

Dispersif Sivi Sivi Mikro Ekstraksiyon Yöntemi İle Kobalt(II)'Nin Zenginleştirilmesi Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini

Enrichment of Cobalt(II) By the Method of Dispersive Sivi Sivi Micro Extraction And Determination By Flame Atomic Absorption Spectrometer

Esra Turan¹ Özcan Yalçinkaya²

Öz:

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

Anahtar Sözcükler: Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, zenginleştirme, kobalt, FAAS

Abstract:

In this work, the method was investigated for the determination of cobalt (II) in water samples and tea samples with FAAS using sodium diethyldithiocarbamate (NaDDC) as ligand, in order to enrich and separate cobalt by dispersive liquid fluid microextraction. Variables such as pH, ligand amount, dispersive and extraction solvent types and amounts were optimized and the effects of foreign ions were examined in order to investigate the effects on recovery of cobalt. It was determined that the appropriate pH for analysis was 2. Ethanol was selected as Extraction solvent, carbon tetrachloride was selected as the dispersive solvent. In the specified optimum conditions, for cobalt has calculated the recovery yield at 95% confidence level as 96±3%, the limit of detection (LOD) 41 µg/L, the limit of quantification (LOQ) 136 µg/L. The correctness of the method was checked with standard reference material. The coupling of the DLLME and FAAS is easy to implement for the cobalt determination, it is a low cost and quickly method.

¹ Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, esra_turan32@hotmail.com

² Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, oyalcinkaya@gazi.edu.tr

Keywords: Dispersive liquid liquid microextraction, preconcentration, cobalt, FAAS

Giriş

Endüstriyel ve teknolojik gelişmeler ile eser element analizlerine duyulan gereklilik ve verilen önem artmaktadır. Toprak, göl, deniz suyu, atmosfer, mineraller gibi çok farklı ortamlarda eser elementler analiz edilmektedir. Endüstride ağır metallerin kullanımı insan sağlığı ve çevre açısından olumsuz etkiler yaratmaktadır. İnsanlar ağır metallere uzun süre maruz kalarak veya yüksek konsantrasyonlarda kısa süre maruz kalarak çeşitli hastalıklara yakalanmakta, hatta bu sebeple ölümler gerçekleşebilmektedir. Bu yüzden su, toprak ve havadaki ağır metallerin analizleri için yöntemler geliştirilmektedir (Minczevski, 1982)

Eser elementler, örnek çözelti içerisinde mg/L ya da µg/L derişimde bulunan ve örnek içerisinde yer alan bileşenlerden daha düşük miktardaki elementlerdir. Buldukları ortamlarda çok küçük derişimlerde olmalarından dolayı eser elementler, yalnızca aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilmektedirler. UV-Visspektrofotometri, atomik floresans spektrometrisi (HPLC-AFS), voltametri, X ışını floresans, yüksek performanslı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi, atomik absorpsiyonspektrometrisi (AAS) gibi çeşitli enstrümental teknikler kullanılmaktadır (Vandecasteele,1997; Özkan, 2002; Altundağ, 2007) . Bu yöntemlerde elementlerden ya da aletlerden kaynaklanan birçok problem söz konusudur.

Analitiksel yöntemle analiz edilemeyecek kadar küçük konsantrasyonlara sahip olan elementlerin, analitiksel olarak tayin edilebilecek seviyeye getirilmesini sağlayan işlemler zenginleştirme olarak tanımlanır. Yani büyük hacimdeki eser elementlerin daha küçük hacimde toplanmasıdır. Ortam bileşenlerinin bozucu etkisi giderilir ve analiz için uygun ortam sağlanmış olur(Ghiasvand,2005).

Zenginleştirme, ya matriksin uzaklaştırılması ya da eser elementin ayrılması ile yapılmaktadır. Numune içindeki eser elementlerin değil, matriksin uzaklaştırılması ile eser elementin sulu fazda kalmasına ‘‘matriks ayırması’’ denir. Analiz yapılırken numune yapısına ve seçilen zenginleştirme yöntemine bağlı olarak matriks ayırması ya da eser element ayırması tercih edilir. Eğer matriksin yapısı basit ise ortamdan matriks uzaklaştırılır. Matriks, çok fazla elementten oluşuyorsa, yani alasımlar, topraklar, mineraller gibi, böylesi durumda eser elementler zenginleştirilir (Barahona,2010). Sıklıkla kullanılan eser element zenginleştirme teknikleri, Katı faz özütleme, birlikte çötürme, uçuculaştırma, elktrolitik yöntemler kullanma, iyon değişimi ve sıvı-sıvı özütlemidir.

Eser elementlerin analizi sıklıkla AAS ve spektrofotometri ile yapılmaktadır. Tayin edilecek analit konsantrasyonu cihazın tayin sınırından daha düşük olduğu durumlarda ve matriks ortamı dolayısıyla meydana gelen girişimler sebebiyle tayinin doğru gerçekleştirilememesi bu yöntemlerdeki büyük sorundur. Bu sorunu yok etmek için analit uygun ortam içine alınır ya da daha düşük hacim içinde toplanarak deriştirilir. Yani ayırma-zenginleştirme basamaklarından geçirilir. Bunun için birlikte çöktürme, iyon değişimi, sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi ayırma/zenginleştirme teknikleri geliştirilmiştir. Bu zenginleştirme yöntemlerin temel prensibi sulu fazdan ikinci bir faza analit iyonlarının geçirilmesidir. Son dönemlerde zenginleştirme faktörlerinin yetersizliği, vakit kaybı, yüksek oranlarda çözücü kullanılması gibi dezavantajlarla karşılaşmış ve bu da araştırmacıları farklı yöntemler bulmaya teşvik etmiştir. Dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME), geliştirilen yöntemlerden son senelerde fazlaca tercih edilen bir yöntemdir (Rezaee, 2006; Rezaee,2010, Zgoła-Grzeškowiak,2011).

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

3

Bu çalışmada, eser düzeyde bulunan kobaltın alevli AAS ile tayini öncesi matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi geliştirildi. Eser düzeyde çalışılan Co(II)'nin uygun ligant olan sodyum dietilditiyokarbamat (NaDDC) ile kompleks oluşturması sağlandı. Sonrasında Co²⁺-NaDDC kompleksi tercih edilen dağıtıcı fazın yardımı ile seçilmiş olan ekstraksiyon çözücüsü içerisine alındı. Elde edilen sediment kısım içindeki kobalt iyonları alevli AAS ile tayin edildi.

Materyal ve Metot

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

20 mL 2 mg Co(II) içerecek şekilde farklı pH'larda çözeltiler hazırlandı. Çözelti içerisine 1 mL 0,01 M NaDDC çözeltisi ilave edildi. Son olarak 400 µL karbon tetralorür ve 1 mL etanol içeren karışımdan 2

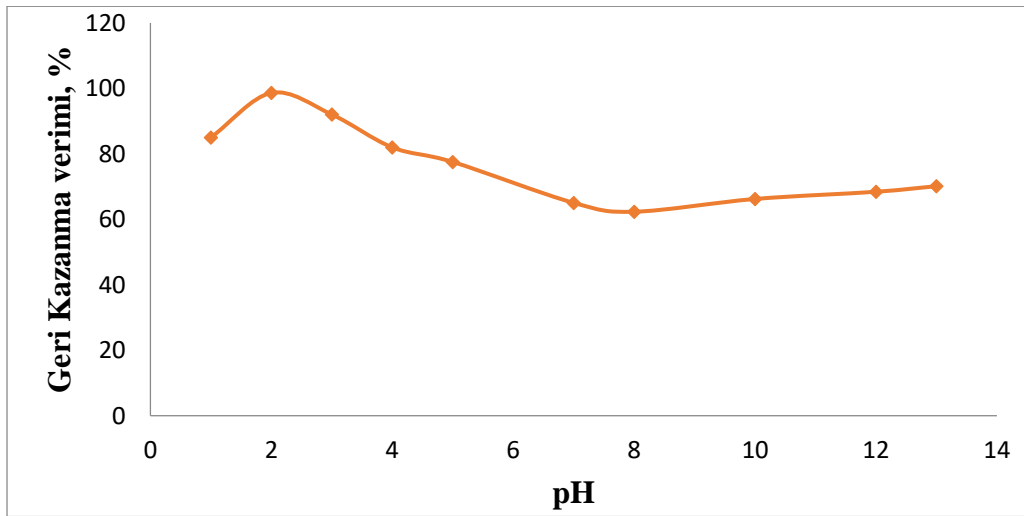
mL eklendi. Özütleme işlemi tamamlandıktan sonra alttaki faz alınıp 1 mL'ye etanol ile tamamlandı. Bu elde edilen çözeltideki Co (II) iyonları FAAS ile tayin edildi. Örnek çözeltisi hacmi 20 mL ve son çözelti hacmi 2 mL ise, son çözeltiye metal iyonunun tamamının geçtiği varsayılarak son çözeltideki kuramsal derişim hesaplandı.FAAS ile bulunan derişim, hesaplanan kuramsal derişime bölümünün 100 ile çarpılmasıyla % geri kazanma verimi hesaplandı.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi} = \frac{\text{FAAS ile bulunan derişim}}{\text{Kuramsal olarak hesaplanan derişim}} \times 100$$

Bulgular ve Tartışma

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

4

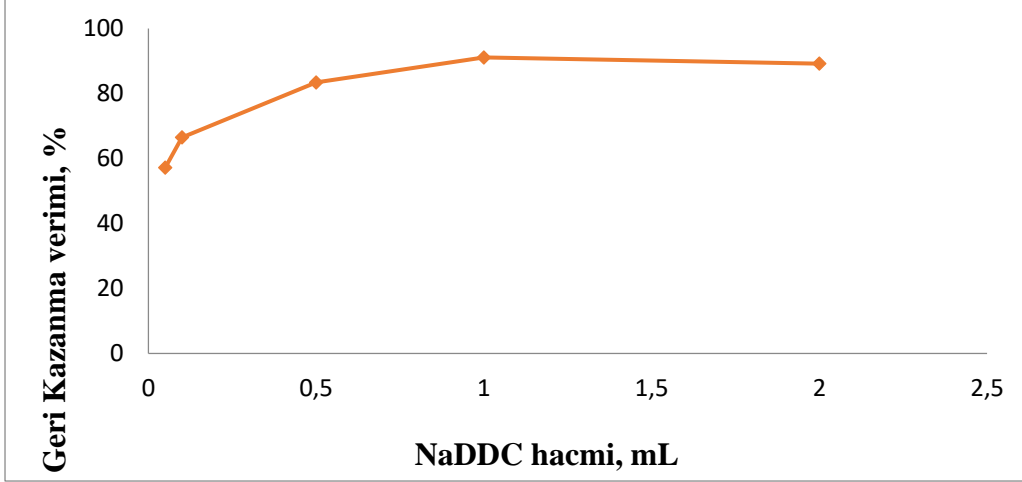


Şekil 1. Co(II) iyonlarının geri kazanım değerleri üzerine pH'nın etkisi

Şekil 1'de görüldüğü gibi Co(II) için kantitatif olarak geri kazanma değerleri en yüksek pH 2 çözeltisinin kullanılmasıyla elde edildi. Bundan dolayı Co(II) iyonları için optimum çalışma pH'sı 2 olarak belirlendi.

Ligand Miktarının Etkisi: Ligand miktarı, ekstraksiyon verimine etki eden diğer bir değişkendir. Bu çalışmada, ligand olarak sodyum dietildiyokarbamat(NaDDC) kullanıldı. Bu amaçla eklenen 0,01 M

NaDDC hacmi 0,05-2 mL aralığında değiştirilerek Co(II) iyonları ile kompleks oluşumu sağlandı. Ligand etkisi inceleme sonuçları şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2. Co (II) iyonlarının geri kazanma değerlerine NaDDC miktarının etkisi

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

5

Özütleme Çözücü Türünün Etkisi: Geliştirilen DLLME yönteminde, etil alkol dağıtıcı ortamında Co(II) iyonlarının geri kazanımına farklı özütleme çözücü türlerinin (Kloroform, Karbontetraklorür, Diklorometan) etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar çizelge 1’de verilmektedir.

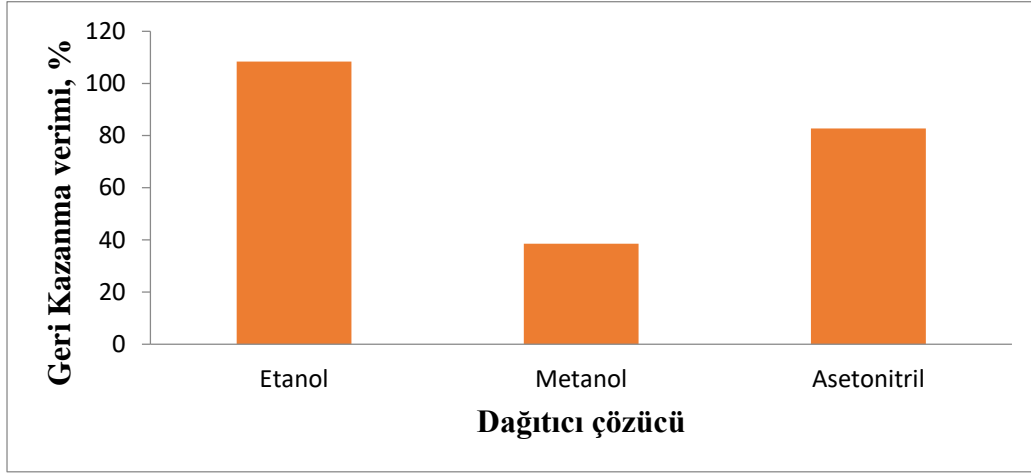
Çizelge 1. Co(II) iyonunun geri kazanıma ekstraksiyon çözücü türü etkisi

Özütleme Çözücüsü	Geri Kazanma verimi ^a , %
Karbontetraklorür	103 ± 4
Kloroform	89 ± 3
Diklorometan	64 ± 3

^aBeş ölçümün ortalaması ± standart sapma

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

Dağıtıcı (Dispersif) Çözücü Türünün Etkisi: Bu çalışmada dağıtıcı çözücü olarak etanol, metanol ve asetonitril çözücülerini kullanıldı ve geri kazanma verimine olan etkileri araştırıldı. Sonuçlar şekil 3’de verilmektedir.

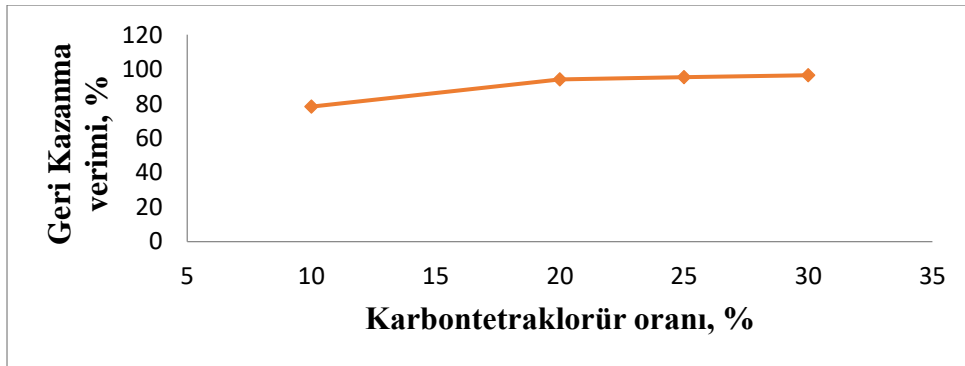


Şekil 3. Co(II) iyonlarının geri kazanma verimine dağıtıcı çözücü türünün etkisi

Şekil 3’ten görüldüğü gibi, dağıtıcı çözücü olarak, Co(II) için geri kazanma verimi en düşük olan metanoldür. Etanol kullanıldığında geri kazanım \geq % 95’tir. En yüksek geri kazanım değeri etanol kullanıldığında elde edildiği için Co(II) iyonları için dağıtıcı çözücü olarak etanol seçildi.

6

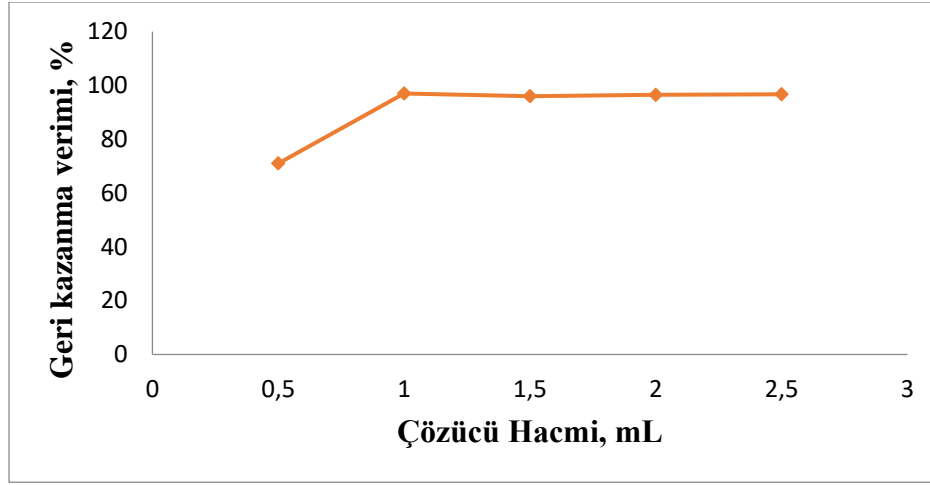
Özütleme Çözücü Oranının Etkisi: Dağıtıcı faz oran etkisi geri kazanma veriminin en yüksek olduğu pH 2’de ve etanol-karbondioksit karışımının hacimce %10 %20 %25 ve %30’luk karışımları kullanılarak denenmiştir. Alevli AAS ile son hacimdeki kobalta ait derişimler bulunmuş ve bu değerler yardımıyla % geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Şekil 4’te % geri kazanma verimi sonuçları verilmektedir.



Şekil 4. Co(II) iyonunun geri kazanımına CCl₄ oranının etkisi

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi Co(II) iyonlarının geri kazanma verimleri özütleme çözücü oranı %20 kullanıldığında % 95'in üzerindedir. Özütleme çözücü oranı % 10 kullanılarak yapılan çalışmada geri kazanım değeri düşüktür (\leq %90). Bu yüzden özütleme çözücü oranı % 20 olarak seçildi.

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



Şekil 5. Co(II) iyonunun geri kazanımına çözücü hacminin etkisi

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

Yabancı İyon Etkisi: Yöntemin gerçek numunelere uygulanma aşamasında ortamda bulunabilecek bazı alkali (Na^+ , K^+) ve toprak alkali (Ca^{2+} , Mg^{2+}) kationların geliştirilen dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemiyle zenginleştirilen Co(II) eser elementinin geri kazanma verimine etkisi incelendi. Ayrıca analizi yapılması düşünülen örneklerde olabilecek elementlerin Cd_{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} ve Cu^{2+} etkisi de incelendi. Özütleme sonrası metal iyonlarının geri kazanma verimine etkileri, Çizelge 2'de verilmektedir.

Çizelge 2. Kobaltın geri kazanma verimine bazı iyonların etkisi

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

Cu ²⁺	10	1	98 ± 3
	50	5	100 ± 3
	250	25	86 ± 2

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

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

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

9

Kobalt zenginleştirilmesi için belirlenen en uygun koşullarda kobalt miktarı belirli olan örneklerle işlemler uygulanmıştır. Bu işlemler yedi tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama geri kazanma verimi hesaplanarak yöntemin kesinliği tespit edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Co(II) iyonunun için geliştirilen yöntemdeki analitik değişkenler

Değişken	Değer
Gözlenebilme sınırı (LOD), µg/L N=20	41
Analitik gözlenebilme sınırı, µg/L (LOD/Zenginleştirme faktörü)	4,1
Tayin sınırı (LOQ), µg/L N=20	136
Analitik tayin sınırı, µg/L (LOQ/Zenginleştirme faktörü)	13,6
Ortalama geri kazanma verimi*, %	96 ± 3
Doğrusal çalışma aralığı, µg/L	136 - 5000

*% 95 güven seviyesinde 7 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

Gerçek örneklere uygulanması ve yöntemin doğruluğu: Geliştirilen yöntemin yapay örnekler için uygulanabilirliği belirlendikten sonra, yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için belgeli referans madde (CRM) analizleri ve katkılı örnek analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4. ve Çizelge 5’de verilmiştir. Çizelge 4.5. ve 4.6’dan anlaşılacağı üzere belgeli referans madde ve katkılı gerçek numune analizleri % 10’dan küçük bağıl hata ile belirlenmiştir. Hesaplanan hata ve bağıl standart sapma değerleri analitik kimya açısından kabul edilebilir seviyededir. Söz konusu örnek ortamlarında kobalt girişimden etkilenmeksizin tayin edilebilmektedir.

Çizelge 4. Belgeli referans maddede Co tayini

CRM	Belgeli Değer (µg/g)	Bulunan Değer (µg/g)	Bağıl hata (%)	BSS (%)
GBW-07605 Tea Leaves	0,18 ± 0,02	0,171 ± 0,006	- 5,0	3,5

Çizelge 5. Bazı gerçek örneklerde Co tayini

10

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

*%95 güven seviyesinde 5 ölçüm sonucunun ortalamasıdır.

**TSA: Tayin sınırının altında

Sonuç

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

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

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

Yapılan çalışmada kobalt elementi için geri kazanma verimi %96, gözlenebilme sınırı 41 $\mu g/L$, tayin sınırı 136 $\mu g/L$, zenginleştirme faktörü 10 kat şeklinde hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğunu kontrol edilirken, belgeli referans madde ve katkılı gerçek numune analizleri % 10'dan küçük bağıl hata ile belirlenmiştir. Kobaltın DLLME yöntemi ile zenginleştirilmesi ve FAAS ile tayini için geliştirilen yöntemin, literatürdeki diğer Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırılması Çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6. Yöntemin literatürdeki DLLME çalışmalarıyla karşılaştırılması

Teknik	LOD (μgL^{-1})	LR (μgL^{-1})	Referanslar
DLLME/Spectrophotometry	0.5	2-50	(Gharehbaghi,2008)
DLLME/ICP-OES	0.2	NR	(Dos Silva, 2012)
DLLME/FAAS	13	20-500	(Ojeda, 2014)
DLLME/FAAS	0.9	3-100	(Baliza,2009)
DLLME/FAAS	2.42	10-150	(Sorouraddin,2010)
IL-DLLME/FAAS	0.7	2-166	(Abdolmohammad-Zadeh,2010)
DU-LPME/FAAS	1.1	0.25-2.0	(Arain,2016)
DLLME/FAAS	41	136-5000	Bu çalışma

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

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

Kaynakça

- Abdolmohammad-Zadeh, H., Ebrahimzadeh, E. (2010). Determination of cobalt in watersamples by atomic absorption spectrometry after pre-concentration with a simple ionic liquid-based dispersive liquid- liquid micro-extraction methodology. *Central European Journal of Chemistry*, 8(3), 617-625.
- Altundağ, H.(2007). *Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği ile Talyum Türlendirme Çalışması*,Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- 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.
- Barahona, F., Gjelstad, A., Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E. (2010). Hollow fiber-liquid-phase microextraction of fungicides from orange juices. *Journal of Chromatography A*, 1217(13), 1989-1994.
- Dos Silva, E.S., Correia, L.O., Dos Santos, L.O., Dos Santos Vieira, E.V. and Lemo, V.A. (2012). Dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of cadmium, cobalt, lead and nickel in water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchim. Acta*, 178(3), 269-275.
- Gharehbaghi, M., Shemirani, F. and Baghdadi, M. (2008). Dispersive liquidliquid microextraction and spectrophotometric determination of cobaltin watersamples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88(7), 513-523.
- Ghiasvand, A.R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E. and Hashemi, P., (2005).Homogeneous liquid–liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum. *Talanta*, 66(4), 912-916.
- Minczevski, J., Chwastowska, J., and Dybezynski, R., (1982). *Separation andpreconcentration methods in inorganic trace analysis*.New York:John Willeyand Sons.
- Özkan, B.(2002). *İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr (VI) Tayinleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü, Kayseri, 63.

- Ojeda, C.B., Sánchez Rojas, F. (2014). Evaluation of dispersive liquidliquid microextraction for the determination of cobalt and cadmium by flame atomic absorptionspectrometry: application in water and food samples. *Sample Preparation*, 2(1), 13 -20.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani,S., (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquidliquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116(1-2), 1-9.
- Rezaee, M., Yamini, Y. and Faraji, M., (2010). Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2342-2357.
- Vandecasteele, C., and Block C.B., (1997). *Modern methods for trace element determination*.Chichester: John Wiley and Sons,1-7.
- Sorouraddin, M.H. Khoshmaram, L. (2010). Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption for determination of trace Ni and Coin water samples and vitamin B12.*Journal of the Chinese Chemical Society*, 57(6), 1346-1352.
- Zgoła-Grzeškowiak, A., Grzeškowiak, T., (2011). Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Trend Anal Chem*,, 30, 1382-1399.