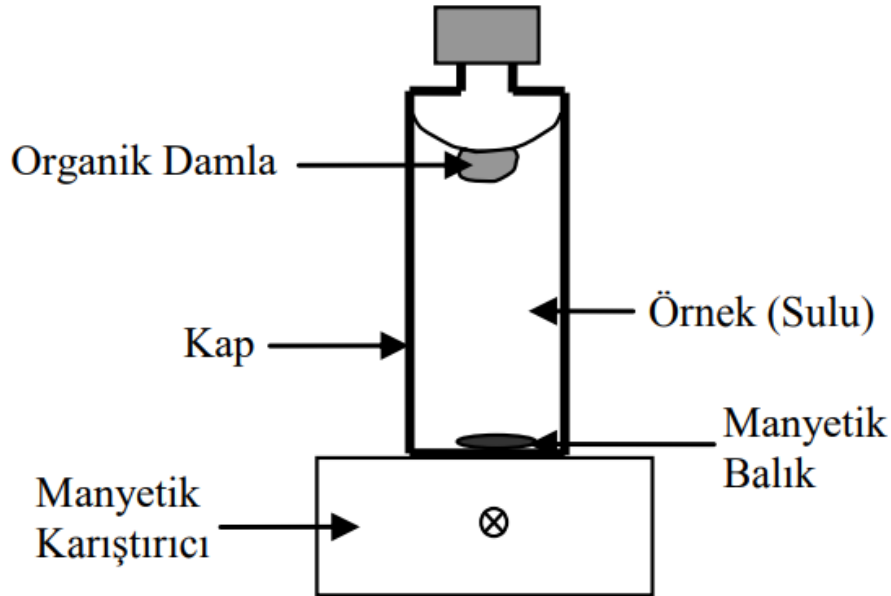
Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME) tekniği;

- Damlacığın küçük yüzey alanına sahip olması,
- Enjektör ucundaki damlanın kararsızlığı,
- Ekstraksiyon süresince enjektörün dengede tutulması ve uzun zaman alması,

gibi birçok dezavantaja sahiptir (Chammui, 2016; Dadfarnia ve Shabani, 2010; Psillakis ve Kalogerakis, 2002; Pena-Pereira ve ark., 2009, Dadfarnia ve Shabani, 2010).

2.7.2. Katılařmış yűzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME)

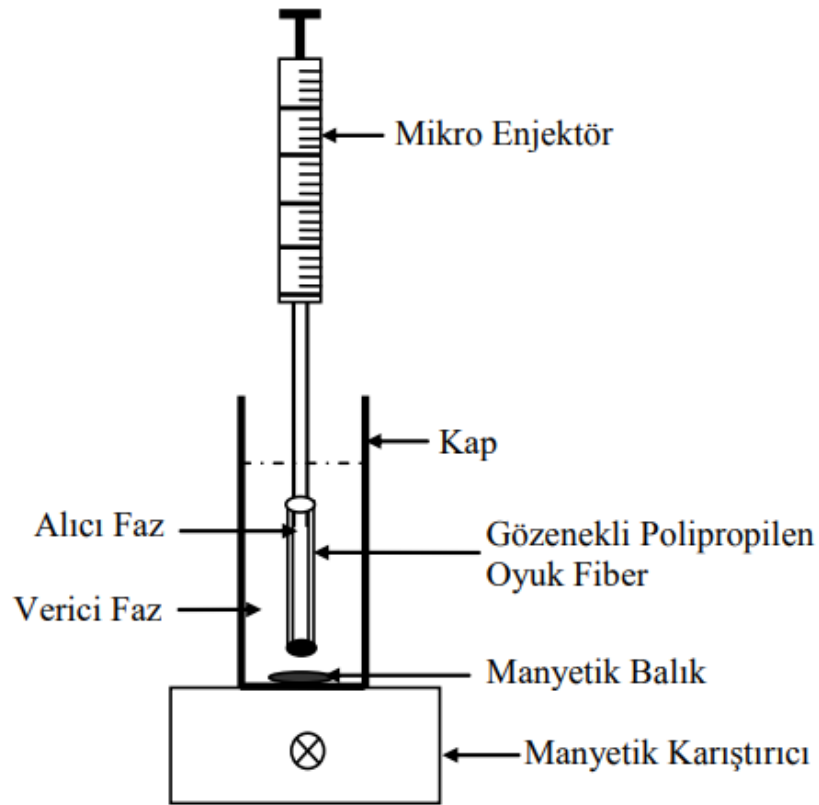
Katılařmış yűzen organik damla mikroekstraksiyon (SFODME), organik damlanın katılařmasına dayanan yűntem, LPME'nin en yeni versiyonlarından biridir. İlk olarak 2007 yılında Khalili ve arkadaşları tarafından PAH'ların sulu ortamdan ekstraksiyonu iin kullanmıřtır. Son zamanlarda metallerin ekstraksiyonu iin yaygın řekilde kullanılmaktadır (Khalili ve ark., 2007). Suda dűřűk űzűnűrlűęe ve sudan daha dűřűk yoęunluęa sahip birkaç mikrolitre organik űzűcű (ekstraksiyon űzűcűsű), daęıtıcı (genellikle) bir űzűcűyle birlikte sulu numuneye hızla enjekte edilir ve űzelti bulanıklařır. Ekstraksiyon űzűcűsűnűn sulu faz ierisindeki daęılması vorteks, orbital alkalayıcı ve manyetik karıřtırıcı gibi cihazlarla da gerekleřtirilmektedir (řekil 2.3). Bu bulanık gűrűnűm, sulu numune boyunca daęılan organik damlacıkların verdięi gűrűnűmdűr. Denge durumuna ulařıldıktan sonra karıřım santrifűjlenir. Sistem birkaç dakika buz banyosuyla bekletilir ve sulu numunenin űstűnde kalan donmuř organik űzűcű uygun bir űzűcű ile űzűlerek tayin iin hazırlanmıř olur (Akkaya ve ark., 2017).



řekil.2.3. Katılařmış yűzen organik damla mikroekstraksiyon(SFODME) sistemi
(Akkaya ve ark.,2017)

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

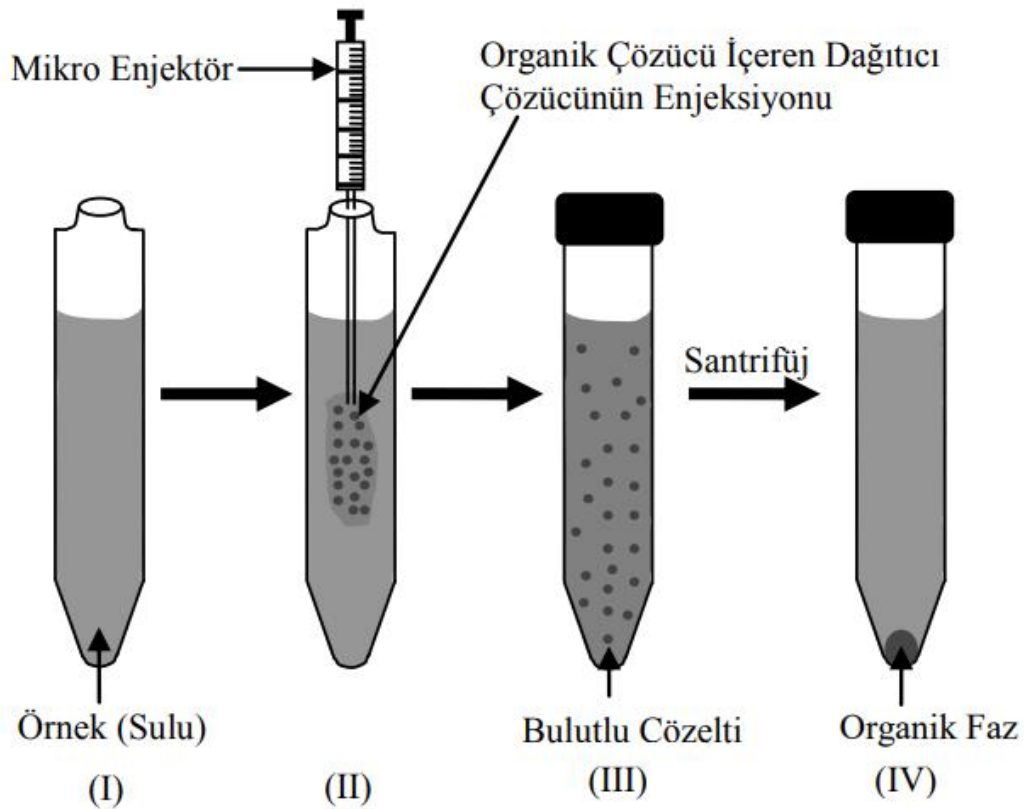
Oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME), özellikle polipropilenden yapılan oyuk fiberlerin kullanıldığı, ucuz ve basit bir sıvı faz mikroekstraksiyon tekniğidir. 1999 yılında Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından geliştirilmiştir. Bu teknik bir verici faz (su), bir alıcı fazdan (organik çözücü) oluşmaktadır. Organik çözücü oyuk fiber membranların içerisine hapsedilmiştir. (Zargar ve ark., 2014). HF-LPME basit, hızlı, ucuz ve yüksek oranda seçici ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması gibi avantajlara sahipken, ekstraksiyon süresinin uzun olması, otomasyonunun zorluğu gibi dezavantajlara sahiptir (Pereira ve ark., 2009; Basheer ve ark., 2008). HF-LPME iki fazlı veya üç fazlı olarak uygulanabilmektedir.



Şekil 2.4. Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon(HF-LPME) sistemi(Alver ve ark., 2012)

2.7.4. Dağıtıcı sıvı faz mikroekstraksiyon (DLLME)

Dağıtıcı sıvı faz mikroekstraksiyon tekniği (DLLME) 2006 yılında Rezaee ve arkadaşları tarafından önerilen yeni bir önderiştirme yöntemidir (Rezaee ve ark., 2006). DLLME, yüksek geri kazanım sağlayan ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilen, basit, hızlı ve düşük maliyetli yöntemdir (Akdoğan, 2011). Dağıtıcı sıvı faz mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminin uygulama basamakları Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Burada sulu ortamda analit içeren örnek çözeltisi bir santrifüj tüpüne alınır. Üzerine organik çözücü (genellikle sudan yoğun) içeren dağıtıcı çözücü hızlı bir şekilde enjekte edilir. Bu enjeksiyon sonucunda ekstraksiyon çözücüsü örnek çözelti içerisinde küçük damlacık formunu alır ve çözeltide bulutlanma gözlemlenir. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu örnek çözeltisi arasında büyük yüzey alanı oluşumu dengeye ulaşma süresini kısaltır ve böylece ekstraksiyon süresi kısalmış olur. Daha sonra çözelti santrifüjlenerek sulu faz ile ekstraksiyon çözücü fazı ayrılmış olur. Dipte toplanan fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle yardımıyla alınarak uygun enstrümantal yöntemler ile tayini gerçekleştirilir (Sarafraz-Yazdi ve Amiri, 2010, Dadfarnia, S., ve Shabani, 2009)



Şekil 2.5. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) sistemi (Alver ve ark., 2012)

DLLME'nin başlıca avantajları;

- Kolay, hızlı ve ekonomiktir,
- Yüksek zenginleştirme faktörü,
- Analitlerin yüksek oranda geri kazanımı,
- Küçük hacimlerde numunelerle çalışılabilir,
- Minimum hacimlerde organik çözücüler (μL) kullanılır,
- Enstrümantal yöntemlerin çoğu ile uyumludur.

DLLME tekniğinde;

- ✓ pH etkisi
- ✓ Ekstraksiyon çözücü seçimi
- ✓ Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi
- ✓ Dağıtıcı çözücü seçimi
- ✓ Dağıtıcı çözücünün hacmi
- ✓ Ekstraksiyon sıcaklığı ve zamanı
- ✓ Tuz etkisi gibi parametreler optimize edilmesi gerekir.

2.8.LPME Optimizasyon Basamakları

2.8.1. pH Etkisi

Metal iyonlarının mikroekstraksiyon ile ayrılması, küçük hacimli ekstraksiyon çözücüsü fazına ekstrakte edilmek üzere yeterli hidrofobikliğe sahip bir kompleksin önceden oluşturulmasını içermektedir. Metal-ligand komplekslerinin oluşumu ve kimyasal kararlılığı mikroekstraksiyon için iki önemli faktördür. Kompleksin oluşumu ve sonrasındaki ekstraksiyonunda benzersiz bir rol oynayan pH, ana parametre olduğu kanıtlanmıştır. Ekstraksiyon verimi, kompleks oluşumunun gerçekleştirildiği pH'a bağlıdır. (Safavi ve Bagheri, 2003; Alizadeh ve ark., 2014).

2.8.2. Ekstraksiyon çözücüsü türü

LPME yöntemlerinin optimizasyonunda incelenen en önemli değişken ekstraksiyon çözücüsünün türüdür. Suda çözünürlük ve polarite, ekstraksiyon çözücüsünün dikkate alınması gereken temel özellikleridir. Sulu fazda minimum çözünürlüğe sahip olması gerekir. Düşük uçuculuk da seçilen organik çözücünün ekstraksiyon sırasında buharlaşmasını sınırlandıracak bir diğer önemli özelliğidir. Analitlerin organik çözücüler içindeki çözünürlüğü ve analitin iki faz arasındaki yüksek dağılma katsayıları, çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken diğer temel hususlardır (Aksoy, 2017; Kartal, 2012).

2.8.3. Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi

Diğer LPME yöntemlerine benzer şekilde, organik çözücü hacminin artırılması ekstraksiyon geri kazanımını artırır. Ancak kantitatif geri kazanımlara ulaşıldıktan sonra, çözücü hacminin artırılması zenginleştirme faktöründe önemli bir azalmaya neden olur. Genellikle LPME çalışmalarında 5–250 µL aralığında ekstraksiyon çözücüsü seçilir. (Akdoğan, 2011).

2.8.4. Ekstraksiyon sıcaklığı ve zamanı

Sıcaklık bütün denge sisteminin en önemli parametresidir. Genel olarak numune çözeltisi sıcaklığının artırılması ekstraksiyon verimliliği üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Ekstraksiyon kinetiğine bağlı olarak, daha yüksek sıcaklıklar, analitlerin numune çözeltisinden organik çözücüye difüzyonunu ve kütle transferini kolaylaştıracak ve dengeye ulaşmak için gereken süre azalacaktır. Öte yandan LPME'de çözücülerin kaynama noktası sınırlayıcı bir faktördür. Ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimliliği, hassasiyeti ve LPME' nin tekrarlanabilirliği üzerinde büyük etkisi vardır. Sulu ve organik fazlar arasındaki dengeyi ve analitlerin maksimum ekstraksiyonunu garanti etmek için uygun ekstraksiyon süresinin seçilmesi gerekir (Biparva, P ve Matin, A., 2012).

2.8.5. Tuz etkisi

LPME' de tuz eklemenin çift yönlü etkisi vardır. Diğer ekstraksiyon tekniklerine benzer şekilde, inorganik bir tuz ilavesi, ekstrakte edilen analitlerin miktarında artışa neden olmaktadır. Ayrıca LPME'de de tuz ilavesi genellikle ekstraksiyon fazının hacminde önemli bir artışa neden olur. Yani, tuz eklemenin ekstraksiyon verimliliği üzerindeki etkisinde eklenen tuz miktarı kontrol edilmelidir (Biparva, P ve Matin, A., 2012).

2.8.6. Numune çalkalama süresinin etkisi

Numunenin çalkalanması ekstraksiyon verimliliğini etkileyen önemli bir parametredir. LPME sistemi için kütle transferinin film teorisine göre, yüksek karıştırma hızı, sulu fazdaki difüzyon filminin kalınlığını azaltabilir, dolayısıyla sulu fazın kütle transfer katsayısı, karıştırma hızının (rpm) artmasıyla artacaktır. Ancak artan karıştırma hızı kontrol edilmelidir çünkü ekstraksiyon çözücüsünün ve numunenin sıçramasına neden olabilir ve ekstraksiyon verimini etkileyebilir.

2.9. Analitik Performans Kriterleri

2.9.1. Kesinlik

Kesinlik, analiz edilecek numunelerin aynı koşullarda yapılan ölçümlerin sonuçlarının birbirine yakınlığıdır. Yapılan ölçümler yöntemin güvenilir bir şekilde tekrarlanabileceğini göstermektedir (Plessner, 2018). Kesinlik, kantitatif analizlerde standart sapma (SD) ve bağıl standart sapma (RSD) olarak ifade edilir (Yılmaz, 2012).

Standart sapma: s

Varyans: s^2

Bağıl standart sapma: $RSD = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right)$

Varyasyon katsayısı: $CV = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100$

2.9.2. Doğruluk

Doğruluk, aynı yollarla yapılan çok sayıdaki ölçüm sonucunun gerçek değere veya gerçek kabul edilen değere yakınlığıdır (Yılmaz, 2012). Doğruluk iki yol ile hesaplanabilir.

Mutlak hata (E): $E = X_i - X_t$

X_i = ölçülen değer

X_t = gerçek kabul edilen değer

Bağıl hata (E_r): $E_r = (X_i - X_t) / X_t \times 100$

2.9.3. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Gözlenebilme sınırı (LOD), genelde belirli bir analitik yöntemle güvenilir bir şekilde tayin edilebilecek bir bileşenin minimum miktarı veya konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır (Heyden ve Boqué, 2009).

$LOD = 3 \times s$ (s: standart sapma)

2.9.4. Tayin Sınırı (LOQ)

Bir ölçüm sisteminin performansının belirli bir kullanım için kabul edilebilir olduğu minimum konsantrasyondur (Arlinghaus ve ark., 1994).

$LOQ = 10 \times s$

2.9.5. Duyarlık

Duyarlık, yapılan ölçümlerde derişimin ayırt edebilme kapasitesidir. Duyarlık şu şekilde ifade edilir (Ertaş, 1997):

- Kalibrasyon duyarlılığı(m): Analit konsantrasyonu ile cihaz sinyali arasındaki ilişkiye dayanmaktadır.
- Analitik duyarlık:($\frac{s}{m}$) : Sinyal ölçümünün analitik eğriye bölümü ile hesaplanır.

2.9.6. Doğrusal Aralık

Bir analitik yöntemde doğrusallık, numunedeki analitin konsantrasyonu ile belirli bir aralıkta doğru orantılı olan test sonuçlarını elde etme yeteneğidir (Ertaş, 1997).

2.10. Literatürde Yer Alan bazı LPME ve Hidrofobik Derin Ötektik Çözücü Çalışmaları

Anthemidis ve ark (2001), çalışmalarında paladyum kullanımının artmasıyla ve tayin yöntemlerinin pahalı ve uzun ekstraksiyon adımlarının gerektirmesi sebebiyle daha hızlı, düşük maliyetli ve kullanımı kolay bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem kuvvetli asidik bir ortamda paladyum(II) ve 2,2'-dipiridil-2 piridilhidrazon (DPPH) arasında çok kararlı bir pembe-kırmızı kompleksin oluşumuna ve CHCl_3 fazına ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Önerilen yöntem, havadaki partikül madde (APM) ve otomobil egzoz gazı dönüştürücü katalizörlerindeki paladyumun tayinine başarıyla uygulanmıştır (Anthemidis ve ark.,2001).

Mohhammad ve ark. (2009), minimum düzeyde bakır iyonlarının FAAS ile analizi için ligant kullanmadan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğini çalışmışlardır. Bu çalışmada ekstraksiyon çözücüsü olarak karbon tetraklorür, disperif çözücü olarak ise etanol kullanılmıştır. 8 mL örnek içine 1 mL 0,1 mol L^{-1} fosfat tamponu, 1mL % 10' luk sodyum klorür ilave edilmiştir. İçinde 15 μL , 1,2 diklorobenzen ve 1,5 mL etanol karışımı örneğe hızlıca enjekte edilmiştir. Sediment fazı 0,5 mL 0,1 M alkolde nitrik asit ile çözüp, bakır iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz etmişler ve gözlenebilme sınırını 0,5 ng mL^{-1} olarak hesaplamışlardır. Çalışmadaki asıl amaç, toksik etki yapan çözücünün minimum

düzeyde kullanılması, basitliği, düşük maliyetli ve hızlı olmasıdır. Bu teknik başarılı bir şekilde çeşitli çevre su örneklerine uygulanmıştır (Mohammadi ve ark., 2009).

Asadollahi, ve arkadaşları (2010), bir çalışmada çok düşük miktardaki vanadyumun birçok organizma türü için besin ihtiyacı sağlarken insanlarda toksik birikimi sebebiyle ayrılması ve zenginleştirilmesi için yüzen organik damlanın katılaşmasına ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinine dayanan yeni bir sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem için ekstraksiyon çözücüsü 1-undekanol, dispersif çözücü olarak aseton ve ligant N-benzoil-N-fenilhidroksilamin (BPHA) kullanmışlardır. Geliştirilen yöntemi su ve maydanoz numunelerine başarıyla uygulamışlardır.

Altun (2013), yaptığı çalışmada eser düzeyde bulunan bakır ve kobaltın önderiştirilmesi için yeni bir dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde ekstraksiyon çözücüsü olarak 250 µL kloroform, dispersif çözücü olarak ise 1000 µL aseton kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi, pH, sanrifüjleme süresi ve devri, örnek hacmi gibi değişkenler optimize edildikten sonra zenginleştirme faktörü 20, ortalama geri kazanım %99.1, gözlenebilme sınırı bakır için 1.23 µg/L, kobalt için 2.48 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli çevre numunelerine başarıyla uygulanmıştır.

Aksoy (2017), çeşitli çevresel su örnekleri bulunan bakır, kurşun, valtın ve paladyumun deriştirilmesi için ekstraksiyon çözücüsü olarak, 1-hekzilpiridinyum hekzaflüorofosfat çözeltisini kullanarak dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Dispersif çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır. Analitik parametrelerin optimizasyonu sonucunda 8 mL örnek hacmi 0,25 mg ditizon 70 mg iyonik sıvı ile çalışma tamamlanmış ve kantitatif geri kazanım elde etmişlerdir. Çalışmanın zenginleştirme faktörü 16 olarak hesaplanmıştır (Aksoy.,2017).

Doğru (2019), çalışmada civa ile 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) şelatı oluşturularak civanın önderiştirilmesi ve spektrofotometrik olarak tayini için, amin esaslı bir sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmiştir. Sırasıyla pH, PAN miktarı, N-N-dimetiln-oksitilamin hacmi, numune hacmi ve nicel geri kazanımlar için matris etkileri gibi çeşitli analitik parametreleri optimize etmişlerdir. Geliştirilen yöntemle civa tayini için belirlenen gözlenebilme sınırı (LOD) 0.035 µg l⁻¹ ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 0.12 µg l⁻¹olarak hesaplanmıştır.

Yılmaz (2020), çalışmasında baharat örneklerinde sudan boyaların ekstraksiyonu için yeni bir derin ötektik çözücü kullanmıştır. Timol ve kumarin'den 1:1 karışımı ile elde edilen DES'ten 200 µL kullanmışlardır. Hesaplanan geri kazanım değeri %85'in üzerinde olması geliştirilen tekniğin başarıyla uygulanabileceğini ortaya koymuştur(Yılmaz., 2020).

Sivrikaya Özak(2020), bir çalışmasında bebek yağlarında bulunan parabenin mikroekstraksiyonu ve tayini için yeni bir derin ötektik çözücü geliştirmiştir. Bu bağlamda derin ötektik çözücü olarak 1:2 oranda kloroform-etilen glikol çözeltisi kullanmışlardır. Optimum koşullar belirlendikten sonra parabenlerin geri kazanımı %82.02-101.95 aralığında olduğu ve RSD'ler %1.64 ile %2.91 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Bu geliştirilen yöntemin benzer yapıda kozmetik ürünlerdeki parabenlerin ekstraksiyonu için de kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Özak., 2020).

Alothman ve ark(2020), bir çalışmalarında paladyum(II) metalinin çevreye ve insan sağlığına zararları sebebiyle ultra eser düzeyde zenginleştirilmesi, ayrılması ve AAS ile tayini için yeni bir hidrofobik derin ötektik çözücü sentezlemişlerdir. 4,5-dihidroksi-1,3-benzenedisülfonat, hidroksi amonyum klorür, fenol ve ferrik klorürden oluşan derin ötektik çözücü çeşitli optimizasyon adımlarından sonra 35 mL'ye kadar numune hacmine kadar uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Hesaplamalar sonucunda zenginleştirme faktörü 116, tayin sınırı 1,18 µg·L⁻¹ bulunmuştur. Sunulan mikroekstraksiyon yöntemi, mermer madeni ve katalitik konvertör örneklerinde paladyumun tayinine başarıyla uygulanmıştır (Alothman.,2020).

Khosrou ve ark(2020), çalışmalarında paladyum metalinin zenginleştirilmesi için yeni bir hidrofobik derin ötektik çözücü (DES) kullanılarak sıcaklık kontrollü sıvı-sıvı mikroekstraksiyona (TC-LLME) dayalı basit bir yöntem geliştirdiler. Bu bağlamda derin ötektik çözücü olarak 1:1 oranda fenil salisilat (salol) ve DL-mentol kullandılar. Daha sonra çözeltiyi buz banyosunda soğuttular ve bulanık bir çözelti elde etmişlerdir. Karışımı santrifüjleyerek ekstraksiyon çözücü fazını ETAAS ile analiz edilmiştir. Optimize ettikleri ekstraksiyon koşulları altında, gözlenebilme sınırı ve alt tayin limiti sırasıyla 0,03 µg L⁻¹ ve 0,10 µg L⁻¹ bulmuşlardır. Zenginleştirme faktörü 191 olarak elde ettiler. Son olarak, yöntem %95,1 ila %100,4 kabul edilebilir ekstraksiyon geri kazanımlarıyla su, katalitik konvertör ve yol tozu örneklerinde paladyum tayini için etkili bir yöntem olduğunu tespit ettiler (Khosrou., 2020).

Bahadır(2022), Pd²⁺ iyonlarının iyodür (I⁻) ile PdI₄²⁻ kompleksi oluşturarak tayin edildiği yeni bir mikroekstraksiyon metodu geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform

kullanmışlardır. Geliştirilen mikroekstraksiyon metodu için, 10 mL Pd^{2+} ($200 \mu\text{g L}^{-1}$) içeren model çözeltinin pH değerini nitrik asitle 1 olarak ayarlamışlardır. Daha sonra bu çözeltiye 70 μL KI ($0,24 \text{ mol L}^{-1}$), 100 μL CTAB ($0,0138 \text{ mol L}^{-1}$) ve ardından 180 μL kloroform (CHCl_3) eklenerek ve çözelti birkaç saniye elle çalkalamışlardır. Daha sonra çözeltiyi 3 dakika 3000 rpm'de santrifüjlemiş ve kloroform fazı hafif kahverengi şeklinde deney tüpünün dibinde toplamışlar ve UV-VIS spektrofotometreyle tayin etmişlerdir. Analitik özellikleri ile geliştirilen bu mikroekstraksiyonu yönteminin, su numunelerinde paladyum tayini için yeni bir alternatif olacağını düşündüler (Bahadır., 2022).

Gökçe (2023), çalışmasında yüksek tansiyon tedavisi için kullanılan metildopa ilaç etken maddesinin önderiştirilmesi için yeni bir derin ötektik çözücü kullanarak HPLC-UV tekniği ile çalışmışlardır. Hidrofobik derin ötektik çözücü olarak 1:1 oranda mentol-bütanol çözücüsü kullanarak kantitatif geri kazanım elde etmişlerdir (Gökçe.,2023).

Muhammedsaid ve ark (2024), çalışmalarında kan örneklerinde morfin ve kodein tespiti için yeni bir derin ötektik çözücü geliştirerek sıvı faz mikroekstraksiyonu ile tayin etmişlerdir. Bu işlem için yedi farklı hidrofobik derin ötektik çözücü denemişlerdir. Çeşitli optimizasyon basamaklarından sonra hidrofobik derin ötektik çözücü olarak 5:1 oranda DL-mentol- kafur sülfonik asit kullanmayı tercih etmişlerdir. Geliştirdikleri yöntemin çeşitli ilaçlar içeren biyolojik örneklerin analizinde büyük bir potansiyele sahip olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)

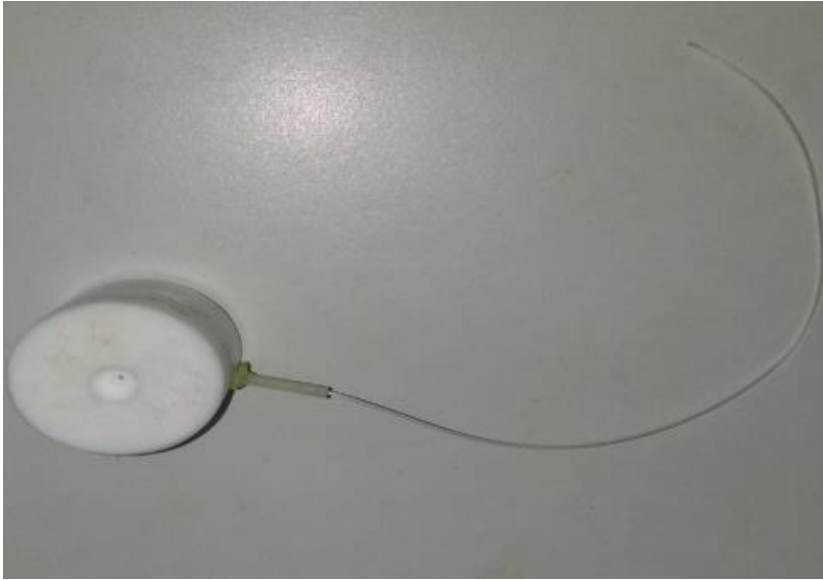
Mevcut çalışma süresince Şekil 3.1.'de ve Şekil 3.2'de görülen Perkin Elmer AAnalyst 700 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Element tayini yapılırken paladyum oyuk katot lambası kullanıldı. Ölçümler Şekil 3.3. 'te görülen mikro örneklemeli enjeksiyon sistemi ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Cihazı(FAAS)



Şekil 3.2. Ölçüme hazır FAAS cihazı



Şekil 3.3. Mikro örneklemeli enjeksiyon sistemi

3.1.2. pH metre

Çalışmada hazırlanan bütün çözeltilerin pH ölçümleri Sartorius Professional Meter PP-15 marka pH metre ile yapılmıştır.



Şekil 3.4. Sartorius Professional Meter PP-15 marka pH metre

3.1.3. Santrifüj cihazı

Çalışma süresince model çözeltilerin santrifüjü ve ekstraksiyon sonucu fazların ayrılmasında Nüve NF 800 marka santrifüj cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Nüve NF 800 marka santrifüj cihazı

3.1.4. Vorteks

Deney süresince karıştırma işlemleri WiseMix VM-10 marka vorteks cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.6. WiseMix VM-10 marka vorteks cihazı

3.1.5. Deiyonize su cihazı

Merck Millipore Direct-Q 3 UV markalı cihaz ile hazırlanan deiyonize su çalışmalar boyunca kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Merck Millipore Direct-Q 3 UV marka deiyonize su cihazı

3.1.6. Kullanılan terazi

Çalışma süresince kullanılan maddelerin tartımın Precisa XB220A marka analitik terazi (0.0001 g duyarlı) ile yapılmıştır.



Şekil 3.8. Precisa XB220A marka analitik terazi

3.2. Kimyasalların Hazırlanışları

Bu çalışmada bulunan bütün kimyasallar analitik saflıkta ve Avrupa menşeli kimyasallar ile hazırlanmıştır.

Tablo 3.1. Kimyasalların hazırlanışı

Hazırlanan Çözelti	Kimyasallar ve alınan miktarlar	Son hacim (mL)
Metanolde nitrik asit	HNO ₃ ;17,97 mL	250
0,1 M NaOH	NaOH ; 0,4 g	100
0,1 M HCl	HCl ; 0,83 mL (% 37)	100
1000 ppm Pd ²⁺	PdNO ₃ ;10 g	1000
pH 2 tamponu	NaH ₂ PO ₄ ; 11,99 g H ₃ PO ₄ ; 3,25 mL (% 85)	500
pH 3 tamponu	NaH ₂ PO ₄ ; 11,99 g H ₃ PO ₄ ; 0,66 mL (% 85)	500
pH 4 tamponu	CH ₃ COONa; 7,7 g CH ₃ COOH; 28,8 mL	500
pH 5 tamponu	NaH ₂ PO ₄ ; 11,40 g Na ₂ HPO ₄ ; 0,22 g	500
pH 6 tamponu	CH ₃ COONa; 58,5 g CH ₃ COOH; 6,5 mL	500
pH 7 tamponu	NaH ₂ PO ₄ ; 4,79 g Na ₂ HPO ₄ ; 2,83 g	500

3.3. Ekstraksiyon Çözücüsünün Hazırlanışı

Bu çalışmada kullanılacak ekstraksiyon çözücüsünün belirlenmesi için hidrofobik derin ötektik çözücüler (HDES'ler) mol oranları 1:1, 1:2, 1:3 olacak şekilde hazırlanmıştır.

HDES 1'in hazırlanışı (1:1): Sigma Aldrich marka DL-Mentholden 3.12 g ve Sigma Aldrich marka Pivalik asitten 2.04 g tartılarak, manyetik karıştırıcıda 200 rpm' de ve 50 °C'de 90 dakika boyunca karıştırılmıştır.

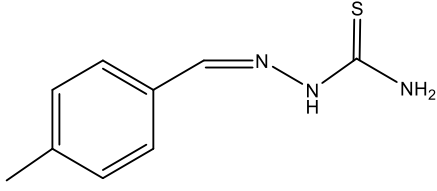
HDES 2'nin hazırlanışı (1:2): Sigma Aldrich marka DL-Mentholden 3.12 g ve Sigma Aldrich marka Pivalik asitten 4.08 g tartılarak, manyetik karıştırıcıda 200 rpm' de ve 50 °C'de 90 dakika boyunca karıştırılmıştır.

HDES 3' ün hazırlanışı (1:3): Sigma Aldrich marka DL-Mentholden 3.12 g ve Sigma Aldrich marka Pivalik asitten 6.12 g tartılarak, manyetik karıştırıcıda 200 rpm' de ve 50 °C'de 90 dakika boyunca karıştırılmıştır.

3.4. Ligantın Hazırlanışı

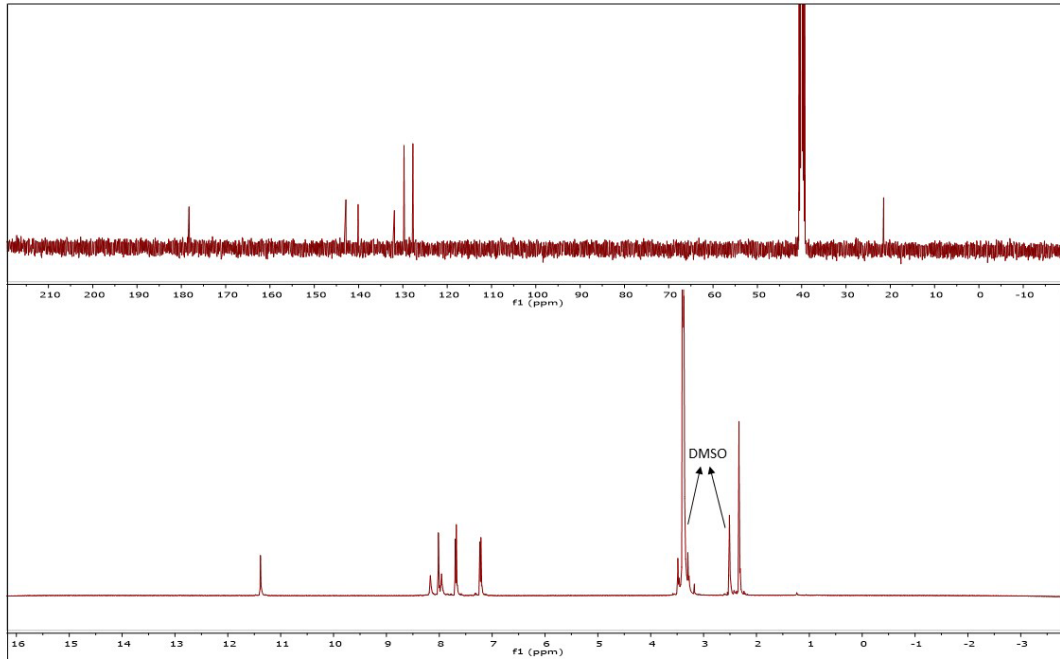
Bir tiyosemikarbazon türevi olan ligant, literatürde yer alan çalışmalar göz önünde bulundurularak küçük değişikliklerle hazırlandı (S. Halder ve ark., 2012, M.M. Hania., 2009). Bahsedilen bileşiği elde etmek için tiyosemikarbazit, katalitik miktarda p-tolüen sülfonik asit varlığında p-metilbenzaldehitin etanol çözeltisine eklendi ve elde edilen karışım birkaç saat reflüks edildi. İnce tabaka kontrolü neticesinde başlangıç bileşiğinin tamamının tükendiği anlaşıncaya reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına getirilen ürün kırılmış buz üzerine döküldü ve buzun tamamının erimesi beklendi. Daha sonra oluşan karışım süzülerek elde edilen çökelti etanolden kristallendirildi. Mevcut çalışmada kullanılmak üzere hazır hale getirildi.

FT-IR (cm^{-1}): 3395 (N-H), 3145 (N-H), 3050,3027 (C-H_{aromatic}), 2984 (C-H_{aliphatic}), 1594 (CH=N), 767 (C=S). ¹H-NMR (d-DMSO, ppm): 11.38 (s, 1H, -NH-), 8.17-7.96 (m, 2H, -NH₂), 8.02 (s, 1H, -CH=N-), 7.69 (m, 2H, -CH), 7.22 (m, 2H, -CH), 2.33 (s, 3H, -CH₃). ¹³C-NMR (d-DMSO, ppm): 178.27 (C=S), 142.86 (C=N), 140.11 (C-CH₃), 131.92 (C-CH_{imin}), 129.75, 127.75, 21.50 (CH₃)



Şekil 3.9. Tiyosemikarbazon Bileşiğinin Yapısı

NMR spektrumları d-DMSO’da kaydedildi ve yapıdan beklenen tüm pikler gözlemlendi (Şekil 3.9). Tiyosemikarbazit dalanmasına ait NH piki aşağı alanda (11.38 ppm) bir tekli pik olarak gözlemlenirken, 8,17 ve 7,69 ppm deki çoklu yapılar NH₂ ‘ye ait pikler olarak yorumlandı. Azometin protonu, 8.02 ppm’de bir tekli pik olarak ortaya çıktı. 7,69 ve 7,22’ deki çoklu yapılar beklediği gibi aromatik protonlara olarak yorumlandılar. Fenil halkasına bağlı alfatik metil protonları ise 2,33 ppm’de tekli pik olarak gözlemlendi.



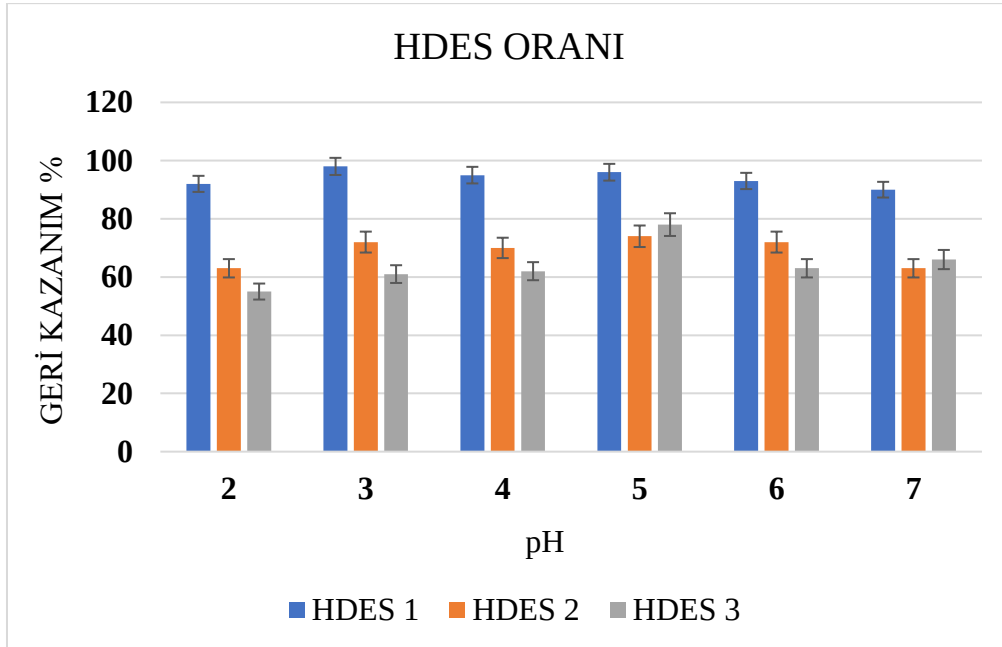
Şekil 3.10. Tiyosemikarbazon bileşiğinin ¹H- and ¹³C-NMR spektrumları

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Optimizasyon Basamakları

4.1.1. HDES oranının geliştirilen yöntem üzerine etkisi

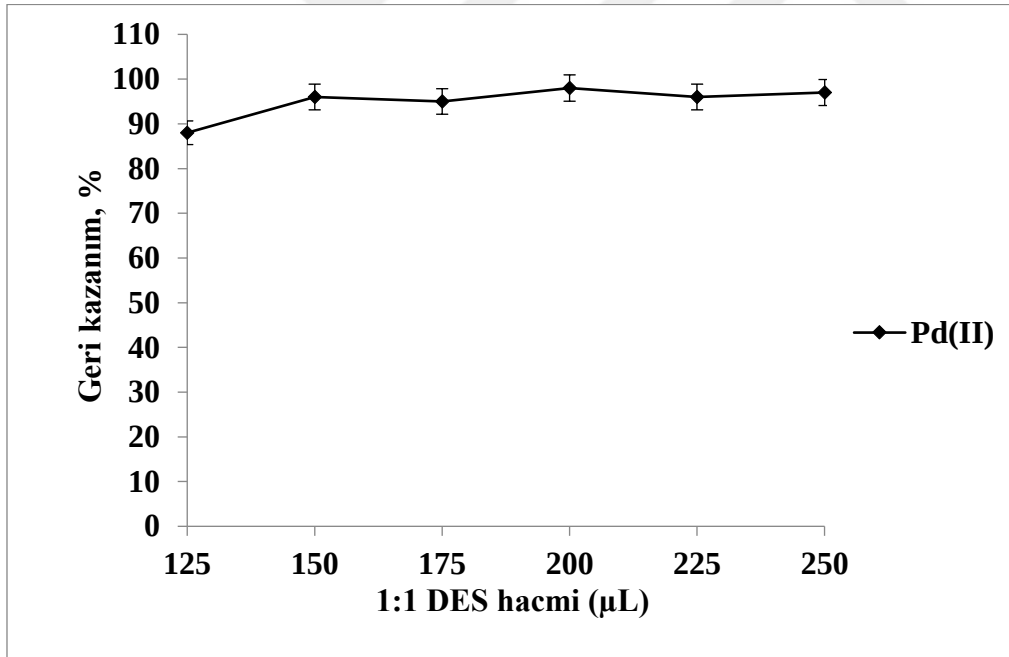
Optimizasyon basamaklarında ilk olarak LPME tekniğinde kullanılacak hidrofobik derin ötektik çözücü seçimi ve oranı gelmektedir. Bu tez çalışmasında en doğru ekstraksiyon verimini bulabilmek için DL-mentol ve pivalik asit, 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarda hazırlandı. Farklı pH aralıklarında HDES'lerden 200 µL kullanılarak denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlarda. Şekil 4.1.' de görüldüğü gibi HDES1'in % 95' in üzerinde geri kazanım elde ettiği gözlemlendi ve bu çalışmada HDES1'in kullanımına karar verildi.



Şekil 4.1. HDES oranlarının geliştirilen yöntem üzerine etkisi (N:3)

4.1.2. HDES hacminin geliştirilen yöntem üzerine etkisi

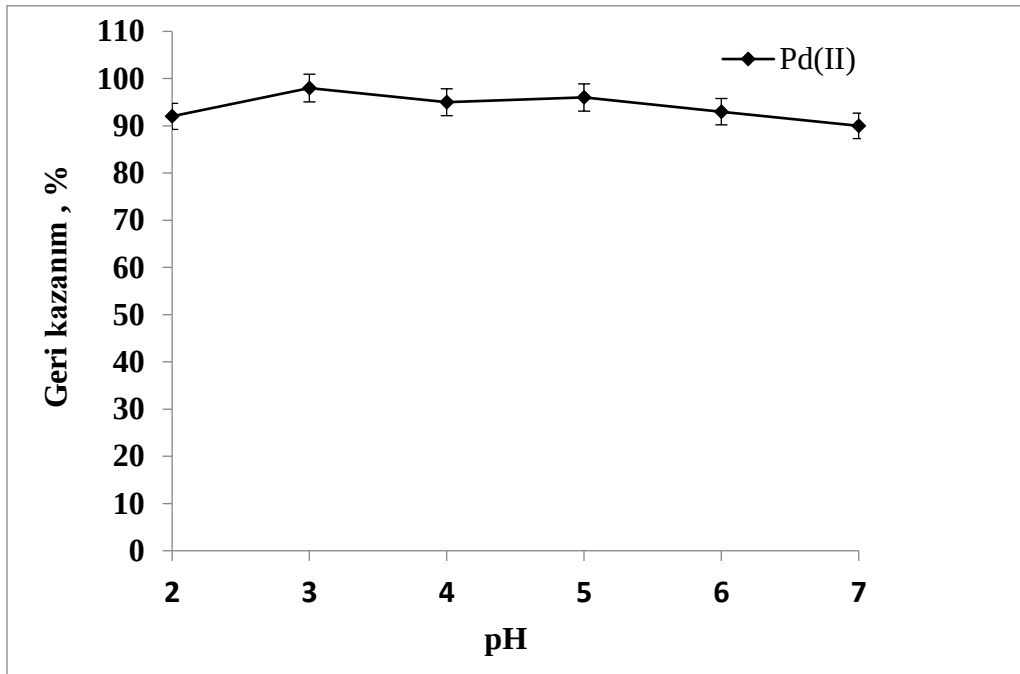
Geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan ekstraksiyon çözücüsünün hacminin belirlenmesi yöntemin yüksek zenginleştirme faktörlerinin sağlanması ve kantitatif geri kazanım elde edilebilmesi için önemli bir parametredir. Bu çalışmada 125 μL , 150 μL , 175 μL , 200 μL , 225 μL ve 250 μL hacimlerinde ekstraksiyon çözücüsü, 50 ppb paladyum içeren model çözeltilere eklendi. Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi 125 μL , 150 μL , 175 μL , 200 μL , 225 μL ve 250 μL aralığında paladyumun ekstraksiyon geri kazanımı en yüksek 150 μL ve 200 μL 'de olduğu gözlemlenmiştir. Fakat kimyasal tüketimi göz önünde bulundurulduğunda minimum düzeyde ekstraksiyon çözücüsü ile çalışmak amacı ile 150 μL en uygun hacim olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. HDES1 hacminin geliştirilen yöntem üzerine etkisi (N=3)

4.1.3. pH'ın geliştirilen yöntem üzerine etkisi

Mikroekstraksiyon yöntemlerinde metallerin yüksek verimle geri kazanımları için numunenin pH'ı en önemli optimizasyon basamaklarından biridir. Bu tez çalışmasında en uygun pH'ın belirlenebilmesi için 50 ppb paladyum içeren 10 mL model çözeltilere çeşitli tampon çözeltiler ve 150 µL HDES1 eklenerek, pH 2-7 aralığında çalışmalar gerçekleştirildi. Şekil 4.3.'te görüldüğü gibi, pH 2- 7 aralığında kantitatif geri kazanım sağlanmış olup, elde edilen sonuçlara göre de çalışmalar için en uygun pH 3 olarak seçildi.

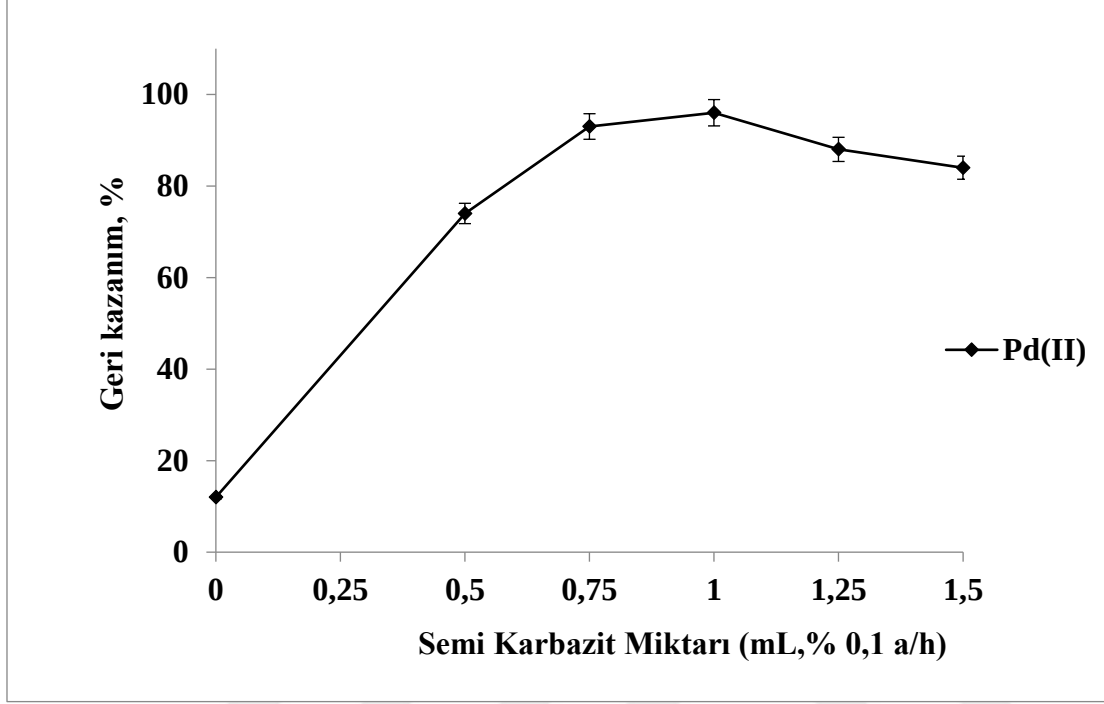


Şekil 4.3. pH'ın geliştirilen yöntem üzerine etkisi (N=3, HDES1)

4.1.4. Ligant miktarının geliştirilen yöntem üzerine etkisi

Birçok mikroekstraksiyon yönteminde ekstraksiyon verimini etkileyen bir diğer değişken de ligant miktarıdır. Bu çalışmada ligant olarak anorganik laboratuvarında bu çalışma için sentezlenmiş tiyosemikarbazon kullanılmıştır. 0.01g tiyosemikarbazon 10 mL aseton ile çözülerek kullanılmıştır. Tiyosemikarbazon aseton çözeltisi miktarı 0-1,5 mL aralığında değiştirilerek Pd^{2+} iyonlarıyla kompleks oluşturulmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda Şekil

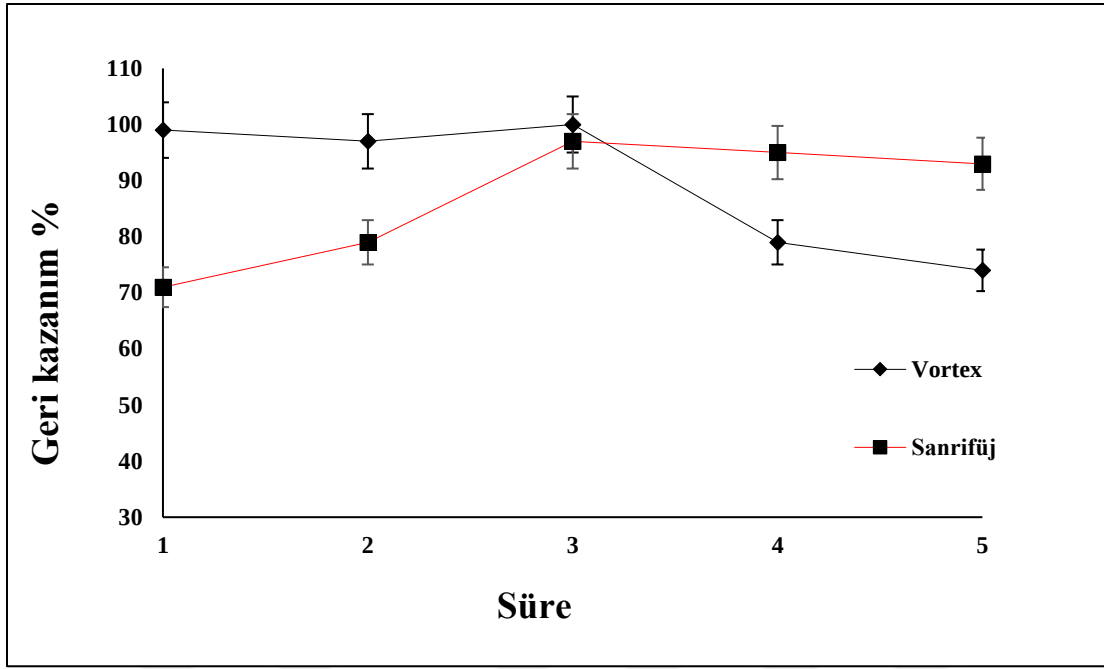
4.4.'te görüldüğü üzere 1 mL'lik ölçümlerde maksimum kantitatif geri kazanım elde edilmiştir ve 1mL ligant miktarı en uygun miktar olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Ligant miktarının geliştirilen yöntem üzerine etkisi (N=3)

4.1.5. Vorteks ve Santrifüjleme Süresinin Geliştirilen Yöntem Üzerine Etkisi

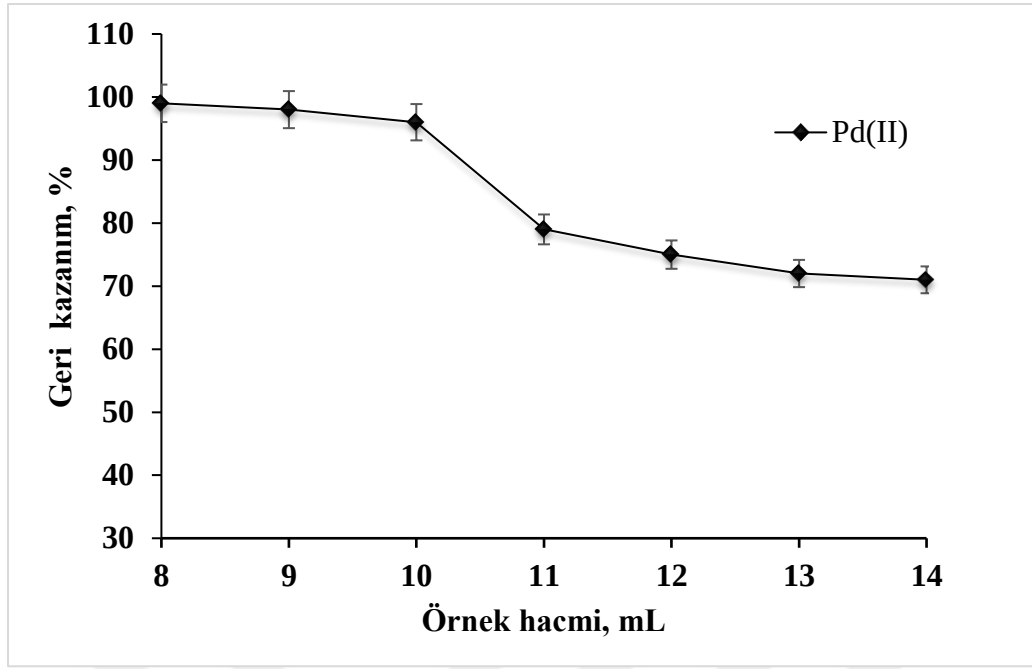
Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde hem ekstraksiyon verimini artırmak hem de ekstraksiyon süresini azaltmak için kullanılan yollardan biri de çalkalama süresidir. Çalkalama basamağı organik ekstraksiyon çözücüsü fazının sulu fazdan daha verimli ve hızlı bir şekilde ayrılması açısından önemli bir basamaktır. Bu tez çalışmasında ise 1-5 dakika aralığında vorteksleme yapılarak çalkalama süreleri ve 3500 rpm devirde 1-5 dakika aralığında santrifüjleme süresinin paladyumun geri kazanımına etkilerini gözlemlemek için ölçümler yapılmıştır. Şekil 4.5.'te görüldüğü gibi 3 dakikalık santrifüjleme süresinin ve yine 3 dakikalık vorteksleme süresinin paladyumun kantitatif olarak geri kazanılması için yeterli olduğu görülmüştür ve tüm çalışmalara elde edilen bu veriler ile devam edildi.



Şekil 4.5. Vorteksleme ve santrifüjleme süresinin geliştirilen yöntem üzerine etkisi(N=3)

4.1.6. Örnek hacminin geliştirilen yöntem üzerine etkisi

LPME yönteminde örnek çözücü hacminin belirlenmesi ekstraksiyon verimini doğrudan etkilemektedir. Sıvı faz hacminin organik faza oranı arttıkça zenginleştirme faktörü de artmaktadır. Bu tez çalışmasında, paladyumun geri kazanımına örnek hacminin etkisi 8-14 mL aralığında denemeler yapılmıştır. Şekil 4.6.'da görüldüğü üzere örneğin hacmi 8-10 mL aralığında %95' in üstünde bir geri kazanım sağlarken, 10 mL' den sonra gelen numune hacimlerinde geri kazanım oranında düşüşler olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda örnek hacim 10 mL olarak seçilmiştir.



Şekil 4.6. Örnek hacminin geliştirilen yöntem üzerine etkisi (N:3)

4.1.7. Yabancı iyonların geliştirilen yöntem üzerine etkisi

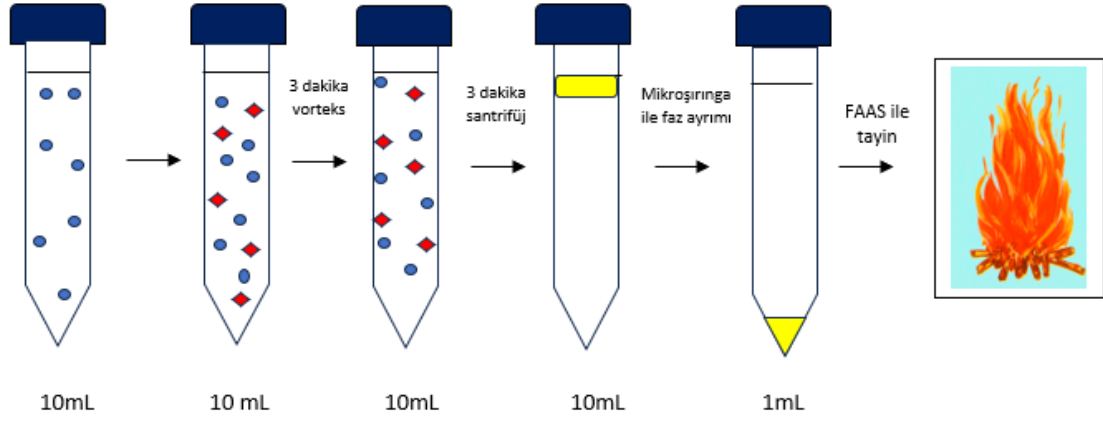
Gerçek numunelerde bulunan iyonlar yapılan analit tayini üzerine pozitif veya negatif değişimlere sebep olabilirler. Bunun tespit edilebilmesi amacıyla pH 3'te 50 ppb paladyum içeren 10 mL model çözeltide Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} iyonları eklenerek paladyumun geri kazanımı üzerine etkileri test edildi. Elde edilen bulgular Tablo 4.1.' de bulunmaktadır. Tablo 4.1' de verilen yabancı iyon derişimlerinin su ve toprak örneklerinde paladyum analizine ciddi bir etkisi olmadığı görüldü.

Tablo 4.1. Yabancı iyonların geliştirilen yöntem üzerine etkisi, N=3

Eklenen iyon	Yabancı iyon derişimi, (ppm)	Paladyumun geri kazanımı, %
Na ⁺	1000	98±3*
K ⁺	1000	96±3
Ca ²⁺	250	98±3
Mg ²⁺	250	97±2
Fe ²⁺	50	95±2
Zn ²⁺	50	96±2
Cl ⁻	1500	98±3
NO ³⁻	500	102±4
SO ₄ ²⁻	250	98±2
PO ₄ ³⁻	250	101±3
CO ₃ ²⁻	200	99±3

4.1.8. Optimize edilmiş yöntem

Paladyum (50 ppb) ve 1 mL (%0,1) tiyosemikarbazon içeren pH 3' e tamponlanmış 10 mL model çözelti üzerine 150 µL ekstraksiyon çözücüsü eklenerek 3 dakika vorteks ile çalkalandı. Çalkalama sonrası ekstraksiyon çözücüsünün model çözelti içerisinde küçük damlacıklar halinde dağıldığı görüldü. 10 mL hacme sahip model çözelti 3 dakika boyunca 3500 rpm' de santrifüjlendi. Sulu faz bir şırınga yardımı ile çözeltiden ayrıldı ve HDES1 fazı 1 mol L⁻¹ metanolde HNO₃ çözeltisi ile 250 µL' ye tamamlandı. Seyreltilmiş HDES1 çözücüsünde bulunan paladyum konsantrasyonu mikro enjeksiyon sistemine sahip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Çalışılan tekniğe ait adımlar Şekil 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.7. Çalışılan tekniğin adımları

4.1.9. Yöntemin analitik performansı

Tasarlanan yeni LPME tekniğinin analitik performansı optimum koşullarda hesaplanmıştır. Yöntemin tekrarlanabilirliği paladyumun bulunduğu 10 mL' lik numunelerde test edildi. Bağıl standart sapma (RSD) %3,03 bulundu. Diğer analitik performans değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Analitik performans kriterleri bölüm 2.8.'de bulunan formüllere göre hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Yöntemin Analitik Performansı

Analit	Gözlenebilme Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin Sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bağıl Standart Sapma (%)	Zenginleştirme Faktörü
Pd^{2+}	10,3	31,4	3,03	40

4.1.10. Yöntemin çeşitli toprak ve su örneklerine uygulanması

Tokat sanayi bölgesinde bulunan üç farklı oto yıkamadan su ve çamur numuneleri toplandı. Su numuneleri mavi bantlı süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek geliştirilen yöntem uygulandı ve ölçümler alındı. Daha sonra toplanan çamur numuneleri kurutulmak üzere porselen krozelere alındı ve etüv yardımıyla 60°C 'de 75 dakika kurutuldu. Kuruyan ve toprak haline gelen numune porselen havan ile öğütüldü ve elek ile elenerek büyük partiküllerinden ayrıştırıldı. Toz haline gelen numune (1 g) kral suyu ile çeker ocakta yaş yakma yöntemi ile çözüldü. Daha sonra standart ilave yöntemi ile geliştirilen yöntem uygulandı ve ölçümler alındı.

Tablo 4.3. Paladyum tayini için yöntemin oto yıkama çamuru ve su numunelerine uygulanması

İlave edilen Pd ²⁺ (µg L ⁻¹)	Oto yıkama suyu 1		Oto yıkama suyu 2	
	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
0	T.E	-	T.E	-
50	49,5±2,2	99	48,9±1,9	98
100	99,4±3,9	99	98,9±3,8	99
İlave edilen Pd ²⁺ (µg L ⁻¹)	Oto yıkama suyu 3		Oto yıkama çamuru 1	
	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
0	T.E.	-	T.E	-
50	48,4±2,1	97	49,9±1,1	98
100	98,1±3,7	98	97,2±3,1	97
İlave edilen Pd ²⁺ (µg L ⁻¹)	Oto yıkama çamuru 2		Oto yıkama çamuru 3	
	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg L ⁻¹)	Geri Kazanım (%)
0	T.E	-	T.E	-
50	49,7±1,1	99	47,9±1,4	96
100	98,4±4,2	98	97,8±3,9	98

a: Standart sapma T.E: Tayin edilemedi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gelişmiş teknolojik cihazlar ve yöntemler kullanılmış olsa dahi analitin düşük derişimi ve karmaşık matrislerde bulunması sebebiyle tayin edilmeden önce hazırlama basamağından geçirmek gerekmektedir. Hazırlama basamağına ise ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Ayırma ve zenginleştirmede analit hem tayin edilebilir düzeye getirilir hem de karmaşık ortamdan ayrılır. En bilinen ayırma zenginleştirme yöntemi ise mikroekstraksiyondur. Mikroekstraksiyon yöntemleri hızlı, kolay ve düşük maliyetli olduğu için en çok tercih edilen yöntemlerden olmuştur.

Bu gibi avantajlar göz önünde bulundurularak bu tez çalışmasında çeşitli oto yıkamalardan alınan örneklerde paladyumun tayini için yeni bir LPME metodu geliştirildi. Paladyumun tayininde mikro örneklemeli enjeksiyon sistemli FAAS cihazı kullanıldı. Çalışmalarda ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmak üzere daha önce hiç çalışılmamış DL-mentol ve pivalik Asit, 1:1 oranında karıştırılmasıyla sentezlenen yeni bir ekstraksiyon çözücüsü kullanıldı. Bu mikroekstraksiyon yönteminde hidrofobik derin ötektik çözücüsü türü ve hacmi, pH, ligant miktarı, vorteks ve santrifüj sürelerinin etkisi, örnek hacmi, matriks etkisi gibi geliştirilen yöntemi etkileyen çeşitli parametreler optimize edildi.

Ekstraksiyon çözücüsü hacmi 150 µL olarak çalışmanın devamında uygulanacak yeni adımlarda kullanılmak üzere en uygun hacim olarak belirlendi. Bu çalışmada pH değerini optimize etmek için 2-7 pH aralığında birçok deneme yapıldı ve Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi pH 3'te %95'in üzerinde bir kantitatif geri kazanım elde edildi. En uygun pH değeri 3 olarak tespit edildi. Ayrıca optimum ligant miktarını belirlemek amacıyla model çözeltilerin pH'ı 3'e ayarlanıp model çözeltilere (%0,1 a/h) tiyosemikarbazon çözeltisinin miktarı 0-1,5 mL aralığında değiştirilerek Pd²⁺ iyonunun kantitatif geri kazanım verimi incelendi (Şekil 4.4). Optimum hacmi 1 mL olarak bulundu.

Organik ve sulu fazın birbirine hızlı bir şekilde karıştırılması ile kütle transferinin sağlanmasında vorteksleme ve karıştırma süresi önemli kriterlerdir. Bu amaçla vorteksleme ve santrifüjleme sürelerinin geri kazanıma etkisi denendi. Şekil 4.5.'te gözlemlendiği üzere 3 dakikalık santrifüjleme süresi ve yine Şekil 4.5.'te görüldüğü üzere 3 dakikalık vorteksleme süresinin en yüksek geri kazanım sağladığı gözlemlendi. Zenginleştirme faktörü sulu fazın organik faza oranı ile bulunmaktadır. Bu orandaki artış zenginleştirme faktörünü de

artırmaktadır. Fakat bu artış bir süre sonra ekstraksiyon verimini negatif yönde etkileyebilmektedir. Bu tez çalışmasında Şekil 4.6.'da görüldüğü üzere örneğin hacmi 10 mL olarak belirlendi ve çalışmaya bu değerler devam edildi.

Gerçek numuneler çalışılan iyon haricinde birçok iyon içermektedir. Bu iyonlar çalışmada girişim yapabilir sonucu negatif veya pozitif hata yönünde etkileyebilir. Matriksten doğabilecek bu etkileri en aza indirmek gerekmektedir. Bu çalışmada Tablo 4.1.' de görüldüğü üzere yabancı iyon derişimlerinin su ve çamur örneklerinde paladyum analizi için tolere edilebilir olduğu görüldü.

Optimize edilen yeni yöntem analitik olarak değerlendirilmiş ve bulunan değerler Tablo 4.2.'de verilmiştir. Tabloya göre, gözlenebilme sınırı ($10,3 \mu\text{g L}^{-1}$), tayin sınırı ($31,4 \mu\text{g L}^{-1}$), bağıl standart sapma (% 3,03) ve zenginleştirme faktörü (40) hesaplandı.

Geliştirilen yeni metot, paladyum yoğunluğunun fazla olduğu tahmin edilen araç yıkama faaliyetlerinden oluşan atık çamur ve su numunelerine uygulandı. Deneylerin sonucunda, tasarlanan LPME tekniğı paladyumun toplanan çamur ve su numunelerinin ekstraksiyonu için hızlı ve daha kolay bir teknik olduğunu kanıtladı. Bu yeni teknik literatürde yer alan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığı zaman yüksek tekrarlanabilirliğe ve daha iyi zenginleştirme faktörüne sahip olduğu gözlemlendi. Literatürde yer alan sıvı faz mikroekstraksiyon çalışmalarının çoğunun aksine bu çalışmada dispersif çözücü kullanılmamıştır ve şelatlayıcı olarak anorganik laboratuvarında sentezlenmiş (% 0,1 a/h) tiyosemikarbazon ligantı kullanılmıştır. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda bu yeni çalışma kimyasal kullanımı açısından diğer çalışmalara göre daha düşük maliyetli ve daha çevre dostu olduğu görülmektedir (Kokya ve Farhadi, 2009, Mohammad ve ark., 2010, Çıtak ve Tüzen, 2015, Bahar ve Zakerian, 2014).

6. KAYNAKLAR

- Akdoğan A.,2011.Doktora Tezi, Pamukkale Fen bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Akkaya, E., Chormey, D.S., ve Bakırdere, S., 2017. Sensitive determination of cadmium using solidified floating organic drop microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectroscopy, *Environmental monitoring and assessment*, 189- 513.
- Aksoy, B.,2017. İyonik Sıvı Temelli Dispersif Sıvı faz Mikroekstraksiyon Yöntemi İle Bakır, Kurşun, Altın, Palladyum Deriştirilmesi.Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli,
- Alizadeh, K., Rezaei, B., ve Khazaeli, E.,2014. A new triazene-1-oxide derivative, immobilized on the triacetylcellulose membrane as an optical Ni²⁺ sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 193, 267–272.
- ALothman, Z. A., Habila, M. A., Yilmaz, E., Alabdulkarem, E. A., ve Soylak, M. (2020). A novel deep eutectic solvent microextraction procedure for enrichment, separation and atomic absorption spectrometric determination of palladium at ultra-trace levels in environmental samples. *Measurement*, 153, 107394.
- Alver, E., Demirci, A ve Özçimder, M.,2012. Microextraction methods. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 30, 75-90.
- Altun, F.,2013. Zenginleştirme yöntemleri ile bazı ağır metallerin tayini. (Y Lisans Tezi),Pamukkale Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Anjos, J.P., de Andrade, J.B., 2014. Determination of nineteen pesticides residues (organophosphates, organochlorine, pyrethroids, carbamate, thiocarbamate and strobilurin) in coconut water by SDME/GC–MS. *Microchemical Journal*, 112, 119-126.
- Arinbruster, D.A., Tillman, M.D., ve Hubbs, L.M., 1994. Limit of Detection (LOD)/Limit of Quantitation (LOQ): Comparison of the Empirical and the Statistical Methods Exemplified with GC-MS Assays of Abused Drugs. *CLIN. CHEM.* 40/7, 1233- 1238.
- Arthur, C.L. ve Pawliszyn, J., 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62: 2145–2148.
- Asadollahi, T., Dadfarnia, S., ve Shabani, A. M. H. (2010). Separation/preconcentration and determination of vanadium with dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 82(1), 208-212.
- Bahar, S., Zakerian, R., 2014. Ionic Liquid Based Dispersive Liquid Liquid Microextraction and Enhanced Determination of the Palladium in Water, Soil and Vegetable Samples by FAAS. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kurdistan, Iran. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 33 (4), 51-58.
- Baliza, P. X., Teixeira, L. S. G. and Lemos, V. A., 2009. A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction. *Microchemical Journal*, 93, 220-224.
- Basheer, C., Tan, S.H., ve Lee, H.K., 2008. Extraction of lead ions by electromembrane 432 isolation, *J. Chromatogr. A* 1213, 14-18.
- Bengtsson, G. (2019). Hypothetical Thresholds for Effects of Platinum Group Elements. *Environment and Pollution*, 8, 39-53.
- Biparva, P., Matin, A. A., 2012. Microextraction techniques as a sample preparation step for metal analysis. *Atomic absorption spectroscopy*, 61-88.
- Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M., Baudu, M., Montiel, A., 2002. Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC *Water Res.*, 36, 1909-1911.
- Chammui, Y., 2016. Single-drop microextraction for extraction of some phenolic contents

- leached from bottle water samples. *International Food Research Journal*, 23 (4), 1609-1613.
- Chen, S., Li, J., Lu, D., ve Zhang, Y., 2016. Dual extraction based on solid phase extraction and solidified floating organic drop microextraction for speciation of arsenic and its distribution in tea leaves and tea infusion by electrothermal vaporization ICPMS.” *Food Chemistry* 211, 741–747.
- Crosera, M., Mauro, M., Bovenzi, M., Adami, G., Baracchini, E., Maina, G., Filon, F. L., 2018. In vitro permeation of palladium powders through intact and damaged human skin. *Toxicology Letters*, 287, 108-112.
- Çabuk, H., Yılmaz, Y. ve Yıldız, E. (2019). Bitkisel Yağlarda Alkil Gallatların Analizi İçin Vorteks Destekli Derin Ötektik Çözücü Bazlı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyonu. *Acta Chimica Slovenica*.
- Dadfarnia, S., Shabani, A.M., ve Kamranzadeh, H.E., 2009. Separation/preconcentration and determination of cadmium ions by solidification of floating organic drop microextraction and FI-AAS. *Talanta* 79, 1061–1065.
- Dadfarnia, S. and Haji Shabani, A. M., 2010. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review, *Analytica Chimica Acta*, 658, 107-119.
- Divrikli, U., Soylak, M., Elci, L., ve Dogan, M., 2008. Trace Heavy Metal Levels in Street Dust Samples from Yozgat City Center, Turkey.
- Djozan, D., Assadi Y., ve HosseinzadehHaddadi, S., 2001. Anodized aluminum wire as a solidphase microextraction fiber, *Anal. Chem.* 73, 4054–4058.
- Doğru, S. (2019). Mikroekstraksiyonla civanın zenginleştirilmesi sonrası spektrometrik tayini. Ebrahimzadeh, H., Yamini, Y., Kamare, F., ve Shariati, S., 2007. Homogeneous liquid– liquid extraction of trace amounts of mononitrotoluenes from waste water samples, *Anal. Chim. Acta* 549, 93–100.
- Elyas, N., 2011. DLLME Yöntemi İle Antimon (III)’ün Zenginleştirilmesi, Faktöriyel Tasarım Kullanarak Deneysel Koşulların Optimizasyonu ve FAAS İle Tayini. (Yüksek Lisans Tezi), Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Ertas, Ö.S., 1997. Bazı Enstrümanlardaki (AAS’ye Yönelik) Analitik Validasyon Parametrelerinin Ortaya Konması. (Doktora Tezi) Ege Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Fanelli, M., Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Micheloni, M., and Paoli, P., 2016. New trends in platinum and palladium complexes as antineoplastic agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 310, 41-79.
- Farajzadeh, M.A., Bahram, M., Mehr, B.G. and Jönsson, J.A., 2008. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples, *Talanta*, 75, 832-840.
- Fırat, M., Bakırdere, S., Fındıkoğlu, M.S., Kafa, E.B., Yazıcı, E., Yolcu, M. Büyükpınar, Ç., Chormey, D.S., Sel, S., Turak, F., 2017. Determination of trace amount of cadmium using dispersive liquid-liquid microextraction-slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 129, 37-41
- Filho, A.M., dos Santos, F.N., Pereira, P.A.P., 2010. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC–MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples *Microchemical Journal*, 96, 139-145.
- Frazey, P.A., Barkley, R.M., ve Sievers, R.E., 1998. Solid-phase microextraction with temperature programmed desorption for the analysis of iodination disinfection

- byproducts. *Analytical Chemistry*, 70, 638–644.
- Gao, R., and Zhang, N. 2015. ICP-OES Determination of Palladium in Palladium Jewellery Alloys Using Yttrium Internal Standard. *Atomic Spectroscopy*, 36(5), 216-220.
- Ghiasvand, A.R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E., ve Hashemi, P., 2005. Homogeneous liquid–liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultratrace molybdenum, *Talanta* 66, 912–916.
- Gholivand, M.B., Piryaee, M., Abolghasemi, M.M., Papzan, A., 2013. Comparison of microwave-assisted headspace single-drop microextraction (MA-HS-SDME) with hydrodistillation for the determination of volatile compounds from *Prangos uloptera*. *Journal of Essential Oil Research*, 25 (1), 49-54.
- Guo, X., He, M., Chen, B., ve Hu, B., 2012. Solidified floating organic drop microextraction combined with ETV-ICP-MS for the determination of trace heavy metals in environmental water samples, *Talanta*, 94, 70– 76.
- Heyden, Y.V. ve Boqué, R., 2009. The Limit of Detection. *LCGC Europe*, Volume 22, Issue 2, pg 82–85.
- Jeannot, M.A. ve Cantwell, F.F., 1996. Solvent microextraction into a single drop. *Anal. Chem.* 1996 jul 1;68(13):2236-40.
- Jiang, H., Qin, Y. and Hu, B., 2008. Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples, *Talanta*, 74, 1170-1175.
- John C Wataha and Kavita Shor, 2010. Palladium alloys for biomedical devices *Expert Rev. Med. Devices* 7(4), 489–501.
- Junting, L., Peng, C., Suzuki, O., 1998. Solid-phase microextraction (SPME) of drugs and poisons from biological samples, *Forensic Science International*, 97, 2-3, 93-100.
- Kartal, A. A., 2012. Bazı Fenolik Bileşiklerin Kromatografik Tayinleri, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Kataoka, H., Lord, H.L ve Pawliszyn, J., 2000. Applications of solid phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography A.*, 880 (1-2), 35 62.
- Khayatian, G., and Sharifi, K., 2014. Development of a dispersive liquid–liquid microextraction method for determination of palladium in water samples using dicyclohexano-18- crown-6 as extracting agent. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 79, 185-191.
- King, A.J., Readman, J.W., Zhou, J.L., 2004. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry *Anal. Chim. Acta*, 523, 259-267.
- Kokya, A. T., Farhadi, K., 2009. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3), 726–733.
- Kozani, R.D. ve Assadi, Y., 2004. Modified modified pencil lead as a new fiber for solidphase microextraction, *J. Chromatogr. A* 60, 313–317.
- Kozani, R.D., Assadi, Y., Shemirani, F., Milani Hosseini, M.R., ve M.R. Jamali., 2007. Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid– liquid microextraction combined gas chromatography–electron capture detection, *Talanta* 72, 387–393.
- Kurt A., 2019. Süt tozu numunelerinden ağır metal ekstraksiyonu için derin ötektik çözücülerin kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Sivas Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Lago García de Dios, S., 2013. Phase equilibria for extraction processes with designer solvents.

- Lauwerys, R. R., Buchet, J. P. and Roels, H., 1979. The Determination of Trace Levels of Arsenic in Human Biological Materials. *Archives of Toxicology*, Vol 41, pp. 239-247.
- Liang, P., Zhao, E., and Li, F., 2009. Dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration of palladium in water samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 77, 1854-1857.
- Lucci, P., Derrien, D., Alix, F., Perollier, C. and Bayoudh, S., 2010. Molecularly Imprinted Polymer Solid-Phase Extraction for Detection of Zearalenone in Cereal Sample Extracts. *Analytica Chimica Acta*, Vol 672, pp. 15-19.
- M.M. Hania, *Journal of Chemistry, Synthesis and Antibacterial Activity of Some Transition Metal Complexes of Oxime, Semicarbazone and Phenylhydrazine*. 6(S1) (2009) 508-514.
- Mester, Z. ve Sturgeon, R., 2005. Trace element speciation using solid phase microextraction *Spectrochim. Acta Part B*, 60, 1243-1269.
- Miller, K. ve Synovec, R., 2000. Review of analytical measurements facilitated by drop formation technology, *Talanta* 51, 921-933.
- Minczewski, J., Chwastowska, J., and Dybezyński, R., 1982. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, John Wiley and Sons, New York.
- Moder, M., Schrader, S., Winkler, M., Popp, P., 2000. "Solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry of biologically active substances in water samples", *J. Chromatogr. A*, 873, 95-106.
- Mohammadi, S. Z., Afzali, D. and Baghelani, Y. M., 2009. Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of copper ions, *Analytica Chimica Acta*, 753, 173-177.
- Nakamura, S., Daishima, S., 2005. Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1, 4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry *Anal. Chim. Acta*, 548, 79-85.
- Nilsson, T., Ferrari, R., Facchetti, S., 1997. Inter-laboratory studies for the validation of solidphase microextraction for the quantitative analysis of volatile organic compounds in aqueous samples *Analytica Chimica Acta*, 356, 113-123.
- Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C., 2010. Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 33, 1174-1207.
- Okoye, C. O. B., Chukwunke, A. M., Ekerek, N. R., and Ihedioha, J. N., 2013. Simultaneous ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometric quantitative determination of Pb, Hg, Cd, As and Ni ions in aqueous solutions using cyanidin as a chromogenic reagent. *International Journal of Physical Sciences*, 8(3), 98-102.
- Pakade Y.B., Tewary D.K., 2010. Development and applications of singledrop microextraction for pesticide residue analysis: A review. *Journal of Separation Science*, 33 (23-24), 3683-3691.
- Pedersen, B.S. ve Rasmussen K.E., 1999. Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis. *Anal. Chem*, Vol 71, 2650-2656.
- Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bediá, C., 2009. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, *Spectrochim. Acta, Part B*, 64, 1-15.
- Piao, X., Bi, J., Yang, C., Wang, X., Wang, J., Li, D., 2011. Automatic heating and cooling system in a gas purge microsyringe extraction. *Talanta*, 86, 142-147.
- Picó, Y., Fernández, M., Ruiz, M.J., Font, G., 2007. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment, *J.*

- Biochem. Biophys. Methods, 70, 117–131.
- Plessner, H.E., 2018. Reproducibility vs. Replicability: A Brief History of a Confused Terminology. Norwegian University of Life Sciences, *Frontiers in Neuroinformatics*, 11-76.
- Poole, C.F., 2003. New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends Analytical Chemistry*, 22, 362–373.
- Psillakis, E. and Kalogerakis, N., 2002. Developments in single-drop microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 53-63.
- Psillakis, E., Yiantzi, E., Sanchez-Prado, L., Kalogerakis, N., 2012. Vacuumassisted headspace solid phase microextraction: Improved extraction of semivolatiles by non-equilibrium headspace sampling under reduced pressure conditions. *Analytica Chimica Acta*, 742, 30-36.
- Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S., 2004. Developments in hollow fibre based, liquidphase microextraction. *Trends Anal. Chem.*, 23, 1, 1–10.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M.R.M., Aghaee, E., Ahmadi, F., ve Berijani, S., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, *J. Chromatogr. A* 1116, 1–9.
- Richard J.C. Brown, Martin J.T. Milton 2005. Analytical techniques for trace element analysis: an overview *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 3.
- S. Halder, P. Paul, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. Mukherjee, S. Dutta, U. Sanyal, S. Bhattacharya, Polyhedron., 2012. Benzaldehyde thiosemicarbazone complexes of platinum: Syntheses, structures and cytotoxic properties. 45,177-184.
- Safavi, A., ve Bagheri, M., 2003. Novel optical pH sensor for high and low pH values, *Sensors Actuators B Chem*, 90, 143–150.
- Sarafraz-Yazdi, A., and Amiri, A.,2010. Liquid-phase microextraction. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 29(1), 1–14.
- Sakanupongkul, A., Sananmuang, R., Udnan, Y., Ampiah-Bonney, R. J., and Chaiyasith, W. C., 2019. Speciation of mercury in water and freshwater fish samples by a two-step solidified floating organic drop microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 277, 496-503.
- Seresthi, H., Khojeh, V. and Samadi, S., 2011. Optimization of dispersive liquidliquid microextraction coupled with inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters, *Talanta*, 83, 885-890.
- Simões, N.G., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Almeida, C.M.M.,2007. Experimental and statistical validation of SPME-GC–MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water. *Chemosphere*, 68, 501-510.
- Shamsipur, M., Ramezani, M., and Sadeghi, M.,2009. Preconcentration and determination of ultra trace amounts of palladium in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta*, 166, 235-242.
- Suoranta, T., Bokhari, S. N. H., Meisel, T., Niemelä, M., and Perämäki, P.,2016. Elimination of Interferences in the Determination of Palladium, Platinum and Rhodium Mass Fractions in Moss Samples using ICPMS/MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40, 559-569.
- Taher, M. A., Daliri, Z., and Fazelirad, H., 2014. Simultaneous extraction and preconcentration of copper, silver and palladium with modified alumina and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chinese Chemical Letters*, 25(4), 649-654.
- Thongsaw, A., Chaiyasith, W.C., Sananmuang, R., ve Ross,G.M., 2017. Determination of

- cadmium in herbs by SFODME with ETAAS detection, Department of Chemistry, Research Center for Academic Excellence in Petroleum, Petrochemical and Advanced Materials, Faculty of Science, Naresuan University. Phitsanulok 65000, Thailand
- Department of Chemistry, 431 Merrill Science, Amherst College, Amherst, MA 01002-5000, USA, Food Chemistry, 219, 453–458.
- Turan, E., ve Yalçınkaya, Ö., 2021. Dispersif Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyon Yöntemi İle Kobalt(II)'Nin Zenginleştirilmesi Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini. 21. Yüzyılda Fen ve Teknik. 8-15.
- Tüzen, M., Çıtak, D., Mendil, D., Soylak, M., 2009. Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination. Talanta, 78 (1), 52-56.
- Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. and Deng, Q., 2011. Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-VIS spectrophotometry. Microchemical Journal, 97, 249-254.
- Vaezzadeh, M., Shemirani, F., and Majidi, B., 2010. Microextraction technique based on ionic liquid for preconcentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological samples, Food and Chemical Toxicology, 48, 1455-1460.
- Yiping, H., Caiyun, W., 2010. Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride. Analytica Chimica Acta, 661 (2), 161-166.
- Zang, X.H., Wu, Q.H., Zhang, M.Y., Xi, G.H., Wang, Z., 2009. Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 37 (22), 161-168.
- Zargar, B. ve Hatamie, A., 2014. Hollow fiber liquid based microextraction combined with high-performance liquid-chromatography for the analysis of lidocaine in biological and pharmaceutical samples, Anal. Methods 6, 2506–2511.
- Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Liang, Y., 2004. Single-drop microextraction combined with low-temperature electrothermal vaporization ICPMS for the determination of trace Be, Co, Pd, and Cd in biological samples, Analytical Chemistry, 76, 2910-2915.

7. ÖZGEÇMİŞ

