

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

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAKIR VE
KOBALT ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELVİN SADIQOV

DENİZLİ, ARALIK, 2017

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



**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONUyla BAKIR VE
KOBALT ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELVİN SADIQOV

DENİZLİ, ARALIK, 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Elvin SADIQOV tarafından hazırlanan "MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE BAKIR VE KOBALT ÖZDİŞTİRİLMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.12.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

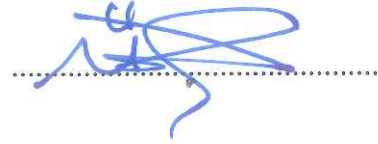
Danışman
Prof.Dr.Latif ELÇİ
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Prof.Dr.Kenan DOST
Celal Bayar Üniversitesi



Üye
Prof.Dr.Ümit DİVRİKLİ
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27.12.2017 tarih ve ...51/16... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri tarafından 2015 FBE053 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



ELVİN SADIQOV

ÖZET

**MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONUyla BAKIR VE KOBALT
ÖNDERİŞTİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELVİN SADIQOV
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. LATİF ELÇİ)

DENİZLİ, ARALIK - 2017

Bu çalışmada bakır ve kobalt iyonlarının mikroörnek enjeksiyon sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri öncesi önderiştirme yöntemi olarak bir manyetik katı faz ekstraksiyonu amaçlanmıştır. Katı faz materyali olarak kaplamasız 0,05 g Fe₃O₄ kullanıldı. Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının kantitatif alıkonmaları pH 4'te sağlandı ve sonra bu iyonlar 0,5 mL 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ ile kantitatif olarak elue edildi. Zenginleştirme faktörü 90 mL örnek hacmi ve 0,5 mL elüent hacmi için 180 olarak hesaplandı. Bağlı standart sapma %5'ten daha iyidir. Geliştirilen yöntem sertifikalı referans maddelerle ve Cu²⁺ ve Co²⁺ eklenmiş su örnekleriyle test edildi ve sonra çeşitli örneklere uygulandı.

ANAHTAR KELİMELER: Bakır, Kobalt, Manyetik katı faz ekstraksiyonu
FAAS

ABSTRACT

PRECONCENTRATION OF COPPER AND COBALT BY MAGNETIC SOLID-PHASE EXTRACTION

**MSC THESIS
ELVİN SADIQOV
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. LATIF ELCI)

DENİZLİ, DECEMBER - 2017

A magnetic solid phase extraction has been aimed as preconcentration procedure for the determination of copper and cobalt prior to their determination by microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry. As a solid phase material, 0.05 g Fe₃O₄ was used without a coating agent. The quantitative retention of Cu²⁺ and Co²⁺ ions was provided at pH 4.0 with 0.05 g and then these ions were quantitatively eluted with 0.5 mL of 0.5 mol L⁻¹ HNO₃. The preconcentration factor was calculated to be 180 for 90 mL sample volume and 0.5 mL eluent volume. The relative standard deviation was better than 5%. The method was validated by analysing the certified reference materials and the water sample spiked with Cu²⁺ and Co²⁺ and then applied to various samples.

KEYWORDS: Copper, Cobalt, Magnetic Solid Phase Extraction, FAAS

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. BAKIR.....	2
3. KOBALT.....	3
4. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ	5
4.1 Eser Element.....	5
4.2 Eser Analiz ve Zenginleştirme Yöntemleri	5
4.3 Önderiştirme Yöntemleri.....	6
5. MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	8
6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ	12
7. DENEYSEL BÖLÜM	14
7.1 Aletler.....	14
7.2 Kimyasallar ve çözeltiler.....	15
7.3 Fe ₃ O ₄ Sentezi.....	16
7.4. FT-IR Analizi	17
7.5. Manyetik Katı faz Ekstraksiyon Yöntemi	18
7.7. Deney sonuçları ve Değerlendirme	19
7.7.1. Analitlerin Geri Kazanılmasına pH etkisi	19
7.7.2. Analitlerin Geri Kazanılmasına Manyetik Nanopartiküllerin Miktarı Etkisi.....	20
7.7.3. Elüent Derişiminin Etkisi	21
7.7.4. Örnek ve Eluent Hacimlerinin Etkisi.....	22
7.7.5. Analitlerin Kantitatif Tutunma Süresi	22
7.7.6. Elüasyon Süresi.....	22
7.7.7. Yabancı İyon Etkisi	25
7.7.8. Fe ₃ O ₄ -MNP'nin Tekrar Kullanılabilirliği.....	26
7.8. YÖNTEMİN ANALİTİK DEĞERLENDİRİLMESİ	27
7.9. Fe ₃ O ₄ Manyetik Nanotanciklerin Cu ²⁺ ve Co ²⁺ İyonları İçin Adsorpsiyon Kapasitesi	31
8. ANALİTİK UYGULAMALAR	36
10. KAYNAKLAR.....	39
11. ÖZGEÇMİŞ	43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Kobalt bileşiği olarak B ₁₂ vitamini.....	3
Şekil 7.2: Fe ₃ O ₄ sentezi (a), çökeleğin yıkanması (b) ve çökeleğin toplanması (c)	17
Şekil 7.3: Fe ₃ O ₄ 'ün IR spektrumu	18
Şekil 7.4: Cu ²⁺ , Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına pH etkisi	20
Şekil 7.5: Cu ²⁺ , Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına MNP miktarının etkisi.	21
Şekil 7.6: Cu ²⁺ , Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına elüent derişim etkisi	22
Şekil 7.7: Cu ²⁺ , Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına örnek hacim etkisi	23
Şekil 7.8: Cu ²⁺ , Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına elüent hacim etkisi	23
Şekil 7.9: Cu ²⁺ , Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına analit tutunma süresi.....	24
Şekil 7.10: Cu ²⁺ , Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına elüasyon süresi etkisi.....	25
Şekil 7.11: Cu ²⁺ iyonlarının önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu	28
Şekil 7.12: Cu ²⁺ iyonlarının önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu	28
Şekil 7.13: Co ²⁺ iyonlarının önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu	29
Şekil 7.14: Co ²⁺ iyonlarının önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu	29
Şekil 7.15: Cu ²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasitesi	31
Şekil 7.16: Co ²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasitesi	32
Şekil 7.17: Cu ²⁺ için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliği(1),(2)	33
Şekil 7.18: Co ²⁺ için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliği (1),(2)	34

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 7.1: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır ve kobalt tayini için aletsel değişkenler.....	14
Tablo 7.2: Cu^{2+} , Co^{2+} iyonlarının geri kazanımında yabancı iyonların tolerans sınırlar.....	26
Tablo 7.3: Fe_3O_4 - MNP'nin tekrar kullanılabilirliği.....	27
Tablo 7.4: Fe_3O_4 - MNP - FAAS yöntemiyle Cu^{2+} ve Co^{2+} tayini için analitik veriler.....	30
Tablo 8.1: Sertifikalı Tibet toprağında Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının geri kazanımı.....	36
Tablo 8.2: Şişe suyu ve deniz suyuunda Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının geri kazanımı.....	37

SEMBOL LİSTESİ

- L** : Litre
Mg : Miligram
µg : Mikrogram
mL : Mililitre
°C : Santigrat Derece
Min : Dakika

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
MNPs	:	Manyetik Nanopartiküller
SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyonu
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
MSPE	:	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
GC	:	Gaz Kromatografi
MS	:	Kütle Spektrometresi
LOD, GS	:	Limit of Dedection, Gözlenebilme Sınırı
LOQ, TS	:	Limit of Quantification, Tayin Sınırı

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezim boyunca ufuk açıcı fikirleriyle deneysel ve teorik açılardan bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan onur duyduğum danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında ilgi ve desteğini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezim boyunca bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, tavsiyeleri ile bana her zaman destek olan Prof. Dr. Yaşar GÖK, Doç. Dr. Ayşen HÖL, Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN, Doç. Dr. Aslıhan ARSLAN KARTAL, Öğr. Görevlisi Osman ÇAYLAK hocalarıma teşekkür ederim.

Laboratuvarı bir aile ortamına çeviren, benden bilgi ve desteklerini esirgemeyen Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarından arkadaşlarım Nilgün ELYAS SODAN, Kudret TAŞKIRAN, Burak AKSOY ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Türkiye'de yaşadığım 4 yıl boyunca aile edindiğim tüm arkadaşlarıma, tüm sevdiklerime verdikleri destek için teşekkür ederim.

Azerbaycan'daki tüm arkadaşlarıma, sevdiklerime bana verdikleri destek için sonsuz teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, bana hep güvenen, bu günlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Günümüzde ağır metal endüstrisi gittikçe çok önem kazanmaktadır. Eser elementleri içeren endüstriyel atıklar oldukça toksiktir ve bütün canlı organizmalar için tehlikelidir. Ağır metallerin toksik etkisi yalnızca insan sağlığını değil, ekosistemdeki tüm canlı organizmaları da tehdit ediyor. Bu elementlerin vücutta son derece düşük miktarlarda bulunmalarına karşın, organizma için son derece önemli işlevleri vardır. İnsan vücudunda bulunan eser elementlerin toplam miktarı 10 g'dır. Canlı organizmada son derece düşük miktarlarda bulunması nedeniyle 'eser element' adını alan bu on üç biyoelementten demir, manganez, kobalt, bakır, çinko, molibden, vanadyum, krom ve kalayın metal olmalarına karşın flor, silisyum, selenyum ve iyot ametal özelliktedir. Bu elementleri az miktarda içeren su, gıda zincirine farklı yollarla katılır. Bu nedenle çevre sularındaki ağır metallerin miktarı insan sağlığı açısından bilinmelidir. Bu elementlerin çok az miktarının bile canlı organizmayı yok edebilecek durumda olması, eser elementlerin yaşamsal faaliyetler üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir.

Bir örnekteki mg kg^{-1} , mg L^{-1} veya $\mu\text{g kg}^{-1}$, $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyindeki element derişimi eser element derişimi olarak da tanımlanır. Düşük derişimleri ve örnek matriksi nedeniyle eser element tayinleri, her aletli analiz yöntemleriyle doğrudan gerçekleştirilemez. Bu yüzden eser element tayininde bir önderiştirme ve ayırma yöntemine ihtiyaç duyulur. Eser analizde ucuz ve kolay kullanımı nedeniyle en çok tercih edilen alevli AAS'dir.

2. BAKIR

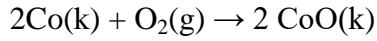
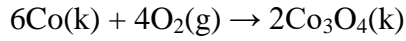
Bakır, doğada doğal olarak bulunan ve doğal olaylar yoluyla çevreye yayılan bir elementtir. 1B geçiş elementi olan bakırın atom numarası 29, atom ağırlığı 63,54 g mol⁻¹, yoğunluğu 8,92-8,93 g cm⁻³, erime noktası 1084 °C, kaynama noktası 2567 °C'dir. Bakır, elektriği ve ısıyı çok iyi iletir. Elektriği, metaller arasında gümüşten sonra en iyi ileten metaldir. Bakırın başka önemli özellikleri arasında aşınmaya karşı direnci ve dövülebilme özelliği sayılabilir. Tüm canlılar için esansiyel (yani olmazsa olmaz) elementtir. Fakat uzun süre alındığında toksik etki gösterir. Bakırla zehirlenmenin sonucunda baş ağrı, saç dökülmesi, karaciğer, böbrek, bağırsak hastalıkları, kan azlığı gibi sorunlar oluşur. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (The US Environmental Protection Agency) içeceklerdeki bakır miktarını 1,3 ppm olarak belirlemiştir(EPA, 2017).

Bakırın kullanım alanları geniş olup, renklicam yapımı, elektrik endüstrisinde, inşaat, ulaşım, boya ve kimya sanayiinde, yüksek frekans hat yapımı gibi alanlarda kullanılır. Göz taşı olarak bilinen bakır sülfat penta hidrat (CuSO₄*5H₂O) tarımda zararlılar için kullanılmaktadır. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5-50 ng m⁻³ iken kirletilmemiş endüstriyel bölgelerdeki deniz suyundaki bakır konsantrasyonu 0,15 µg L⁻¹ ve tatlı sularda 1-20 µg L⁻¹'dir. Doğal yeraltı tatlı suların çökeleklerinde yaklaşık 16 –5000 mg kg⁻¹ (kuru ağırlık) arasında ve deniz dibinde ortalama 2-740 mg kg⁻¹ (kuru ağırlık) bakır bulunur. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg kg⁻¹ (sınır değeri 2–250 mg kg⁻¹) seviyelerindedir (Elif Ölmezoğlu, 2009).

Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri daima toz parçacıklarına bağlı olup, solunum veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar. Bu tür sağlığa daha çok zararlıdır (Kadriye Özlem Saygı, 2010). Doğada 200 den fazla bakır minerali bulunmasına karşılık, bunlardan sadece 20 tanesi endüstriyel öneme sahiptir. Dünya bakır rezervlerinin %68'i Şili, ABD, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada'ya aittir. %32 'si ise diğer ülkeler sahip olmak üzere yaklaşık 650x10⁶ ton bakır rezervi olduğu tahmin edilir. Dünyadaki bakır üretiminin sadece % 0,4 miktarı Türkiye'de yapılmaktadır (Elif Ölmezoğlu, 2009).

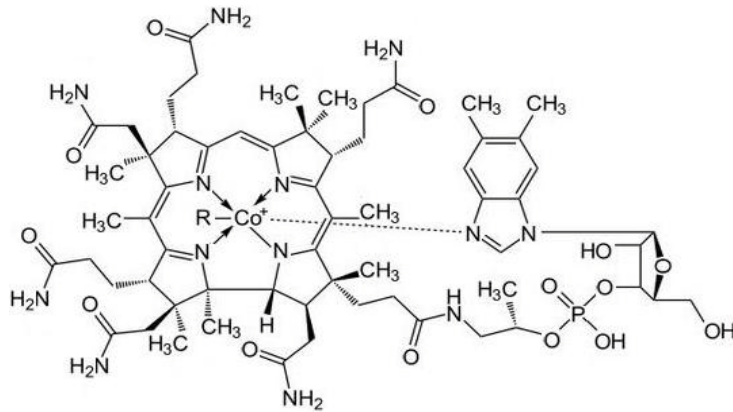
3. KOBALT

Parlak gümüş renginde, sert, kırılğan bir yapıya sahip olan kobalt metali 1737 yılında Georg Brandt tarafından keşfedilmiştir. Doğada bilinen mineralleri Smaltin (CoAs_2), kobaltin (CoAsS), linnatin (Co_3S_4) 'dir. Atom numarası 27, atom ağırlığı $58,93 \text{ g mol}^{-1}$, d blok elementidir. Manyetikliği, yapısının kübik veya hegzagonal olmasına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Hegzagonal yapıdaki kobalt ferromanyetiktir ancak kübik yapıdaki kobalt $1121 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de (Curie sıcaklığı) paramanyetik hale dönüşür. Kobalt ısıtıldığında $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar Co_3O_4 oluştururken bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda su buharıyla birlikte CoO yapısını oluşturmaktadır (Aras Kartun, 2016).



Co(OH)_3 ısıtılarak Co_2O_3 oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir (Gülçin Karakaya, 2008).

Kobalt, siyanokobalamin olarak da adlandırılan B_{12} vitaminin bileşiminde vardır (Şekil 3.1). B_{12} vitamini eksikliğinde 'Pernicious anemia' diye adlandırılan öldürücü kansızlığa yol açar (Volkan Eyüpoğlu, 2010).



Şekil 3.1: Kobalt bileşiği olarak B_{12} vitamini

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına derinin teması neticesinde kobalt zehirlenmesi oluşabilir. Toz halindeki elementel kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Suda çözünmeyen kobalt oksit (Co_3O_4) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilerek, hücrelerde birkaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yoluyla alındığında %75'i tekrar atılırken kalan kobalt kan, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır (Sinem Albayrak, 2015).

Kobalt özellikle elektrolizle metallerin kaplanmasında kullanılır. Kobalt kaplama sert ve parlak olduğu için nikelajdan iyi olmasına karşın pahalılığı nedeniyle tercih edilmez. Çeliklere %40 kobalt ilave edilirse çeliğin mıknatıslanma özelliği artar. Mıknatıslı alaşımların üretiminde kobalt kullanılmaktadır (Eyüpoğlu, 2010).

Kobalt, mıknatıslı çelik ve paslanmaz çelik üretiminde, petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak, renkli cam ve porselen üretiminde, boya endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

4. ESER ELEMENTLER VE ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMLERİ

4.1 Eser Element

Genellikle mg L^{-1} veya $\mu\text{g L}^{-1}$ ile ifade edilen %0,01'den daha düşük derişimlere eser derişim denir. 1940'lardan önce, 10^{-1} - 10^{-2} , nadir de olsa 10^{-3} eser derişimi olarak kabul edilirken, 1950'lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965'lerde ise 10^{-6} - 10^{-8} olarak tanımlanmıştır. 1973 yılında Kaiser tarafından eser derişimi olarak ppm (parts per million) ve ppb (parts per billion) tanımlanmıştır. Canlılar için hayati öneme sahip olan bir eser element kirliliğın artması sonucu canlıların gıda zincirine karışarak, vücuda fazla miktarda alındığı zaman organizmada toksik etki yapmaktadır. Bu toksik özelliklerinden dolayı analitik kimyanın araştırma ve çalışma alanlarından birisi eser elementlerin tayinleridir.

İlk eser element analizi, 1879 yılında Gutzeit tarafından Marsh testi temel alınarak yapılan nitel arsenik tayinidir (Minczewski ve ark., 1982). Minczewski derişim aralıklarını, eser: 10^{-1} - 10^{-3} , mikroeser: 10^{-4} - 10^{-6} , ultramikroeser: 10^{-7} - 10^{-9} , submikroeser: 10^{-10} - 10^{-12} olarak tanımlamıştır. Yaygın olarak eser element derişim aralığı 10^{-2} - 10^{-6} olarak verilirken, 10^{-6} altındaki derişimler ultraeser olarak bilinmektedir (Minczewski, 1982).

4.2 Eser Analiz ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser elementlerin için tanımlanan derişim düzeylerindeki analitlerin tayini için analitik yöntemler 1947-1956 yıllarında gelişmeye başlamıştır, bu yıllarda klasik yöntemlerden aletli analiz yöntemlerine geçilmiştir. 1947 yılında MS, 1952 yılında GC, 1955'te FAAS, 1953'te NMR yapılmıştır (Skoog ve ark.).

Eser element tayininde spektroskopik yöntemler arasında AAS ucuz ve pratik olması nedeniyle daha çok kullanılmaktadır. Eser element analizlerinde, analit

derişiminin aletin gözlenebilme sınırının altında olması, matriks etkisi (tayin edilecek maddenin bulunduğu ortam), kalibrasyon için uygun standartların bulunamaması, doğrudan tayin için örneğin kimyasal ve fiziksel formunun uygun olmaması önemli problemler olarak bilinmektedir. Bu problemlerin giderilebilmesi için ayırma ve zenginleştirme işlerine ihtiyaç vardır.

Eser element tayinlerinde gözlenebilir bir sinyalin elde edilebilmesi için eser element derişimlerinin tayin sınırının üzerinde olması gereklidir. Analiti uygun bir ortam içine alarak ve küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacı ile zenginleştirme-ayırma işlemleri uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denir.

4.3 Önderiştirme Yöntemleri

En yaygın kullanılan önderiştirme yöntemleri; buharlaştırma, sıvı-sıvı özütleme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma yöntemi, elektrobiriktirme yöntemi, iyon değiştirme ve katı faz ekstraksiyonu.

Eser analizde kullanılan önderiştirme yöntemleri arasında basitliği, genişliği ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutan özütleme yöntemi, uygun bir çözücü içinde çözünmüş maddelerin bir başka faz içerisine alınması işlemidir.

İnorganik eser analizlerde önderiştirme yöntemi olarak yaygın bir şekilde kullanılan birlikte çöktürme yönteminin esası, organik veya inorganik karakterli, büyük yüzey alanına sahip çökelek oluşturup, oluşturulan çökelek üzerinde analitin adsorplanmasıdır.

Uçuculaştırma yönteminin uygulanabilir olması için matriks ve eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Yöntem ya matriksin uçuculaştırılması ya da eser elementin uçuculaştırılmasıyla gerçekleştirilir.

Elektroliz yöntemi ile çeşitli elektrolit çözeltilerden eser miktardaki ağır metallerin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi büyük ölçüde elektrolit ve örneğin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

Flotasyon (yüzdürme), sulu çözeltilerde gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyinde askıda kalan maddelerin yüzdürülmesi işlemidir.

İyon değiştirme yöntemi, çözelti içinde bulunan iyonların, temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan yüklü iyonlarla yer değiştirerek dengeye gelmesi esasına dayanır.

Katı faz ekstraksiyonu olarak da adlandırılan katı faz özütleme yöntemi bir sıvı (numune ve matris) ve bir katı (sorbent) fazdan oluşur. Yani sıvı faz içerisinde bulunan bir analitin katı bir faz üzerinde tutunmasını esas alır. Katı faz özütleme yöntemi örnek hazırlama işleminin basit olması, zaman kaybının olmaması ve analiz maliyetinin az olması, hızlı ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili çok element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Katı faz ekstraksiyonu dört adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar; şartlandırma, süzme, yıkama ve elüasyon basamaklarından oluşur.

Katı faz özütleme yönteminde katı faz olarak, adsorblama kapasitesi yüksek adsorbanlar kullanılır. Önek olarak kömür, çeşitli metal filizleri verilebilir. Kullanılan adsorbanlar, inorganik ve organik olarak iki sınıfa ayrılabilirler. Katı faz ekstraksiyon yöntemi çalkalama (batch), kolon yöntemi ve süzme yöntemi (membran) olarak üç ayrı şekilde uygulanır (Kadriye Özlem Saygı, 2010).

Çalkalama tekniğinde analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi ilave edilerek mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanırlar. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltilerden katı faz süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki metal iyonları adsorban madde üzerinde tutulur ve az miktarda uygun çözücü ile geri alınarak tayin edilir.

Süzme tekniğinde analit çözeltisi tutucu özelliği olan bir diskten süzülür daha sonra diskte tutunmuş elementler uygun bir elüent ile alınarak tayin edilir.

Kolon tekniğinde 35mg – 5g adsorplayıcı içerecek şekilde farklı boyutlarda hazırlanan kolonlar kullanılır. Eser analizde en çok kullanılan kolonlar 50 –500 mg adsorplayıcı içeren kolonlardır.

5. MANYETİK KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Eser element bölümünde anlatıldığı gibi katı faz ekstraksiyonu, eser elementlerin önderiştirilmesi amacıyla en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Katı faz uygulamaları çalkalama ve kolon tekniklerini esas almaktadır. Bu tekniklerden kolon tekniği sınırlı akış hızı sebebiyle büyük hacimli numunelerden adsorpsiyon ve elusyon işlemleri uzun zaman alır. Çalkalama ve kolon tekniğinde, suda çözünmeyen bileşenler içeren numuneler için ön süzme veya santrifüj gibi işlemlerle analiz süresi uzar. Özellikle çalkalama tekniği katı fazın örnek çözeltisinden ayrılması için zaman alan, süzme ve santrifüj işlemine ihtiyaç gösterir. Bu problemlerin giderilmesi için manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) ile gerek analitlerin katı faz tarafından tutunması, analit yüklü katı fazın kısa sürede bir mıknatıs yardımıyla örnek çözeltisinden ayrılması ve analitlerin katı fazdan eluasyonları daha kısa sürede gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden manyetik katı fazın kullanıldığı, manyetik katı faz ekstraksiyonu çok kullanılmaktadır. Bu yöntemde adsorban olarak manyetik nanopartiküller, eser element deriştirilmesi ve türlemesi için kullanılmaktadır.

Adsorban olarak kullanılan manyetik nanopartiküller metalik nanopartiküllerden elde edilir. En çok kullanılan manyetik nanopartiküller Fe_3O_4 nanopartikülleridir. Laboratuvar ortamında sentezlenen Fe_3O_4 nanopartikülleri bir ay kadar kullanılabilir (Ali MİRabi ve ark., 2015). Bu nanopartiküllerin tanecik boyutu genelde 1-100 nm arasındadır. Küçük boyutları nedeniyle büyük yüzey alanına sahip olmaları, uygun fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilmesi ve adsorpsiyon işleminden sonra dışarıdan uygulanan manyetik alan yardımıyla ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırmaları açısından avantajlıdır.

Manyetik katı faz ekstraksiyonu yüksek zenginleştirme katsayısına göre daha avantajlıdır. 460 kata kadar zenginleştirme katsayısı gözlenebilmiştir. Zenginleştirme faktörleri yüksek olduğu için, %80 üzeri önemli geri kazanma yüzdesi olarak kabul edilir (Mirka Safarikova ve ark., 1999). Yüksek zenginleştirme katsayısı, organik çözücülerin daha az kullanımı ve bu manyetik nanopartikül katı maddelerin tekrar kullanımı bu yöntemi daha avantajlı yapmaktadır (Ingrid Vascelos ve ark., 2017).

Arezou ve diğ., biyolojik idrarda bir manyetik katı faz ekstraksiyon adsorbanı olarak yeni karbon kaplı manyetik nanopartiküller ile eşzamanlı metamfetamin ve efedrin'in önderiştirilmesi yöntemi geliştirmişlerdir. Adsorban miktarı, pH, örnek hacmi, organik çözücü tipi ve miktarı, ekstraksiyon ve desorpsiyon süresi, ekstraksiyon ortamının iyonik gücü de dahil olmak üzere dokuz önemli parametre çalışılmış ve optimize edilmiştir. Optimize edilmiş ekstraksiyon koşulları altında, efedrin için 100-2000 ng mL⁻¹, metamfetamin için 100-2500 ng mL⁻¹ derişim aralığında iyi bir doğrusallık gözlenmiştir. İdrar numunelerinin analizinde geliştirilen yöntem ile efedrin ve metamfetamin için sırasıyla %98,71 ve %97,87'lik geri kazanım elde edilmiştir (Arezou ve diğ., 2017).

Ali Mirabi ve diğ., katı faz ekstraksiyon için yeni sorbent olarak Fe₃O₄ manyetik nanopartiküllerinin üzerini difenil karbazon/ sodyum dodesil sülfat ile kaplayarak eser kadmiyum ionlarının önderiştirilmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir ve kadmiyum alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini edilmiştir. Kadmiyum iyonları manyetik katı fazdan 1 mol L⁻¹ HCl ile elüe edilmiştir. Geliştirilen yöntem gerçek örneklerde, yeşil çay, pirinç, tütün, havuç, marul, adamotu (ginseng), baharat, musluk suyu, nehir suyuna uygulanmıştır (Ali Mirabi ve diğ., 2015).

Mohammed Soleimani ve diğ., insan idrar örneklerinde rizatriptan ilacının tayini için yöntem geliştirmişler. İlacın spektroförometri ($\lambda_{em}=365$ nm, $\lambda_{ex}=280$ nm) ile tayininden önce idrar matrisinden ilaç moleküllerinin seçici ekstraksiyonu için örnek hazırlama yöntemi olarak molekül baskılanmış nanoadsorbentli manyetik katı faz ekstraksiyonu kullanıldı. Moleküler baskılanmış polimer (MIP) tekniğı, ilaç moleküllerine yönelik nanosorbentlerin seçiciliğini arttırmak için kullanıldı. Optimize edilen koşullar (pH, 8.0; adsorbent miktarı, 0,02 g; adsorpsiyon süresi, 15 dk; elüent, metanol: 1 mol L⁻¹ asetik asit; desorpsiyon süresi, 10 dk) altında idrar örneklerinde rizatriptan ilacının spektroförometrik tayini yapılmış, kesinlik (belirsizlik katsayısı <%2,21) ve doğruluk (>%97) bulunmuştur (Mohammed Soleimani ve diğ., 2018).

Mohamad Shariff ve diğ., polianilin kaplı manyetik nanopartikülleri dikatyonik iyonik sıvı ile sentezleyerek manyetik katı faz ekstraksiyonu için yeni malzemeyi başarıyla sentezlemişler. Bu yeni madde manyetik adsorban olarak

polianilin ve dikatyonik iyonik sıvı arasındaki π - π etkileşiminden ötürü polisiklik aromatik hidrokarbonların önderiştirilmesi ve ayrılması için uygulandı. Optimum koşullar altında geliştirilen yöntem değerlendirildi ve Gaz Kromatografi (GC) ve Kütle Spektrometri (MS) kullanılarak çevresel örneklerde polisiklik aromatik hidrokarbonların analizi için uygulandı (Mohamad Shariff ve diğ., 2018).

Mohammed Hossein ve diğ., çevresel örneklerden eser düzeyde gümüş (Ag), kadmiyum (Cd), bakır (Cu) ve çinko (Zn) tayini, önderiştirilmesi ve ekstraksiyonu için adsorban olarak 3-(trimetoksasil)-1-propantiol ile kaplanmış ve 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol ile modifiye edilmiş manyetik nanopartiküller kullanılarak başarıyla geliştirildi. Optimum koşullar altında Ag, Cd, Cu ve Zn için bağıl standart sapma sırasıyla %5,31, %4,03, %3,62, %4,20, yüksek zenginleştirme katsayılarıysa sırasıyla 194, 190, 170, 182 olarak bulunmuştur. Yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmıştır (Mohammed Hossein ve diğ., 2011).

Mohammad Hossein ve diğ., yeni adsorban olarak 3-(trimetoksasil)-1-propantiol ile kaplanmış ve etilen glikol bis-merkapttoasetat ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 kullanarak manyetik katı faz ekstraksiyonu ile bazı gıda örneklerinden eser miktarda gümüş, kadmiyum, bakır, cıva ve kurşunu tayini, önderiştirilmesi ve ekstraksiyonu için yöntem geliştirilmiştir. 1 mL 1 mol L⁻¹ HCl %5 tiyoure elüent olarak kullanıldı. Gümüş, kadmiyum, bakır, cıva, kurşun için sırasıyla 240, 294, 297, 291, 236 zenginleştirme katsayısı, 0,07, 0,06, 0,09, 0,01 ve 0,08 ng mL⁻¹ tayin sınırı elde edilmiştir. Yöntem pirinç, konserve ton balığı ve çay yapraklarında hedef metal iyonlarının tayini için kullanıldı (Mohammad Hossein ve diğ., 2014).

Yunhui ve diğ., 1,5 difenil karbazit katkılı manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri kullanılarak sulu çözeltilerden cıvanın önderiştirilmesi ve katı faz ekstraksiyonu için yeni yöntem geliştirmişler. Cıva iyonları manyetik nanopartiküllerden 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ ile elüe edildi. Yöntem doğal su ve bitki örneklerine uygulandı (Yunhui ve diğ., 2010).

Zahra Denghani ve diğ., alevli atomik absorpsiyon spektrometre ile talyumun (Tl) tayininden önce önderiştirilmesi için ferroflüid esaslı dispersif katı faz ekstraksiyonu yöntemi önermişler. Örnek hacmi 150 ml ile optimum koşullar altında dedeksiyon limiti ve zenginleştirme faktörü sırasıyla 0,85 μ g L⁻¹ ve 298

bulunmuştur. Yöntem su ve atık su örneklerine başarıyla uygulandığı gibi, tırnak, saç, lahana ve demir cevheri örneklerine başarıyla uygulanmıştır (Zahra Denghani ve diğ., 2016).

Penka ve diğ., sudan cıva (Hg^{2+}) nın manyetik olarak giderilmesini silika kaplı manyetik nanopartiküller ile değerlendirildi. Manyetik nanopartiküller $FeSO_4$ hidrolizi ile hazırlanmış, ve yüzeyleri düzensiz silika kabukları ile modifiye edilmiştir, sonra terminal ditiokarbamat grupları içeren organik kısımlarla fonksiyonize edilmiştir. Bu çalışma kirli sulardaki ağır metal iyonlarının manyetik olarak giderilmesine uygulanmıştır (Penka ve diğ., 2010).

Jibrin ve diğ., Bismutiol-II immobilize edilmiş manyetik nanopartiküllerle katı faz ekstraksiyonuyla çevresel örneklerdeki kurşun, bakır ve krom eser miktarlarının önderştirilmesi yöntemi geliştirildi ve İCP-OES ile tayini yapıldı. Optimum koşullar altında, krom, bakır ve kurşun için dedeksiyon limiti, zenginleştirme katsayısı ve bağıl standart sapma sırasıyla 0,043, 0,058, 0,085 $ng\ mL^{-1}$; 96, 95 ve 87; %3,5, %4,6, %3,7 bulunmuştur. Bu yöntem çevresel su örneklerine, nehir ve göl sularına başarıyla uygulanmıştır (Jibrin ve diğ., 2008).

6. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ

Atomik spektroskopi, elektromanyetik ışının atomik tanecikler tarafından absorpsiyonu, emisyonu ve floresansı temeline dayanır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, atomik haldeki analitlerin ışın absorpsiyonuna dayanır. Atomik absorpsiyon spektrometreleri (AAS) analitik performans ve maliyet açısından ve basitliği nedeniyle tercih edilir. AAS cihazı ppm ve ppb düzeylerinde analizler için uygundur.

Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve dedektör gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Çalışma prensibi, metale özgü oyuk katot lambasından gelen ışığın ve bu ışının atomik haldeki analit tarafından absorplanmasıyla zayıflatılmış ışın demetinin detektöre ulaştığında logaritmik oranların alınması ile absorbans elde edilir. AAS'de ışın absorpsiyonunda, Beer-Lambert Yasası geçerlidir. Buna göre, absorplanan ışın miktarı veya absorbans, derişim ve atomlaştırıcıda aldığı yol ile orantılıdır. Bu nedenle AAS'de ışın yolu uzun olan (10-11 cm gibi) alev başlıkları kullanılır.

AAS'de genel olarak oyuk katot lambası ışın kaynağı olarak kullanılır. Her metala özgü oyuk katot lambası vardır. Oyuk katot lambalarının amacı metale özgü ışın demetini atomlaştırıcıya göndermektir. Bazı oyuk katot lambaları çok elementli olarak üretilebilmektedir.

Atomik spektroskopinde, analitin uyarılabilmesi veya ışın absorpliyabilmesi için önce atomlaşması gereklidir. AAS'de alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere iki tip atomlaştırıcı kullanılır.

Alevli atomlaştırıcılarda en çok kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Alev sıcaklığı AAS'de çok önemlidir, çünkü her element için farklı sıcaklarda tam olarak atomlaşmaktadır. Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcı da denir. Bunlar arasında grafit fırınlı veya tüplü atomlaştırıcılar çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafit fırın aleve göre bir çok özelliğe sahiptir. Çok küçük örnek

hacimleriyle, $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim düzeylerinde analize imkan verir. Çünkü, atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin aleve göre çok daha fazladır.

AAS'de monokramatörlerin görevi, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için yaygın olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır.

Diğer analitik tekniklerde olduğu gibi gözlenebilme sınırı, doğruluk, duyarlık, tekrarlanabilirlik, tayin sınırı, çalışma aralığı gibi analitik özellikleriyle aletin performansı değerlendirilir. AAS'de elementlerin kantitatif tayinleri, kalibrasyon doğrusu ve standart ekleme yöntemiyle gerçekleştirilir.

7. DENEYSEL BÖLÜM

7.1 Aletler

Bu çalışmada bakır ve kobalt tayini için Perkin Elmer marka AAS 200 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı. Çalışma parametreleri Tablo 7.1' de verilmiştir.

Tablo 7.1: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile bakır ve kobalt tayini için aletsel değişkenler

Element	Dalga boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Alev Akış Hızı	
				Hava (L min ⁻¹)	Asetilen (L min ⁻¹)
Bakır	324,8	0,7	30	17	2
Kobalt	240,7	0,2	25	17	2

Bu çalışmada alevli atomik absorpsiyon spektrometresi basit bir mikroenjeksiyon tekniği ile kombine edilerek kullanılmıştır (Şekil 7.1).



Şekil 7.1: Mikro enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

Çözeltilerin pH WTW pH 700 (Almanya) marka pH metre ile ölçüldü. pH ölçümlerinden önce pH metrenin kalibrasyonu uygun tampon çözeltilerle yapıldı.

Gerektiğinde ısıtma işlemleri için Velp Scientifica marka (İtalya) ısıtıcı kullanılmıştır. Deneyle süresince tartımlar için Precisa XB 220A (İsviçre) marka analitik terazi ve kurutma işlemleri için Nüve dry air sterilizer (kuru hava sterilizasyonu) FN 055 model etüv kullanılmıştır.

Fe₃O₄ senteziyle oluşan ürünün IR spektrumu Agilent marka Cary 630 FT-IR spektrometresi ile alınmıştır.

7.2 Kimyasallar ve çözeltiler

Cu²⁺ ve Co²⁺ çalışma çözeltileri, 1000 ppm lik sertifikalı standart çözeltilerinden (Fluka analytical, Switzerland) seyreltilerek hazırlandı.

0,1 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi, katı NaOH (Sigma-Aldrich, Czech Republic) kullanılarak hazırlanmıştır.

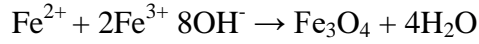
pH ayarlamak için kullandığımız 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi %65 lik Sigma-Aldrich (Almanya) marka (d: 1,37-1,41 g mL⁻¹) derişik HNO₃ çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Fe₃O₄ sentezi için FeCl₃ 6H₂O (Sigma-Aldrich, USA) , FeSO₄ 7H₂O (Panreac, Barcelona*Madrid) ve derişik %37 lik HCl (Merck, Almanya, d:1,19 kg L⁻¹) kullanılmıştır.

Ultra saf su elde etmek için Human Power I (Seoul, Kore) marka saf su cihazı kullanıldı.

7.3 Fe₃O₄ Sentezi

Manyetik katı faz olarak kullanılan manyetik katı nanopartikül Fe₃O₄, kimyasal birlikte çöktürme işlemi ile sentezlendi(Maity ve ark., 2007). Bu yöntem suda çözülmüş olan Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının baz eklenerek birlikte çöktürülmesine dayanır. Tepkime aşağıdaki gibidir:



Sentez için 5,2 g FeCl₃*6H₂O ve 2,8 g FeSO₄*7H₂O tartıldı, 250 mL'lik bir behere konuldu. Üzerine 1 mL HCl (12 mol L⁻¹) eklendi ve saf su ile 25 mL'ye tamamlandı. Diğer taraftan 15 g NaOH tartılarak bir miktar saf su ile çözüldükten sonra 250 mL'ye tamamlanarak 1,5 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan NaOH çözeltisi manyetik karıştırıcılı ısıtıcıyla 80°C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilerek gazı giderildi. Sonra bir ayırma hunisine alındı. Diğer yandan demir iyonlarını içeren çözelti ısıtıcı üzerinde 80°C'ye kadar ısıtıldığında, üzerine damla damla (~0,25 damla/s hızla) 1,5 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi eklendi (Şekil 6.2.a). 30 dakika süreyle çözelti elle karıştırılarak ısıtılmaya devam edildi. Sonunda siyah renkli Fe₃O₄ çökeleği oluşur(Şekil 7.2.a). Çökelek oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Oluşan siyah çökelek, beherin altına yerleştirilen bir mıknatıs yardımıyla beherin dibinde toplanır. Mıknatıs çekilip bu çökelek, 250 mL saf suyla yıkandı(Şekil 7.2.b) ve tekrar mıknatısla toplandı(Şekil 7.2.c). Bu yıkama işlemi dört defa tekrarlandı. Sonra çökelek 90°C'de 3 saat etüvde kurutuldu. Sentez sonrasında yaklaşık 1,8 g Fe₃O₄ elde edildi (Ali Mirabi ve ark., 2015).



Fe₃O₄ sentezi (a)



Ayırma (b)

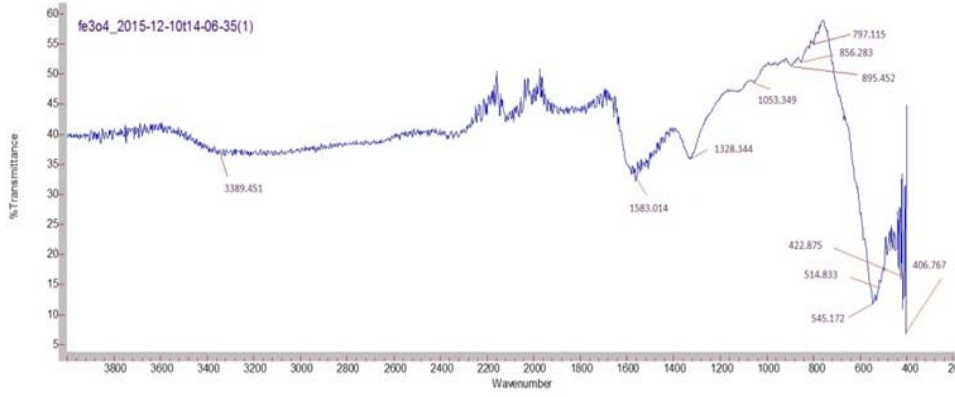


Yıkama ©

Şekil 7.2: Fe₃O₄ sentezi(a), çökeleğin yıkanması(b) ve çökeleğin toplanması(c)

7.4. FT-IR Analizi

Sentezlenen Fe₃O₄ Fourier dönüşüm infrared (FT-IR) spektroskopisi yöntemiyle sentez doğrulandı. Hazırlanan numunenin 400-4000 cm⁻¹ aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 7.3: Fe₃O₄'ün IR spektrumu

Üretilen nano taneçiklerin FT-IR grafiği incelendiğinde (Şekil 7.3) 3389 cm⁻¹ deki pikin numunenin tuttuğu suya ve hidrojen bağlı OH gruplarına ait olan O-H gerilim titreşiminden kaynaklanmıştır. 545 cm⁻¹ de görülen bant tetrahedral bölgedeki Fe_{tetra}- O'ya has gerilim titreşimini göstermektedir, 895 ve 797 cm⁻¹ deki pikler ise α-FeOOH'i göstermektedir (Zic ve ark., 2007).

7.5. Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Önce bir beher içinde 50 mg L⁻¹'lik Cu²⁺ ve Co²⁺ ara çözeltileri kullanılarak 90 mL 28 µg L⁻¹ Cu²⁺ ve 6 µg L⁻¹ Co²⁺ içeren model çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin pH'ı, 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ve 0,1 mol L⁻¹ NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltilere 0,05 g Fe₃O₄ nanopartikülleri ilave edilerek belirli süre(2.5dk) karıştırıldıktan sonra dış manyetik alanla (mıknatısla) çöktürülerek üzerindeki sıvı alınmıştır. Mıknatıs çekilerek beherin dibinde kalan analitle yüklü Fe₃O₄ nanopartikülleri 0,5 mL 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ ile çalkanarak analitlerin Fe₃O₄'den desorpsiyonu sağlanarak elüasyon gerçekleştirilmiştir. Analitleri içeren eluent ve Fe₃O₄ çökeleği tekrar mıknatısla etkileştirilerek, beherin dibinde toplanırken eluent berreak olarak üstte kalmıştır. Üstteki berrak eluentten 100 µL'lik bir kısım mikropipet ile çekilerek, şekil 7.1'de verilen mikroenjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analitler tayin edilmiştir.

7.6. Gerçek Örnek Hazırlanması

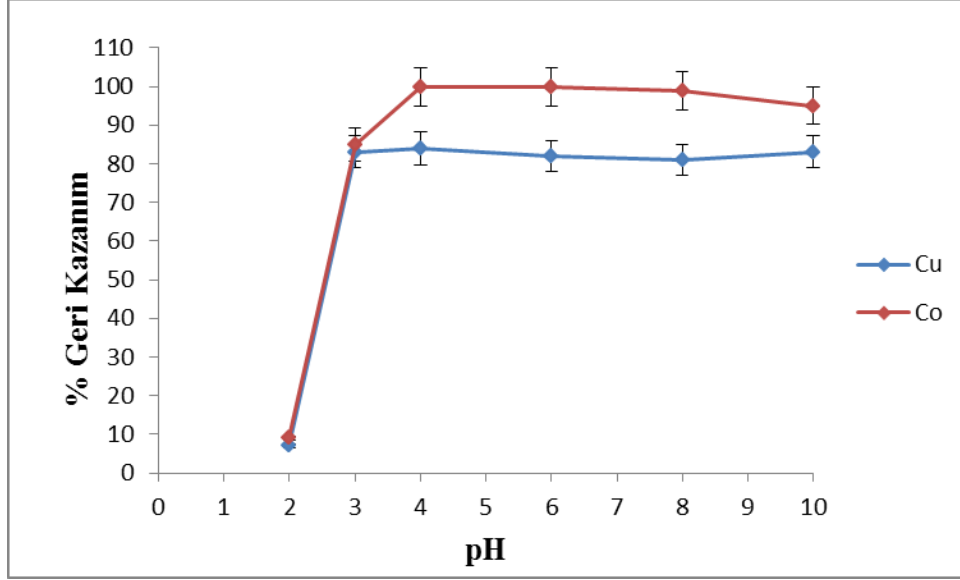
Geliştirilen Fe₃O₄-MNP yöntemi gerçek örnek olarak şişe suyu, deniz suyu, ve tıbet toprağına uygulandı. Şişe suyu Denizli’de marketten satın alındı ve hiçbir ön işlem yapılmadan yöntem uygulandı. Hazar denizi suyu ise Azerbaycan, Sumqayıt şehrinin sahil kıyısından alındı. Deniz suyu örneğine asitle pH’ı 2 olacak şekilde asitlendirildi ve Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarına taşındı. Sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Referans madde olarak kullanılan Tibet toprağı önce çözündürüldü. Bunun için 0,5 g hassas terazide tartılarak manyetik karıştırıcının üzerine bırakıldı. Üzerine 8:1 olacak şekilde derişik HCl:HNO₃ karışımı ve 3 mL HClO₄ ilave edilerek 90°C’de 6 saat manyetik karıştırıcının üzerinde ısıtılmaya bırakıldı. Kalıntıya saf su ilave ederek, 0,45 µm membrandan süzüldü ve 10 mL’ye tamamlandı (Tüzen, 2003). Bu çözeltiye yöntem uygulandı.

7.7. Deney Sonuçları ve Değerlendirme

Zenginleştirme işlemi için; pH, manyetik nanopartikül miktarı, elüent derişim ve hacim, örnek hacim ve yabancı iyon etkisi gibi değışkenler incelendi ve optimize edildi.

7.7.1. Analitlerin Geri Kazanılmasına pH etkisi

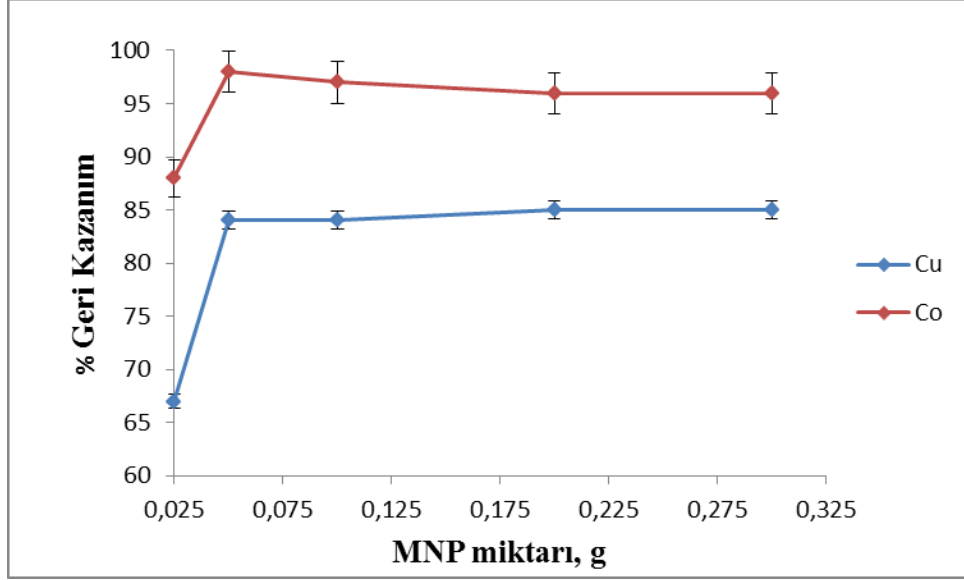
Zenginleştirme yöntemlerinde çözelti pH’ı en önemli değışkendir. Çünkü çözeltinin pH’sına göre analitlerin ve adsorban yüzeylerin kimyasal yapısında değışmeleri olur. Bu yüzden adsorban yüzey ve analit arasındaki etkileşim çözelti pH’ından önemli derecede etkilenir. Bu yüzden analitlerin geri kazanılmasına pH’ın etkisi pH 2 ile 10 aralığında incelendi. Model çözeltilerin pH’ı, 0,1 mol L⁻¹ HCl ve 0,1 mol L⁻¹ NaOH kullanımıyla 2’den 10’a kadar değıştirilerek hazırlanan çözeltilere manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Her pH için 3 tekrar derişirme işlemi uygulandı. Sonuçlar, şekil 7.4’te verilmiştir. Co²⁺ iyonları pH 4’den itibaren 10’a kadar kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Buna karşılık Cu²⁺ iyonları pH 4 ile 10 aralığında %80 olarak geri kazanılmıştır. Bu bağlamda çalışmalar için pH 4 seçilmiştir.



Şekil 7.4: Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının geri kazanımına pH etkisi (N=3)

7.7.2. Analitlerin Geri Kazanılmasına Manyetik Nanopartiküllerin Miktarı etkisi

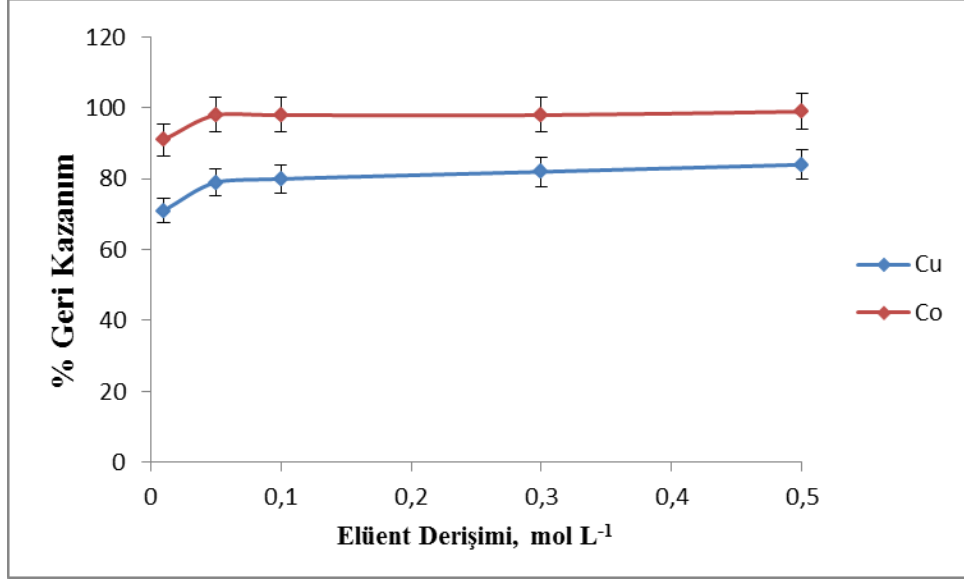
Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında adsorpsiyon kapasitesinin katı faz miktarı ile orantılı olduğundan Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri miktarının Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının geri kazanımına etkisi incelendi. Fe_3O_4 MNP'den 0,01-0,3 g aralığında alınarak deriştirme işlemi tekrarlandı. Derişimi 5 ppm Cu^{2+} ve 1 ppm Co^{2+} olacak şekilde 10 ml'lik model çözeltilerle çalışıldı. Her biri 3 paralel olarak çalışıldı. 0,05-0,3 g aralığında Cu^{2+} iyonlarının geri kazanımı %84 iken, Co^{2+} iyonların geri kazanımı kantitatifdir (≥ 95) (Şekil 7.5). Buna göre olası kontaminasyonları engellemek için gerekli en küçük Fe_3O_4 MNP miktarı 0,05 g olarak seçilmiştir.



Şekil 7.5: Fe₃O₄ MNP ile Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımına MNP miktarının etkisi (N=3).

7.7.3. Elüent Değişiminin Etkisi

Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının pH 2'de % 5 altında tutunduğu şekil 7.4'den anlaşılmaktadır. Bu sebeple analitlerin eluasyonu için asidik çözeltilerin kullanılması öngörülmüştür. Fe₃O₄- MNP yöntemi ile zenginleştirilmesinde elüent değişim etkisi 0,01-0,5 mol L⁻¹ HNO₃ aralığında incelendir. Değişimi 5 ppm Cu²⁺ ve 1 ppm Co²⁺ olacak şekilde 10 mL'lik model çözeltilerle çalışıldı. Her biri 3 paralel olarak çalışıldı. Şekil 7.6'dan 0,05-0,5 mol L⁻¹ HNO₃ aralığında geri kazanım değerleri Co²⁺ iyonları için kantitatif, Cu²⁺ iyonları için %80 olarak bulundu. Sonuçta eluent olarak 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi seçildi.

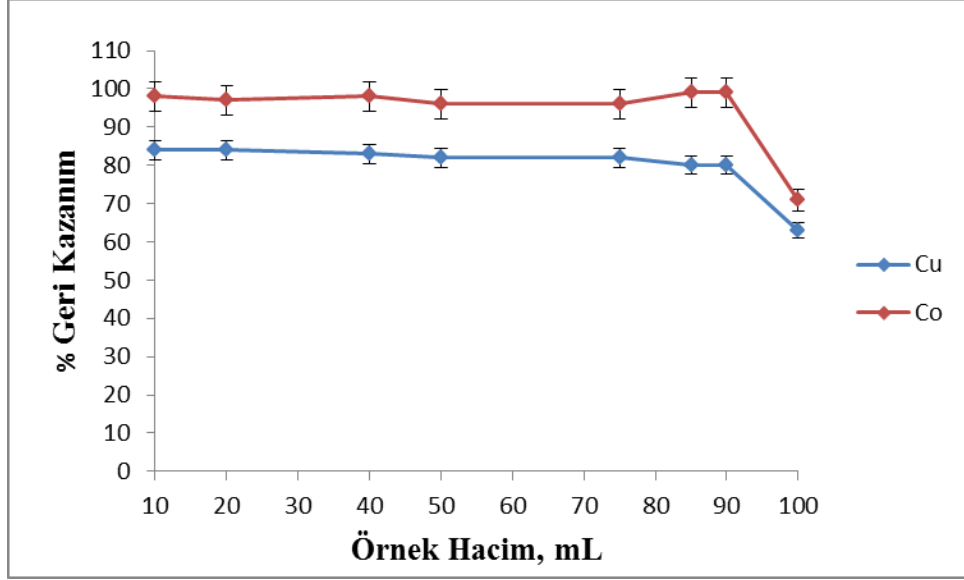


Şekil 7.6: Fe₃O₄ MNP ile Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanılmasına elüent derişiminin etkisi (N=3).

7.7.4. Örnek ve Eluent Hacimlerinin Etkisi

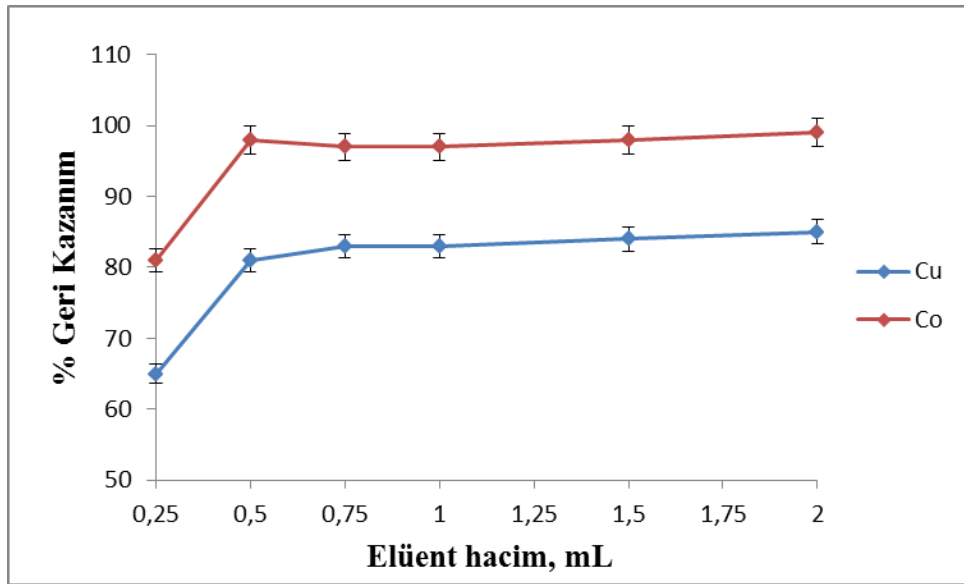
Önderişirme yöntemlerinde derişirme faktörünün yüksek elde edilmesi önemlidir. Bunun için örnek hacminin büyük, eluent hacminin küçük olması istenir. Bu amaçla önce Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının Fe₃O₄-MNP yöntemi ile zenginleştirilmesinde, örnek hacminin etkisi incelendi. Eluent hacmi 10 mL olarak alındı. Örnek hacim 100 mL'ye kadar değerlendirildi. Şekil 7.7'te görüldüğü gibi 90 mL'den sonra geri kazanımlar düşmeye başlamıştır. Bu sebeple maksimum örnek hacmi 90 mL olarak alınmıştır.

Eluent hacmi için 90 mL örnek hacmi kullanılarak, 0,25-2 mL hacim aralığında 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisinin etkisi incelendi. Şekil 7.8'den görüldüğü gibi en düşük eluent hacmi hem Cu²⁺, hem de Co²⁺ için 0,5 mL olarak bulunmuştur. İlerleyen çalışmalarda eluent hacmi 0,5 mL, örnek hacmi 90 mL olarak alınmıştır. Bu durumda deneysel olarak bulunan zenginleştirme faktörü, en yüksek örnek



Şekil 7.7: Fe₃O₄-MNP ile Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımına örnek hacim etkisi (N=3).

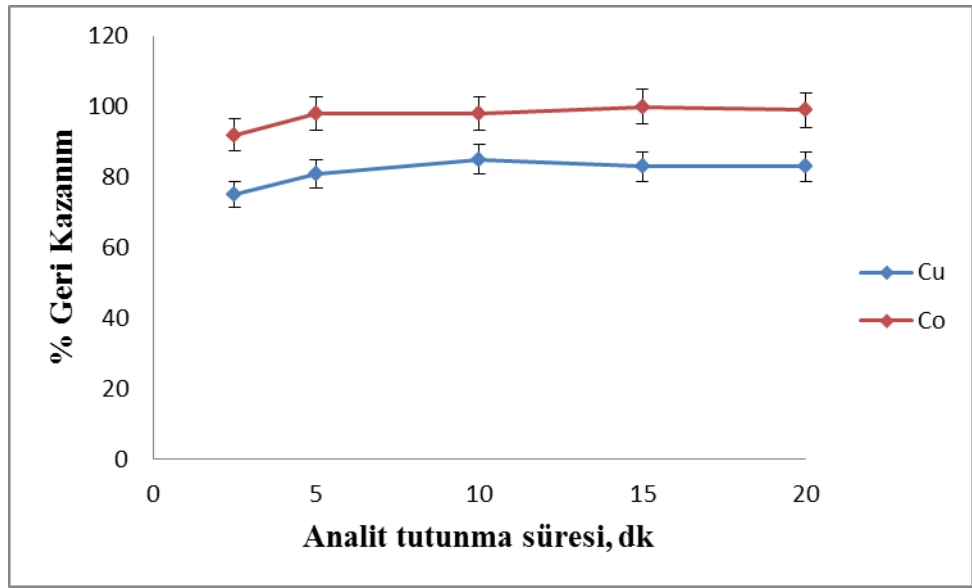
hacminin (90 mL) en küçük son hacme (0,5 mL) bölünmesiyle hesaplandı ve zenginleştirme faktörü 180 olarak bulundu.



Şekil 7.8: Fe₃O₄-MNP ile Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımına elüent hacim etkisi (N=3).

7.7.5. Analitlerin Kantitatif Tutunma Süresi

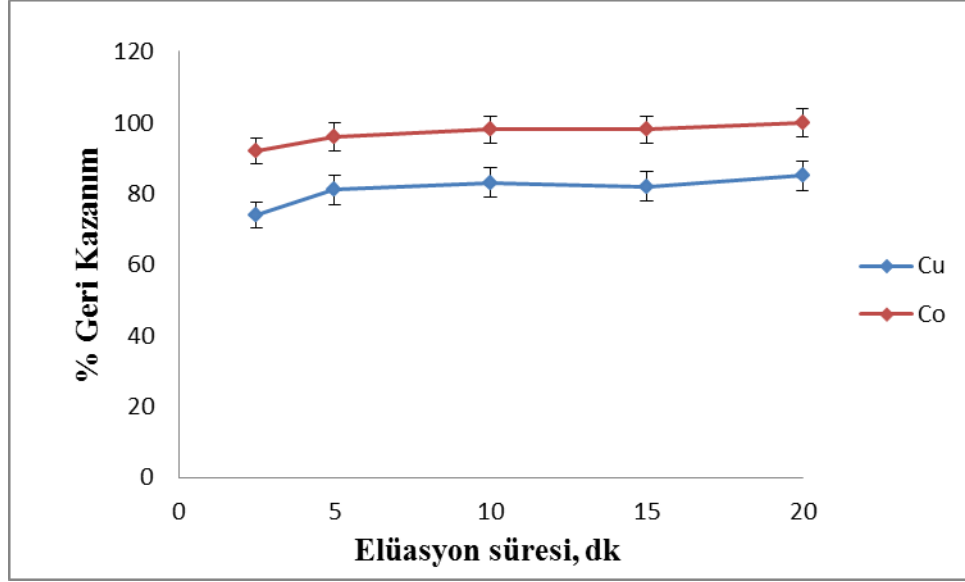
Fe_3O_4 -MNP yöntemiyle zenginleştirilen Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının geri kazanma değerine analit-katı faz etkileşim sürelerinin etkisi incelendi. Elüasyon süresi sabit tutularak(10 dk), örnek katı faz etkileşim süresi 0-20 dk aralığında incelendi. Derişimi 5 ppm Cu^{2+} ve 1 ppm Co^{2+} olacak şekilde 10 mL'lik model çözeltiler hazırlandı ve her bir etkileşim süresinde üç paralel olarak çalışıldı(Şekil 7.9). Sonuç olarak analit-katı faz kantitatif etkileşim süresi 5dk olarak bulundu.



Şekil 7.9: Fe_3O_4 -MNP ile Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının geri kazanımına analit tutunma süresinin etkisi (N=3).

7.7.6. Elüasyon Süresi

Analit katı faz etkileşim süresi sabit tutularak, kantitatif elüasyon süresi araştırıldı. Elüasyon süresi 0-20 dk aralığında incelendi. Sonuç olarak elüasyon tutunma süresi 5dk olarak bulundu(Şekil 7.10).



Şekil 7.10: Fe₃O₄-MNP ile Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımına elüasyon süresinin etkisi (N=3).

7.7.7. Yabancı İyon Etkisi

Fe₃O₄-MNP yöntemi ile zenginleştirilen Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanma değerine tuzların etkisi incelendi. Eklenen yabancı iyonların tuzları tablo 7.2'de gösterilmiştir. Cu²⁺ 5 mg L⁻¹ ve Co²⁺ 1 mg L⁻¹ olacak şekilde model çözeltiler hazırlandı. Tablo 7.2'de elde edilen veriler değerlendirilerek, analitlerin deriştirilmesinde yöntemin kullanışlı olduğu en yüksek iyon derişimleri tolerans sınırları olarak verilmiştir. Tolerans sınırları geri kazanma veriminin \pm %5'den fazla hata vermeyen iyon derişimi olarak tanımlanır.

Tablo 7.2: Fe₃O₄-MNP ile Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımında yabancı iyonların tolerans sınırları.

İyonlar	Eklenen İyon Bileşiği	Tolere edilebilir yabancı iyon derişimi, mg L ⁻¹ .	
		Cu ²⁺	Co ²⁺
Na ⁺	NaCl	5000	5000
K ⁺	KCl	15000	5000
Ca ²⁺	CaCl ₂ *2H ₂ O	10000	3000
Mg ²⁺	MgSO ₄	15000	5000
Ba ⁺	BaCl ₂ *2H ₂ O	4000	1750
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa*3H ₂ O	1000	100
Cl ⁻	NaCl	7775	7.790
SO ₄ ²⁻	MgSO ₄	75000	19.725
CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃ *10H ₂ O	2500	4000
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	1750	750
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	2500	750
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	1500	25
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	500	25
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	500	-
Zn ²⁺	ZnSO ₄ *7H ₂ O	1500	25
Mn ²⁺	MnSO ₄ *7H ₂ O	800	25
Cu ²⁺	CuCl ₂ *2H ₂ O	-	75
NO ₃ ⁻	Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	2750	555

7.7.8. Fe₃O₄-MNP'nin Tekrar Kullanılabilirliği

Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının Fe₃O₄-MNP yöntemiyle zenginleştirilmesinde, Fe₃O₄-MNP'in kullanılabilirliği incelendi(Tablo 7.3). Muhtemelen asidik elüentin kullanımını nedeniyle her defasında katı fazın taze kullanılması gerekmektedir.

Tablo 7.3: Fe₃O₄- MNP'nin tekrar kullanılabilirliği

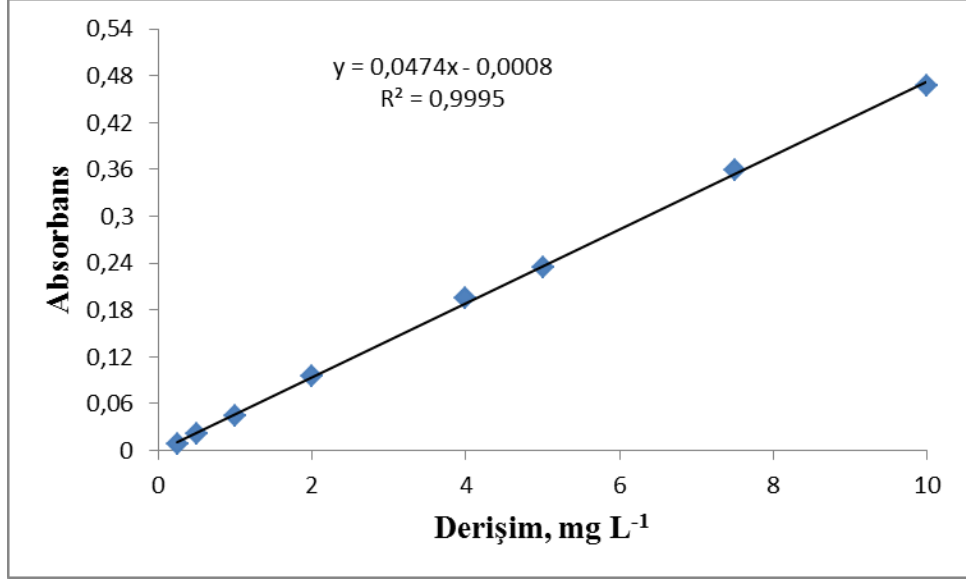
Fe ₃ O ₄ kullanım sayı	% Geri Kazanma	
	Cu ²⁺	Co ²⁺
1	% 80	% 95
2	≤% 5	≤% 5

7.8. YÖNTEMİN ANALİTİK DEĞERLENDİRİLMESİ

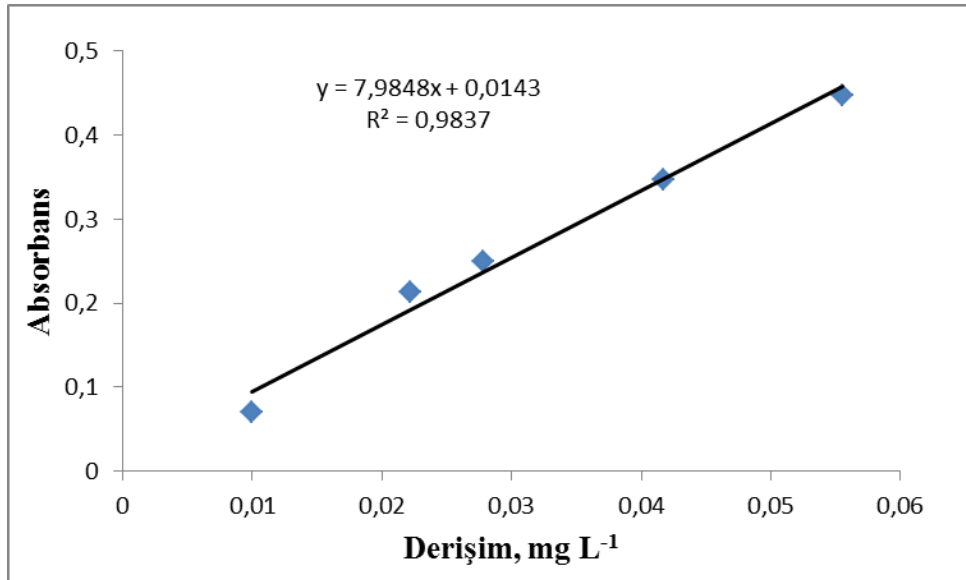
Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntem bazı analitik ölçütler yönünden değerlendirildi. Ölçümler FAAS ile yapıldı.

Ölçümlerin yapıldığı AAS'nin çalışma aralığı Cu²⁺ için 0,25-15 mg L⁻¹, Co²⁺ için 0,5-15 mg L⁻¹ derişim aralığında çözeltiler hazırlanarak oluşturuldu. Şekil 7.11 ve 7.12'da Cu²⁺ için, Şekil 7.13 ve şekil 7.14'de Co²⁺ için sırasıyla önderiştirmesiz ve önderiştirmeli kalibrasyon doğruları elde edildi.

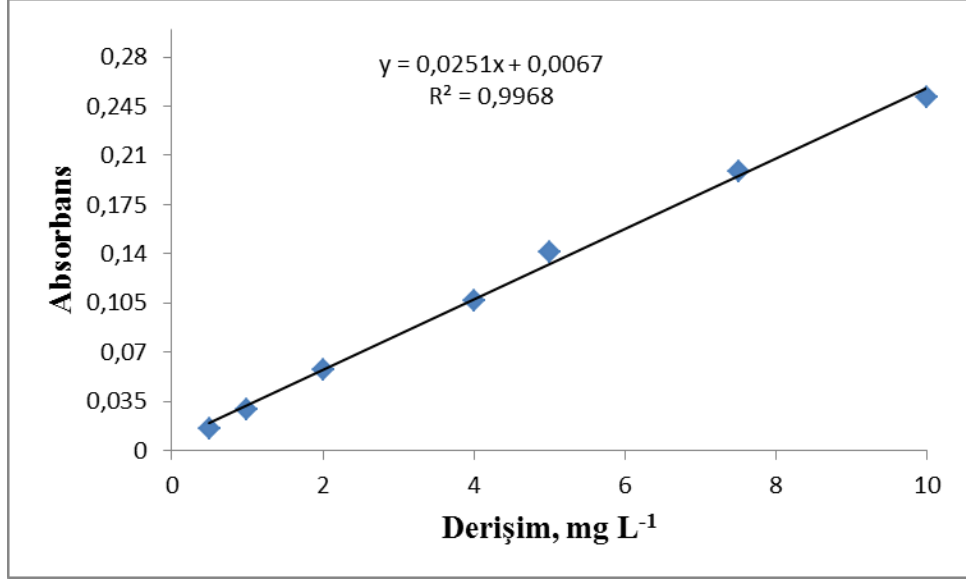
Bölüm 7.7.4'de Cu²⁺ ve Co²⁺ için teorik deriştirme faktörleri 180 olarak hesaplanmıştı. Deneysel zenginleştirme faktörü E_F, önderiştirmeli kalibrasyon doğrusunun eğiminin, önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusunun eğimine oranı olarak hesaplanır. Alevli AAS ile doğrudan tayin edilemeyen 0,01-0,06 mg L⁻¹ derişim aralığında hazırlanan standard çözeltilerine yöntemin uygulanması elde edilen kalibrasyon doğrusu önderiştirmeli kalibrasyon doğrusudur. Önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu, 0,5-15 mg L⁻¹ derişim aralığındaki standard çözeltilerle hazırlandı. Buna göre deneysel zenginleştirme faktörleri(E_F) Cu²⁺ için 168, Co² için 172 olarak bulunmuştur. Deneysel zenginleştirme faktörlerinin bağıl hataları hesaplanmış ve Tablo 7.4'de verilmiştir.



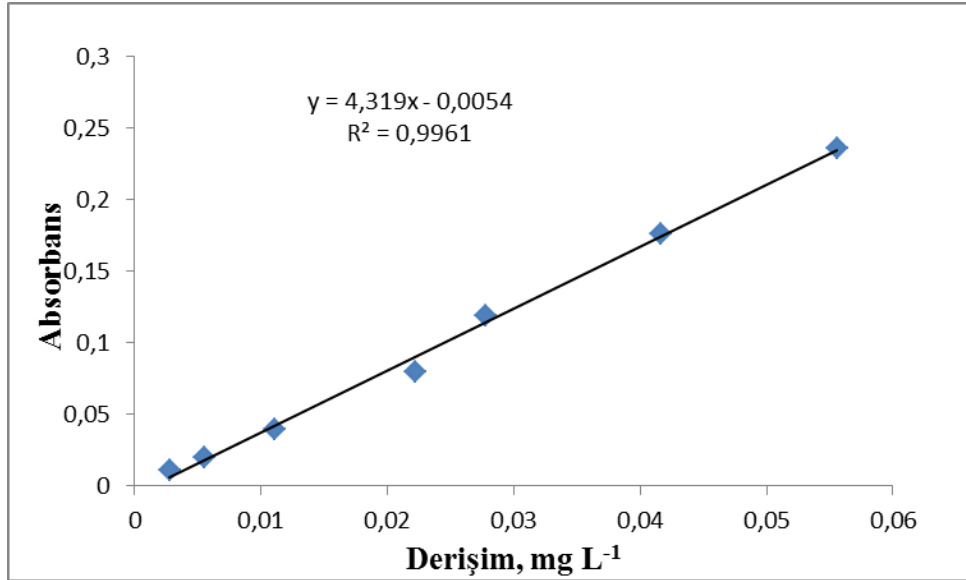
Şekil 7.11: Cu²⁺ iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu (N=3)



Şekil 7.12: Cu²⁺ iyonunun önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu (N=3)



Şekil 7.13: Co²⁺ iyonunun önderiştirmesiz kalibrasyon doğrusu (N=3)



Şekil 7.14: Co²⁺ için önderiştirmeli kalibrasyon doğrusu (N=3)

Yöntemin gözlenebilme sınırını tayin etmek için 90 mL hacminde Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonları için 10 tane kör nümune çözeltileri hazırlandı. 10 tane kör nümune

ölçümlerinin absorbans değerlerinin ortalamasıyla ortalamanın standart sapmasının 3 katı ile toplanarak elde edilen absorbans değeri önderiştirmeli kalibrasyon denkleminde yerine koyularak gözlenebilme sınırı tayin edildi. Gözlenebilme sınırı Cu^{2+} için $19,58 \mu\text{g L}^{-1}$, Co^{2+} için $4,56 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Cu^{2+} için beklenenden daha büyük gözlenebilme sınırı elde edilmesi kör değerlerinin yüksek olması ile açıklanabilir.

Yöntemin tayin sınırı ise, 10 tane kör numune çözeltilerinin absorbans değerlerinin ortalaması ve standart sapmasının 10 katı ile toplanarak elde edilen absorbans değeri önderiştirmeli kalibrasyon denkleminde yerine koyularak hesaplanmıştır. Tayin sınırı Cu^{2+} için $24,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Co^{2+} için ise $9,70 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen Fe_3O_4 MNP-FAAS yönteminin analitik verileri Tablo 7.4'te özetlenmiştir. Tablo 7.4'deki % geri kazanma değerleri yöntemin optimizasyonu basamaklarında elde edilen geri kazanma değerleriyle hesaplanmıştır.

Tablo 7.4: Fe_3O_4 MNP – FAAS yöntemiyle Cu^{2+} ve Co^{2+} tayini için analitik veriler.

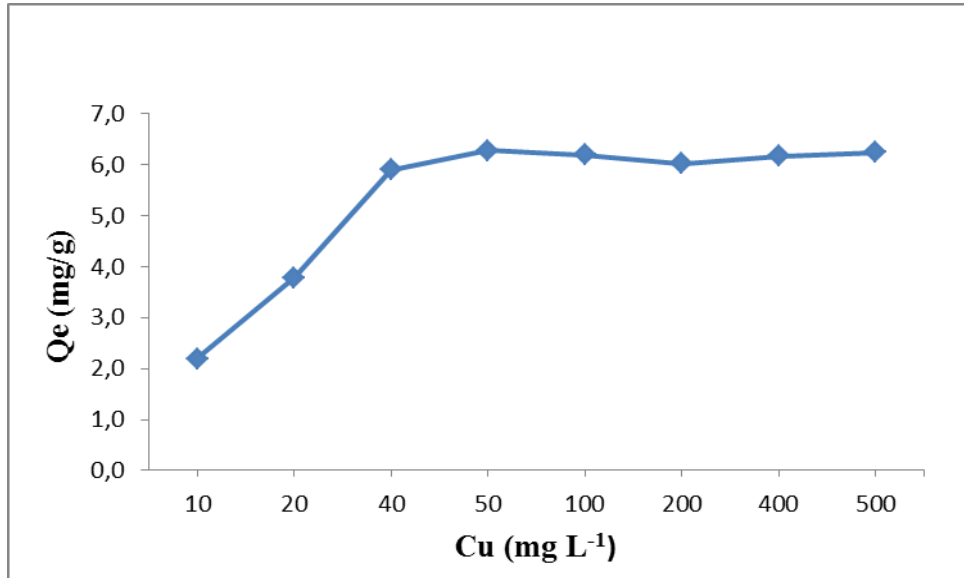
Analitik ölçütler	Cu^{2+}	Co^{2+}
Önderiştirmesiz Lineer Aralık, mg L^{-1}	0,25-10	0,5-10
R^2	0,9995	0,9968
Önderiştirmeli Lineer Aralık, $\mu\text{g L}^{-1}$	10-55	2,7-55
R^2	0,9837	0,9961
Teorik Zenginleştirme Faktörü	180	180
Deneysel Zenginleştirme Faktörü	168	172
Deneysel Zenginleştirme Faktörünün bağlı hatası, %	6,7	4,4
Geri kazanma verimi, %	$81,6 \pm 2,1$	$96,8 \pm 1,9$
Gözlenebilme Sınırı (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$)	19,58	4,56
Tayin Sınırı (LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$)	24,01	9,70
Bağlı Standart Sapma (RSD, %).	2,05	1,67

7.9. Fe₃O₄ Manyetik Nanotaneciklerin Cu²⁺ ve Co²⁺ İyonları için Adsorpsiyon Kapasitesi

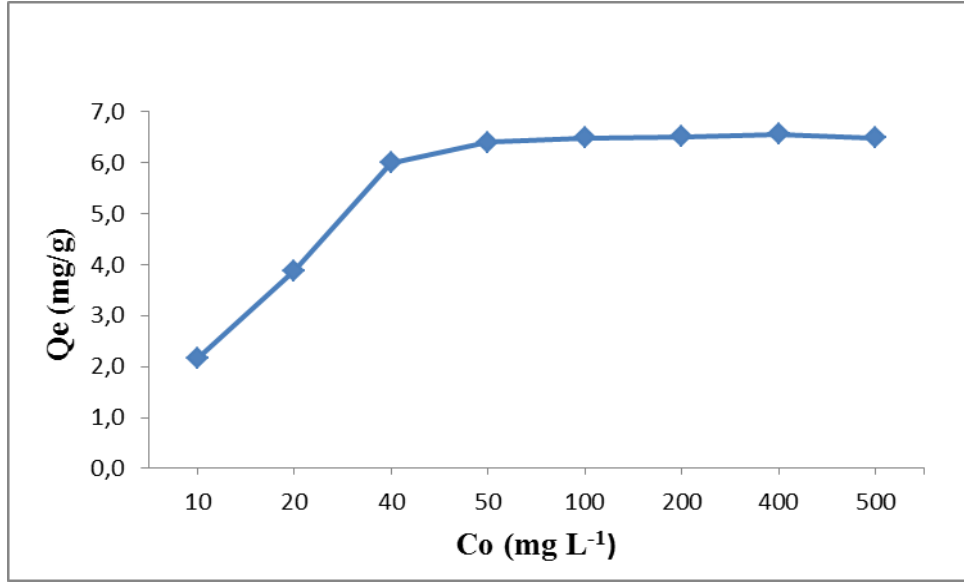
Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasitesi; 10, 20, 40, 50, 100, 200, 400, 500 mg L⁻¹ metal iyonu içeren 10 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değerleri 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ve 0,1 mol L⁻¹ NaOH ile 4'e ayarlandı ve 50 mg Fe₃O₄ içeren falkon tüplere eklendi. Oda sıcaklığında (25°C) 24 saat mekanik çalkalayıcıda çalkalanarak, sistemin dengeye gelmesi sağlandı. Tüpdeki çözeltinin berrak kısmından alınan çözeltideki metal iyon derişimleri (C_e) uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra tayin edildi. Adsorplanmış metal iyon miktarları (Q_e, mg g⁻¹) aşağıdaki denklemlerle hesaplandı.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Bu eşitlikte C₀: giriş, C_e: dengedeki metal iyonlarının denge derişimi, mg L⁻¹, V: çözelti hacmi (L), m: adsorbent miktarı (g)'ni göstermektedir. Cu²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasitesi 6,27 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Co²⁺ için adsorpsiyon kapasitesi 6,39 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 7.15 ve 7.16).



Şekil 7.15: Cu²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 7.16: Co²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasitesi

Sabit sıcaklıkta olan çözelti ve adsorban arasındaki analit dağılımı ilişkin adsorban davranışı adsorpsiyon izotermi ile açıklanır. Bu çalışmada verilere Langmuir izotermi uygulandı. Doğrusallaştırılmış Langmuir İzotermi iki tür eşitlikle gösterilmektedir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad (2)$$

b: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izotermi sabiti (L mg⁻¹)

Q_m: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg g⁻¹)

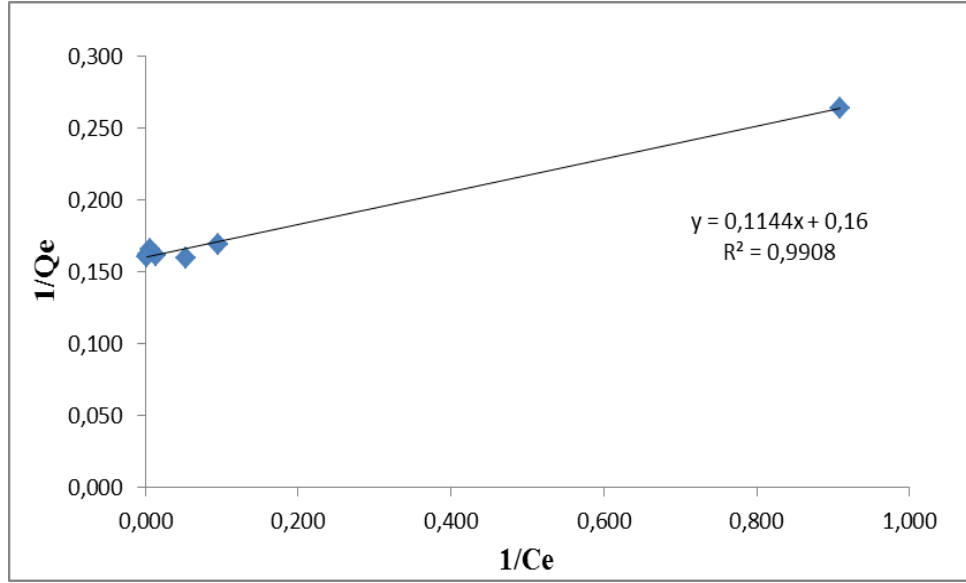
C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg L⁻¹)

Q_e: Bbirim Adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹)

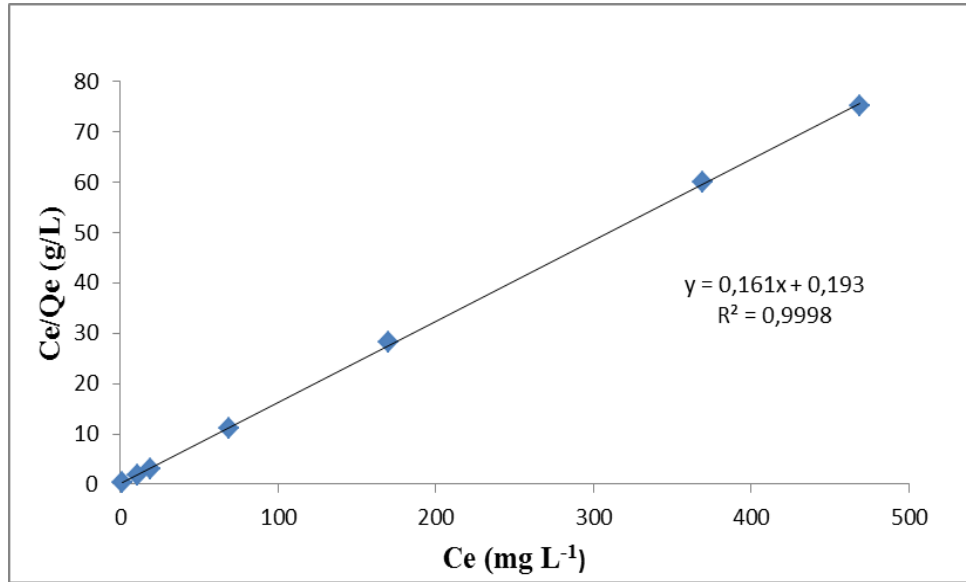
Her iki eşitliğe göre çizilen izotermi Cu²⁺ için şekil 7.15 ve Co²⁺ için 7.16'da

gösterilmiştir. Cu²⁺ için (1) ve (2) eşitliklerine göre çizilen izotermi Q_m değerleri sırasıyla 6,25 ve 6,21 mg g⁻¹; b değerleri 2,52 ve 3,18 L mg⁻¹ olarak

bulunmuştur(Şekil 7.17). Cu^{2+} için izotermden bulunan adsorpsiyon kapasiteleriyle, deneysel adsorpsiyon kapasiteleri arasında beklendiği gibi önemli fark yoktur.

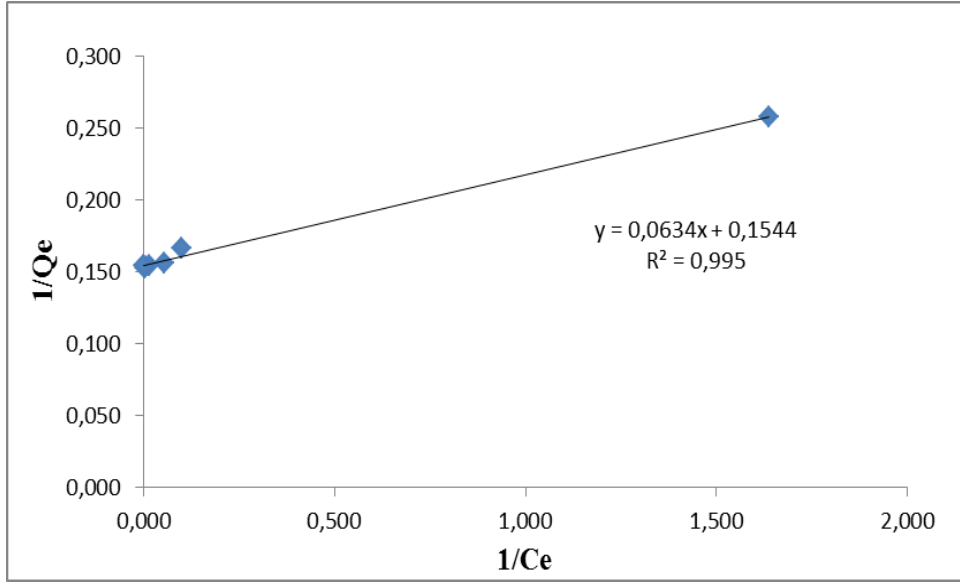


(1)

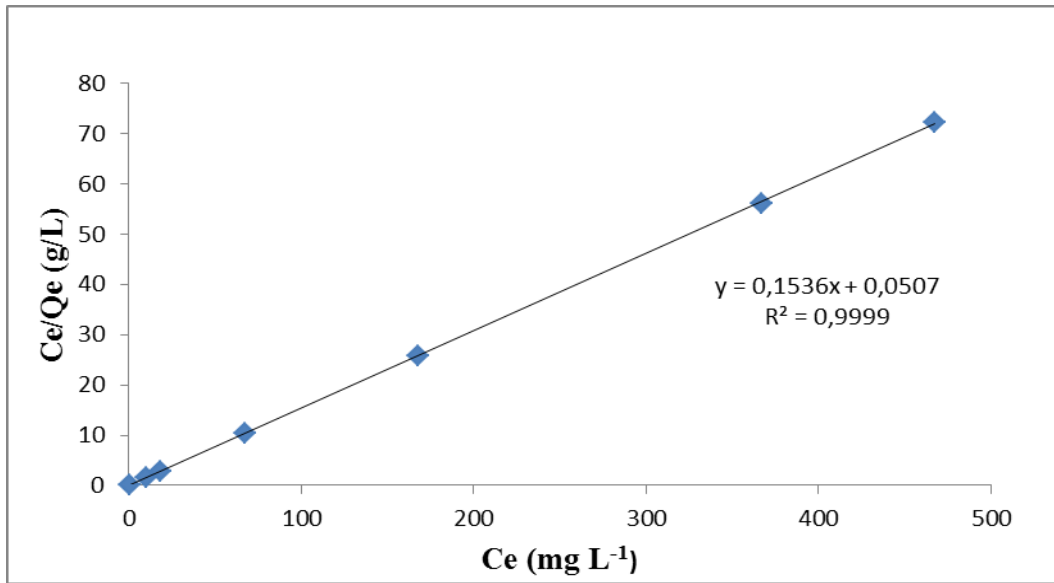


(2)

Şekil 7.17: Cu^{2+} için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliklerine ait izotermeler ((1) eşitliği ve (2) eşitliği)



(1)



(2)

Şekil 7.18: Co^{2+} için doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliklerine ait izotermeler ((1) eşitliği ve (2) eşitliği)

Co^{2+} için (1) ve (2) eşitliklerine göre çizilen izoterlerden Q_m değerleri sırasıyla 6,48 ve 6,51 mg g^{-1} ; b değerleri 2,44 ve 3,03 L mg^{-1} olarak bulunmuştur(Şekil 7.18). Benzer durum Co^{2+} için de bulunmuştur. R^2 değerlerinin 1,0000 'e yakın olması ve deneysel ve izotermlerden bulunan adsorpsiyon kapasitelerinin yakın olması analitlerin adsorplanma eğilimlerinin yüksek olduğunun göstergesi olarak yorumlanabilir(Eagleton,1999).

8. ANALİTİK UYGULAMALAR

Geliştirilen Fe₃O₄-MNP yöntemi öncelikle yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı Tibet toprağı, sonra şişe ve deniz suyu suları analiz edildi.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için yöntem sertifikalı Tibet toprağına uygulandı(Tablo 8.1). Bölüm 7.6'daki prosedüre göre sertifikalı referans madde çözünürleştirildi ve sonra geliştirilen yöntem uygulandı. Bulunan Cu²⁺ derişimi 62,07 mg g⁻¹'dir. Bakır için ilave olarak kör çalışma yapıldı ve kör değer 42,2 mg g⁻¹ olarak bulundu. Tablo 8.1'deki değerler kör değer çıkarılması ile elde edildi. Sonuçlar güven aralığı ile verildi. Co²⁺ için bulunan ve sertifikalı derişimlerin karşılaştırılmasıyla % 95 güven ile aralarında önemli bir fark yoktur. Cu²⁺ için bulunan değer % 81,6 geri kazanımla bulunmuştur. Buna göre Cu²⁺ derişimi hesaplanırsa 24,35±0,85 µg g⁻¹ olarak hesaplanır.

Tablo 8.1: Sertifikalı Tibet toprağı analiz sonuçları (N=3).

İşlem	Cu ²⁺	Co ²⁺
Eklenen, µg g ⁻¹	0	0
Bulunan, µg g ⁻¹	19,87±0,99*(deneysel)	12,54±0,05*
	24,35±0,85 (Düzeltilmiş)	
Sertifikalı değer, µg g ⁻¹	24,6±2,8	13,1±1,1
Geri Kazanım, %	80,7	95,7
Bağıl Hata, %	-1,0	-4,3

$$*\pm txs/\sqrt{N}$$

Su örnekleri doğrudan ve Hazar denizi suyu adi süzgeç kağıdından süzöldükten sonra analiz edildi. Su örneklerinden ve Hazar denizi suyundan Cu²⁺ ve Co²⁺ için 90 mL alınarak analit ekleme işlemi gerçekleştirildi. Son hacim 0,5 mL'dir. Son hacimde analit derişimleri 0, 4, 5 ve 6 mg L⁻¹ olacak şekilde 90 mL'lik örneklere eklendi. Çıkan sonuçlar Tablo 8.2 'de verilmiştir.

Tablo 8.2'deki verilere göre şişe suyundaki Cu^{2+} derişimi 0,5 mL'lik son hacimdeki derişim $1,08 \text{ mg L}^{-1}$ olduğundan, $0,5 \text{ mL} \times 1,08 \text{ mg L}^{-1} = 90 \text{ mL} \times C$, mg L^{-1} eşitliği kullanılarak, $0,006 \text{ mg L}^{-1}$ veya $6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ bulunur. Ancak bu değer % 80 geri kazanma için elde edilir. % 100 geri kazanım için şişe suyunun Cu^{2+} derişimi, $(6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} / 80) \times 100 = 7,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. EPA'nın içme suyu için verdiği sınır değer olan 1,3 ppm değerinden oldukça düşüktür.

Tablo 8.2: Şişe suyu ve Deniz suyu n d Cu^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının geri kazanımı (N=3)

Örnek	Cu^{2+}			Co^{2+}		
	Eklenen, mg L^{-1}	Bulunan, mg L^{-1}	%Geri Kazanım	Eklenen, mg L^{-1}	Bulunan, mg L^{-1}	%Geri Kazanım
Şişe suyu	0	$1,08 \pm 0,01$	-	0	0	-
	4	$4,18 \pm 0,01$	%78	1	$0,99 \pm 0,03$	%99
	5	$5,11 \pm 0,02$	%81	2	$1,97 \pm 0,02$	%99
	6	$6,08 \pm 0,02$	%83	4	$3,84 \pm 0,02$	%96
Hazar	0	$3,75 \pm 0,01$	-	0	$0,26 \pm 0,02$	-
Denizi	4	$7,95 \pm 0,05$	%105	1	$1,22 \pm 0,02$	%96
	5	$8,3 \pm 0,14$	%91	2	$2,16 \pm 0,01$	%95
	6	$8,89 \pm 0,06$	%86	4	$4,07 \pm 0,05$	%95

Tablo 8.2'deki verilere göre hazar suyundaki Cu^{2+} derişimi, aynı yaklaşımla, 0,5 mL'lik son hacimdeki derişim $3,75 \text{ mg L}^{-1}$ olduğundan, $20,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanır. Benzer şekilde hazar denizindeki kobalt derişimi $1,44 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ bulunur. Hazar denizi suyu da Cu^{2+} derişimi yönünden kirli olmadığı ifade edilebilir. Çünkü içme suyu için EPA normlarına göre Cu^{2+} derişimi 1,3 ppm'dir.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında Fe₃O₄-MNP kullanımıyla katı faz ekstraksiyon yöntemiyle bazı elementlerin önderiştirilmesi amaçlanmıştır. İncelenen elementler (Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Cr) arasında Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımları % 80'nin üzerinde bulunurken, diğerlerinin geri kazanımları %50'nin altında bulunmuştur. Bu nedenle çalışmalar Cu²⁺ ve Co²⁺ iyonları üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Cu²⁺ için geri kazanma değerleri %81,6±2,1(N=10), Co²⁺ için %96,8±1,9(N=10) bulunmuştur. Yöntemin hatası kobalt için - %4,3 ve bakır için bulunan hata -% 1,0 olarak hesaplandı. Yöntemin bağıl standard sapması 10 tekrar ölçüm için Cu²⁺ % 2,05 ve Co²⁺ için % 1,67 olarak hesaplanmıştır.

Yöntemin en önemli eksikliği, katı fazın bir defa kullanılabilmesidir. Ancak kaplamasız kullanım nedeniyle hazırlanmasında zaman tasarrufu sağlanmaktadır. Sonuç olarak bir dış manyetik alanla (mıknatıs) katı fazın çözelti fazından ayrılması, klasik kolon tekniğine göre hızlı ve kolay olduğu ifade edilebilir.

Yöntem su ve toprak analizlerine başarı ile uygulanmıştır. Bakır ve kobalt tayini sıvı haldeki gıda örneklerine (meyve suları ve diğer içecekler), atık sulara, sebze örneklerine yöntemin uygulanması düşünülmektedir. Ayrıca kobalt tayini nedeniyle B12 içeren ilaçlara da yöntemin uygulanabileceği kanaatindeyiz.

10. KAYNAKLAR

Albayrak, S., “Toprak ile bitki örneklerinden eser elementlerin biyoalınabilirliğinin araştırılması”, *Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2015).

EPA., ‘National Primary Drinking Water Regulations [online],’ (25 december 2017), <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#main-content>, (2017).

Eagleton, K.R., Acrivers, L.C. and Vermeulen, T., “Pore and solid diffusion kinetics in fixed adsorption constant pattern conditions”, *Indian Engineering Chemistry Research*, 5, 212–223 (1966).

Eyüpoğlu, V., “Sulu çözeltilerden kobalt ve nikelin solvent ekstraksiyon tekniği kullanılarak ayrılması”, *Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2010).

Firouzabadi, Z.D., Shabani, A.M.H., Dadfarnia, S. and Ehrampoush, M.H., “Preconcentration and speciation of thallium by ferrofluid based dispersive solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry”, *Microchemical Journal*, 130, 428-435, (2017).

Girginova, P. I., Daniel-da-Silva., A. L., Lopes, C. B., Figueira, P., Otero., M., Amaral, V.S., Pereira, E. and Trindade, T., “Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg²⁺ from water” *Journal of Colloid and Interface Science*, 345, 234-240, (2010).

Karakaya, G., “Atık sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması”, *Yüksek lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya, (2008).

Kartun, A., “Atık Fe-Mo-Co Ferro Alaşımının liç kinetiği ve ürün kazanımı”, *Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, (2016).

Liu, Y., Liu, Z., Wang, Y., Dai, J., Gao, J., Xie, J. and Yan, Y., “A surface ion-imprinted mesoporous sorbent for separation and determination of Pb(II) ion by flame atomic absorption spectrometry”, *Microchimica Acta*, 172, 309–317 (2011).

Maity, D. and Agrawal, D.C., “Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non aqueous media”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 46-55, (2007).

Mashhadizadeh, M.H., Amoli-Diva, M., Shapouri, M.R. and Afruzi, H., “Solid phase extraction of trace amounts of silver, cadmium, copper, mercury, and lead in various food samples based on ethylene glycol bis-mercaptoacetate modified 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol coated Fe₃O₄ nanoparticles”, *Food Chemistry*, 151, 300-305, (2014).

Mirabi, A., Dalirandeh, Z. and Rad, A.S., “Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381, 138-144, (2015).

Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybeznski., “Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis”, New York, 543, (1982).

Tüzen, M., “Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry”, *Microchemical Journal*, 74, 289-297, (2003).

Ölmezoğlu, E., “Topraktan izole edilmiş mikroorganizmalar ile farklı koşullarda bakır giderimi”, *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Sakarya*, (2009).

Özlem Saygı, K., “Kati faz ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi”, *Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Tokat, (2010).

Safarikova, M. and Safarik, İ., “Magnetic solid phase extraction”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194, 108-112, (1999).

Shahriman, M.S., Ramachhandran, M.R., Zain, N.N.M, Mohamad S., Manan, N.S.A and Yaman, S.M, “Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples”, *Talanta*, 178, 211-221 (2018).

Skoog, D.A., Holler, F.J., Neimann A.T., *Enstrümental analiz ilkeleri*, 5.baskı, Ankara: Bilim Yayıncılık, Sayfa N: 139, (1998).

Soleimani, M., Ahmadi, M., Madrakian, T. and Afkhami, A., “Magnetic solid phase extraction of rizatriptan in human urine samples prior to its spectrofluorimetric determination”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 1225-1233, (2018).

Suleiman, J. S., Hu, B., Peng, H. and Huang C., “Separation / preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic-solid phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their and their determination by ICP-OES”, *Talanta*, 77, 1579-1583, (2009).

Taghvimi, A. and Hamishehkar, H., “Carbon coated magnetic nanoparticles as a novel magnetic solid phase extraction adsorbent for simultaneous extraction of methamphetamine and ephedrine from urine samples”, *Journal of Chromatography B*, 1041-1042, 113-119, (2017).

Vasconcelos, I. and Fernandes, C., “Magnetic solid phase extraction for determination of drugs in biological matrices”, *Trend in Analytical Chemistry*, 89, 41-52, (2017).

Zhai, Y., Duan, S., He, Q., Y, X. and Han, Q., “Solid phase extraction and preconcentration of trace mercury(II) from aqueous solution using magnetic

nanoparticles doped with 1,5-diphenylcarbazide”, *Microchim Acta*, 169, 353-360, (2010).

Zic, M., Ristic, M. and Music, S., “Fe Mössbauer, FT-IR and FE-SEM investigation of the formation of hematite and goethite at high pH values”, *Journal of Molecular Structure*, 834-836, 141-149, (2007).

11. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ELVİN SADIQOV

Doğum Yeri ve Tarihi : Sumqayıt, Azərbaycan / 01.06.1990

Lisans Üniversitesi : Sumqayıt Devlet Üniversitesi

Elektronik posta :elvin.sadigov@yahoo.com

Konferans listesi :

1. Elvin Sadıqov, Osman Çaylak, Latif Elçi, “SDS-APDC ile modifiye edilmiş magnetic nanopartiküller yardımıyla Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi”, IV. Eser Analiz Kongresi, 2016 (Sakarya) (poster)
2. Elvin Sadıqov and Latif Elci, “Preconcentration of copper and cobalt ions by magnetic solid-phase extraction before their determination using microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry”, 3RD International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 2017 (Baku, Azerbaijan) (oral)