

**DEMİR, BAKIR, KROM, NİKEL VE STRONSYUMUN SULU  
ÇÖZELTİLERDE AKTİF KARBONLA KOMPLEKSLEŞTİRİCİLER  
VARLIĞINDA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ, GİDERİLMESİ  
VE ICP-OES İLE TAYİNİ**

**Neslihan ASLANTAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2007  
ANKARA**

Neslihan ASLANTAŞ tarafından hazırlanan DEMİR, BAKIR, KROM, NİKEL VE STRONSIYUMUN SULU ÇÖZELTİLERDE AKTİF KARBONLA KOMPLEKSLEŞTİRİCİLER VARLIĞINDA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ, GİDERİLMESİ VE ICP-OES İLE TAYİNİ adlı tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Üye : Doç. Dr. Adalet TUNÇELİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

Tarih : 29-05-2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Neslihan ASLANTAŞ

**DEMİR, BAKIR, KROM, NİKEL VE STRONSIYUMUN SULU  
ÇÖZELTİLERDE AKTİF KARBONLA KOMPLEKSLEŞTİRİCİLER  
VARLIĞINDA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ, GİDERİLMESİ  
VE ICP-OES İLE TAYİNİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Neslihan ASLANTAŞ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mayıs 2007**

**ÖZET**

Bu çalışmada, aktif karbon desteği üzerinde sulu çözeltiden N,N'-etilenbis(etansülfonamit) (Esen), benzensülfonikasıit, 1-metilhidrazit (Bsmh), benzensülfonamit, N-(3-amino-2-hidroksipropil) (Bsdiap) ligandları kullanılarak, Fe, Cu, Cr, Sr ve Ni iyonları zenginleştirilmiş ve giderilmiştir. Bu amaçla bu metallerle ligandlar arasındaki kompleksler incelenmiş ve kompleks yapan metal ligand çiftleri zenginleştirme ve giderme çalışmalarında kullanılmıştır. Analiz elementlerinin aktif karbon kolonunda tutulmasına etki eden faktörlerin optimizasyonu yapılmıştır. Tutulan metaller 0,5 M HCl ile 10 kat zenginleştirilerek geri alınmış ve ICP-OES yöntemi ile tayin edilmiştir. Ayrıca Fe, Cu, Cr, Sr ve Ni iyonlarını içeren su numunelerinin kolondan geçirilmesine Ca, Mg ve K iyonlarının girişimleri incelenmiştir.

Ankara ayından alınan su numunesinde ve eme suyunda demir, bakır, krom, stronsiyum ve nikel iyonlarının zenginleştirilmesi ve giderilmesi işlemi yapılmıştır. Bu elementlerin ICP-OES ile tayini için Standart Referans Su (Nist 1643e) kullanılarak doğruluk analizi yapılmıştır.

**Bilim Kodu** : 201.01.004  
**Anahtar Kelimeler** : Kompleksleştirme, zenginleştirme, giderme, ICP-OES  
**Sayfa Adedi** : 68  
**Tez Yöneticisi** : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

**PRECONCENTRATION AND REMOVAL OF IRON, COPPER, CHROMIUM,  
NICKEL AND STRONTIUM ON ACTIVATED CARBON IN AQUA  
SOLUTION AND DETERMINATION BY ICP-OES  
(M.Sc. Thesis)**

**Neslihan ASLANTAŞ**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
MAY 2007**

**ABSTRACT**

In this study, Fe, Cu, Cr, Ni and Sr have been preconcentrated and removal by using N,N'-ethylenebis(ethanesulfonamide) (esen), benzene sulfonic acid 1-methyl hidrazide (bsmh), and benzenesulfonamide, N-(3-amino-2-hidroksypropyl) (bsdip) ligands on activated carbon in aqua solution. For this aim, complexes between these metals and ligands have been investigated and these couple of metal-ligands have been used in preconcentration and removal study. Factors which have affected adsorption of metals on activated carbon have been optimized. Adsorbed metals have been preconcentrated 10 fold and determined by ICP-OES. Interferences of Ca, Mg and K to this process have been investigated. The proposed method has been applied to the tap water and Ankara Creek water in order to Fe, Cu, Cr, Ni and Sr remediation and preconcentration. Determination of metals by ICP-OES has been checked with standard reference material (Nist 1643e).

**Science Code : 201.01.004  
Key Words : Complexation, preconcentration, removal, ICP-OES  
Page Number : 68  
Adviser : Asist. Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca her konuda hiçbir zaman yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgileriyle beni yönlendiren tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Hocam Prof. Dr. Nurcan KARACAN'a, Uzman Kimyager Ferat ŞAHİN'e, yardımlarından dolayı Dr. Mükerrerem ŞAHİN'e ve laboratuardaki tüm çalışma arkadaşlarıma, bana ve çalışmalarına daima destek olan çok değerli arkadaşım Fatma ÇAĞRAN, Gizem UĞURLU, Fatma HAMURCU, Neslihan ÖZBEK'e çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmama BAP-05/2006-14 projesiyle Gazi Üniversitesinin desteğine teşekkür ederim.

Ve de yüksek lisans eğitimim boyunca benden maddi-manevi yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan CANIM AİLEME, Yasemin ÇAĞLAR'a, Gökçen AYDIN'a ve Ferhat ŞİMŞEK'e çok teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA .....	3
2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri .....	3
2.1.1. Özütleme .....	5
2.1.2. Birlikte çöktürme .....	6
2.1.3. Uçurma .....	7
2.1.4. Elektroliz.....	7
2.1.5. İyon değiştirme .....	8
2.1.6. Adsorpsiyon.....	9
2.1.7. Kompleksleştirme .....	9
2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).....	10
2.2.1. ICP-OES cihazı .....	11
2.2.2. Kaynak .....	12
2.2.3. Optik kısım .....	14



	<b>Sayfa</b>
2.2.4. ICP ile işlem .....	15
2.2.5. Numune girişi .....	16
2.2.6. Girişimler.....	21
2.3. Kompleks Bileşiminin Tayini.....	23
3. Deneysel Kısım.....	25
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	25
3.1.1. ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları .....	25
3.1.2. UV-GB Moleküler absorpsiyon spektrofotometresi... ..	25
3.1.3. Ultra saf su cihazı.....	25
3.1.4. Adsorpsiyon kolonu .....	26
3.2. Reaktif özelti ve Hazırlanmaları.....	26
3.2.1. Demir stok çözeltisi; 1000 mg/L.....	26
3.2.2. Demir stok çözeltisi; 10 mg/L .....	26
3.2.3. Demir stok çözeltisi; 1 mg/L .....	27
3.2.4. Bakır stok çözeltisi; 1000 mg/L.....	27
3.2.5. Bakır stok çözeltisi; 10mg/L.....	27
3.2.6. Bakır stok çözeltisi; 1 mg/L.....	27
3.2.7. Krom stok çözeltisi; 1000 mg/L .....	27
3.2.8. Krom stok çözeltisi; 10 mg/L .....	27
3.2.9. Krom stok çözeltisi; 1 mg/L .....	28
3.2.10. Stronsiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L .....	28
3.2.11. Stronsiyum stok çözeltisi; 10 mg/L .....	28
3.2.12. Stronsiyum stok çözeltisi; 1mg/L .....	28

	<b>Sayfa</b>
3.2.13. Nikel stok çözeltisi; 1000 mg/L .....	28
3.2.14. Nikel stok çözeltisi; 10 mg/L .....	28
3.2.15. Nikel stok çözeltisi; 1 mg/L .....	29
3.2.16. Magnezyum stok çözeltisi; 1000 mg/L.....	29
3.2.17. Kalsiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L.....	29
3.2.18. Potasyum stok çözeltisi; 1000 mg/L .....	29
3.2.19. Hidroklorik asit çözeltisi; 0,1 M .....	29
3.2.20. Hidroklorik asit çözeltisi; 0,5 M .....	29
3.2.21. Hidroklorik asit çözeltisi; 1,0 M .....	30
3.2.22. Hidroklorik asit çözeltisi; %5 (v/v)'lik.....	30
3.2.23. Kalibrasyon standart çözeltileri.....	30
3.2.24. Sentetik numune çözeltileri .....	30
3.3. Uygulanan İşlemler .....	31
3.3.1. Analizde kullanılan ligandların sentezi.....	31
3.3.2. Kompleks bileşiminin spektrofotometrik tayini .....	33
3.3.3. Optimizasyon çalışmaları .....	34
3.3.4. Eser element analizi .....	35
3.3.5. Standart referans madde analizi .....	39
3.3.6. Gerçek numunelere yöntemin uygulanması .....	40
3.3.7. Yöntemin sulardan metal giderilmesi amacıyla kullanılması .....	41
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	43

	<b>Sayfa</b>
4.1. Metallerle Ligandların Oluşturduğu Komplekslerin Spektroskopik Tayini .....	43
4.1.1. Fe(II)-Esen kompleksi.....	43
4.1.2. Fe(II)-Bsmh kompleksi.....	44
4.1.3. Cu(II)-Bsmh kompleksi .....	45
4.1.4. Cu(II)-Bsdiap kompleksi .....	45
4.1.5. Cr(VI)-Esen kompleksi.....	46
4.1.6. Sr(II)-Bsmh kompleksi .....	47
4.1.7. Ni(II)-Esen Kompleksi.....	47
4.2. Fe, Ni, Cu, Cr ve Sr'un Zenginleştirilmesi .....	48
4.2.1. Demirin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar.....	48
4.2.2. Bakırın zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar.....	49
4.2.3. Kromun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar .....	50
4.2.4. Stronsiyumun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar .....	51
4.2.5. Nikelin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar .....	52
4.2.6. Zenginleştirmenin gerçek numunelere uygulanması .....	53
4.3. Yöntemin Sulu Örneklerden Metal Giderilmesi İçin Kullanılması .....	54
4.3.1. Kolon ve Batch yöntemleriyle metal giderme.....	54
4.3.2. Giderme yönteminin çeşme suyu ve Ankara Çayı suyuna uygulanması.....	57
4.4. Standart Referans Madde Analizi .....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	60
KAYNAKLAR .....	64

	<b>Sayfa</b>
ÖZGEÇMİŞ.....	68

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. İncelenen elementlerin ICP-OES'te gözlenebilme sınırları..... ..	35
Çizelge 3.2. NIST 1643e standart referans metal derişimleri.....	39
Çizelge 3.3. Girişim elementlerinin gerçek numunelerdeki miktarları.....	40
Çizelge 3.4. Bazı metallere ait içme sularında aşılması gereken değerler.....	42
Çizelge 4.1. Metal ve komplekslerin en fazla adsorpsiyon yaptıkları dalga boyları .....	43
Çizelge 4.2. Demirin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar .....	49
Çizelge 4.3. Bakırın zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar .....	50
Çizelge 4.4. Kromun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar .....	51
Çizelge 4.5. Stronsiyumun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar.....	52
Çizelge 4.6. Nikelin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar .....	52
Çizelge 4.7. Zenginleştirme yönteminin çeşme suyuna uygulanması .....	53
Çizelge 4.8. Zenginleştirme yönteminin Ankara çayına uygulanması .....	54
Çizelge 4.9. Esen ligandıyla yapılan gidermelerde elde edilen oranlar .....	55
Çizelge 4.10. Bsmh ligandıyla yapılan gidermelerde elde edilen oranlar .....	56
Çizelge 4.11. Bsdiap ligandıyla yapılan gidermelerde elde edilen oranlar .....	57
Çizelge 4.12. Çeşme suyu ve Ankara Çayında giderme oranları.....	58
Çizelge 4.13. NIST 1643e Standart su analiz sonuçları .....	59

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. ICP-OES cihazı .....	12
Şekil 2.2. Plazma kaynağı.....	14
Şekil 2.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi .....	15
Şekil 2.4. Numune girişi .....	16
Şekil 2.5. Çapraz akış sisleştirciler.....	18
Şekil 2.6. Babington sisleştirci.....	18
Şekil 2.7. Ultrasonik sisleştirciler .....	19
Şekil 2.8. Mol oranı yöntemiyle kompleks bileşiminin tayini .....	24
Şekil 4.1. Fe-Esen kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi.....	44
Şekil 4.2. Fe-Bsmh kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi.....	44
Şekil 4.3. Cu-bsmh kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi.....	45
Şekil 4.4. Cu-Bsdiap kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi.....	46
Şekil 4.5. Cr-Esen kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi.....	46
Şekil 4.6. Sr-Bsmh kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi.....	47
Şekil 4.7. Ni-Esen kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi.....	48

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>AES</b>	Atomik Emisyon Spektroskopisi
<b>DC</b>	Doğru akım
<b>ICP</b>	İndüktif Eşleşmiş Plazma
<b>ICP-OES</b>	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
<b>Nist</b>	Milli Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
<b>TS 266</b>	Türk Standardı 266
<b>WHO</b>	Dünya Sağlık Örgütü





## 1. GİRİŞ

Nicel analizlerde, numunede çok olan bileşenin yanında az miktardaki bileşenlerin tayini de önemlidir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kütlece  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  derişim aralığı *eser*,  $10^{-6}$ 'nın altındaki derişimler ise *ultra eser* olarak bilinmektedir [1].

Modern anlamda eser element analizinin kaynağı, bitkilerdeki eser elementlerin bilinmesi ve bunların bitki fizyolojisi rolünün belirlenmesi için yapılan çalışmalardır. Bazı maddelerin eser derişimlerinin tayini, çevre ve insan için hayati önem taşımaktadır. Canlı organizmada herhangi bir fonksiyonun yerine getirilmesi için bu elementlerin belli miktarlarda olmaları gerekmekte ve aşırısı ise toksik etki yapmaktadır. Canlı organizmalar için türüne göre ana ya da eser bileşen sınır değerleri uzun yıllar yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. İlk eser analiz çalışması Gutzeit (1836) tarafından kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir [1].

Eser analizde ilk sistematik çalışmalar, bitki külünde eser elementlerin araştırılması çalışmaları olmasına rağmen, bu yeni analiz kolu modern teknolojinin yüksek saflıktaki maddelere ihtiyaç duymasıyla da önem kazanmıştır. Analitik kimyanın bütününün gelişimi, teknolojinin ihtiyaçları ile paralellik göstermiştir. Bununla birlikte, malzemelerin ve çözeltilerin bileşimi hakkında daha doğru bilgi sağlanması nedeniyle, analitik kimya bilim ve teknolojide gelişmelere sebep olmuştur.

Metaller, mineraller, bileşikler, çözeltiler, biyolojik ve organik maddeler vb. ortam içinde bulunabilen eser elementler için, analiz yöntemine bağlı olarak yeterli sinyal alınabilmesi, eser elementlerin derişiminin belirli bir düzeyin üzerinde olmasıyla mümkündür. Pek çok durumda matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler eser elementin tayinine olumsuz etki yapar. Aynı derişimdeki bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte

analitik sinyaller oluşturması matriks etkisi olarak tanımlanır. Bazı ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınamaz. Hatta bazı durumlarda tayin bile yapılamaz. Eser analizde kullanılan aletli analiz yöntemlerinin bağılı yöntemler olduğu düşünülürse, kalibrasyonda kullanılan standartlar ile numunenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olabildiğince birbirine benzetilmesi doğru ölçüm için gereklidir.

Bu problemlerin giderilmesi ve analiz elementini hem uygun bir ortama almak hem de deriştirmek amacıyla ayırma ve zenginleştirme yöntemleri denilen çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir.

Eser element analizinde, eser elementin numuneden ayrılması önemli bir işlemdir. Bazı analiz yöntemlerinde analiz edilecek tür ortamdan ayrılırken bazen diğer türler de ortamdan uzaklaştırılırlar. Eser elementlerin numuneden ayrılması esnasında, analitin daha küçük hacimlerde toplanması ile zenginleştirme de yapılmış olur. Bunun için birlikte çöktürme, özütleme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, elektroliz, uçurma ve kompleksleştirme gibi yöntemlerden biri veya birkaçı bir arada kullanılırlar.

Bu çalışmada sulu çözeltilerde Fe, Cr, Cu, Ni ve Sr'un N,N'-etilenbis(etansülfonamit) (Esen), benzensülfonikasıit 1-metilhidrazit (Bsmh) ve benzensülfonamit,N-(3-amino-2-hidroksipropil) (Bsdiap) ligandlarıyla kompleksleştirilerek aktif karbon yüzeyinde tutulması ve zenginleştirilerek geri kazanılması amaçlanmıştır. Ayrıca bu metal ligand çiftlerinden yararlanarak sulardan bu metallerin giderilmesi demir-esen, demir-bsmh, krom-esen, nikel-esen, bakır-bsmh, bakır-bsdiap, stronsiyum-bsmh kompleksleri halinde aktif karbon kolonu üzerinde adsorplanarak sağlanmıştır. Bu zenginleştirme ve giderme işlemlerine Ca, Mg ve K gibi elementlerin girişim etkileri incelenmiştir. Yöntem çeşitme suyu ve Ankara ayı suyuna zenginleştirme ve giderme amacıyla uygulanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA

### 2.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

1-Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır (makro-mikro ayırma).

2-Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma).

3-Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (mikro-mikro ayırma).

Ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebileceği için eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (örneğin, spektral girişimler) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları gerekebilir.

Eser element analizinde doğrudan analizi kompleks oluşumu ve ortam farklı şekillerde etkiler [2]. Bununla birlikte bazı analitler analizin tayin sınırına yakın ya da altındadır. Zenginleştirme bu sorunları çözerek kolay bir analiz sağlar [3].

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemleri ile yapılan tayinlerde sağlanan gelişmeler ise şöyledir:

1- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi genişletilir.

- 2- Yöntemin duyarlılığının artması için eser elementin uygun ortama alınmasıyla, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.
- 3- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından kaynaklanan hatalar engellenir.
- 4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile numune ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 5- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.
- 6- Seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde kullanılan iki önemli ölçütten birincisi, istenilen eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi 'R' dir ve aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$R = \frac{Q}{Q_0} \quad (2.1)$$

Burada;

Q : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarı,

Q<sub>0</sub>: Numunede bulunan analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır, fakat uygulamada %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerle çalışıldığında, %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir [4].

İkinci kriter ise zenginleştirme katsayısıdır ( $K_{T/M}$ ) ve aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$K_{T/M} = \frac{C_T / C_M}{Q_T / Q_M} \quad (2.2)$$

Burada; M matriksi, T de söz konusu eser elementi ifade eder.

$C_T$  ve  $C_M$  : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarı,

$Q_T$  ve  $Q_M$  : Numunedeki T ve M'nin miktarıdır.

Eser element ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinden yaygın olarak kullanılanlar kısaca şöyledir:

### 2.1.1. Özütleme

Özütleme, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı faza geçirilmesi işlemidir. Özütleme yöntemi eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yer tutar. Eser element uygulamalarında, özütleme yönteminin bir fazı genellikle su, diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Herhangi bir bileşenin su fazından organik faza geçmesi bir denge olayıdır. Özütleme işleminde sulu fazdan organik faza geçen madde miktarının büyüklüğü olarak tanımlanan özütleme verimi, dağılma katsayısı D ile belirlenir. D, denge kurulduğunda, elementin organik fazdaki toplam derişiminin, sulu fazdaki toplam derişimine oranıdır.

Özütleme yönteminin iki uygulama şekli vardır. Bunlardan birincisinde; ana bileşen ortamdan uzaklaştırılıp eser elementler sulu fazda bırakılırken diğer uygulamada sulu fazdaki eser elementler, çoğunlukla şelatları veya farklı iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler. En yaygın uygulama şekli ikincisidir.

Özütleme yönteminde iki faz arasındaki dağılma katsayısını metal iyonu, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler (maskeleme), ligand, çözücü türü ve sıcaklık etkiler. Seçimlilik bu değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

### 2.1.2. Birlikte çöktürme

Elementlerin ayrılmasında çöktürme yöntemlerinin kullanımı, sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır.

Birlikte çöktürme deneysel şartlara ve eser elementler ile taşıyıcının (analiz elementini birlikte çöktüren madde) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak; hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir. Taşıyıcı ve eser elementlerin benzer kimyasal özellik göstermeleri durumunda birlikte çöktürüldüklerinde istenilmeyen karışık-kristal yapı gösterebilirler. Zıt özellikler (asit ve baz özelliği gibi) gösterirlerse, birlikte çöktürme işlemi kimyasal bileşikler oluşumu ile sonuçlanır.

Karışık kristal oluşumunda çöktürme işlemi ne kadar yavaş gerçekleşirse, birlikte çökme o kadar çok olur. Eğer kristal oluşumu hızlı gerçekleşirse, kristal hızla büyürken çökelek yüzeyinde bulunan yabancı iyonlar ve çözücü molekülleri mekanik olarak hapsolur. Yavaş çökmede hapsolma ihtimali çok daha azdır.

Adsorpsiyonun çok olup olmaması oluşan çökeleğin yüzeyinin durumuna bağlıdır. Bir çökelek oluştuğunda yüzey, anizotropik yük dağılımına sahiptir. Bu yüzden herhangi bir kristal, çözeltideki zıt yüklü iyonlarla etkileşir ve bu iyonlarla birlikte çökme sağlanır.

Numune çözeltilisine, oluşan çökeleğin santrifürlenerek veya süzülerek kolayca ayrılabilceği miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli miktarda taşıyıcı ilave edilmelidir. Aynı zamanda girişim yapan iyonların adsorpsiyonunu önlemek için taşıyıcı miktarının mümkün olduğu kadar az olması da gerekmektedir. Pratikte 50–200 mL'lik numune çözeltisi için 2–5 mg taşıyıcı kullanılır.

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

### **2.1.3. Uçurma**

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça kaynama noktasının azalmasından dolayı uçuculuk artar.

Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir, yani hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Prensipte olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlere uygulandığı gibi elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere de uygulanır.

Ana bileşenin uçurularak (destilasyon, süblimleşme) uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmadan eser elementler deriştirilebilir. Tercih edilen bu durumda ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir.

### **2.1.4. Elektroliz**

Elektroliz yönteminde eser elementin indirgenme potansiyeline dayanarak ayırma ve zenginleştirme yapılır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi

elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

Eser elementlerin ayırma ve zenginleştirilmesinde potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

### 2.1.5. İyon değiştirme

İyon değiştirme tekniği, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar. İnorganik olan katı maddeler çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler ise 1937'den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren, çapraz bağlı, büyük moleküllü polimerik maddelerdir.

Genel olarak  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  formülü ile gösterilen zeolitler, yapılarında bulunan  $\text{Na}^+$  iyonlarını  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Katyon değiştiriciler yapılarında  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  ve  $-\text{OH}$  gibi fonksiyonel gruplar, anyon değiştiriciler ise  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NHR}$  ve  $\text{NH}_2$  gibi grupları bulundurur.

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir geri alma çözeltisi ile ikinci faza alınarak zenginleştirilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme katsayısı başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak  $10^3$ - $10^5$  büyüklüğündedir. Bu yöntemde, eser elementlerin dağılma katsayısının matriks elementinin katsayısından büyük olması durumunda eser element iyon değiştirici kolonda tutulur.



İyon değiştirici seğiminde, fonksiyonel grupların seğimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun geri alma sıvısının seçimi dikkat edilecek hususlardır.

### **2.1.6. Adsorpsiyon**

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı veya herhangi bir çözülden çözüne ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artışı durumuna pozitif adsorpsiyon, azalışı durumuna da negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye adsorban ya da adsorplayıcı madde denir. Örneğin; metilen mavisi çözüne bir miktar kömür tozunun katılmasıyla çözünen renginin açılması veya tamamen renksiz olması bir adsorpsiyon olayının sonucudur.

Geniş uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon olayı kolloidlerin kararlılığında ve biyolojik organizmalardaki sıvı-sıvı etkileşimlerdeki rolü sebebiyle canlılar için önemlidir [5].

### **2.1.7. Kompleksleştirme**

Bazı metallerin çeşitli ligandlarla kompleksleştirilerek ana bileşenden diğer ayırma yöntemleriyle birlikte ayrılması mümkündür. Eser elementin numunenin çözümlenmesinden sonra ortamdaki ayrılması için kompleksleştiricilerin kullanılması seçilen yöntemle göre farklı durumlar oluşmasına yol açar. Bazen kompleksleştirici ile eser element çöker ve ortamdaki süzerek ayırmak mümkün olur, bazen suda çözünen bir kompleks oluşarak bazı ayırma yöntemleriyle numunedeki ayrılır ve zenginleştirilir.

Kompleksleştirilmiş metallerin; çözülden ayrılması için adsorpsiyon, özütleme, elektroliz gibi ayırma yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyonla ayırmada silika jel, aktif karbonla yapılmış çalışmalar mevcuttur. Aktif karbon kullanılarak yapılan ayırmada, kompleksler aktif karbona tutunabildiği gibi, aktif karbona tutturulmuş ligandlar yüzeyde kompleks oluşturarak da ayırma sağlanmaktadır.

Aktif karbon, organik-metal kompleksleri ve organik bileşikleri adsorplama özelliğinden dolayı hem laboratuvarında hem de endüstride birçok amaç için kullanılmıştır. Analitik amaçla daha çok eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadır [6]. Metallerin tutulması ve tayini için kullanılan ve farklı doğal kaynakları olan ticari aktif karbonlar içeren çalışmalar yapılmıştır [7-14]. Aktif karbon tek başına kullanıldığı zaman metal iyonlarını çok iyi adsorplamaz. Aktif karbon yüzeyinde komplekslerin adsorpsiyonu, eser element içeren çözeltiliye ligand ilavesiyle oluşan komplekslerin adsorpsiyonu [15] veya aktif karbon yüzeyine adsorbe edilen ligandların ya da yüzeyin değiştirilmesiyle eser elementlerin tutulması şeklinde olmaktadır [3, 16, 18-22].

Aktif karbon yüzeyinde kompleksleştirici olarak pirokatekol moru; Cu, Mn, Co, Cd, Pb, Ni, Cr tayininde [16], 8-hidroksikinolin; Cd tayininde [17], o-dietil ditiyofosfat Pb tayininde [18], piridil azo rezorsinol; Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb, V tayininde [19], tiyoüre ve bromür ise Bi tayininde [20] kullanılmıştır.

Aktif karbon, metallerin sulardan giderilmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Aktif karbon yüzeyinin değiştirilmesi, yüzeye tutturulmuş bir tür veya kompleksleştirme yoluyla sulardan metal giderme üzerine çalışmalar mevcuttur [23-26].

## **2.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)**

ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir [27]. Düşük derişim seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik yöntemdir.

ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır.

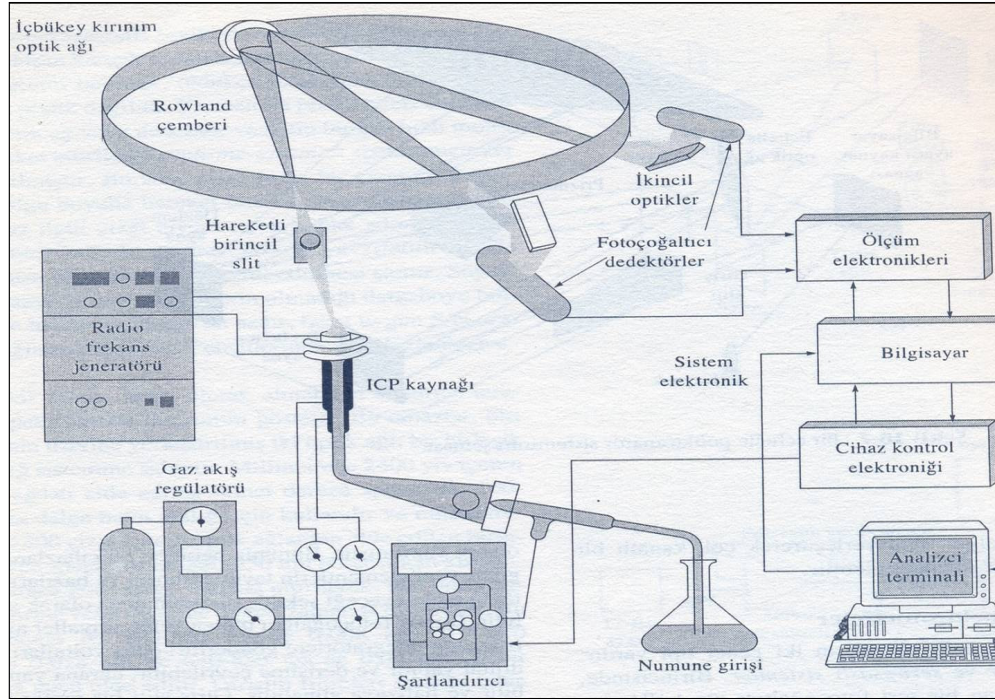
Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre zgn frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar.

ICP-OES' in bazı avantajları;

- Geniş doğrusal çalışma aralığı
- Düşük gözlenebilme sınırı
- Kimyasal girişimin olmaması
- Elementler arası en düşük etki
- Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk

### **2.2.1. ICP-OES Cihazı**

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir. ICP-OES cihazına ait şematik gösterim şekil 2.1'de yer almaktadır.



Şekil 2.1. ICP-OES cihazı [28]

### 2.2.2. Kaynak

Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri;

- Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyarabilmeli
- Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli
- İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli
- Spektral zemin değeri düşük olmalı
- Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve yeterli atomlaşmayı sağlayabilmelidir.

AES için bazı uyarma kaynakları;

- Alev
- Elektriksel kıvılcım boşalımı, örnek: DC ark, yüksek voltlu kıvılcım
- Mikrodalga-indüktif plazma
- ICP
- DC plazmalar

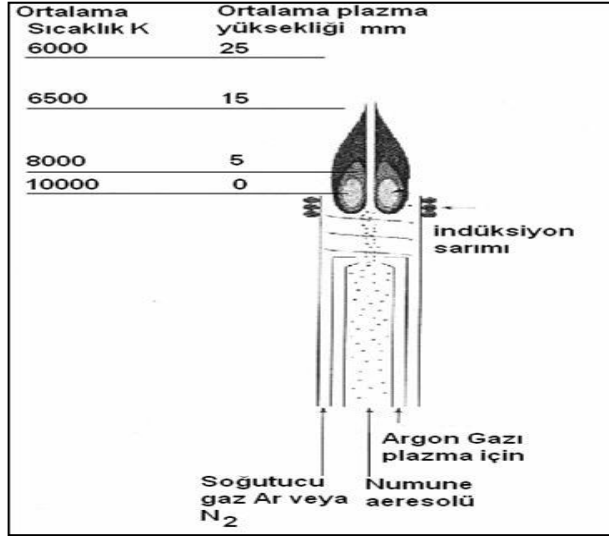
### ICP: İndüktif Eşleşmiş Plazma

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır (Ar plazma  $Ar^+$  ve  $e^-$  içerir). Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir.

### Plazma oluşumu

Bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akışı girdaplı olarak geçirilir (Şekil 2.2). Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini

sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir.



Şekil 2.2. Plazma kaynağı [28]

### 2.2.3. Optik kısım

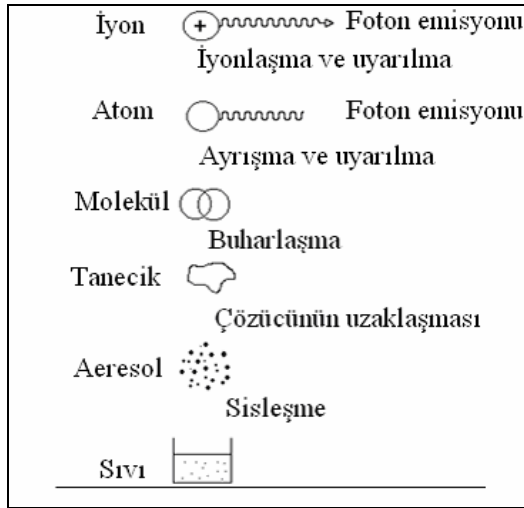
Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağı, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır.

ICP'de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir.

#### 2.2.4. ICP ile işlem

Sisleştirme sonunda numune sulu bir aerosol olarak plazma içerisine gelir. Aerosol plazma içerisinde yukarıya doğru hareket ettikçe birçok olay meydana gelir. Bu olaylar Şekil 2.3'te özetlenmiş ve aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

İlk olarak; aerosol damlacıklarındaki çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra, gaz fazındaki moleküller türlerin oluşumu için bu parçacıklar buharlaştırılır. Moleküller türler iyonlaşma için yeterli enerji ile atom veya iyonları oluştururlar. Atomlar ve iyonlar kararlı moleküller türlerin oluşumu için diğer serbest atomlarla bir araya gelebilirler.

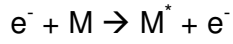


Şekil 2.3. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi [28]

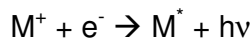
Enerjinin korunumu yasasına göre; bir atom ışığa yapacaksa, öncelikle bu atomun plazma gibi yüksek enerjili bir harici kaynak tarafından yayılan yüksek enerjiyi absorplaması gereklidir. Sonra, atomlara sağlanacak daha fazla enerji ile elektronlar uyarılmış seviyeye geçerler.

Analitin temel uyarılma işlemi aşağıdaki gibidir:

### Elektron çarpmasıyla uyarılma



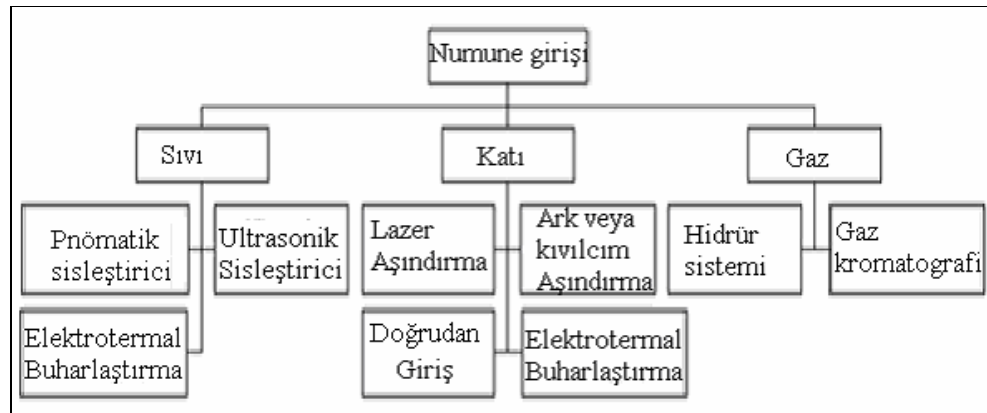
### İyon-elektron birleşimi



Analitin hat emisyonu, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur.

## 2.2.5. Numune girişi

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri Şekil 2.4'te gösterilmekte olup, bu tekniklerden bazıları aşağıda anlatılmaktadır.



Şekil 2.4. Numune girişi [28]



### Sıvı numune girişi

Sıvı örneklerin kullanımında çoğunlukla sisleştirme yöntemi kullanılır. Metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle sağlanır. Sisleştirme teknikleri basittir, güvenilir ve bağıl olarak ucuzdur. Dezavantajı ise yavaş oluşu, girişimlerin oluşması ve %99,5 oranına kadar numunenin atık olmasıdır. Sisleştirici seçimi aşağıda anlatılmıştır;

### *Pnomatik Sisleştiriciler*

ICP-OES için birçok tipte pnomatik sisleştirici kullanılır. Bunlardan bazıları; Eş merkezli sisleştirici, çapraz akışlı sisleştirici ve babington sisleştiricisidir.

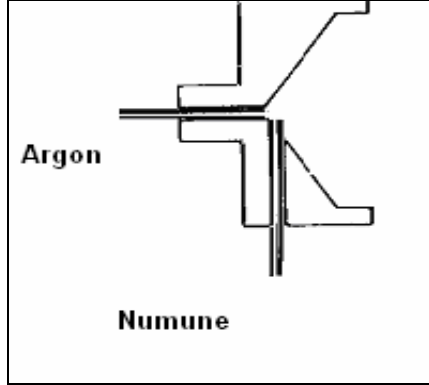
Numuneler sisleştirici içersine bir pompa ya da aspirasyon ile beslenir. Sonrasında aerosol taşınmasını da sağlayan yüksek hızlı gaz akışı ile numune çözeltisi damlacıklar haline dönüştürülür. Girişi sağlanan numunenin sadece bir kesiti sisleştirilir, geri kalan kısmı atık kısmına gider. Aerosol içerisinde damlacık büyüklükleri farklı olan damlalar vardır ve büyük damlacıkların giderilmesi için aerosol bir sprej çemberi içersine gönderilir.

### *Eş merkezli Sisleştiriciler*

Bir eş merkezli sisleştirici içersine, numune çözeltisi bir kapiler vasıtasıyla beslenir ki bu kapiler de sisleştirici gaz akışının gerçekleştiği ikinci bir kapiler ile çevrelenmiştir.

Eş merkezli sisleştiriciler kendi kendilerine girişi sağlarlar ve dolayısıyla peristaltik pompaya gerek yoktur. Buna rağmen, en iyi analitik sonuçlar numunenin serbest numune alımı hızından biraz az değerindeki hızla pompalandığı durumlarda elde edilmiştir. Eş merkezli sisleştiriciler yüksek çalışma kararlılığına sahiptir ancak tıkanma meydana gelebilir.

### Çapraz Akış Sisleştiriciler

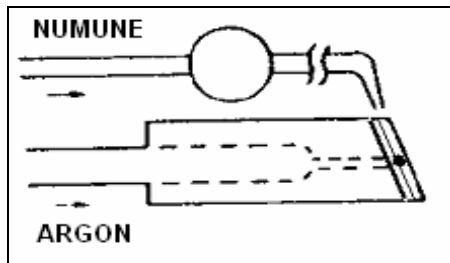


Şekil 2.5. Çapraz akış sisleştirici [28]

Burada analit çözeltisi dikey bir kapilerden beslenir ve numune kapilerinin bittiği noktada yatay olarak uygulanan gaz ile sisleştirilir (Şekil 2.5).

Birçok çapraz akış sisleştirici numune çözeltisinin peristaltik pompa yardımıyla iletilmesini gerektirir. Ayrıca bu tip sisleştiriciler kararlıdır ancak tıkanma riski vardır.

### Babington Sisleştirici

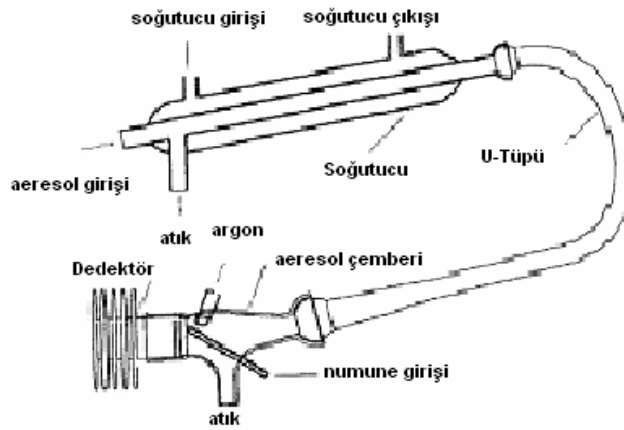


Şekil 2.6. Babington sisleştirici [28]

Burada aerosol oluşumu, sıvı bir filmin duvara karşı püskürtülmesi ile sağlanır (Şekil 2.6). Bu yöntemin faydası, numune ince bir kapiler içerisinden geçmediği için olası tıkanmalar önlenmiş olur.

ICP-OES için Babington sisleştiricinin geliştirilmiş bir türü kullanılır. Bu tipte zlti V-şekilli tp içerisinden geçer ve numune deliğinin altından sürekli olarak geçen bir gaz yardımıyla darbe uygulayıcıya gönderilir.

### Ultrasonik Sisleştiriciler



şekil 2.7. Ultrasonik sisleştirici [28]

Burada numune zlteleri dedektör bir tabaka üzerine gönderilir (şekil 2.7). Piezoelektrik bir membran dedektör tabaka olarak görev yapar ve 1 MHz lik RF enerjisi uygulamasıyla yüksek enerjide titreşim yapar. Numune zltisi hızlıca titreşen dedektör üzerine geldiğinde parçacık büyüklüğü iyi olan damlacıklar haline geçer. Damlacıklar ICP' ye gitmeden önce, bir gaz buharı ile muamele edilir ve ısıtıcı/yoğunlaştırıcı yardımıyla zcs uzaklaştırılır.

Ultrasonik Sisleştiriciler oldukça başarılı tayin edebilme gücüne sahiptir, fakat özellikle yüksek tuz içeriği olan zltelerde gösterdikleri kararsızlıkları ve zcnn uzaklaştırılma mecburiyeti dezavantajlarındandır.

### *Elektrotermal Buharlaşma*

Elektrotermal buharlaşmada, katı ya da sıvı haldeki numunenin küçük bir miktarı bir iletken üzerine yerleştirilir (örneğin karbon çubuk ya da tantal tel). İletken buhar elde edebilmek için sürekli olarak ısıtılır, oluşan buhar ise ICP' ye enjektör gazı ile taşınır. Yeterli düzeyde ısıtma sağlanırsa, çözücü, ortam ve analitin ayrılması başarı ile sağlanmaktadır.

### Gaz numunelerinin girişi

Gaz numuneleri herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan ICP' ye gönderilebilirler.

### *Hidrür oluşumu*

Hidrür oluşumu, arsenik, antimon, selenyum ve bizmut gibi uçuculuğu düşük elementleri uçucu hidrürlerine dönüştürerek gaz halinde plazmaya göndermek suretiyle daha düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşmayı amaçlayan bir tekniktir. Bu teknikte; analit buhar fazına hidrürü halinde gönderilir. Bu teknikte numune hazırlığı, asitlik ve kullanılan reaktif miktarı elementten elemente değişmektedir. Hidrür oluşumu ile aynı anda bir elementin analizi yapılabilmektedir.

### Katı numune girişi

Katı numune girişi, sıvılara ait yapılan araştırmalar kadar ayrıntılı araştırılmamıştır. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önüne alındığında bazı tekniklerin zorluğu vardır. Buna rağmen, doğrudan giriş, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma uygulamaları katı numune girişi için başarılı olarak uygulanmaktadır.

### *Lazer Aşındırma*

Bu teknikte, odaklanmış lazer demeti formundaki enerji numuneye uygulanır ve lazer maddenin buharlaşmasını ve yüzeyden uzaklaşmasını sağlar. Buhar ve yüzeyden ayrılan tanecikler plazmaya argon buharı ile taşınır. Bu teknik lazerin odaklanma özelliği ile oldukça küçük miktarların çalışılmasına ve mikro analizlerin gerçekleştirilmesi için kullanılan bir yöntemdir.

### *Ark ve Kıvılcım Aşındırma*

Bu teknikte, elektriksel boşalımın numune yüzeyi ile etkileşimi sonucu buhar oluşur ve madde ICP' ye buhar halinde taşınır. İki tip boşalım mevcuttur; ark ve kıvılcım. Boşalım kaynakları oksijen olmayan ortamda çalışırlar. Başarılı aşındırma için; numune iletken olmalıdır ve numune ile elektrot arasında tekrar oluşabilir bir boşalım olabildiği sürece numune herhangi bir fiziksel yapıda olabilir.

### *Doğrudan Numune Girişi*

Bu teknik numunenin bir sonda üzerinden ICP' ye doğrudan gönderildiği metottur. Numunenin hızlıca ısıtılması, ICP içerisinde analit türlerinin buharlaşması ile sonuçlanır. Bu teknik ile yüksek hassasiyet sağlanır. Katı madde bir sonda içerisinde yerleştirilmeden önce, toz haline dönüştürülür ya da parçalar haline bölünür. Sondalar, grafit, tantal ya da tungsten gibi maddelerden yapılır. Veriler zamana bağlı şiddetler olarak toplanır.

### **2.2.6. Girişimler**

Mevcut analitik tekniklerin hiçbiri için girişim tamamen yoktur denilemez. Belirli bir analiz için tercih edilen cihaz, o analize ait gerekliliklere sahip olmalıdır. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır.

### Ortam girişimi

Numune giriş sisteminin etkinliği, yzey gerilimi, viskozite ve numunedeki zözünmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart zözeltiiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Bu etkiler analiz sonuçlarında dalgalanmalar meydana getirir. ICP analizlerinde en iyi sonuçlar için, numune içerisindeki toplam zözünmüş katı madde içeriği en fazla % 0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde sisleştiricide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımı ile giderilebilir.

### Kimyasal ve fiziksel girişimler

Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10000 K) ICP' deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir.

Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşınma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemi nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur.

ICP' de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürülür ve numune alım hızı numune viskozitesinden bağımsız hale gelir.

### İyonlaşma girişimleri

İyonlaşma girişimleri, numune içerisinde analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve bu yolla tayin edilecek türlerin atom ya da iyon

derişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının sahip olduğu zengin elektron doğası, yüksek sıcaklık ortamının iyonlaştırma etkisini tamponlar. Böylece ICP' de oluşan iyonlaşma oranı sabit kalır.

### Spektral ya da zemin değer girişimleri

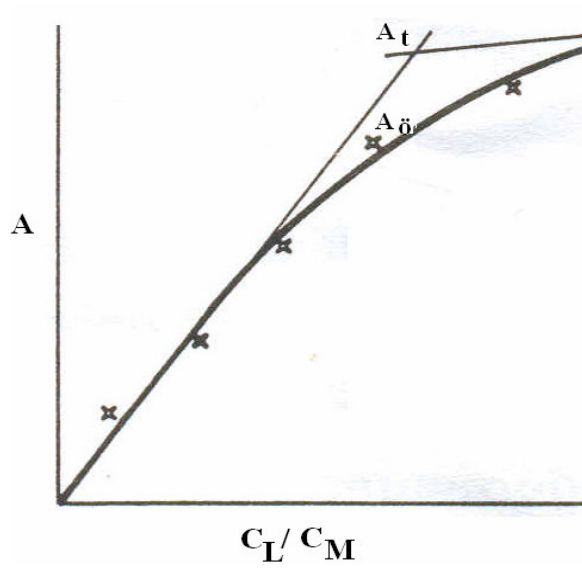
Zemin değer girişimleri, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yayması ile oluşur. Spektral girişimler ise, bir numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın seviyede emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Üç tip spektral girişim vardır; ışığın dağılması, kısmi üst üste binme, hat genişlemesi veya doğrudan üst üste binmedir.

Girişimler; ortam, çözücü, hava ve diğer gazlardan kaynaklanan istenmeyen emisyonlarından oluşabilir.

Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılması ile en aza düşürülebilir [28].

### **2.3. Kompleks Bileşiminin Tayini**

Mol oranı yöntemi kullanılarak metal iyonu derişiminin değiştirildiği ve ligand derişiminin sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Işığı sadece kompleksin absorplayacağı dalga boyunda bu çözeltilerin her biri için absorbans ölçülür. Bu değerler  $C_L/C_M$  oranına karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 2.8 de görülen ve titrasyon grafiğine benzeyen bir grafik elde edilir. Bu eğride doğrusal kısımlar birbirine doğru uzatılarak kesiştirilir. Kesim noktasındaki  $C_L/C_M$  oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir. Kesim noktası civarındaki bir derişimde ölçülen  $A_0$  değeri ile aynı derişim değerinde doğru üzerinde okunan teorik  $A_t$  değeri kullanılarak kompleksin kararlılık sabiti hesaplanır [29].



Şekil 2.8. Mol oranı yöntemiyle kompleks bileşiminin tayini [29]



### **3. DENEYSEL KISIM**

#### **3.1. Cihaz ve Malzemeler**

##### **3.1.1. ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları**

ICP-OES Cihazı	: Perkin Elmer Optima 5300 DV Model
Monokromatör	: Yüksek enerjili eşel bazlı optima polikromatör (200 nm'de 0,006 nm çözünürlük ölçülmüştür.)
Optik ağ	: 79 hat/mm
Dedektör	: SCD
Sisleştirici	: Eş merkezli
Sprey bölmesi	: Siklonik
RF jeneratörü	: 40 MHz
RF 1300 W	
Plazma gaz akışı	: 15 L/dak
Yardımcı gaz akışı	: 0,2 L/dak
Sisleştirici gaz akışı	: 0,8 L/dak
Pompa hızı	: 2,0 mL/dak

##### **3.1.2. UV-GB Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi**

Komplekslerin oluşumuna ilişkin spektroskopik ölçümler Unicam UV2-100 ile yapılmıştır.

##### **3.1.3. Ultra saf su cihazı**

İnnovation marka saf su sistemiyle elde edilmiş ultra saf su kullanılmıştır (0,055  $\mu$ S/cm).

### **3.1.4. Adsorpsiyon kolonu**

Demir, bakır, krom, nikel ve stronsiyum elementlerinin aktif karbon üzerinde tutunmalarının tayininde deney düzeneği olarak iç çapı 1 cm olan boyu 30 cm olan cam kolonlar kullanılmıştır.

#### Adsorpsiyon kolonunun hazırlanışı

Kolonlar temizlenip kurutulduktan sonra en alt kısma bir parça cam pamuğu yerleştirildi. % 20'lik 10 mL HNO<sub>3</sub> çözeltisinde bekletilip süzöldükten sonra 110°C'de kurutulan aktif karbonun 0,5 g'ı cam pamuğun üzerine yerleştirildi. Aktif karbonun dağılmaması ve kanal oluşumunu önlemek için aktif karbonun üzerine bir parça cam pamuğu tekrar yerleştirildi. Kolonlar her kullanım sonrası ultra saf su ile yıkanarak temizlendi.

#### Kolon dolgu maddesi

Kolon dolgu maddesi olarak, BDH, ortalama yüzey alanı 980 m<sup>2</sup>/g; porozitesi % 75,75; gözenek çapı 1,43 cm<sup>3</sup>/g; tanecik çapı 3,7 ± 0,2 mikron özelliklerine sahip aktif karbon kullanılmıştır.

### **3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları**

#### **3.2.1. Demir stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,4975 g FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Merck) yeteri kadar derişik HCl ile çözüldükten sonra toplam hacim ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

#### **3.2.2. Demir stok çözeltisi; 10 mg/L**

1000 mg/L demir stok çözeltisinden 0,1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.3. Demir stok çözeltisi; 1 mg/L**

10 mg/L demir stok çözeltisinden 1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.4. Bakır stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,2685 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck) ultra saf su ile çözülüp toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.5. Bakır stok çözeltisi; 10 mg/L**

1000 mg/L bakır stok çözeltisinden 0,1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.6. Bakır stok çözeltisi; 1 mg/L**

10 mg/L bakır stok çözeltisinden 1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.7. Krom stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,2827 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Merck) ultra saf suyla çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.8. Krom stok çözeltisi; 10 mg/L**

1000 mg/L krom stok çözeltisinden 0,1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.9. Krom stok çözeltisi; 1 mg/L**

10 mg/L krom stok çözeltisinden 1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.10. Stronsiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,3043 g  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) ultra saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.11. Stronsiyum stok çözeltisi; 10 mg/L**

1000 mg/L stronsiyum stok çözeltisinden 0,1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.12. Stronsiyum stok çözeltisi; 1 mg/L**

10 mg/L stronsiyum stok çözeltisinden 1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.13. Nikel stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,4049 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) ultra saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.14. Nikel stok çözeltisi; 10 mg/L**

1000 mg/L nikel çözeltisinden 0,1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.15. Nikel stok çözeltisi; 1 mg/L**

10 mg/L nikel çözeltisinden 1 mL alınıp toplam hacim ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlandı.

**3.2.16. Magnezyum stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,8363 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (Merck) ultra saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.17. Kalsiyum stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,5475 g  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  (Merck) ultra saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.18. Potasyum stok çözeltisi; 1000 mg/L**

0,1907 g KCl (Carlo Erba) yeteri kadar ultra saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.19. Hidroklorik asit çözeltisi; 0,1 M**

% 37'(m/m)lik ( $d=1,18$  g/mL) HCl (Carlo Erba) çözeltisinden 0,833 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.20. Hidroklorik asit çözeltisi; 0,5 M**

% 37'(m/m)lik ( $d=1,18$  g/mL) HCl (Carlo Erba) çözeltisinden 4,2 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.21. Hidroklorik asit çözeltisi; 1,0 M**

% 37'(m/m)lik (d=1,18 g/mL) HCl (Carlo Erba) çözeltisinden 8,3 mL alınıp ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.22. Hidroklorik asit çözeltisi; % 5 (v/v)'lik**

Derişik hidroklorik asit (% 37'(m/m)lik, d=1,18 g/mL) HCl çözeltisinden 25 mL alınıp ultra saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

**3.2.23. Kalibrasyon standart çözeltileri**

1) 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L ve 4 mg/L Mg, Ca ve K çözeltileri hazırlamak için Mg, Ca ve K stok çözeltilerinden sırasıyla 0,5 mL, 1,0 mL, 1,5 mL ve 2,0 mL alınarak her bir çözelti ultra saf suyla 50 mL'ye tamamlandı.

2) 25 µg/L, 50 µg/L, 75 µg/L ve 100 µg/L Fe, Cu, Cr, Sr ve Ni çözeltileri hazırlamak için Fe, Cu, Cr, Sr ve Ni stok çözeltilerinden sırasıyla 25,0 µL, 50,0 µL, 75,0 µL ve 100,0 µL alınarak her bir çözelti ultra saf suyla 50 mL'ye tamamlandı.

3) 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L ve 4 mg/L Fe, Cu, Cr, Sr ve Ni çözeltileri hazırlamak için Fe, Cu, Cr, Sr ve Ni stok çözeltilerinden sırasıyla 1,0 mL, 2,0 mL, 3,0 mL ve 4,0 mL alınarak her bir çözelti ultra saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.

**3.2.24. Sentetik numune çözeltileri**

Deneylerde  $1 \times 10^{-3}$  mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L'lik standart demir, bakır, krom, stronsiyum ve nikel çözeltileri kullanılarak her bir metalin üzerine ortamdaki derişimi  $10^{-4}$  M olacak şekilde 0,0023 M esen, 0,0030 M bsmh, 0,0025 M bsdiap ligandlarından uygun olanlar ayrı ayrı ilave edildikten sonra ultra saf

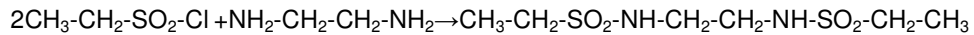
su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Ayrıca sularda daha çok bulunan iyonlardan Ca, Mg ve K iyonları ortamda 1, 10 ve 50 mg/L olacak şekilde eklenerek girişim etkileri incelenmiştir.

### 3.3. Uygulanan İşlemler

#### 3.3.1. Analizde kullanılan ligandların sentezi

##### Esen (N,N'-etilenbis(etansulfonamit)) ligandının sentezi

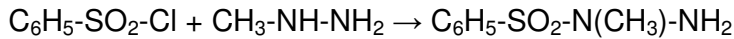
Etan sülfonil klorür (Merck) ve etilen diamin (en) (Merck) maddelerinden 2:1 mol oranlarına karşılık gelecek miktarda alınarak tepkimeye tabi tutulur. Tepkime ekzotermik olduğu için buz banyosu içinde yürütülür. Armut dipli balona 50 mL tetrahidrofuran (THF) konularak sıcaklığı 0°C'nin altına düşene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Soğuk ortama hesaplanan miktarda etan sülfonil klorür eklenerek ısı dengesi kurulana kadar karıştırma işlemine devam edilir. Soğuk karışımın üzerine damlatma hunisi yardımı ile etilen diamin damla damla dikkatlice eklenir. Sıcaklığın yükselmemesine dikkat edilerek tepkimeye 24 saat devam edilir. Süre sonunda oluşan çözelti döner buharlaştırıcıda biraz yoğunlaşacak kadar buharlaştırılır. THF de çözülmüş silika jel ile kolon doldurulduktan sonra kolondan esen geçirilir. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak kolondan geçirilen çözeltilerde madde olup olmadığına bakılır. İçinde madde olduğu anlaşılan çözeltiler bir balonda biriktirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücünün buharlaşması sağlanır. Çözücüsü buharlaştırılan çözeltilere az miktarda THF eklenerek kaynatılıp üzeri kapatılarak madde kristalleşinceye kadar bekletilir.



Esen

Bsmh (Benzen Sülfonik Asit 1-Metil Hidrazit) ligandının sentezi

Merck marka benzen sülfonil klorür ve metil hidrazin 1:2 mol oranlarına karşılık gelecek miktarda alınarak tepkimeye tabi tutulur. Tepkime ekzotermik olduğu için buz banyosu içinde yürütülür. Armut dipli balona 50 mL tetrahidrofuran (THF) konularak sıcaklığı 0°C'nin altına düşene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Soğuk ortama hesaplanan miktarda benzen sülfonil klorür eklenerek ısı dengesi kurulana kadar karıştırma işlemine devam edilir. Soğuk karışımın üzerine damlatma hunisi yardımı ile tetrahidrofuranla karıştırılmış metil hidrazin damla damla dikkatlice eklenir. Sıcaklığın 0°C'nin üzerine yükselmemesine dikkat edilerek tepkimeye 24 saat devam edilir. Süre sonunda çöken beyaz toz madde silika jel 60 ile doldurulan kolondan THF ile geçirilir. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak kolondan geçirilen çözeltilerde madde olup olmadığına bakılır. İçinde madde olduğu anlaşılan çözeltiler bir balonda biriktirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücünün buharlaşması sağlanır. Çözücüsü buharlaştırılan çözeltiye az miktarda THF eklenerek kaynatılıp üzeri kapatılarak madde kristalleşinceye kadar bekletilir. Madde parlak beyaz ve kristalin maddedir. Erime noktası 69-70°C'dir ve reaksiyon verimi %62'dir.



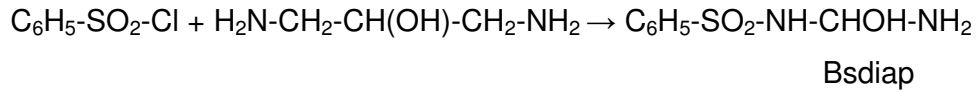
Bsmh

Bsdiap (Benzensülfonamit, N-(3-Amino-2-Hidroksipropil) ligandının sentezi

Merck marka benzen sülfonil klorür ve 1,3-diamino-2-propanol 1:2 mol oranlarına karşılık gelecek miktarda alınarak tepkimeye tabi tutulur. Tepkime ekzotermik olduğu için buz banyosu içinde yürütülür. Armut dipli balona 50 mL THF konularak sıcaklığı 0°C'nin altına düşene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Soğuk ortama hesaplanan miktarda benzen sülfonil klorür eklenerek ısı dengesi kurulana kadar karıştırma işlemine devam edilir. Soğuk karışımın üzerine damlatma hunisi yardımı ile 1,3-diamino-propanol damla



damla dikkatlice eklenir. Sıcaklığın yükselmemesine dikkat edilerek tepkimeye 24 saat devam edilir. Süre sonunda oluşan çözelti döner buharlaştırıcıda biraz yoğunlaşacak kadar buharlaştırılır. Kolona THF de çözülmüş silika jel doldurulduktan sonra üzerine bsdiap dökülür. İnce tabaka kromatografisi kullanılarak beherlerdeki çözeltilerde madde olup olmadığına bakılır. İçinde madde olduğu anlaşılan çözeltiler bir balonda biriktirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücünün buharlaşması sağlanır. Çözücüsü buharlaştırılan çözeltilere az miktarda THF eklenerek kaynatılıp üzeri kapatılarak madde kristalleşinceye kadar bekletilir. Erime noktası 154-155°C'dir.



### 3.3.2. Kompleks bileşiminin spektrofotometrik tayini

Ligandların, metallerin ve komplekslerin her biri için UV-GB dalga boyu taraması yapılmıştır. Bu amaçla esen, bsmh ve bsdiap ligandlarıyla Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> metallerinin kompleks oluşturup oluşturmadıkları spektrofotometre ile incelenmiştir. Bunun için 0,1 M'lık metal çözeltilerinden 2,0 mL alınarak her bir çözelti üzerine damla damla ligand ilave edilmiştir. UV-GB dalga boyu taraması sonucunda ise metal çözeltilerinden yalnızca Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Sr<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> metal çözeltilerinin esen, bsmh ve bsdiap ligandlarıyla oluşturdukları komplekslere ait maksimum dalga boyları değerleri belirlenmiştir. Ligandların ve metallerin ise bu maksimum dalga boylarında absorbanları gözlenmemiştir. Her bir kompleks için saptanan maksimum dalga boyunda metal derişimi sabit tutularak, ligand derişimi artırılmak suretiyle UV-GB spektrofotometrik tayini yapılmıştır. Grafikteki eğrilerin sabit kalmaya başladıkları noktalardaki ligand derişimleri o metallerin ligandlarla yaptıkları kompleksler hakkında bilgi vermiştir.

### 3.3.3. Optimizasyon alışmaları

#### Kolon dolgu maddesinin optimizasyonu

Kolon dolgu maddesi olarak 0,3 g, 0,5 g ve 0,7 g aktif karbon kullanılmıştır. 0,3 g aktif karbon kullanıldığında düşük geri kazanma verimi elde edilmiştir (% 30-50). 0,7 g kullanıldığında ise geri kazanma verimi 0,5 g aktif karbon kullanıldığında elde edilen geri kazanma verimi ile aynı kalmasına rağmen kolon akış hızı azalmıştır. Bundan dolayı 0,5 g kullanılarak % 95 civarında geri kazanmalar elde edilmiştir.

#### Geri alma çözeltisinin optimizasyonu

Etilalkol, EDTA, dimetil formamit, 0,1 M HCl, 0,5 M HCl ve 1,0 M HCl çözeltileri geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. ICP-OES cihazı ile organik ortam koşullarında kolay alışlamadığı için alkol ile geri alma çalışmasında sonuç elde edilememiştir. EDTA ile geri almada geri kazanma verimi düşük olmuştur (%50-60).

Her üç asit çözeltisi ile geri almada ise sonuç elde edilmiştir. Geri kazanma verimi için yeterli sınır % 95'in üzerinde yeterli olduğundan, en iyi geri kazanma verimi 0,5 M HCl ile sağlanmıştır. Burada 100 er mL'lik örnekler 10 mL HCl ile geri kazanılmıştır. Dolayısıyla 10 kat zenginleştirme yapılmıştır.

#### Akış hızının optimizasyonu

Kolon dolgu maddesinin miktarına göre akış hızı değiştiğinden, 0,5 g aktif karbon kullanıldığında, çözeltilerin akış hızı ortalama 0,800 mL/dak olarak belirlenmiştir.

### pH'nın optimizasyonu

Kompleks oluşumunda pH'ın katkısı olmadığı gözlenmiştir. Zenginleştirme ve giderme işlemlerinde çözeltilerin pH'ının zenginleştirmeye ve gidermeye belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

### **3.3.4. Eser element analizi**

Tayin edilen elementler için aşağıdaki değerler referans alınmıştır [30].

Çizelge 3.1. İncelenen elementlerin ICP-OES'te gözlenebilme sınırları [30]

Metal	$\mu\text{g/L}$
Fe	2
Cu	0,4
Cr	2
Ni	5
Sr	0,06

### ICP-OES ile demir tayini

Demir 234,349; 234,830; 238,204; 238,863; 239,562; 259,939 ve 273,955 dalga boylarında emisyon yapmaktadır. Sinyal/Gürültü oranı ve pik şiddetinin en uygun olduğu dalga boyu 259,939 nm olduğu için bu dalga boyunda demir tayini yapılmıştır.

### *Sentetik demir çözeltisinde demir tayini*

Demir için uygun ligandlar esen ve bsmh olup her iki ligand için ayrı ayrı çözeltileri hazırlanmıştır. 1 mg/L'lik demir stok çözeltisi kullanılarak hazırlanan 1  $\mu\text{g/L}$  demir ve  $10^{-4}$  M ligand içeren çözeltiler aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntülerde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

### *Demir tayinine girişim etkilerinin incelenmesi*

Sentetik demir çözeltilerine artan miktarlarda girişim yapan tür (magnezyum, potasyum ve kalsiyum) ilave edilerek olası girişimler incelenmiştir. Magnezyum, potasyum ve kalsiyum girişim etkisinin incelenmesi için 1 µg/L demir çözeltisi,  $10^{-4}$  M ligand ve artan derişimlerde (1 mg/L, 10 mg/L ve 50 mg/L) ayrı ayrı magnezyum, potasyum ve kalsiyum çözeltilerini içeren 100 mL hazırlanan çözeltiler aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntülerde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

### ICP-OES ile bakır tayini

Bakır 213,597; 221,459; 222,778; 224,700; 324,752 ve 327,393 dalga boylarında emisyon yapmaktadır. Sinyal/Güröltü oranı ve pik şiddetinin en uygun olduğu dalga boyu 327,393 nm olduğu için bu dalga boyunda bakır tayini yapılmıştır.

### *Sentetik bakır çözeltilerinde bakır tayini*

Bakır için uygun olan ligandlar bsmh ve bsdiap olup her iki ligand için ayrı ayrı çözeltileri hazırlanmıştır. 1 µg/L bakır ve  $10^{-4}$  M ligand içeren çözeltiler aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntülerde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

### *Bakır tayinine girişim etkilerinin incelenmesi*

Sentetik bakır çözeltilerine artan miktarlarda girişim yapan tür (magnezyum, potasyum ve kalsiyum) ilave edilerek olası girişimler incelenmiştir. Magnezyum, potasyum ve kalsiyum girişim etkisinin incelenmesi için 1 µg/L bakır çözeltisi,  $10^{-4}$  M ligand ve artan derişimlerde (1 mg/L, 10 mg/L ve 50

mg/L) ayrı ayrı magnezyum, potasyum ve kalsiyum çözeltileri içeren 100 mL hazırlanan çözeltiler aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntölerde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

#### ICP-OES ile krom tayini

Krom 205,560; 206,158; 257,717; 267,716; 283,563; 284,325 ve 357,869 dalga boylarında emisyon yapmaktadır. Sinyal/Güröltü oranı ve pik şiddetinin en uygun olduğu dalga boyu 267,716 nm olduğu için bu dalga boyunda krom tayinleri yapılmıştır.

#### *Sentetik krom çözeltilisinde krom tayini*

Krom için uygun olan ligand esen olup çözeltili hazırlanmıştır. 1 µg/L krom ve  $10^{-4}$  M esen ligandı içeren çözelti aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntöde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

#### *Krom tayinine girişim etkilerinin incelenmesi*

Sentetik krom çözeltilerine artan miktarlarda girişim yapan tür (magnezyum, potasyum ve kalsiyum) ilave edilerek olası girişimler incelenmiştir. Magnezyum, potasyum ve kalsiyum girişim etkisinin incelenmesi için 1 µg/L krom çözeltilisi,  $10^{-4}$  M ligand ve artan derişimlerde (1 mg/L, 10 mg/L ve 50 mg/L) ayrı ayrı magnezyum, potasyum ve kalsiyum çözeltileri içeren 100 mL hazırlanan çözeltiler aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntölerde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

### ICP-OES ile stronsiyum tayini

Stronsiyum 232,235; 407,771; 421,552 ve 460,733 dalga boylarında emisyon yapmaktadır. Sinyal/Gürültü oranı ve pik şiddetinin en uygun olduğu dalga boyu 407,771 nm olduğu için bu dalga boyunda stronsiyum tayinleri yapılmıştır.

### *Sentetik stronsiyum çözeltisinde stronsiyum tayini*

Stronsiyum için uygun olan ligand bsmh olup çözeltisi hazırlanmıştır. 1 µg/L stronsiyum ve  $10^{-4}$  M içeren çözelti aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntüde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır

### *Stronsiyum tayinine girişim etkilerinin incelenmesi*

Sentetik stronsiyum çözeltilerine artan miktarlarda girişim yapan tür (magnezyum, potasyum ve kalsiyum) ilave edilerek olası girişimler incelenmiştir. Magnezyum, potasyum ve kalsiyum girişim etkisinin incelenmesi için 1 µg/L stronsiyum çözeltisi ve  $10^{-4}$  M bsmh ligandı ve artan derişimlerde (1 mg/L, 10 mg/L ve 50 mg/L) magnezyum, potasyum ve kalsiyum çözeltileri içeren 100 mL hazırlanan çözeltiler aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntülerde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

### ICP-OES ile nikel tayini

Nikel 221,648; 227,022; 231,604; 232,003 ve 341,476 dalga boylarında emisyon yapmaktadır. Sinyal/Gürültü oranı ve pik şiddetinin en uygun olduğu dalga boyu 231,604 nm olduğu için bu dalga boyunda nikel tayini yapılmıştır.

### *Sentetik nikel çözeltilisinde nikel tayini*

Nikel için uygun olan ligand esen olup çözeltilisi hazırlanmıştır. 1 µg/L nikel ve  $10^{-4}$  M içeren çözelti aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntüde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

### *Nikel tayinine girişim etkilerinin incelenmesi*

Sentetik nikel çözeltilerine artan miktarlarda girişim yapan tür (magnezyum, potasyum ve kalsiyum) ilave edilerek olası girişimler incelenmiştir. Magnezyum, potasyum ve kalsiyum girişim etkisinin incelenmesi için 1 µg/L nikel çözeltilisi,  $10^{-4}$  M esen ligandı ve artan derişimlerde (1 mg/L, 10 mg/L ve 50 mg/L) ayrı ayrı magnezyum, potasyum ve kalsiyum çözeltileri içeren 100 mL çözeltiler aktif karbonlu kolondan süzölmüştür. Süzöntülerde hacim azalması olduysa ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Kolonda tutunan kompleks 10 mL 0,5 M HCl ile geri alınmıştır.

### **3.3.5. Standart referans madde analizi**

NIST 1643e standart referans su numunesinden Fe, Cu, Cr, Sr, Ni, Ca, Mg ve K tayini için 5'er mL alınarak, doğrudan ICP-OES ile tayin edilmiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. NIST 1643e standart su numunesinde metal derişimleri

Metal	Derişim (µg/L)
Demir	98,10 ± 1,4
Bakır	22,76 ± 0,31
Krom	20,40 ± 0,24
Stronsiyum	323,1 ± 3,6
Nikel	62,41 ± 0,69
Kalsiyum	32300,0 ± 1100,0
Magnezyum	8037,0 ± 98,0
Potasyum	2034,0 ± 29,0

### 3.3.6. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması

Ankara çayından alınan atık su numunesine çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır. Bunun için 50 mL Ankara çayına 5 mL derişik HNO<sub>3</sub> çözeltisinin ilave edilip ısıtılmasıyla çözünür hale gelen numunenin hacmi ultra saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu numuneye herhangi bir reaktif ilavesi yapılmaksızın doğrudan ICP-OES ile element tayini yapılmıştır.

Yapılan çalışmanın gerçek numunelerde incelenmesi için, çeşme suyuna ve Ankara çayından alınan su numunesine belli derişimlerde metal ve ligandlar eklenerek kolondan geçirildikten sonra aktif karbon yüzeyinde tutunan metaller HCl ile geri alınarak ICP-OES ile tayin edilmiştir.

Çeşme suyunda ve Ankara çayı suyunda en fazla bulunan elementler olması dolayısıyla Ca, Mg ve K'un hem metal zenginleştirilmesinde hem de metal giderilmesinde girişim etkileri incelenmiştir.

Çizelge 3.3. Girişim elementlerinin gerçek numunelerdeki miktarları

Numune	Ca (µg/L)	Mg (µg/L)	K (µg/L)
Ankara Çayı	57770±188	13680±132	16700±143
Çeşme Suyu	23390±98	6834±79	3300±45

Sonuçlar 3 ölçümün sonucuna göre verilmiştir.

Esen kompleksi hazırlamak için 1 mg/L Fe, Cr ve Ni çözeltilerinden 100 µL ve esen ligandından 4,350 mL alınarak atık su ile ve de musluk suyu ile ayrı ayrı 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Bsmh kompleksi hazırlamak için 1 mg/L Fe, Sr ve Cu çözeltilerinden 100 µL ve bsmh ligandından 3,330 mL alınarak atık su ile ve de musluk suyu ile ayrı ayrı 100 mL'ye tamamlanmıştır.



Bsdiap kompleksi hazırlamak için 1 mg/L Cu çözeltisinden 100 µL ve bsdiap ligandından 4,0 mL alınarak atık su ile ve de musluk suyu ile ayrı ayrı 100 mL'ye tamamlanmıştır.

### **3.3.7. Yöntemin sulardan metal giderilmesi amacıyla kullanılması**

Uygun ligandları kullanarak sulardan metallerin giderilmesi amacıyla aktif karbon içeren kolonda ve Batch yöntemiyle aktif karbon yüzeyinde tutulması çalışılmıştır.

#### Kolonda metal giderme

Kolonda yapılan çalışmalarda, 1 ve 10 mg/L element çözeltilerine ortamda  $10^{-4}$  M olacak şekilde ligand eklenerek kolondan geçirilmiştir. Süzüntülerde metal tayini yapılmıştır. Ayrıca 10 ve 50 mg/L Ca, Mg ve K eklenerek gidermeye bu iyonların etkisini incelemek için çözeltiler kolondan geçirilmiştir.

#### Batch yöntemi ile metal giderme

Eser elementlerin ligandlarla oluşturduğu komplekslerin aktif karbonla etkileşimi Batch yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. 1 ve 10 mg/L'lik 100 mL metal çözeltilerine ortamda  $10^{-4}$  M olacak şekilde ligand ve 0,5 g aktif karbon eklendikten sonra ağzı kapatılarak manyetik karıştırıcı üzerinde 2 saat karıştırılmıştır. Mavi bant süzgeç kâğıdından süzülerek süzüntülerde metal tayini ICP-OES ile yapılmıştır. Ayrıca 10 ve 50 mg/L Ca, Mg ve K eklenerek gidermeye bu iyonların etkisini incelemek için aynı işlem tekrarlanmıştır.

Çizelge 3.4. Bazı metallere ait içme sularında aşılması gereken değerler

Metal	TS 266 ( $\mu\text{g/L}$ ) [31]	Sağlık Bakanlığı ( $\mu\text{g/L}$ ) [32]	WHO ( $\mu\text{g/L}$ )
Fe	200	200	200
Cr	50	50	50
Cu	50	50	50
Ni	20	20	20

Sr ile ilgili bir sınır değeri verilmemiştir.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

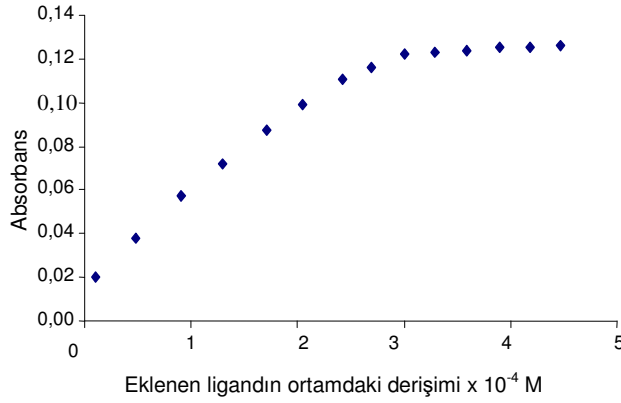
### 4.1. Metallerle Ligandların Oluşturduğu Komplekslerin Spektroskopik Tayini

Çizelge 4.1. Metal ve komplekslerin en fazla adsorpsiyon yaptıkları dalga boyları

Tür	$\lambda_{\text{maks}}$ (nm)
Cu <sup>2+</sup>	771
Fe <sup>2+</sup>	254
Cr <sup>6+</sup>	416
Sr <sup>2+</sup>	205
Ni <sup>2+</sup>	395
Cu(II)-bsmh	359
Cu(II)-bsdiap	622
Fe(II)-esen	307
Fe(II)-bsmh	317
Cr(VI)-esen	579
Sr(II)-bsmh	257
Ni(II)-esen	400

#### 4.1.1. Fe(II)-Esen kompleksi

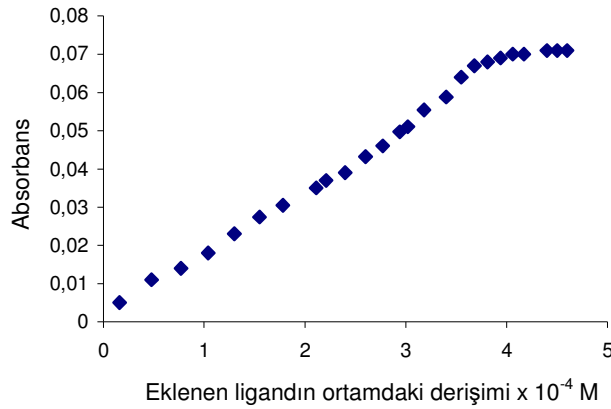
307 nm dalga boyunda ölçülen absorpsiyon ve eklenen derişimler kullanılarak elde edilen şekilden görüldüğü gibi başlangıçta Fe derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M iken, doğrunun sabit kalmaya başladığı nokta  $3,01 \times 10^{-4}$  M'dir (Şekil 4.1). Buradan da metal ve ligand arasında yaklaşık 1:3' lük bir oran olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.1. Fe(II)-Esen kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi

#### 4.1.2. Fe(II)-Bsmh kompleksi

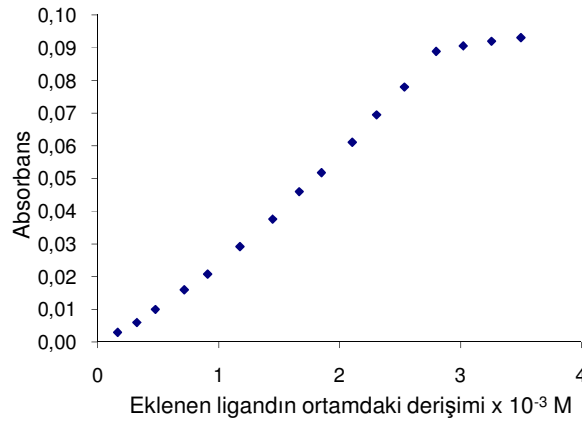
317 nm'de ölçülen absorbans ve eklenen derişimler kullanılarak elde edilen şekilden görüldüğü gibi başlangıçta  $\text{Fe}^{2+}$  derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M iken, doğrunun sabit kalmaya başladığı nokta  $4,06 \times 10^{-4}$  M'dır (Şekil 4.2). Buradan da metal ve ligand arasında yaklaşık 1:4'lük bir oran olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2. Fe(II)-Bsmh kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi

#### 4.1.3. Cu(II)-Bsmh kompleksi

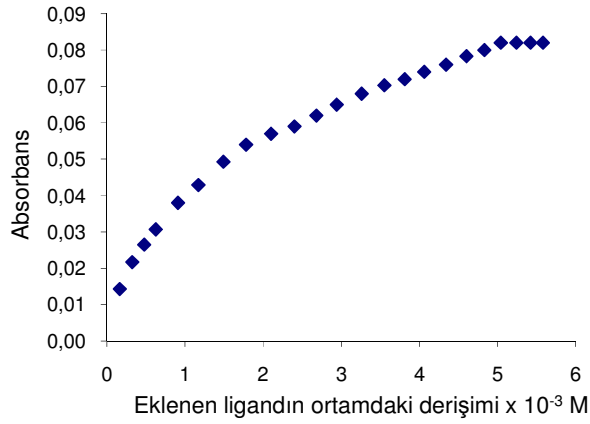
359 nm dalga boyunda ölçülen absorbans ve eklenen derişimler kullanılarak elde edilen şekilden görüldüğü gibi başlangıçta  $\text{Cu}^{2+}$  derişimi  $3,0 \times 10^{-3}$  M iken, doğrunun sabit kalmaya başladığı nokta  $2,8 \times 10^{-3}$  M'dir. Buradan da metal ve ligand arasında yaklaşık 1:1' lik bir oran olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Cu(II)-Bsmh kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi

#### 4.1.4. Cu(II)-Bsdiap kompleksi

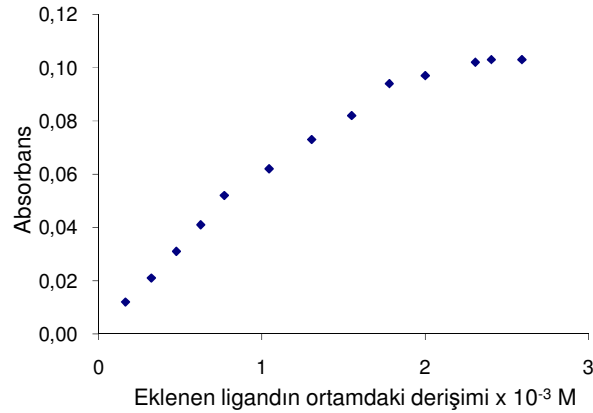
622 nm dalga boyunda ölçülen absorbans ve eklenen derişimler kullanılarak elde edilen şekilden görüldüğü gibi başlangıçta  $\text{Cu}^{2+}$  derişimi  $2,8 \times 10^{-3}$  M iken, doğrunun sabit kalmaya başladığı nokta  $5,04 \times 10^{-3}$  M'dir. Buradan metal ve ligand arasında yaklaşık 1:2' lik bir oran olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Cu(II)-Bsdiap kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi

#### 4.1.5. Cr(VI)-Esen kompleksi

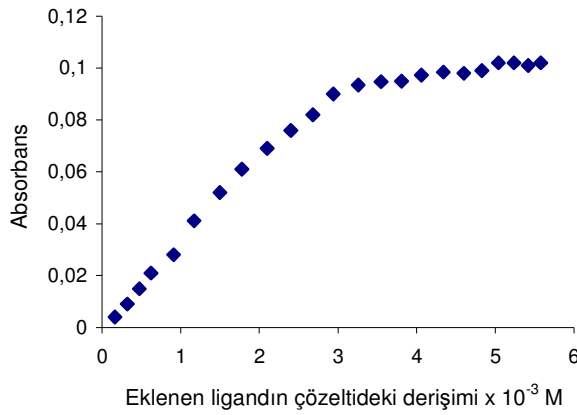
579 nm dalga boyunda ölçülen absorbans ve eklene derişimler kullanılarak elde edilen şekilden görüldüğü gibi başlangıçta Cr<sup>6+</sup> derişimi  $2,3 \times 10^{-3}$  M iken, doğrunun sabit kalmaya başladığı nokta  $2,3 \times 10^{-3}$  M'dır. Buradan metal ve ligand arasında yaklaşık 1:1'lik bir oran olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Cr(VI)-Esen kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi

#### 4.1.6. Sr(II)-Bsmh kompleksi

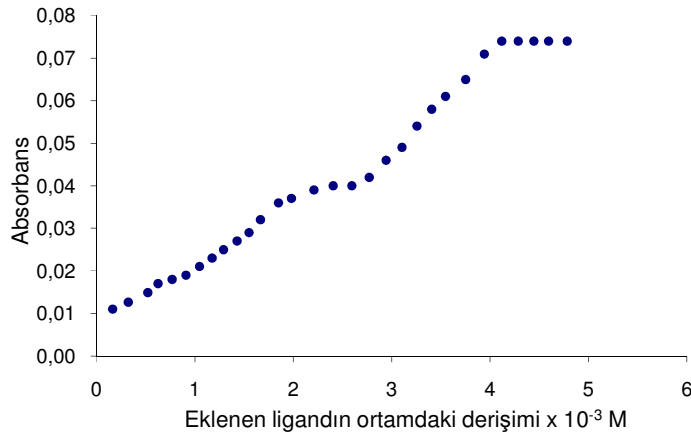
257 nm dalga boyunda ölçülen absorptans ve eklenen derişimler kullanılarak elde edilen şekilden görüldüğü gibi başlangıçta  $\text{Sr}^{2+}$  derişimi  $2,7 \times 10^{-3}$  M iken, doğrunun sabit kalmaya başladığı nokta  $2,9 \times 10^{-3}$  M'dir. Buradan da metal ve ligand arasında yaklaşık 1:1'lik bir oran olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Sr(II)-Bsmh kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi

#### 4.1.7. Ni(II)-Esen kompleksi

400 nm dalga boyunda ölçülen absorptans ve eklenen derişimler kullanılarak elde edilen şekilden görüldüğü gibi  $\text{Ni}^{2+}$  derişimi  $2,3 \times 10^{-3}$  M iken, doğrunun sabit kalmaya başladığı noktalardan birincisi  $2,2 \times 10^{-3}$  M ve ikincisi  $4,2 \times 10^{-3}$  M'dir. Buradan da metal ve ligand arasında yaklaşık 1:1 ve 1:2 lik oranların olması nikel ile esen ligandı arasında iki tür kompleks oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Ni(II)-Esen kompleks oluşumunun spektrofotometrik incelenmesi

## 4.2. Fe, Ni, Cu, Cr ve Sr'un Zenginleştirilmesi

### 4.2.1. Demirin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

1 µg/L Fe sulu çözeltisine esen ve bsmh ligandları ilaveleriyle elde edilen çözeltilerin 0,5 g aktif karbon içeren kolondan geçirildikten sonra 0,5 M HCl ile geri kazanımlara ilişkin veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi Fe'in geri kazanılmasında esen ligandı ile % 80 geri kazanma verimi elde edilirken, bsmh ligandı ile % 47 geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bu ligandlarla demirin zenginleştirmesine ait geri kazanma verimlerinden bsmh ligandıyla başarılı bir zenginleştirme yapılamamıştır. Esen ligandıyla daha yüksek bir geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bu durum Fe(II)-esen kompleksinin, Fe(II)-bsmh kompleksinden aynı metal ligand oranlarında daha fazla kompleks oluşturmasıyla açıklanabilir. Fe zenginleştirmesine Ca, Mg, K girişimlerinin incelenmesinde Ca ve Mg'un her iki ligandla da artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir. K'un ise esenli zenginleştirmede azaltıcı etkisi gözlenirken, bsmh'lı zenginleştirmede artırıcı etkisi gözlenmiştir.



Çizelge 4.2. Demirin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

Numune (100 mL)	% Geri Kazanma
1 µg/L Fe	35±2
1 µg/L Fe-Esen	80±3
1 µg/L Fe-Esen + 1000 µg/L K	78±4
1 µg/L Fe-Esen + 10000 µg/L K	77±5
1 µg/L Fe-Esen + 50000 µg/L K	72±3
1 µg/L Fe-Esen + 1000 µg/L Mg	82±4
1 µg/L Fe-Esen + 10000 µg/L Mg	86±4
1 µg/L Fe-Esen + 50000 µg/L Mg	89±6
1 µg/L Fe-Esen + 1000 µg/L Ca	82±5
1 µg/L Fe-Esen + 10000 µg/L Ca	90±3
1 µg/L Fe-Esen + 50000 µg/L Ca	96±4
1 µg/L Fe-Bsmh	47±4
1 µg/L Fe-Bsmh + 1000 µg/L K	46±4
1 µg/L Fe-Bsmh + 10000 µg/L K	56±4
1 µg/L Fe-Bsmh + 50000 µg/L K	63±4
1 µg/L Fe-Bsmh + 1000 µg/L Mg	49±1
1 µg/L Fe-Bsmh + 10000 µg/L Mg	50±4
1 µg/L Fe-Bsmh + 50000 µg/L Mg	52±4
1 µg/L Fe-Bsmh + 1000 µg/L Ca	53±3
1 µg/L Fe-Bsmh + 10000 µg/L Ca	68±5
1 µg/L Fe-Bsmh + 50000 µg/L Ca	69±4

Sonuçlar 3 deneye göre verilmiştir.

#### 4.2.2. Bakırın zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

1 µg/L Cu sulu çözeltisine bsmh ve bsdiap ligandları ilaveleriyle elde edilen çözeltilerin 0,5 g aktif karbon içeren kolondan geçirildikten sonra 0,5 M HCl ile geri kazanmalara ilişkin veriler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi bakırın geri kazanılmasında bsmh ligandı ile % 107 geri kazanma elde edilirken, bsdiap ligandı ile % 98 geri kazanma elde edilmiştir. Bu ligandlarla Cu zenginleştirmesine ait geri kazanma verimlerinde her iki ligand ile zenginleştirme % 100'e yakındır. Bakır zenginleştirmesine K, Mg, Ca girişimlerinin incelenmesinde bsmh ligandı için K ve Ca un artırıcı, Mg iyonunun azaltıcı etkisi olduğu, bsdiap ligandı için K iyonunun azaltıcı, Mg ve Ca iyonunun artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.3. Bakırın zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

Numune (100 mL)	% Geri Kazanma
1 µg/L Cu	36±3
1 µg/L Cu-Bsmh	107±3
1 µg/L Cu-Bsmh + 1000 µg/L K	111±2
1 µg/L Cu-Bsmh + 10000 µg/L K	120±8
1 µg/L Cu-Bsmh + 50000 µg/L K	121±7
1 µg/L Cu-Bsmh + 1000 µg/L Mg	93±5
1 µg/L Cu-Bsmh + 10000 µg/L Mg	89±3
1 µg/L Cu-Bsmh + 50000 µg/L Mg	86±4
1 µg/L Cu-Bsmh + 1000 µg/L Ca	105±4
1 µg/L Cu-Bsmh + 10000 µg/L Ca	110±7
1 µg/L Cu-Bsmh + 50000 µg/L Ca	117±8
1 µg/L Cu-Bsdiap	98±4
1 µg/L Cu-Bsdiap + 1000 µg/L K	88±6
1 µg/L Cu-Bsdiap + 10000 µg/L K	63±5
1 µg/L Cu-Bsdiap + 50000 µg/L K	57±4
1 µg/L Cu-Bsdiap + 1000 µg/L Mg	104±4
1 µg/L Cu-Bsdiap + 10000 µg/L Mg	113±4
1 µg/L Cu-Bsdiap + 50000 µg/L Mg	114±8
1 µg/L Cu-Bsdiap + 1000 µg/L Ca	101±6
1 µg/L Cu-Bsdiap + 10000 µg/L Ca	111±8
1 µg/L Cu-Bsdiap + 50000 µg/L Ca	113±9

Sonuçlar 3 deneye göre verilmiştir.

#### 4.2.3. Kromun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

1 µg/L Cr sulu çözeltisine esen ligandı ilavesiyle elde edilen çözeltilerin 0,5 g aktif karbon içeren kolondan geçirildikten sonra 0,5 M HCl ile geri kazanmalara ilişkin veriler Çizelge 4.4'te verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi kromun geri kazanılmasında esen ligandı ile % 104 geri kazanma elde edilmiştir. Bu ligandla Cr zenginleştirmesine ait geri kazanma verimi yüksektir. Krom zenginleştirmesine K, Mg, Ca girişimlerinin incelenmesinde K iyonunun azaltıcı, Ca ve Mg'un ise artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.4. Kromun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

Numune (100mL)	% Geri Kazanma
1 µg/L Cr	43±3
1 µg/L Cr-Esen	104±5
1 µg/L Cr-Esen + 1000 µg/L K	90±4
1 µg/L Cr-Esen + 10000 µg/L K	95±4
1 µg/L Cr-Esen + 50000 µg/L K	96±3
1 µg/L Cr-Esen + 1000 µg/L Mg	108±5
1 µg/L Cr-Esen + 10000 µg/L Mg	118±7
1 µg/L Cr-Esen + 50000 µg/L Mg	120±8
1 µg/L Cr-Esen + 1000 µg/L Ca	104±5
1 µg/L Cr-Esen + 10000 µg/L Ca	106±8
1 µg/L Cr-Esen + 50000 µg/L Ca	110±6

Sonuçlar 3 deneye göre verilmiştir.

#### 4.2.4. Stronsiyumun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

1 µg/L Sr sulu çözeltisine bsmh ligandı ilavesiyle elde edilen çözeltilerin 0,5 g aktif karbon içeren kolondan geçirildikten sonra 0,5 M HCl ile geri kazanmalara ilişkin veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi stronsiyumun geri kazanılmasında bsmh ligandı ile % 103 geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bu ligandla stronsiyumun zenginleştirmesine ait geri kazanma verimi yüksektir. Ayrıca stronsiyumun zenginleştirmesine K, Mg, Ca girişimlerinin incelenmesinde K ve Mg iyonunun azaltıcı, Ca iyonunun ise artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.5. Stronsiyumun zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

Numune (100 mL)	%Geri kazanma
1 µg/L Sr	34±3
1 µg/L Sr-Bsmh	103±6
1 µg/L Sr-Bsmh + 1000 µg/L K	90±4
1 µg/L Sr-Bsmh + 10000 µg/L K	92±5
1 µg/L Sr-Bsmh + 50000 µg/L K	92±5
1 µg/L Sr-Bsmh + 1000 µg/L Mg	94±5
1 µg/L Sr-Bsmh + 10000 µg/L Mg	86±4
1 µg/L Sr-Bsmh + 50000 µg/L Mg	66±3
1 µg/L Sr-Bsmh + 1000 µg/L Ca	104±6
1 µg/L Sr-Bsmh + 10000 µg/L Ca	114±7
1 µg/L Sr-Bsmh + 50000 µg/L Ca	117±8

Sonuçlar 3 deneye göre verilmiştir.

#### 4.2.5. Nikelin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

1 µg/L Ni sulu çözeltisine esen ligandı ilavesiyle elde edilen çözeltilerin 0,5 g aktif karbon içeren kolondan geçirildikten sonra 0,5 M HCl ile geri kazanmalara ilişkin veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi nikelin geri kazanılmasında esen ligandı ile % 98 geri kazanma elde edilmiştir. Nikel zenginleştirmesine K, Mg, Ca girişimlerinin incelenmesinde K' un az ve Ca iyonunun daha çok artırıcı, Mg iyonunun ise azaltıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.6. Nikelin zenginleştirilmesi için elde edilen sonuçlar

Numune (100 mL)	% Geri Kazanma
1 µg/L Ni	Gözlenmedi
1 µg/L Ni-Esen	98±4
1 µg/L Ni-Esen + 1000 µg/L K	100±5
1 µg/L Ni-Esen + 10000 µg/L K	101±5
1 µg/L Ni-Esen + 50000 µg/L K	104±5
1 µg/L Ni-Esen + 1000 µg/L Mg	98±4
1 µg/L Ni-Esen + 10000 µg/L Mg	93±4
1 µg/L Ni-Esen + 50000 µg/L Mg	91±4
1 µg/L Ni-Esen + 1000 µg/L Ca	107±6
1 µg/L Ni-Esen + 10000 µg/L Ca	109±6
1 µg/L Ni-Esen + 50000 µg/L Ca	117±8

Sonuçlar 3 deneye göre verilmiştir.

#### 4.2.6. Zenginleştirmenin gerçek numunelere uygulanması

Zenginleştirme yönteminin çeşme suyuna örneklerine uygulanmasıyla Cu, Cr, Ni ve Sr'un geri kazanılmasında % 100 civarında geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Sadece Fe'in bsmh ile geri kazanılmasındaki verim % 82 olmuştur (Çizelge 4.7). Aynı metal ligand çiftinin zenginleştirilme çalışmalarında daha düşük geri kazanma verimi elde edilmiştir. Ayrıca Fe esen çiftinin de geri kazanma verimi daha düşükken (Bkz. Çizelge 4.2) çeşme suyu uygulamasında en fazla % 86 geri kazanma verimi elde edilmiştir. Bunun sebebi çeşme suyunda girişim yapan elementlerin varlığıdır.

Çizelge 4.7. Zenginleştirme yönteminin çeşme suyuna uygulanması

Analit	Ligand	Numunedeki M Derişimi ( $\mu\text{g/L}$ )	Numune Seyreltme	Eklene Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	Bulunan Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Geri kazanma verimi
Fe	Bsmh	244 $\pm$ 7	200 kat	1	1,8 $\pm$ 0,2	82
				5	4,8 $\pm$ 0,3	77
	Esen			1	1,9 $\pm$ 0,3	86
				5	5,3 $\pm$ 0,4	85
Cu	Bsdiap	13,0 $\pm$ 0,6	10 kat	1	2,3 $\pm$ 0,2	100
				5	6,8 $\pm$ 0,3	108
	Bsmh			1	2,4 $\pm$ 0,7	104
				5	6,5 $\pm$ 0,5	103
Cr	Esen	9,9 $\pm$ 0,3	10	1	1,9 $\pm$ 0,5	100
				5	6,6 $\pm$ 0,7	112
Ni	Esen	12 $\pm$ 1	10 kat	1	2,3 $\pm$ 0,4	104
				5	6,5 $\pm$ 0,4	105
Sr	Bsmh	222 $\pm$ 8	200 kat	1	2,2 $\pm$ 0,3	105
				5	6,5 $\pm$ 0,7	107

Sonuçlar 3 deneyin ortalamasına göre verilmiştir.

Zenginleştirme yönteminin Ankara çayı suyuna uygulanmasıyla Cu, Cr, Ni ve Sr'da % 100 civarında geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Fe zenginleştirmesinde ise geri kazanma verimleri en fazla % 92 olup bu verim

Fe-esen zenginleştirmesine aittir, bsmh ile Fe'in zenginleştirilmesinde ise en fazla % 85 geri kazanma elde edilmiştir (Çizelge 4.8). Bu değerler de suni Fe zenginleştirme sonuçlarından yüksektir (Bkz. Çizelge 4.2). Bu sonuçlar da Ankara Çayı suyunda Ca, Mg ve K'un fazla miktarda olması nedeniyledir.

Çizelge 4.8. Zenginleştirme yönteminin Ankara çayına uygulanması

Analit	Ligand	Numunedeki M Derişimi ( $\mu\text{g/L}$ )	Numune seyreltme	Eklene Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	Bulunan Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Geri kazanma verimi
Fe	Bsmh	164 $\pm$ 6	100	1	2,2 $\pm$ 0,4	85
				5	4,8 $\pm$ 0,5	72
	Esen			1	2,4 $\pm$ 0,5	92
				5	5,8 $\pm$ 0,6	87
Cu	Bsdiap	18,8 $\pm$ 0,5	10	1	2,9 $\pm$ 0,5	100
				5	6,9 $\pm$ 0,6	100
	Bsmh			1	2,9 $\pm$ 0,4	100
				5	6,8 $\pm$ 0,6	98
Cr	Esen	11,7 $\pm$ 0,4	10	1	2,3 $\pm$ 0,6	104
				5	7,0 $\pm$ 0,7	113
Ni	Esen	10,1 $\pm$ 0,6	10	1	2,1 $\pm$ 0,4	105
				5	6,5 $\pm$ 0,4	108
Sr	Bsmh	608 $\pm$ 12	600	1	2,1 $\pm$ 0,6	101
				5	6,3 $\pm$ 0,7	103

Sonuçlar 3 deneyin ortalamasına göre verilmiştir.

### 4.3. Yöntemin Sulu Örneklerden Metal Giderilmesi İçin Kullanılması

#### 4.3.1. Kolon ve Batch yöntemleriyle metal giderme

Sulardan Fe, Cu, Cr, Ni ve Sr un giderilmesi için yapılan çalışmalarda, kolondan geçirilmiş örneklerle, Batch yöntemiyle yapılmış örneklerden elde edilen giderme sonuçları karşılaştırılmıştır.

### Esen ligandı ile metal giderme

Esen ligandıyla kolondan geçirilen örneklerde, 1 mg/L'lik çözeltilerde genel olarak % 97 civarında bir giderme elde edilmiştir. Batch yöntemiyle yapılan gidermelerde daha düşük giderme oranları belirlenmiştir. Ni için yapılan çalışmada ise % 10 civarında bir giderme elde edilmiştir. Bu da kesikli yöntemle yapılan çalışmada karıştırma süresinin kısalığı veya aktif karbon miktarıyla ilgili olabilir. 10 mg/L lik örneklerdeki gidermelerde her iki yöntemle daha düşük gidermeler tespit edilmiştir. Gidermenin başarılı olduğu örneklerde girişim iyonlarının etkisi çok az gözlenmiştir.

Çizelge 4.9. Esen ligandıyla yapılan gidermelerde elde edilen oranlar

Numune (100 mL)	Analit	Kolon Yöntemi		Batch Yöntemi	
		Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme	Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme
1 mg/L Cr, Fe, Ni + $10^{-4}$ M Esen	Cr	14,9 $\pm$ 0,4	98,5	339 $\pm$ 6	66,1
	Fe	38,2 $\pm$ 0,7	96,2	303 $\pm$ 4	69,7
	Ni	8,6 $\pm$ 0,5	99,1	864 $\pm$ 12	13,6
1 mg/L Cr, Fe, Ni + 10 mg/L Mg, Ca, K + $10^{-4}$ M Esen	Cr	25,4 $\pm$ 0,8	97,5	355 $\pm$ 16	64,5
	Fe	41 $\pm$ 1	95,9	328 $\pm$ 22	67,2
	Ni	10,4 $\pm$ 0,4	98,9	903 $\pm$ 26	9,7
10 mg/L Cr, Fe, Ni + $10^{-4}$ M Esen	Cr	3252 $\pm$ 65	67,5	5446 $\pm$ 162	45,5
	Fe	1390 $\pm$ 61	86,1	3682 $\pm$ 88	63,2
	Ni	8748 $\pm$ 55	12,5	9587 $\pm$ 87	4,13
10 mg/L Cr, Fe, Ni + 50 mg/L Mg, Ca, K + $10^{-4}$ M Esen	Cr	4160 $\pm$ 54	58,4	5600 $\pm$ 78	44,0
	Fe	2446 $\pm$ 26	75,5	3786 $\pm$ 37	62,1
	Ni	8929 $\pm$ 97	10,7	9623 $\pm$ 74	3,77

Sonuçlar cihazın 3 ölçüm sonucuna göre verilmiştir.

### Bsmh ligandı ile metal giderme

Bsmh ligandı ile yapılan gidermelerde kolonla yapılan çalışmalarda yaklaşık % 98 lik bir giderme sağlanırken, Batch yöntemiyle daha düşük gidermeler sağlanmıştır. Kolon çalışmalarındaki gidermelere girişim elementlerinin etkisi

az da olsa azaltıcı yönde olmuştur. Batch çalışmasıyla yapılan gidermelerde sadece Sr'da başarılı bir giderme sağlanmıştır (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Bsmh ligandıyla yapılan gidermelerde elde edilen oranlar

Numune (100 mL)	Analit	Kolon Yöntemi		Batch Yöntemi	
		Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme	Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme
1 mg/L Cu, Fe, Sr + $10^{-4}$ M Bsmh	Cu	17,6 $\pm$ 0,8	98,2	217 $\pm$ 11	78,3
	Fe	15,5 $\pm$ 0,6	98,5	302 $\pm$ 26	69,8
	Sr	6,3 $\pm$ 0,5	99,4	7,3 $\pm$ 0,6	99,3
1 mg/L Cu, Fe, Sr + $10^{-4}$ M Bsmh + 10 mg/L Mg, Ca, K	Cu	34,0 $\pm$ 0,9	96,6	242 $\pm$ 22	75,8
	Fe	22,2 $\pm$ 0,9	97,8	320 $\pm$ 32	68,0
	Sr	15,5 $\pm$ 0,8	98,5	9,2 $\pm$ 0,8	99,1
10 mg/L Cu, Fe, Sr + $10^{-4}$ M Bsmh	Cu	29,4 $\pm$ 0,7	99,7	8571 $\pm$ 47	14,3
	Fe	93 $\pm$ 3	99,1	5870 $\pm$ 89	41,3
	Sr	153 $\pm$ 16	98,5	345 $\pm$ 13	96,6
10 mg/L Cu, Fe, Sr + $10^{-4}$ M Bsmh + 50 mg/L Mg, Ca, K	Cu	37 $\pm$ 3	99,6	8500 $\pm$ 98	15,0
	Fe	104 $\pm$ 11	98,9	6145 $\pm$ 87	38,6
	Sr	167 $\pm$ 13	98,3	356 $\pm$ 77	96,4

Sonuçlar cihazın 3 ölçüm sonucuna göre verilmiştir.

### Bsdiap ligandı ile metal giderme

Bsdiapla yapılan giderme çalışmalarında kolon deneylerinde 1 mg/L lik Cu çözeltileri için % 99'luk gidermeler elde edilirken, 10 mg/L lik Cu çözeltilerinde ise giderme oranı düşüktür. Batch yönteminde ise 1 mg/L lik çözeltilerde % 76'lık bir giderme sağlanırken 10 mg/L lik çözeltide başarılı bir giderme sağlanamamıştır (Çizelge 4.11). Girişim elementlerinin genel olarak azaltıcı etkisi görülmüştür.



Çizelge 4.11. Bsdiap ligandıyla yapılan gidermelerde elde edilen oranlar

Numune (100 mL)	Analit	Kolon Yöntemi		Batch Yöntemi	
		Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme	Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme
1 mg/L Cu + $10^{-4}$ M Bsdiap	Cu	2,2 $\pm$ 0,5	99,8	238 $\pm$ 16	76,2
1 mg/L Cu + 10 mg/L Mg, Ca, K + $10^{-4}$ M Bsdiap	Cu	7,6 $\pm$ 0,6	99,2	245 $\pm$ 18	75,5
10 mg/L Cu + $10^{-4}$ M Bsdiap	Cu	4130 $\pm$ 87	58,7	9013 $\pm$ 98	9,9
10 mg/L Cu 50 mg/L Mg, Ca, K + $10^{-4}$ M Bsdiap	Cu	8370 $\pm$ 89	16,3	9065 $\pm$ 96	9,4

Sonuçlar cihazın 3 ölçüm sonucuna göre verilmiştir.

#### 4.3.2. Giderme yönteminin çeşme suyu ve Ankara Çayı suyuna uygulanması

Fe, Ni, Cu, Ni ve Sr'un esen, bsdiap, bsmh ligandlarıyla aktif karbon üzerinde adsorbe edilerek sulardan giderilmesi işlemi çeşme suyu ve Ankara Çayı suyuna uygulandığında ortamda giderilecek türlerin derişimleri çoğunlukla zaten içme suyu için aşılmaması gereken sınır değerlerin (Fe: 200; Cr: 50; Cu:50; Ni: 20  $\mu\text{g/L}$ ) altında olduğundan giderme oranları % olarak başarılı görünmese de giderme sağlanmıştır (Çizelge 4.12). Ayrıca Sr için içme suyunda bir kirlilik değeri verilmemekle beraber, sulardan giderilmesi gereken durumlarda % 94 civarında giderme sağlanmıştır.

Çizelge 4.12. Çeşme suyu ve Ankara Çayındaki giderme oranları

Numune (100 mL)	Analit	Numunedeki Analit Derişimi ( $\mu\text{g/L}$ )	Kolon Yöntemi		Batch Yöntemi	
			Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme	Süzüntüdeki Derişim ( $\mu\text{g/L}$ )	% Giderme
Çeşme suyu + $10^{-4}$ M esen	Cr	9,9 $\pm$ 0,3	Gözlenmedi	100	Gözlenmedi	100
	Fe	244 $\pm$ 7	18,4 $\pm$ 0,5	92	121 $\pm$ 2	50,0
	Ni	12 $\pm$ 1	Gözlenmedi	100	6,2 $\pm$ 0,6	48,3
Çeşme suyu + $10^{-4}$ M bsmh	Cu	13 $\pm$ 1	2,6 $\pm$ 0,5	80	5,2 $\pm$ 0,7	60,0
	Fe	244 $\pm$ 7	23,8 $\pm$ 0,5	90	84,4 $\pm$ 0,8	65,4
	Sr	222 $\pm$ 8	11,2 $\pm$ 0,7	95	13,8 $\pm$ 0,5	93,8
Çeşme suyu + $10^{-4}$ M bsdiap	Cu	13 $\pm$ 1	2,1 $\pm$ 0,3	83,8	5,6 $\pm$ 0,6	56,9
Ankara Çayı suyu + $10^{-4}$ M esen	Cr	11,7 $\pm$ 0,4	Gözlenmedi	100	6,8 $\pm$ 0,4	41,8
	Fe	164 $\pm$ 6	11,4 $\pm$ 0,8	93	23 $\pm$ 1	86
	Ni	10,1 $\pm$ 0,6	3,1 $\pm$ 0,1	70	7,8 $\pm$ 0,7	22
Ankara Çayı suyu + $10^{-4}$ M bsmh	Cu	18,8 $\pm$ 0,5	2,1 $\pm$ 0,2	82,2	3,8 $\pm$ 0,3	67,8
	Fe	164 $\pm$ 6	8,6 $\pm$ 0,6	94,8	19 $\pm$ 1	88,6
	Sr	608 $\pm$ 12	29 $\pm$ 4	95,2	35 $\pm$ 2	94,2
Ankara Çayı suyu + $10^{-4}$ M bsdiap	Cu	18,8 $\pm$ 0,5	2,2 $\pm$ 0,4	81,2	4,1 $\pm$ 0,3	65,3

Sonuçlar cihazın 3 ölçüm sonucuna göre verilmiştir.

#### 4.4. Standart Referans Madde Analizi

İzlenen yöntemin doğruluk testi için standart referans madde analizi yapılarak, Çizelge 4.13'te verilen sonuçlar elde edilmiştir. Deneysel sonuçların, doğru değere olan yakınlığından ICP-OES cihazından elde edilen verilerin doğru olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.13. NIST1643e Standart su analiz sonuçları

Numune	Fe (µg/L)	Cu (µg/L)	Cr (µg/L)	Sr (µg/L)	Ni (µg/L)	Ca (µg/L)	K (µg/L)	Mg (µg/L)
NIST1643e standardı	98,1±1,4	22,8±0,3	20,4±0,3	323,1±3,6	62,4±0,7	32000 ±1100	2034 ± 29	8037,0 ± 98,0
Deneysel sonuç	96,0±2,8	21,6±3,2	20,0±2,6	312,5±4,6	58,5±3,8	29920 ±1250	2069 ±101	7701,3 ±120
% Hata	-2,1	-5,3	-1,9	-3,3	-6,3	-6,5	1,7	-4,2

Ortalamalar 3 ölçümün sonucuna göre verilmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

▪  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  metallerinin esen, bsmh ve bsdiap ile sulu ortamda kompleks oluşturup oluşturmadıkları UV-GB spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu denemeden Cu(II) nin bsmh ve bsdiap ligandıyla, Fe(II) nin esen ve bsmh ligandıyla, Cr(VI) nin esen ligandıyla, Sr(II) nin bsmh ligandıyla ve Ni(II) nin esen ligandıyla kompleks oluşturduğu gözlenmiştir.

▪ UV-GB Spektrofotometrik titrasyon yöntemiyle kompleks oluşumunda bu metal ligand çiftleri arasındaki kompleksler incelendi. Metal-ligand oranı Fe-esen kompleksinde 1:3, Fe-bsmh kompleksinde 1:4, Cu-bsmh kompleksinde 1:1, Cu-bsdiap kompleksinde 1:2, Sr-bsmh kompleksinde 1:1, Cr-esen kompleksinde 1:1 ve Ni-esen kompleksinde ise 1:1 ve 1:2 olmak üzere iki farklı kompleks olduğu gözlenmiştir.

▪ Oluşan komplekslerin aktif karbon kolonunda tutunmasından yararlanarak yapılan zenginleştirme çalışmalarında 10 kat zenginleştirme sağlanmıştır. Dolayısıyla ICP nin gözlenebilme sınırlarının altındaki derişimlerin tayin edilebilmesi sağlanmıştır. Fe zenginleştirmesinde daha düşük geri kazanma oranları olmakla beraber gerçek numunelerde daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir.

▪ Zenginleştirmeye girişim etkileri olarak sularda derişimi en fazla bulunan Ca, Mg ve K'un girişimleri incelenmiştir.

▪ Demir zenginleştirmesine Ca ve Mg iyonunun esen ve bsmh ligandlarının her ikisi için de artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir. K iyonunun ise esenli zenginleştirmede azaltıcı etkisi gözlenirken, bsmh'lı zenginleştirmede artırıcı etkisi gözlenmiştir.

- Bakır zenginleştirmesine bsmh ligandı için K ve Ca iyonunun artırıcı, Mg iyonunun azaltıcı etkisi olduğu, bsdiap ligandı için K iyonunun azaltıcı, Mg ve Ca iyonunun artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.
- Krom zenginleştirmesine K iyonunun azaltıcı, Ca ve Mg iyonunun ise artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.
- Stronsiyum zenginleştirmesine K ve Mg iyonunun azaltıcı, Ca iyonunun ise artırıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.
- Nikel zenginleştirmesine K iyonunun az ve Ca iyonunun daha çok artırıcı, Mg iyonunun ise azaltıcı etkisi olduğu gözlenmektedir.
- Yöntem çeşme suyuna ve Ankara çayı suyunun seyreltilmesi suretiyle gözlenebilme sınırlarının altına düşürülmüş örneklerin zenginleştirilmesinde başarıyla uygulanmıştır.
- Zenginleştirme yönteminin çeşme suyuna örneklerine uygulanmasıyla Cu, Cr, Ni ve Sr'un geri kazanılmasında %100'ün üzerinde geri kazanma verimleri elde edilmiştir. Sadece Fe'in bsmh ve esen ile geri kazanılmasındaki verim sırasıyla % 82 ve % 86 olmuştur. Aynı Fe zenginleştirilmesi suni numunelerde bsmh ve esen ile sırasıyla % 47 ve % 80'dir. Çeşme suyunda 23,390 mg/L Ca, 6,834 mg/L ve 3,300 mg/L K un varlığı toplam olarak zenginleştirmeye olumlu katkı yapmıştır.
- Zenginleştirme yönteminin Ankara çayı suyuna uygulanmasıyla Cu, Cr, Ni ve Sr'da % 100 civarında geri kazanmalar elde edilmiştir. Fe zenginleştirmesinde ise 1 µg/L Fe için geri kazanma verimleri esenle % 92, bsmh ile % 85 ve 5 µg/L için geri kazanma verimleri esenle % 72, bsmh ile % 87'dir. Bu değerler de suni Fe zenginleştirme sonuçlarından yüksektir. Bu

sonuçlar da Ankara Çayı suyunda 57,770 mg/L Ca, 13,680 mg/L Mg ve 16,700 mg/L K bulunması nedeniyledir.

- Yöntem sulu çözeltilerde Fe, Ni, Cr, Cu ve Sr'un zenginleştirilmesi için uygundur.
- Oluşan komplekslerin aktif karbon yüzeyinde tutulmasından yararlanarak hem kolon hem de Batch yöntemiyle sulardan Fe, Ni, Cr, Cu ve Sr'un giderilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Suni numunelerde kolon yöntemi daha yüksek giderme sağlarken, Batch yöntemi daha düşük gidermeler sağlamıştır. Ancak gerçek numunelerde  $\mu\text{g/L}$  mertebesindeki derişimlerin giderilmesinde her iki metotla da başarı sağlanmıştır. Bu gidermelere Ca, Mg ve K iyonunun olumsuz katkısı gözlenmemiştir.
- Sulardan giderilecek metallerin aktif karbon yüzeyinde tutulması için ligandlarla hangi metaller kompleks yapıyorsa o metaller ilave edilerek çalışılmıştır.
- Esen ligandıyla kolondan geçirilen örneklerde, 1 mg/L lik Cr, Fe ve Ni çözeltilerinde genel olarak % 97 civarında bir giderme elde edilmiştir. Batch yöntemiyle yapılan gidermelerde ise Cr ve Fe için % 66 civarında bir giderme elde edilirken Ni için % 10 civarında bir giderme elde edilmiştir. Bu da Batch çalışmasında karıştırma süresinin kısalığı veya aktif karbon miktarıyla ilgili olabilir. 10 mg/L lik örneklerdeki gidermelerde her iki yöntemle daha düşük gidermeler tespit edilmiştir. Gidermenin başarılı olduğu örneklerde Ca, Mg ve K etkisi çok az gözlenmiştir.
- Bsmh ligandı ile yapılan gidermelerde kolonla yapılan çalışmalarda ortalama % 98 lik Cu, Fe ve Sr gidermesi sağlanırken, Batch yöntemiyle daha düşük gidermeler sağlanmıştır. Kolon çalışmalarındaki gidermelere girişim elementlerinin etkisi az da olsa azaltıcı yönde olmuştur. Batch

çalışmasıyla yapılan gidermelerde sadece Sr'da % 99'luk bir giderme sağlanmıştır.

- Bsdiapla yapılan Cu giderme çalışmalarında kolon deneylerinde 1 mg/L lik Cu çözeltileri için % 99'luk gidermeler elde edilirken, 10 mg/L lik Cu çözeltilerinde ise giderme oranı düşüktür. Batch yönteminde ise 1 mg/L lik çözeltilerde % 76'lık bir Cu gidermesi sağlanırken 10 mg/L lik çözeltide başarılı bir giderme sağlanamamıştır. Ca, Mg ve K'un giderme çalışmalarına genel olarak azaltıcı etkisi görülmüştür.

- Fe, Ni, Cu, Ni ve Sr nin esen, bsdiap, bsmh ligandlarıyla aktif karbon üzerinde adsorbe edilerek sulardan giderilmesi metodu, çeşme suyu ve Ankara Çayı suyuna uygulanmıştır. Ortamda giderilecek türlerin derişimleri çoğunlukla zaten içme suyu için aşılmaması gereken sınır değerlerin altında olduğundan giderme oranları matematiksel olarak başarılı görünmese de gerçekte sınır değerlerin altına düşürülmüştür. Ayrıca Sr için içme suyunda bir kirlilik değeri verilmemekle beraber, sulardan giderilmesi gereken durumlarda % 95 civarında giderme sağlanmıştır.

- Metot sulardan Fe, Ni, Cu, Cr ve Sr giderilmesi için uygundur.

- ICP-OES ile yapılan ölçümlerin doğruluğunu tayin etmek için yapılan çalışmada Standart Referans suda Fe, Ni, Cu, Cr, Sr, Ca, Mg ve K ölçümleri %-6,5 ile %1,7 arasında hata yapıldığı anlaşılmıştır. Buradan da yapılan ölçümlerin doğru kabul edilebilir ölçümler olduğunu göstermektedir.

### Kaynaklar

1. Minczewski, J., Chwatowska, J., Dybezynski, R., "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis", **Ellis Horwood**, New York, 69(8): 543 (1982).
2. Balcerzak M., "Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric Techniques", **Anal. Sci.**, 18: 737-750 (2002).
3. Daorattanachai, P., Unob, F., Imyim, A., "Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon", **Talanta**, 67: 59-64 (2005).
4. Mizuike, A., "Enrichment techniques for inorganic trace analysis", **Springer-Verlag**, Berlin Heidelberg, New York, (1983).
5. Tunçeli, A., "Altın, gümüş ve paladyumun amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli AAS ile tayini", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 7-17 (1998).
6. Liu Z., Huang S., "Determination of copper and cadmium in sea water by preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry", **Anal. Chim. Acta**, 267: 31-37 (1992).
7. Yunes N., Moyano S., Cerutti S., Gasquez J.A., Martinez L.D., "On-line preconcentration and determination of nickel in natural water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (FI-ICP-OES)", **Talanta**, 59(5): 943-949 (2003).
8. Hanzlik, J., Jehlicka, J., Sebek, O., Weishauptova, Z., Machovi, V., "Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials", **Water Res.**, 38(8): 2178-2184 (2004).
9. Xingguang, S., Meijia, W., Yihua, Z., Jiahua, Z., Hanqi, Z., Qinhan, "Semi-online preconcentration of Cd, Mn and Pb on activated carbon for GFASS", **Talanta**, 59(5): 939-997 (2003).
10. Dabek, L., "Sorption of zinc ions from aqueous solutions on regenerated activated carbons", **Hazard. J. Mater.**, 101(2): 191-201 (2003).
11. Pesavento, M., Profumo, A., Alberti, G., Conti, F., "Adsorption of lead(II) and copper(II) on activated carbon by complexation with surface functional groups", **Anal. Chim. Acta**, 480(1): 171-180 (2003).



12. Yardim, M.F., Budinova, T., Ekinci, E., Petrov N., Razvigorova, M., Minkova, V., "Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural", **Chemosphere**, 52(5): 835-841 (2003).
13. Cerutti, S., Moyano, S., Gasquez, J.A., Stripeikis, J., Olsina, R.A., Martinez, L.D., "On-line preconcentration of cobalt in drinking water using a minicolumn packed with activated carbon coupled to electrothermal atomic absorption spectrometric determination", **Spectrochim Acta B**, 58(11): 2015-2021 (2003).
14. Jankowskia K., Yaob J., Kasiuraa K., Jackowskaa A., Sieradzka A., "Multielement determination of heavy metals in water samples by continuous powder introduction microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration on activated carbon", **Spektrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, 60(3): 369-375 (2005).
15. Yaman, M. "Simultaneous enrichment of aluminium and lead with cupferron on activated carbon for determination in milk and fruit juices by Atomic Absorption Spectrometry", **Mikrochim. Acta**, 129: 115-119 (1998).
16. Narin, I., Soylak, M., Elci, L., Dogan, M., "Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column", **Talanta**, 52(6): 1041-1046 (2000).
17. Cerutti, S., Silva, M.F., Gasquez, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D., "On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer", **Spectrochim. Acta B**, 58: 43-50 (2003).
18. Quinaia, S.P., De Silva, J.B.B., Rollemberg, M.D.C.E., Curtius, A.J., "Preconcentration of lead complexed with *O,O*-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction using different sorbents in a flow injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer", **Talanta**, 54(4): 687-696 (2001).
19. Chakrapani, G., Murty, D.S.R., Mohanta, P.L., Rangaswamy, R., "Sorption of PAR-metal complexes on activated carbon as a rapid preconcentration method for the determination of Cu, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and V in ground water" **J. Geochem. Explor.** 63(2): 145-152 (1998).

20. Madrakian, T., Afkhami, A., Esmaeili, A., "Spectrophotometric determination of bismuth in water samples after preconcentration of its thiourea–bromide ternary complex on activated carbon", *Talanta*, 60(4): 831-838 (2003).
21. Saha, B., Tai, M. H., Streat, M., "Adsorption of transition metals from aqueous solutions by modified activated carbons", *Trans IChemE*, Part A, 81 (2003).
22. Yusof, A.M., Rahman, M.M., Wood, A.K.H., "Speciation of some trace elements in water samples after preconcentration activated carbon by neutron activation analysis", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259(3): 479-484 (2004).
23. Qiu, K.D., Li, W.B., "Adsorption of hexavalent chromium ions on multi-wall carbon nanotubes in aqueous solution", *Acta Physico-Chimica Sinica*, 22(12): 1542-1546 (2006).
24. Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M.N., "Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon", *Bioresource Technology* 97(18): 2350-2355 (2006).
25. Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N., "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent", *Journal Of Hazardous Materials*, 122(1-2): 161-170 (2005).
26. Yabe, M., J., S., Oliveira, E., "Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment", *Adv. Environ. Res., Elsevier*, 7, 2, 15, 24, 1093-0191 (2003).
27. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., "Enstrümental Analiz İlkeleri", Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 230-251, (1998).
28. Uğurlu, G., "Fenton reaktifi ve demir sülfat/dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik ve krom giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-51 (2006).
29. Türker, A.R., Hasdemir, E., Yıldırım, Y., "Enstrümental Analiz Laboratuvarı", *Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*, Ankara, 17-21 (1994).
30. Charles, B., Boss and Kenneth, J. F., "General Characteristic of ICP-OES", concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, **3 rd ed. Perkin Elmer**, USA, (2004).

31. İnternet : Türk Standardı Enstitüsü, TS 266-2005, Sular - İnsanî Tüketim Amaçlı Sular, Water intended for human consumption <https://www.tse.org.tr/turkish/abone/Kapak.asp?STDNO=41081> (2007).
32. İnternet : İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik- <http://www.saglik.gov.tr/TR/dosyagoster.aspx?DIL=1&BELGEANAH=15107&DOSYASIM=insanituketimsu.doc> (2007).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ASLANTAŞ, Neslihan

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 09.12.1980 KİLİS

Medeni hali : Bekâr

Telefon :

e-mail : neslialantas@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2004
Lise	Kilis H.M.K. Anadolu Lisesi	1999

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü	Hizmet alımlı
2007	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü	Proje elemanı

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

İnternet, voleybol