

Mikroekstraksiyon Yöntemi ile Su Numunelerinde Paladyumun Spektrofotometrik Tayini

Zekeriyya BAHADIR^{1*}

Öz

Bu çalışmada, Pd²⁺ iyonlarının iyodür (I⁻) ile PdI₄²⁻ kompleksi oluşturarak, heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) yardımıyla kloroform fazına taşındığı ve spektrofotometre ile tayin edildiği bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ekstraksiyon verimliliğini etkileyen, pH, heksadesiltrimetilamonyum bromür konsantrasyonu, potasyum iyodür konsantrasyonu, kloroform hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi deneysel parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen şartlarda paladyum için tayin sınırı 19 µg L⁻¹, bağıl standart sapma %2,1 ve zenginleştirme faktörü ise 10 olarak bulunmuştur. Geliştirilen metodun doğruluğu, gerçek numunelere ekleme/geri kazanım testleriyle belirlenmiştir. Bu metot %94-106 geri kazanım değerleriyle, dere ve deniz suyu numunelerinde paladyum ekstraksiyonu ve tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Heksadesiltrimetilamonyum bromür, mikroekstraksiyon, paladyum.

Spectrophotometric Determination of Palladium in Water Samples by Microextraction Procedure

Abstract

A microextraction method has been developed for palladium based on the formation of an ion associate (PdI₄²⁻) between Pd²⁺ and iodide (I⁻), with the aid of hexadecyltrimethylammonium bromide as ligand, which is extractable to chloroform and determined by a spectrophotometer. Experimental parameters affecting the extraction efficiency such as pH, hexadecyltrimethylammonium bromide concentration, potassium iodide concentration, chloroform volume and foreign ion effect were optimized. The detection limit for palladium under optimized conditions was 19 µg L⁻¹, the relative standard deviation was 2.1%, and the enrichment factor was 10. The accuracy of the developed method was determined by addition/recovery tests to real samples. With 94-106% recovery values, this method has been successfully applied for the extraction and determination of palladium in stream and sea water samples.

Keywords: Hexadecyltrimethylammonium bromide, microextraction, palladium.

¹Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 28100, Giresun, zekeriyya.bahadir@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7035-1258>

1. Giriş

Paladyum (Pd), üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok sayıda ilaç ve kimyasal proseste kritik rol oynayan bir geçiş metalidir (Fanelli ve ark., 2016). Ayrıca, son yıllarda dişçilik, tıbbi cihazlar, mücevherat gibi alanlardaki kullanımı da artış göstermiştir (Liang ve ark., 2009). Paladyum aynı zamanda katalik dönüştürücülerde karbon monoksit ve azot oksit gibi gazların, daha az zararlı olan gazlara indirgenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Pouyan ve ark., 2016; Savignan ve ark., 2021). Bu geniş uygulama alanları ile paladyum, özellikle yol kenarındaki tozlarda, topraklarda, bitki ve sulara birikerek, çevreye ve organizmalara zarar verebilmektedir (Shamsipur ve ark., 2009). Bunun ötesinde, kükürt bağlama özelliğinden dolayı paladyum, DNA, RNA, B6 vitamini ve kazein gibi kükürt içeren biyomoleküllerle koordine olabilir. Sonuç olarak, PdCl₂ ve Pd(CH₃COO)₂ gibi paladyum bileşiklerinin aşırı alımı; astım, saç dökülmesi, mide bulantısı, kardiyovasküler ve hatta kanser gibi birçok ciddi sağlık sorununa neden olabilir (Crosera ve ark., 2018; Chen ve ark., 2018; Bengtsson, 2019). Bu nedenle, çevresel ve biyolojik sistemlerde paladyum miktarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Literatürde, paladyum konsantrasyonunun tespiti için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) (Taher ve ark., 2014; Khayatian ve Sharifi, 2014), indüktif eşleştirilmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) (Gao ve Zhang, 2015) ve indüktif eşleştirilmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) (Suoranta ve ark., 2016) gibi analitik teknikler sıklıkla kullanılmıştır. Bu tekniklerle birlikte, ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi (UV-vis) kullanımı basit, maliyeti düşük ve ölçüm kesinliğinin yüksek olması nedeniyle ağır metallerin tayinlerinde hala etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Okoye ve ark., 2013; Shokoufia ve ark., 2007; Vaezzadeh ve ark., 2017). Bu gelişmiş analitik tekniklere rağmen, tayini yapılacak türün analizi bozabilecek diğer yüksek konsantrasyonlardaki türlerle bir arada bulunduğu ortamın etkisinden dolayı analitlerin kesin konsantrasyonlarının tespiti için tayin öncesinde bir önzenginleştirme adımına sıklıkla ihtiyaç duyulmaktadır (Andruch ve ark., 2012; Zang ve ark., 2009; Dadfarnia ve ark., 2013). Son yıllarda, organik çözücü kullanımını en aza indiren, basit, hızlı ve çevre dostu ön-zenginleştirme yöntemlerine odaklanılmaktadır. Bu yönelimler arasında özellikle sıvı-faz mikroekstraksiyon ve katı-faz mikroekstraksiyon yöntemleri dikkat çekmektedir (Abdi ve ark., 2020; Ezoddin ve ark., 2016; Kasa ve ark., 2019). Genel anlamıyla sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinde, analiti içeren çözeltiye sudan daha ağır veya daha hafif olan ekstraksiyon çözücüsü (kloroform ve dodekanol gibi) mikrolitre seviyelerinde eklenir ve tayini yapılacak olan analit bu çözücüde zenginleştirilir. Daha sonra organik fazda zenginleştirilen analit, uygun enstrümental teknik ile tayin edilir. Bu yöntemlerde ekstraksiyon çözücünün su ile karışabilmesi için ortama dağıtıcı sıvı olarak metanol ve etanol gibi organik çözücüler de ilave edilebilir (Yan ve Wang, 2013; Kocúrová ve ark., 2012; Rezaee ve ark., 2010).

Bu çalışmada, çevresel su numunelerinde paladyum iyonlarının zenginleştirilmesi için basit ve etkili bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Ölçüm aşaması için araştırma laboratuvarlarında kolaylıkla bulunabilecek, kullanımı basit ve sarfiyat giderleri çok düşük olan ultraviole görünür bölge spektrofotometre (UV-vis) cihazı kullanılmıştır. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde, paladyum iyonları (Pd^{2+}) potasyum iyodür (KI) ile PdI_4^{2-} anyonik formuna dönüştürülerek katyonik yüzey aktif madde (heksadesiltrimetilamonyum bromür, CTAB) ile kloroform fazına ekstrakte edilmiştir. Tayin için gerekli analitiksel parametreler incelendikten sonra geliştirilen metot, dere ve deniz sularından paladyum iyonlarının zenginleştirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

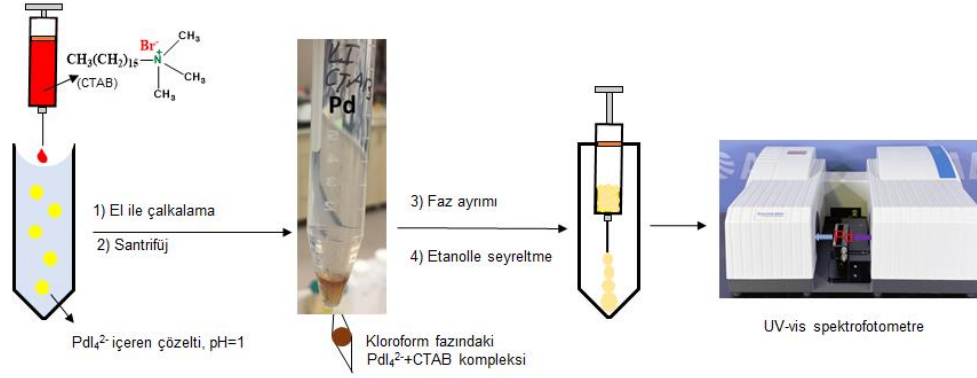
2. Materyal ve metot

2.1. Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

1000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ standart çözeltisi, potasyum iyodür (KI, Emsure®), heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), nitrik asit (%65'lik HNO₃), hidroklorik asit (%37'lik HCl), kloroform ve etanol Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) temin edilmiştir. Tüm ölçümler, Evolution Array (Thermo Fisher Scientific) marka ultraviole görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Çözeltilerde faz ayrımını elde etmek için Kubota 4200 model santrifüj (Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan) cihazı kullanılmıştır. Ultra saf su, Merck-Millipore Direct-Q® 8UV (Merck, Almanya) sisteminden elde edilmiştir.

2.2. Geliştirilen yöntem

Geliştirilen mikroekstraksiyon metodu için, 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) içeren model çözeltinin pH değeri nitrik asitle 1 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹) ve ardından 180 µL kloroform (CHCl₃) eklenerek ve çözelti birkaç saniye elle çalkalanmıştır. Çözelti daha sonra 3 dakika 3000 rpm'de santrifüjlenmiş ve kloroform fazı hafif kahverengi şeklinde deney tüpünün dibinde toplanmıştır. Sulu faz cam pipet yardımıyla kolayca dekante edildikten sonra kloroform fazı etanolla 1 mL'ye seyreltilmiş ve paladyum içeriği kuvars mikroküvet yardımı ile spektrofotometre cihazı kullanılarak 250-600 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür. Geliştirilen metodun akım şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin şematik gösterimi

2.3. Örnek hazırlama

Çalışmada kullanılan deniz ve dere suyu (Güre Deresi) örnekleri Giresun ilinde toplanmış ve her bir numune safsızlıkları gidermek için 0.45 µm membran filtre kullanılarak süzülmüştür. Daha sonra bu su örneklerine, paladyum içeriğinin belirlenmesi için geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır.

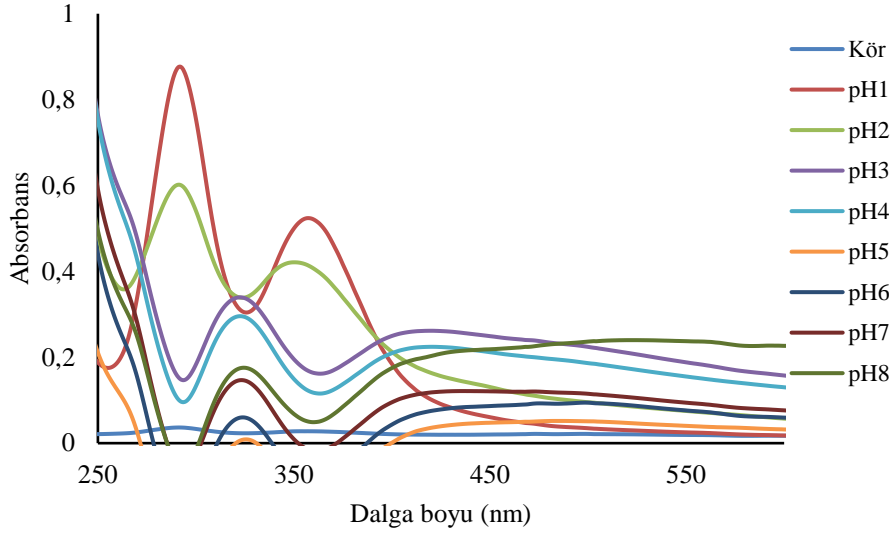
3. Bulgular

Bu çalışmada geliştirilen mikroekstraksiyon yöntemi iki ana basamakta açıklanabilir; ilk adımda, asidik ortamda Pd²⁺ iyonları KI ile etkileşip PdI₄²⁻ kompleksi oluşturmuş, ikinci adımda ise oluşan bu kompleks katyonik yüzey aktif madde olan CTAB ile etkileşerek kloroform fazına taşınmıştır. Paladyum iyonlarını da içeren kloroform fazı etanol ile seyreltildikten sonra elde edilen çözelti, spektrofotometre cihazı ile 250-600 nm aralığında taranmıştır. Elde edilen verilerden paladyum için maksimum absorpsiyon değerinin görüldüğü dalga boyu 293 nm olarak kaydedilmiştir. Geliştirilen metodun performansı, deneysel koşullara bağlı olduğundan ortam pH'ı, katyonik yüzey aktif madde miktarı, ekstraksiyon çözücüsü hacmi, potasyum iyodür miktarı ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler dikkatlice çalışılmıştır.

3.1. pH etkisi

Çözeltinin pH dengesi, ekstraksiyon verimliliği için önemli bir husustur. Bu çalışma için paladyum iyonlarının geri kazanım değerleri üzerine pH etkisi 1-8 aralığında çalışılmıştır. Paladyum için absorpsiyonun, pH=1 değerinden sonra azaldığı Şekil 2'de görülmektedir. Bu durum, yüksek pH değerlerinde paladyum ile iyodür arasındaki kompleksin kararlılığın düşük olması şeklinde

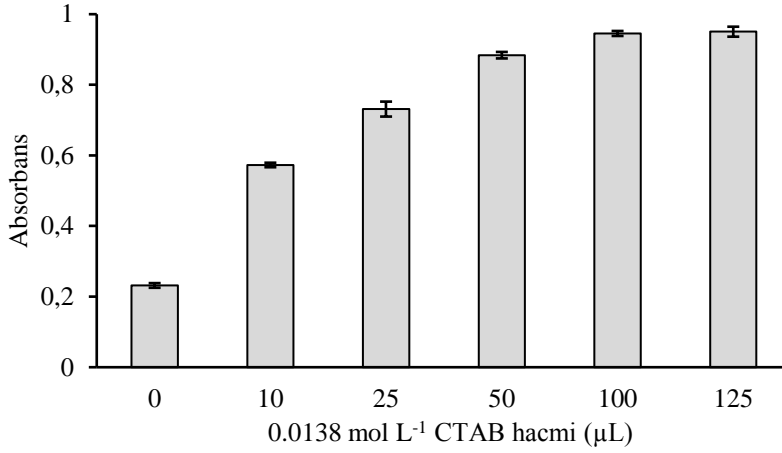
açıklanabilir. Bu açıdan, model çözeltinin pH değeri tüm çalışma boyunca 1 olarak optimize edilmiştir.



Şekil 2. pH değerinin paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃).

3.2. Heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) miktarı etkisi

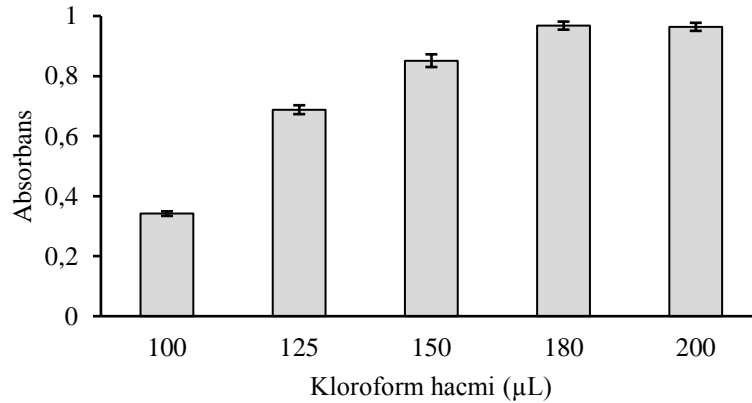
Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminde, PdI₄²⁻ iyon çiftinin katyonik yüzey aktif madde olmadan kloroform fazına çok az taşındığı görülmüştür. CTAB varlığında ise paladyum iyonlarının organik faza taşınmasının daha yüksek oranda gerçekleştiği Şekil 3'de gösterilmiştir. CTAB konsantrasyonu arttıkça, paladyum için elde edilen absorbans değerinin arttığı ve daha sonra sabitlendiği görülmektedir. Bunun nedeni, nötral CTAB-PdI₄²⁻ kompleksinin anyonik PdI₄²⁻ kompleksine oranla, kloroform fazına taşınmasının daha yüksek olması ile açıklanabilir. Bu nedenle elde edilen sonuçlar ile birlikte CTAB (0,0138 mol L⁻¹) hacmi 100 µL olarak seçilmiştir.



Şekil 3. CTAB konsantrasyonunun paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Hata çubukları, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

3.3. Ekstraksiyon çözücü ve hacmi etkisi

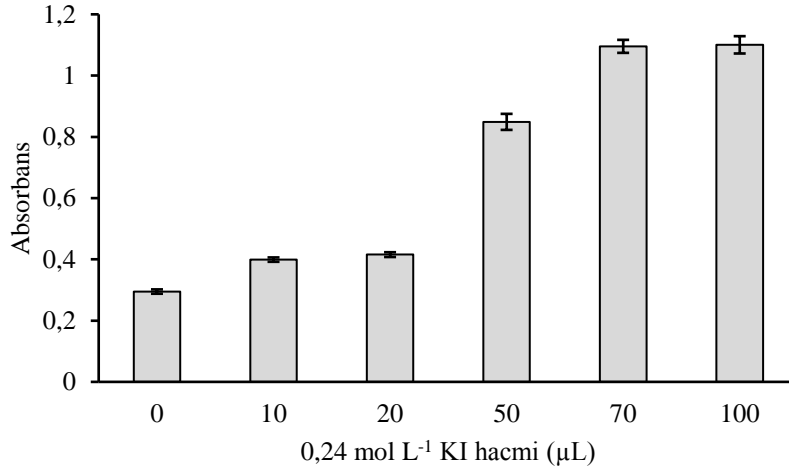
Bu çalışmada polarite indeksi ve ekstraksiyon verimliliği göz önünde bulundurularak ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform kullanılmıştır. Literatür incelendiğinde, ekstraksiyon çözücüsünün sulu fazda dağılmasını arttırmak için metanol ve etanol gibi polar karakterli dağıtıcı sıvılar kullanıldığı görülmektedir (Mohammadi ve ark., 2010). Fakat bu çalışmada ekstraksiyon çözücüsünün sulu fazda dağılmasını sağlamak için el ile çalkalama metodu kullanılmıştır. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroformun hacmi 50-200 µL arasında incelenmiştir. Düşük hacimde kloroform kullanıldığında paladyum için elde edilen absorbans değerinin düşük olduğu Şekil 4’de görülmektedir. Bunun nedeni düşük hacimdeki kloroformun sulu çözeltinin her noktasına dağılmadığı ve CTAB-Pd yapısını yeterince hapsedemediği şeklinde açıklanabilir. Bu veriler ışığında kloroform hacmi 180 µL olarak optimize edilmiştir.



Şekil 4. Kloroform hacminin paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹). Hata çubukları, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

3.4. Potasyum iyodür etkisi

Geliştirilen bu mikroekstraksiyon yönteminde, KI varlığı büyük önem arz etmektedir. Ortamda KI olmadığında, Pd²⁺ iyonlarının katyonik karakterdeki CTAB'e bağlanması gerçekleşmemektedir. Bu açıdan KI (0,24 mol L⁻¹) konsantrasyonu 0-100 µL arasında çalışılmıştır. Şekil 5'de gösterilen verilerden, 70 µL KI miktarı optimum olarak seçilmiştir.



Şekil 5. Potasyum iyodür konsantrasyonunun paladyum iyonlarının ekstraksiyonu üzerine olan etkisi. Deneysel koşullar: 10 mL Pd²⁺ (200 µg L⁻¹) çözeltisi, pH=1, 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Hata çubukları, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

3.5. Yabancı iyon etkisi

Geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin paladyum iyonları seçiciliği, yabancı iyon açısından incelenmiştir. Deniz ve dere sularında doğal olarak bulunabilecek klorür, sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi iyonların paladyumun geri kazanım değerleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ek olarak iyodür anyonu ile reaksiyon verebilecek altın, platin, gümüş, kurşun, cıva, kadmiyum iyonları ile birlikte çinko ve bakır iyonlarının da paladyumun ekstraksiyonu üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada katyonik yüzey aktif madde olarak heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanıldığından, CTAB ile potansiyel olarak bağlanma özelliği gösterebilecek fosfat, sülfat, nitrat ve florür gibi anyonik türlerin, metodun paladyum seçiciliği üzerine olan etkileri de incelenmiştir. Katyonik ve anyonik iyonların paladyum ekstraksiyonu üzerine olan etkileri Tablo 1 de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlardan çalışılan tüm türlerin, paladyumun kantitatif geri kazanımı üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu veriler ayrıca geliştirilen mikroekstraksiyon yönteminin paladyum iyonları için seçici olduğunu da göstermektedir.

Tablo 1. 200 µg L⁻¹ Pd²⁺ iyonlarının ekstraksiyonu üzerine yabancı iyonların etkisi. Deneysel koşullar: pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Geri kazanım değerleri, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

İyon	Eklendiği tuz	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	%Geri kazanım
Na ⁺	NaCl	20.000	106±3
K ⁺	KNO ₃	15.000	103±3
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	1000	98±4
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	97±3
Au ³⁺	HAuCl ₄	1	105±4
Pt ²⁺	Pt(NO ₃) ₂	2	96±2
Hg ²⁺	Hg(NO ₃) ₂	2	97±3
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	2	96±2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	2	99±3
Zn ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	5	95±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	2	96±2
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	5	97±2
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	500	95±2
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	500	98±3
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	3000	99±3
F ⁻	NaF	2000	94±1
Cl ⁻	NaCl	30.000	103±3

3.6. Analitik performans

Metodun bağıl standart sapması;

$$\%BSS = \frac{\text{Pd için elde edilen absorbans sinyallerinin ortalama standart sapması}}{\text{Pd için elde edilen ortalama absorbans sinyali}} \times 100$$

10 mL 200 µg L⁻¹ Pd²⁺ içeren çözeltiliye geliştirilen mikroekstraksiyon metodunun 8 kez uygulanmasıyla % 2,1 olarak hesaplanmıştır. Tayin sınırı (TS), içeriğinde Pd²⁺ iyonlarının olmadığı çözeltiliye, metodun 8 kez uygulandıktan sonra elde edilen absorbans sinyallerinin ortalama standart sapma değerlerinin 3 katı alınarak (TS= 19 µg L⁻¹ Pd²⁺) hesaplanmıştır. Geliştirilen metot için zenginleştirme faktörü (10/1= 10), model çözeltinin hacminin (10 mL), ekstraksiyon metodu sonrasında elde edilen ve spektrofotometrede ölçülen son çözelti hacmine (1 mL) bölünerek hesaplanmıştır.

3.7. Gerçek numune uygulaması

Deneysel parametreleri optimize edilen metodun doğruluğu, gerçek numunelere uygulanan ekleme/geri kazanım testleriyle kontrol edilmiştir. Bu amaçla dere ve deniz suyu numunelerine 50 µg L⁻¹ ve 100 µg L⁻¹ Pd²⁺ iyonları eklenmiş ve elde edilen absorbans değerleri kontrol çözeltilerinin

absorbans değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ekleme geri kazanım değerlerinin %94-106 aralığında olduğu Tablo 2’de görülmektedir. Elde edilen veriler, geliştirilen bu yeni ve basit mikroekstraksiyon yönteminin, su numunelerinde paladyum iyonlarının tayini için başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Tablo 2. Ekleme/geri kazanım yöntemiyle gerçek su numunelerinde paladyum konsantrasyonunun belirlenmesi. Deneysel koşullar: 10 mL su örneği, pH=1, 70 µL KI (0,24 mol L⁻¹), 100 µL CTAB (0,0138 mol L⁻¹), 180 µL kloroform (CHCl₃). Geri kazanım değerleri, üç tekrar deney ile 293 nm de okunan absorbans değerlerinin standart sapması ile hesaplanmıştır.

Örnek	Eklenen Pd ²⁺ (µg L ⁻¹)	Ölçülen Pd ²⁺ (µg L ⁻¹)	(%) Geri kazanım
Dere suyu	0	T.S.A	-
	100	97	97±2
	200	96	96±2
Deniz suyu	0	T.S.A	-
	100	105	105±3
	200	210	106±3

T.S.A: Tayin sınırının altında

4. Sonuç

Bu çalışmada, paladyum iyonlarının su numunelerinden zenginleştirilmesi ve tayin edilmesi için basit ve hızlı bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Metodun avantajları şöyle sıralanabilir;

- Dağıtıcı sıvı olarak metanol ve etanol gibi organik çözücüler kullanılmamıştır. Ekstraksiyon işlemi elle çalkalama süretiyle gerçekleştirilmiştir.
- Paladyum ölçümleri için literatürdeki pahalı teknikler yerine, kullanımı basit ve sarfiyat giderleri düşük olan spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.
- Potasyum iyodürün paladyum iyonları ile oluşturduğu kararlı anyonik kompleks sayesinde, paladyumun diğer ağır metaller (altın, platin, cıva, kurşun gibi) varlığında seçici şekilde tayini gerçekleştirilmiştir.

Analitik özellikleri ile geliştirilen bu mikroekstraksiyonu yönteminin, su numunelerinde paladyum tayini için yeni bir alternatif olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi (Proje no: 250221-24) Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abdi, K., Ezoddin, M., Pirooznia, N. (2020). Temperature-controlled liquid-liquid microextraction using a biocompatible hydrophobic deep eutectic solvent for microextraction of palladium from catalytic converter and road dust samples prior to ETAAS determination, *Microchemical Journal*, 157, 104999.
- Andruch, V., Kocúrová, L., Balogh, I. S., and Škrlíková, J. (2012). Recent advances in coupling single-drop and dispersive liquid-liquid microextraction with UV-vis spectrophotometry and related detection techniques, *Microchemical Journal*, 102, 1-10.
- Bengtsson, G. (2019). Hypothetical Thresholds for Effects of Platinum Group Elements. *Environment and Pollution*, 8, 39-53.
- Chen, T., Zhao, C.-Q., and Han, L.-B. (2018). Hydrophosphorylation of Alkynes Catalyzed by Palladium: Generality and Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 140(8), 3139-3155.
- Crosera, M., Mauro, M., Bovenzi, M., Adami, G., Baracchini, E., Maina, G., Filon, F. L. (2018). In vitro permeation of palladium powders through intact and damaged human skin. *Toxicology Letters*, 287, 108-112.
- Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., and Amirkavei, M. (2013). Ultrasound-assisted emulsification-solidified floating organic drop microextraction combined with flow injection-flame atomic absorption spectrometry for the determination of palladium in water samples. *Turkish Journal of Chemistry*, 37, 746-755.
- Ezoddin, M., Abdi, K., Lamei, N. (2016). Development of air assisted liquid phase microextraction based on switchable-hydrophilicity solvent for the determination of palladium in environmental samples. *Talanta*, 153, 247-252.
- Fanelli, M., Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Micheloni, M., and Paoli, P. (2016). New trends in platinum and palladium complexes as antineoplastic agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 310, 41-79.
- Gao, R., and Zhang, N. (2015). ICP-OES Determination of Palladium in Palladium Jewellery Alloys Using Yttrium Internal Standard. *Atomic Spectroscopy*, 36(5), 216-220.
- Kasa, N. A., Sel, S., Özcan, B. Ç., Bakırdere, Sezgin. (2019). Determination of palladium in soil samples by slotted quartz tube-flame atomic absorption spectrophotometry after vortex-assisted ligandless preconcentration with magnetic nanoparticle-based dispersive solid-phase microextraction. *Environmental Monitoring and Assessment*. 191, 692.
- Khayatian, G., and Sharifi, K. (2014). Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for determination of palladium in water samples using dicyclohexano-18-crown-6 as extracting agent. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 79, 185-191.
- Kocúrová, L., Balogh, I. S., Šandrejová, J., and Andruch, V. (2012). Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review. *Microchemical Journal*, 102, 11-17.
- Liang, P., Zhao, E., and Li, F. (2009). Dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration of palladium in water samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 77, 1854-1857.
- Mohammadi, S. Z., Afzali, D., Taher, M. A., and Baghelani, Y. M. (2010). Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction. *Microchimica Acta*, 168, 123-128.
- Okoye, C. O. B., Chukwunke, A. M., Ekere, N. R., and Ihedioha, J. N. (2013). Simultaneous ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometric quantitative determination of Pb, Hg, Cd, As and Ni ions in aqueous solutions using cyanidin as a chromogenic reagent. *International Journal of Physical Sciences*, 8(3), 98-102.
- Pouyan, M., Bagherian, G., and Goudarzi, N. (2016). Determination of ultra-trace palladium (II) in water, soil, and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction-atomic absorption spectrometry using 2-mercaptopbenzimidazole as a complexing agent. *Microchemical Journal*, 127, 46-51.

- Rezaee, M., Yamini, Y., and Faraji, M. (2010). Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2342-2357.
- Savignan, L., Faucher, S., Chery, P., and Lespes, G. (2021). Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state. *Chemosphere*, 271, 129517.
- Shamsipur, M., Ramezani, M., and Sadeghi, M. (2009). Preconcentration and determination of ultra trace amounts of palladium in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta*, 166, 235-242.
- Shokoufia, N., Shemirani, F., and Assadi Y. (2007). Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt. *Analytica Chimica Acta*, 597, 349-356.
- Suoranta, T., Bokhari, S. N. H., Meisel, T., Niemelä, M., and Perämäki, P. (2016). Elimination of Interferences in the Determination of Palladium, Platinum and Rhodium Mass Fractions in Moss Samples using ICP-MS/MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(4), 559-569.
- Taher, M. A., Daliri, Z., and Fazelirad, H. (2014). Simultaneous extraction and preconcentration of copper, silver and palladium with modified alumina and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Chinese Chemical Letters*, 25(4), 649-654.
- Vaezzadeh, M., Shemirani, F., and Majidi, B. (2010). Microextraction technique based on ionic liquid for preconcentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological samples, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1455-1460.
- Yan, H., and Wang, H. (2013). Recent development and applications of dispersive liquid-liquid microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1295, 1-15.
- Zang, X.-H., Wu, Q.-H., Zhang, M.-Y., XI, G.-H., and Wang, Z. (2009). Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(2), 161-168.