

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**DİKOBALT NİKEL BORAT İNORGANİK TUZU  
KULLANILARAK BAZI METALLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BURAK ÇAKIR**

**BALIKESİR, ŞUBAT - 2015**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**DİKOBALT NİKEL BORAT İNORGANİK TUZU  
KULLANILARAK BAZI METALLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BURAK ÇAKIR**

**BALIKESİR, ŞUBAT - 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Burak ÇAKIR** tarafından hazırlanan “**DİKOBALT NİKEL BORAT İNORGANİK TUZU KULLANILARAK BAZI METALLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20.02.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç. Dr. Sema BAĞDAT



Üye  
Doç. Dr. Elif TÜMAY ÖZER



Üye  
Yrd. Doç. Dr. Berna BÜLBÜL



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2014/119 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**DİKOBALT NİKEL BORAT İNORGANİK TUZU KULLANILARAK BAZI  
METALLERİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
BURAK ÇAKIR  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. SEMA BAĞDAT)**

**BALIKESİR, ŞUBAT - 2015**

Bu çalışmada,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği kullanılarak, Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile doğal su örneklerinden önderiştirilmesi için yeni, hızlı, ucuz ve alternatif bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Metal iyonlarının tayini için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır.

Sorpsiyon ve elüsyon işlemleri üzerinde etkisi olan, pH, örnek hacmi, karıştırma süresi ve elüsyon çözeltisinin derişimi parametreleri incelenmiş ve önderiştirme için uygun koşullar belirlenmiştir. Ön çalışma sonuçlarına göre Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) için örnek çözeltilerin uygun pH değerleri sırasıyla 4,0; 7,0; 5,5 ve 5,0 olduğu görülmüştür. İyonların sorbent yüzeyinde tutunması için gerekli sürenin tespiti çalışmasının sonuçlarına göre Fe(III) iyonu için 30 dak., Cu(II) iyonu için 10 dak., Cr(III) iyonu için 5 dak. ve Pb(II) iyonu için 60 dak. karıştırma süresinin gerekli olduğu görülmüştür. Elüsyon işleminde, Cu(II) iyonu için 0,1 mol/L  $\text{HNO}_3$ , Cr(III) ve Pb(II) iyonları için 0,1 mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  çözeltilerinin kullanımının uygun olduğuna karar verilmiştir. Fe(III) iyonu sorbent üzerinde kuvvetli bir şekilde tutunduğundan elüsyonu için uygun bir çözelti bulunamamıştır. Geliştirilen yöntemde, önderiştirme katsayısı, Cr(III) iyonu için 10; Pb(II) iyonu için 4 ve Cu(II) iyonu için 2 olarak belirlenmiştir.

Yöntemin doğruluğu, standart çözeltilerin uygun koşullarda analizi yapılarak test edilmiştir. Geri kazanım değerleri Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla % 104,0; % 103,3 ve % 100,3 olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem, bilinen miktarda standart metal iyonu çözeltisi eklenmiş ve eklenmemiş çeşitli doğal su örneklerinin analizi için kullanılmıştır. 5 farklı su örneği için gerçekleştirilen uygulamalarda, Cu(II) iyonu için % 100,1 - 109,5; Cr(III) iyonu için % 96,2 - 106,9; Pb(II) iyonu için % 97,7 - 101,2 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Katı faz ekstraksiyonu, önderiştirme, inorganik sorbent, FAAS, doğal su örnekleri

## **ABSTRACT**

### **PRECONCENTRATION OF SOME METALS USING BY NICKEL BORATE INORGANIC SORBENT**

**MSC THESIS**

**BURAK ÇAKIR**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. SEMA BAĞDAT)**

**BALIKESİR, FEBRUARY 2015**

In this study, development of a novel, fast, cheap and alternative enrichment technique is purposed for preconcentration of Fe(III), Cu(II), Cr(III) and Pb(II) ions by solid phase extraction from natural water samples using  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  compound. Flame atomic absorption spectrometer (FAAS) is utilized for determination of the ions.

pH, sample volume, shaking time and concentration of eluent parameters that were affecting sorption and elution processes, examined and appropriate experimental conditions were determined. According to preliminary tests, pH of sample solution was decided as 4.0, 7.0, 5.5 and 5.0 for Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II), respectively. According to the test of contact time between ions and sorbent, it is observed that, 30 min. for Fe(III), 10 min. for Cu(II), 5 min. Cr(III) and 60 min. Pb(II) shaking times were required. In elution step, it is decided that usage of 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  for Cu(II) and 0.1 mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  for Cr(III) and Pb(II) were compatible. Due to vigorously sorption of Fe (III) ions on the sorbent, suitable eluent could not be found. The preconcentration factors were found as 10 for Cr(III), 4 for Pb(II) and 2 for Cu(II) by developed method.

The accuracy of the method was verified by analysis of the standard solutions in appropriate conditions. The recoveries were determined as 104.0 %, 103.3 % and 100.3 % for Cu(II), Cr(III) ve Pb(II), respectively. The developed method was used for analysis of spiked and unspiked natural water samples. The recovery results were in the range of 100.1 – 109.5 % for Cu(II), 96.2 – 106.9 % for Pb(II) and 97.7 – 101.2 % for Cr(III) in five real sample analysis.

**KEYWORDS:** Solid phase extraction, preconcentration, inorganic sorbent, FAAS, natural water samples

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Buharlaştırma.....	3
2.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme.....	4
2.3 Flotasyon.....	5
2.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu .....	5
2.5 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu.....	6
2.6 Elektro Analitik Teknikler .....	7
2.7 Katı Faz Ekstraksiyonu .....	7
2.8 İnorganik Sorbentlerin Önderiştirme Amaçlı Kullanımı .....	9
2.9 Çalışmanın İçeriği.....	10
2.10 Analitik Parametreler .....	11
2.10.1 Doğruluk ( <i>Accuracy</i> ).....	11
2.10.2 Kesinlik ( <i>Precision</i> ), Tekrarlanabilirlik ( <i>Repeatability</i> ) ve Uyarlık ( <i>Reproducibility</i> ) .....	12
2.10.3 Duyarlık ( <i>Sensitivity</i> ).....	13
2.10.4 Özgüllük ( <i>Specificity</i> ) ve Seçicilik ( <i>Selectivity</i> ).....	13
2.10.5 Uyumluluk ( <i>Ruggedness</i> ) ve Sağlamlık ( <i>Robustness</i> ) .....	14
2.10.6 Doğrusal Aralık (Dinamik Çalışma Aralığı).....	14
<b>3. ARAÇLAR VE YÖNTEM .....</b>	<b>15</b>
3.1 Deneylede Kullanılan Cihazlar.....	15
3.2 Deneylede Kullanılan Kimyasallar.....	16
3.3 Metal Standart Çözeltilerinin Hazırlanması.....	17
3.4 $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ İnorganik Tuzunun Sentezi .....	17
3.5 Örneklerin Alınması ve Saklanması .....	18
3.6 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması .....	19
3.7 $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ Kullanılarak Su Bazlı Örneklerden Metal İyonlarının Önderiştirilmesi.....	19
3.8 Batch Çalışmaları.....	20
3.8.1 Önderiştirme Prosedürü.....	20
3.8.1.1 Sorpsiyon İşlemi .....	20
3.8.1.2 Elüsyon İşlemi.....	21
3.8.2 Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi.....	21
3.8.3 Sorpsiyon Üzerine Süre Etkisi .....	22
3.8.4 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi.....	22
3.8.5 Elüsyon Çözeltisinin Seçimi .....	22
3.8.6 Örnek Hacminin Etkisi.....	23
3.8.7 İyonik Şiddet Etkisi.....	23

3.8.8	Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi.....	23
3.8.9	Standart Çözelti ile Yöntemin Doğruluğunun Kontrolü .....	24
3.8.10	Geliştirilen Yöntemin Doğal Su Örneklerine Uygulanması .....	24
3.8.11	Geliştirilen Yöntemin Atık Sularda Fe İyonunun Uzaklaştırılması .....	24
<b>4.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>26</b>
4.1	FAAS Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafikleri.....	26
4.2	Batch Metodu ile $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ Üzerine Sorpsiyon Çalışmaları.....	29
4.2.1	En Uygun Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi.....	29
4.2.2	Sorpsiyona Karıştırma Süresinin Etkisi .....	32
4.2.3	Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi Çalışmaları .....	33
4.2.4	Elüsyon Çözeltilerinin Seçimi.....	35
4.2.5	Örnek Hacminin Etkisi ve Önderiştirme Katsayısının Belirlenmesi .....	40
4.2.6	Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırı(LOQ).....	42
4.2.7	İyonik Şiddetin Etkisi.....	42
4.2.8	Standart Çözeltiler ile Yapılan Uygulamalar .....	43
4.2.9	Gerçek Örnek Uygulamaları .....	44
4.2.10	Geliştirilen Yöntemin Atık Sulardan Fe Giderimi için Uygulaması.....	46
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>47</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>50</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi. ....	8
Şekil 2.2: Kalibrasyon grafiği örneği. ....	14
Şekil 4.1: Absorbansın krom, demir, bakır ve kurşun metal iyonları derişimlerine karşı değişim grafiği. ....	27
Şekil 4.2: Absorbansın krom metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği. ....	28
Şekil 4.3: Absorbansın bakır metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği. ....	28
Şekil 4.4: Absorbansın kurşun metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği. ....	29
Şekil 4.5: Absorbansın demir metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği. ....	29
Şekil 4.6: Sorpsiyon veriminin yüklenen metal iyonu miktarına bağlı değişimi. ....	31
Şekil 4.7: Önderiştirme üzerine pH etkisi. ....	34
Şekil 4.8: Sorpsiyon üzerine farklı pH'larda süre etkisi. ....	35
Şekil 4.9: Sorbentin 0,1 M HNO <sub>3</sub> etkisi. ....	36
Şekil 4.10: Sorbentin 0,1 M CH <sub>3</sub> COOH etkisi. ....	37
Şekil 4.11: Sorbentin 0,1 M HCl etkisi. ....	37
Şekil 4.12: Metal iyonları için elüsyon verimi-elüsyon reaktifi ilişisini belirten grafikler. ....	39
Şekil 4.13: Örnek hacmine bağlı metal iyonlarına ait sorpsiyon veriminin izlenmesi ve önderiştirme katsayısı. ....	41

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 3.1:</b> FAAS çalışma koşulları.....	15
<b>Tablo 3.2:</b> Çözeltilerin kapasite, süre, pH ve elüsyon işlemlerinde ve sorbent sentezi için kullanılan kimyasallar.....	16
<b>Tablo 3.3:</b> Stok metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar.....	17
<b>Tablo 3.4:</b> Stok çözeltilerin hazırlanması.....	17
<b>Tablo 3.5:</b> İnorganik sorbentin kül fırınında sentezlenme aşamaları.....	18
<b>Tablo 3.6:</b> Kalibrasyon için metal iyonlarının derişim aralığı.....	19
<b>Tablo 4.1:</b> Metal iyonu çözeltilerinin derişim ve FAAS ile alınan sinyaller.....	26
<b>Tablo 4.2:</b> En uygun çalışma çözeltilisinin derişiminin belirlenmesi çalışmasına ait deneysel veriler.....	30
<b>Tablo 4.3:</b> Metal iyonlarının sorpsiyon verimi üzerinde süre etkisi (n:3).....	32
<b>Tablo 4.4:</b> Metal iyonlarının sorpsiyon verimi üzerinde pH etkisi (n:3).....	33
<b>Tablo 4.5:</b> Metal iyonlarının uygun koşullardaki pH değerleri.....	35
<b>Tablo 4.6:</b> Metal iyonlarının elüsyonu için kullanılan reaktifler ve elde edilen % elüsyon verimleri.....	38
<b>Tablo 4.7:</b> Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ sınırları.....	42
<b>Tablo 4.8:</b> Cu(II), Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi ..	43
<b>Tablo 4.9:</b> Standart çözeltilerin metal iyonlarına karşı geri kazanım değerleri (n:3)..	43
<b>Tablo 4.10:</b> Su örneklerinde metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (n:3).....	45
<b>Tablo 4.11:</b> Atık su örneklerinde Fe(III) metal iyonunun giderimi ve sorpsiyon sonuçları (n:3).....	46

## SEMBOL LİSTESİ

- SPE** : Katı faz ekstraksiyonu  
**AAS** : Atomik absorpsiyon spektrometresi  
**FAAS** : Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi  
**XRD** : X-ray difraktometresi  
**ICP** : İndüktif eşleşmiş plazma  
**ET-AAS** : Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi  
**GF-AAS** : Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi  
**ICP-MS** : İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi  
**ICP-OES** : İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi  
**XRF** : X-ışınları floresans spektrometresi  
**NAA** : Nötron aktivasyon analizi  
**HG-AFS** : Hidrür oluşturmali atomik floresans spektrokopisi  
**BSS** : Bağlı standart sapma

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim süresince ve tez çalışmalarım boyunca büyük ilgi ve anlayış gösteren, karşılaştığım problemlerin çözümünde bilimsel desteğini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Sema BAĞDAT'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenim ve deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda pratik fikir ve önerileriyle bana destek olan Dr. Feyzullah TOKAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım boyunca bilgi ve emeğini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Berna BÜLBÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında, maddi olarak destekleyen Balıkesir Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'ne, bana destek olan İhsan YEŞİL, Zekai ONBAŞIOĞLU, Korhan DEMİR, Çiğdem BİLEN ve tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne ve gerekli ekipmanı sağlayan Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü çalışanları ve yöneticilerine teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan sevgisini, maddi ve manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen annem Hanife ÇAKIR'a ve babam Alaaddin ÇAKIR'a sonsuz teşekkür ederim.

20.02.2015

Burak ÇAKIR

# 1. GİRİŞ

İnsanoğlunun teknolojik faaliyetleri ile üretilen ve bu üretim sonucu açığa çıkan toksik metaller, çevre ve canlılar için tehdit oluşturmaktadır [1-3]. Hızla gelişen teknoloji ile birlikte gelişen çevre kirliliği, tıp, arkeoloji, jeoloji, tarih, biyoloji vb. pek çok alandaki bilimsel çalışmalar, birçok alanda araştırma yapan bilim adamları için eser elementlerin analizini son derece önemli kılmıştır [4].

Eser elementlerin vücuttaki işlevleri çok yönlüdür. Vücuda eser elementin az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir [5]. Canlı organizmalar içerisindeki eser elementlerin miktarları çevre koşulları ve besin türlerine göre değişmektedir. Bu nedenle, canlıların doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde bulunduğu su, gıda, doku, çevre gibi ortamlardaki eser elementlerin derişimleri sürekli belirlenmeli ve kontrol edilmelidir [6].

Sanayi ve endüstrideki gelişmeler; doğal kaynakların hızla tüketilmesi, canlılar için hayati önem taşıyan hava, su ve toprak kirlenmesine yol açmıştır [7]. Kurşun, cıva, bakır, kadmiyum gibi toksik metaller içeren ve gelişmiş doğaya bırakılan endüstriyel ve tarımsal atıklar ekosistem ve insan sağlığı açısından büyük tehdit oluşturmakta ve günden güne gelişen modern teknoloji ile bu tehdit katlanarak artmaktadır [5].

Eser element terimi genellikle katılarda % 0,01'in altındaki derişimlerde, çözeltilerde ppm ve ppb düzeyinde bulunan elementler için kullanılır [1,8]. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olabilir [5].

Günümüzde kullanılan cihazlar göz önüne alındığında, eser düzeydeki elementlerin analizlerinin başarıyla yapıldığı görülmektedir. Ancak eser element tayini esnasında çeşitli sorunlarla karşılaşabilmektedir [5]. Eser elementlerin derişimlerinin tayin sınırının altında olması, fiziksel halinin tayine uygun olmayışı ve ortamda bulunan diğer bileşenlerin girişim etkileri yaratmasından dolayı doğrudan tayinlerin yapılmasında zorluklarla karşılaşmaktadır [8]. Bu sebeple, eser düzeydeki

elementlerin yüksek doğruluk ve kesinlikle tayinlerinin yapılabilmesi için bazen bir önderiştirme basamağının kullanılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır [9,10].

## 2. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Eser elementlerin tayininde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), X-ışınları floresans spektrometresi (XRF), elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS), nötron aktivasyon analizi (NAA), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve voltametri gibi elektro analitik teknikler de kullanılmaktadır [11-16]. Bazı ölçüm tekniklerinde düşük derişimdeki metallerin doğrudan belirlenebilmesi için cihazın tayin sınırı yeterli olmamaktadır. Bu gibi durumlarda önderişirme (*preconcentration*) işlemleri gerekli olur [17-19]. Zenginleşirme (*enrichment*) terimi analitin derişiminin arttırılarak analiz edilebilecek düzeye çıkarılması için yapılan işlemler için kullanılmaktadır [1].

Önderişirme diğer bir ismi ile *zenginleşirme*, bir analitin orijinal matriksindeki oranının arttırılması ve bu analitin tayini için uygun ve yeni bir matrikse alınmasını belirten genel bir tanımlamadır [16]. Önderişirme işlemleri gözlenebilme sınırının düşmesini, duyarlılığının artmasını, girişimlerin giderilmesini ve yüksek doğruluktaki sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır [20-22].

Önderişirme teknikleri, fiziksel ve kimyasal açıdan farklı temellere dayanmaktadır. Analitik kimyada, buharlaşırma (*volatilization*), çöktürme (*precipitation*), flotasyon (*flotation*), sıvı sıvı ekstraksiyonu (*liquid-liquid extraction*), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (*cloud point extraction*), elektro analitik teknikler, sorpsiyon (*sorption*) sıklıkla kullanılan önderişirme teknikleri arasında yer almaktadır [23-26].

### 2.1 Buharlaşırma

Buharlaşırma, çözgenin uzaklaştırılarak, analitin zenginleşirildiği en basit analitik önderişirme tekniğidir. Geniş kullanım alanı, hızlı ve basit olması yöntemin avantajları arasındadır. Buharlaşırma ile önderişirme tekniği, su, asit ve organik

çözgenlerde eser bileşenlerin tayininde sıklıkla kullanılır. Yöntem uygulanırken, matriks daha küçük bir hacme veya kuruluğa kadar buharlaştırılır ve uygun bir tayin tekniği ile analit miktarı belirlenir [27].

Eser metallerin uçucu formlarının çözelti ortamından ayrılması veya buharlaştırma sırasında elementlerin kullanılan cam malzeme yüzeyine sorpsiyonu gibi problemler yöntemin dezavantajları arasındadır [28].

## 2.2 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme, ayırma ve önderiştirme işlemlerinde kullanılan en eski tekniklerden birisidir. Çöktürme ile ayırma tekniğinde, çözelti ortamına reaktifler eklenerek, analitin az çözünen bileşikleri oluşturulur ve analiti içeren çökelek çözelti ortamından ayrılır. Birlikte çöktürme işlemi ise, analitin bir toplayıcı yüzeyine adsorpsiyonu sağlanarak çöktürülmesidir [27]. Genel olarak, çöktürme yöntemleriyle bir sulu çözeltide düşük derişimlerdeki eser elementlerin çöktürülmesi mümkün değildir. Bu nedenle, eser elementlerin zenginleştirilmesinde birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır [29].

Bu yöntem, sıvı fazda çözünen maddelerin, oluşturulan çökelek üzerinde safsızlık olarak toplanmaları biçiminde tanımlanır [30]. Birlikte çöktürme yöntemi büyük yüzeyli çökelek oluşturarak eser elementlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanmasına dayanmaktadır. Genel olarak eser elementlerin çöktürülmesi yüksek derişimlerde sorpsiyon yapabilen inorganik ve organik toplayıcılarla yapılır [29].

Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının önderiştirilmesi amacıyla Feist ve arkadaşları tarafından, ligand olarak 8-hidroksikinolin reaktifini kullanarak patates, havuç ve bezelye gibi sebze örneklerinde çalışılmıştır. Komplekslerine dönüştürülen bu metal iyonları La(III) ile birlikte çöktürüldükten sonra, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile tayin edilmiştir [31].

Bu yöntemin yavaş ve zahmetli olması, çökeleğin parçalanmaması durumunda kimyasal girişim yapması ve zemin absorpsiyonu sorununun bulunması gibi dezavantajları vardır [32].



### 2.3 Flotasyon

Flotasyon veya yüzdürme ile önderiştirme, madenlerde değerli elementlerin ayrılması amacıyla sıklıkla kullanılmıştır. Daha sonra, zararlı bileşenlerin ve süspanse katıların, içme suyu ve deniz suyundan uzaklaştırılması için de kullanılmıştır [27].

Flotasyon, bir yüzey aktif madde varlığında, sulu çözeltide bulunan dağılmış katı ya da sıvı parçacıklar, çökelekler, kolloidler ve çözünmüş maddelerin aşağıdan yukarıya doğru çıkan gaz kabarcıkları yardımı ile çözelti yüzeyine çıkarılması işlemidir [21,29]. Bu işlemde, analitin, 2-naftol, ditizon, tiyoanilid gibi hidrofobik reaktifler ile süspanse bileşikleri oluşturulur. Sodyum dodesil sülfat (SDS) veya dodesil sülfanat gibi yüzey aktif madde içeren ortamdan hava geçirilerek oluşan baloncuklara tutunan süspanسیون, çözelti yüzeyine taşınır ve ayrılması sağlanır [27].

### 2.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sıklıkla kullanılan bir ayırma ve önderiştirme tekniğidir [27]. Yöntemin uygulanmasında, analitin birbirine karışmayan iki sıvıdaki çözünürlüklerinin farklı olmasından yararlanır [33]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun eser element gibi uygulamalarında, genel olarak fazlardan biri su iken diğeri su ile karışmayan kloroform, dietil eter ve karbon tetraklorür gibi uygun bir organik çözücüdür [20,34]. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır [29]. Bu olay dağılma katsayısı ile ifade edilir [20].

$$K_D = \frac{C_I}{C_{II}} \quad (2.1)$$

Burada  $K_D$ , dağılma katsayısı,  $C_I$  ve  $C_{II}$ , fazlar içinde dağılmış analitin denge derişimleridir [7].

Ekstraksiyon yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısının değerini, metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand tipi, çözücü türü ve sıcaklık etkiler [8].

Ekstraksiyon işlemi basitlik, geniş ve hızlı kullanılabilirlik gibi avantajlara sahiptir. Ancak yüksek miktarda toksik organik çözügen kullanımı yöntemin en büyük dezavantajıdır [33]. Gelişen teknoloji ile bu dezavantaj pozitif yönde değiştirilmiştir [35]. Daha ucuz ve çözügen kullanımının daha az olduğu tek damla mikro ekstraksiyonu [36], dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu [37], katılaştırılmış yüzen organik damla mikro ekstraksiyonu [38] ve oyuk fiber sıvı mikro ekstraksiyonu [39] gibi önderiştirme teknikleri geliştirilmiştir [40].

## 2.5 Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirme, çözelti halinde bulunan bir maddenin, bir yüzey aktif madde kullanılarak misel oluşturulmak suretiyle, çözücü fazından ayrılması işlemidir [20]. Bu yöntem, çözeltide bulunan analitin, Triton X-100 ve Triton X-114 gibi iyonik olmayan yüzey aktif bir madde ile miseli oluşturularak, bulutlanma noktası sıcaklığı denilen uygun sıcaklığa soğutulması ve çözelti ortamından ayrılması işlemidir. Sulu çözelti ortamında bulunan metal iyonları uygun bir reaktif ile düşük çözünürlüğe sahip komplekslerine dönüştürüldüğünde, daha küçük hacimli bu yüzey aktif maddenin bulunduğu faz içerisine toplanabilirler [41]. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu adı verilen bu önderiştirme tekniği, basit, ucuz, kısa süreli, biyolojik materyaller ve gıda örneklerinde kullanıma uygun olması sebebiyle avantajlıdır. Ancak önderiştirme faktörünün düşük olması da bir dezavantajdır [42].

Yapılan bir çalışmada, su ve besin örneklerinde eser düzeydeki Co(II) metalinin FAAS ile tayini öncesinde Triton X-114 yüzey aktif maddesi ve 4-metoksi-2-sülfobenzendiazoaminoazo-benzen (MOSDAA) şelatlaştırıcısı kullanılarak, 80 °C'de bulutlanma noktası ekstraksiyonu uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin, gözlenebilme sınırı 0,47 ng/mL ve zenginleştirme faktörü de 19 olarak rapor edilmiştir [43].

## 2.6 Elektro Analitik Teknikler

Uygun şartlar sağlanılarak eser metallerin bir elektrot üzerinde elektrolizle biriktirilip, sonrasında küçük hacimli çözeltiler içine sıyrılarak alınması ile yapılan zenginleştirme yöntemidir [1]. Bu yöntemle çok düşük derişimlerdeki çözeltilerden, iyonların nicel olarak ayrılması mümkündür. Zenginleştirilmek istenen element çözeltilisine bir elektrot daldırılır ve uygun bir potansiyel uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır ve çeşitli dedeksiyon teknikleri ile tayin edilebilir [29].

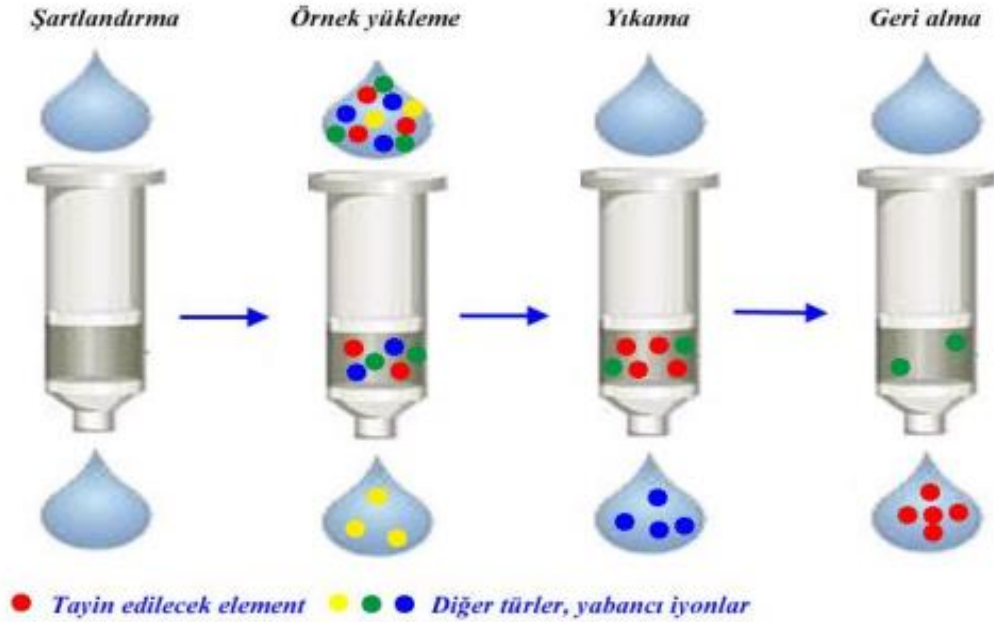
Sementasyon (*cementation*) [44], elektroçözünürleştirme (*electrodissolution*) [45], elektrodializ (*electrodialysis*) [46], elektro osmoz (*electroosmosis*) [47], elektroforez (*electrophoresis*) [48], elektrodifüzyon (*electrodifusion*) [49], elektrobiriktirme (*electrodeposition*) [50] literatürde sıklıkla görülen elektrokimyasal önderiştirme teknikleridir.

## 2.7 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, en etkili çoklu element ekstraksiyon ve zenginleştirme tekniklerden birisi olarak göze çarpmaktadır [19,51]. Bu yöntem, analitin biri sabit, diğeri hareketli olan fazlar arasında dağılımı üzerine kurulmuştur [13]. Hareketli faz analitin de içinde bulunduğu matriks, katı faz ise üzerine analitin tutunduğu sorbenttir [52]. Katı faz ekstraksiyonu, gıda, biyokimya, farmasotik kimya, adli tıp, kozmetik ve organik sentez gibi çeşitli alanlardaki çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntem kısaca sıvı örneğin kolon, kartuş veya disk üzerinden geçirilmesiyle, analitin sorbent üzerine tutturulduğu ve tayin öncesinde de uygun bir elüsyon çözeltilisi içine alındığı işlem basamaklarını kapsar [53].

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde en önemlisi uygun bir sorbent seçmektir [23]. Sorbent seçimi kapasite, seçicilik ve afinite gibi birden çok analitik parametreye dikkat edilerek yapılabilir [54]. Bu sayede yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörü elde edilebilir [55]. Raporlanan çalışmaları incelendiğinde, eser düzeydeki metal iyonlarının önderiştirilmesinde silika jel [56], alümina [57], polistiren divinil benzen reçineleri [58], poliakrilat polimerleri [59], karbon nano tüpler [60], aktif karbon [31] ve selüloz [61] gibi organik ve inorganik bazlı sorbentlerin kullanıldığı

görülmüştür. Literatürde inorganik katı adsorbanların, organik adsorbanlara kıyasla termal bozunmaya karşı daha güçlü direnç gösterdikleri raporlanmıştır [19]. Yöntem Şekil 2.1’de gösterilen dört aşamadan oluşmaktadır.



**Şekil 2.1:** Katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi.

Şartlandırma basamağında; analit iyonları kolondan geçirilmeden önce, katı faz uygun bir çözelti ile şartlandırılır [16]. Bu basamakta amaç, istenmeyen safsızlıkları gidermek ve sorbent yüzeyinin metal ile kompleksleşmesini sağlamaktır. Bunun sonucunda geri kazanım oranının artması beklenmektedir. Yükleme basamağında; örnek çözeltisi katı fazdan geçirilerek, eser elementin katı faz üzerinde sorpsiyonu sağlanır. Bazı durumlarda, katı faza sorbe olan analit iyonları ile birlikte istenmeyen matriks bileşenleri de tutunabilir [6]. Yıkama, adsorban üzerinde tutunmuş olan matriks bileşenlerinin katı fazdan uzaklaştırılması işlemidir. Burada kullanılan çözücü analiti etkilemeksizin, matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir [1]. Geri alma basamağında ise; katı faz üzerine adsorplanan analit iyonları uygun bir çözücü kullanılarak daha küçük bir hacme alınır [52]. Zenginleştirme yöntemleri kıyaslandığında, katı faz ekstraksiyonu kolay kullanımı, yüksek zenginleştirme faktörü, yüksek seçicilik, düşük organik çözücü tüketimi, katı

fazın tekrar kullanılabilirliği, kısa sürede ve düşük maliyetli olması, hızlı faz ayırımının sağlanması gibi oldukça önemli avantajlara sahiptir [62-65].

## 2.8 İnorganik Sorbentlerin Önderiştirme Amaçlı Kullanımı

Çeşitli matrislerde, metallerin ayrılması ve önderiştirilmesinde inorganik sorbentlerin batch veya kolon metodu kullanılarak, farklı uygulamaları bulunmaktadır.

Uruş ve grubu, bis(diazokarbonil) bileşiklerini ve destekleyici malzeme olarak da amino modifiye silika jel kullanarak sentezlenmiş sorbentlerin adsorpsiyon izotermelerini çıkarmışlardır. Çalışmada deneysel parametrelerden pH, akış hızı, adsorban miktarı, elüsyon maddesi ve örnek hacim etkisi incelenmiştir. Deniz, musluk ve göl sularında ICP-OES kullanılarak kurşun, bakır, kadmiyum ve krom tayini için yüksek geri kazanımlar elde edilerek tayinin başarıldığı rapor edilmiştir [66].

Alüminyum hidroksit jelinin kullanıldığı bir katı faz ekstraksiyonu çalışmasında zenginleştirme faktörünün 168 olarak tespit edildiği, ayrıca pH, çalkalama süresi ve adsorban miktarının da optimum değerlerinin belirlendiği Deng ve çalışma arkadaşları tarafından ifade edilmiştir. Tayin tekniği olarak hidrür sistemli atomik floresans spektroskopisinin (HG-AFS) kullanıldığı çalışmada, nehir suyu, göl suyu ve kuyu suyunda toplam inorganik arsenik tayinlerinin yüksek geri kazanımlar gözlenerek gerçekleştirildiği rapor edilmiştir [23].

Ghaedi ve arkadaşları, aktif karbon üzerine yüklenmiş gümüş nanopartiküller ile bis(3-metoksi-2-hidroksi-benzaldehit)-2-metil-1,5-pentan diimin kullanarak yeni bir sorbent elde etmişlerdir. Çalışmalarında pH, adsorban miktarı, elüsyon hacmi ve derişimi gibi deneysel parametrelerin optimum değerlerini belirlemişlerdir. Geliştirilen yöntemin çeşitli örneklerden Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile tayini için uygun geri kazanım değerleri sağladığı rapor edilmiştir [55].

Nabid ve grubu, karbon nanotüp / poli(2-aminotiyofenol) nanokompozit kullanarak Cd(II) ve Pb(II) önderiştirilmesi ve tayini için FAAS kullanmışlardır. pH,

akış hızı, örnek hacmi, elüent cinsi ve hacmi parametrelerinin optimum şartlarının sırasıyla 6, 6 mL min<sup>-1</sup>, 2400 mL ve 7,5 mL HNO<sub>3</sub> olarak belirlendiği rapor edilmiştir. Geliştirilen yöntem balık, saf su, musluk suyu, nehir suyu, göl suyu ve atık sudan Cd(II) ve Pb(II) önderiştirilmesi için kullanılmıştır [25].

Literatürde Mahmoud ve arkadaşları, organik-inorganik hibrid malzeme olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine immobilize edilmiş 4-Aminoantipirin kullanmışlardır. Yöntemde Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) tayini için FAAS kullanılmıştır. Çalışmalarında pH, metal sorpsiyon kapasitesi, süre etkisi ve adsorbent miktarının optimum değerleri bulunmuştur. Endüstriyel atık sularında ve içme sularında yüksek geri kazanım sağlandığı rapor edilmiştir [10].

Erdoğan ve grubu, hibrid nano zirkonyum oksit / bor oksit sorbentini çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir sorbent olarak önermişlerdir. Sorbentin adsorpsiyon kapasitesi Co(II), Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla 32,2 mg g<sup>-1</sup>, 46,5 mg g<sup>-1</sup> ve 109,9 mg g<sup>-1</sup> gözlenerek rapor edilmiştir. Çalışma da pH, akış hızı, örnek hacmi, elüent cinsi ve derişimi gibi parametreler incelenmiş ve optimum şartları belirlemişlerdir. Musluk suyu ve çay yaprağında FAAS ile kobalt, bakır ve kadmiyum tayini için % geri kazanımlar sırasıyla % 96±3, 95±3 ve 98±4 olarak rapor edilmiştir. Optimum şartlarda gözlenebilme sınırı kobalt, bakır ve kadmiyum metalleri için sırasıyla 3,8 µg L<sup>-1</sup>, 3,3 µg L<sup>-1</sup> ve 3,1 µg L<sup>-1</sup> değerlerinde tespit edilmiştir [12].

## 2.9 Çalışmanın İçeriği

Su numunelerinde, eser düzeyde bulunan metal iyonlarının tayini için yüksek doğruluk ve kesinlik oldukça önemlidir. Herhangi bir ön işlem uygulamadan, eser element tayinlerinde FAAS tayin sınırları yeterince düşük olmadığından yeterli olamayabilmektedir. Çalışmamızda, Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonların FAAS ile tayininde Co<sub>2</sub>Ni(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> inorganik sorbenti önderiştirme amacıyla kullanılmış ve su bazlı örneklerden bu iyonların önderiştirilmesi amacıyla alternatif bir olan SPE önderiştirme tekniği olarak sunulmuştur.

Bu çalışmada ilk olarak Co<sub>2</sub>Ni(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> inorganik sorbentinin sentezi yapılmıştır [67]. Bu sorbent, Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının FAAS ile

taininde kullanılmıştır. Çalışmada, sorpsiyon ve elüsyon işlemlerine etkisi olan, örnek hacmi, örnek çözeltisinin pH'sı, sorpsiyon üzerine sürenin etkisi, elüsyon çözeltisinin derişimi gibi ön çalışmalar yapılmış ve uygun koşullar belirlenmiştir. Elde edilen uygun parametrelere göre, standart çözelti analizi yapılarak yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Test edildikten sonra son olarak gerçek örnek uygulamaları da (çeşme suyu, göl suyu, kar suyu, içme suyu, ve Selimiye Baraj Gölü suyu) yapılmıştır.

## 2.10 Analitik Parametreler

### 2.10.1 Doğruluk (*Accuracy*)

Birçok analitik çalışmada ortaya çıkan en önemli soru, elde edilen deneysel sonuçların gerçek derişim veya miktara ne kadar yakın olduğu sorusudur. Bu yakınlık deneylerin doğruluğu olarak ifade edilir. Doğruluk, gerçek veya gerçek kabul edilen değere yakınlık olarak tanımlanır [30]. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeniyle gerçek değer tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez [20]. Bu sebeple “*doğru değer*” yerine “*doğru kabul edilen değer*” teriminin kullanılması daha uygundur [29]. Doğruluğun ölçüsü, hatanın büyüklüğü şeklinde ifade edilir [32]. Doğruluk, *mutlak hata* ( $E$ ) veya *bağlı hata* ( $E_r$ ) olarak ifade edilebilir [29].

$$E = x_i - x_t \quad (2.2)$$

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100 \quad (2.3)$$

Eşitliklerde yer alan  $x_t$  doğru kabul edilen değeri,  $x_i$  ise deneysel değeri ifade etmektedir. Mutlak hatanın işareti, ölçülen değer yüksek veya düşük olduğunu gösterir. Ölçülen sonuç, doğru kabul edilen değerden küçük ise negatif hata, büyük ise pozitif hata vardır [68].

### 2.10.2 Kesinlik (*Precision*), Tekrarlanabilirlik (*Repeatability*) ve Uyarlık (*Reproducibility*)

Kesinlik, tamamen aynı yollar ile kısa zaman diliminde veya bir oturumda elde edilmiş sonuçların birbirine olan yakınlığını ifade eder. Kesinliğin ifadesi için, başta standart sapma (s) olmak üzere varyans (V), bağıl standart sapma (BSS) ve yüzde bağıl standart sapma (% BSS) terimleri kullanılır [32].

Deneysel verilerin standart sapmasının hesaplanması için,

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (2.4)$$

eşitliği kullanılır. 20 veya daha fazla deneysel veri kullanıldığında serbestlik derecesi (N-1) yerine ölçüm sayısı (N) kullanılır.

Kesinliğin ifadesi için kullanılan varyans (V), bağıl standart sapma (BSS) ve yüzde bağıl standart sapma (% BSS) ile ilgili matematiksel eşitliklerde aşağıdaki gibidir.

$$\text{Varyans (V)} = s^2 \quad (2.5)$$

$$\text{Bağıl standart sapma (BSS)} = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.6)$$

$$\% \text{ Bağıl standart sapma (\% BSS)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (2.7)$$

Doğruluk ve kesinliğin ayrımının iyi yapılması oldukça önemlidir. Bir dizi ölçüm sonuçlarının birbirine yakın olması, o ölçüme ait kesinliğin iyi olduğunu belirtir. Ancak kesinliği iyi olan bu ölçümlerin ortalaması da kesinlikle doğru olarak kabul edilemez.



*Uyarlık ve tekrarlanabilirlik*, analitik kimyada terminolojik olarak karıştırılan iki terimdir. Tekrarlanabilirlik, aynı laboratuvarında, aynı analizci, aynı çözeltide, kısa zaman dilimi içinde paralel numunelerde yapılan tekrarlı ölçümlerin birbirine uyumunu ifade eder. Uyarlık ise, farklı laboratuvarında, farklı çözeltilerle, farklı kişilerce, değişik zaman diliminde yapılan ölçümlerin uyumunu ifade eder. Ayrıca uyarlık terimsel olarak “*işlemler arası tekrarlanabilirlik*” şeklinde de tanımlanabilir [69].

### **2.10.3 Duyarlık (*Sensitivity*)**

Duyarlık, kör sinyalden bağımsız olarak okuyabileceğimiz en küçük sinyaldir. Bir başka ifade ile derişimdeki küçük farklılıkları ayırt edebilmenin bir ölçüsüdür. Ölçüm cihazının duyarlığına bağlı olan kalibrasyon duyarlığı ve cihaz duyarlığına bağlı olmayan analitik duyarlık olmak üzere ikiye ayrılır.

Kalibrasyon grafiğinin eğiminin yüksek olması kalibrasyon duyarlığının yüksek olduğunu göstermektedir. Analitik duyarlık ise kalibrasyon grafiği eğiminin, sabit derişim için analitik sinyalin standart sapmasına oranıdır [69].

Tayin sırasında, zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen ancak miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimi gözlenebilme sınırı (LOD) olarak adlandırılır. Uygun doğruluk ve kesinlik ile saptanabilecek en küçük derişim ise tayin sınırı (LOQ) olarak isimlendirilir [68].

### **2.10.4 Özgüllük (*Specificity*) ve Seçicilik (*Selectivity*)**

Analitik kimyada seçicilik, analitin matris bileşenlerinden etkilenmeden tayin edilebilmesini ifade etmektedir. Uygulanan yöntemler ve kullanılan cihazlara bağlı olarak seçiciliğin artırılması mümkün olabilmektedir [70].

Seçicilik ve özgüllük terimleri, birbiri içerisinde sıklıkla karıştırılan iki terimdir. Özgüllük, tek bir analite cevap veren yöntemler için kullanılmaktadır [71].

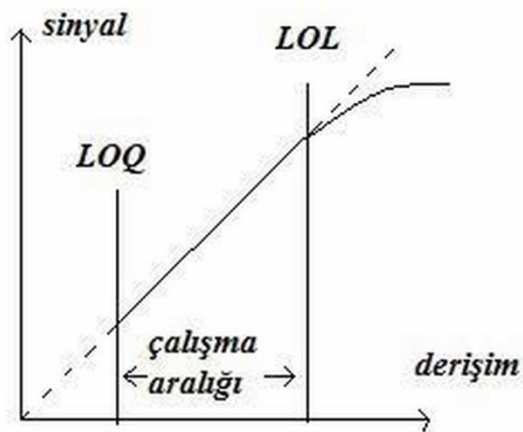
### 2.10.5 Uyumluluk (*Ruggedness*) ve Sağlamlık (*Robustness*)

Uyumluluk, değişik koşullar altında (farklı laboratuvar, analizci, cihaz, çözeltiler, vs.) elde edilen sonuçların uyumudur. Uyumluluk, % BSS ile verilmektedir.

Sağlamlık, yöntemin çalışma parametrelerinde küçük, fakat kasıtlı değişimler yapıldığında, deneysel olarak elde edilen sonuçların değişmeden kalabilme özelliğidir. Sağlamlık, yöntemin bir veya birden daha fazla göstergesi değiştirildiğinde tekrar validasyona ihtiyacı olup olmadığına karar verilmesini sağlar [69].

### 2.10.6 Doğrusal Aralık (Dinamik Çalışma Aralığı)

Bir yöntemin doğrusal aralığı, kalibrasyon eğrisinde tayin sınırı (LOQ) ile doğrusallık sınırı (LOL) arasında yer alır. Dinamik çalışma aralığında, analit miktarı belirli bir güven seviyesinde kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlik ile saptanabilir. Şekil 2.2’de LOQ ve LOL arasında yer alan doğrusal aralık şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Kalibrasyon grafiği örneği.

### 3. ARAÇLAR VE YÖNTEM

#### 3.1 DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

Kütle ölçümleri için 0,1 mg hassasiyetli Sartorius TE 214 S model analitik terazi kullanılmıştır. Çözeltilerin pH ölçümleri sırasında, Thermo Orion 5 Star pH metre kullanılmıştır. Karıştırma ve ısıtma işlemlerinde Heidolph marka MR 3001 K model magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözelti transferleri için, İsolab marka 10-100 µL, Biohit Proline marka 50-200 µL, Eppendorf Research marka 100-1000 µL ve Vitlab marka 500-5000 µL mikropipetler kullanılmıştır.

İnorganik sorbentin sentezi için, Protherm marka PLF 120/10 model kül fırını kullanılmıştır. İnorganik sorbentin batch metodu çalışmalarında, devir ve zaman ayarlı GFL 3005 orbital çalkalayıcı kullanılmıştır. İnorganik sorbentin, çözeltiden ayrılması Elektromag marka M 815 P model santrifüj ile yapılmıştır.

Sulu çözeltilerdeki metal tayinleri için Perkin Elmer marka AAnalyst200 model döteryum zemin düzeltmeli FAAS ile yapılmıştır. Analizlerde, Fe, Cr, Co, Mn, Ni ve Cu için Lumina multi element oyuk katot lambası ve Pb için Lumina tek element oyuk katot lambası kullanılmıştır. FAAS için çalışma koşulları Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** FAAS çalışma koşulları.

	<b>Dalga Boy (nm)</b>	<b>Slit Aralığı</b>	<b>Lamba Akımı (mA)</b>	<b>Asetilen Akış Hızı (L/dak)</b>	<b>Hava Akış Hızı (L/dak)</b>
<b>Fe</b>	248,33	1,8/1,35	30	2,18	10
<b>Cu</b>	324,75	2,7/0,80	30	2,02	10
<b>Cr</b>	357,87	2,7/0,80	30	2,34	10
<b>Pb</b>	283,31	2,7/1,05	10	2,50	10

### 3.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasallar

DeneYlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. zltilerin hazırlanması sırasında kullanılan saf su ters osmoz yöntemiyle elde edilmiştir. Sorbentin sentezlenmesi için, borik asit, kobalt nitrat ve nikel nitrat tuzları kullanılmıştır. zltilerin pH ayarlamaları, sorpsiyon ve elüsyon işlemleri için kullanılan kimyasallar Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.2:** zltilerin kapasite, süre, pH ve elüsyon işlemlerinde ve sorbent sentezi iin kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Marka	Katalog No
HNO <sub>3</sub>	Merck	1.00456
HCl	Merck	1.00317
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	1.00731
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Merck	1.00897
NaOH	Merck	1.06498
CH <sub>3</sub> COOH	Merck	1.00063
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Sigma Aldrich	32221
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Merck	1.00165
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	1.02536
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	1.06721
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	Merck	1.01063

Önerilen metodun doğruluk ve kesinliğin belirlenmesinde Merck marka 1.11355.0100 katalog numaralı 1000 ppm ICP oklu element standart zltisi kullanılmıştır.

Önderiştirme prosedürünün geliştirilmesi sırasında hazırlanan, sentetik zltiler ve kalibrasyon zltilerinin hazırlanmasında Tablo 3.3’de verilen metal tuzları kullanılmıştır.

**Tablo 3.3:** Stok metal çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar.

<b>Metal İyonu</b>	<b>Metal Tuzu</b>	<b>Marka</b>	<b>Katalog No</b>
Fe(III)	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Merck	1.03883
Cu(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	Merck	1.02753
Cr(II)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Merck	1.02481
Pb(II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck	1.07398

Önderiştirme işlemlerinde, iyonik şiddet etkisinin incelendiği çalışmalarda analitik saflıkta KNO<sub>3</sub> (Merck 1.05061) tuzu kullanılmıştır.

### 3.3 Metal Standart Çözeltilerinin Hazırlanması

Önderiştirme yönteminin geliştirilmesi için kullanılan, metal iyonlarını içeren stok çözeltiler, analitik iyonunu içeren tuzların saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Her bir katyon stok çözeltisinin hazırlanmasına ait bilgiler Tablo 3.4'de verilmiştir.

**Tablo 3.4:** Stok çözeltilerin hazırlanması.

<b>Metal İyonu</b>	<b>Metal Tuzu</b>	<b>Kütle (g)</b>	<b>Hacim (mL)</b>	<b>Çözelti Derişimi (mg/L)</b>
Fe <sup>3+</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	1,8082	250,0	1000
Cu <sup>2+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,9505	250,0	1000
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	1,9240	250,0	1000
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,3995	250,0	1000

### 3.4 Co<sub>2</sub>Ni(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> İnorganik Tuzunun Sentezi

Kobalt nitrat (5,842 g), nikel nitrat (2,606 g) ve borik asit (2,606 g) bir havanda ezilerek iyice karıştırılmıştır. Nitratlar nem çekici oldukları için hızlı ve

mümkün olduğu kadar homojenize edilerek karışım platin krozeve aktarılmış ve kül fırına konulmuştur. Kül fırınında uygulanacak olan sıcaklık programı Tablo 3.5’de gösterilmiştir.

**Tablo 3.5:** İnorganik sorbentin kül fırınında sentezlenme aşamaları.

	İşlem	Sıcaklık ( °C )	Bekleme Süresi (saat)	Sıcaklık Artışı (°C / dakika)
1. Aşama	Isıtma	450	3	15
2. Aşama	Kül fırınındaki madde platin krozeden bir spatül yardımı ile alınarak tekrar havana aktarılmıştır. İyice ezilip karıştırılmıştır. Karışım toz haline geldiğinde krozelere konup 3. aşamaya geçilmiştir.			
3. Aşama	Isıtma	600	3	15
4. Aşama	Isıtma	900	24	1
5. Aşama	Soğutma	Oda sıcaklığı		1

Elde edilen ürün safsızlıklarından arındırılmak için 50 mL saf su ile 15 dakika karıştırılarak yıkanmıştır. Daha sonra etüvde 70 °C’de 5 saat kurutulmuştur. 5,5 g verim ile elde edilmiştir [67].

### 3.5 Örneklerin Alınması ve Saklanması

Geliştirilen önderiştirme metodu, Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının çeşme suyu, kar suyu, göl suyu, içme suyu ve Selimiye Baraj Gölü sularından önderiştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. İçme suyu örneği, polietilen kaplara aktararak +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Çeşme suyu örneği, laboratuvar çeşmesinden ve borularda beklemiş suyun alınmaması için çeşme 15 dakika boyunca akıtılarak örnekleme yapılmıştır. Alınan çeşme suyu numunesi polietilen kaplarda ve diğer su örnekleri ile aynı koşullarda saklanmıştır. Kar suyu örneği, 11.12.2013 tarihinde, Balıkesir Üniversitesi, Çağış Yerleşkesinden örneklenmiştir. Laboratuvara getirilen kar örneği, laboratuvar koşullarında eritildikten sonra polietilen kaplarda ve

buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır. Göl suyu ve Selimiye Baraj Gölü suyu numuneleri, 125 µm filtreden süzülerek polietilen kaplara aktarılmış ve diğer su örnekleri ile aynı koşullarda analize kadar saklanmıştır.

### 3.6 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) elementlerinin FAAS ile tayinlerinde, analitik çalışma aralıklarının belirlenmesi amacıyla, dış standart kalibrasyonu kullanılmıştır. Fe(III) ve Cu(II) metal iyonları için, 1-6 mg/L, Cr(III) metal iyonu için, 1-10 mg/L ve Pb(II) metal iyonu için, 1-20 mg/L metal iyonları içeren bir seri sulu çözelti hazırlanmıştır. FAAS ile ölçümü alınmıştır. Kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan % 5 saptığı nokta ile tayin sınırı arasında kalan bölge doğrusal çalışma aralığı olarak seçilmiştir. Metal iyonları için hazırlanan çözeltilerin derişim aralıkları Tablo 3.6'da verilmiştir.

**Tablo 3.6:** Kalibrasyon için metal iyonlarının derişim aralığı.

<b>Metal iyonu</b>	<b>Derişim Aralığı (mg/L)</b>
Cu(II)	1,0-2,0-4,0-6,0
Cr(III)	1,0-3,0-6,0-8,0-10,0
Pb(II)	1,0-3,0-5,0-8,0-10,0-15,0-20,0
Fe(III)	1,0-2,0-4,0-6,0

### 3.7 $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ Kullanılarak Su Bazlı Örneklerden Metal İyonlarının Önderiştirilmesi

Eser düzeydeki Cu(II), Cr(III), Pb(II) ve Fe(II) metal iyonlarının FAAS tayini öncesinde,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  inorganik sorbenti batch tekniği ile kullanılarak önderiştirme

işlemi gerçekleştirilmiştir. Metal tayinleri, dış standart kalibrasyonu kullanılarak, FAAS ile gerçekleştirilmiştir. Her bir metal iyonu için, derişimi bilinen standart çözeltiler ile çalışılarak, deneysel olarak belirlenen derişimlere de dayanılarak geri kazanım yüzdeleri hesaplanmış ve bu değerlerin maksimum olduğu çözelti derişimi belirlenmiştir. Daha sonra sorpsiyon verimi üzerine karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. En yüksek sorpsiyon veriminin tespit edildiği süre belirlendikten sonra, uygun çözelti pH'sı tespit edilmiştir. Belirlenen süre ve pH değerleri sabit tutularak, uygun örnek hacminin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Elüsyon çalışmalarında ise, elüsyon verimi en yüksek olan elüent belirlenerek, bu elüent çözeltisinin derişiminin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen uygun parametrelere göre yöntemin doğruluğu, standart çözelti kullanılarak test edilmiştir. Önderiştirme tekniği son olarak gerçek su numunelerine uygulanmıştır.

### **3.8 Batch Çalışmaları**

#### **3.8.1 Önderiştirme Prosedürü**

##### **3.8.1.1 Sorpsiyon İşlemi**

Sentezlenen inorganik sorbent kullanılarak, batch tekniği ile 3 paralel olarak, önderiştirme işlemi yapılmıştır. Yaklaşık 0,5 g sorbent üzerine, seçilen pH değerlerine getirilmiş Fe(III) (10 mg/L), Cu(II) (10 mg/L), Cr(III) (2 mg/L) ve Pb(II) (20 mg/L) metal iyonlarının 5 mL çözeltileri ilave edilmiştir. Bahsedilen metal iyonlarını ve sorbenti içeren karışım, Fe(III), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları sırasıyla 30, 5, 10 ve 30 dakikalık sürelerde 300 rpm devirde çalkalanmıştır. Daha sonra bu çözelti 4000 rpm devirde 15 dakika santrifüjlenerek sorbent çöktürülmüştür. Çözeltideki kalan metal iyonu derişimi, FAAS ile tayim edilerek, sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. % sorpsiyon hesabına ait eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\% \text{ Sorpsiyon} = \frac{\text{Yüklenen metal çözeltisi} - \text{Yüklenmeden kalan metal çözeltisi}}{\text{Yüklenen çözeltisi}} \times 100 \quad (3.1)$$



### 3.8.1.2 Elüsyon İşlemi

Sentezlenen inorganik sorbent kullanılarak, batch tekniği ile 3 paralel olarak, önderiştirme işlemi yapılmıştır. Yaklaşık 0,5 g sorbent üzerine, seçilen pH değerlerine getirilmiş Fe(III) (10 mg/L), Cu(II) (10 mg/L), Cr(III) (2 mg/L) ve Pb(II) (20 mg/L) metal iyonlarının 5 mL çözeltileri ilave edilmiştir. Bahsedilen metal iyonlarını ve sorbenti içeren karışım, Fe(III), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları sırasıyla 30, 5, 10 ve 30 dakikalık sürelerde 300 rpm devirde çalkalanmıştır. Daha sonra bu çözelti 4000 rpm devirde 15 dakika santrifüjlenerek sorbent çöktürülmüştür. Dekantasyonla ayrılan sorbent kuruması için 1 gün bekletilmiştir. Kurutulan sorbent üzerine, uygun elüsyon çözeltisinden 5 mL ilave edilmiştir. Uygun sürede 300 rpm devirde çalkalanmıştır. 4000 rpm devirde 15 dakika santrifüj edilerek sorbent çöktürülmüştür. Metal iyonlarının miktarı, FAAS ile tayin edilerek, elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır. % elüsyon hesabına ait eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\% \text{ Elüsyon} = \frac{\text{Yüklenen metal çözeltisi}}{\text{Elüsyon çözeltisi}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.8.2 Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi

Aynı miktarda inorganik sorbent üzerine çeşitli derişimlerde metal iyonu içeren 5'er mL çözelti ilave edilerek, Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının sorbent üzerindeki sorpsiyon verimleri incelenmiştir. Çalışmada, yaklaşık 0,5 g sorbent üzerine, 10-500 µg metal iyonları içeren 5 mL çözeltiler ilave edilmiştir. Sorbent ve standart çözelti karışımı 1 saat süre ile 300 rpm devirde çalkalanmıştır. Çalkalama sonrası çözelti fazı katı fazdan dekantasyonla ayrılmış ve kalan sorbentin tamamen çöktürülmesi amacıyla 4000 rpm devirde 15 dakika santrifüjlenmiştir. Çözelti duru fazı tekrar ayrılarak, sorbe olmadan kalan metal iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilmiş ve % sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

### 3.8.3 Sorpsiyon Üzerine Süre Etkisi

Sentezlenen inorganik sorbent kullanılarak Fe(III), Cr(III), Pb(II) ve Cu(II) metal iyonları için önderiştirme prosedürü uygulaması yapılmıştır. Karıştırma süreleri 5, 10, 30, 60, 120, 240 ve 360 dakika olarak alınmış ve her bir durum için çözelti derişimleri belirlenerek, sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Uygulanan işlemler sonucunda çözeltideki, tutunmadan kalan metal iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilerek % sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

### 3.8.4 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi

Co<sub>2</sub>Ni(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sorbenti üzerine metal iyonlarının sorpsiyonunda farklı pH'lara sahip Fe(III), Cu(II), Pb(II) ve Cr(III) metal iyonları sırasıyla 10, 10, 20 ve 2 mg/L derişimdeki çözeltiler ile sorbent 30, 5, 10 ve 30 dakika sürelerde karıştırılarak sorpsiyonuna pH'nın etkisi incelenmiştir. Metal iyonları pH  $\geq$  8 olan ortamlarda hidroksitleri şeklinde çöktüğünden, önderiştirme çalışmalarında pH 3-7 aralığında gerçekleştirilmiştir. Daha önce çalışma çözeltisi derişimleri belirlenmiş Fe(III), Cr(III), Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarının, pH değeri 3-7 aralığında değışen çözeltileri hazırlanmıştır. pH ayarlamaları seyreltik HNO<sub>3</sub> ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Sorbent üzerine, hazırlanan metal çözeltileri, Fe(III), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonları sırasıyla 30, 5, 10 ve 30 dakika karıştırılarak önderiştirme prosedürü uygulanmıştır. İşlem sonucunda çözeltideki kalan metal iyonu derişimi FAAS ile belirlenmiş ve sorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

### 3.8.5 Elüsyon Çözeltisinin Seçimi

Önderiştirme çalışmalarında, elüsyon basamağı çalışmanın doğruluğunun belirlenmesinde oldukça önemlidir. Bu sebeple doğru elüsyon çözeltisinin seçimi oldukça önemlidir. Elüsyon çözeltisinin seçiminde HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH gibi inorganik ve organik asitler ve de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ile denemeler yapılmıştır.

Bu amaçla; sentezlenen inorganik sorbent kullanılarak sözü geçen metal iyonlarının gözetilerek önderiştirme prosedürü uygulaması yapılmıştır. Metal iyonlarının miktarı FAAS ile tayin edilerek, elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

### **3.8.6 Örnek Hacminin Etkisi**

Sentezlenen inorganik sorbent kullanılarak Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) metal iyonlarının ayrılmasında önderiştirme faktörünün belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, 50 µg Cu(II), 30 µg Cr(III) ve 100 µg Pb(II) içeren 10, 20, 50, 100 mL çözeltileri 0,5 g sorbent ile karıştırılarak, yukarıda bahsedilen önderiştirme prosedürü uygulanmıştır. Çözeltide, kalan sorbe olmamış metal iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilerek, önderiştirme faktörleri hesaplanmıştır.

### **3.8.7 İyonik Şiddet Etkisi**

0,01; 0,1; 0,5; 1,0 mol/L KNO<sub>3</sub> içeren çözeltilerinden 10 mg/L Cu(II), 2 mg/L Cr(III) ve 20 mg/L Pb(II)'un önderiştirilmesinde ortamın iyonik şiddetinin etkisi incelenmiştir. Daha önce belirlenmiş parametrelere göre, Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) metal iyonlarının her biri için 0,01; 0,1; 0,5; 1,0 mol/L KNO<sub>3</sub> içeren çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler sorbent üzerine eklenmiştir. Bu çalışma, önderiştirme prosedürüne göre yapılmıştır. Daha sonra çözeltide sorbent yüzeyine tutunmadan kalan metal iyonların derişimi FAAS ile belirlenerek, sorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

### **3.8.8 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi**

Daha önce belirlenmiş olan her bir metal iyonu için çözelti derişimi, karıştırma süresi, pH, örnek hacmi ve elüent derişimine göre, kör çözeltilere (saf su), önderiştirme işlemi uygulanmıştır. Her bir analit iyonu için 4 paralel yapılan denemeler sonucunda, eluatların sinyalleri FAAS kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sinyallerin standart sapmaları kullanılarak, LOD ( $3S_{bl}/m$ ) ve LOQ ( $10S_{bl}/m$ )

değerleri belirlenmiştir. Kör çözeltilerin standart sapmasının 3 katının kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesi ile LOD değeri hesaplanmıştır. Aynı şekilde, kör çözeltilerin standart sapmasının 10 katının kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesi ile LOQ değeri hesaplanmıştır.

### **3.8.9 Standart Çözelti ile Yöntemin Doğruluğunun Kontrolü**

Standart çözelti, polietilen kap içerisinde +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğunun kontrolü, ICP çoklu element standardı kullanılarak yapılmıştır. Daha önce belirlenmiş olan her bir metal iyonu için çözelti derişimi, karıştırma süresi, pH, örnek hacmi ve elüent derişimine göre, standart çözelti hazırlanmıştır. Her bir metal iyonu için hazırlan standart çözeltiler önderiştirme prosedürüne göre uygulanmıştır. İşlem sonucunda çözeltideki, tutunmadan kalan metal iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.

### **3.8.10 Geliştirilen Yöntemin Doğal Su Örneklerine Uygulanması**

Geliştirilen yöntem, çeşme suyu, kar suyu, göl suyu, içme suyu ve Selimiye Baraj Gölü su örneklerine uygulanmıştır. Su örnekleri, Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla pH değerleri 5,5; 7,0; 5,0 olarak ayarlanmıştır. pH’sı ayarlanmış Cu(II) için 1 mg/L, Cr(III) için 2 mg/L ve Pb(II) için 5 mg/L içeren su örnekleri sorbent üzerine eklenmiştir. Her bir metal iyonu için karıştırma süresi ve elüent derişimi gözetilerek yukarıda bahsedilen önderiştirme prosedürüne göre uygulanmıştır. Aynı şekilde, pH’sı ayarlanmış metal iyonu katılmamış su örneklerine uygulanmıştır. Bu çalışma, FAAS ile ölçülmüştür. Her bir gerçek örneğin, metal iyonu katılmış (*spiked*) ve katılmamış (*unspiked*) laboratuvar numuneleri 3 tekrarlı olarak analiz edilmiş ve yüzde geri kazanımları hesaplanmıştır.

### **3.8.11 Geliştirilen Yöntemin Atık Sularda Fe İyonunun Uzaklaştırılması**

Fe(III) iyonunun atık su örneklerinde uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Geliştirilen yöntem, çöp atık suyu ve zeytin kara suyu gibi atık su örneklerine

uygulanmıştır. Atık su örneklerinin her birinden 10 mL alınıp 2 mL derişik HNO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Karışım hafif ısıtılıp oda koşullarında soğutulmuştur. Atık su örnekleri, mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek üzerine 10 mL saf su eklenmiştir. Örnekler, polietilen kaplarda ve buzdolabında +4 C'de saklanmıştır. Atık su rnekleri, Fe(III) metal iyonunun uzaklaştırılması için pH 4'e göre ayarlanmıştır. 0,5 g sorbent ve atık su örnekleri içeren karışıma, daha önce Fe(III) metal iyonu için belirlenmiş parametrelere göre yukarıda bahsedilen önderiştirme prosedürü uygulanmıştır. İşlem sonucunda, çözeltideki tutunmadan kalan metal iyonlarının derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1 FAAS Çalışmaları ve Kalibrasyon Grafikleri

Tez kapsamında uygun koşullarda yapılan Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) metal iyonlarının tayini FAAS kullanılarak yapılmıştır. Metal iyonlarının analitik çalışma aralıklarının belirlenmesi amacıyla çeşitli derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmış ve FAAS ile sinyalleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

Elde edilen sinyallerden yararlanılarak,

$$\%S = \left| \left( \frac{y_i}{\hat{y}} - 1 \right) \right| \times 100 \quad (4.1)$$

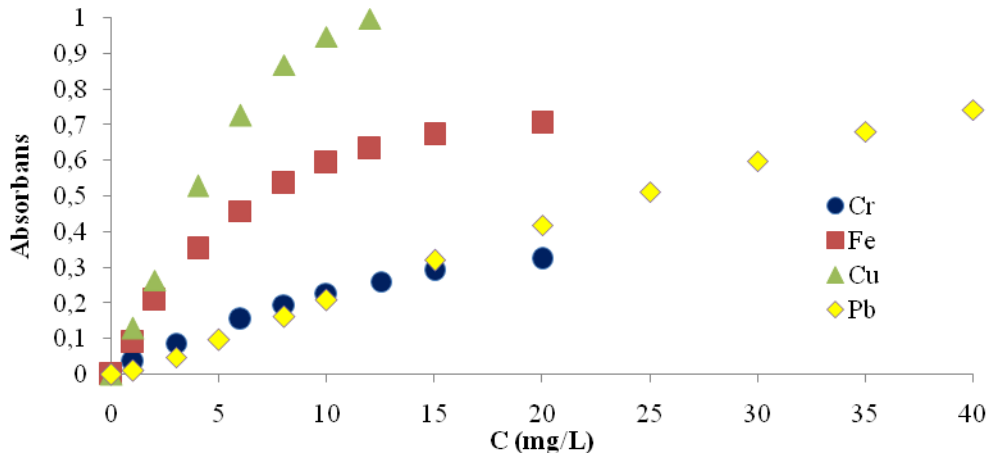
eşitliği ile her bir metal iyonu için FAAS sinyallerinde (S) doğrusallıktan % 5 sapmanın gözlendiği doğrusallık sınırı belirlenmiştir. Doğrusallık sınırı, ölçülen sinyal ( $y_i$ ) ve ölçülmesi beklenen sinyal ( $\hat{y}$ ) kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir metal iyonu için, çalışma aralığı, doğru denklemi ve korelasyon katsayısı Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’de verilmiştir.

**Tablo 4.1:** Metal iyonu çözeltilerinin derişim ve FAAS ile alınan sinyaller.

Derişim mg/L	Absorbans Değerleri			
	Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
0,0	0	0	0	0
1,0	0,089	0,130	0,035	0,012
2,0	0,209	0,264	-	-
3,0	-	-	0,088	0,049
4,0	0,353	0,529	-	-
5,0	-	-	-	0,098
6,0	0,459	0,726	0,156	-

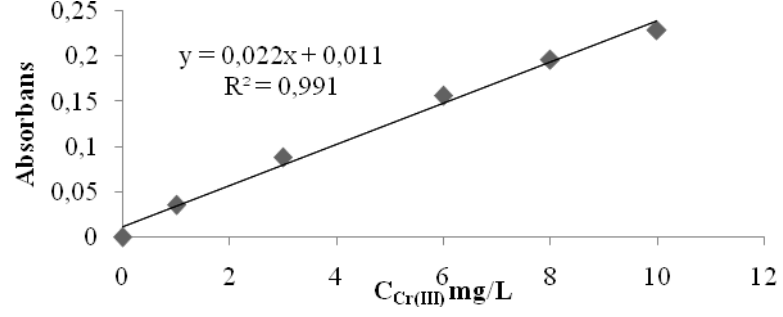
**Tablo 4.1:** (devam).

Derişim mg/L	Absorbans Değerleri			
	Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
8,0	0,537	0,869	0,196	0,162
10,0	0,593	0,948	0,229	0,209
12,0	0,634	0,998	-	-
12,5	-	-	0,261	-
15,0	0,673	-	0,291	0,321
20,0	0,705	-	0,324	0,419
25,0	-	-	-	0,513
30,0	-	-	-	0,599
35,0	-	-	-	0,682
40,0	-	-	-	0,743



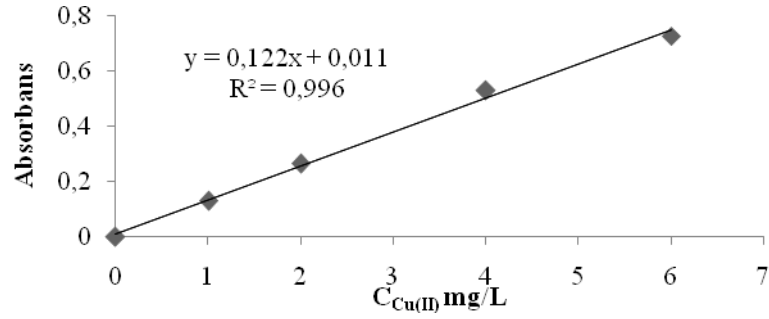
**Şekil 4.1:** Absorbansın krom, demir, bakır ve kurşun metal iyonları derişimlerine karşı değişim grafiği.

Şekil 4.1’de absorbansın Cr(III) derişimlerine karşı değişim grafiği incelendiğinde grafiğin 10 mg/L sonra doğrusallıktan saptığı gözlenmiştir. Cr(III) metali için, doğrusal çalışma aralığı, doğru denklemi ve korelasyon katsayısı Şekil 4.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.2:** Absorbansın krom metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği.

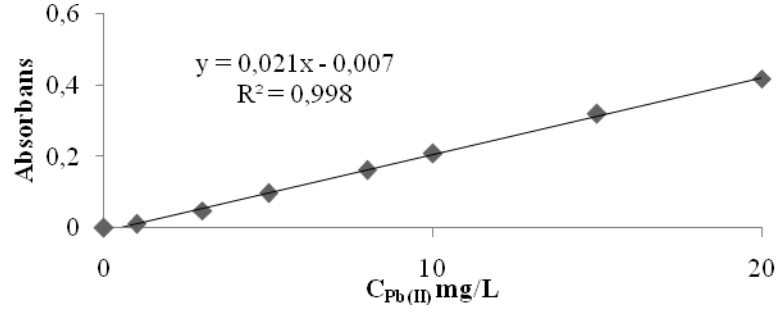
Şekil 4.1’de absorbansın Cu(II) derişimlerine karşı değişim grafiği incelendiğinde grafiğin 6 mg/L sonra doğrusallıktan saptığı gözlenmiştir. Cu(II) metali için, doğrusal çalışma aralığı, doğru denklemi ve korelasyon katsayısı Şekil 4.3’de verilmiştir.



**Şekil 4.3:** Absorbansın bakır metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği.

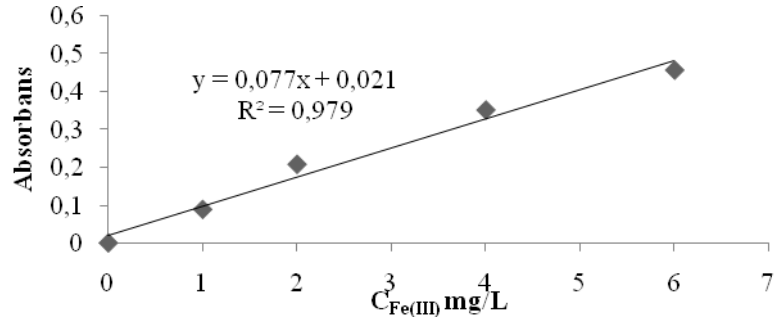
Şekil 4.1’de absorbansın Pb(II) derişimlerine karşı değişim grafiği incelendiğinde grafiğin 20 mg/L sonra doğrusallıktan saptığı gözlenmiştir. Pb(II) metali için, doğrusal çalışma aralığı, doğru denklemi ve korelasyon katsayısı Şekil 4.4’de verilmiştir.





**Şekil 4.4:** Absorbansın kurşun metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği.

Şekil 4.1’de absorbansın Fe(III) derişimlerine karşı değişim grafiği incelendiğinde grafiğin 6 mg/L sonra doğrusallıktan saptığı gözlenmiştir. Fe(III) metali için, doğrusal çalışma aralığı, doğru denklemi ve korelasyon katsayısı Şekil 4.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.5:** Absorbansın demir metal iyonu derişimine karşı değişim grafiği.

## 4.2 Batch Metodu ile Co<sub>2</sub>Ni(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Üzerine Sorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.1 En Uygun Çalışma Çözeltisinin Derişiminin Belirlenmesi

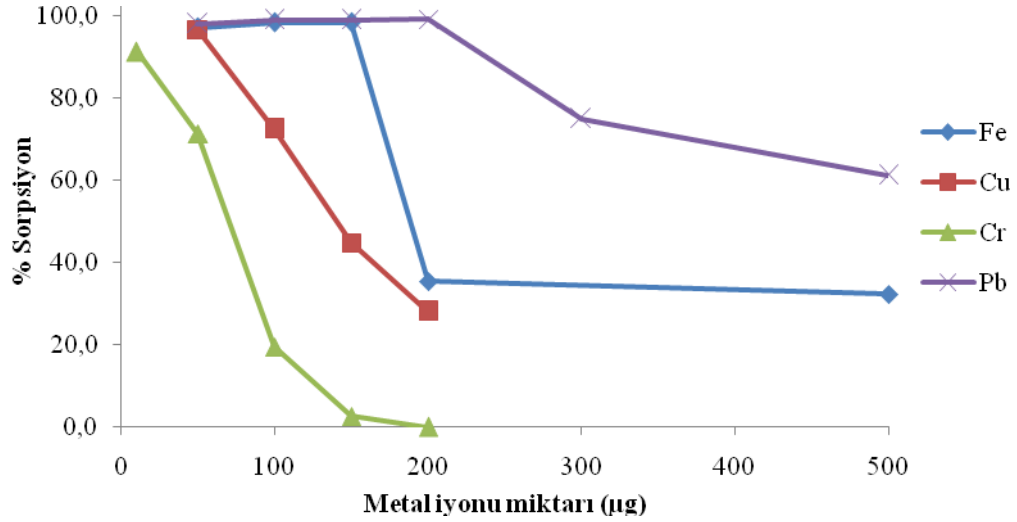
0,5 g sorbent üzerine 10-500 µg aralığındaki derişimlerde metal iyonu içeren 5’er mL çözelti ilave edilerek, Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının

sentezlenen inorganik sorbent üzerine sorpsiyonu için % sorpsiyon verimleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.2’de uygulanan inorganik sorbent üzerine yüklenen metal iyonu miktarları,  $\mu\text{g}$  cinsinden değerleri ve % sorpsiyon değerleri verilmiştir. Sonuçlar, Şekil 4.6’da yüklenen metal iyonu miktarı - % sorpsiyon grafiğinde değerlendirilmiştir.

**Tablo 4.2:** En uygun çalışma çözeltisinin derişiminin belirlenmesi çalışmasına ait deneysel veriler.

Metal miktarı ( $\mu\text{g}$ )	% Sorpsiyon			
	Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
10,0	-	-	<b>91,4<math>\pm</math>0,4</b>	-
50,0	97,3 $\pm$ 0,06	<b>96,8<math>\pm</math>2,4</b>	71,5 $\pm$ 3,1	98,2 $\pm$ 0,1
100,0	98,5 $\pm$ 0,06	72,5 $\pm$ 0,2	19,5 $\pm$ 3,7	99,2 $\pm$ 0,4
150,0	<b>98,5<math>\pm</math>0,1</b>	44,9 $\pm$ 1,4	2,7 $\pm$ 1,0	99,2 $\pm$ 0,06
200,0	35,5 $\pm$ 0,5	28,1 $\pm$ 7,9	0,0	<b>99,3<math>\pm</math>0,2</b>
300,0	-	-	-	75,0 $\pm$ 1,2
500,0	32,3 $\pm$ 1,4	-	-	61,3 $\pm$ 1,3



**Şekil 4.6:** Sorpsiyon veriminin yüklenen metal iyonu miktarına bağlı değişimi.

Elde edilen verilere göre, 0,5 g sentezlenen inorganik sorbent üzerinde sorbe edilen Fe(III) miktarı 150 µg civarındadır. Sorpsiyon veriminde, 150 µg ve sonrası ciddi düşüş görülmektedir. Bunun sebebi, sorbentin kimyasal yapısıyla yakından ilgilidir. Literatürde, sorbentin yüksüz molekül yapısı gösterilmekte ancak birim hücrenin dış yüzeyine yakın yerleşmiş olan oksijen atomları üzerinde negatif yük yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir [67]. Bu nedenle yapı içinde  $(\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2)$  çok sayıda negatif yük yoğunluğu yüksek oksijen atomu bulunması pozitif yüklü iyonların sorbente tutunmasını sağlamaktadır. Sorbent yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleriyle tutunan analit iyonları yük / kütle oranı yükseldikçe sorbente daha kuvvetle tutunacaklardır. Fe(III) iyonu güçlü bir elektrostatik etkileşim ile sorbent yüzeyine tutunduğundan ve 150 µg Fe(III) yüklemesinden sonra da sorbentteki bahsedilen negatif yük merkezlerinin tamamen doldurulduğu düşünüldüğünden sorpsiyon veriminde düşüş görülmektedir.

Cu(II) iyonu için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Cr(III) iyonu için 50-200 µg Cu(II) aralığında 50 µg ve sonrası sorpsiyon veriminde ciddi bir değişiklik olduğu görülmektedir. Buna göre, sonraki çalışmalarda, 0,5 g sorbent için 50 µg Cu(II) içeren çözeltilerin kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Benzer bir şekilde, Cr(III) için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Cr(III) iyonu için 10-200 µg aralığında 10 µg ve sonrası sorpsiyon veriminde ciddi düşüş

görülmektedir. Bunun sebebi, inorganik sorbentin yukarıda bahsedilen aktif uçlarının Cr(III) iyonları ile tamamen doldurulmuş olmasıdır. Bu sebeple, sorpsiyon veriminin %  $91,4 \pm 0,4$  olduğu, 10 µg Cr(III) içeren çözeltisinin sorbent ve çözelti arasında, metal iyonu dağılımı açısından dengeye ulaşıldığı görülmektedir.

Sentezlenen inorganik sorbent üzerine, 50-200 µg Pb(II) yüklendiğinde sorpsiyon veriminin % 98,2-99,3 aralığında olduğu belirlenmiştir. 200 µg'dan daha fazla Pb(II) içeren çözeltilere ait sorpsiyon verimlerinin, ciddi olarak azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 0,5 g inorganik sorbenti için en fazla 200 µg Pb(II) kullanılmasının uygun olduğu tespit edilmiştir.

Maksimum kapasite, Fe(III), Cr(III), Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları için sırasıyla 150, 10, 50 ve 200 µg olarak belirlenmiştir. Maksimum kapasitesi metal iyonları, karıştırma süresi, pH ve elüsyon çözeltisinin cinsinin belirlenmesi çalışmalarına geçilmiştir.

#### 4.2.2 Sorpsiyona Karıştırma Süresinin Etkisi

Fe(III), Cr(III), Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarını ve sorbenti içeren karışımlar, 5 dakika ile 360 dakika arasında değişen süreler karıştırılarak temas süresinin sorpsiyon verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmalara ait % sorpsiyon verimleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

**Tablo 4.3:** Metal iyonlarının sorpsiyon verimi üzerinde süre etkisi (n:3).

Süre (dk)	% Sorpsiyon			
	Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
5	63,0(±1,4)	92,8(±0,5)	<b>94,5(±0,1)</b>	64,6(±0,4)
10	67,5(±1,2)	<b>99,3(±0,1)</b>	96,2(±0,4)	78,1(±0,8)
30	<b>99,2(±0,1)</b>	99,2(±0,1)	94,3(±0,7)	89,7(±0,8)
60	98,0(±0,4)	99,6(±0,5)	93,1(±0,2)	<b>98,3(±0,3)</b>
120	98,3(±0,3)	99,7(±0,1)	91,0(±2,1)	99,6(±0,1)
240	99,2(±0,2)	99,6(±0,1)	86,3(±1,0)	99,7(±0,1)

**Tablo 4.3:** (devam).

Süre (dk)	% Sorpsiyon			
	Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
360	99,2(±0,1)	99,5(±0,2)	83,6(±1,7)	99,7(±0,1)

Elde edilen sonuçlara göre, Fe(III) metal iyonu için 30 dakika, Cu(II) metal iyonu için 10 dakika, Cr(III) metal iyonu için 5 dakika ve Pb(II) metal iyonu için ise de 60 dakika karıştırma sürelerinin, sorpsiyon veriminin yüksek olması nedeniyle seçilmelerine karar verilmiştir.

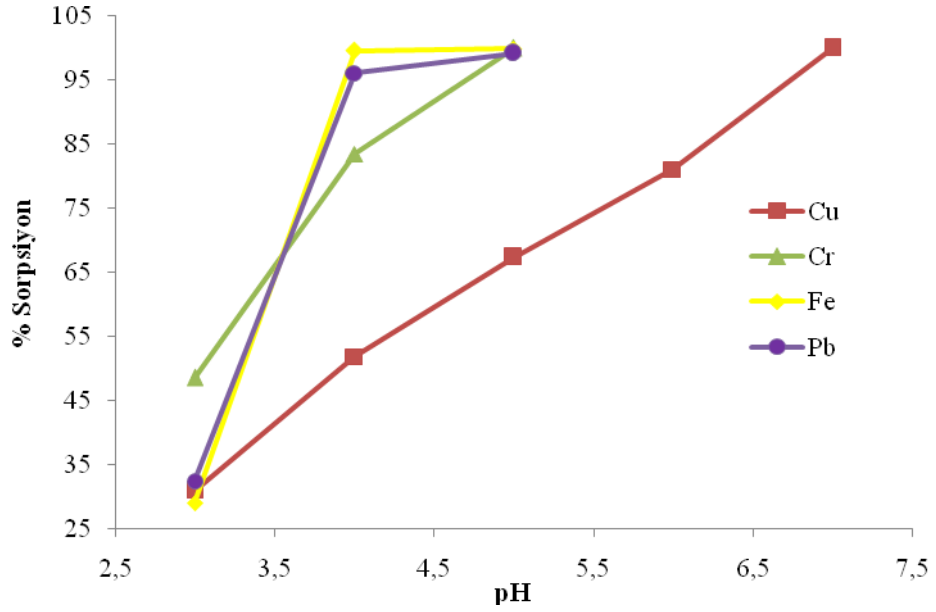
#### 4.2.3 Sorpsiyon Üzerine pH Etkisi Çalışmaları

Her bir metal iyonunun, sentezlenen inorganik sorbenti üzerinde alıkonmasında çözelti pH'sının etkisinin, pH 3-7 aralığında incelendiği çalışmaya ait sorpsiyon verimleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

**Tablo 4.4:** Metal iyonlarının sorpsiyon verimi üzerinde pH etkisi (n:3).

pH	% Sorpsiyon			
	Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
3	29,0(±1,5)	30,9(±0,8)	48,6(±1,0)	32,4(±2,4)
4	<b>99,6(±0,05)</b>	51,9(±1,2)	83,5(±0,5)	96,1(±1,8)
5	99,9(±0,06)	67,4(±2,6)	<b>100,0(±0,2)</b>	<b>99,2(±0,07)</b>
6	-	81,1(±0,6)	-	-
7	-	<b>100,0(±0,4)</b>	-	-

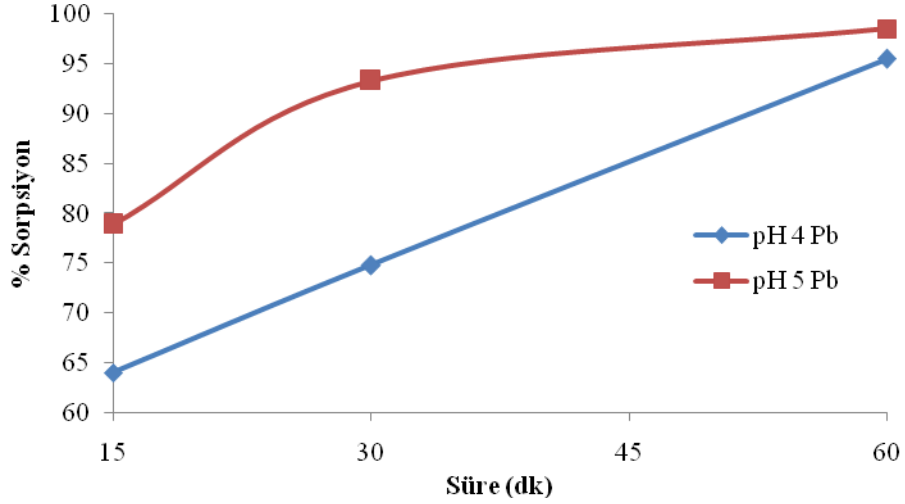
Fe(III) ve Pb(II) iyonları için pH > 5 ve Cr(III) için pH > 5,5 olduğunda hidroksitleri şeklinde çökelmeler meydana geldiğinden bu noktalarda deneysel çalışma yapılamamıştır. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.7'de grafik halinde sunulmuştur.



**Şekil 4.7:** Önderiştirme üzerine pH etkisi.

pH ve sorpsiyon arasındaki ilişkinin incelendiği çalışmada, pH 3 ortamında, Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) için sorpsiyon veriminin sırasıyla % 29,0; 30,9; 48,6 ve 32,4 olduğu tespit edilmiştir. Ortamın pH'sı 5'in üzerine çıktığında, sorpsiyon veriminin söz konusu 4 metal iyonu için % 65 sorpsiyon veriminin üzerine çıktığı görülmüştür. Deneysel sonuçlar, her bir metal iyonunun sentezlenen inorganik sorbent üzerinde alıkonmasında, ortam pH'sının etkisinin büyük olduğunu göstermiştir.

İnorganik sorbent üzerine pH 4 ve pH 5 değerlerinde Pb(II) metal iyonlarının farklı alıkonma sürelerinin belirlenmesinde çalışılmıştır. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.8'de grafik halinde sunulmuştur.



**Şekil 4.8:** Sorpsiyon üzerine farklı pH'larda süre etkisi.

Şekil 4.8 incelendiğinde, pH arttıkça sorpsiyon veriminin de arttığı gözlenmiştir. Pb(II) metal iyonu için uygun pH'ın 5 ve inorganik sorbent üzerinde alıkonması süresinin de 30 dakika olduğu belirlenmiştir.

pH parametresi için uygun koşullar, deneysel verilerden yararlanılarak belirlenmiş ve Tablo 4.5'de verilmiştir.

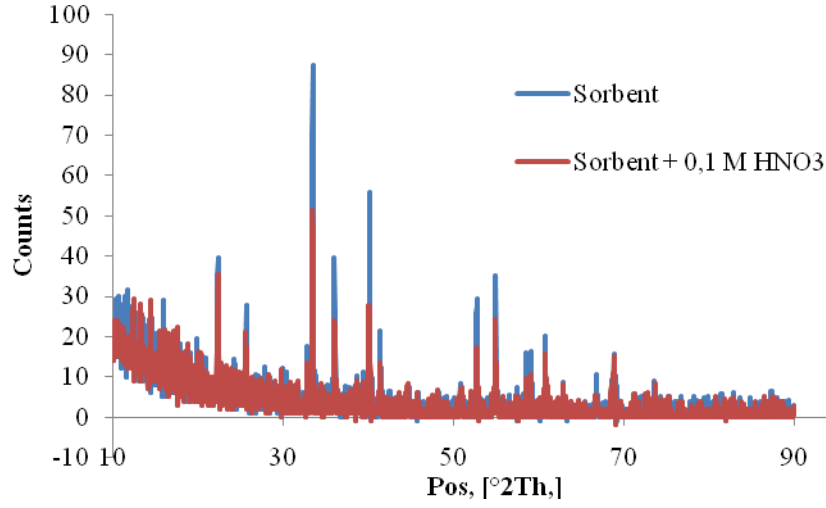
**Tablo 4.5:** Metal iyonlarının uygun koşullardaki pH değerleri.

Metal İyonu	Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
pH	4,0	7,0	5,5	5,0

#### 4.2.4 Elüsyon Çözeltilerinin Seçimi

X-ray difraktometresi (XRD) ile  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  inorganik sorbentinin elüsyon çözeltilerinden etkilenecek yapısal bir değişim gösterip göstermediğinin tespit edilmesi amacıyla elüsyon öncesi ve sonrasında katının difraktomları karşılaştırılmıştır.

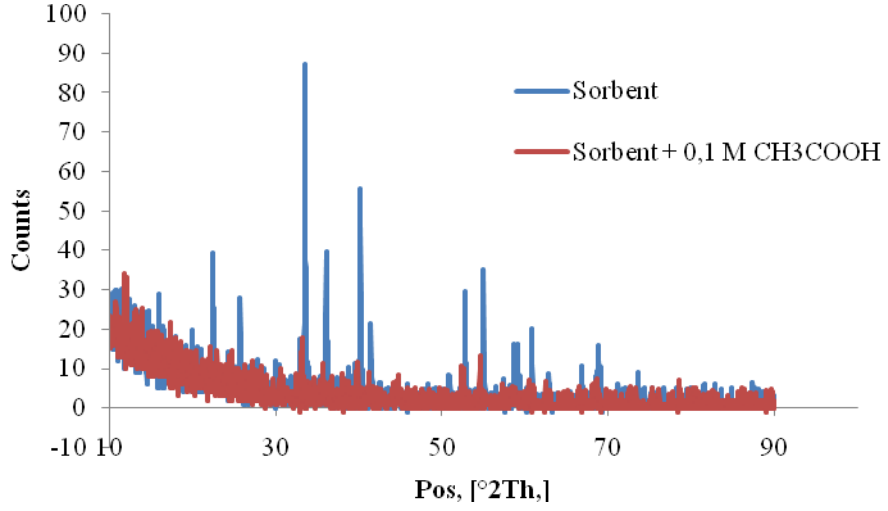
Bahsedilen sorbentin, işlem görmemiş hali ve 0,1 M HNO<sub>3</sub> ile muamele edilmiş hali karşılaştırıldığında Şekil 4.9'da görüldüğü gibi piklerin çakışması sonucu elüsyon çözeltisinin sorbentin yapısını bozmadığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.9:** Sorbentin 0,1 M HNO<sub>3</sub> etkisi.

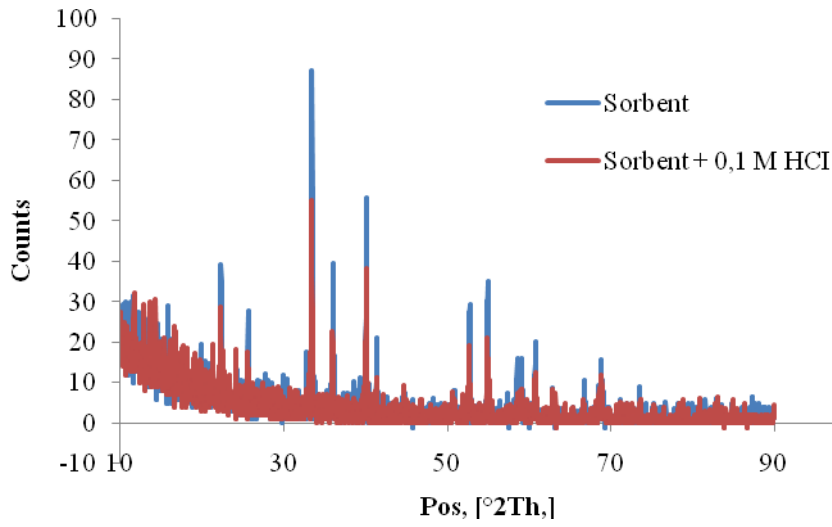
Elüsyonun 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH ile gerçekleştirildiğinde sorbentin yapısını koruduğu Şekil 4.10'da görüldüğü üzere tespit edilmiştir.





**Şekil 4.10:** Sorbentin 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH etkisi.

Sentezlenen sorbentin, 0,1 M HCl ile muamele edilmeden önceki ve sonraki halleri XRD cihazı ile yapılan ölçümlerle kıyaslandığında, sorbentte herhangi bir değişiklik olmadığı saptanmış ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



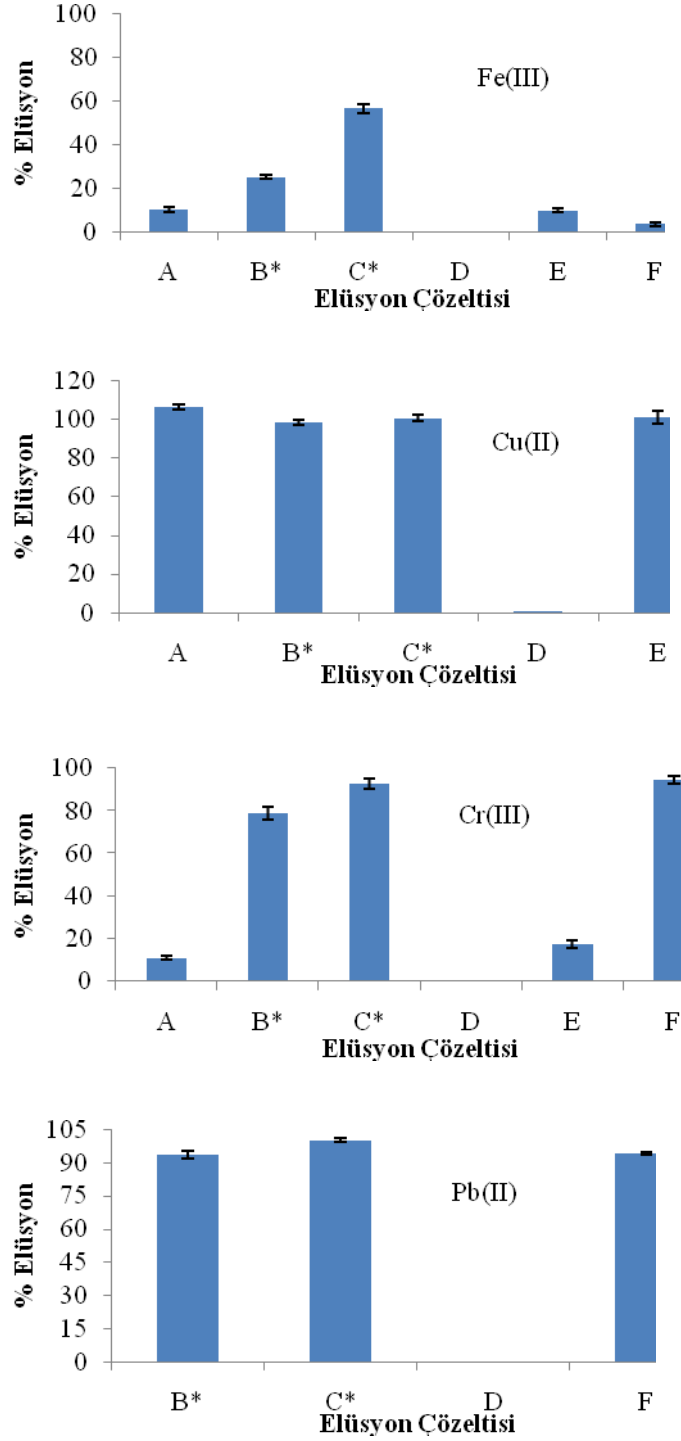
**Şekil 4.11:** Sorbentin 0,1 M HCl etkisi.

Bu çalışmalardan görüldüğü üzere 0,1 M HCl, 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH ve 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltileri bu sorbent ile yapılan çalışmalarda da elüent olarak kullanılabilir.

Elüent olarak kullanımlarının uygun olduğuna karar verilen maddelerin, derişimlerinin belirlenmesi amacıyla 0,1 M ve 0,5 M derişimlerdeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH çözeltileri ile çalışılmıştır. 0,5 M ve üzeri reaktif çözeltilerinin inorganik sorbentin yapısını bozduğu düşünülmektedir. Bu sebeplerden dolayı 0,1 M asit çözeltileri elüent olarak seçilmiştir. Sentezlenen inorganik sorbenti üzerinden metal iyonlarının elüsyonu için yapılan deneysel çalışmalara ait sonuçlar Tablo 4.6 ve Şekil 4.12’de sunulmuştur. Elüsyon çözeltisi olarak kullanılan reaktiflerin derişimleri 0,1 mol/L ve 0,5 mol/L olarak hazırlanmıştır. Daha önce belirlenmiş parametreler önderiştirme prosedürüne uygulanarak, işlem sonunda çözeltideki metal iyonlarının miktarı FAAS ile tayin edilip elüsyon yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.6:** Metal iyonlarının elüsyonu için kullanılan reaktifler ve elde edilen % elüsyon verimleri.

Çözelti Kodu	Elüsyon Çözeltisi	% Elüsyon			
		Fe(III)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)
A	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,3±1,1	106,1±1,3	11,0±0,9	-
B	0,5 M HNO <sub>3</sub>	10,5±0,1	105,2±2,9	29,2±1,1	-
B*	0,1 M HNO <sub>3</sub>	25,1±0,8	<b>98,2±1,6</b>	79,1±3,1	93,7±1,8
C	0,5 M HCl	33,9±1,6	106,2±3,2	37,4±1,5	-
C*	0,1 M HCl	56,6±2,2	100,5±1,8	92,7±2,3	100,0±0,8
D	0,5 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0±0,0	0,7±0,1	0,0±0,0	0,0±0,0
E	0,5 M CH <sub>3</sub> COOH	9,6±0,8	101,0±3,2	17,3±1,9	-
F	0,1 M Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,4±0,9	-	<b>94,6±1,7</b>	<b>94,2±0,5</b>



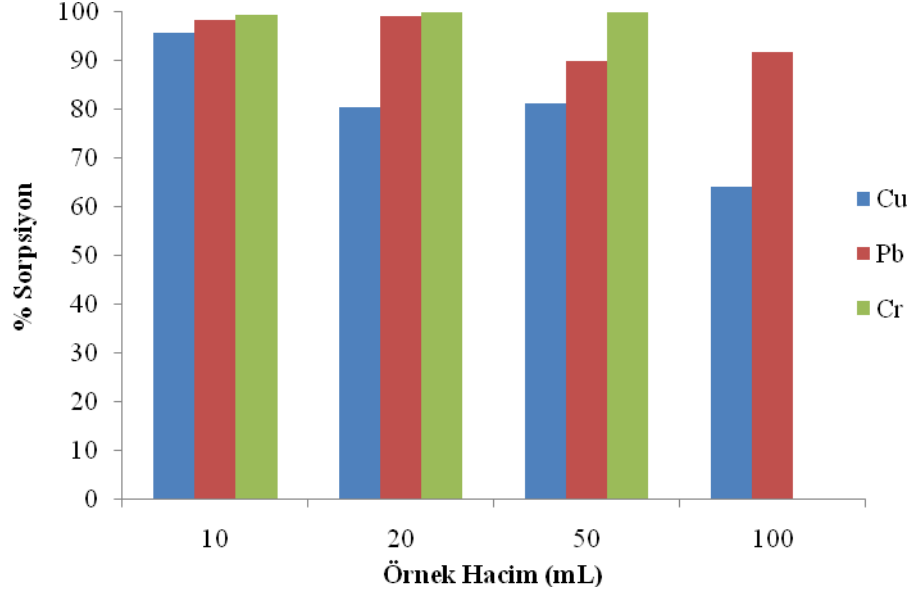
**Şekil 4.12:** Metal iyonları için elüsyon verimi-elüsyon reaktifi ilişkisini belirten grafikler.

Cu(II) iyonu için,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  inorganik sorbenti üzerinden desorpsiyonunda,  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisinin etkili olmadığı ve elüsyon veriminin % 0,7 olduğu tespit edilmiştir.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{HCl}$  çözeltileri Cu(II) iyonlarının

desorpsiyonunda kullanıldığında, % 97 ve üzerinde elüsyon verimi elde edilmiştir. Elüent olarak CH<sub>3</sub>COOH çözeltisinin kullanımının FAAS’de girişim etkilerine sebep olacağı düşünülerek tercih edilmemiştir. Asit çözeltileri yüksek derişimlerde olduğunda sorbent üzerinde yapısal değişiklik oluşturabileceklerinden elüsyon reaktifi olarak 0,1 mol/L derişimdeki HNO<sub>3</sub> çözeltisinin kullanımına karar verilmiştir. Cr(III) iyonlarının, desorpsiyonu için yapılan çalışmada, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanıldığında, elüsyon veriminin çok düşük olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde, 0,5 mol/L HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanıldığında da kantitatif sonuçlar elde edilememiştir. % 94,6±1,7 elüsyon verimiyle, Cr(III) iyonlarının Co<sub>2</sub>Ni(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> inorganik sorbenti üzerinden desorpsiyonunda, 0,1 mol/L Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> çözeltisinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Pb(II) iyonlarının, desorpsiyonu için yapılan benzer çalışmada, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinin elüsyon için etkili olmadığı gözlenmiştir. HNO<sub>3</sub>, HCl ve Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> çözeltileri ile Pb(II) iyonlarının Co<sub>2</sub>Ni(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> inorganik sorbenti üzerinden desorpsiyonunda makul elüsyon verimleri elde edilmiştir. Ortak kullanıma uygun olması sebebiyle, elüsyon reaktifi olarak 0,1 mol/L Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> çözeltisinin, elüent olarak kullanımına karar verilmiştir. Fe(III) iyonu için ise, uygun elüsyon çözeltisi bulunamamıştır.

#### **4.2.5 Örnek Hacminin Etkisi ve Önderiştirme Katsayısının Belirlenmesi**

Önderiştirme amaçlı kullanılan sorbentlerin örnek hacmine bağlı olarak zenginleştirme yapabilmeleri önderiştirme katsayısını belirlediğinden oldukça önemlidir. Tarafımızca hazırlanan inorganik sorbentin önderiştirme katsayısının belirlenmesi amacıyla, 10 mL’den 100 mL’ye kadar değişen hacimlerde örnek çözeltileri kullanılarak Cu(II), Cr(III) ve Pb(II)’un sorpsiyon verimi incelenmiştir. Çalışma sonunda çözeltideki, tutunmadan kalan metal iyonlarının derişimi FAAS ile tayinleri yapılmıştır. Her bir metal iyonu için elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



**Şekil 4.13:** Örnek hacmine bağlı metal iyonlarına ait sorpsiyon veriminin izlenmesi ve önderiştirme katsayısı.

Metal iyonlarının önderiştirilmesi üzerine hacmin etkisini incelediğimiz bu çalışmada, Cr(III) metal iyonunu içeren çözeltinin hacmi 50 mL değerine kadar artırıldığı ve sorbe iyonun 5 mL elüent çözeltisine alındığı durumda bu iyonun önderiştirme katsayısı 10 olarak belirlenmiştir.

Deneyel veriler, Cu(II) iyonları için 20 mL örnek hacmi uygulandıktan sonra sorbentin işlevini yerine getiremediğini göstermektedir. 50 mL örnek hacmi uygulaması ile elde edilen sorpsiyon veriminin % 81,2 olduğu tespit edilmiştir. 5 mL elüent hacmi ve 10 mL örnek hacmi göz önüne alındığında önderiştirme katsayısı 2 olarak hesaplanmıştır.

Deney sonuçları, Pb(II) iyonları için 20 mL örnek hacmine kadar sorbentin işlevini sorunsuz olarak yerine getirdiğini ancak daha büyük hacimde bu işlevi yerine getiremediğini göstermektedir. Bu duruma göre, 5 mL elüent hacmi ve 20 mL örnek hacmi göz önüne alındığında önderiştirme 4 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.6 Geliştirilen Yöntemin Gözlenebilme Sınırı(LOD) ve Tayin Sınırı(LOQ)

Her bir analit iyonu için 4 paralel yapılan denemeler sonucunda eluatların sinyalleri FAAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen sinyallerin standart sapması kullanılarak LOD ( $3S_{bl}/m$ ) ve LOQ ( $10S_{bl}/m$ ) değerleri hesaplanmıştır. Tablo 4.7’de çalışılan metal iyonları için yonteme ait bulunan LOD ve LOQ değerleri yer almaktadır.

**Tablo 4.7:** Geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ sınırları.

Metal iyonu	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )
$\text{Cu}^{2+}$	10,6	35,2
$\text{Cr}^{3+}$	28,0	93,4
$\text{Pb}^{2+}$	89,3	297,6

#### 4.2.7 İyonik Şiddetin Etkisi

$\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  ve  $\text{Pb(II)}$  metal iyonlarınınına 0,01; 0,1; 0,5; 1,0 mol/L  $\text{KNO}_3$  eklenerek hazırlanan çözeltileri ve sorbenti içeren karışımlarda, sorpsiyon üzerinde iyonik şiddet etkisi incelenmiştir. Her bir metal iyonu için sorpsiyon üzerine iyonik şiddet etkisi Tablo 4.8’de verilmiştir.

**Tablo 4.8:** Cu(II), Pb(II) ve Cr(III) iyonlarının sorpsiyonuna iyonik şiddet etkisi.

İyonik Şiddet	<sup>I</sup> Cu(II)		<sup>II</sup> Pb(II)		<sup>III</sup> Cr(III)	
	C (mol/L)	% Sorpsiyon	C (mol/L)	% Sorpsiyon	C (mol/L)	% Sorpsiyon
KNO <sub>3</sub>	0,01	98,8±0,1	0,01	99,9±0,2	0,01	98,5±0,8
KNO <sub>3</sub>	0,1	96,7±0,1	0,1	99,5±0,2	0,1	100,0±0,0
KNO <sub>3</sub>	0,5	96,9±0,2	0,5	96,0±0,1	0,5	100,0±0,0
KNO <sub>3</sub>	1,0	97,5±0,1	1,0	88,4±0,8	1,0	100,0±0,0

<sup>I</sup>C<sub>Cu(II)</sub>= 10 mg/L; <sup>II</sup>C<sub>Pb(II)</sub>= 20 mg/L; <sup>III</sup>C<sub>Cr(III)</sub>= 2 mg/L

Tablo 4.8'de verilen sonuçlar incelendiğinde, iyonik şiddet etkisinden etkilenmeden, yüksek verimle deriştirilebildikleri düşünölmektedir.

#### 4.2.8 Standart Çözeltiiler ile Yapılan Uygulamalar

Geliştirilen yöntemin doğruluğun kontrolü, ICP çoklu element standardı kullanılarak yapılmıştır. Uygun deneysel koşullarında her bir metal iyonu için, önderiştirme prosedürüne göre yapılmış ve Tablo 4.9'da verilen sonuçlar elde edilmiştir.

**Tablo 4.9:** Standart çözeltinin metal iyonlarına karşı geri kazanım değeri (n:3).

Metal İyonu	% Geri Kazanım
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	104,0±1,0
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	100,3±1,4
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	103,3±0,3

C<sub>Cu(II)</sub>= 1 mg/L; C<sub>Pb(II)</sub>= 5 mg/L; C<sub>Cr(III)</sub>= 2 mg/L

#### **4.2.9 Gerçek Örnek Uygulamaları**

Geliştirilen yöntem, uygun koşullarda, çeşme suyu, göl suyu, kar suyu, içme suyu, ve Selimiye Baraj Gölü suyu örneklerine uygulanmıştır. İçerisine metal iyonu katılmış ve katılmamış su örneklerinin, önerilen yönteme göre yapılan analiz sonuçları Tablo 4.10'da verilmiştir.



**Tablo 4.10:** Su örneklerinde metal iyonlarının tayini ve geri kazanım değerleri (n:3).

Element	Eklenen µg	Çeşme Suyu		Göl Suyu		İçme Suyu		Kar Suyu		Baraj Suyu	
		Bulunan µg	% Geri Kazanım	Bulunan µg	% Geri Kazanım	Bulunan µg	% Geri Kazanım	Bulunan µg	% Geri Kazanım	Bulunan µg	% Geri Kazanım
Cu	0,00	0,64±0,05	-	0,24±0,04	-	0,51±0,03	-	0,31±0,01	-	0,51±0,01	-
	5,00	5,92±0,06	105,7	5,56±0,01	106,5	5,99±0,09	109,5	5,63±0,08	106,5	5,51±0,10	100,1
Cr	0,00	1,57±0,04	-	6,88±0,55	-	8,61±0,15	-	7,16±0,11	-	4,20±0,11	-
	10,00	11,19±0,19	96,2	17,08±0,24	102,0	18,24±0,19	96,3	17,86±0,19	106,9	13,98±0,08	97,8
Pb	0,00	11,48±0,06	-	12,84±0,68	-	10,92±0,35	-	12,15±0,56	-	11,56±0,33	-
	25,00	37,02±0,80	101,2	38,12±0,89	101,1	36,20±0,31	101,1	36,99±8,80	99,4	35,97±0,24	97,7

#### 4.2.10 Geliştirilen Yöntemin Atık Sulardan Fe Giderimi için Uygulaması

Geliştirilen yöntemin Fe iyonu önderiştirilmesi çalışmalarında, sorbentin Fe(III) iyonunu kuvvetle ve yüksek kapasiteyle tuttuğu gözlenmektedir. Hatta, derişik asit çözeltileriyle dahi iyonunu sorbent yüzeyinden elüsyonu mümkün olmamıştır. Bu nedenle, Fe(III) iyonunun önderiştirilmesi için sorbent uygun bulunmamakla birlikte, atık sulardan Fe(III) giderimi için kullanılabileceği düşünölmektedir. FAAS ile tayini sonucu Tablo 4.11’de verilmiştir.

**Tablo 4.11:** Atık su örneklerinde Fe(III) metal iyonun giderimi ve sorpsiyon sonuçları (n:3).

	<b>Zeytin Kara Suyu</b>	<b>Çöp Atık Suyu</b>
<b>Element</b>	<b>% Giderim</b>	<b>% Giderim</b>
Fe	57,75	70,20

Fe(III) iyonu için elüsyon gerçekleştirilemediğinden, çalışma Fe(III) giderimi amaçlı ifade edilmiştir. Yapılan denemeler doğal örneklere herhangi bir seyreltme yapılmadan, direkt uygulanmıştır. Fe(III) giderimi ile ilgili çalışmalar, uygun başlangıç çözeltisi derişimi belirlenerek ve örnek seyreltmesi yapılarak devam edildiğinde giderim yüzdesinin yükseleceği düşünölmektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, gerçek örneklerde bulunan eser metal iyonlarının tayini için katı faz ekstraksiyonu yöntemi geliştirilmiştir. Metal iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Sorbent olarak, daha önceden sentezi yapılmış olan  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$  sorbenti kullanılmıştır [67]. Bu yüksek lisans çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

1. Fe(III), Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözelti ortamından, bahsedilen sorbent üzerine sorpsiyonu çalışmalarında, yeterince yüksek bir sorpsiyon verimi elde edilerek, kantitatif tayine imkan verecek şekilde analit miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir. 0,5 g sorbent kullanılarak, analitleri içeren örnek çözeltilerinin en uygun metal iyonu miktarları: Fe(III) için 150  $\mu\text{g}$ ; Cu(II) için 50  $\mu\text{g}$ ; Cr(III) için 10  $\mu\text{g}$  ve Pb(II) için 200  $\mu\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Bu miktarlarda analit iyonu içeren çözeltilerden, 0,5 g sorbente sorpsiyona ait verim değerleri ise Fe(III), Cr(II), Cr(III) ve Pb(II) için sırasıyla % 98,5; % 96,8; % 91,4 ve % 99,3 olarak bulunmuştur. Metal iyonlarının, çözeltiden katı faz yüzeyine sorpsiyonu için uygun karıştırma süreleri, Fe(III) için 30 dakika; Cu(II) için 10 dakika; Cr(III) için 5 dakika ve Pb(II) için ise 60 dakika olarak belirlenmiştir. Belirlenen en uygun süre değerlerinde % sorpsiyon verimleri, Fe(III) için % 99,2( $\pm 0,1$ ), Cu(II) için % 99,3( $\pm 0,1$ ), Cr(III) için % 94,5( $\pm 0,1$ ) ve Pb(II) için % 98,3( $\pm 0,3$ ) olarak tespit edilmiştir.
2. Metal iyonlarının, çözeltiden katı faz yüzeyine sorpsiyonu için uygun çözelti pH'ları, Fe(III) için 4,0; Cu(II) için 7,0; Cr(III) için 5,5 ve Pb(II) için 5,0 olarak belirlenmiştir. Belirlenen en uygun süre değerlerinde % sorpsiyon verimleri, Fe(III) için % 99,6( $\pm 0,1$ ), Cu(II) için % 100,0( $\pm 0,4$ ), Cr(III) için % 100,0( $\pm 0,2$ ) ve Pb(II) için % 99,2( $\pm 0,1$ ) olarak tespit edilmiştir.
3. Sentezlenen sorbentin, 0,1 M HCl, 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve 0,1 M  $\text{HNO}_3$  ile muamele edilmeden önce ve sonra XRD difraktomları alınarak kıyaslandığında sorbentte herhangi bir yapısal değişiklik olmadığı saptanmıştır. Analit iyonlarının sorbent üzerinden elüsyonu için  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH çözeltileri denenmiştir. Elüent çözeltisi ve derişimi, Cu(II) için 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>; Pb(II) ve Cr(III) için 0,1 mol/L Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> olarak tespit edilmiştir. Söz konusu çözeltiler kullanıldığında elüsyon verimleri, Cu(II) için % 98,2(±1,6); Cr(III) için % 94,6(±1,7) ve Pb(II) için 94,2(±0,5) olarak elde edilmiştir. Fe(III) sorbente çok güçlü bağlandığından, uygun elüsyon çözeltisi bulunamamıştır. Geliştirilen yöntemin önderiştirme katsayısı, Cr(III) iyonu için 10; Pb(II) iyonu için 4 ve Cu(II) iyonu için 2 olarak belirlenmiştir.

4. Sorpsiyon üzerine iyonik şiddet etkisi çalışmalarında, Cu(II) ve Cr(III) metal iyonlarının sorpsiyonunda KNO<sub>3</sub>'ın 1,0 mol/L derişimine kadar etkisinin olmadığı ve Pb(II) sorpsiyonunda için 0,5 mol/L derişiminden sonra etkisinin olduğu tespit edilmiştir.
5. Geliştirilen yöntemin, kör örnek çözeltileri için en uygun çalışma koşullarında yapılan uygulamalarından yararlanılarak LOD ve LOQ değerleri belirlenmiştir. Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonları için LOD değerleri sırasıyla 10,6; 28,0; 89,3 µg/L ve LOQ değerleri sırasıyla 35,2; 93,4; 297,6 µg/L olarak hesaplanmıştır. Bu derişimlerde çözeltilerin FAAS ile tayinlerinin bir önderiştirilme işlemi yapılmaksızın gerçekleştirilmesi mümkün değildir. Bu önderiştirme tekniği sayesinde, örnek içerisinde bulunan analit derişimleri tespit edilebilir düzeylere çıkarılmıştır. Geliştirilen yöntemin doğruluğunun kontrolü, ICP çoklu element standardı kullanılarak yapılmıştır. Standart çözeltinin önderiştirilerek analizi sonucunda, Cu(II), Cr(III) ve Pb(II) iyonları için % geri kazanım değerleri sırasıyla % 104,0 (±1,0); % 100,3 (±1,4) ve % 103,3 (±0,3) olarak elde edilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, hem doğruluk hem de kesinliğin oldukça tatmin edicidir.
6. Yöntem, bilinen miktarda standart eklenmiş (*spiked*) ve eklenmemiş (*unspiked*) çeşme suyu, içme suyu, göl suyu, kar suyu ve baraj suyu gibi gerçek örnekler üzerinde de denenmiştir. Bahsedilen örneklerde yapılan denemelerden, Cu(II) iyonu için % 100,1 - 109,5; Cr(III) iyonu için % 96,2 - 106,9; Pb(II) iyonu için % 97,7 - 101,2 aralığında % geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, geliştirilen yöntemin su bazlı gerçek örnekler için de rahatlıkla uygulanabilir olduğunu söylemek mümkündür.
7. Geliştirilen yöntem, Fe(III) iyonu için de denenmiş, ancak elüsyonun yapılmaması nedeniyle önderiştirme amaçlı kullanılamamıştır. Deneysel

Çalışmalardan, sorbent ve Fe(III) iyonun arasındaki elektrostatik etkileşimin çok gcl olduğu ve bu nedenle de elüsyonun gerçekleştirilemediği görülmüştür. Farklı bir bakış açısıyla, bu etkileşimden önderiştirme amaçlı faydalanılamayacağı ancak atık sulardan demir uzaklaştırılmasında işe yarayabileceği düşünülmüştür. Zeytin kara suyu ve çöp atık suyu numunelerinden demir uzaklaştırılması çalışmaları yapılarak, numunelerin başlangıç Fe(III) iyonu derişimlerinin zeytin kara suyunda % 70,20 ve çöp atık suyunda ise % 57,75'inin 30 dakikalık karıştırma sonucunda giderilebileceği tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] abuk, H.D., “Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2011).
- [2] Eşer, S., “Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementlerin Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Tokat, (2011).
- [3] Lehmann M., a. Zouboulis I., and K. a. Matis, “Removal of metal Ions from dilute aqueous solutions: A comparative study of inorganic sorbent materials”, *Chemosphere*, 39 (6), 881–892, (1999).
- [4] Yalçın, H., “Eser Miktarda Nikel Tayini İçin Yeni Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, (2010).
- [5] Arsav, S., “Şelat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Krom Türlemesi ve FAAS ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2009).
- [6] abuk, D., “Civanın Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Türlemesi ve Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometri Yöntemiyle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2012).
- [7] Özcan, G.S., “Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2010).
- [8] Anılan, B., “Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik

Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini”, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, (2009).

- [9] Eşer, S., “Salinivibrio Sharmensis Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cd(II) ve Ni(II) İyonlarının FAAS ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (2012).
- [10] Mahmoud M. E., Hafez O. F., Alrefaay A., and Osman M. M., “Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water”, *Desalination*, 253 (1–3), 9–15, (2010).
- [11] Sharma R. K., Pandey A., Gulati S., and Adholeya A., “Silica modified with 2,6-diacetylpyridine-monosalicyloylhydrazone: A novel and selective organic–inorganic sorbent for separation of molybdenum ions in a newly designed reactor”, *Chem. Eng. J.*, 210, 490–499, (2012).
- [12] Erdoğan H., Yalçınkaya Ö., and Türker A. R., “Determination of inorganic arsenic species by hydride generation atomic absorption spectrometry in water samples after preconcentration/separation on nano  $ZrO_2/B_2O_3$  by solid phase extraction”, *Desalination*, 280 (1–3), 391–396, (2011).
- [13] Praveen R. S., Daniel S., and Prasada Rao T., “Solid phase extraction preconcentration of cobalt and nickel with 5,7-dichloroquinone-8-ol embedded styrene-ethylene glycol dimethacrylate polymer particles and determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)”, *Talanta*, 66 (2), 513–20, (2005).
- [14] Madrakian T., Zolfigol M. A., and Solgi M., “Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin”, *J. Hazard. Mater.*, 160 (2–3), 468–72, (2008).
- [15] Türker A. R., “New Sorbents for Solid-Phase Extraction for Metal Enrichment”, *CLEAN – Soil, Air, Water*, 35 (6), 548–557, (2007).

- [16] Akyüz, E., “Bis(3-Aminopropil)Amin Bağlı Silika Jel İle Cr(VI) İyonlarının Adsorpsiyonu ve Zenginleştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, (2013).
- [17] Zhang J., Zhang G., Zhao C., Quan X., and Jia Q., “On-line preconcentration/separation of inorganic arsenic and antimony by poly (aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups prior to microwave plasma atomic spectrometry determinations”, *Microchem. J.*, 100, 95–99, (2012).
- [18] O. Yalçinkaya, O. M. Kalfa, and A. R. Türker, “Chelating agent free-solid phase extraction (CAF-SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material (ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)”, *J. Hazard. Mater.*, 195, 332–9, (2011).
- [19] Abdel-Fattah T. M., S. Haggag M. S., and Mahmoud M. E., “Heavy metal ions extraction from aqueous media using nanoporous silica”, *Chem. Eng. J.*, 175, 117–123, (2011).
- [20] Ulaş, D., “Kadmiyum ve Kurşunun Katı Faz Özütlemesi ile Zenginleştirilmesi için Yöntem Geliştirilmesi, Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2013).
- [21] Dalman, Ö., “Yeni Bir Analitik Reaktif Kullanarak Doğrudan ve Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bakır(II)’nin Kantitatif Tayini”, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, (2003).
- [22] Ghaedi M., Ahmadi F., and Soylak M., “Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples”, *J. Hazard. Mater.*, 147 (1–2), 226–31, (2007).
- [23] Deng F., Dong R., Yu K., Luo X., Tu X., Luo S., and Yang L., “Determination of trace total inorganic arsenic by hydride generation atomic fluorescence spectrometry after solid phase extraction-preconcentration on aluminium hydroxide gel”, *Microchim. Acta*, 180 (5–6), 509–515, (2013).



- [24] Sharma R. K., Pandey A., Gulati S., and Adholeya A., “Silica modified with 2,6-diacetylpyridine-monosalicyloylhydrazone: A novel and selective organic–inorganic sorbent for separation of molybdenum ions in a newly designed reactor”, *Chem. Eng. J.*, 210, 490–499, (2012).
- [25] Nabid M. R., Sedghi R., Bagheri A., Behbahani M., Taghizadeh M., Abdi Oskooie H., and Heravi M. M., “Preparation and application of poly(2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction”, *J. Hazard. Mater.*, 204, 93–100, (2012).
- [26] Ulaş, D., “N, N’-bis-(2-Hidroksi-5-Bromobenzil)-2-Hidroksi-1,3-Diimino-propan Kullanarak Ekstraksiyon Kromatografisi ile Demir Spesiasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2005).
- [27] Starvin, A. M., “Offline and online solid phase extraction / preconcentration”, Ph.D Thesis, *Cochin University of Science and Technology*, India, (2005).
- [28] Morkan, B., “Sigara İzmaritindeki Fenolün Katı Faz Ekstraksiyon Sonrası Yüksek Basınç Sıvı Kromatograf/UV Detektör Sistemi ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2010).
- [29] Topalak, Z., “Katı Faz Ekstraksiyonu ile Metal Önderiştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2012).
- [30] Turan, Ş., “Şelat Yapıcı Polimer ve Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kayseri, (2013).
- [31] Feist B. and Mikula B., “Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline co-precipitation system”, *Food Chem.*, 147, 225–229, (2014).

- [32] Çelebi, Ş., “Anoxybacillus kamchatkensis subs. Assaccharedens (KG8) Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Zn(II) ve Mn(II) İyonlarının FAAS ile Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, (2013).
- [33] Kulaksızoğlu, S., “4-Hidroksasetofenon İçeren Azinlerin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Muğla, (2011).
- [34] Dalcı, B., “Sulu Örneklerde Eser Düzeydeki Ağır Metal İyonlarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini İçin Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon Tekniği ile Önderiştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2014).
- [35] Becerra-Herrera M., Sánchez-Astudillo M., Beltrán R., and Sayago A., “Determination of phenolic compounds in olive oil: New method based on liquid–liquid micro extraction and ultra high performance liquid chromatography–triple–quadrupole mass spectrometry”, *LWT - Food Sci. Technol.*, 57 (1), 49–57, (2014).
- [36] Çakır, P., “Toksik Metallerin Su ve Gıda Örneklerinde Tayini için Tek Damla Mikro Ekstraksiyon Sisteminin Geliştirilmesi ve Otomasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (2011).
- [37] Vera-Avila L. E., Rojo-Portillo T., Covarrubias-Herrera R., and Peña-Alvarez A., “Capabilities and limitations of dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of floating organic drop for the extraction of organic pollutants from water samples”, *Anal. Chim. Acta*, 805, 60–9, (2013).
- [38] Fathirad F., Afzali D., Mostafavi A., and Ghanbarian M., “Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drops microextraction of ultra trace amount of Te (IV) prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry determination”, *Talanta*, 88, 759–64, (2012).

- [39] Sun W., Qu S., and Du Z., “Hollow fiber liquid-phase microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of naloxone, buprenorphine and norbuprenorphine in human plasma”, *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, 951–952, 157–63, (2014).
- [40] Hu B., He M., Chen B., and Xia L., “Liquid phase microextraction for the analysis of trace elements and their speciation”, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 86, 14–30, (2013).
- [41] Xing W. and Chen L., “Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration of bergenin from *Ardisia japonica*”, *Sep. Purif. Technol.*, 110, 57–62, (2013).
- [42] Xu H., Zhang W., Zhang X., Wang J., and Wang J., “Simultaneous Preconcentration of Cobalt, Nickel and Copper in Water Samples by Cloud Point Extraction Method and their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Procedia Environ. Sci.*, 18, 258–263, (2013).
- [43] Wang, S., Meng, S. and Guo, Y., “Cloud point extraction for the determination of trace amounts of cobalt in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry”, *J. Spectrosc.*, 2013, 1–7, (2013).
- [44] Zaabar, A., Aitout, R., Makhloufi, L. Alilat, K., Maziz, S. and Saidani, B., “Effect of nettle plant extract on the cementation of copper onto zinc in acidic sulfate solutions”, *Hydrometallurgy*, 136, 58–64, (2013).
- [45] C. A. Giacomozzi and I. G. Souza, “non-ferroalloys by,” 21, 17–22, (1999).
- [46] Rao T. P., Metilda P., and Gladis J. M., “Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination-an overview”, *Talanta*, 68 (4), 1047–64, (2006).
- [47] Hsieh M. M., Tseng W. L., and Chang H. T., “On-column preconcentration and separation of DNA fragments using polymer solutions in the presence of electroosmotic flow”, *Electrophoresis*, 21 (14), 2904–10, (2000).

- [48] Pazourek, J., González, G., Revilla, L. and Havel, J., “Separation of polyphenols in Canary Islands wine by capillary zone electrophoresis without preconcentration”, *J. Chromatogr. A*, 874 (1), 111–119, (2000).
- [49] Kafle B. P., Rubinstein I., and E. a. Katz, “Analytical Model of Electrodiffusion of Metals in Fullerene Thin Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (4B), 2803–2805, (2005).
- [50] Naja N. M., “Separation and Preconcentration of Ultra Traces of Some Heavy Metals in Environmental Samples by Electrodeposition Technique Prior to Flame Atomic Absorption Spectroscopy Determination ( ED-FAAS )”, *Scientia Iranica*, 17 (2), 144–151, (2010).
- [51] Karwa M., Hahn D., and Mitra S., “A sol–gel immobilization of nano and micron size sorbents in poly(dimethylsiloxane) (PDMS) microchannels for microscale solid phase extraction (SPE)”, *Anal. Chim. Acta*, 546 (1), 22–29, (2005).
- [52] Uluçay, İ., “Doğal Bileşikler Usnik Asit ve Naringenin Silika-Jele Bağlanması ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi: Katı Faz Ekstraksiyon Özellikleri ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Kilis, (2013).
- [53] Aksoy, A. ve Yavuz, O., “Örnek hazırlamada kati faz ekstraksiyonu metodu”, *Samsun F.Ü. Sağlık Bil. Derg.*, 20 (3), 259–269, (2006).
- [54] Wang T., Chen Y., Ma J., Chen M., Nie C., Hu M., Li Y., Jia Z., Fang J., and Gao H., “Ampholine-functionalized hybrid organic-inorganic silica material as sorbent for solid-phase extraction of acidic and basic compounds”, *J. Chromatogr. A*, 1308, 63–72, (2013).
- [55] Ghaedi M., Montazerzohori M., Sajedi M., Roosta M., Nickoosiar Jahromi M., and a. Asghari, “Comparison of novel sorbents for preconcentration of metal ions prior to their flame atomic absorption spectrometry determination”, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19 (6), 1781–1787, (2013).

- [56] Hasegawa, S., Yamaguchi, H., Yamada, K. and Kobayashi, T., “Determination of trace elements in high-purity molybdenum by solid-phase extraction/ICP-MS”, *Mater. Trans.*, 45 (3), 925–929, (2004).
- [57] Tavallali, H., Deilamy-Rad, G. and Peykarimah, P., “Preconcentration and speciation of Cr ( III ) and Cr ( VI ) in water and soil samples by spectrometric detection via use of nanosized alumina-coated magnetite solid phase”, *Environ. Monit. Assess*, 185, 7723–7738, (2013).
- [58] Karadaş, C. and Kara, D., “On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection – FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4”, *Journal of food Composition and Analysis*, 32, 90–98, (2013).
- [59] Sert, R., Höl, A., Kartal, A. A., Akdoğan, A., Elçi, A., Baig, J. A., Divrikli, Ü. and Elçi, L., “Simultaneous Solid Phase Chelate Extraction for Ultratrace Determination of Copper , Nickel , and Zinc by Microsample Injection System Coupled Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Analytical Letters*, 46 (16), 37–41, (2013).
- [60] Soliman, E. M., Marwani, H. M. and Albishri, H. M., “Novel solid-phase extractor based on functionalization of multi-walled carbon nano tubes with 5-aminosalicylic acid for preconcentration of Pb ( II ) in water samples prior to determination by ICP-OES”, *Environ. Monit. Assess*, 185, 10269–10280, (2013).
- [61] Pyrzyńska, K. and Trojanowicz, M., “Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis”, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 29 (4), 313-321, (1999).
- [62] Soleimani M., M. Mahmodi S., Morsali A., Khani A., and M. Afshar G., “Using a new ligand for solid phase extraction of mercury”, *J. Hazard. Mater.*, 189 (1–2), 371–6, (2011).

- [63] Lutfullah, F. Khan, and N. Rahman, "Solid phase extraction and determination of Cr(III) by spectrophotometry using cefaclor as a complexing reagent and FAAS", *Environ. Monit. Assess.*, 185 (6), 4959–67, (2013).
- [64] Huang X., Chang X., He Q., Cui Y., Zhai Y., and Jiang N., "Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters", *J. Hazard. Mater.*, 157 (1), 154–60, (2008).
- [65] Fan J., Wu C., Wei Y., Peng C., and Peng P., "Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration--separation of mercury from waters", *J. Hazard. Mater.*, 145 (1–2), 323–30, (2007).
- [66] Uruş S., Purtaş S., Ceyhan G., and Tümer F., "Solid phase extraction of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Cr(III) with syringe technique using novel silica-supported bis(diazoimine) ligands", *Chem. Eng. J.*, 220, 420–430, (2013).
- [67] Tekin B. and Güler H., "Synthesis and crystal structure of dicobalt nickel orthoborate,  $\text{Co}_2\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$ ", *Mater. Chem. Phys.*, 108 (1), 88–91, (2008).
- [68] Skoog, D. A., Holler, F. J. and Donald, M. W., *Principles of Instrumental Analysis*, Philadelphia: Sounders Collage, 1980.
- [69] Nakiboğlu, N., "Elektrokimyasal yöntemlerde validasyon", (Eds: S. C. Sultan, S. Timur ve Ü. Tanık), *I.Uluslar arası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı*, Muğla, 249-278, (2013).
- [70] Ertaş, Ö. S. ve Kayalı, A., "Analitik yöntem geçerliliği ne genel bir bakış", *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, 34(1),41–57, (2005).
- [71] Vessman, J., Stefan, R. I., Staden, J. F. V., Danzer, K., Lindner, W., Burns, D. T., Fajgelj, A. and Müller, H., "Selectivity in analytical chemistry, (IUPAC Recommendations 2001 )", 73 (8), 1381–1386, (2001).