



**KATILAŞMA DESTEKLİ SIVI-SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE NİKELİN
ÇEŞİTLİ SU ÖRNEKLERİNDE AYRILMASI,
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ**

RABİA DEMİROK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

Doç. Dr. Demirhan ÇITAK

Nisan - 2019

Her hakkı saklıdır

T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ



KATILAŞMA DESTEKLİ SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON
TEKNİĞİ İLE NİKELİN ÇEŞİTLİ SU ÖRNEKLERİNDE AYRILMASI,
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

Rabia DEMİROK

TOKAT

Nisan - 2019

Her hakkı saklıdır



Bu tez çalışması;

Bu çalışma Tokat Gaziosmanpaşa üniversitesi bilimsel araştırma projeleri komisyonu tarafından 2018/41 nolu proje ile desteklenmiştir.

RABİA DEMİROK tarafından hazırlanan “Katılma Destekli Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Tekniği ile Nikelin eřitli Su rneklerinde Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 08 NİSAN 2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliđi ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANA BİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri yeleri

İmza

Danıřman
Doç. Dr. Demirhan ÇITAK
Tokat Gaziosmanpaşa niversitesi
ye
Prof. Dr. Mustafa TÜZEN
Tokat Gaziosmanpaşa niversitesi
ye
Doç. Dr. Nail ALTUNAY
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

R. Demirok
.....
M. Tüzen
.....
N. Altunay
.....

ONAY

Prof. Dr. etin EKİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



RABİA DEMİROK

8 Nisan 2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KATILAŞMA DESTEKLİ SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON TEKNIĞİ İLE NİKELİN ÇEŞİTLİ SU ÖRNEKLERİNDE AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ İLE TAYİNİ

RABİA DEMİROK

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. DEMİRHAN ÇITAK)

Bu tez çalışmasında, nikelin (Ni) su örneklerinde tayini için yeni bir katılma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Nikelin tayini mikro-enjeksiyon sistem takılı alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kaprilik asit kullanıldı ve kompleksleştirici reaktif olarak 1-feniltiyosemikarbazit kullanıldı. Su numunelerindeki kaprilik asitin dağılması ve ayrılması asit-baz ilavesiyle sağlandı. Eklenen asit-baz konsantrasyonu ve hacmi, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, ligant miktarı, matriks iyonlarının etkisi ve örnek hacmi gibi mikroekstraksiyon tekniğine etki eden parametreler optimize edildi. Optimize edilmiş koşullarda, gözlenebilirlik sınırı ($3.2 \mu\text{g L}^{-1}$), tayin sınırı ($10.0 \mu\text{g L}^{-1}$), bağıl standart sapma (% 2.0) ve zenginleştirme faktörü (45) hesaplanmıştır. Geliştirilen katılma destekli sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi musluk sularına, nehir sularına ve bazı şişelenmiş su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

2019, 45

ANAHTAR KELİMELER: Nikel, Mikroekstraksiyon, Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, Su örnekleri

ABSTRACT

MASTER THESIS

**SEPARATION, PRECONCENTRATION OF NICKEL IN VARIOUS WATER
SAMPLES BY SOLIDIFICATION ASSISTED LIQUID-LIQUID
MICROEXTRACTION TECHNIQUE AND DETERMINATION BY FLAME
ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER
RABIA DEMİROK**

**TOKAT GAZİOSMANPAŞA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Demirhan ÇITAK

ABSTRACT

In this thesis, a new solidification assisted liquid-liquid microextraction method was developed for determination of nickel in water samples. Determination of nickel was performed by microinjection system assisted flame atomic absorption spectrometer. Caprylic acid was used as extraction solvent and 1-Phenylthiosemicarbazide was used as complexing agent. Dispersion and separation of caprylic acid in the water samples were provided by acid-base addition. The parameters affecting the microextraction technique, such as added acid-base concentration and volume, volume of extraction solvent, amount of ligand, effect of matrix ions, sample volume were optimized. Under optimized conditions, detection limit ($3.2 \mu\text{g L}^{-1}$), limit of quantification ($10.0 \mu\text{g L}^{-1}$), relative standard deviation (2.0 %) and preconcentration factor (45) were calculated, respectively. The developed solidification assisted liquid-liquid microextraction method was successfully applied to tap waters, river water and some bottled water samples.

2019, 45

KEYWORDS: Nickel, Microextraction, Flame atomic absorption spectrometer, Water samples

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının tasarlanmasında, oluşumunda ve deneysel çalışmalarım boyunca desteğini eksik etmeyip sabırla vaktini ayıran değerli hocam Sayın Doç. Dr. Demirhan ÇITAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Dr. Özgür Doğan ULUÖZLÜ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitim dönemi boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, her zaman yanımda olan canım aileme ve nişanlım Samet Kayadibi'ye teşekkürlerimi sunarım.



RABİA DEMİROK

8 Nisan 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Eser Elementler	3
2.2. Eser Analiz, Ayırma ve Zenginleştirme	3
2.3. Nikel (Ni).....	4
2.4. Ekstraksiyon Yöntemleri	5
2.5. Mikroekstraksiyon Teknikleri	6
2.6. Katı-Faz Mikroekstraksiyon (SPME)	7
2.7. Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon (LPME).....	9
2.7.1. Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME)	10
2.7.2. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)	11
2.7.3. Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (HF-LPME)	12
2.7.4. Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME).....	13
2.8. Optimizasyon Basamakları	15
2.8.1. pH etkisi.....	15
2.8.2. Ekstraksiyon çözücüsü türü ve hacmi	15
2.8.3. Ligant türü ve hacmi	16
2.8.4. Örnek hacmi.....	16
2.8.5. Karıştırma süresi	16
2.8.6. Tepkime sıcaklığı	16
2.8.7. Ekstraksiyon süresi.....	17
2.9. Analitik Performans Kriterleri.....	17
2.9.1. Kesinlik.....	17
2.9.2. Doğruluk.....	18

2.9.3. Gözlenebilme sınırı (LOD).....	18
2.9.4. Tayin sınırı (LOQ).....	18
2.9.5. Duyarlık.....	18
2.9.6. Doğrusal aralık	19
2.10. Literatürde Yer Alan SFODME Çalışmaları.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Kullanılan Cihazlar	23
3.1.1. Deiyonize su cihazı.....	23
3.1.2. Analitik terazi	23
3.1.3. pH metre.....	23
3.1.4. Vorteks.....	23
3.1.5. Santrifüj.....	23
3.1.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS).....	24
3.2. Kimyasalların Hazırlanışları	25
3.3. Optimizasyon Basamakları.....	25
3.3.1. Kaprilik asit hacminin etkisi	25
3.3.2. İlave edilen asit-baz miktarı	26
3.3.3. Ligant miktarı.....	27
3.3.4. Karıştırma süresi.....	28
3.3.5. Örnek hacmi.....	29
3.3.6. Matriks etkisi	30
3.3.7. Optimize edilmiş yöntem	31
3.3.8. Yöntemin analitik performansı	32
3.3.9. Yöntemin bazı su örneklerine uygulanması.....	33
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	35
5. KAYNAKLAR	39
6. ÖZGEÇMİŞ	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

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

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
APDC	Amonyum Pirrolidin Ditiyokarbamat
BH	Bağlı Hata
BSS	Bağlı Standart Sapma
KA	Kaprilik Asit
DI-SDME	Doğrudan Daldırma-Asılı Damla Mikroekstraksiyon
DLLME	Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
DPC	Difenil Karbazon
ETAAS	Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FI-FAAS	Mikro-Enjeksiyon Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GC	Gaz Kromatografi
GS	Gözlenebilme Sınırı
HF-LPME	Oyuk Fiber Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi

HS-SDME	Tepede Asılı Damla Mikroekstraksiyon
ICP-MS	İndüktif Eşlenmiş Plazmalı-Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşlenmiş Plazmalı-Optik Emisyon Spektrometresi
LLE	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
LL-SFODME	Sıvı-Sıvı Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon
LPE	Sıvı-Faz Ekstraksiyon
LPME	Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PAN	1-(2-Piridilazo)-2-Naftol
PTC	1-Feniltiyosemikarbazit
SDME	Asılı Damla Mikroekstraksiyon
SFODME	Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon
SPE	Katı-Faz Ekstraksiyon
SPME	Katı-Faz Mikroekstraksiyon
TSA	Tayin Sınır Altında
ZF	Zenginleştirme Faktörü

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Katı-faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü	8
Şekil 2.2. Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi.....	11
Şekil 2.3 Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)	12
Şekil 2.4. Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon sistemi (HF-LPME)	13
Şekil 2.5. SFODME tekniğinin sistem bileşenleri	14
Şekil 3.1. Alevli atomik absorpsiyon cihazı (FAAS)	24
Şekil 3.2. Mikro-enjeksiyon sistemi	24
Şekil 3.3. Kaprilik asit miktarının nikelin geri kazanımı üzerine etkisi, N=3 ..	26
Şekil 3.4. Eklenen ligant miktarının geri kazanıma etkisi, N=3	28
Şekil 3.5. Vorteks ve santrifüj süresinin geri kazanıma etkisi, N=3.....	29
Şekil 3.6. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi, N=3	30
Şekil 3.7. Çalışılan yöntemin işlem basamakları, N=3	32

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. SPME'nin avantaj ve dezavantajları.....	9
Çizelge 2.2. Sıvı-faz mikroekstraksiyon tekniklerinin avantaj ve dezavantajları	10
Çizelge 2.3. SFODME tekniğinde yaygın olarak kullanılan organik çözücüler	15
Çizelge 3.1. İlave edilen asit-baz miktarının geri kazanıma etkisi, N=3	27
Çizelge 3.2. Matriks iyonlarının geri kazanımına etkisi, N=3	31
Çizelge 3.3. Yöntemin bazı analitik performans kriterleri	32
Çizelge 3.4. Doğal su örneklerine nikel tayini için yöntemin uygulanması, N=3	33
Çizelge 4.1. Geliştirilen yöntemin literatürde yer alan diğer SFODME çalışmalarıyla karşılaştırılması.....	38

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği her geçen gün artış göstermektedir ve bu durumun göz ardı edilemez bir tehdit olduğu aşikardır. Kirliliğe sebep olan birçok etmen varken bunlar arasında bilinçsizce kullanılan organik-inorganik maddeler canlılar ve doğa için önemli ölçüde tehdit oluşturmaktadır (Godiewska, 2005). Günümüzde özellikle ağır metallerin sebep olduğu kirlilik oranı azımsanmayacak boyuta ulaşmıştır. Ağır metaller, dokularda zamanla birikerek toksik etki gösterirler. Bu birikim sonucunda çeşitli kalıtsal rahatsızlıklar meydana gelebilmektedir (Reed ve Matsumoto, 1993). Modern analitik kimyada ağır metallerin tayin edilmesi kaçınılmaz bir gereklilik olarak görülmektedir. Bu tespit analitik kimyada birkaç basamaktan oluşur. Örnek hazırlama basamağı bunlar içerisinde muhtemelen en zahmetli ve yorucu olanıdır. Bu nedenle son yıllarda yeni, basit, çevreye duyarlı ve düşük maliyetli örnek hazırlama tekniklerinin geliştirilmesi analitik kimyacılar için önemli bir konu olmuştur. En yaygın kullanılan örnek hazırlama tekniği ayırma ve zenginleştirme yöntemleridir (Armenta ve ark., 2008). Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile hedef analitlerin tayin edilmesine etki eden matriks bileşenlerinden izole edilir ve numunedeki analitlerin derişimi tayin edilebilecek düzeye getirilir. Çünkü analitik cihazlardaki teknolojik ilerlemelere rağmen bu cihazların derişim tayin kapasiteleri sınırlıdır. İdeal bir ayırma ve zenginleştirme tekniğinde; numunede minimum kayıp olmalı ve analitte maksimum geri kazanım elde edilmelidir. Ayrıca geliştirilen yöntem basit, hızlı, ucuz, çevreye duyarlı ve analitik cihazlara uygulanabilir özelliklere sahip olmalıdır (Rezaee ve ark., 2006; Berijani ve ark., 2006; Kozani ve ark., 2007; Kozani ve Assadi, 2004).

Yaygın olarak kullanılan klasik ayırma ve zenginleştirme yöntemleri; sıvı-faz ekstraksiyonu (LLE) ve katı-faz ekstraksiyonudur (SPE). Ancak son yıllarda, yüksek seçiciliğe ve duyarlılığa sahip, zehirli çözücü ve reaktiflerin kullanımını en aza indirgeyen, minimum örnek miktarları ile çalışılabilen yeni mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir (Yazdi ve Amiri, 2010).

Katı-faz mikroekstraksiyon yönteminin (SPME) ilk uygulaması 1990 yılında, Pawliszyn'in araştırma grubu tarafından rapor edilmiştir (Maranhao ve ark., 2005). SPME, çok fazla çözücü içermeyen bir yöntem olup burada hedef analitler bir polimer kaplı fiber üzerinde adsorbe edilir. Bu teknik, farklı organik ve inorganik analitlerin ekstraksiyonu için kullanılabilir. Ayrıca, birçok analiz tekniği ile uyumludur. Ancak SPME, yüksek maliyetli, optimizasyon basamakları zaman alıcı olup, kullanılan adsorbanlar kısa ömürlüdür (Ebrahimzadeh ve ark., 2007).

Bu sınırlamaların üstesinde gelmek için 1990'lı yılların ortalarında SPME'ye alternatif olarak minyatürize edilmiş sıvı-faz mikroekstraksiyon (LPME) tekniği geliştirilmiştir (Ghiasvand ve ark., 2005). Bu yöntem, geleneksel LLE yöntemleriyle karşılaştırıldığında analitleri ayırmak için gerekli olan çözücü miktarı mikrolitre düzeyindedir. Ayrıca, LPME hızlı, çevre dostu, basit ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip bir yöntemdir. LPME'de ekstraksiyon işlemi, su ile karışmayan çözücü (alıcı faz) ve hedef bileşikler içeren bir sulu faz (verici faz) arasında gerçekleşir. LPME yöntemi, tek damla mikroekstraksiyon (SDME), oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) ve dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME), yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu (SFODME) şeklinde uygulanabilir (Rezaee ve ark., 2014; Haddadi ve ark., 2014; Rezaee ve ark., 2015).

LPME'de, organik çözücünün (alıcı fazı) ve su arasındaki analitlerin dağılımı, analitlerin ekstraksiyonu ve zenginleştirmesini organik fazla kolaylaştırır. En yüksek zenginleştirme faktörleri, organik çözücü oranına yüksek örnek hacmi kullanılarak elde edilir. Bu yöntem karmaşık matrislerden çok çeşitli analitleri ayırmak için basit, hızlı ve düşük maliyetlidir.

Yapılan bu tez çalışmasında nikelin (Ni) su örneklerinde tayini için yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon tekniğinin farklı bir uygulaması olan katılaşma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Kaprilik asit (KA) ekstraksiyon çözücüsü ve 1-feniltiyosemikarbazit (PTC) ligandı kompleksleştirici reaktif olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsünün dağılması ve nikel- PTC kompleksinin oluşumu NaOH ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. HCl kullanılarak faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde Ni(II) iyonlarının çeşitli su örneklerinde tayini için mikro-enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementler

Çeşitli örnekler içerisinde bazı elementler o kadar az miktarlarda bulunur ki onları tayin etmek mevcut tekniklerle pek de mümkün değildir. Eser element analizi, organik ve inorganik örneklerdeki mg L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$ veya ng L^{-1} seviyedeki derişimlerin tayini olarak tanımlanabilir. Genellikle element derişimi % 10^{-2} 'nin altında olduğu zaman eser element olarak kabul edilir. İlk eser element analizi, 1879'da Gutzeit tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu bilinmektedir. Spesifik ve kolay uygulanabilen bu metodun tayin sınırı % 10^{-5} 'in altındadır. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser tarafından 1973 yılında yapılmış olup, ppm (milyonda bir), ppb (milyarda bir) tanımları verilmiştir (Miller ve Synovec, 2000; Rodden, 1950; Alimarin, 1965; Kaiser, 1973; Yoe ve Koch, 1957).

2.2. Eser Analiz, Ayırma ve Zenginleştirme

Eser analiz ifadesi, ortamda bulunan düşük derişimli elementlerin veya bileşiklerin analitik cihazlarla tayin edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Eser elementlerin analitik cihazlarla tayininde gözlenebilir bir sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişimlerinin cihazların tayin sınırının üzerinde olması gerekir. Eser elementlerin içerisinde buldukları örnek hacminden daha küçük hacimde toplanarak derişimlerinin artırılmasına zenginleştirme denir (Miller ve Synovec, 2000).

Aynı ortamda düşük derişimli elementlerin yanı sıra büyük derişimli elementlerde bulunabilir. Matriks adı verilen bu ortamlarda bulunan bazı bileşenler olumsuz etki yapacağından analizi zorlaştırabilirler. Bu yüzden, bu bozucu etkilerin giderilmesi gerekmektedir. Eser analiz zenginleştirme yöntemlerinde amaç, matriks etkisini en aza indirmek ve tayin kapasitesini arttırmaktır (Tokalıoğlu, 1993; Çetin, 2006).

Eser elementlerin analizlerinde karşılaşılan başlıca problemler şunlardır;

- Buldukları örneklerde düşük derişimlerde olmaları,
- Örnek miktarının çok düşük hacimlerde olması,
- Büyük hacimli homojen olmayan örneklerden eser elementin ayrılması,
- Matriks bileşenlerinin neden olduğu girişimler.

Eser analizinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile tayin basamağında aşağıda verilenler gibi birçok kolaylık sağlanmış olur. Bunlar;

- Zenginleştirme ile tayin kapasitesi artırılır,
- Matriks bileşenlerinin neden olduğu girişimler azaltılmış olur,
- Analit homojen olmayan büyük örnek hacimli ortamdan küçük örnek hacimlerine alındığı için gelebilecek hatalar en aza indirilmiş olur,
- Standart çözeltiler ile örnek ortamı birbirine benzetilmiş olur,
- Seçimlilik artırılmış olur (Soylak ve Yılmaz 2010; Ghaedi ve ark., 2014).

2.3. Nikel (Ni)

Nikel periyodik tabloda VIIIB grubunda bulunmaktadır. Yoğunluğu 20 °C’de 8.9 g cm⁻³ ve erime noktası 1453 °C’dir. Doğada bileşikleri halinde bulunan nikelin atom numarası 28, atom kütlesi 58,69 olarak tespit edilmiştir. Nikel’in +2 değerlikli hali en fazla gözlenen formudur. Nikel asitlere, bazlara ve diğer oksitleyici maddelere karşı direnç gösterir (Botes, 2003).

Nikel’in geçmişi MÖ 20’li yıllara kadar dayandığı tahmin edilmektedir. Eski Çin kaynaklarında MÖ 1500’lü yıllarda beyaz nikel kullanıldığına dair bilgiler yer almaktadır. Bazı kaynaklarda MÖ 3000’li yıllarda Çinlilerin nikel filizlerini eriterek silah ve şamdan yaptıklarını belirtmektedir. Ancak tarihte görünüş olarak benzerlikleri

sebebiyle gümüş ile karıştırılan nikelin tam olarak hangi tarihlerden itibaren kullanıldığını belirlemek neredeyse imkânsızdır. Nikel, resmi kayıtlara göre 1751’de İsveçli bilim adamı Axel Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. 1751 ve 1754 yılları arasında İsveçli kimyager Axel Cronstedt, kupfernickel (nikel arsenür)’in gerçek doğasını belirlemek için birtakım deneyler gerçekleştirmiştir. Cronstedt yeni elementi nikelin adını, onu izole ettiği kupfernickel’den sonra vermiştir (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Nikel, bitkilerde ve mikroorganizmalarda enzimlerin temel bir bileşenidir. Nikel, metal parlaklığını çevresel aşınmalarda bile göstermesi nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Kullanım alanları;

- Çelik, bakır ve alüminyumdan yapılmış alaşımların elektrolitik kaplanmasında,
- Kadmiyum pillerinde ve elektronik sanayisinde,
- Paslanmaz çelikte,
- Aşınmaya dirençli alaşımların yapımında,
- Cama yeşil renk vermekte,
- Otomobil aksamlarının yapımında,
- Madeni paraların yapımında,
- Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır.

Nikel diğer geçiş metalleri ile karşılaştırıldığında orta derecede toksik bir elementtir. Günümüzde, toksik elementlerin sebep olduğu çevre kirliliği birçok araştırmacının konusu olmuştur. Ayrıca nikel ve bileşiklerine maruz kalmanın kanser gibi ciddi sağlık sorunlarına da yol açabileceği bilinmektedir. Ek olarak, nikel genel popülasyonda alerjik kontakt dermatitin ana nedenidir ve toksisitesi tipik olarak alerjik reaksiyonlar yoluyla kendini gösterir (Alizadeh ve ark., 2014).

2.4. Ekstraksiyon Yöntemleri

Ekstraksiyon yöntemi kimyanın ayırma işleminde kullanılan en eski yöntemlerinden bir tanesidir. Maddelerin birbiri ile karışmayan iki ayrı sıvı içindeki çözünürlükleri farkına

dayanılarak yapılan ayırma işlemine ekstraksiyon (özütleme) denir. Eser analizlerde, eser elementleri bulunduğu ortamdan ayırmak ve zenginleştirmek için uçurma, ekstraksiyon, birlikte çöktürme, elektrokimyasal biriktirme, kromatografi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Güven, 2010).

Bu yöntemler arasında ayırma ve zenginleştirmede en yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon teknikleri, LLE ve SPE yöntemleridir (Tunçeli, 1991). Karmaşık örneklerle uygulanan ayırma ve zenginleştirme işlemleri ile örnek, analiz için istenilen özelliklere getirilir. LLE ve SPE gibi yöntemlerin otomasyon zorluğu, örnek ve organik çözücünün büyük hacimlerde kullanılması, karmaşık ve zaman alıcı olması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca zararlı kimyasalların büyük hacimlerde kullanılması çevre kirliliğine, laboratuvar personeline sağlık risklerine, atık arıtma ve ilave işletme maliyetlerine sebep olmaktadır (Ahmadi ve ark., 2006).

İdeal örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü tüketimini en aza indirmek, örnek hazırlama basamaklarını basitleştirme ve küçültme şeklindedir. Bu nedenle mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgi önemli ölçüde artmıştır (Yazdi ve Amari, 2010).

2.5. Mikroekstraksiyon Teknikleri

Klasik numune hazırlama yöntemlerinin sınırlamalarını ortadan kaldırmak ve ideal bir yönteme ulaşmak için ekstraksiyon tekniklerinin minyatürleştirilmesi hedeflenmiştir. Mikroekstraksiyon teknikleri hızlı, kolay, düşük maliyetli, çevre dostu ve birçok analitik cihaz ile uygulanabilir. Mikroekstraksiyon yöntemleri genellikle ikiye ayrılır.

- Katı-faz mikroekstraksiyon yöntemleri (SPME)
- Sıvı-faz mikroekstraksiyon yöntemleri (LPME)

1996 yılında, Jeannot ve Cantwell, bir ekstraksiyon çözücüsü ile sulu numune arasındaki analitin ayırmasına dayanan LPME yöntemi geliştirmişlerdir. Daha sonra, ekstraksiyon sıvısının küçük damlacıklarının sulu çözelti içindeki dispersiyonuna dayanan yeni bir

mikroekstraksiyon yöntemi olan DLLME geliştirilmiştir. Çok geçmeden Dadfarnia ve arkadaşları (2010) organik analitlerin ekstraksiyonu ve analizi için yeni bir sıvı-sıvı mikroekstraksiyon metodu olan SFODME'yi önermişlerdir.

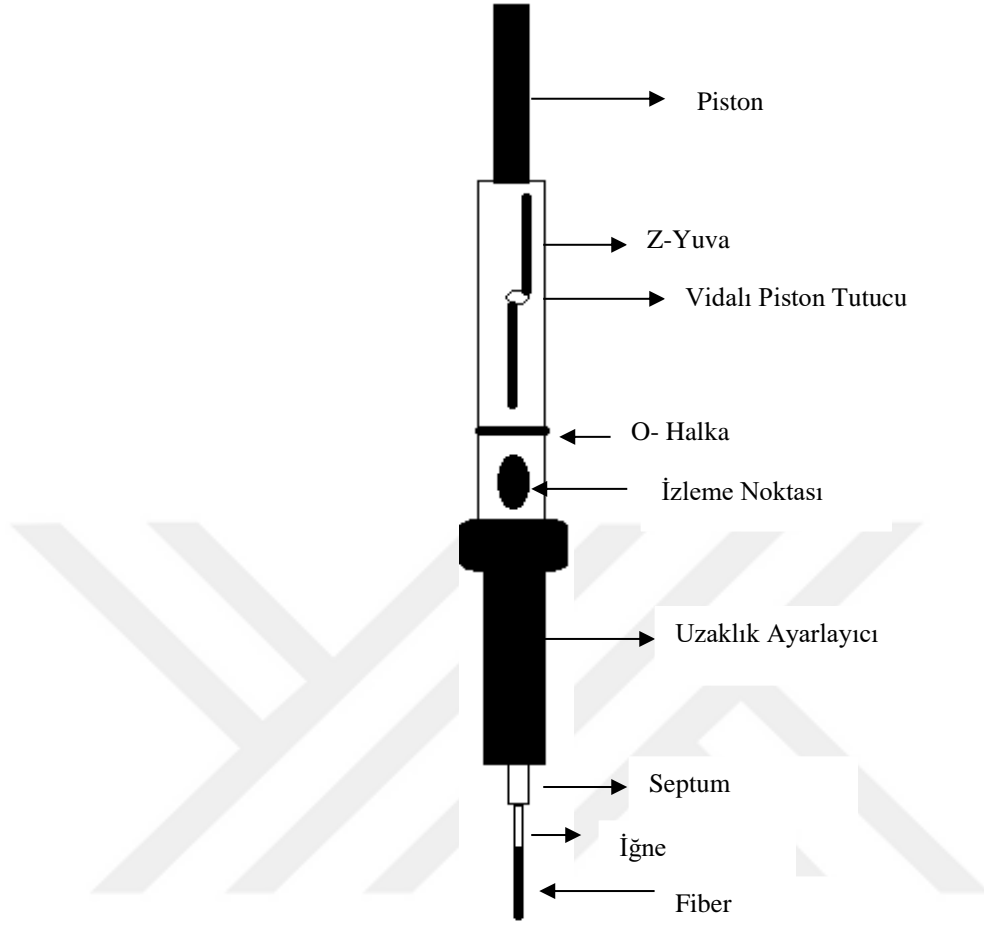
Mikroekstraksiyon yöntemleri;

- Klasik LLE ve SPE'lerde kullanılan toksik ve pahalı ekstraksiyon sıvılarının kullanımını mikrolitre seviyelerine indirmesi,
- Buharlaştırma, saflaştırma gibi işlemlere gerek duyulmaması,
- Yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması,
- Zenginleştirmenin yanı sıra ayırma işleminin de yapılabilmesi,
- Ekstraksiyon sonrasında alınan örneğin doğrudan uygun tayin tekniğine uygulanmasına olanak sağlaması,
- Otomasyonun yapılabilmesi,

gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda LLE ve SPE yöntemlerinin yerlerini almaya başlamışlardır.

2.6. Katı-Faz Mikroekstraksiyon (SPME)

Klasik numune hazırlama yöntemleri için çok fazla çözücü içermeyen alternatif bir yöntem olan SPME tekniği Pawliszyn'in araştırma grubu tarafından geliştirilmiştir (Arthur ve ark, 1990). Bu yöntemde, erimiş silis desteği üzerine kaplanmış az miktarda ekstraksiyon fazı şırıngaya aktarılır. Ekstraksiyon fazı, yüksek molekül ağırlıklı polimerik sıvı veya geniş yüzey alanlı katı gözenekli bir sorbent olabilir (Djozan ve ark., 2001).



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

Şekil 2.1.'de, Supelco Company tarafından imal edilen bir SPME düzeneğinin yapısı gösterilmektedir. Bir şırınga iğnesi yerine paslanmaz bir çelik tüp takılır ve fiber (absorban) tüp içerisine yerleştirilir. Şırınganın pistonu çekildiğinde fiber dışarı çıkar ve numune ile etkileşir (Mester ve Sturgeon, 2005).

SPME, tepe boşluklu ekstraksiyon ve doğrudan daldırma ekstraksiyon olmak üzere iki şekilde uygulanır. Tepe boşluklu ekstraksiyon katı, sıvı veya gaz örneğin buhar fazının fiber ile etkileşimine dayanmaktadır. Tepe boşluklu analizde fiber ile örnek temas halinde değildir. Buhar fazındaki maddeler difüzyon veya doğal hava akımı yolu ile fibere ulaşır. Doğrudan ekstraksiyon da ise fiber, analiti içeren örnek içerisine doğrudan daldırılarak ekstraksiyon sağlanır (Olariu ve ark., 2010; Dietz ve ark., 2006; Kataoka ve ark., 2000; Mester ve Sturgeon, 2005). Tekniğin, Tablo 2.1.'de de gösterildiği gibi çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır.

Çizelge 2.1. SPME'nin avantaj ve dezavantajları (Mester ve Sturgeon, 2005)

AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Hızlı, basit, solventsiz ve hassas yöntem. Analit ayrımı ve GC ile HPLC tayinde uyumludur. Çok küçük miktarlarda ki örnekler uygulanır. Düşük analit konsantrasyonlarında son derece tutarlı, ölçülebilir sonuçlar verir.	Fiber kırılması. Kaplamaaların soyulması. İğnelerin bükülmesi ve masrafları.

2.7. Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon (LPME)

SPME'nin eksikliklerinin üstesinden gelmek için LPME örnek içerisindeki çözücü miktarının minimize edilmesi üzerine geliştiren alternatif bir yöntemdir (He ve Lee, 1997). Bu yöntemde, geleneksel LLE tekniklerinde gereken büyük miktarda toksik organik çözücünün aksine, analitleri ayırmak için sadece birkaç mikrolitre (μL) çözücüye ihtiyaç vardır. Ek olarak LPME daha hızlı, daha çevre dostu ve daha basit bir yöntemdir. Çizelge 2.2.'de de LPME yöntemlerinin avantaj ve dezavantaj gösterilmiştir. LPME'de, ekstraksiyon işlemi su ile karışmayan çözücü (alıcı faz) ve hedef bileşikler içeren bir sulu faz (verici faz) arasında gerçekleşir. LPME yöntemi aşağıdaki şekillerde uygulanabilir (Alver ve ark., 2012);

I) Asılı Damla Mikroekstraksiyon (SDME)

II) Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)

III) Oyuk Fiber Sıvı-Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME)

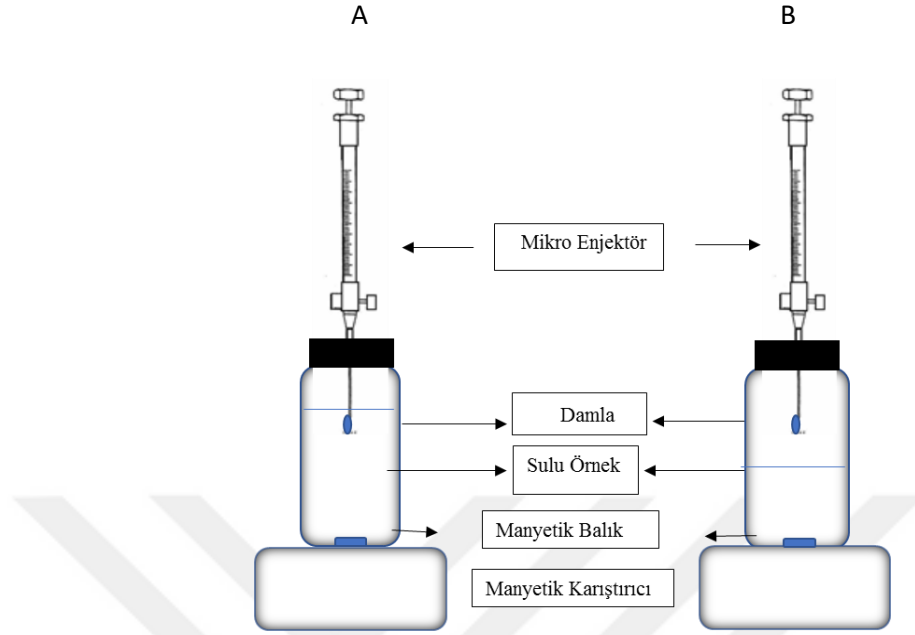
IV) Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME)

Çizelge 2.2. Sıvı-faz mikroekstraksiyon tekniklerinin avantaj ve dezavantajları

TEKNİK	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
LPME	Ucuz, kolay ve çevre dostu bir yöntem, otomasyon ve minyatürizasyon olanağı, analitin birçok yöntemle tespitine olanak sağlama, yüksek seçicilik ve türlelendirmeyi mümkün kılması	Ekstraksiyon çözücüsü seçiminin getirdiği kısıtlamalar, mikro damlanın hareketinin kolay olmaması, örnek çözeltinin karıştırma hızının sınırlı olması, ortalama hassasiyet, özel ekipman gereksinimi

2.7.1. Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME)

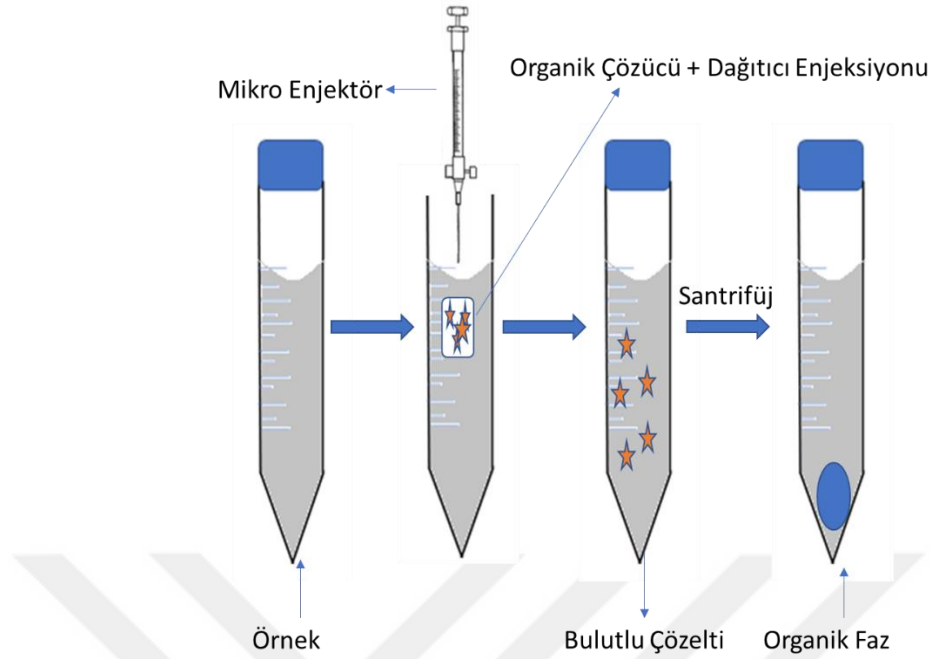
SDME’de, bir şırınga ucunda tek bir damla olarak tutulan birkaç μL hacminde bir ekstraksiyon çözücüsü kullanır. Analitin bu damlacık içerisine genellikle sulu örneklerden geçmesi sağlanır. Ekstraksiyon gerçekleşikten sonra damla uygun enstrümantal teknik ile analiz edilir. SDME tekniği, damlacığın küçük yüzey alanına sahip olması, damlanın şırınga ucundaki kararsızlığı, dengeye ulaşmak için uzun zaman gerektirmesi ve düşük tekrarlanabilirlik gibi birçok dezavantaja sahiptir. SDME tekniği, doğrudan daldırma-asılı damla mikroekstraksiyon (DI-SDME), tepede asılı damla mikroekstraksiyon (HS-SDME), üçlü faz asılı damla mikroekstraksiyon gibi farklı şekillerde uygulanabilir (Dadfarnia ve Shabani, 2010). Şekil 2.2.’de DI-SDME ve HS-SDME uygulama sistemi verilmiştir.



Şekil 2.2. Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi (A: DI-SDME, B: HS-SDME)

2.7.2. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)

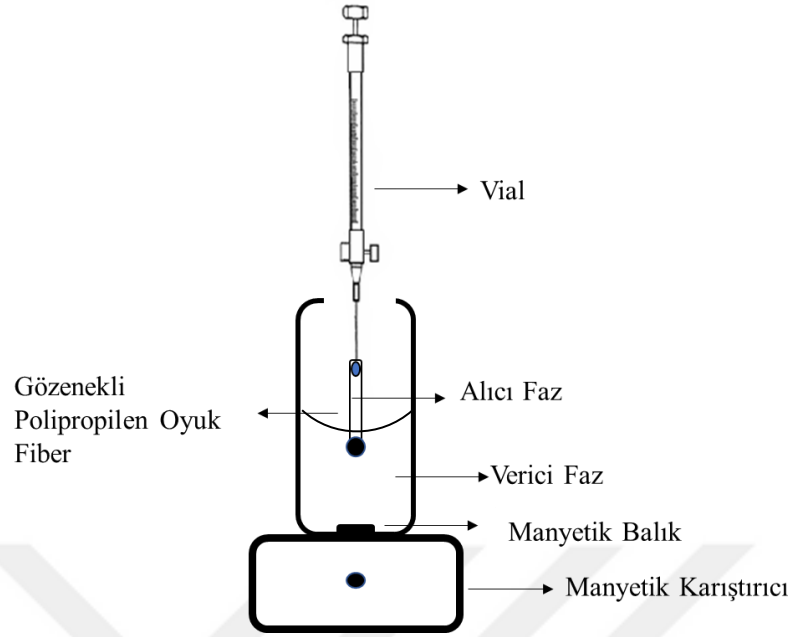
LPME tekniklerindeki bir diğer önemli gelişme, 2006 yılında önerilen dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemidir (Rezaee ve ark., 2006). Bu yöntemde üç fazlı sistem kullanılır. Bunlar; μL seviyesinde çözücü, dağıtıcı (organik hem de sulu fazda çözünebilir) ve sulu ortamdır. Ekstraksiyon çözücüsü ve dağıtıcı karıştırılarak analiti içeren sulu ortam içerisine enjekte edilir. Karışım sulu örneğe enjekte edildiği anda çözelti bir bulut şeklinde görülür. Ekstraksiyon çözücüsü dağıtıcı sayesinde sulu ortam içerisinde damlacıklar halinde dağılmış olur. Daha sonra santrifüjlenerak sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü fazı ayrılır (Rezaee ve ark., 2010). Bu teknik, gıda, biyolojik ve çevresel örnekler dahil olmak üzere farklı birçok örnekte ki bileşiklerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ahmad ve ark., 2015; El-Shahawi ve Al-Saidi, 2013; Viñas ve ark., 2015). Şekil 2.3.'te DLLME'nin deney adımları gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)

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

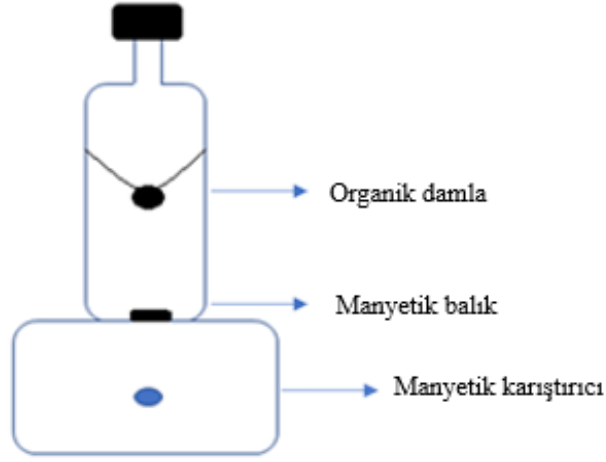
HF-LPME, diğer LPME yöntemlerine alternatif olarak Pedersen ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Bjergaard ve Rasmussen, 1999). Teknik, Şekil 2.4.'te de görüldüğü gibi tipik olarak polipropilenden yapılan oyuk fiber membranların kullanımına dayanmaktadır. Bu teknik, bir verici faz (örnek), bir alıcı faz (oyuk fiberin lümeninde) ve bunların arasındaki oyuk fiberden oluşur. Oyuk fiber membranın gözeneklerine organik çözücü emdirilir ve sistem sıvı membran olarak adlandırılır. Bu teknikte, analitler oyuk fiber membranın gözeneklerine emdirilmiş organik çözücüye ekstrakte edilir (Zargar ve ark., 2014). Bu yöntem iki fazlı veya üç fazlı olarak uygulanabilir. Aşağıdaki şekilde iki fazlı sistem görülmektedir. Otomasyon zorluğu ve ekstraksiyonun yavaş olması bu yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Pereira ve ark., 2009; Basheer ve ark., 2008; Pinto ve ark., 2015; Ghambarian ve ark., 2012).



Şekil 2.4. Oyuk fiber sıvı-faz mikroekstraksiyon sistemi (HF-LPME)

2.7.4. Yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon (SFODME)

SFODME, organik damlaların katılaşmasına dayanan yöntem, LPME'nin en yeni versiyonlarından biridir. İlk olarak 2007 yılında Khalili ve arkadaşları tarafından PAH'ların sulu ortamdan ekstraksiyonu için kullanmışlardır. Son zamanlarda metallerin ekstraksiyonu için yaygın şekilde kullanılmaktadır (Khalili ve ark., 2007). 1-andekanol, 1-dodekanol, 2-dodekanol, n-hekzadekan gibi çözücüler SFODME'de en yaygın kullanılan çözücülerdir. Bu teknikte düşük toksisiteli ve 10-100 μL seviyelerinde bir ekstraksiyon çözücüsü genellikle bir dağıtıcı çözücü (etanol-metanol) ile karıştırılarak örneğe enjekte edilir. Dağıtıcı ile karıştırma işlemi ekstraksiyonun süresini kısaltmak ve hızlı kütle aktarımını sağlamak için yapılır. Ekstraksiyon çözücüsünün örnek içerisinde dağılması vorteks, manyetik karıştırıcı, ultrasonik banyo yardımı ile de yapılabilir. Ekstraksiyon çözücüsü sulu örnek içerisinde dağılması sağlandıktan sonra santrifüjlenerek faz ayrımı gerçekleşir. Faz ayrıldıktan sonra numune tüpleri organik ekstraksiyon çözücüsünün katılaşması için buz banyosunda bekletilir. Katılaştıktan sonra ekstraksiyon çözücüsü bir spatül yardımı ile alınarak uygun bir çözücü ile seyreltilerek uygun enstrümantal teknikle analiz edilir (Akkaya ve ark., 2017). Şekil 2.5'te SFODME tekniğinin bir uygulama şekli verilmiştir.



Şekil 2.5. SFODME tekniğinin sistem bileşenleri

Diğer yöntemlerle kıyaslandığında, SFODME'nin bazı avantajları aşağıda listelenmiştir:

- Uygulama kolaylığı,
- Az miktarda düşük toksik çözücü kullanılması,
- Yüksek tekrarlanabilirlik,
- Düşük maliyet,
- Yüksek zenginleştirme faktörleri,
- Karmaşık matriks örneklerinin analizi için daha fazla uygunluk,

Yapılan bu tez çalışmasında nikel'in su örneklerinde tayini için yüzen katı organik damla mikroekstraksiyon tekniğinin farklı bir uygulaması olan katılaşma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. KA ekstraksiyon çözücüsü ve PTC ligantı kompleksleştirici reaktif olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsünün dağılması ve nikel-PTC kompleksinin oluşumu NaOH ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Fazın ayrılması HCl kullanılarak faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde çeşitli su örneklerine uygulanmıştır. Ni(II)'nin tayini FAAS ile gerçekleştirilmiştir.

SFODME tekniğinde, pH, ekstraksiyon çözücüsü seçimi ve hacmi, ligant türü ve hacmi, örnek hacmi, karıştırma hızı ve süresi, tepkime sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi gibi çeşitli parametreler optimize edilir.

2.8. Optimizasyon Basamakları

2.8.1. pH etkisi

Sulu çözeltilerin pH'sı metal-ligant kompleksinin oluşumunda ve oluşan kompleksin polaritesi için önemli bir faktördür. Çünkü bu parametre mikroekstraksiyonun devamlılığı ve metal-ligant kompleksinin oluşum kararlılığı ile direkt olarak bağlantılıdır. Ayrıca ekstraksiyon verimliliğinde pH'nın etkisi analit türüne de bağlıdır. Özellikle zayıf asit ve bazların ekstraksiyon analizleri güçlü bir şekilde pH'a duyarlıdır. Çözelti pH'sı uygun tamponlar ile kolayca ayarlanabilmektedir (Safavi ve Bagheri, 2003; Alizadeh ve ark., 2014).

2.8.2. Ekstraksiyon çözücüsü türü ve hacmi

SFODME tekniğinin optimizasyonunda uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimi ve hacmi oldukça önemli faktörlerden biridir. Ekstraksiyon çözücüsü su ile karışmayan, uçuculuğu ve yoğunluğu düşük olmalıdır. Ayrıca istenilen analiti de ekstrakte edebilmeli ve erime noktası oda sıcaklığına yakın olmalıdır. Ekstraksiyon çözücüsü hacmi gerek yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesinde gerekse analitin kantitatif olarak geri kazanılmasına etki eden bir parametredir. Çizelge 2.3'te SFODME'de kullanılan çeşitli ekstraksiyon çözücülerini verilmektedir (Chamsaz ve ark., 2013).

Çizelge 2.3. SFODME tekniğinde yaygın olarak kullanılan organik çözücüler

Organik Çözücü	Erime Noktası (°C)
1-Andekanol	13-15
1-Dodekanol	22-24
2-Dodekanol	17-18
n-Hekzadekan	18

2.8.3. Ligant türü ve hacmi

İnorganik iyonları bir organik faza ekstrakte etmek için analitin genellikle nötr ve apolar bir formu gereklidir. Bu nedenle, hemen hemen tüm metaller için SFODME uygulamaları genellikle hidrofobik şelatların oluşumuna dayanmaktadır. Ligant türü ve miktarı hidrofobik şelatların yüksek verimle oluşması için optimize edilmesi gereken önemli basamaklardan biridir (Chen ve ark., 2013).

2.8.4. Örnek hacmi

Metot geliştirmenin önemli bir yönü, geliştirilen SFODME yöntemiyle analitik cihazların tayin kapasitesini arttırmaktır. Sulu faz hacminin organik faza oranındaki artış, zenginleştirme faktörünü artıracaktır, ancak bu durum belirli bir ekstraksiyon süresinde ekstraksiyon verimini azaltabilmektedir (Şahin ve Durukan, 2011).

2.8.5. Karıştırma süresi

Bütün yöntemlerde çözeltinin ve organik fazın etkin bir şekilde karıştırılması, çözünen maddenin organik faza kütle transferine dayanmaktadır. Karıştırma süresi, ekstraksiyon verimliliğini arttırmak ve ekstraksiyon süresini azaltmak için büyük bir rol oynayan önemli bir parametredir. Çünkü bulutlu karışımın oluşumunu ve deneysel aşamalardaki özütün bileşimini önemli ölçüde etkiler. Çözeltide kütle transferi artan karıştırma hızı ile artar. Ancak çok yüksek karıştırma hızı organik damlacıkların ve örnek çözeltisinin sıçramasına ve buna bağlı olarak ekstraksiyon veriminin azalmasına yol açabilir. Bu sebeple etkili bir karıştırma hızı belirlemek ekstraksiyon süreci için önemlidir (Şahin ve Tokgoz, 2011).

2.8.6. Tepkime sıcaklığı

Genellikle, sıvı fazlı mikroekstraksiyon işlemlerinde sıcaklık artışı analitlerin numuneden organik çözücüye kütle transferini kolaylaştırır ve böylece ekstraksiyonun verimliliğini

arttırır. Ayrıca yüksek bir zenginleştirme katsayısı sağlarken, örnek çözelti sıcaklığının artışıyla organik damla viskozitesi azalır (Sobhi ve ark., 2008). Bunların yanı sıra yüksek sıcaklık organik damlanın çözünürlüğünü artırırken kompleks oluşumunu bozabilir (Bidabadi ve ark., 2009).

2.8.7. Ekstraksiyon süresi

Ekstraksiyon süresi ekstraksiyon verimini ve analiz hızını etkileyen önemli bir faktördür. İyi bir doğruluğa sahip olmak için, yüksek hassasiyette ve hızda, sulu ve organik fazlar arasındaki dengenin oluşmasını sağlayan, analitin ekstraksiyonunu maksimize eden bir ekstraksiyon süresinin seçilmesi gerekmektedir (Chen ve ark., 2015).

2.9. Analitik Performans Kriterleri

2.9.1. Kesinlik

Analizi yapılacak olan numune için tamamen aynı yollarla elde edilen sonuçların birbirine olan yakınlığına kesinlik denir. Elde edilen sonuçlar neticesinde yapılan çalışmanın güvenilir bir şekilde tekrarlanabileceği anlamına gelmektedir. Genellikle standart sapma, bağıl standart sapma ile tanımlanır (Plessner, 2018). Kesinlik şu şekilde hesaplanır:

- Standart sapma: s
- Varyans: s^2
- Bağıl standart sapma: $RSD = \left(\frac{s}{x}\right) \times 1000$
- Varyasyon katsayısı: $CV = \left(\frac{s}{x}\right) \times 100$

2.9.2. Doğruluk

Bir analitik yöntemde doğruluk, tamamen aynı yollarla elde edilen sonuçların gerçek ya da gerçek kabul edilen verilere yakınlığı olarak tanımlanır. (Ertaş, 1997). Doğruluk iki yol ile hesaplanır.

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) genellikle, belirli bir analitik yöntemle güvenilir bir şekilde tespit edilebilecek bir bileşenin en düşük miktarı veya konsantrasyonu olarak tanımlanır (Heyden ve Boqué, 2009).

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

2.9.4. Tayin sınırı (LOQ)

Bir metot veya ölçüm sisteminin performansının belirli bir kullanım için kabul edilebilir olduğu en düşük konsantrasyondur (Ariñero ve ark., 1994).

$LOQ = 10 \times s$

2.9.5. Duyarlık

Duyarlık yapılan ölçümlerde derişimdeki 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 yöntemin doğrusallığı, numunedeki analitin konsantrasyonu ile belirli bir aralık dahilinde doğru orantılı olan test sonuçlarını elde etme kabiliyetidir (Ertaş, 1997).

2.10. Literatürde Yer Alan SFODME Çalışmaları

Dadfarnia ve arkadaşları (2008), tarafından su örneklerinde metallerin ekstraksiyonu için bir SFODME tekniği kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-andekanol kullanarak kurşun iyonlarının ditizon kompleksleri halinde ekstraksiyonu için yüzen katı organik damla tekniği uygulamışlardır. Numuneyi belirli bir süre karıştırdıktan sonra, numune şişesi 5 dakika boyunca bir buz banyosunda soğutulmuştur. Katılaştıran ekstraksiyon çözücüsü hemen eritildikten sonra 10 µL'si ETAAS ile analiz edilmiştir.

Yamini ve arkadaşları (2011), yapılan bir çalışmada Mn, Cr, Co ve Cu tayini için yeni bir SFODME tekniğini geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 140 µL 1-andekanol kullanmış ve 2 ml aseton ile seyreltilmişlerdir. Mn'in doğrusal derişim aralığı 0.5-250 µg L⁻¹, Cr'un 1.25-250 µg L⁻¹ bulunurken, Co ve Cu ile korelasyon katsayısı (r) 0.990'dan daha iyi olduğu bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı da 0.1-0.3µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur. Geliştirilen yöntemi çeşitli su örneklerine uygulamışlardır.

Wu ve arkadaşları (2011), yapılan bir çalışmada Cd tayini için SFODME yöntemi geliştirmişlerdir. Oluşturulan kadmiyum 8-hidroksikinolin kompleksleri 1-dodekanol içerisine ekstrakte edilerek alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle kadmiyum tayini yapmışlardır. Geliştirilen SFODME tekniği su, içecek ve tahıl örneklerine uygulanmıştır.

Wang ve arkadaşları (2011), tarafından yapılan farklı bir çalışmada su numunelerinde nikelin tayini için yeni bir SFODME tekniği geliştirilmiştir. Ekstraksiyon ve dispersif çözücüler, pH, ekstraksiyon süresi, ligant miktarı ve örnek hacmi gibi parametreleri

optimize etmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-dodekanol ve dağıtıcı olarak 0.75 mL etanol kullanmışlardır. Nikelin tayini için ise alevli atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlardır.

Guo ve arkadaşları (2012), geliştirilen SFODME tekniği ile su örneklerinde Ni(II), Co(II), Pb(II), Cr(III)'ü zenginleştirip ETAAS ile analizlerini yapmışlardır. 1.5 mL etanolde seyreltilip, ekstraksiyon çözücüsü olarak da 1-andekanol kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda Ni(II), Co(II), Pb(II) ve Cr(III)'ün gözlenebilme sınırını 0.2- 1.3 ng L⁻¹ aralığında bulmuşlardır.

Wu ve arkadaşları (2011), SFODME VE FAAS kombinasyonu olan yeni bir teknik geliştirmişlerdir. 150 µL 1-dodekanol ekstraksiyon çözücüsü ve 1.25 mL metanol dağıtıcı olarak kullanmışlardır. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırını 0.3 µg mL⁻¹ çalışma aralığı ise 1–50 µg mL⁻¹ olarak bulmuşlardır. Geliştirilen teknik çeşitli su örneklerine uygulamışlardır.

Dadfarnia ve arkadaşları (2014), SFODME ve AAS tekniklerinin kombinasyonu ile inorganik selenyumun türlemesi üzerine çalışmışlardır. Zenginleştirme faktörü 133, tayin sınırı 1.6 µL mL⁻¹, bağıl standart sapmayı % 2.1 olarak bulmuşlardır.

Kenanoğlu (2012), SFODME tekniğinin Hg(II)'nin ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini için yeni bir teknik geliştirmiştir. Bu çalışmada kompleksleştirici olarak difenil karbazon (DPC) kullanılmıştır. Ekstraksiyon için optimum pH değeri olarak 5.5 belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerde Hg(II) için uygulanan zenginleştirme yöntemine ait gözlenebilme sınırı 0.20 mg L⁻¹ ve tayin sınırı 0.65 mg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Bidabadi ve arkadaşları (2009), SFODME ve ETAAS tekniklerinin kombinasyonu ile çeşitli su örneklerinde Ni(II) ve Co(II) analizi yapmışlardır. 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) ligant olarak kullanışlardır. SFODME'nin performansını etkileyen pH, ligant konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi, karıştırma oranı, ekstraksiyon sıcaklığı, numune hacmi ve solventin doğası gibi ana parametreler optimizasyonunu sağladıktan sonra, kobalt için 497 ve nikel için zenginleştirme faktörü 502 bulmuşlardır.

Chen ve arkadaşları (2016), SFODME tekniği ile çay yapraklarında As(III)-As(V) analizi yapmışlardır. Optimal koşullar altında As(III)-As(V) gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.046-0.072 µg mL⁻¹ bulunurken, 500 kattan oluşan zenginleştirme faktörü elde etmişlerdir.

Thongsaw ve arkadaşları (2017), SFODME ve ETAAS tekniklerinin kombinasyonu ile bitki yapraklarında Cd analizi yapmışlardır. PAN ligant olarak kullanmışlardır. Optimize edilmiş koşullar altında derişim aralığı $0.017\text{--}3.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ve bağıl standart sapma % 2.67 olarak bulunmuştur. Deney sonunda % 94.5–110.2 geri kazanım sağlanmıştır.

Şahin ve Durukan (2011), ligantsız yüzen katı organik katı mikroekstraksiyonu (LL-SFODME) ile mikro-enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FI-FAAS) tekniklerinin kombinasyonu ile çeşitli su örneklerinde kadmiyum tayini yapmışlardır. Optimizasyon sağlandıktan sonra 100 mL'lik numune çözeltisi için zenginleştirme faktörü 205 bulup, % 4.7 bağıl standart sapma ve doğrusal derişim aralığı $1.0\text{--}25.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır.

Razae ve arkadaşları (2010), yapılan bir çalışmada Al(III) tayini için yeni bir SFODME tekniğini geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak $132 \mu\text{L}$ 1-andekanol kullanmış ve 2 ml aseton dağıtıcı olarak kullanmışlardır. Doğrusal derişim aralığı $1\text{--}250 \mu\text{g L}^{-1}$ bulunurken, gözlenebilme sınırı da $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuştur.

Asadollahi ve arkadaşları (2010), yapılan bir çalışmada SFODME ile ETAAS tekniklerinin kombinasyonu ile V(V) analizi yapmışlardır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak $80 \mu\text{L}$ 1-andekanol kullanmış ve 0.2 ml'ye aseton ile seyreltilmişlerdir. Doğrusal derişim aralığı $20\text{--}1000 \text{ ng L}^{-1}$ bulunurken, gözlenebilme sınırı da 7 ng L^{-1} bulunmuştur.

Çeşitli su örneklerinde kadmiyum analizi yapan Wu ve arkadaşları (2011), SFODME ile FAAS tekniklerinin kombinasyonu ile yaptıkları çalışmada, ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-dodekanol kullanıp, asitli metanol ile de seyreltme yapmışlardır. Doğrusal derişim aralığı $1\text{--}50 \text{ ng L}^{-1}$ bulunurken, gözlenebilme sınırı da 0.3 ng L^{-1} bulunmuştur.

Yine farklı bir çalışmada Dadfarnia ve arkadaşları (2009), çeşitli su örneklerinde kadmiyum analizi için SFODME tekniği geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak $160 \mu\text{L}$ 1-andekanol kullanıp, katılaşan ekstrakt 250 L etanol ilavesi ile seyreltme yapmışlardır. Zenginleştirme faktörü 640 ve bağıl standart sapması % 5.4 bulunmuştur.

Sakanupongkula ve arkadaşları (2019), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ve iki aşamalı yüzen katı organik damla mikroekstraksiyonu ile su ve tatlı su balık örneklerinde civa analizi yapmışlardır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-andekanol

kullanılırken, ligant olarak 4-nitrofenildiamin kullanmışlardır. Çalışma sonunda gözlenebilme sınırı $0.24 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörünü 32.2 bulunmuştur.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Deiyonize su cihazı

Younglin instrument aquamax-Ultra marka cihazda üretilen deiyonize su deney boyunca kullanılmıştır.

3.1.2. Analitik terazi

Deney süresince kullanılan bütün kimyasallar 0.0001 g'a kadar duyarlı olan Precisa XB220A marka analitik terazi ile yapılmıştır.

3.1.3. pH metre

Tüm çözeltilerin pH ölçümleri cam elektrotlu Sartorius Professional Meter PP-15 marka pH metre ile yapılmıştır.

3.1.4. Vorteks

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

3.1.5. Santrifüj

Nüve NF 800 marka santrifüj cihazı, model çözeltilerin santrifüjlenmesi ve fazların ayrılması için kullanılmıştır.

3.1.6. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)

Çalışmada metal iyonu tayininde Şekil 3.1’de de görüldüğü üzere Perkin Elmer Analiz 700 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Element tayini için nikel oyuk katot lambası kullanıldı. Şekil 3.2’de görülen mikro-enjeksiyon sistemi FAAS cihazına takıldı.



Şekil 3.1. Alevli atomik absorpsiyon cihazı (FAAS)



Şekil 3.2. Mikro-enjeksiyon sistemi

3.2. Kimyasalların Hazırlanışları

Tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

3 mol L⁻¹ KCl çözeltisi; KCl'den 22.365 g alınıp deiyonize suda çözülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0.5 mol L⁻¹ HCl çözeltisi; yoğunluğu 1.19 g mL⁻¹ olan % 37'lik derişik HCl çözeltisinden 4.15 mL alıp, deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1 mol L⁻¹ HCl çözeltisi; yoğunluğu 1.19 g mL⁻¹ olan % 37'lik derişik HCl çözeltisinden 8.3 mL alıp, deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0.5 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi; NaOH'dan 2 g alınıp deiyonize suda çözülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır.

1 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi; NaOH'dan 4 g alınıp deiyonize suda çözülerek 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Asitlendirilmiş metanol çözeltisi; HNO₃'den 6.4 mL alınıp etanol ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

% 0.1 (a/h)'lik ligant çözeltisi; 0.025 g PTC alınıp etanolde 25 mL'ye tamamlanmıştır.

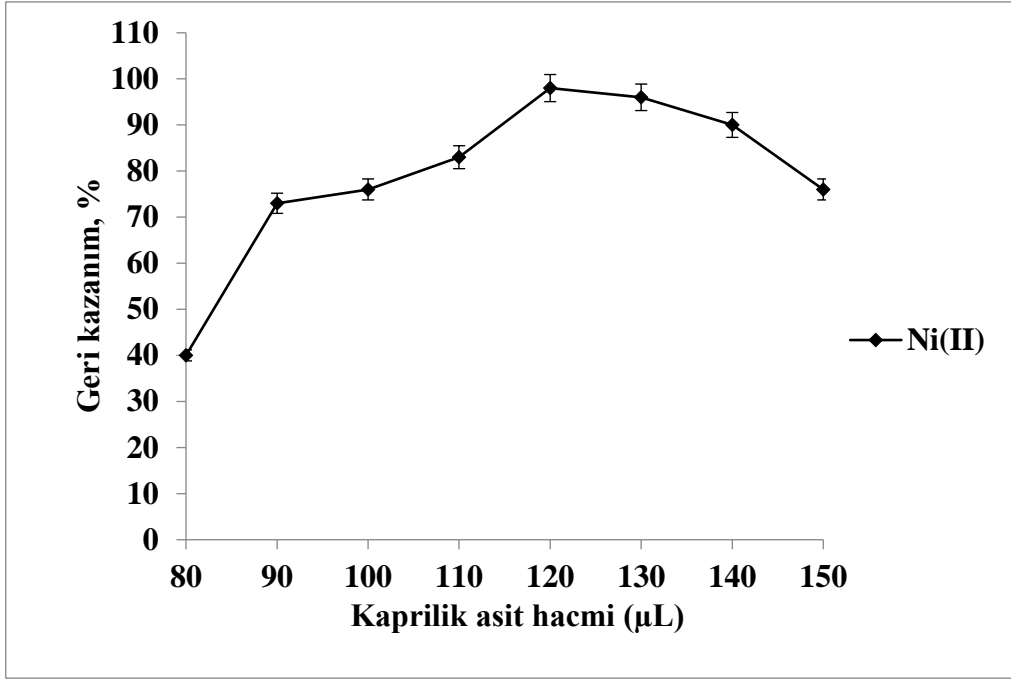
1000 mg L⁻¹ Ni(II) standart çözeltisi; Ni(NO₃)₂ gereklı miktarda tartılıp 100 mL'ye seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.3. Optimizasyon Basamakları

3.3.1. Kaprilik asit hacminin etkisi

Ekstraksiyon çözücüsü hacminin optimizasyonu, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesinde ve analitin kantitatif olarak geri kazanılmasında önemli bir parametredir. Bu nedenle gerçekleştirilen SFODME tekniğinde 80-150 µL hacimlerinde KA, 30 µg L⁻¹ Ni(II), 1mL PTC (% 0.1, a/h)'lik içeren model çözeltilere eklendi. Şekil 3.3'te görüldüğü

gibi 80-130 μL aralığında Ni(II)'nin ekstraksiyon geri kazanımı artan KA hacmi ile artmaktadır. 130 μL 'den sonra geri kazanım değerlerinde düşme gözlemlenmiştir. Bu nedenle 130 μL 'lik KA hacmi çalışılacak diğer parametreler için en uygun hacim seçilmiştir.



Şekil 3.3. Kaprilik asit miktarının nikelin geri kazanımı üzerine etkisi, N=3

3.3.2. İlave edilen asit-baz miktarı

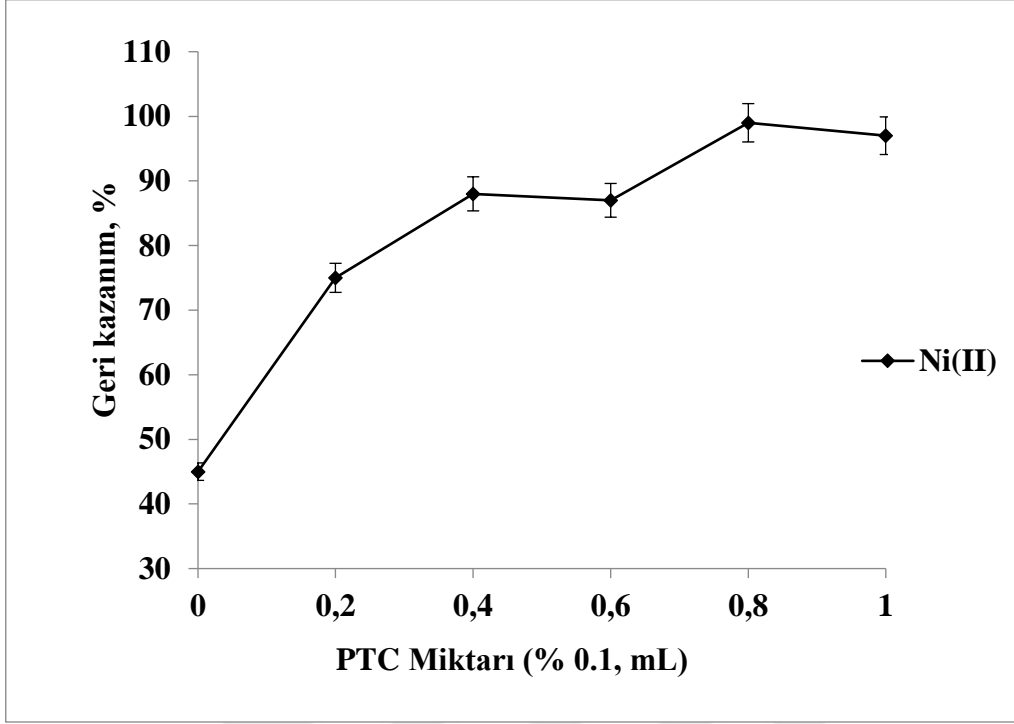
Zenginleştirme çalışmalarında metal komplekslerinin yüksek verimle elde edilmesi için örneğin pH değeri en etkili faktörlerden biridir. Bu çalışmada, Ni-PTC'nin kompleks oluşumu ve KA'in çözünmesi, NaOH ilave edilerek gerçekleştirildi. HCl ilavesinden sonra bulut gibi görünen bir çözelti ortaya çıktı. Bu amaçla, model çözeltilere 0.0-1.5 mol L^{-1} ve 0.0-1.5 mL aralığında değişen konsantrasyonlar ve hacimlerde ilk olarak NaOH ve sonra HCl eklenmiştir. Ni(II)'nin geri kazanımları, 0.0-0.75 mol L^{-1} ve 0.0- 0.75 mL aralığında ilave edilen NaOH ve HCl için kantitatif (<95) değildi. Ni(II)'nin kantitatif geri kazanımları (≥ 95), sırasıyla 1 mol L^{-1} ve 1.0 mL NaOH ve HCl eklendikten sonra elde edildi. Çizelge 3.1.'de görülebileceği gibi, 1 mol L^{-1} ve 1.0 mL NaOH ve HCl ilavesi en uygun baz ve asit miktarı olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.1. İlave edilen asit-baz miktarının geri kazanıma etkisi, N=3

NaOH-HCl konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	Eklene asit-baz (mL)	Ni(II) Geri kazanım, %
0.25	0.25	28±2
0.50	0.50	49±3
0.75	0.75	73±3
1.0	1.0	95±4
1.25	1.25	96±2
1.50	1.50	96±3

3.3.3. Ligant miktarı

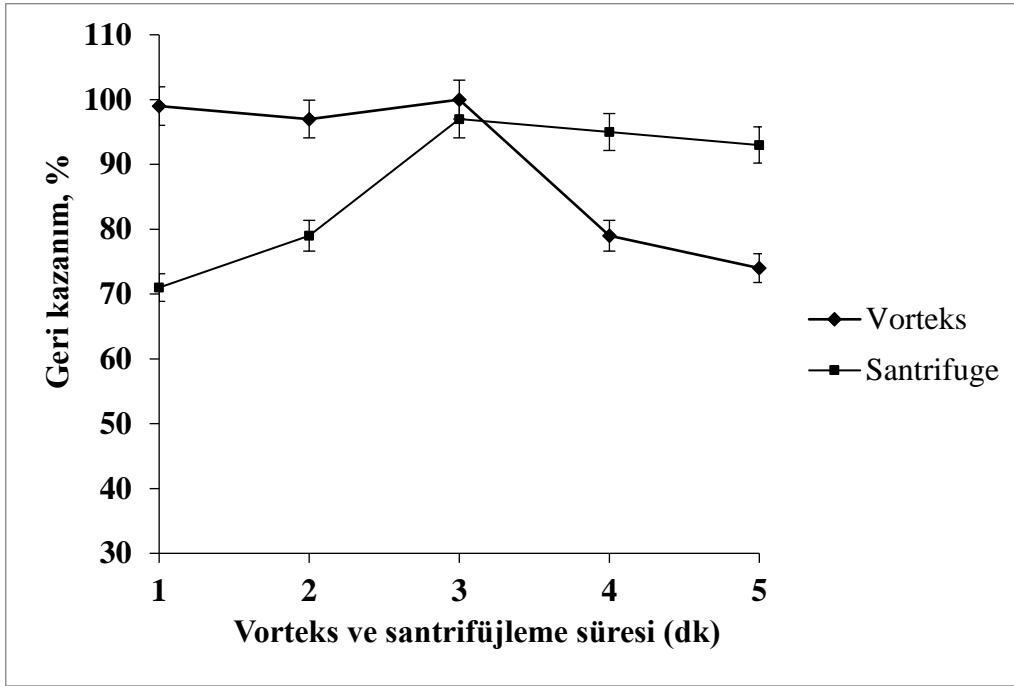
Yüksek kompleks verim elde etmek için PTC 'nin miktarı ve konsantrasyonu araştırıldı. Ligant türü ve miktarı hidrofobik şelatların yüksek verimle oluşması için optimize edilmesi gereken önemli basamaklardan biridir. Şekil 3.4.'te de görüldüğü gibi 0-1.0 mL arasında eklene ligant miktarının artışına bağlı olarak geri kazanımda artmaktadır. Elde edilen veriler sonucunda % 0.1 (a/h) PTC'den 1 mL'nin, Ni(II)'nin kantitatif geri kazanımı için yeterli olduğu görüldü ve bu miktar optimum ligant miktarı olarak seçildi.



Şekil 3.4. Eklenen ligant miktarının geri kazanıma etkisi, N=3

3.3.4. Karıştırma süresi

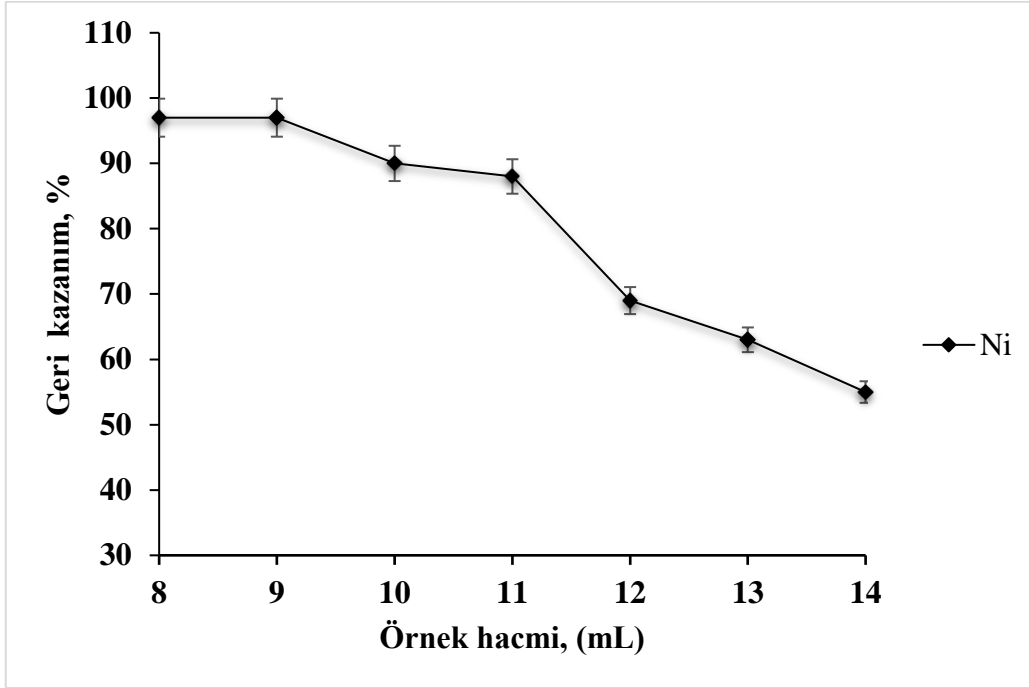
Karıştırma süresi, ekstraksiyon verimliliğini arttırmak ve ekstraksiyon süresini azaltmak için büyük bir rol oynayan önemli bir parametredir. Sulu ve organik fazların etkili bir şekilde karıştırılması, çözelti kütle aktarımının sağlanması için çok önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada 1 ile 5 dk aralığında çalkalama ve 3500 rpm'de santrifüj sürelerinin geri kazanıma etkileri incelenmiştir. Şekil 3.5.'te görüldüğü gibi deney koşulları için 3 dakikalık vorteks ve santrifüj süresinde en iyi geri kazanımın sağlandığı tespit edilmiştir ve çalışmaların hepsi bu değer aralığında tamamlanmıştır.



Şekil 3.5. Vorteks ve santrifüj süresinin geri kazanıma etkisi, N=3

3.3.5. Örnek hacmi

Sulu faz hacminin organik faza oranındaki artış, zenginleştirme faktörünü artıracaktır, ancak bu durum belirli bir ekstraksiyon süresinde ekstraksiyon verimini azaltabilmektedir. Bu çalışmada, Ni(II)'nin geri kazanımları üzerine örnek hacminin etkisi 8-14 mL aralığında araştırıldı. Şekil 3.6.'da görüldüğü gibi, örnek hacmi 8-9 mL arasında iken % 95'in üzerinde geri kazanım sağlanırken, 9 mL'den sonraki örnek hacimlerinde geri kazanım düşüş görüldü. Elde edilen sonuçlara göre de son hacim 9 mL seçilmiştir. Ayrıca cihazda analiz öncesi son hacim 1 mol L^{-1} etanolde HNO_3 ile 200 μL 'ye tamamlandı. Zenginleştirme faktörü (45) çalışılan ilk hacmin (9 mL) son hacme (200 μL) bölünmesiyle hesaplandı.



Şekil 3.6. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi, N=3

3.3.6. Matriks etkisi

Gerçek örneklere geliştirilen yöntem uygulanırken matriks etkisi göz ardı edilmemesi gereken bir basamaktır. Gerçek örneklerde bulunan iyonlar pozitif veya negatif hatalara neden olabilir. Bu amaçla $30 \mu\text{g L}^{-1}$ 'lik Ni(II) içeren model çözeltilerde Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} iyonlarının, Ni(II)'nin geri kazanımı üzerine etkileri araştırıldı. Sonuçlar Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Çizelge 3.2.'de görüldüğü gibi, verilen karışımlarda kullanılan çok sayıda iyonun, su örneklerinde Ni(II) tayini üzerinde önemli bir etkisi yoktur.

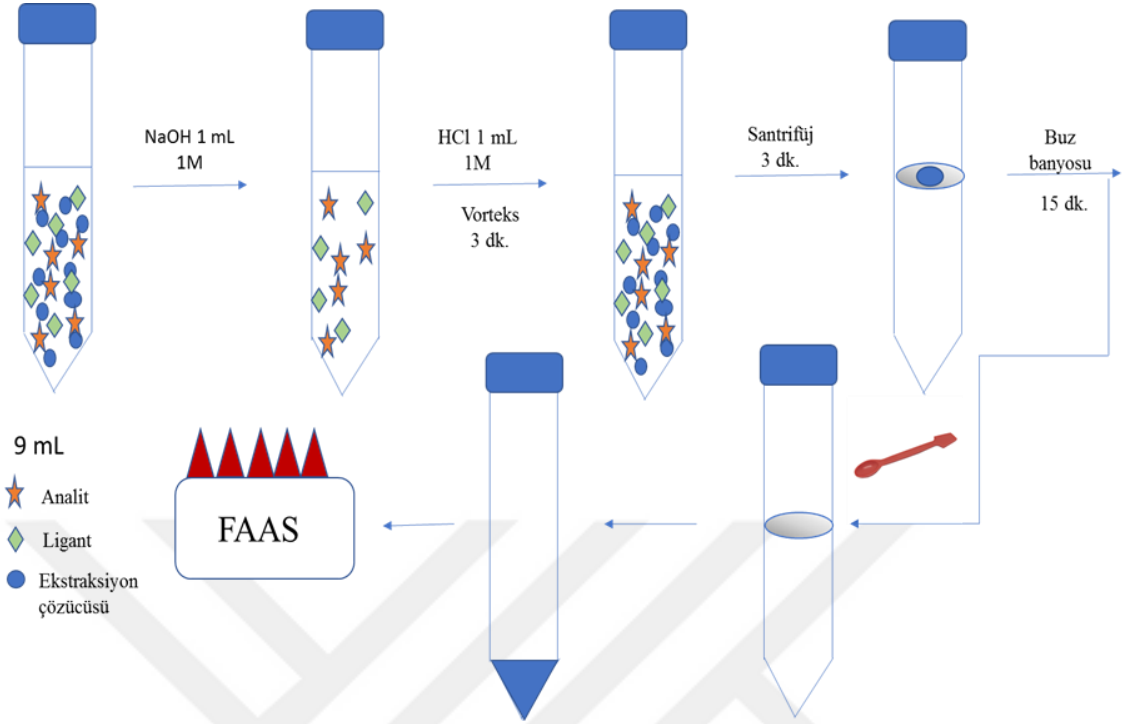
Çizelge 3.2. Matriks iyonlarının geri kazanımına etkisi, N=3

İyon	Girişim / metal oranı	Ni (II)'nin geri kazanımı, %
Na ⁺	400	99±3*
K ⁺	500	96±2
Ca ²⁺	200	96±2
Mg ²⁺	200	99±4
Cl ⁻	800	102±3
NO ₃ ⁻	500	102±5
SO ₄ ²⁻	500	96±3
PO ₄ ³⁻	600	103±3

*standart sapma

3.3.7. Optimize edilmiş yöntem

30 µg L⁻¹ Ni(II) ve % 0.1(a/h)'likten 1 mL PTC içeren model çözelti santrifüj tüpüne alındı ve bir mikropipet ile 130 µL KA ilave edildi. Model çözeltiye 1.0 mL NaOH (1 mol L⁻¹) eklendi ve 3 dakika vorteks ile çalkalandı. KA, NaOH ilavesinden sonra sodyum kaprilat tuzu şeklinde tamamen çözünür hale geldi ve model çözeltinin tamamen homojen olduğu görüldü. 1.0 mL HCl (1 mol L⁻¹) eklendikten sonra, bulanık bir çözelti meydana geldi ve Ni-PTC kompleksleri, KA fazına ekstrakte edildi. Bir bulut halinde görülen model çözelti (9 mL) 3 dakika 3500 rpm'de santrifüj edildi. Ardından, ekstraksiyon çözücüsünün katılması için buzdolabına konuldu. Katılaştırılmış KA fazı, bir spatül yardımıyla alındı ve asitleştirilmiş bir etanol ile 200 µL'ye kadar seyreltildi. Seyreltilmiş KA içerisindeki Ni(II) derişimleri FAAS ile tayin edildi Çalışılan yöntemin basamaklarını Şekil 3.7'de görmekteyiz.



Şekil 3.7. Çalışılan yöntemin işlem basamakları, N=3

3.3.8. Yöntemin analitik performansı

Geliştirilen katılaşma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin analitik performansı belirlenen optimum şartlar altında bulunmuştur. Yöntemin tekrarlanabilirliği Ni(II) iyonlarını içeren 9 mL'lik örneklerde araştırıldı. Bağıl standart sapma (BSS) % 2.0 olarak hesaplandı. Diğer analitik performans kriterleri Çizelge 3.3' te verilmiştir. Analitik performans kriterleri bölüm 2.9.'da verilen formüllere göre hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Yöntemin bazı analitik performans kriterleri

Analit	Gözlenebilir Sınırı (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin Sınırı (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bağıl Standart Sapma (%)	Zenginleştirme Faktörü	Doğrusal Çalışma Aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ni(II)	3.20	10.0	2.0	45	10-450

3.3.9. Yöntemin bazı su örneklerine uygulanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem LGC 6010 hard drinking water isimli standart referans maddeye uygulandı. Ni(II)'nin deneysel elde edilen değeri ($49 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$) ile sertifika değeri ($51 \mu\text{g L}^{-1}$) karşılaştırıldığında yöntemin su örneklerine uygulanabileceği görülmüştür. Bağlı hata %-3.9 olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen yöntem ırmak suyu, kaplıca suyu, deniz suyu ve Tokat' ta yerel marketlerden satın alınan çeşitli 7 adet şişe suyu örneklerine Ni(II) tayini için uygulanmıştır. Örneklerde elde edilen bulgular geri kazanımlarla birlikte Çizelge 3.4'te verilmiştir. Bulunan geri kazanım değerleri kantitatifdir. Dolayısıyla yöntem doğal su ve şişe sularında Ni(II) tayini için uygulanabilir bir yöntemdir.

Çizelge 3.4. Doğal su örneklerine nikel tayini için yöntemin uygulanması, N=3

Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÖRNEKLER			
		Çeşme suyu 1		Çeşme suyu 2	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%) ^a	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Ni(II)	0	TSA ^b	-	TSA	-
	50	49.6±1.5	99±3	48.5±1.4	97±3
	100	98.2±2.6	98±3	96.5±3.4	97±3
Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÖRNEKLER			
		Nehir suyu		Kaplıca suyu	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Ni(II)	0	TSA	-	17±0.4	-
	50	48.0±2.0	96±3	65,2±3.1	96±4
	100	98.3±3.1	98±3	114±3.0	97±4
Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÖRNEKLER			
		Deniz suyu		Şişe suyu 1	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Ni(II)	0	TSA	-	TSA	-
	50	48.0±1.3	96±1	47.5±1.9	95±1
	100	95.0±3.4	95±3	96.3±2.7	96±3

a: ortalama±standart sapma TSA: Tayin sınırının altında

Çizelge 3.4. (Devam) Doğal su örneklerine nikel tayini için yöntemin uygulanması, N=3

Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÖRNEKLER			
		Şişe suyu 2		Şişe suyu 3	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%) ^a	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Ni(II)	0	TSA ^b	-	TSA	-
	50	49.1±1.1	98±2	48.6±1.2	97±2
	100	96.6±3.2	97±3	95.2±3.4	95±3
Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÖRNEKLER			
		Şişe suyu 4		Şişe suyu 5	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)
Ni(II)	0	TSA	-	TSA	-
	50	48.3±2.0	99±3	49.1±1.4	98±2
	100	97.5±2.7	98±3	98.5±2.2	99±2
Element	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ÖRNEKLER			
		Şişe suyu 6		Şişe suyu 7	
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Ni(II)	0	TSA	-	TSA	-
	50	47.5±3.0	95±3	49±2.0	98±3
	100	97.8±3.3	98±4	99.2±2.0	99±2

a: ortalama±standart sapma TSA: Tayin sınırının altında

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ağır metaller, tüm canlı organizmalarda çeşitli biyokimyasal fonksiyonlara katıldıklarından dolayı birçok canlı açısından gereklidir. Ancak, aşırı miktarda alındıklarında canlılar için toksik olabilirler. Çeşitli örneklerdeki metal iyonlarının tayini için ICP-MS, ICP-AES ve AAS gibi birçok modern enstrümantal teknik kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu yöntemlerle analizlerde, analitlerin düşük derişim seviyeleri ve analitin bulunduğu ortam ana problemlerdir. Bu problemleri çözmek için analiz öncesinde bir ayırma / zenginleştirme adımı gereklidir. Mikroekstraksiyon yöntemleri son yıllarda klasik ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak geliştirilmiş yöntemlerdir. Mikroekstraksiyon yöntemleri arasında, katılma destekli sıvı-faz mikroekstraksiyon yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve daha çevreci gibi özelliklere sahip olmasından dolayı daha çok ilgi görmektedir.

Bu nedenlerden dolayı, bu tez çalışması kapsamında nikelin su örneklerinde tayini için yeni bir katılma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Mikro-enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi nikelin tayini için kullanılmıştır. KA ekstraksiyon çözücüsü ve PTC kompleksleştirici reaktif olarak kullanıldı. Eklenen asit-baz konsantrasyonu ve hacmi, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, ligant miktarı, matriks iyonlarının etkisi ve örnek hacmi gibi mikroekstraksiyon tekniğine etki eden parametreler optimize edildi.

Yapılan literatür çalışmalarında nikelin tayini için KA daha önce ekstraksiyon çalışmalarında kullanılmadığı tespit edildi. KA diğer ekstraksiyon çözücüleriyile kıyaslandığında daha az toksik çözücüdür. Bu nedenle bu çözücü ekstraksiyon çözücüsü olarak seçildi ve 130 µL'lik ekstraksiyon çözücüsü hacminin nikelin kantitatif geri kazanımı için yeterli olduğu görüldü. Düşük ekstraksiyon çözücüsü hacmi çalışmamızın yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi açısından öne çıkarmaktadır.

Eklenen asit-baz konsantrasyonu yani zenginleştirme çalışmalarında ortamın pH'sı, gerek kompleksin yüksek verimle elde edilmesi açısından gerekse metal ligant kompleksinin yükü ve polaritesi açısından önemli bir faktördür. Katılma destekli sıvı-faz

mikroekstraksiyon yöntemi çalışmalarında genellikle ekstraksiyon çözücüsü metanol, etanol, aseton gibi bir dağıtıcı yardımıyla örnek içerisinde damlacıklar halinde dağıtılır. Bunun nedeni analitin kompleksinin ekstraksiyon çözücüsü ile etkileşimini arttırmak ve ekstraksiyon sürecini hızlandırmaktır. Bu çalışmada nikelin PTC ile kompleks oluşumu ve ekstraksiyon çözücüsünün örnek içerisinde dağılımı NaOH ve HCl eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. 1 mol L⁻¹ hazırlanmış NaOH-HCl ve 1.0 mL sırasıyla NaOH ve HCl ilavesi kompleks oluşumu ve KA'in hem çözelti içerisinde tamamen homojen bir şekilde dağılması ve ekstraksiyon çözeltisinde ayrılması için yeterli olduğu görülmüştür. Herhangi bir dağıtıcının kullanılmaması ve kompleks oluşumunun sadece asit baz ilavesiyle gerçekleştirilmesi yöntemde kullanılan kimyasal miktarını azalttığı için nikelin tayini için geliştirilen yöntemimizin diğer katılaşıma destekli sıvı-faz mikroekstraksiyon yöntemlerinden daha çevreci olduğunun göstergesidir ve yöntemin en büyük avantajıdır.

Mikroekstraksiyon yöntemlerinde ligant türü ve miktarı hidrofobik şelatların yüksek verimle oluşması için optimize edilmesi gereken önemli basamaklardan biridir. Çalışmada PTC ligant olarak kullanılmış ve % 0.1'lik (a/h) derişimden 0-1.0 mL arasında eklenerek nikelin geri kazanımı üzerine etkisi incelenmiştir. % 0.1 liganttan 1 mL ilavesinin kantitatif geri kazanım elde edilmesinde yeterli olduğu görülmüştür.

Ekstraksiyon verimliliğini arttırmak, iyi bir faz ayrımı elde etmek ve ekstraksiyon süresini kısaltmak amacıyla örneği çalkalama ve santrifüjlenme süreleri, yapılan çalışmada 1 ile 5 dk aralığında çalışılmıştır. 3 dakikalık vorteks ve santrifüj süresinde en iyi geri kazanımın sağlandığı tespit edilmiştir ve çalışmaların hepsi 3 dakikalık vorteks ile çalkalama ve 3 dakikalık santrifüjleme (3500 rpm'de) süresi ile tamamlanmıştır.

Örnek hacminin organik faza oranındaki artış, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi açısından önemlidir. Fakat bu durum ekstraksiyon verimini belli bir örnek hacmi seviyesinden sonra azaltabilmektedir. Yapılan tez çalışmasında en uygun örnek hacmi 9 mL bulunmuştur ve ekstraksiyon sonrası son hacim asitlendirilmiş etanol ile 200 µL'ye tamamlanmıştır. Zenginleştirme faktörü kantitatif geri kazanım elde edilen en yüksek

örnek hacminin (9 mL) son hacme (200 µL) bölünmesiyle hesaplandı. Elde edilen yüksek örnek hacmi ve buna bağlı olarak hesaplanan yüksek zenginleştirme faktörü çalışmamızın çok düşük derişim seviyelerinde ($\mu\text{g L}^{-1}$) bulunabilecek nikelin tayini için iyi bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Su örneklerinin içerisinde bulunabilecek bazı bileşenler girişim yaparak negatif ya da pozitif hatalara sebep olabilir. Bu nedenle Çizelge 3.2’de verilen derişimlerde ve türde iyonların geliştirilen SFODME tekniğine etkileri araştırıldı. Sonuçlar ilave edilen derişimlere kadar iyonların hiçbir etkisi olmadığı görüldü. Buda yöntemimizin su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanabileceğini göstermektedir.

Optimize edilmiş koşullarda, gözlenebilme sınırı ($3.2 \mu\text{g L}^{-1}$), tayin sınırı ($10.0 \mu\text{g L}^{-1}$), bağıl standart sapma (% 2.0), doğrusal çalışma aralığı $10-450 \mu\text{g L}^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü (45) hesaplanmıştır. Geliştirilen katılaşma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi musluk sularına, nehir sularına ve bazı şişelenmiş su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Geliştirilen yöntem musluk sularına, nehir suyu, deniz suyu, kaplıca suyu ve bazı şişelenmiş su örneklerine uygulandı. Nikel sadece kaplıca suyunda tayin edilebildi. Deneysel sonuçlar, geliştirilen katılaşma destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi Ni(II)’nin su örneklerinden ekstraksiyonu ve FAAS ile tayini için hızlı, hassas ve basit bir teknik olduğunu kanıtladı. Ayrıca geliştirilen yöntem literatürde yer alan bazı çalışmalarla (Çizelge 4.1.) karşılaştırıldığında daha düşük gözlenebilme sınırına, daha iyi tekrarlanabilirliğe ve daha yüksek zenginleştirme faktörüne sahip olması gibi avantajlara sahiptir. Literatürde yer alan birçok DLLME ve SFODME çalışmalarında ekstraksiyon çözücüsünün su örneklerinde karışması için genellikle bir dispersif çözücü kullanılmıştır. Ancak bizim çalışmamızda gerek ekstraksiyon çözücüsünün dağılması gerekse Ni-PTC kompleksinin oluşturulması için gerekli şartlar sadece NaOH-HCl ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Buda geliştirdiğimiz yöntemin kullanılan çözücü miktarını azalttığı ve daha çevreci ve ekonomik bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. Geliştirilen yöntemin literatürde yer alan diğer SFODME çalışmalarıyla karşılaştırılması

Element	Metod	Ekstraksiyon Çözücüsü	Dağıtıcı	GS	ZF	B.S.S %	Ref.
Ni(II), Co(II), Pb(II), Cr(III)	ETAAS	1-dodekanol	Ethanol	1.3 ngL ⁻¹	800	7.20	Mirzaei ve ark., 2011
Ni	FAAS	1-dodekanol	Ethanol	1.27 µgL ⁻¹	-	2.55	Wang ve ark., 2011
Ni, Co	ETAAS	1-andekanol	-	0.3 ngL ⁻¹	497	3.60	Bidabadi ve ark., 2009
Ni, Co	FAAS	1-dodekanol	Ultrasoni kasyon	1.7 µg L ⁻¹	65	3.60	Arpa ve Arıdaşır, 2019
Ni,Co, Cu	ETAAS	1-andekanol	Aseton	1.2 ngL ⁻¹	277	3.20	Amirkav ei ve ark., 2013
Ni,Cd	FAAS	1-dodekanol	Ultrasoni kasyon	0.20 µgL ⁻¹	-	2.10	Ezoddin ve ark., 2014
Ni	FAAS	Kaprilik asit	-	3.2 µgL ⁻¹	45	2.0	Bu çalışma

ZF: Zenginleştirme faktörü, GS: Gözlenebilme sınırı, BSS: Bağlı standart sapma

5. KAYNAKLAR

- Ahmadi, F., Assadi, Y., MilaniHosseini, M.R., ve Rezaee, M., 2006. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography- flame photometric detector, *J. Chromatogr. A* 1101, 307–312.
- Ahmad, W., Al-Sibaai, A.A., Bashammakh, A.S., Alwael, H., ve El-Shahawi, M.S., 2015. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* 72, 181–192.
- 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.
- Alimarin, I.P., 1965. Determination of silicon impurities in high-purity arsenic using atomic emission spectrometry with matrix distillation from a tipped electrode. *57(2)*:138-141.
- Alizadeh, K., Rezaei, B., ve Khazaeli, E., 2014. A new triazene-1-oxide derivative, immobilized on the triacetylcellulose membrane as an optical Ni⁺² sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 193, 267–272.
- Amirkavei; S., Dadfarnia, S.; ve Shabani. A.M. H., 2013. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for simultaneous separation/preconcentration of nickel, cobalt and copper prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, 63-68.
- 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, *Anal. Chem.* 62, 2145-2148.
- Armenta, S., Garrigues S., ve Guardia, M., 2008. Green analytical chemistry, *Trends Anal. Chem.* 27, 497–511.
- Arpa, Ç. ve Arıdaşır, I., 2019. Ultrasound assisted ion pair based surfactant-enhanced liquid–liquid microextraction with solidification of floating organic drop combined with flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of nickel and cobalt ions in vegetable and herb samples. *Food Chemistry* 284, 16–22.
- 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, 208-212.
- Basheer, C., Tan, S.H., ve Lee, H.K., 2008. Extraction of lead ions by electromembrane isolation, *J. Chromatogr. A* 1213, 14-18.
- Berijani, S., Assadi, Y., Anbia, M., MilaniHosseini, M.R., ve Aghaee, E., 2006. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water, *J. Chromatogr. A* 1123, 1–9.
- Bidabadi, M. S., Dadfarnia, S., ve Shabani, A. M. H., 2009. Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and

- determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)., *Journal of Hazardous Materials*. 166, 291-6.
- Botes, P.J., 2003. Investigation of mobility of trace elements in river sediments using ICP-OES. University of Pretoria, MS Thesis, 144 s., Pretoria.
- Chamsaz, M., Akhoundzadeh, J., ve Arbab-zavar, M.H., 2013. Preconcentration of lead using solidification of floating organic drop and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Adv. Res.* 4, 361–366.
- Chen, S., Zhu, S., ve Lu, D., 2015. Solidified floating organic drop microextraction for speciation of selenium and its distribution in selenium-rich tea leaves and tea infusion by electrothermal vapourisation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Food Chem.* 169, 156–161.
- Chen, S., Cheng, X., Y. He, Zhu, S., ve Lu, D., 2013. Determination of the rare earth elements La, Eu, and Yb using solidified floating organic drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS. *Microchim. Acta* 180, 1479–1486.
- 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 ICP-MS. *Food Chemistry* 211, 741–747.
- Çetin, V., 2006. Tiyosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine İle Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS İle Tayini. (Yüksek Lisans Tezi), Erciyes Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Dadfarnia, S., Salmanzadeh, A.M., ve Shabani, A.M.H., 2008. A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 623, 163–167.
- 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. ve Shabani, A.M.H., 2010. Recent development in liquid phase microextraction 426 for determination of trace level concentration of metals- A review, *Anal. Chim. Acta*, 427-658, 107-119.
- Dietz, C., Sanz, J., ve C'amara C., 2006. Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques, *J. Chromatogr. A*, 1103, 183–192.
- Djozan, D., Assadi Y., ve Hosseinzadeh Haddadi, S., 2001. Anodized aluminum wire as a solid phase microextraction fiber, *Anal. Chem.* 73, 4054–4058.
- 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.
- El-Shahawi, M.S. ve Al-Saidi, H.M., 2013. Dispersive liquid-liquid microextraction for chemical speciation and determination of ultra-trace concentrations of metal ions, *TrAC Trends Anal. Chem.* 44, 12–24.
- Ertaş, Ö.S., 1997. Bazı Enstrümanlardaki (AAS'ye Yönelik) Analitik Validasyon Parametrelerinin Ortaya Konması. (Doktora Tezi) Ege Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Ezoddin, M., Taghizadeh, T., ve Majidi, B., 2014. Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction for the determination of Cd and Ni in tea and water samples, *Environmental Technology*, 2014, Vol. 35, No. 19, 2401–2409.

- Gałaszka, A., Migaszewski, Z.M., Konieczka, P., ve Namies'nik, J., 2012. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures, *Trends Anal. Chem.* 37, 61–72.
- Ghambarian, M. Yamini, Y., ve Esrafilı, A., 2012. Developments in hollow fiber based liquid-liquid phase microextraction: principles and applications, *Microchim. Acta*, 177, 271-438 294.
- Ghıasvand, 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.
- Godewska, Z.B., 2005. Microorganisms in inorganic chemical analysis, *Anal Bioanal Chem* 384, 114-123.
- 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.
- Güven, G., 2010. Bazı Termofilik Bakteriler Yardımıyla Bazı Metal İyonlarının Ayırma Ve Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması. (Doktora Tezi) Adnan Menderes Üniversitesi. Kimya Anabilim Dalı, Aydın.
- Haddadi, H., Shirani, M., Semnani, A., ve Rezaee, M.H.A., 2014. Mashayekhi, Simultaneous determination of deltamethrin and permethrin in water samples using homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance and GC-FID, *Chromatographia* 77, 715–721.
- He, Y., ve Lee, H., 1997. Liquid-phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe, *Anal. Chem.* , 4634-4640.
- Heyden, Y.V. ve Boqué, R., 2009. The Limit of Detection. *LCGC Europe*, Volume 22, Issue 2, pg 82–85.
- Kaiser, H., 1973. Guiding Concepts Relating To Trace Analysis *Pure Appl. Chem*, 35-61.
- Kataoka, H., Lord, H.L., ve Pawliszyn, J., 2000. Applications of solid-phase microextraction in food analysis *J. Chromatogr. A*, 880, 35-62.
- Kenanoğlu, Ö., 2014. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak su örneklerinde eser miktardaki Hg (II) iyonlarının tayin için katılaştırılmış yüzen organik damla ile ultrason-destekli emülsifikasyon mikroekstraksiyonunun uygulanması. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi. Kimya Bölümü, Ankara.
- Khalili, M.R., Yamini, Y., Shariati, S. ve Jönsson, J.Å., 2007. A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop, *Analytica Chimica Acta*, 585, 286-293.
- 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.
- Kozani, R.D. ve Assadi, Y., 2004. Modified modified pencil lead as a new fiber for solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A* 60, 313–317.
- Maranhao, T.A., Borges, D.L.G., Daveigab, M.S., ve Curtius, A.J., 2005. Cloud point extraction for the determination of cadmium and lead in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 60, 667–672.
- 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.
- Mirzaei, M., Behzadi, M., Abadi, N.M., ve Beizaei, A., 2011. Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal Hazardous Materials*, 186, 1739-1743.
- Olariu, R.I., Vione, D., Grinberg, N., ve Arsene, C., 2010. Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33, 1174–1207.
- 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.
- Pereira, P.F., Lavilla, I., ve Bendicho, C., 2009. Miniaturized preconcentration methods 429 based on liquid–liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis 430 and speciation: A review, *Spectrochim. Acta Part B*, 64, 1-15.
- Pinto, J.J., Martín, M., Herce-Sesa, B., López-López, J.A., ve Moreno, C., 2015. Solvent bar 434 micro-extraction: Improving hollow fiber liquid phase micro-extraction applicability in 435 the determination of Ni in seawater samples, *Talanta*, 142, 84-89.
- Plessner, H.E., 2018. Reproducibility vs. Replicability: A Brief History of a Confused Terminology. Norwegian University of Life Sciences, *Frontiers in Neuroinformatics*, 11-76.
- 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.
- Rezaee, M., Yamini, Y., Khanchi, A., Faraji, M., ve Saleh, A., 2010. A simple and rapid new dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples, *Journal Hazardous Materials*, 178, 766-770.
- Rezaee, M., Yamini, Y., ve Faraji, M., 2010. Evolution of dispersive liquid–liquid microextraction method, *J. Chromatogr. A* 1217, 2342–2357.
- Rezaee, M., Mashayekhi, H.A., Hosseini, M., ve Haddadi, H., 2014. Homogenous liquidliquidmicroextraction via flotation assistance followed by high performance liquid chromatography as an efficient and sensitive technique for the determination of abamectin in aquatic samples, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol*, 37, 2559–2570.
- Rezaee, M., Mozaffari, M., Haddadi, H., Pourjavid M.R., ve Semnani, A., 2015. Extraction and separation of molybdenum by using homogeneous liquid-liquid microextraction via flotation assistance, *J. Braz. Chem. Soc*, 26, 880–886.
- Reed, B.E. ve Matsumoto, M.R., 1993. Modelling cadmium adsorption by activated carbon using the langmuir and freundlich isotherm expressions. *Separation Science and Technology*, 28, 2179-2195.
- Rodden, C.J., 1950. *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, Mc-Graw Hill, New York.
- Safavi, A., ve Bagheri, M., 2003. Novel optical pH sensor for high and low pH values, *Sensors Actuators B Chem*, 90, 143–150.

- Sakanupongkula, A., Sananmuanga, R., Udnana, Y., Bonne, R. J.A., ve Chaiyasitha, 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*, Volume 277, 496-503.
- Sobhi, H.R., Yamini, Y., Esrafil, A., ve Adib, M., 2008. Extraction and determination of 2-pyrazoline derivatives using liquid phase microextraction based on solidification of floating organic drop., *Journal Pharmaceutical Biomedical Analysis*, 48, 1059-63.
- Soylak, M.ve Yilmaz, E., 2010. Sorbent extraction of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR)–metal chelates on Diaion SP-850 adsorption resin in order to preconcentration/separation. *J Hazard Mater*, 182, 1–3, 704-709.
- Şahin, C.A. ve Durukan, L., 2011. Ligandless-solidified floating organic drop microextraction method for the preconcentration of trace amount of cadmium in water samples, *Talanta* 85, 657–661.
- Şahin, C.A. ve Tokgoz, I., 2010. A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 667, 83–87.
- Tezcan, R. ve Tezcan, H., 2007. *Metaller Kimyası*. Nobel Yayın Dağıtım, 288 s., Ankara.
- 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.
- Tokalıoğlu, Ş., 1993. XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, (Yüksek Lisans Tezi), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Viñas, P., Campillo, N., ve Andruch, V., 2015. Recent achievements in solidified floating organic drop microextraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 68, 48-77.
- Wang, Y., Zhang, J., Zhao, B., Du, X., Ma, J., ve Li, J., 2011. Development of dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for the determination of trace nickel, *Biological Trace Element Research*, 144, 1381-1393.
- Wu, Ch, X., Wu, Q.H., Wang, Ch., ve Wang, Z., 2011. A novel method for the determination of trace copper in cereals by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop coupled with flame atomic absorption spectrometry, *Chinese Chemical Letters*, 22, 473-476.
- Wu, Q., Wu, C., Wang, C., Lu, X., Li, X., ve Wang, Z., 2011. Sensitive determination of cadmium in water, beverage and cereal samples by a novel liquid-phase microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry, *Analytical Methods*, 3, 210-216.
- Yamini, Y., Rezaee, M., Khanchi, A., Faraji, M., ve Saleh, A., 2010. Dispersive liquid liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals, *Journal Chromatography A*, 1217, 2358-2364.
- Yazdi, S.A. ve Amiri, A., 2010. Liquid-phase microextraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1-14.
- Yoe, J.H. ve Koch, H.J., 1957. *Symposium on Trace Analysis NY Acad Med 1955*, 672 pp CA, 52-4381 *Trace Analysis*, Wiley, New York.

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.



6. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Rabia DEMİROK

Doğum Tarihi ve Yer: 02/02/1993 MALATYA

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Telefon: 05074239020

E-mail: rabiademirok060@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Şehir	Üniversite	Fakülte/Enstitü	Öğrenim Alanı	Derece	Mezuniyet Yılı
Tokat	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	Fen-Edebiyat Fakültesi	Analitik Kimya	Yüksek Lisans	-
Samsun	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	Eğitim Fakültesi	Kimya Öğretmenliği	Lisans	2016