

**ÇEVRE VE ATIK SU ÖRNEKLERİNDE BAKIR  
İYONLARININ TAYİNİ İÇİN KOLORİMETRİK SENSÖR  
GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF COLORIMETRIC SENSOR FOR THE  
DETERMINATION OF COPPER IONS IN  
ENVIRONMENTAL AND WASTE WATER SAMPLES**

**HATİCE BETÜL AKSOY**

**PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU**  
**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

**HATİCE BETÜL AKSOY'** un hazırladığı "**Çevre ve Atık Su Örneklerinde Bakır İyonlarının Tayini İçin Kolorimetrik Sensör Geliştirilmesi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'**nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Başkan

.....

Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Danışman

.....

Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye

.....

Prof. Dr. Serdar ABACI

Üye

.....

Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

*Canım Ailem'e...*

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

09/02/2015

HATİCE BETÜL AKSOY

## ÖZET

### ÇEVRE VE ATIK SU ÖRNEKLERİNDE BAKIR İYONLARININ TAYİNİ İÇİN KOLORİMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

**Hatice Betül AKSOY**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU**

**Şubat 2015, 74 sayfa**

Bu çalışmada, sulardan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması ve kolorimetrik tayini için mezo gözenekli bir kimyasal sensör geliştirilmiştir. Mezo gözenekli silika, bazik koşullarda kalıp olarak hekzadesil trimetil amonyum bromür ve silika kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisinin kullanıldığı sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Mezo gözenekli silika partiküller 2-(5-bromo-2-pridilazo)-5-dietilaminofenol (PADAP) ile modifiye edilmiş ve kolorimetrik adsorbent (Si-PADAP) olarak Cu(II) iyonlarının tayininde ve uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Üretilen malzeme (Si-PADAP), FT-IR, SEM, EDX, azot gazı sorpsiyonu, termogravimetri ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir.

Cu(II) iyonlarının Si-PADAP partiküllere adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneysel koşullar, etkileşim zamanı, çözelti pH'ı, başlangıç Cu(II) derişimi ve farklı metal tuzlarının derişimlerine bağlı olarak optimize edilmiştir. En uygun pH ve zaman koşullarında Cu(II) iyonları için Si-PADAP partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 36.7 mg/g olduğu bulunmuştur.

Si-PADAP partiküllere Cu(II) çözeltisinin eklenmesinden sonra partiküllerde renklenme gözlenmiştir. Renk değişimi, difüze yansıma ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Si-PADAP yüzeyinin difüze yansıma spektrumundan hesaplanan Kubelka–Munk fonksiyonu kullanılarak Cu(II) derişimi tayin edilmiştir. Bu yöntem için doğrusal kalibrasyon aralığı 0.5-100 µg/L'dir. Adsorbentin duyarlılığı

yüksektir ve Cu(II) iyonları için gözlenebilme sınırı 0.2 µg/L'dir. Bu nedenle, bu adsorbent kullanılarak gelişmiş cihazlara gerek kalmadan tek bir işlem basamağı ile Cu(II) derişimi izlenebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Silika partikül, PADAP, kolorimetrik katı faz ekstraksiyon.

## **ABSTRACT**

### **DEVELOPMENT OF COLORIMETRIC SENSOR FOR THE DETERMINATION OF COPPER IONS IN ENVIRONMENTAL AND WASTE WATER SAMPLES**

**Hatice Betül AKSOY**

**Master of Science, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU**

**February 2015, 74 pages**

In this study, a mesoporous chemosensor was developed for colorimetric detection and removal of Cu(II) ions from water samples. Mesoporous silica was prepared under basic condition by using hexadecyltrimethylammoniumbromide as template and sodium silicate solution as the silica source by means of sol-gel method. Mesoporous silica particles were modified with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (PADAP) and used as a colorimetric adsorbent (Si-PADAP) for detection and removal of Cu(II) ions. The resulting material (Si-PADAP) has been characterized by FT-IR, SEM, EDX, nitrogen gas sorption, thermogravimetry and elemental analysis.

The adsorption behaviour of Cu(II) ions on the Si-PADAP particles was evaluated. The experimental conditions were optimized based on contact time, solution pH, initial Cu(II) concentration and diverse metal salt concentrations. Under the optimum conditions, maximum adsorption capacity of Si-PADAP particles was found to be 36.7 mg/g for Cu(II).

After addition of Cu(II) to the Si-PADAP particles, coloration was observed. The color change was evaluated by diffuse reflectance measurements. The concentration of Cu(II) was determined using the Kubelka-Munk function calculated from the diffuse reflectance spectrum of the Si-PADAP surface. The

linear calibration range is 0.5-100  $\mu\text{g/L}$  for this method. The adsorbent is highly sensitive and the limit of detection is 0.2  $\mu\text{g/L}$  for Cu(II) ions. Therefore, using this adsorbent, Cu (II) concentration can be monitored by a single process step without the need for sophisticated instruments.

**Keywords:** Silica particle, PADAP, colorimetric solid phase extraction



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana yol gösteren, bilgi ve önerileri ile çalışmalarımı yön veren ve beni destekleyen, çalışmalarım boyunca bana hep anlayışla yaklaşan, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum tez danışmanım ve çok değerli hocam **Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU**'na verdiği değerli emekten dolayı en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında benimle ilgilenen, bilimsel yönden her türlü desteği veren, zorluklarla karşılaştığımda beni cesaretlendirip yönlendiren, bana karşı hep anlayışlı olan hocam **Arş. Gör. Melek GÜÇOĞLU**'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve laboratuvar çalışmalarım sırasında ilgisini, sevgisini ve yardımlarını esirgemeyen canım arkadaşım **Deniz ATAKAN**'a desteğinden ötürü çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda yardım ve desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım **Yasin AKYOL**'a teşekkürü borç bilirim.

Beni sonsuz emekleriyle bugünlere getiren, ilerlediğim yollarda her zaman benimle birlikte olan, bana güvenen, beni destekleyen ve sevgilerini her daim hissettiren, varlıklarından her zaman güç aldığım **canım aileme** özellikle hayatımdaki en değerli varlığım **annem** ve **babama** tüm kalbimle teşekkür ederim.

# İÇİNDEKLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ŞEKİLLER .....	ix
ÇİZELGELER .....	xi
KISALTMALAR .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Bakır .....	3
2.1.1. Bakırın Toksik Etkisi .....	4
2.2. Silika Bazlı Gözenekli Materyaller .....	5
2.3. Metal İyonlarının Ekstraksiyonu .....	8
2.2.1. Kolorimetrik Katı Faz Ekstraksiyonu .....	10
2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....	12
2.4.1. Işık Kaynakları .....	14
2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları .....	14
2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları .....	16
2.4.2. Atomlaştırıcılar .....	17
2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar (FAAS) .....	18
2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırıcılar (ETAAS) .....	21
2.4.2.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri .....	23
2.4.3. Monokromatörler .....	24
2.4.4. Dedektörler .....	25
2.4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	25
2.4.5.1. Kimyasal Girişimler .....	26
2.4.5.2. Fiziksel Girişimler .....	26

2.4.5.3. İyonlaşma Girişimi .....	27
2.4.5.4. Spektral Girişimler .....	28
2.4.5.5. Zemin Absorpsiyonu .....	28
2.4.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Uygulamaları.....	32
2.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) .....	32
2.5.2. Atomik Kütle Spektrumları ve Girişimler .....	34
2.5.2.1. Spektroskopik Girişimler .....	34
2.5.2.2. İzobarik Girişimler .....	34
2.5.2.3. Atomlu İyon Girişimleri .....	35
2.5.2.4. Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimi .....	35
2.5.2.5. Matriks Etkileri.....	35
2.5.3. ICP-MS Uygulamaları.....	36
2.5.3.1. Kalitatif ve Yarı-Kantitatif Uygulamalar.....	36
2.5.3.2. Gözlenebilme Sınırları .....	36
2.5.3.3. Kantitatif Analizler .....	36
2.6. Difüze Yansıma .....	38
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
3.1. Reaktifler .....	40
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	41
3.3. Deneyin Yapılışı .....	42
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	44
4.1. Silika Partiküllerin Karakterizasyonu .....	44
4.2. Si-PADAP Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda pH Etkisi .....	50
4.3. Si-PADAP Partiküllerin Adsorpsiyonuna Cu(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	50
4.4. Si-PADAP Partiküllerin Cu(II) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi.....	52
4.5. Si-PADAP Partiküllerin Tekrar Kullanılabilirliği .....	53
4.6. Cu(II) Adsorpsiyonuna Yabancı İyon Etkisi .....	53

4.6. Si-PADAP Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonu Uygulamaları .....	54
4.6.1. Sertifikalı Referans Maddelerden Cu(II) Adsorpsiyonu .....	54
4.6.2. Çeşme Suyu ve Atık Sudan Cu(II) Adsorpsiyonu.....	57
4.7. Cu(II) İyonlarının Si-PADAP Partiküllere Adsorpsiyonu ve Kolorimetrik Tayini .....	57
4.8. Kolorimetrik Cu(II) ölçümüne PADAP Miktarının Etkisi .....	58
4.10. Kolorimetrik Cu(II) Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri.....	63
5. SONUÇLAR .....	65
KAYNAKLAR .....	68
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## ŞEKİLLER

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Silika partiküllerde gözenekli yapının oluşumu.....	7
Şekil 2.2. PADAP'a ait asit-baz dengesi.....	11
Şekil 2.3. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri.....	13
Şekil 2.4. Oyuk katot lambasının yapısı.....	15
Şekil 2.5. Oyuk katot lambasında atomun iyonlaşma mekanizması.....	16
Şekil 2.6. Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı.....	17
Şekil 2.7. Alevli atomlaştırıcının şeması.....	18
Şekil 2.8. Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	19
Şekil 2.9. Bir alevin bölgeleri .....	21
Şekil 2.10. a) Bir grafit fırının kesiti, b) L'vov platform ve grafit fırındaki durumu.....	22
Şekil 2.11. Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltici bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.12. Döteryum lambası ile zemin engellemelerinin düzeltilmesi.....	31
Şekil 2.13. ICP-MS'in bileşenleri.....	34
Şekil 2.14. Normal ve dağınık yansıma.....	39
Şekil 3.1. 5-Br PADAP'ın yapısı.....	40
Şekil 3.2. Silika partiküllerin kalsinasyon işlemi sonrası gözenekli yapısının oluşumu.....	42
Şekil 4.1. FTIR spektrumları: (a) SiO-1, (b) SiO, (c) SiO-PADAP, (d) PADAP....	45
Şekil 4.2. (a) SiO ve (b) Si-PADAP'ın SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.3. (a) SiO ve (b) Si-PADAP'ın EDX spektrumları.....	46
Şekil 4.4. Si-PADAP'ın ön görülen yapısı.....	47
Şekil 4.5. SiO-1, SiO ve Si-PADAP sıcaklık kütle kaybı ilişkisi.....	48
Şekil 4.6. SiO (a) ve Si-PADAP (b) için gözenek boyutu dağılımı.....	49
Şekil 4.7. Ortam pH'ının Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....	50
Şekil 4.8. Si-PADAP partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cu(II) başlangıç derişiminin Etkisi.....	51
Şekil 4.9. Si-PADAP partiküllerin adsorpsiyon kapasitesine Cu(II) başlangıç derişiminin etkisi (a) 0.001-0,5 mg/L aralığında (b) 1-100mg/L aralığında.....	51
Şekil 4.10. Ekstraksiyon süresinin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....	52

Şekil 4.11. Si-PADAP-Cu partiküllerin reflektans-absorbans spektrumları.....	58
Şekil 4.12. PADAP miktarının etkisi. Si-PADAP partiküllerin 10mL, 0.1 mg/L ve 10 mg/L Cu(II) ile etkileştikten sonra 550 nm'deki absorbans değerleri.....	59
Şekil 4.13. 550 nm'de R-Ro değerlerinin Si-PADAP-Cu derişimi ile değişimi.....	60
Şekil 4.14. Renk yoğunluğuna bağlı doğrusal çalışma aralığı.....	61
Şekil 4.15. Cu(II) tayini için Si-PADAP partiküllerde Cu(II) derişimine bağlı olarak renk oluşumu ( $\mu\text{g/L}$ ).....	61
Şekil 4.16. DRS ile alınan yabancı iyon etkisi.....	62
Şekil 4.17. Yabancı iyon etkisinde Si-PADAP partiküllerin renklerin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.18. eşme suyunun Si-PADAP ile pH 7 de oluşturduğu renk ile 0.5 mg/L Si-PADAP-Cu renklerinin karşılaştırılması.....	63

## ÇİZELGELER

### Sayfa

Çizelge 2.1. Çevre örneklerinde bakır tayininde kullanılan analitik yöntemler.....	3,4
Çizelge 2.2. WHO içme sularındaki limit bakır iyonu değerleri.....	5
Çizelge 2.3. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri.....	20
Çizelge 3.1. Alevli AAS cihazında analiz esnasında kullanılan parametreler.....	41
Çizelge 4.1. SiO-1, SiO ve Si-PADAP partiküllere ait elementel analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.2. SiO ve Si-PADAP'ın yapısal özellikleri.....	49
Çizelge 4.3. Cu(II) (10 mg/L) yüklü partiküllerden desorpsiyon sonuçları (n=3) .....	53
Çizelge 4.4. 2 mg/L Cu(II) iyonuna yabancı iyon etkisi (n=3).....	54
Çizelge 4.5. Si-PADAP ile sertifikalı referans maddelerden Cu(II) adsorpsiyonu (n=2).....	55
Çizelge 4.6. Sertifikalı su örneği SPS WW2 Batch 111 .....	55
Çizelge 4.7. Sertifikalı su örneği TMDA 70.....	56
Çizelge 4.8. Sertifikalı su örneği TMDA 52.3 .....	56
Çizelge 4.9. Çeşme suyu ve atık sudan Cu(II) adsorpsiyonu(n=3).....	57
Çizelge 4.10. Kolorimetrik Cu(II) tayini için analitik performans özellikleri.....	64

## KISALTMALAR

<b>AAS</b>	Atomic Absorption Spectroscopy (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi)
<b>ATR-FTIR</b>	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Azaltılmış Toplam Yansımalar Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopisi)
<b>BET</b>	Brunauer–Emmett–Teller
<b>DRS</b>	Diffuse Reflectance Spectroscopy (Difüze Yansımalar Spektroskopisi)
<b>EDX</b>	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji-Ayrımlı X-Işınları Spektroskopisi)
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Kurumu)
<b>ETAAS</b>	Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy (Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi)
<b>FAAS</b>	Flame Atomic Absorption Spectroscopy (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi)
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü IR Spektroskopisi)
<b>GFAAS</b>	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi)
<b>HCL</b>	Hollow Cathode Lamp (Oyuk katot lambası)
<b>ICP-AES</b>	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi)
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi)
<b>IPCS</b>	International Programme on Chemical Safety (Uluslararası Kimyasal Güvenlik Programı)
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
<b>LOD</b>	Limit of Detection (Gözlenebilme Sınırı)



<b>LOQ</b>	Limit of Quantitation (Tayin Sınırı)
<b>NBS</b>	National Bureau of Standards Publications (Amerika Ulusal Standartlar Bürosu)
<b>RSD</b>	Relative Standard Deviation (Bağıl Standart Sapma)
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu)
<b>SPE</b>	Solid Phase Extraction (Kati Faz Ekstraksiyonu)
<b>SRM</b>	Sertifikalı Referans Madde
<b>TGA</b>	Thermogravimetric Analyzer (Termogravimetrik Analiz Cihazı)
<b>USEPA</b>	US Environmental Protection Agency (ABD Çevre Koruma Kurumu)
<b>WHO</b>	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

# 1.GİRİŞ

Günümüzde yaşadığımız dünya hızlı endüstrileşme ve artan nüfus ile birlikte doğal çevre ve canlı yaşam yönünden önem taşıyan pek çok değer yok olmaktadır. Teknolojinin gelişimi su, toprak ve havanın kirlenmesine sebep olarak ekolojik dengeyi bozmuş ve beraberinde bir takım sorunlar getirmiştir. Bu sorunlar çevrede yaşayan canlıların sağlığını tehdit ederek gelecek kuşakları da etkileyecek duruma gelmektedir [1]. Çevre sorunlarının temelinde su, toprak ve havadan en az birinin kirlenmesi yatmaktadır [2].

Özellikle hayat kaynağı olan sularımız hem tükenmekte hem de çeşitli kirleticiler nedeniyle kirlenmektedir. Sulardaki kirlenmede önemli kirleticiler arasında ağır metal iyonları bulunmaktadır. Ağır metaller biyobozunur değildir ve bazılarının kanserojen etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle canlı organizmalar için çevrede fazla miktarlarda bulunuşları zararlı etkilere sebep olmaktadır. Sularda bulunan eser miktarlardaki bazı metaller canlı organizmalar için gerekli olduğu halde bulunması gereken fazla miktarları hayati tehlikeye neden olabilmektedir [3].

Bakır, besinlerin içerisinde bulunan vazgeçilmez bir mineral olmasına rağmen aynı zamanda içme sularında kirliliğe de neden olur. Ayrıca geniş bir ticari kullanım alanı vardır. Önceleri boru, vana ve bağlantı parçalarında kullanılırken şimdilerde alaşımlar ve kaplamalarda kullanılmaktadır. Bakır sülfat pentahidrat, yüzey sularına eklenerek alglerin kontrolünü sağlamada yardımcıdır. Genellikle su tesisatları korozyona uğramış olduğundan içme sularındaki bakır derişimi geniş bir aralıkta değişiklik gösterir. Bakır seviyesi, deveren eden veya tamamen temizlenmiş sularda düşük olma eğilimindeyken aralarda duraklayan veya kısmen temizlenmiş su örneklerinde daha değişkendir ve dikkate değer bir ölçüde yüksek olabilir (genellikle 1 mg/L'den yüksektir). Arıtılmış sulardaki bakır derişimi çoğu zaman dağıtım boyunca artar, özellikle asidik pH'larda veya yüksek karbonat içeren bazik pH'lı sularda bu artış gözlenebilir. Genelde bakırın birincil kaynağı besinler ve sudur. Bakır boru veya bağlantı parçaları içeren dağıtım sistemi nedeniyle kısmen temizlenmiş veya durgun sulardan tüketimi, önemli ölçüde

toplam günlük bakır alım sınırının aşılmasına neden olabilir. Özellikle musluk suyu ile yapılan formüllerle beslenen bebeklerde bu sınır aşımı ölümcül olabilmektedir. evre ve atık su örneklerinde bakır miktarının araştırılması ağır metal iyonlarının biyobozunur olmaması ve zararlı etkileri nedeniyle dikkat çekmektedir [4, 5, 6].

Eser elementler, örneklerin içinde farklı Őekillerde rneğin çözünmüş iyon halinde veya organik kompleksleri Şeklinde bulunabilir. Su oldukça dinamik bir yapıya sahiptir ve elementlerin buldukları ortamda farklı yükseltgenme basamaklarının veya farklı bileşiklerinin ayrı ayrı tayin edilmesi için standart bir prosedür yoktur. Bununla birlikte atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile toplam metal tayini yapılabilir [7, 8].

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Bakır

Karadaki en geniş bakır salınımı maden operasyonları, katı atıklar, kanalizasyon çalışmaları esnasında ortaya çıkar ve ayrıca volkanlar ve rüzgâr etkisi ile yayılır. En temel olarak ise cevher işleme ve atık yakma nedeni ile yayılmasıdır [9].

Cu(II) iyonu memelilerde alımı zorunlu olan elementlerden biridir. İnsan ve hayvan metabolizması için yüksek oranda alımı (havadan, sudan, topraktan, yiyecek ve içeceklerden) mide bulantısı ve kusma, akut anemi, böbrek ve akciğer hasarına sebep olabilmektedir. Ayrıca nörotokside ve kan basıncının artması gibi belirtilere sebebiyet vermektedir. Çevre örneklerinde bakır tayininde kullanılan analitik yöntemler Çizelge 2.1'de listelenmiştir [10, 11, 12].

**Çizelge 2.1.** Çevre örneklerinde bakır tayininde kullanılan analitik yöntemler

Örnek Matriksi	Analitik Yöntem	Örnek Tayin Sınırı	Geri Kazanım	Kaynaklar
Hava	Metod 730 ICP-AES	1 µg	Sapma gözlenmedi	NIOSH 1987
Hava	Metod 7029 AAS	0.05 µg	Sapma gözlenmedi	NIOSH 1987
Su, atık su	Metod 200.1 AAS/doğrudan aspirasyon	1 µg/L	7.5 ile 332 µg/L aralığında %0.9- 29.7'luk sapma	EPA 1983
Su, atık su	Metod 220.2 GFAAS	6 µg/L	-	EPA 1983
Su, atık su	Metod 200.7 CLP-M	120 µg/L 1 cm hücrede	-	EMMI 1997

ICP-AES				
<b>Su, atık su</b>	Neocuproine Spektroskopik	1 µg/L	-	Ggreenberg et. al. 1985
<b>Atık su</b>	Metod 200.1 FAAS	4 µg/L	-	EMMI 1997
<b>Su, atık su</b>	Metod 200.7 ICP-AES	25 µg/L	-	EMMI 1997
<b>Yer altı suyu, yüzey suyu ve içme suyu</b>	Metod 200.8 ICP-MS	20 µg/L	-	EMMI 1997
<b>Deniz suyu</b>	Metod 200.10 ICP-MS	7 µg/L	-	EMMI 1997
<b>Deniz suyu, körfez suyu, okyanus suyu</b>	Metod 200.13 GFAAS	5 µg/L	-	EMMI 1997
<b>Toprak, tortu çamur ve katı atık</b>	Metod 7210 AAS	20 µg/L	-	EPA 1986

### 2.1.1. Bakırın Toksik Etkisi

Dünya sağlık örgütü'nün (WHO) Uluslar arası kimyasal güvenlik programı (International Programme on Chemical Safety, IPCS) çerçevesinde kabul edilebilir ağızdan bakır alımının üst sınır aralığı yetişkinlerde kesin olmamakla birlikte günlük birkaç miligramdan fazla değildir. Hayvanlardaki zehirlenme oranı verisi insanlardaki ile karşılaştırma ölçütü olarak kabul edilebilir olmadığından bu değerlendirme sadece içme sularındaki bakırın gastronomik (mide ve bağırsak) etkilerine dayanmaktadır. Bakırın mide ve bağırsak üzerinde toksik etkisine dayanan veriler dikkatli değerlendirilmelidir çünkü 24 saatlik periyotta alınan toplam miktara bağlı olarak vücuttaki gözlenen etkileri de değişmektedir. Bakırın fazla alınımı mukozal ve merkezi sinir sistemi hasarı, böbrek ve ciğerlerde fonksiyon bozuklukları, anemi, gastrointestinal hastalıklara neden olabilmektedir [3]. Son yapılan laboratuvar çalışmalarında içme sularından alınan bakırın etkisi

kesin değildir ancak bununla birlikte uzun zaman aralığında ortaya çıkabilecek etkileri metabolik bozuklukları olan veya Wilson hastalığı taşıyıcısı olan bireyler için daha dramatik olduğu rapor edilmiştir [4, 13].

### **Çizelge 2.2.** WHO içme sularındaki sınır bakır iyonu değerleri

Kılavuz Değeri	2 mg/L
İçme Sularında Bulunma Oranı	0.005 mg/L'den – 30 mg/L
LOD	0.002 µg/L - 0.1 µg/L ICP-MS 0.3 µg/L ICP-OES 0.5 µg/L FAAS

AAS çeşitli matrislerdeki bakır analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Alevli AAS oldukça hassas ve seçici oluşu nedeniyle düşük derişimlerde (mg/L) analiz için kullanılır. Daha düşük derişimlerin (µg/L) tayini için ise GF-AAS ve ICP-MS kullanılmaktadır. ICP-MS'in ek olarak bir avantajı ise özellikle bakırın kararlı izotoplarının biyoaktifliği hakkında bilgi vermesi bakımından biyolojik çalışmalar için yararlı olmasıdır [14, 15].

## **2.2. Silika Bazlı Gözenekli Materyaller**

Silika ve alümina bazlı mezo gözenekli partiküllerin sentezi 1990'lı yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı (~1000 m<sup>2</sup>/g) ve dar gözenek boyut dağılımı nedeniyle bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. Bu özellikler pek çok bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda örneğin katalizörlerin geliştirilmesi, büyük biyolojik moleküllerin ayrılması, çevre kirliliği kontrolü gibi işlemler için potansiyel malzemelerdir.

IUPAC'a göre gözenek çapları (a) >50 nm makro gözenek, (b) 2-50 nm arası mezo gözenek ve (c) <2 nm mikro gözenek olarak sınıflandırılmaktadır [16, 17].

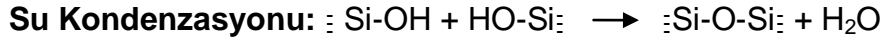
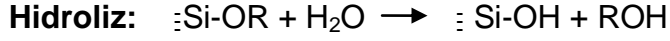
Silika bazlı mezo gözenekli, nano yapılı katalizörler ilk olarak 1992 yılında mobil araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu katalizörler, yüksek yüzey alanı ( $>700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve geniş gözenek hacmi değerlerine ( $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ); düzenli gözenek dağılımlarına ve esnek sentez koşullarına sahiplerdir. MCM-41 türü katalizörlerin gözenekleri iki boyutlu altıgen yapıda, MCM-48 türü katalizörlerin gözenekleri ise üç boyutlu kübik yapıdadır [18, 19].

Bu tür yapıların gözenekleri kristal yapıda olmakla birlikte gözenek duvarları amorf, bu nedenle hem gözenekleri hem de gözenek duvarları kristal yapıda olan zeolitlerden farklılık gösterirler. Bu tür yapılar (saf silikat formunda) benzen, karbon dioksit ve metan gibi çevre sağlığını tehdit eden bileşiklerin adsorpsiyonunda, atık su arıtımında, farmasötik ve medikal uygulamalarda ve membran üretiminde kullanılmaktadırlar [20, 21].

Son yıllarda fonksiyonlanmış mezopor yapılar kontrol edilebilir gözenek boyutu, geniş yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olması ayrıca termal ve hidrotermal yapı kararlılığı gibi oldukça ilgi uyandırıcı özellikler barındırmaktadır. Bir büyük avantajı da silika ağında fonksiyonel gruplar ile etkileşime olanak sağlayan uygun alan barındırmasıdır. Bu da istenen özellikte sorbentlerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Bu tür mezo gözenek malzemeler katalizör, fotokataliz, algılama, adsorpsiyon gibi uygulamalardan oldukça gelecek vaat etmektedir [22].

Silika mezo gözenek yapılarda mezo gözeneklerin hegzagonal şekilde yapılanması asidik pH'larda görülmektedir. Bununla birlikte kondenzasyon hızı, nötral ve bazik pH larda hidrolizden hızlı gerçekleşir.

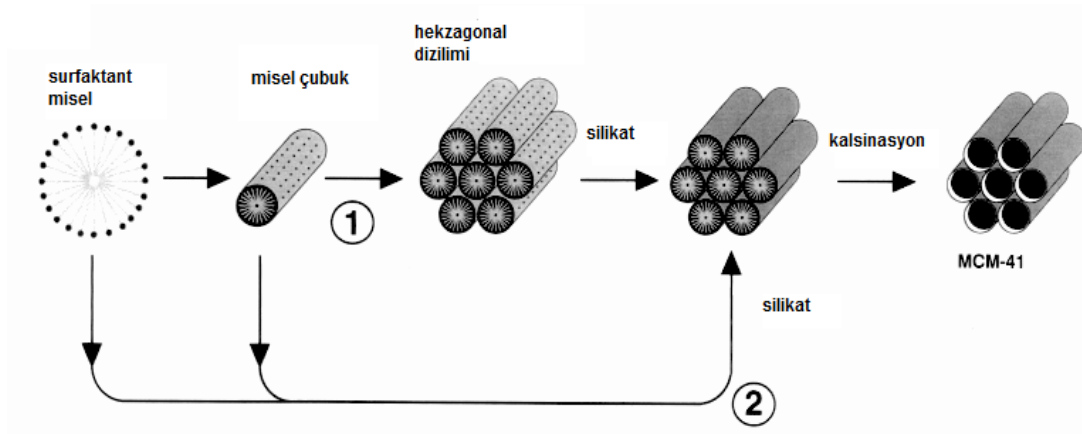
Yani inorganik/organik silika türlerinde pH, hidroliz ve kondenzasyonda kritik bir rol oynar. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri aşağıda takip eden 3 eşitlikte olduğu gibidir:



Silika üzerindeki yük pH 2 de sıfırdır, pH'ın 2 den büyük olduğu durumda ise silika türleri küçük birikmeler oluşturarak su kondenzasyonu eşitliğinde olduğu gibi  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  yapısına kondanze olur ve yüzeyindeki silanol gruplarına bağlı olarak negatif yükle yüklenir.

Mezo gözenekli silika yapılar sulu ortamda, bir yüzey aktif madde varlığında sol-gel yöntemiyle hazırlanmaktadır. Yüzey aktif maddenin türüne bağlı olarak gözenek yapısı farklılık göstermekte olup, kalsinasyon işlemi sonucunda yüzey aktif madde uzaklaştırılarak gözeneklerin açılması sağlanır (Şekil 2.1).

Silika yapılar asit katalizli ya da baz katalizli reaksiyonlarla ester bağı kopmasına bağlı olarak hidrolize edilebilirler. Si-O-Si türleri içeren ve silanol gruplarına bağlı olarak negatif yüklü olarak bir araya gelir [23, 24, 25].



**Şekil 2.1.** Silika partiküllerde gözenekli yapının oluşumu



### 2.3. Metal İyonlarının Ekstraksiyonu

Ağır metallerin canlı ortama verdikleri zarar göz önüne alındığında ağır metallerin tayin edilmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Ancak çevresel numunelerde eser miktarda bulunan ağır metallerin çevresel matristen ayrılması ve tayin edilebilecek derişimlere getirilmesi gerekmektedir [26].

Bunun için çeşitli ön deriştirme yöntemleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bunlar; *çözücünün buharlaştırılması, çözücü ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, adsorpsiyon ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu* gibi metotlardır [27].

*Buharlaştırma* işleminin deriştirme için kullanılan en basit yöntemdir. Bu yöntemde numune ısıtılarak çözücünün uzaklaştırılması yoluyla analitin zenginleştirilmesi sağlanmaktadır. Bu teknik, uçuculuğu yüksek olmayan metallere uygulanır. Yöntemin olumsuz tarafı analitle birlikte ortamda bulunan diğer türlerinde zenginleştirilmiş olması ve uçucu türlere uygulanamamasıdır.

*Adsorpsiyon* yöntemi, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması temeline dayanır [28].

Ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Bu yöntemde analit, uygun bir reaktifle uygun bir bileşik haline dönüştürülür ve katı madde üzerinde tutunması sağlanır. Bunlar aktif karbon veya başka adsorbentler olabilir [29].

*Çöktürme*, ayırma ve önderiştirme amacıyla çok fazla tercih edilmesine rağmen çökelek çözünürlüğünün az olması veya çok az miktarda çökelek oluşması gibi dezavantajları barındırır. Birlikte çöktürme, özellikle su analizlerinde yaygın olarak kullanılır ve Al, Fe, La, Mg gibi metallerin hidroksitleri genel çöktürücülerdir [30].

*Sıvı sıvı ekstraksiyonu* ayırma önderiştirme amacıyla en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde sulu faza eklenen şelatlaştırıcı reaktif, analiz edilecek metal ile kompleks oluşturur ve oluşan kompleksin sudaki çözünürlüğü az olduğundan genellikle polaritesi düşük olan hekzan, toluen, benzen gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Kompleksleştirici seçimindeki en önemli faktörlerden biri, seçilen kompleksleştiricinin söz konusu elementin tümüyle kompleks oluşturmasıdır. Hedef analitin ekstraksiyon ile bulunduğu matriks ortamından, çözücü ortamlarına geçirilmesi en çok kullanılan yöntemlerden birisidir [31].

Metal iyonlarının buldukları ortamdan uzaklaştırılması ve tayininde uygulanan yaklaşımlardan biri de *katı faz ekstraksiyonudur*. Bu ekstraksiyon yönteminde kullanılan sorbentler bir taşıyıcı matriks ve buna bağlı fonksiyonel gruptan oluşur. Matriks materyal olarak ilk uygulamalarda silika, alümina ve cam gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır [32].

Günümüzde metal iyonları ile etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplara sahip polistiren, polimetilmetakrilat gibi sentetik polimerler kullanılmaktadır. Polimerik sorbentlerin yaygınlaşmasının en önemli nedeni polimerik malzemelerin kolaylıkla üretilibilmeleri ve yapının yüzeyine uygun fonksiyonel grupların kolaylıkla modifiye edilebilmeleridir. Ayrıca önemli bir faktör olan polimer matriksin gözenek büyüklüğünün istenilen boyutlarda hazırlanabilmesidir [33,34].

Kullanılan örnek hazırlama yönteminin istenilen saflıkta analitin elde edilebilmesine olanak sağlamasının yanı sıra, mümkün olduğunca hızlı ve ekonomik olması istenir. Katı faz ekstraksiyonu bu yönde sahip olduğu önemli avantajlar sayesinde özellikle farmakoloji ve toksikoloji alanında en çok kullanılan örnek hazırlama yöntemi haline gelmiştir [35,36].

### 2.2.1 Kolorimetrik Katı Faz Ekstraksiyonu

Günümüzde örnek hazırlama birçok alanda enstrümantal analiz öncesi en önemli basamağı oluşturmaktadır. Örnek hazırlama prosedürlerinin gelişiminde örnek hazırlama basamağını mümkün olduğunca basitleştiren, ekstraksiyon ve geri kazanım basamaklarının bir arada yapılabilmesine olanak sağlayan, özellikle çevresel örnek analizlerine yönelik yöntemlerin geliştirilmesi çalışmaları dikkat çekmektedir [37].

Katı faz ekstraksiyon yöntemine bir alternatif olarak son yıllarda kolorimetrik katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmektedir. Bu yöntem sıklıkla ölçüm kitlerinde kullanılmaktadır. Kolorimetrik katı faz ekstraksiyonu istenilen tayin sınırlarında kısa sürede ve az örnek hacmi gerektirmesi gibi parametrelerin sağlanması açısından oldukça faydalıdır.

Bir katı faz üzerinde renkli kompleks oluşturulduktan sonra sorbent yüzeyinden doğrudan Difüze Yansıma Spektrometresi (DRS, Diffuse Reflectance Spectrometer) ile ölçüm alınabilmektedir.

Kolorimetrik katı faz ekstraksiyonunda kullanılan yöntemler; *kompleksleştirici ve ekstraksiyon, ekstraksiyon ve maruz bırakma, immobilizasyon ve ekstraksiyon*dur.

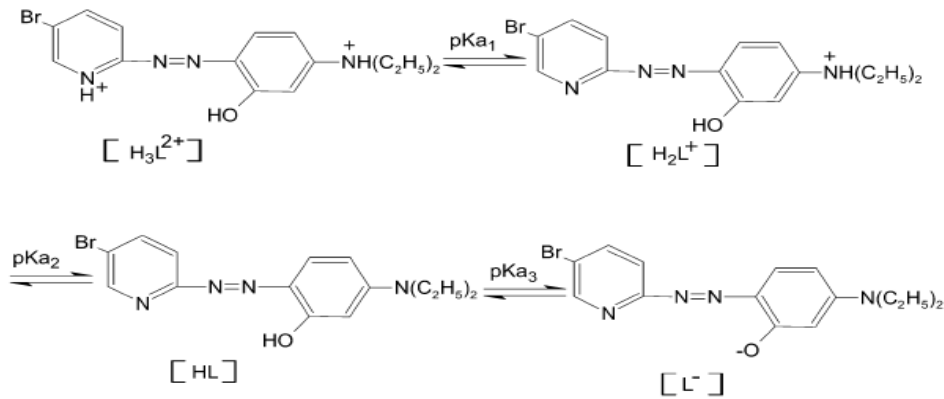
*Kompleksleştirici ve ekstraksiyon* yönteminde, analit ile kompleksleştirici çözelti ortamında etkileştirilerek analitin kararlı bir kompleksi oluşturulur daha sonra bu kompleks katı gözeneklerine adsorbe edilir.

*Ekstraksiyon ve maruz bırakma* yönteminde, analitin ekstraksiyonu katı faz membran üzerinde yapıldıktan sonra çözelti ortamında kompleksleştirici reaktifte maruz bırakılır.

*İmmobilizasyon ve ekstraksiyon* yöntemi ise kompleksleştirici reaktifin, katı faz üzerine katılanması temeline dayanır. Bu yöntemde katı faza analitin adsorpsiyonu sonucu bir renk değişimi gerçekleşirse, difüze yansıma spektrometre (DRS) kullanılarak ve Kubelka–Munk eşitliği kullanılarak nitel analiz de gerçekleştirilir [38, 39, 40].

Kolorimetrik katı faz ekstraksiyon yöntemi, ekstrakte edilen analitin destek maddesi üzerindeki kompleksleştirici ile tepkime vermesi ve doğrudan yüzeyden DRS ile ölçüm yapılabilmesini sağlayan bir yöntemdir. DRS katı destek maddelerine yüklenen örneklerin analizi için oldukça önemli bir alternatiftir ve bu yöntemde analitin tayini için desorpsiyon basamağına gerek yoktur. Analitin doğrudan destek madde yüzeyinden analizinin yapılabilmesi kolay ve rutin analizler için hızlı olduğundan oldukça pratiktir [41, 42, 43].

Kolorimetrik katı faz ekstraksiyonunda metal iyonları ile renkli kompleks oluşturan reaktifler kullanılmaktadır. 2-(5-bromo 2-pridilazo)-5-dietil amino fenol (5-Br-PADAP) Cu(II) iyonlarının spektrofotometrik tayini için kullanılan bir kompleksleştirici madde olup bu çalışmada Cu(II) iyonlarının kolorimetrik katı faz ekstraksiyonu için seçilmiştir. PADAP zayıf asidik özellikte olup ortamın pH'ına bağlı olarak yükü değişmektedir ( $pK_{a1}$ : 0.1,  $pK_{a2}$ : 2.02,  $pK_{a3}$ : 11.03). Literatürde düşük pH'larda  $H_3L^{2+}$  yapısında, pH 6 civarında ise HL yapısında olduğu ve Cu(II) ile 1:1 kompleks oluşturduğu belirtilmektedir (Şekil 2.2) [44, 45, 46].



**Şekil 2.2.** PADAP'a ait asit-baz dengesi

Literatürde silika partiküllere yüklenen kompleksleştirici ile ağır metal iyonlarının kolorimetrik kat faz ekstraksiyonu analizinde benzer çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin hekzaonal mezopor materyal ile atık sudan kolorimetrik Sb(II) iyonu tayini yapılmış ve DRS ile çalışma aralığı  $8.2 \times 10^{-9}$  ile  $1.64 \times 10^{-5}$  mol/L ve tayin sınırı  $3.37 \times 10^{-9}$  mol/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada 1-2000 µg/L derişim aralığında gözle ayırt edilebilen bir renk skalası da oluşturulmuştur. Aynı zamanda partiküllerin desorpsiyon ve yeniden kullanım performansı da incelenmiştir [47, 48].

Benzer bir çalışmada silika mezopor materyale yüklenen TSNT (1E, 1'E, 1''E, 1'''E (tetrakis(3-carboxysalicylidene))naphthalene-1,2,5,5-tetramine) kompleksleştirici maddesi ile Co ve Cu iyonlarının oluşturduğu komplekslerin renkliliklerine dayanan DRS ölçümleri yapılmış ve analitik performans özelliklerinden bazıları; tayin sınırı sırasıyla 0.52 ve 0.41 µg/L iki metal iyonu için de yaklaşık RSD değeri %5 olarak belirlenmiştir.

Son yıllarda silika partiküllerin modifiye edilmesi hem adsorpsiyon hem de kolorimetrik ölçüme dayanan metotlar ile çeşitli ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması veya tayini için yapılan çalışmalar artmaktadır. Kolay elde edilebilir ve maliyetinin düşük olması yüksek termal kararlılığı, geniş ve ayarlanabilir yüzey alanına sahip olması aynı zamanda hızlı ve güvenilir analize olanak sağlaması nedeniyle birçok çalışmada incelenmektedir. Görünür bölgede metal iyonlarının renkli komplekslerinin oluşturulması ve derişime bağlı gözle ayırt edilebilir renk yoğunluklarında değişimlerin olması hızlı ve kolay analize imkân sağlamaları bu tür materyallerin endüstriyel kullanımlarda etkin olduğunu açıklar niteliktedir [47, 48].

#### **2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektromanyetik ışığın yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Bir elementin AAS ile analizini yapmak için o elementin önce nötr hale

sonra da buhar haline getirilmesi ve bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağıtılması gerekir. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler. Burada absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizin temeli, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışığın şiddeti  $I_0$ , ortamdan çıkan ışığın şiddeti  $I$  ise  $I_0/I$  oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans ( $A$ ) ilgilenilen elementin derişimi ile doğru orantılıdır [49].

- $A = \log I_0/I = k.c.d$  (Eşitlik 2.3)

$A =$  Absorbans

$I_0 =$  Gelen ışığın şiddeti

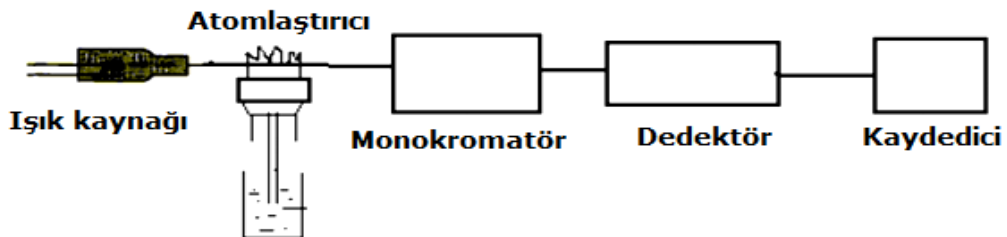
$I =$  Ortamı terk eden ışığın şiddeti

$k =$  Absorpsiyon katsayısı

$c =$  Işığı absorplayan maddenin derişimi

$d =$  Işığın geçtiği tabakanın kalınlığı

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin genel bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı dalga boyunda ışımaya yapan bir *ışık kaynağı*, örnek çözeltisi içindeki analiz elementini atomik gaz buhar bulutu haline getiren bir *atomlaştırıcı*, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir *monokromatör*, ışın şiddetini ölçen bir *dedektör*, çok sayıda elektronik devrelerden oluşan ve çeşitli sonuçların verildiği bir *göstergedir* [50].



**Şekil 2.3.** Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri [51].

### 2.4.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyona dayanan analitik yöntemler, absorpsiyon hatlarının çok dar ve elektronik geçiş enerjilerinin her element için farklı olması nedeniyle seçiciliği çok yüksek yöntemlerdir. AAS'de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyunda ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmaktadır. Atomik absorpsiyon ölçümleri, sürekli ışık kaynaklı spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri elde edilir ve genellikle eğimler küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir dalga boyu aralığında ışın yayarlar. Bu sorun, daha dar bant veren çizgi kaynaklarının kullanımıyla çözülmüştür. Kaynağın çalışma şartları, yayılan çizgilerin Doppler genişliğinin alev veya diğer atomlaştırıcılarda oluşturulan absorpsiyon pik genişliğinden daha az olacak şekilde seçilir [51].

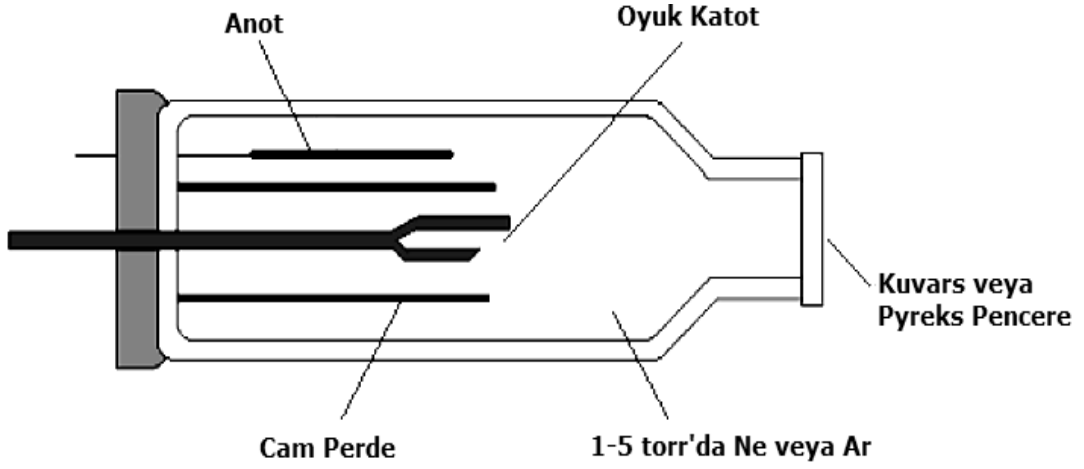
AAS'de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Oyuk katot lambaları
- Elektrotsuz boşalım lambaları
- Yüksek ışımalı lambalar
- Sürekli ışın kaynakları

#### 2.4.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır (Şekil 2.4). Katot genellikle oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Katodun çapı 3-5 mm. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam

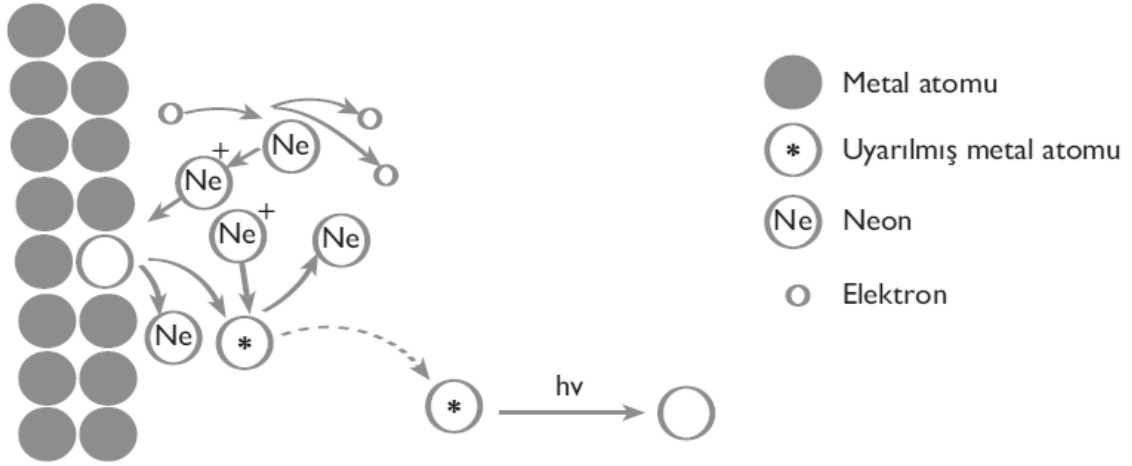
karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.



**Şekil 2.4.** Oyuk katot lambasının yapısı [51].

Eğer lambadaki anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar (Şekil 2.5). Oyuk katot lambalarında gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal atomu oluşturur bu durumdaki metallerin pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı absorplar (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.





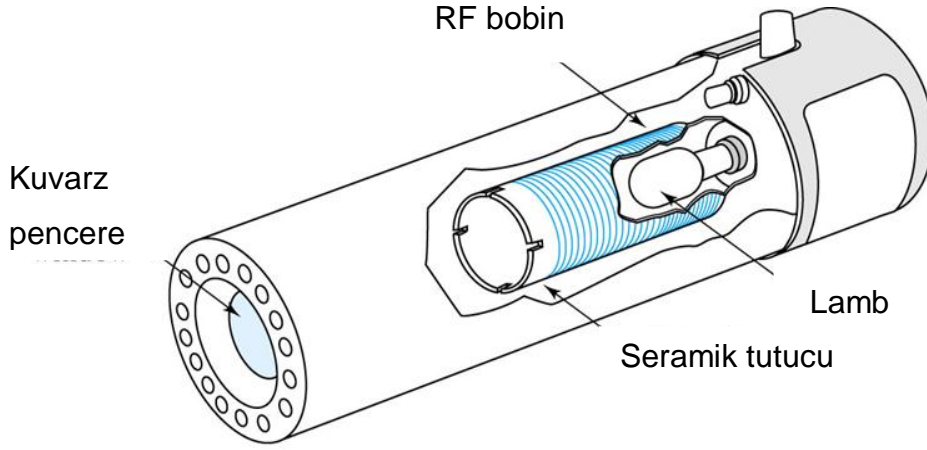
**Şekil 2.5.** Oyuk katot lambasında ışın oluşma mekanizması [51].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallerin karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler [52].

#### 2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Elektrotsuz boşalım lambaları 8-10 cm uzunluğunda, 0.5-1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jenaratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watt'a kadar bir güçle uyarılır (Şekil 2.6).

Elektrotsuz boşalım lambaları özellikle vakum UV bölgede büyük avantaja sahiptir, çünkü bu bölgede tayin edilen elementler için uygun ışın kaynağı yoktur. Ayrıca yine bu bölgede hava, alev ve merceklerin absorpsiyonu ve aynaların zayıf yansıtma özellikleri nedeniyle yüksek ışın şiddeti oldukça önemlidir. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır.



**Şekil 2.6.** Elektrotsuz boşalım lambasının yapısı [51].

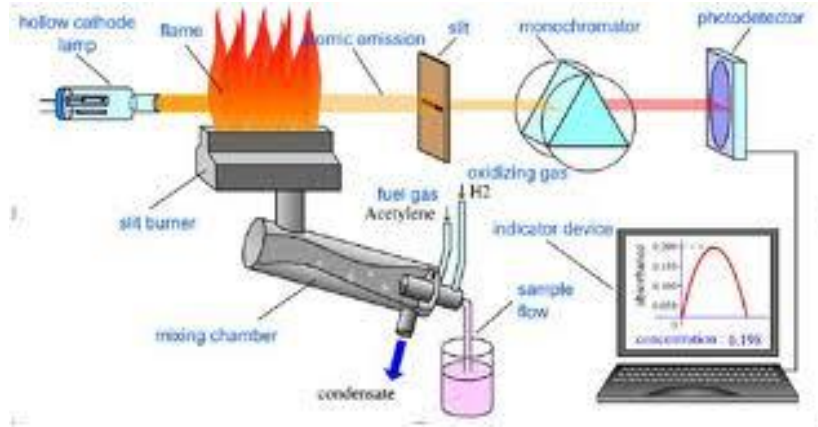
Elektrotsuz boşalım lambaları atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır hatta birçok element için diğer ışın kaynaklarının yerini almaktadır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için elektrotsuz boşalım lambaları kullanılır [51].

#### **2.4.2. Atomlaştırıcılar**

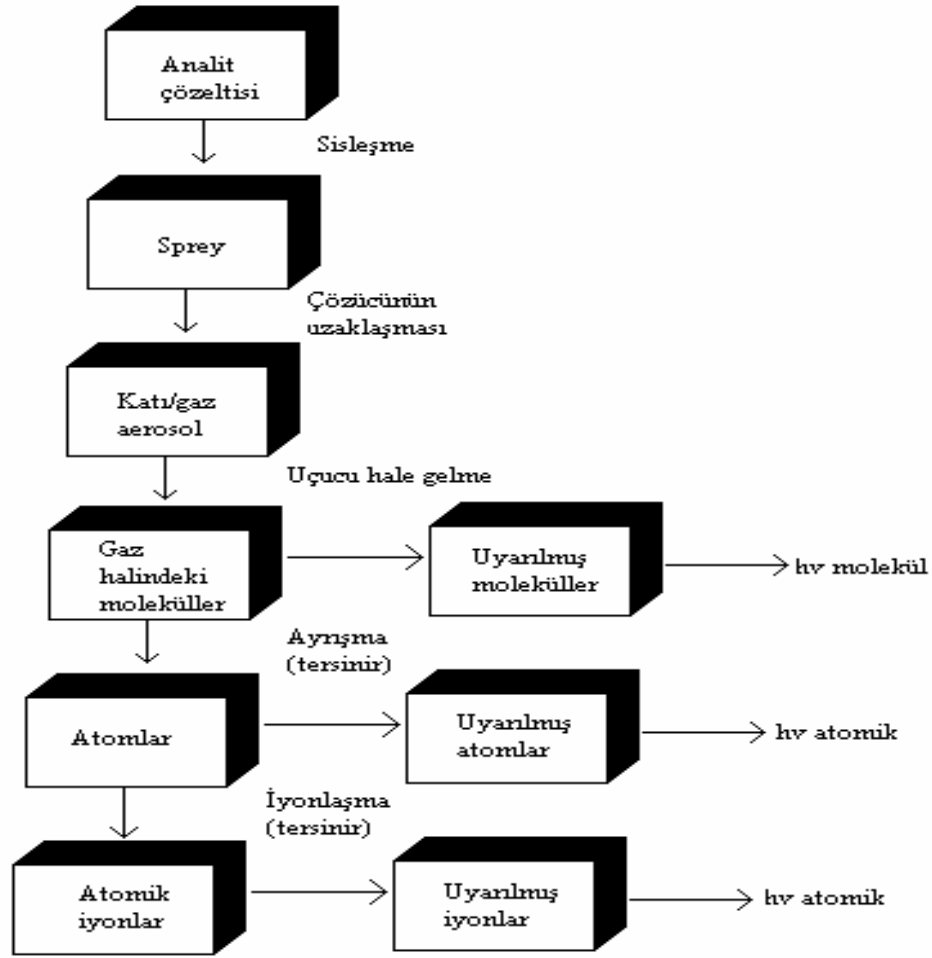
Bir atomlaştırıcının (absorpsiyon hücresinin) en önemli görevi, bir örnekte termal seviyede bulunan iyon ve moleküllerden analiz edilecek elementin atomlarını oluşturmaktır. Işın kaynağından gelen emisyon atomlaştırıcıdan geçirildiğinde bir kısmı termal ayrışma sonucu oluşturulan atomlar tarafından absorplanır. Bu nedenle AAS'de bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve elektrotermal olmak üzere ikiye ayrılır [50].

### 2.4.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar (FAAS)

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür (Şekil 2.7). Örnek çözeltisi aleve püskürtüldüğü zaman oluşan ilk olay çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar (örneğin tuz kristalleri) ısı etkisi ile değişikliklere uğrar. Organik bileşikler yanarken inorganikler buharlaşır ve oluşan gaz moleküller atomlarına ayrılırlar. Bir alevde tayin edilen elementin ve örnekteki diğer elementlerin atomlarından başka CO, CO<sub>2</sub>, C, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H, OH, NO, NO<sub>2</sub> gibi çeşitli yanma ürünleri de bulunmaktadır ve bunlar bazen aşırı miktarda olabilir. Ayrıca alevde çeşitli türler arasındaki denge tepkimeleri sonucunda yeni bileşikler oluşur. Eğer iki ayrı denge tepkimesi sonucu aynı ayrışma ürünü oluşuyorsa, tepkime ürünlerinin kısmi basıncı nedeniyle bu iki tepkime birbirini etkileyecektir. Ayrışmanın bu şekilde zayıflamasından başka analit atomlarının derişimi iyonlaşma ve/veya başka bir anyonla tepkimeye girmesi ile de etkilenebilir. Bu nedenle alevdeki olaylar son derece karmaşıktır. Şekil 2.8'de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Alevli atomlaştırıcının şeması



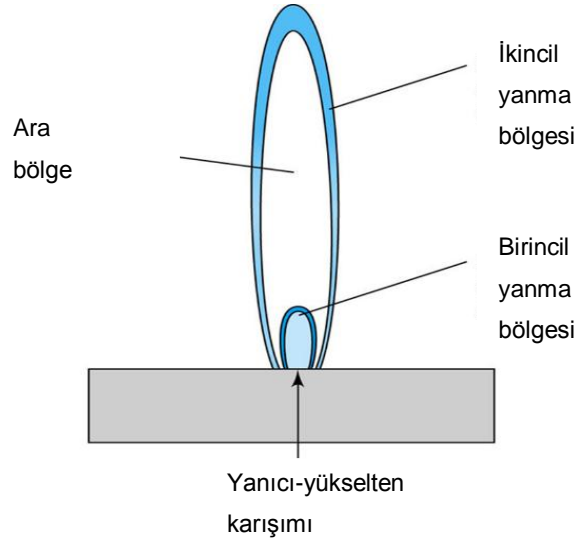
**Şekil 2.8.** Alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler [51].

Çözeltilerde bulunan farklı maddeleri atom haline getirmek için farklı miktarda enerji gereklidir. Alev tarafından sağlanan enerji miktarı, alev sıcaklığıyla doğrudan orantılıdır. Alev sıcaklığındaki küçük değişiklikler yakıcı gazın, alevi besleyen yanıcı gaza oranını değiştirerek ayarlanabilir. İyi bir absorpsiyon ölçümü, atomlaşmanın tam olarak gerçekleştiği durumda yapılmalıdır. Bu nedenle alev atomlaşmanın tam olmasını sağlamalı ve analiz elementinin alev gazlarının tutuşma ürünleriyle ya da örnekteki bileşenlerle ikincil reaksiyonlarından kaçınılmalıdır. Alevin yükseltgen ya da indirgen karakteri oldukça önemlidir. Ayrıca AAS'de kullanılan alev, optik olarak geçirgen olmalıdır yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve atomlaşma verimi yüksek olmalıdır. Çizelge 2.3'de AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

<b>Yanıcı Gaz</b>	<b>Yakıcı Gaz</b>	<b>Maksimum Sıcaklık (°C)</b>
<b>Doğal Gaz</b>	Hava	1800
<b>Propan</b>	Hava	1900
<b>Hidrojen</b>	Hava	2000
<b>Asetilen</b>	Hava	2300
<b>Hidrojen</b>	Oksijen	2700
<b>Hidrojen</b>	Nitroz oksit	2650
<b>Propan</b>	Nitroz oksit	2650
<b>Asetilen</b>	Nitroz oksit	2800
<b>Asetilen</b>	Nitroz oksit	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılır. Nitroz oksit-asetilen alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen ısısal olarak daha kararlı elementler için kullanılabilir. Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri de önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir.



**Şekil 2.9.** Bir alevin bölgeleri [51].

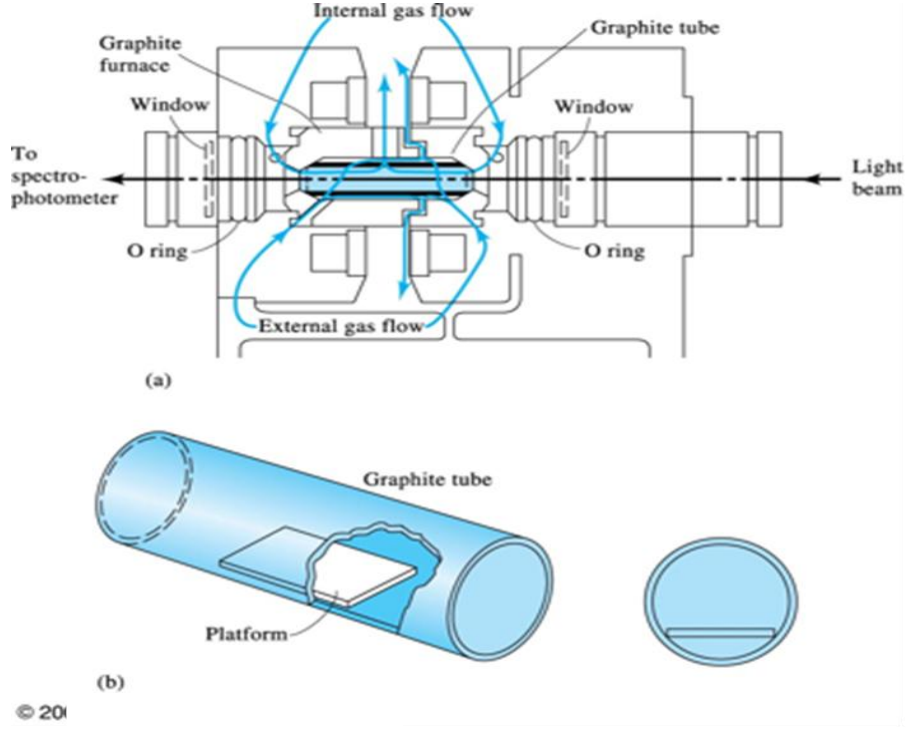
Tipik bir alevde (Şekil 2.9) *birincil* ve *ikincil yanma* ve *ara yanma* bölgeleri vardır. Bu bölgelerin görünümü ve bağlı büyüklüğü yanıcı/yakıcı oranına olduğu kadar, yanıcı ve yakıcının tipine de bağlıdır. Alevde element derişiminin en yüksek olduğu alev yüksekliği bulunup, bu bölgenin ışık yolu üzerine çakıştırılması gerekir. Maksimum sıcaklık birincil yanma bölgesinin biraz üzerinde gözlenir. Örneğin; doğal gaz/hava alevinde maksimum sıcaklık 1830 °C de gözlenir. Bir hidrokarbon alevinde birincil yanma bölgesi; C<sub>2</sub>, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi renklidir. Bu bölgede ısıl olarak dengeye ulaşılmadığı için alev spektrofotometresinde nadiren kullanılır. İkincil bölgede ise iç merkezin ürünleri, kararlı moleküller olan oksitlere dönüşür [51].

#### 2.4.2.2. Elektrotermal Atomlaştırmacılar (ETAAS)

Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırmacı grafit fırındır. Grafit fırın, grafitten yapılmış 2 cm uzunluğunda ve 0.5-0.8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür.

Fırın uçlarına uygulanan düşük gerilim (10 V) ve yüksek akımda (400 A) ısıtılır. Grafitin yanmaması için ortamdan sürekli olarak bir asal gaz veya azot geçirilir.

Alevsiz atomlaştırıcılarda örnek daha uzun süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir.



**Şekil 2.10.** a) Bir grafit fırının kesiti, b) L'vov platform ve grafit fırındaki durumu [51].

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde, elektrotermal atomlaştırıcılara örnek çözeltisi, küçük bir delikten enjekte edilir ve uygulanan ısıtma programları ile örneğin atomlaşması sağlanır. Bu ısıtma programında, kurutma basamağı adı verilen birinci basamakta, çözücü buharlaştırılır. Bunun için fırın, 30 saniye süreyle çözücünün kaynama noktasının biraz üstündeki bir sıcaklıkta tutulur. Sulu çözeltiler için bu sıcaklık genellikle 110 °C olarak seçilir.

Külleme basamağı denilen ikinci basamakta ise, çözeltilerde bulunan tüm uçucu bileşenler ve organik maddeler buharlaştırılır. Özellikle uçuculuğu fazla olan elementlerin analizinde bu basamak çok kritiktir. Çünkü sıcaklığın fazla artırılması, ilgilenilen elementin de atomlaşma öncesi ortamdan uzaklaşmasına yol açar.

Örnek çözültisinin özelliklerine göre bu sıcaklık, 350-1200 °C arasında seçilir ve fırın 45 s süreyle bu sıcaklıkta tutulur.

Üçüncü basamakta, yani atomlaşma basamağında fırın, ilgilenilen elementin gaz halinde atomlarının elde edildiği sıcaklığa ısıtılır. Analizi yapılacak elemente göre fırın bu basamakta, 2000-3000 °C arasında bir sıcaklıkta tutulur. Örnekteki elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülür. Sinyaller genellikle bir yazıcı kullanılarak alınır ve değerlendirme için pik yüksekliği veya pik alanları ölçülür. Son basamak olan temizleme basamağında sıcaklık, maksimum değerine çıkarılarak grafit fırın içindeki tüm atıkların uzaklaşması sağlanır.

#### **2.4.2.3. Özel Atomlaştırma Teknikleri**

Atomik absorpsiyon tekniklerinde en yaygın numune verilme teknikleri alev ve elektrotermal atomlaştırıcılar olmasına rağmen başka atomlaştırma yöntemleri de geliştirilmiştir.

##### **Hidrür Yöntemi**

Başta arsenik olmak üzere, periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarında bulunan Se, Sb, Bi, Ge, Te, Sn ve Pb gibi elementlerin asidik ortamda sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ile oluşturdukları uçucu hidrürlerden yararlanılarak, bu elementlerin atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılabilir.

Hidrür oluşturma tekniğinin iki temel avantajı vardır:

- Analit örnek matriksinden uzaklaştırılır. Bu da birçok girişimi önler.
- Gözlenebilme sınırı grafit fırında elde edilenden daha düşüktür.

##### **Soğuk Buhar Yöntemi**

Civanın buhar basıncı düşük ve difüzyon hızı yüksektir. Gözlenebilme sınırını düşürmek ve moleküler absorpsiyon, saçılma gibi önemli engellemelerin önüne geçmek için soğuk buhar yöntemi uygulanmaktadır. Burada çözültide bulunan



Hg<sup>2+</sup> iyonları asitli ortamda SnCl<sub>2</sub> veya NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile elementel cıvaya dönüştürülür. Oluşan cıva atomları hava, argon gibi taşıyıcı gazla absorpsiyon hücresine gönderilir. Atomların absorpsiyon ortamında daha uzun süre kalmasını sağlamak için grafit fırın veya alev yerine 10-15 cm uzunluğunda özel kuvarz hücreler kullanılmaktadır. Bu yöntemle 1 µg/L miktarında cıvayı kolayca tayin edebilmek mümkündür. Ayrıca matriks engellemelerinin de önüne geçilmiş olur.

### **2.4.3. Monokromatörler**

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır. AAS'nin elementleri ayırma ve spektral engellemeleri önleme yeteneği monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambasının yaydığı emisyon hatlarının genişliğine ve tayin elementinin absorpsiyon hatlarının genişliğine bağlıdır. Monokromatörün esas görevi tayin elementinin rezonans hattını, oyuk katot lambasının yaydığı diğer hatlardan ayırmaktır.

Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boyuna ayırma bileşeni (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerden oluşur. Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynağından çıkarak monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın oranını kontrol eder. Geniş giriş yarığı kullanılabildiğinde ışın enerjisinin daha büyük miktarı dedektöre ulaşır. Bu durumda gürültü, sinyale oranla küçüldüğünden sinyal kararlıdır, kesindir ve düşük derişimler ölçülebilir [49].

#### **2.4.4. Dedektörler**

Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan optoelektronik bileşene detektör denir. Bir detektörün ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddetiyle doğru orantılı bir sinyal üretmesi, üzerine düşen ışığa cevap verme, yani sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir. Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır. Fotovoltaik detektörlerde ışık, Se veya Si gibi bir yarı iletken madde tarafından absorplandığında, iletkenlik bandına geçen elektronlar nedeniyle, bu yarıiletkenle temasta olan bir metal film (Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur. PbS, CdSe ve CdS gibi yarı iletken maddelerle ise fotoiletken detektörler yapılır. Bu tür detektörlerde, ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddetiyle orantılı bir elektrik akımı oluşturur. Fototüp adını alan ikinci tip detektörlerde ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Fotoçoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tip detektörlerde ise, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

#### **2.4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler**

AAS'de nicel tayinlerde örneğin derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğundan bağıl bir yöntemdir. Bu nedenle örneğin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin girişimleri olmak üzere 5 kısma ayrılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler ise doğrudan sinyale etki eder.

#### 2.4.5.1. Kimyasal Girişimler

*Kimyasal girişimler*, atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması, atom derişiminin azalmasına, dolayısıyla absorbands değerinin gerekenden daha küçük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler, atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Alüminyum ve demir, düşük sıcaklıktaki alevlerde kararlı  $Al_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  türü oksitler oluştururlar. Ayrıca bor, titan, tungsten, uranyum, vanadyum ve zirkonyum da bu tür oksitler oluştururlar. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Örneğin hava-asetilen alevi yerine  $N_2O$ -asetilen alevi kullanılarak ortamdaki oksijen derişimi azaltılabilir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşenlerden biri ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasını engeller.

#### 2.4.5.2. Fiziksel Girişimler

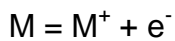
*Fiziksel girişimler*, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül kütlesi gibi fiziksel özelliklerinin, örnek ve standart çözeltide farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Bu özellikler damlacık boyutunu belirler. Eğer bir çözeltilerin viskozitesi ve özgül kütlesi fazla miktarda tuz eklenmesiyle artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, dolayısıyla bunun doğal bir sonucu olarak da aleve ulaşılan örnek miktarı azalır. Örneğin; analiz edilen örnekte, tayini istenen elementin yanında %1 kadar tuz içeriği bulunuyorsa, bu durum aynı derişimdeki tuz içermeyen çözeltilisinin gösterdiği sinyalden farklı bir değerin elde edilmesine sebep olacaktır (matriks etkisi). Bunu önlemek için örnek ve standartlar aynı çözeltide hazırlanmalı ve tuz içeriği %0.5'in altında olmalıdır. Organik çözücüler kullanıldığında ise sinyalde bir artış gözlenir. Çoğu organik çözücünün viskozitesi ve özgül kütlesi sudan daha küçüktür ve dolayısıyla bunlar aleve kolaylıkla püskürtülürler. Daha düşük olan yüzey gerilimi sisleşmenin daha iyi olmasına yol açar ve sonuçta birim zamanda aleve daha fazla örnek ulaşır.

Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bunun için ya örnek seyreltilir ya da standart çözelti de aynı matriks içinde hazırlanır. Eğer bu şekilde fiziksel girişimler giderilemiyorsa, bu durumda standart ekleme yöntemi uygulanır. Fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmazlar.

#### 2.4.5.3. İyonlaşma Girişimi

*İyonlaşma girişimi*, atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boyunda olmadığından, iyonlaşma sonucu, beklenen absorbanstan daha küçük değerler elde edilir. İyonlaşma çoğunlukla atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. İyonlaşma sonucunda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağı için duyarlılık da azalır. Özellikle periyodik çizelgedeki alkali ve toprak alkali elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjisine sahiptirler ve bunlar atomlaşma sıcaklığında iyonlaşırlar. Bu tür elementler için alevli atomlaştırıcılarda hava/asetilen alevi yerine, daha soğuk olan hidrojen/hava veya propan/hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi bir ölçüde de olsa çözüm olabilir, fakat atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği ve önemli kimyasal girişimler ortaya çıkabileceği için kesin bir çözüm yolu değildir.

İyonlaşma girişimini azaltmanın bir başka yolu ise, standart ve örnek çözeltilerine; lityum, sodyum veya potasyum gibi iyonlaşma enerjisi düşük bir başka elementin aşırısının eklenmesidir. Bu ekleme sonucu metalin iyonlaşması ile ilgili olan;



dengesi (M = nötral atom, M<sup>+</sup> ise onun iyonik halidir.) eklenen alkali metallerin iyonlaşması sonucu açığa çıkan elektronlar nedeniyle sola kayar ve böylece analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde önlenmiş olur.

#### 2.4.5.4. Spektral Girişimler

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde *spektral girişimler*, atomlaştırıcıdaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalga boyunda ışık absorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar, çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri büyür. Spektral girişimler; ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden de kaynaklanabilir.

Elementlerin oldukça dar olan absorpsiyon hatları nadiren de olsa birbiriyle çakışabilir. Spektral girişimlere neden olabilecek bu tür çakışmalara örnek olarak; Sb ve Pb için 217.0 nm, Sb ve Cu için 217.9 nm, Sb ve Ni için 231.1 nm, Fe ve Mn için 279.5 nm, Fe ve Mg için 285.2 nm, Fe ve Ni için 352.4 nm, Pb ve Co için 241.2 nm, Hg ve Mg için 285.2 nm, Zn ve Fe için 213.9 nm, Cr ve Os için 290.0 nm, Ge ve Ca için 422.7 nm, Al ve V için ise 308.2 nm'deki hatlar verilebilir. Bu tür çakışmanın önüne geçmenin en kolay yolu, analiz edilen elementin diğer element ile çakışmayan başka bir hattını kullanmaktır. Diğer taraftan, atomlaştırıcıdaki türlerin yaydığı ışığa, analiz için seçilen ile aynı dalga boyunda ise böyle bir durumda negatif hata meydana gelir, çünkü dedektöre ulaşması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri küçülür. Bunu önlemek için dedektörün bu frekans dışındaki ışıklarını algılamaması sağlanmalıdır. Bu amaçla dedektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücüsünün frekansına ayarlanır.

#### 2.4.5.5. Zemin Absorpsiyonu

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynağı, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Bu tür istenmeyen etkiler *zemin absorpsiyonu* olarak bilinir ve

bunlar absorbans değerlerinde gerçek olmayan artışlara neden olarak analiz sonuçlarının hatalı bulunmasına yol açarlar.

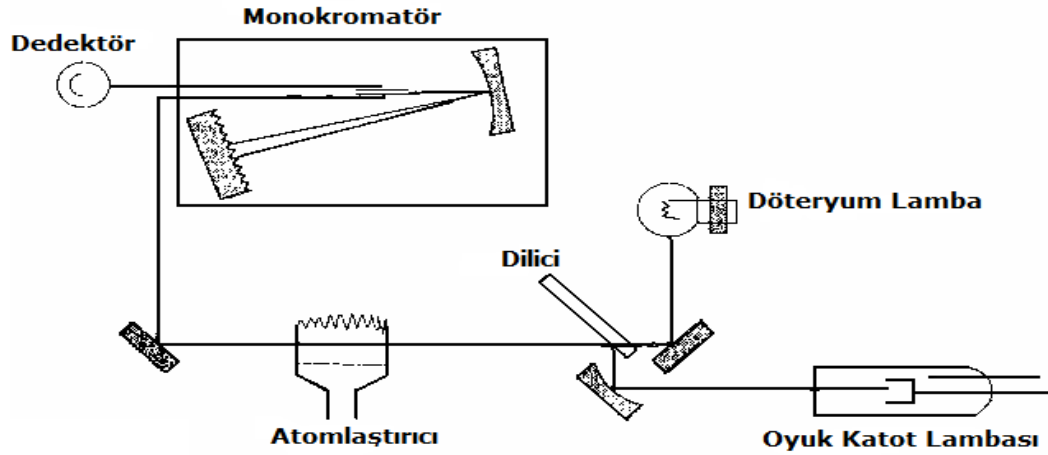
Atomlaştırıcıda bulunan molekül veya radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle de grafit fırın atomlaştırıcılarda, önlenmesi gereken önemli bir girişim türüdür. Kolaylıkla atomlaşan bir element, zorlukla atomlarına ayrılan bir matriks varlığında düşük sıcaklıklarda tayin edildiğinde, alevde çok sayıda molekül oluşabilir. Ayrıca matrikste yüksek derişimde bulunan bir element alev gazları ile oksit molekülleri veya hidroksit radikalleri oluşturabilir. Bunlar elementin atomlaşma sıcaklığında bile bozunmayarak oyuk katot lambasının yaydığı ışığı absorplarlar. Bu durumda incelenen element ile molekül aynı spektral aralıkta absorpsiyon yapıyorlarsa, doğal olarak bir girişim söz konusu olacaktır. Örneğin; hava/asetilen alevinde baryumun rezonans hattı CaOH radikalinin bandı ile 553,6 nm'de çakışır, yani baryum analizinde kalsiyum girişime neden olur. Bu sorun, CaOH radikalinin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yakıcı gaz olarak hava yerine nitroz oksit seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Moleküler absorpsiyon ve ışığın tanecikler tarafından saçılması, grafit fırın atomlaştırıcılarla yapılan analizlerde birim hacimde bulunan tanecik sayısı daha fazla olduğu için daha fazla girişime yol açarlar. Moleküler absorpsiyonun atomik absorpsiyona etkisi, düşük atomlaşma sıcaklıklarında bileşik ve radikallerin tam olarak ayrışmaması nedeniyle artar. Bunun yerine AAS'de nitroz oksit/asetilen alevi kullanmak bu sorunu çözer. Ayrıca analiz elementinde kayıp olmaksızın uygulanabilecek yüksek bozunma sıcaklığı veya uygun bir kimyasal önışlem ile atomlaşma basamağından önce moleküler matriks giderilmelidir.

Bütün zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorbans değeri ölçülüp, girişimden doğan absorbans bundan çıkarılmaktadır. Zemin etkilerinin düzeltilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler; *çift hat yöntemi*, *sürekli ışık kaynağı kullanımı*, *Zeeman etkisi yöntemleridir*.

*Çift hat yönteminde*, önce analiz elementinin atomik absorpsiyonda tayininde kullanılan dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm, analiz elementinin absorpsansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorpsanslarının toplamıdır. İkinci ölçüm ise, analiz elementinin absorplama yapmadığı yakın bir dalga boyunda gerçekleştirilir. İkinci ölçüm, sadece zemin absorpsansına ait olup, birinciden çıkarıldığında düzeltilmiş sinyal olarak örneğin gerçek absorpsans değeri elde edilir.

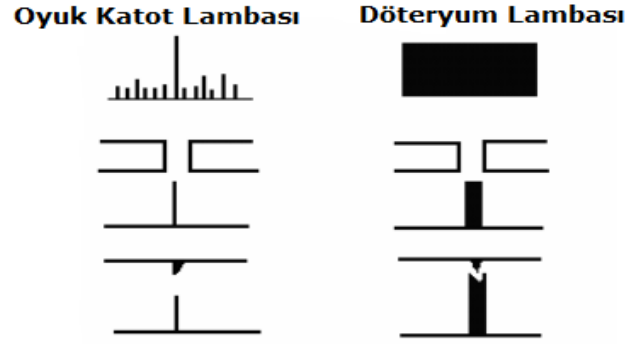
*Sürekli ışın kaynaklı zemin düzeltme yönteminde*, spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışınma yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Bu ışın kaynağı ile spektrofotometrenin spektral genişliği (0.2-0.7 nm) içinde zemin absorpsiyonu ölçülür. Temel bir ışın kaynağıyla elementin rezonans hattındaki toplam absorpsans değeri ölçülür. Şekil 2.11'de sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi şematik olarak gösterilmiştir. Burada dilicinin görevi, oyuk katot lambasından ve sürekli ışın kaynağından gelen ışının atomlaştırıcıdan sıra ile geçmesini sağlamaktır.



**Şekil 2.11.** Sürekli ışın kaynaklı zemin düzelticili bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin şematik gösterimi [51].

Şekil 2.12'de döteryum lambası kullanılarak zemin engellemelerinin düzeltilmesi gösterilmiştir. Slit genişliği belirli bir aralıkta tutularak sürekli ışın kaynağından gelen ışının örnek atomları tarafından absorplanan kesrinin önemsiz bir miktarda

olması sağlanır. Öte yandan oyuk katot lambasından gelen dar emisyon hattı analiz elementinin absorpsiyonu yanında zemin absorpsiyonundan da etkilenirken sürekli ışın kaynağının geniş emisyon bandı yalnız zemin absorpsiyonundan etkilenir. Sürekli ışının absorpsiyonu (zemin absorpsiyonu) oyuk katot lambasının absorpsiyonundan (zemin+atomik absorpsiyon) çıkarıldığında düzeltilmiş atomik absorpsiyon değerleri elde edilmiş olur.



**Şekil 2.12.** Döteryum lambası ile zemin engellemelerinin düzeltilme [51].

Bir atomik spektral hattın kuvvetli manyetik alan etkisinde birbirinden az farklı dalga boylarında bileşenlere ayrılmasına *Zeeman etkisi* denir. Bu bileşenler  $\pi$  ve  $\sigma$ 'dır. Oyuk katot lambası manyetik alan içinde olmadığından, yaydığı ışığa tek dalga boyundadır. Analiz elementinin absorpsiyon hattının  $\pi$  bileşeni oyuk katot lambasının yaydığı ışığa ile aynı dalga boyunda fakat manyetik alana paralel yönde polarize ışığı absorplayabilir. Oyuk katot lambasına gelen ışığa  $\pi$  bileşeni ile aynı yönde polarize ışık ise, bu ışık analiz elementinin atomları ve zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Fakat oyuk katot lambasının ışınması manyetik alana dik yönde polarize bir ışık ise, aynı dalga boyunda olduğu halde, analiz elementinin atomları tarafından absorplanamaz, sadece zemin engellemesine neden olan türler tarafından absorplanır. Monokromatöre ardarda ulaşan iki absorpsiyon arasındaki fark ölçülerek doğru absorpsiyon değeri elde edilir [49].



#### **2.4.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinin Uygulamaları**

Atomik absorpsiyon spektrometri 60'dan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir araçtır. Metalik olmayan elementlerin rezonans çizgileri genellikle 200 nm'nin altında bulunur. Ancak spektrometrinin vakumda olması koşulunda ölçümleri gerçekleştirilebilir. Birçok element için alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/mL veya 0.001-0.020 µg/mL aralığında bulunur. Normal koşullarda alev absorpsiyon analizlerle ilgili bağıl hata %1-2 büyüklüğündedir. Spesifik önlemlerle bu rakamlar binde bire kadar düşürülebilir [51].

#### **2.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)**

1980'lerin başından beri ICP-MS, birçok element için düşük gözlenebilme sınırları, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliğiyle en önemli tekniklerden biri olarak gelişmektedir [50].

Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri argonun birinci iyonlaşma enerjisinden (15.76 eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde pozitif iyonlara dönüşürler.

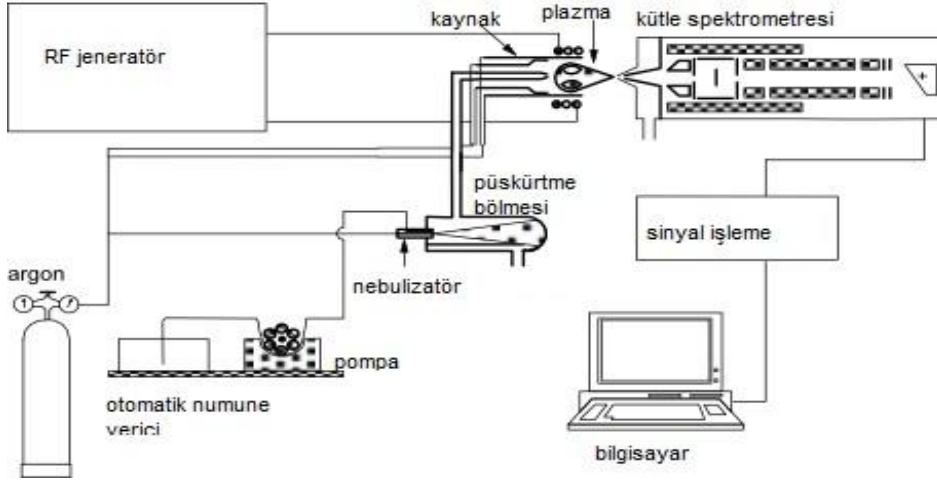
Analiz edilmek istenen örnekteki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektrometreye gönderilirler ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçülürler. Analizler beş ana basamaktan oluşur:

- Örneği aerosol olarak verme
- Atomlaşma
- Oluşan atomların büyük bir kısmının, iyon akımlarına dönüşümü
- Oluşan iyonların kütle/yük oranlarına (m/z) göre ayrılması
- Uygun bir dedektörle iyonların ürettiği akımın ölçülmesi

ICP-MS, çok sayıda elementi aynı anda analiz edebilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta geçiş metali elementleri olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. ICP-MS cihazı ile analizi yapılabilen elementler: Se, Fe, B, Ca, Mn, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Sb, Na, Co, Mg, Y, Hg, Al, Sn, Au, Ag, As, Ba, Bi, Cs, Ga, Hf, Mo, Nb, Rb, Sc, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr, La, P, Tl, K, Li, Be, Ge, Br, Ru, Rh, Pd, In, Te, I, Re, Os, Ir, Pt, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, T olarak sıralanabilir [49].

Çözeltideki örneklerin analizinde otomasyona uygun olması ve yüksek numune hacmine izin vermesi gibi özellikleri nedeniyle oldukça önemli bir cihazdır. Nitekim bir ICP-MS cihazının örnek hacmi gerekli konsantrasyon düzeylerinde ve hassas olarak bazı faktörlere bağlı olarak, bir kaç dakika içinde, genellikle olarak 20-30 elementin analizini mümkün kılmaktadır. Ayrıca örnek çözeltilerinden doğru bir blank spektrumun çıkarma ve kaydetme, seyreltme ile dinamik aralık ayarı, iç standart ekleme kolaylığı gibi avantajlar içermektedir [54].

Çözeltiler için numune verme sistemi klasik ya da ultrasonik bir sisleştircidir ve numune bir ICP hamlacına gönderilir, hamaç atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak iş görür. Bu cihazlarda pozitif metal iyonları klasik bir ICP hamlacında üretilir. Diferansiyel bir pompa yardımıyla kuadrapol kütle spektrometreye iletilir. Bu şekilde elde edilen spektrumlar var olan bütün elementler için bir dizi izotop pikinden oluşur. Bu spektrumlar numunede bulunan elementlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılır. Miktar tayini analit için iyon sayımının bir iç standart için iyon sayımına oran ile derişim arasında çizilen bir kalibrasyon eğrisi aracılığıyla yapılır. Analizler izotop seyreltme tekniğiyle de yapılabilir.



**Şekil 2.13.** ICP-MS'in bileşenleri

## 2.5.2. Atomik Kütle Spektrumları ve Girişimler

Optik olarak belirleme yerine ICP ile kütle spektrometrik belirleme kullanmanın avantajlarından biri, kütle spektrumlarının basit ve değerlerinin kullanılabilir olmasıdır. Bu özellik nadir toprak elementleri için çok önemlidir.

### 2.5.2.1. Spektroskopik Girişimler

*Spektroskopik girişim*, plazmadaki iyonik türle analit iyonu aynı  $m/z$  değerine sahip olduğunda oluşur. Böyle girişimler dört grupta incelenir.

### 2.5.2.2. İzobarik Girişimler

İzobarik türler aynı kütleye sahip izotopları içeren elementlerdir. Kuadrapol kütle spektrometlerinin kullanıldığı atomik kütle spektrometride izobarik türler, kütleleri bir birimden daha az farklı olan izotoplardır. Daha yüksek ayırma güçlü cihazlar, daha küçük farkları tolere eder.

### **2.5.2.3. Çok Atomlu İyon Girişimleri**

Plazma içindeki ve matriks ya da atmosferdeki türlerin etkileşmelerinden oluşan çok atomlu türlerin yarattığı problem izobarik girişimlerden çok daha ciddidir. Sonuçta çok sayıda moleküler iyon oluşabilir ve büyük olasılıkla girişim yapar. Bunların bazıları bir tanık ile düzeltilebilir. Diğerleri için ise farklı bir analit izotopu kullanılmalıdır. Örneğin,  $^{56}\text{ArO}^+$  poliatomik yapısı  $^{56}\text{Fe}$  elementine girişim yapmaktadır.

### **2.5.2.4. Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimi**

ICP-MS'deki en büyük girişimlerden biri, analitin kendisi, matriks bileşenleri çözücü ve plazma gazlarının oluşturduğu oksit ve hidroksitlerin sebep olduğu girişimdir. Bu türlerden oluşan pikler analit iyonlarının pikleri ile üst üste gelebilir. Plazma içinde oksit ve hidroksitlerin oluşumunun azaltılması bu değişkenleri ayarlayarak giderilebilir.

### **2.5.2.5. Matriks Etkileri**

ICP-MS'de bozucu madde derişimleri 500-1000  $\mu\text{g/mL}$ 'den daha büyük olduğunda, matriks etkisi söz konusu olabilir. Bu etki, genellikle analit sinyalini zayıflatır. Matriks etkisi, daha seyreltik çözeltiler kullanılarak, numune verme işlemini değiştirerek ya da birbirlerini etkileyen türleri ayırarak en aza indirilebilir. Aynı zamanda bir iç standart kullanımı ile de matriks etkisi büyük ölçüde giderilebilir. Bu, analitle aynı kütleye ve aynı iyonlaşma potansiyeline sahip bir iç standart elementi kullanılarak gerçekleştirilir.

### **2.5.3. ICP-MS Uygulamaları**

#### **2.5.3.1. Kalitatif ve Yarı-Kantitatif Uygulamalar**

ICP-MS çoklu element analizlerine kolayca uyarlanabildiği için, çeşitli tipte doğal ya da sentetik karmaşık malzemelerin yarı-kantitatif analizine ve hızlı karakterizasyonuna olanak sağlar. Genel olarak gözlenebilme sınırları optik emisyon ICP'den daha iyi, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yarışabilir niteliktedir.

Genellikle atomik kütle spektrumları, optik emisyon spektrumlarından daha basittir ve değerlendirilmesi daha kolaydır. Bu özellik nadir toprak elementleri ve demir gibi karmaşık emisyon spektrumu veren ağır elementler için önemlidir.

#### **2.5.3.2. Gözlenebilme Sınırları**

ICP-MS'in en cazip yönlerinden biri, kütle spektrometrik belirleme optik belirlemeye göre daha düşük gözlenebilme sınırları sağlamasıdır. Bu sınırlar, birçok durumlarda elektrotermal atomik absorpsiyonla aynı, bazen de daha düşüktür. ICP-MS işlemi, kuşkusuz hız ve çoklu element analizleri gibi avantajlar sağlar. Genellikle kütle spektrometrik belirlemede, tayin aralığı 0.02-0.07 ng/mL, bazı elementler için 0.02-0.1 ng/mL'dir.

#### **2.5.3.3. Kantitatif Analizler**

ICP-MS'de en çok kullanılan kantitatif yöntem, kalibrasyon eğrisi hazırlamak üzere bir dizi kalibrasyon standardı kullanmaktır. Eğer numunedeki toplam çözünmüş katı derişimi 2000 µg/mL'nin altında ise, yani yeterince seyreltikse basit sulu standartlar genellikle uygundur. Matriks elementlerinin daha yüksek derişimlerinde numunedeki matriks elementlerinin, standartta da yer almasına dikkat edilir. Cihazdan gelen kararsızlıkları ve matriks etkisini karşılamak üzere standartlara ve numunelere bir iç standart eklenir. İç standart, numunede bulunmayan ve analite

yakın bir atomik kütle ve iyonlaşma potansiyeline sahip bir elementtir. Genellikle kullanılan iki iç standart, indiyum ve rodyumdur. Her ikisi de elementlerin kütle aralığının ortalarında yer alırlar (115,113 ve 103) ve doğal numunelerde nadiren bulunurlar [51].

### **ICP-MS in Avantajları**

- Rutin işlemlerde düşük derişimli eser element analizleri (ng/mL ve daha düşük derişimler)
- Hızlı ve çoklu element analizi
- Elementlerde geniş çalışma alanı (>75)
- Çeşitli örnek türlerinde analiz
- Numune uyulama yöntemlerinde çeşitlilik
- Çözeltideki bazı tayin sınırı 1 ppb'nin altında olan elementler için yüksek hassaslık
- Basit yorumlanan spektrum verisi
- İzotopik analizlerde kullanılabilir

### **ICP-MS'in Dezavantajları**

- Yüksek masraflı cihazlar (~2x ICPOES)
- Deneyimli operatör ihtiyacı olması
- Matriks etkileri
- İzobarik engellemeler
- Sapma/Drift
- Nispeten yüksek işletme maliyeti
- Yüksek derişimler için fazla hassas olabilir [55].

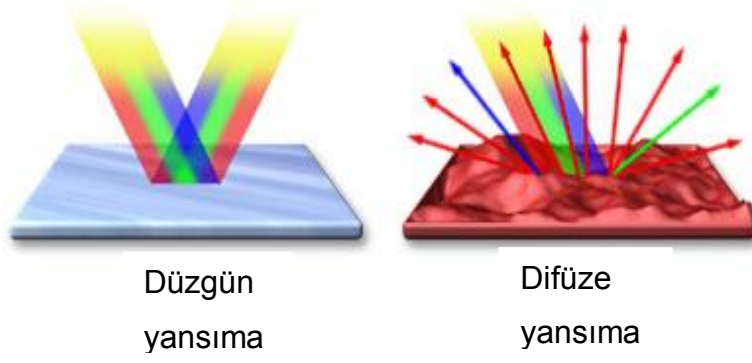
## 2.6. Difüze Yansımaya

Yansımaya, homojen bir ortam içerisinde ışığın yansıtıcı bir yüzeye çarparak yön ve doğrultu değiştirip geldiği ortama geri dönmesi olayına denir. Işıkların geldiği yüzey düzgün ise bu yüzeyin her noktasında normaller birbirine paraleldir. Yansıyan ışıklar birbirine paralel ise böyle yansımaya *düzgün yansımaya* (specular reflection) denir. Eğer yüzey düzgün değilse, yüzeyin bütün noktalarındaki normaller farklıdır ve yüzeye paralel gelen ışıkların gelme açıları yansımaya açılarına eşit olmaz. Bu tür yansımaya *dağınık yansımaya* (diffuse reflection) denir.

Işık objelerle temas ettiğinde saçılabilir. Saçılma ışığın küçük partiküllere düşmesiyle gerçekleşir ve objenin türü hakkında bilgi verir. Örneğin ışık bir cisimden geçerken sadece bir kısmı saçılır bir kısmı ise geçer böyle cisimlere *saydam* ya da *yarı saydam* denir. Eğer saçılma çok yoğunsa yani hiç ışık geçmiyorsa böyle cisimlere *opak* denir.

*Difüze (dağınık) yansımaya*, gelen ışığın yüzeye geldiği açıyla yansımaya yerine birçok açıyla yansımaya durumudur. Difüze yansımaya genelde yüzeyin pürüzlü olmasından kaynaklanmaz. Işığın düzgün yansımaya için düz bir yüzey gereklidir, fakat bu ışığın dağınık yansımaya engelmez.

Difüze yansımaya mekanizması yüzeye ilgili olmakla birlikte yüzeyin altında bulunan saçılma merkezlerinden de kaynaklanmaktadır. Sıradan maddelerin çoğu ışığı düzgün ve difüze yansımaya bir karışımı şeklinde yansıtır.



**Şekil 2.14.** Normal ve difüze (dağınık) yansıma

Difüze yansıma (reflektans) ölçümleri için, Kubelka - Munk fonksiyonu cihazın gözlemlenen sinyali ile örneğin derişimini kantitatif olarak en doğru yaklaşımı sunmaktadır. Kubelka – Munk eşitliğinde  $F(R)$  şu şekilde tanımlanır,

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

$R$  standart beyaz yüzeye göre ölçülen reflektans.  $F(R)$  ise derişime bağlı şu eşitlik ile tanımlanır,

$$F(R) = \epsilon Cs$$

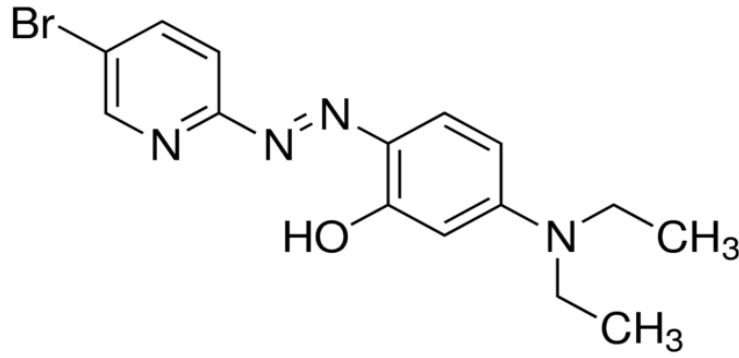
$\epsilon$  molar absorptivite,  $C$  analit derişimi ve  $s$  ise örnek yüzeyinin saçılma katsayısıdır. Absorptivite ve yüzeyin yansıma katsayısının verilen dalga boyunda sabit olduğu varsayılarak  $F(R)$ , ile direkt olarak analit derişimi ile ilişkilendirilebilir. Kantitatif ölçümler için literatürde birçok tür için belirlenmiş sinyal ve derişimle ilişkili grafikler bulunmaktadır [56, 57].



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1.Reaktifler

Cu(II) stok çözeltisi (1000 mg/L) 0.9512 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'un (241.6 g/mol) (Fisher Scientific) 250 mL deiyonize suda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Standart çözeltiler stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle günlük hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan 2-(5-bromo 2-pridilazo)-5-dietil amino fenol (5-Br-PADAP) (Şekil 3.1) (Sigma-Aldrich) 10 mL saf etanol (Sigma-Aldrich) ile çözülmüştür. Molekül kütlesi 349.23 g/mol ve kimyasal formülü  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}$ 'dur.



Şekil 3.1. 5-Br PADAP'ın yapısı

Silika partiküllerin üretiminde yüzey aktif madde olarak hekzadesiltrimetilamonyum bromür ( $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ ), CTAB),  $(\text{NaOH})_x(\text{NaSiO}_3)_y$  sodyum silikat çözeltisi (Sigma-Aldrich), NaOH ve HCl (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi için EDTA-Na tuzu  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck) 250 mL'ye seyreltilerek 0.01 mol/L çözeltisi hazırlanmıştır. ICP-MS ölçümlerinde standart çözeltilerin hazırlanmasında %2'lik ultra saf  $\text{HNO}_3$  (Merck) kullanılmıştır.

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla TMDA-52.3, TMDA-70 ve SPS-WW2 Batch 111 sertifikalı referans maddeler kullanılmıştır. Yöntemin seçiciliğini test

etmek amacıyla çözeltilere eklenen yabancı iyonlar, metal tuzlarının deiyonize suda çözülmesi ile hazırlanmıştır.

### 3.2.Kullanılan Cihazlar

Bakır iyonlarının ölçümünde Perkin-Elmer AAnalyst 800 alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır. Ölçümlerde hava-asetilen alevi ve zemin engellemelerinin düzeltilmesinde döteryum zemin düzeltme yöntemi kullanılmıştır. Tüm ölçümler integrali alınmış absorban pik alanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1’de bakır analizinde uygulanan AAS ölçüm parametreleri verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Alevli AAS cihazında analiz esnasında kullanılan parametreler

Element	Işık Kaynağı	Dalga boyu (nm)	Lamba Akımı (mA)	Slit Aralığı (nm)	Hava/Asetilen Akış Hızı (L/dak)
Cu	HCL*	324.8	15	0.2	17/2.2

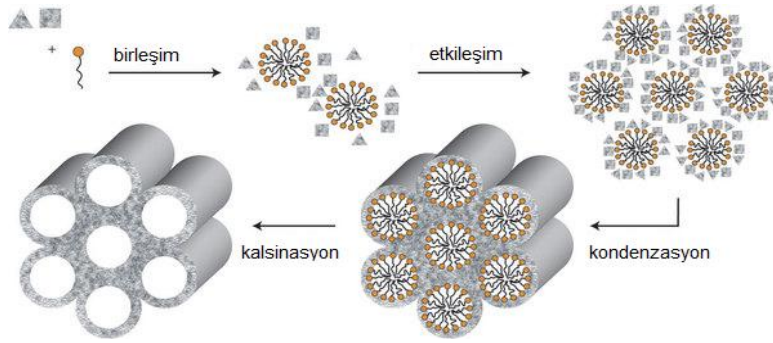
\*HCL: Oyuk Katot Lambası

Düşük derişimlerin ölçülmesinde Thermo marka FISHER ICP-MS, XSeries 2 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Reflektans ölçümlerinde BW Tek marka (Glacier XTE, BWSpec) Spektrometre kullanılmıştır. Kalsinasyon işleminde Nabertherm GmbH marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Çözeltilerin karıştırılmasında manyetik karıştırıcı, orbital çalkalamalı karıştırıcı (İka, KS 260) ve vorteks (Fisons) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH’larının ayarlanması için Fisher Scientific Accument 1 model pH metre kullanılmıştır. Çözeltiler deiyonize su ile hazırlanmış olup, Bornstead Nanopure Diamond model deiyonize su cihazı, santrifüj işlemi için MPW-260R marka santrifüj cihaz kullanılmıştır. FTIR ölçümleri de (Thermo Scientific, Nicolet iS10 model) partiküllerin spektrumları azaltılmış toplam yansıma modunda (ATR) alınmıştır. Silika partiküllerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri için Quanta FEG 250 (Hollanda) cihazı kullanılmıştır. X-ışınları floresans spektrumları enerji ayırmalı

X-ışınları (EDX) spektrometrisi ile alınmıştır (EDAX, Apollo X AMATEK, ABD). Silika partiküllerin elementel bileşiminin belirlenmesi için (CNH) Thermo, Flash 2000 Series (ABD) cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz için Shimadzu, DTG 60A model (JAPAN) TGA kullanılmıştır. Silika partiküllerin ve Si-PADAP partiküllerin spesifik yüzey alanı ölçümünde ise multipoint Brunauer–Emmett–Teller (BET) (Quantachrome, Autosorb iQ, ABD) kullanılmıştır.

### 3.3. Deneyin Yapılışı

Silika partiküllerin üretimi için 1.82 g CTAB, 0.19 mol/L NaOH çözeltisi ısıtılıp berrak hale getirilerek çözülmüş, üzerine 3.4 mL  $(\text{NaOH})_x(\text{NaSiO}_3)_y$  sodyum silikat çözeltisi eklenmiştir. Karışımın pH'ı HCl çözeltisi ile 8 e ayarlanmış, 1 saat süreyle karıştırılmış ve oluşan partiküller (SiO-1) santrifüjlenmiştir. Partiküller kurutulduktan sonra yüksek sıcaklık fırınında 550 °C de kalsine edilmiştir (SiO).



**Şekil 3.2.** Silika partiküllerin kalsinasyon işlemi sonrası gözenekli yapısının oluşumu

Silika partiküllere PADAP yükleme işlemi için etanolde çözülmüş PADAP kullanılmış ve PADAP eklenmiş partiküller karıştırıcıda iki saat karıştırılmıştır. Daha sonra partiküller deiyonize su ve 1:1 oranında etanol su karışımı ile yıkanmış ve kurutulmuştur (Si-PADAP). Silika partiküllere PADAP yükleme işlemi aynı partiküller kullanılarak üç kez tekrarlanmıştır.

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için adsorpsiyon deneylerinde 0.025 g Si-PADAP üzerine 10 mL Cu(II) çözeltileri eklenerek çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından çözeltilerde adsorplanmadan kalan Cu(II) derişimleri AAS ve ICP-MS ile ölçülmüştür. Blank çözeltilerinin hazırlanması için Si-PADAP partiküllere deiyonize su eklenmiş ve benzer deney koşulları uygulanmıştır.

Kalibrasyon doğrularının oluşturulmasında Cu(II) çözeltileri ana stoktan seyreltilerek hazırlanmıştır. ICP-MS ölçümleri için Cu(II) standart çözeltileri %2'lik ultra saf HNO<sub>3</sub> (Merck) ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Si-PADAP partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır;

$$Q_{\text{ads}} = \frac{C_0 - C}{m} \times V$$

Bu eşitlikte  $C_0$ ; Cu(II) çözeltilerinin başlangıç derişimini (mg/L),  $C$ ; adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan Cu(II) derişimini (mg/L),  $m$ ; partikül miktarını (g),  $V$  ise çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

Geri kazanım değerleri partiküllere adsorplanan bakır miktarının yüzdesi olarak aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

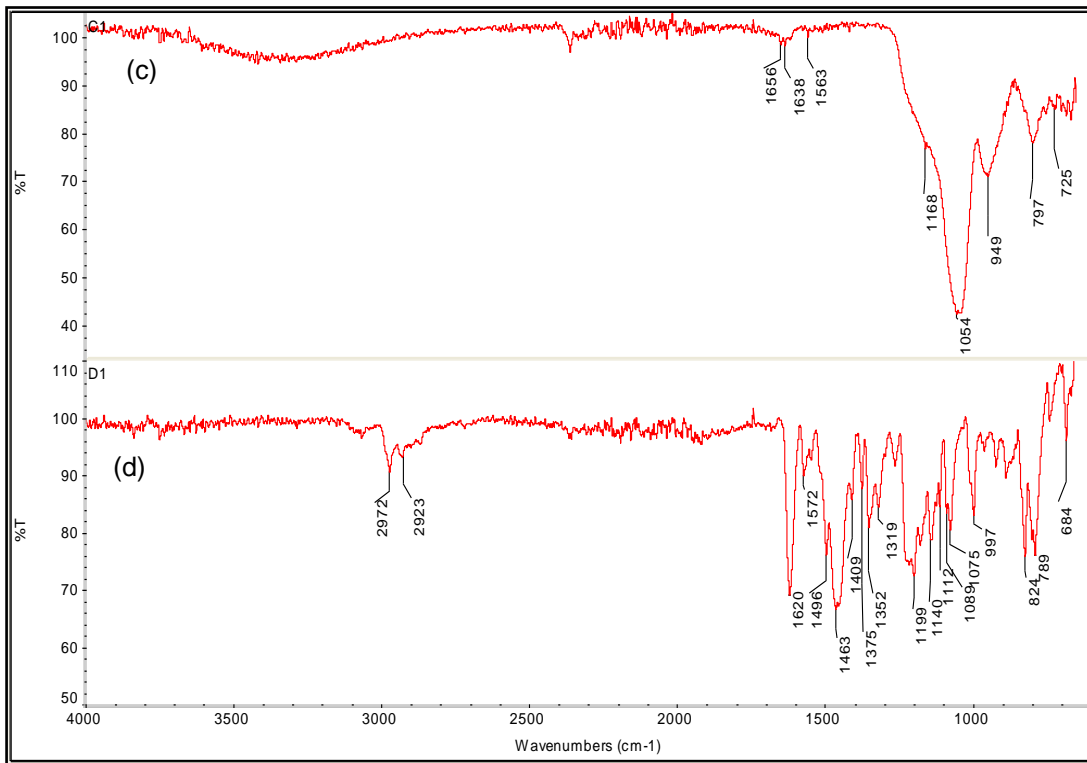
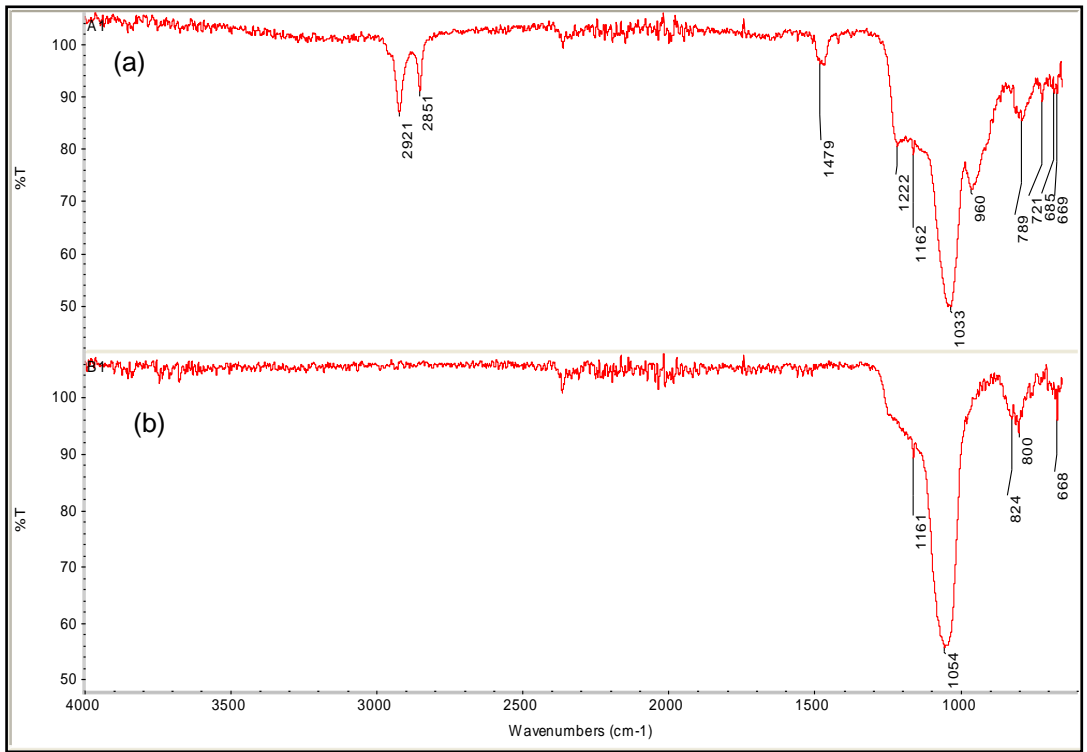
Si-PADAP partiküllere 0.5 µg/L ile 100 mg/L arasında değişen derişimlerde bakır çözeltilerinin eklenmesi ardından partiküllerde oluşan gözle görülür ton farkının oluşması ile bir renk skalası oluşturulmuştur.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

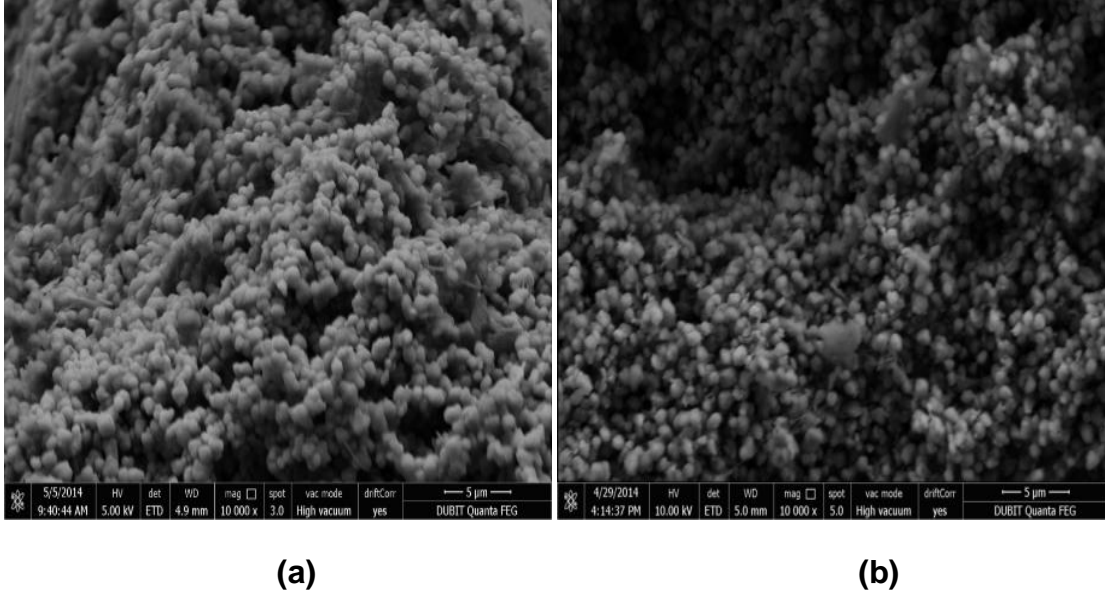
### 4.1. Silika Partiküllerin Karakterizasyonu

Silika partiküllerin (SiO-1), kalsine edilmiş silika partiküllerin (SiO), PADAP yüklenmiş silika partiküllerin (Si-PADAP) ve PADAP'ın ATR spektrumları Şekil 4.1 (a,b,c,d)'de verilmiştir. Şekil 4-1 a, b ve c spektrumlarında 1054 ve 795  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen bantlar Si-O-Si asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. a ve b spektrumları karşılaştırılırsa; SiO-1 de (a) CTAB yapısında yer alan alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait 2921 ve 2851  $\text{cm}^{-1}$  de ki piklerin kalsinasyon işleminden sonra SiO (b) spektrumunda olmadığı gözlenmektedir. Bu da kalsinasyon işlemi sonucu CTAB'ın yapıdan uzaklaştırıldığını ifade etmektedir. Si-PADAP spektrumunda (c) ise PADAP'taki C-H gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Ayrıca Si-PADAP (c) spektrumunda PADAP yapısında yer alan C=N, N=N ve C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar 1650  $\text{cm}^{-1}$ , 1570  $\text{cm}^{-1}$  ve 1463  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenmektedir. 950  $\text{cm}^{-1}$  civarında trisüstitüe (1,2,4) benzen den kaynaklanan =C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Tersiyer amine ait 1360-1310  $\text{cm}^{-1}$  civarında çıkan bantlar ise silanol grubu ve Si-O-Si titreşimine ait geniş absorpsiyon bandları tarafından örtülmüş durumdadır.

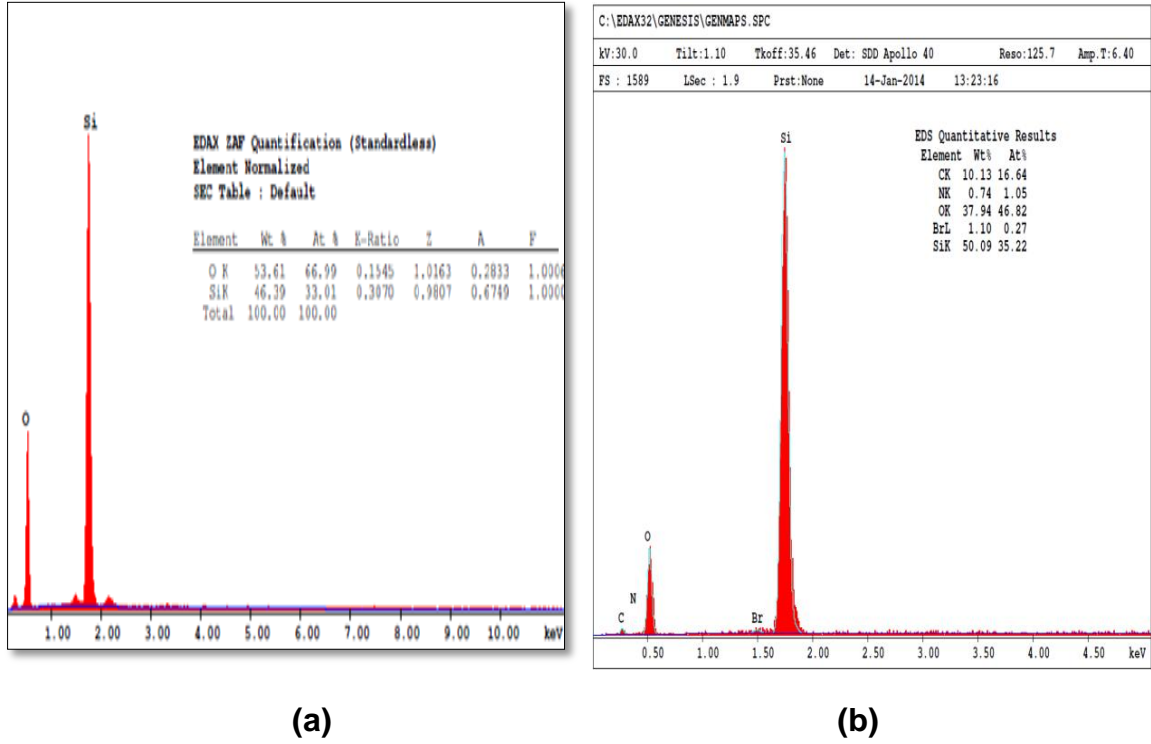
SiO ve Si-PADAP'a ait SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir ve her iki partikülünde küresel ve eş boyutlu olduğu görülmekte olup, çapları yaklaşık 500 nm civarındadır. Partiküllerin SEM-EDX ile analizleri Şekil 4.3'te verilmiştir. SEM-EDX sonuçlarından modifikasyon işleminden sonra ortamda azot ve bromun bulunduğu açıkça görülmektedir. EDX sonuçları SiO partiküllere PADAP'ın yüklendiğini göstermektedir. EDX analizine göre elementlerin yüzde ağırlıkları: C: %10.13; N: %0.74; O: %37.94; Si: %50.09; Br: %1.10 şeklindedir.



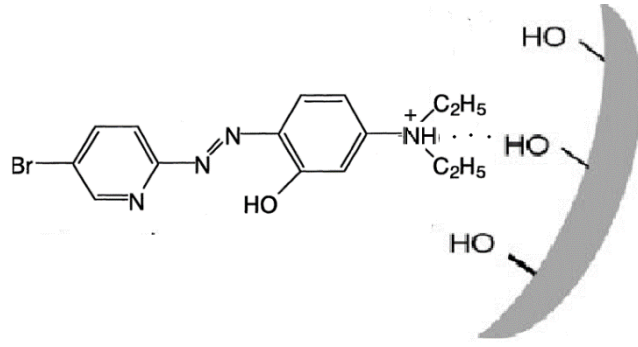
**Şekil 4.1.** FTIR spektrumları: (a) SiO-1, (b) SiO, (c) Si-PADAP, (d) PADAP



**Şekil 4.2.** (a) SiO ve (b) Si-PADAP'ın SEM görüntüleri



**Şekil 4.3.** (a) SiO ve (b) Si-PADAP'ın EDX spektrumları



**Şekil 4.4.** Si-PADAP'ın ön görülen yapısı

SiO-1, SiO ve Si-PADAP'a ait elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre SiO-1 ve SiO partiküllerin içerdiği N ve C yüzdeleri karşılaştırıldığında, gözenek yapılarının olduğu bölgelerdeki kayıplardan dolayı kalsinasyon işleminin başarılı olduğunu söylemek mümkündür. SiO ve Si-PADAP partiküllerin analiz sonuçlarından ise azot yüzdesindeki artış PADAP'ın yapıya yüklendiğini göstermektedir. Bu verilerden Si-PADAP'a ait karbon:azot mol oranı (C/N) 3.32 olarak hesaplanmıştır. Bu değer PADAP için 3.75 olup bu iki değer yakın olması silika partiküllere PADAP'ın başarıyla yüklendiğini göstermektedir.

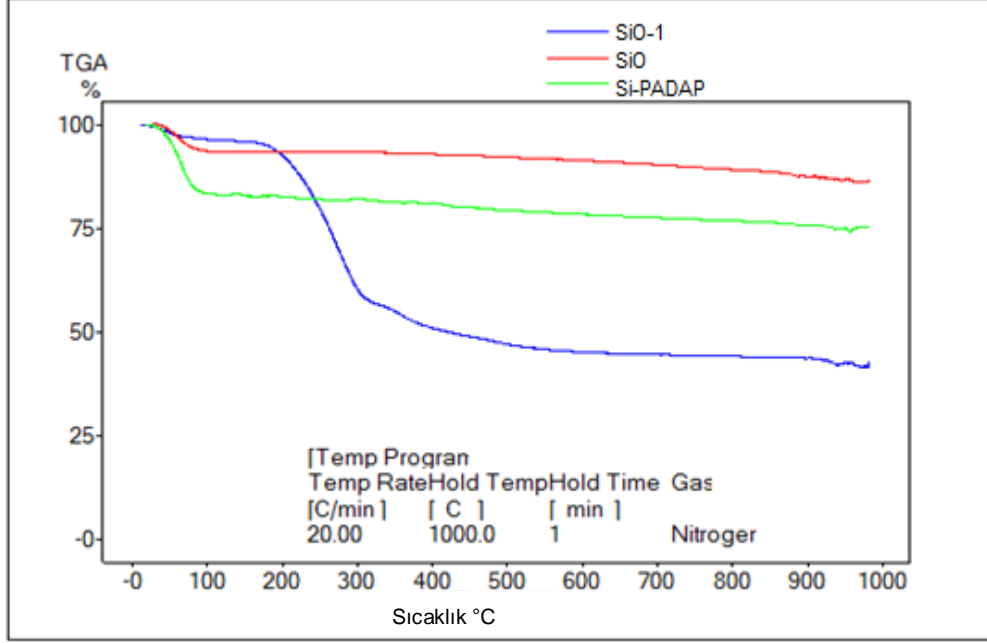
**Çizelge 4.1.** SiO-1, SiO ve Si-PADAP partiküllere ait elementel analiz sonuçları

Örnek	% N	%C	% H
SiO-1	3.06	36,2	BDL
SiO	-	0.27	0.56
Si-PADAP	0.26	0.74	2.36

SiO-1, SiO ve Si-PADAP'a ait termal analiz sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Her üç yapı içinde sıcaklık kütle kaybı ilişkilerine bakıldığında yaklaşık 80 °C deki kütle kaybı suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. SiO-1 partiküllerde yaklaşık 300-400 °C deki kütle kaybı CTAB'ın yapıdan uzaklaştığını (CTAB erime sıcaklığı:



240-251 °C), Si-PADAP için yaklaşık 100-150 °C deki kütle kaybı PADAP'ın (erime sıcaklığı: 155 °C) yapıdan uzaklaştığını göstermektedir.

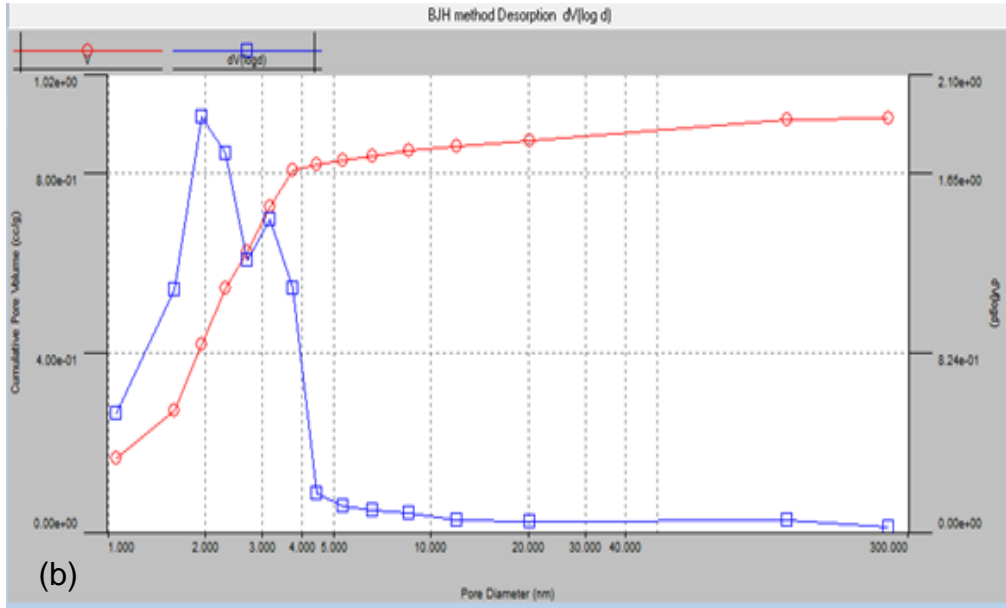
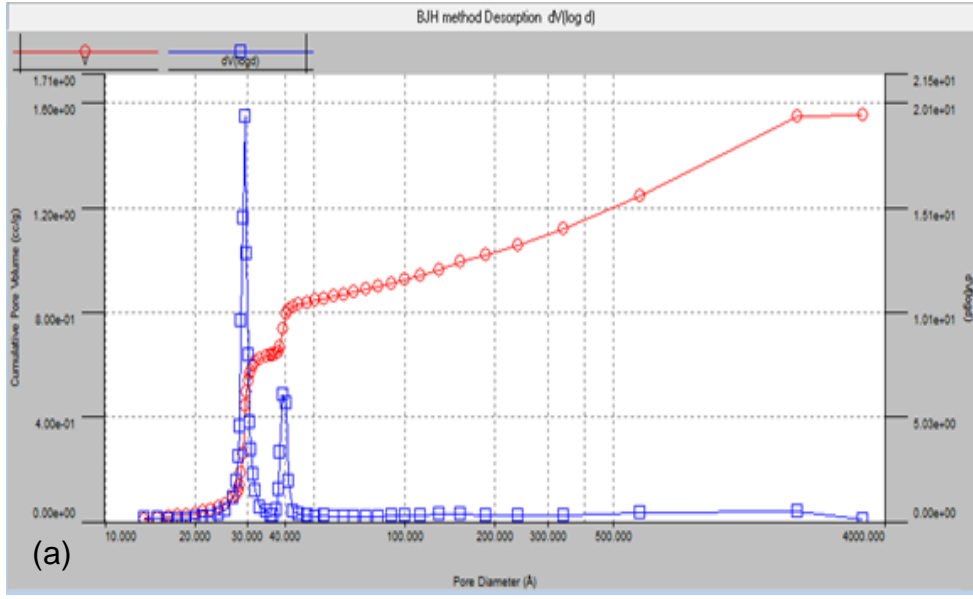


**Şekil 4.5.** SiO-1, SiO ve Si-PADAP sıcaklık kütle kaybı ilişkisi

Spesifik yüzey alanı ölçümleri için SiO ve Si-PADAP partiküllerin, fiziksel olarak azot adsorpsiyon-desorpsiyon (BET) ölçümleri sonucunda bulunan değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında SiO partiküllere ait gözenek çapı 2.93 nm'dir. Literatürde bu tür yapılara ait gözenek boyutunun 2.5 ile 4.5 nm arasında değiştiği rapor edilmiştir [44]. Bu da SiO partiküllerin mezo gözeneklere sahip olduğunu ifade etmektedir. SiO için yüzey alanının 1218 m<sup>2</sup>/g değerinden Si-PADAP'ta 988 m<sup>2</sup>/g değerine düşmesi ise SiO yapısındaki mezo gözeneklerin PADAP tarafından doldurulduğunu göstermektedir. Şekil 4.6'da her iki partikül için gözenek boyutu dağılımını verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** SiO ve Si-PADAP'ın yapısal özellikleri

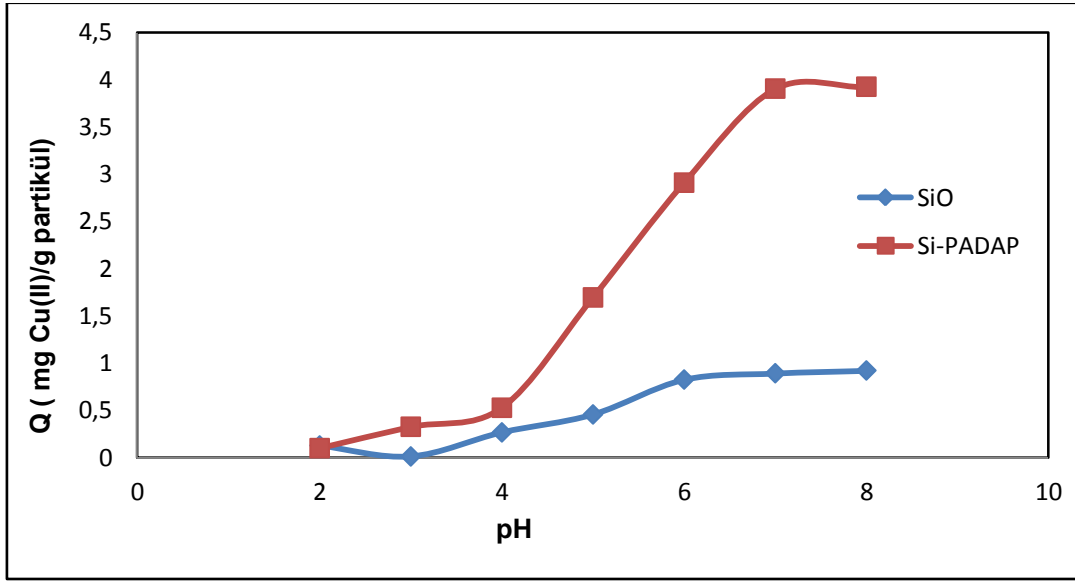
Malzeme	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek çapı (nm)	Toplam gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
SiO	1218	2.93	1.55
Si-PADAP	988	1.95	0.98



**Şekil 4.6.** SiO (a) ve Si-PADAP (b) için gözenek boyutu dağılımı

#### 4.2. Si-PADAP Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonunda pH Etkisi

Cu(II) iyonlarının Si-PADAP partiküllere hangi pH aralığında adsorplandığını belirlemek amacıyla pH 2 ile 8 arasında değişen bakır çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'larının ayarlanmasında seyreltik HCl ve NaOH kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu sonuçlardan en uygun çalışma pH'ının 6 ile 7 arasında olduğu belirlenmiştir.

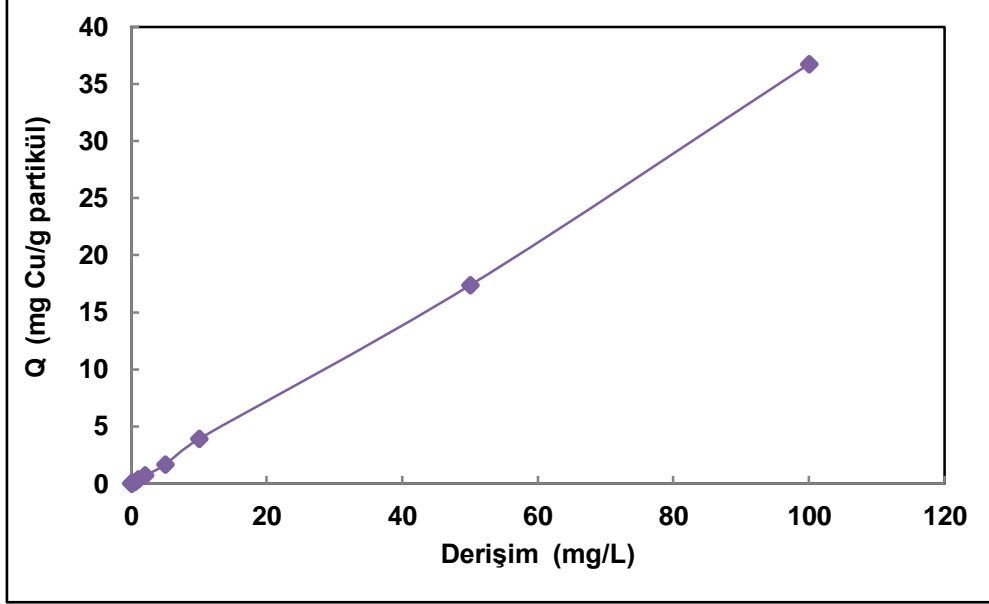


**Şekil 4.7.** Ortam pH'ının Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi. Deney koşulları: Cu(II) derişimi: 10 mg/L, örnek hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 600 rpm, adsorpsiyon süresi: 2 saat

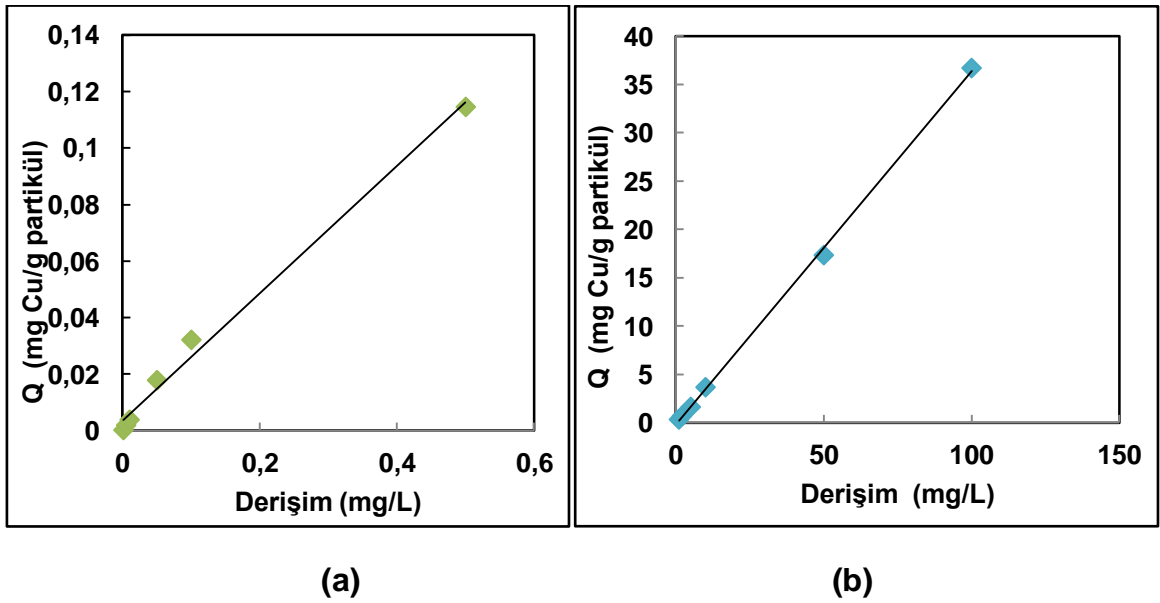
#### 4.3. Si-PADAP Partiküllerin Adsorpsiyonuna Cu(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Si-PADAP'ın adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla derişimleri 0.5 µg/L ile 100 mg/L arasında değişen ve pH'ı 7 olan Cu(II) çözeltileri ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (1-500 µg/L ve 1-100 mg/L). Çalışılan derişim aralığında Si-PADAP'a ait adsorpsiyon kapasitesi grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 100 mg/L başlangıç derişiminde ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi 36.7 mg/g'dır. Şekil 4.9 (a, b) de düşük derişimler ve yüksek derişimler

için elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak verilmiştir. Şekil 4.9 (a) da görüldüğü gibi  $\mu\text{g/L}$  seviyesinde ki  $\text{Cu(II)}$  iyonları Si-PADAP tarafından adsorplanmaktadır.



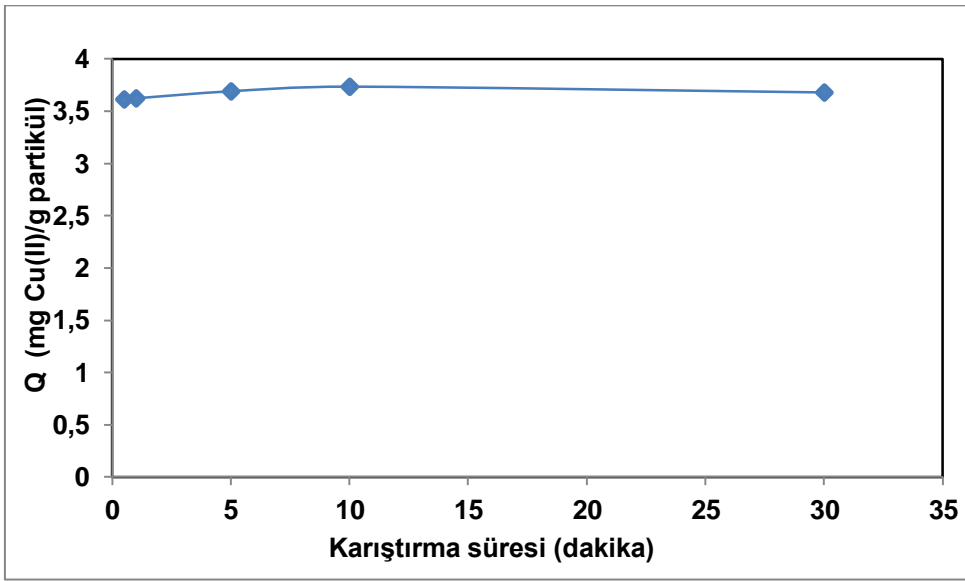
**Şekil 4.8.** Si-PADAP partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesine  $\text{Cu(II)}$  başlangıç derişiminin etkisi. Deney koşulları:  $\text{Cu(II)}$  derişimi: 10 mg/L, örnek hacmi: 10 mL, karıştırma hızı: 600 rpm, adsorpsiyon süresi: 2 saat



**Şekil 4.9.** Si-PADAP partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesine  $\text{Cu(II)}$  başlangıç derişiminin etkisi (a) 0.001-0.5 mg/L aralığında (b) 1-100mg/L aralığında

#### 4.4. Si-PADAP Partiküllerin Cu(II) Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

Si-PADAP partiküllerin Cu(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisini belirleyebilmek amacıyla pH 7 de 10 mg/L Cu(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Partiküllere Cu(II) çözeltileri eklendikten sonra 0.5 dk, 1 dk, 5 dk, 10 dk, 30 dk ve 2 saat süre ile karşılaştırılmıştır. Ardından santrifüjlenerek partiküller çözeltilerden ayrılmış ve çözeltideki bakır derişimleri ölçülmüştür. Si-PADAP'ın adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.10.** Ekstraksiyon süresinin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi. Cu(II) derişimi: 10 mg/L, örnek hacmi: 10 mL

Şekilden görüldüğü üzere adsorpsiyon kapasitesi değerleri büyük oranda benzerlik göstermektedir. Bu grafikten yola çıkarak partiküllerin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu çözelti eklendiği anda çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna ulaşılabilmekteyiz. Ayrıca partiküllere Cu(II) çözeltilerinin eklendiği anda pembe renkli komplekslerinin oluştuğu tüm örneklerde gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine 10 dakikada ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

#### 4.5. Si-PADAP Partiküllerin Tekrar Kullanılabilirliği

Bakır adsorplanmış partiküllerden bakırın desorpsiyonu için öncelikle partiküller 40 mL deiyonize su ile yıkanmış ve santrifüjlenerek üzerindeki çözelti atılmıştır. Desorpsiyon çözeltisi olarak 0.05 mol/L HCl, 0.1 mol/L HCl, 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> ve 0.01 mol/L EDTA çözeltileri ayrı ayrı denenmiştir. HNO<sub>3</sub> ve HCl ile yapılan desorpsiyon işlemleri sonucunda beklenen verim alınamamıştır. Ardından 10 mL, 0.01 mol/L EDTA çözeltisi ile desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. EDTA çözeltisi eklendikten sonra 2 saat karıştırılmış ve çözelti fazındaki Cu(II) derişimi ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Geri kazamım değerlerine bakıldığında 0.01 mol/L EDTA çözeltisi ile % 87 oranında desorpsiyon gerçekleştiği gözlenmiştir. 0.01 mol/L EDTA çözeltisi ile iki kere adsorpsiyon ve desorpsiyon yapılmıştır.

**Çizelge 4.3.** Cu(II) (10 mg/L) yüklü partiküllerden desorpsiyon sonuçları (n=3)

Desorpsiyon çözeltisi	Adsorplanan (mg/L)	Desorpsiyon (mg/L)	Desorpsiyon (%)
0.05 mol/L HCl	9.75±0.41	3.06±0.09	31.4
0.1 mol/L HCl	8.23±0.30	2.53±0.10	30.7
0.01 mol/L EDTA(I)	9.22±0.20	7.85±0.18	87.2
(II)	9.08±0.20	7.92±0.14	88.0

#### 4.6. Cu(II) Adsorpsiyonuna Yabancı İyon Etkisi

Si-PADAP'a Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda yabancı iyonların etkisini belirleyebilmek amacıyla 10 mL, 2 mg/L Cu(II) çözeltilerine farklı derişimlerde metal iyonları eklenmiştir. Tolere edilebilen limit yabancı iyon derişim değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** 2 mg/L Cu(II) iyonuna yabancı iyon etkisi (n=3)

İyonlar	Tolerans limit derişimi (mg/L)*
Cr <sup>+3</sup>	75
Zn <sup>+2</sup>	25
Fe <sup>+3</sup>	500
Na <sup>+</sup>	5000
K <sup>+</sup>	5000
Cd <sup>+2</sup>	600
Ca <sup>+2</sup>	100
Mg <sup>+2</sup>	100
Co <sup>+2</sup>	150
Hg <sup>+2</sup>	200
Ni <sup>+2</sup>	200
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	153
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	500
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	300
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	600
Cl <sup>-</sup>	7717
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	400
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	996

\*Tolerans limit değerleri için, adsorpsiyon sonrası ölçülen Cu(II) derişiminde  $\pm$ %5 hata sınırı kabul edilmiştir.

#### 4.6. Si-PADAP Partiküllere Cu(II) Adsorpsiyonu Uygulamaları

##### 4.6.1. Sertifikalı Referans Maddelerden Cu(II) Adsorpsiyonu

Gerçek örneklere yakın özellikte olan su örneklerinde Si-PADAP'ın performansını belirleyebilmek amacıyla sertifikalı referans maddeler (SPS WW2 Batch 111 atık su, TMDA 52.3 göl suyu, TMDA 70 içme suyu) kullanılmış ve optimize edilen koşullarda sertifikalı örneklerden Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerdeki metal iyonlarının derişimleri Çizelge 4.6, Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir. Sertifikalı referans maddelerden 10 mL alınarak pH'ları 7 ye

ayarlanmış ve Si-PADAP eklenerek iki saat karıştırıcıda karıştırılmıştır. Tüm örnekler için adsorpsiyon sonrasında geriye kalan Cu(II) derişimleri ICP-MS ile ölçülmüştür. Bu deneyler esnasında sertifikalı referans maddelerin içerdiği derişimlere uygun olacak şekilde standart Cu(II) çözeltileri de hazırlanarak benzer deneyler yapılmıştır. Sertifikalı referans maddeler ve standart bakır çözeltileri için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Si-PADAP ile sertifikalı referans maddelerden Cu(II) adsorpsiyonu (n=2)

SRM*	Sertifika Değeri (mg/L)	Ads.Sonrası Cu(II) (mg/L)	Q (SRM) (mg/g)	Q (Std. Cu(II)**) (mg/g)	%Ads. (SRM)	%Ads. (Std. Cu(II))
SPS WW2 Batch 111	2.000	0.022±0.002	0.791	0.700	98.9	90.9
TMDA 70	0.398	0.010±0.003	0.155	0.144	97.4	90.4
TMDA 52.3	0.197	0.012±0.003	0.074	0.072	94.1	91.6

\*SRM: Sertifikalı Referans Madde

\*\*Standart Cu(II) çözeltileri: 2 mg/L, 0.4 mg/L, 0.2 mg/L

**Çizelge 4.6.** Sertifikalı su örneği SPS WW2 Batch 111 (atık su)

Element	Sertifika Değeri (ng/mL)	Element	Sertifika Değeri (ng/mL)
Al	10000 ± 50	Mn	2000 ± 10
As	500 ± 3	Ni	5000 ± 3
Cd	100 ± 0.5	P	5000 ± 25
Co	300 ± 2	Pb	500 ± 3
<b>Cu</b>	<b>2000 ± 10</b>	V	500 ± 3
Fe	5000 ± 25	Zn	3000 ± 15



**Çizelge 4.7.** Sertifikalı su örneği TMDA 70 (içme suyu)

Element	Sertifika (µg/L)	Değeri	Element	Sertifika (µg/L)	Değeri
Al	415		Li	21.6	
Sb	21.7		Mg	302	
As	40.7		Mo	259	
Ba	309		Ni	327	
Be	15.1		Se	25.8	
Bi	13.5		Ag	10.9	
Cd	145		Sr	441	
Cr	389		Tl	20	
Co	285		Sn	19.5	
<b>Cu</b>	<b>398</b>		U	55.9	
Fe	368		V	312	
Pb	444		Zn	477	

**Çizelge 4.8.** Sertifikalı su örneği TMDA 52.3 (göl suyu)

Element	Sertifika Değeri (µg/L)	Element	Sertifika Değeri (µg/L)
Al	310	Li	13.9
Sb	16.4	Mg	198
As	25.4	Mo	207
Ba	148	Ni	274
Be	17.6	Se	21.7
Bi	12.3	Ag	20.6
Cd	90.9	Sr	286
Cr	165	Tl	18.3
Co	136	Sn	19.8
<b>Cu</b>	<b>197</b>	U	22.7
Fe	412	V	145
Pb	358	Zn	263

#### 4.6.2. Çeşme Suyu ve Atık Sudan Cu(II) Adsorpsiyonu

Gerçek örneklerde Si-PADAP'ın kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla çeşme suyu ve Ergene nehri bölgesinden alınmış atık su örneği (10 mL) ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çeşme suyuna 5 ve 10 mg/L Cu(II) eklenerek % Adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon işlemi öncesinde çeşme suyu ve atık su numunesindeki bakır derişimleri AAS ve ICP-MS ile ölçülmüş ve çeşme suyunda 405 µg/L, atık su numunesinde ise 126 µg/L olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.9'da listelenmiştir.

**Çizelge 4.9.** Çeşme suyu ve atık sudan Cu(II) adsorpsiyonu (n=3)

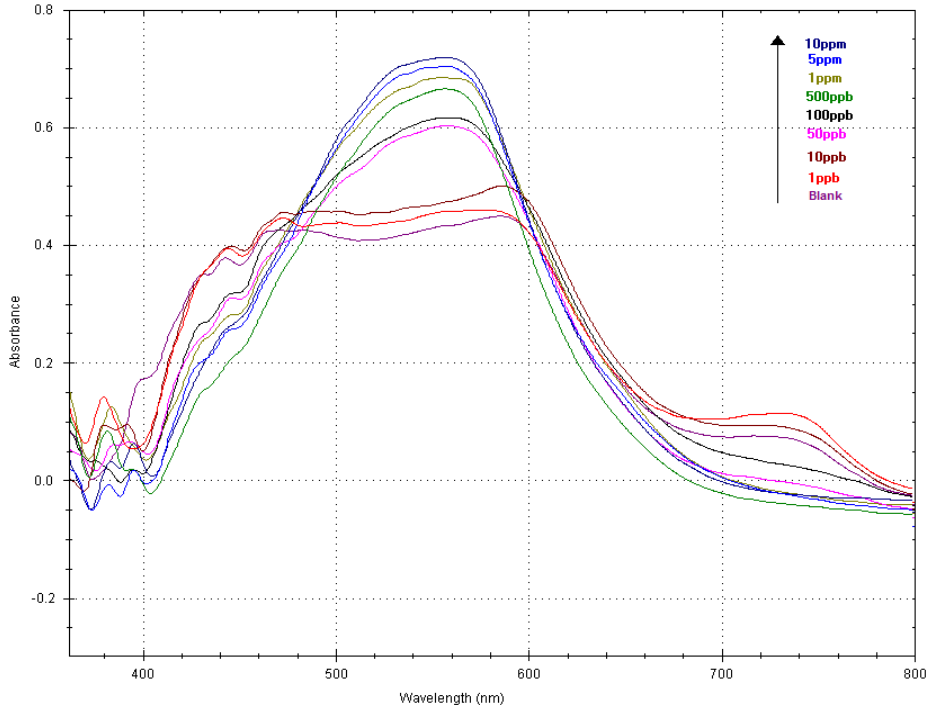
Örnek	Eklenen (µg/L)	Adsorpsiyon sonrası (µg/L)**	Q (mg/g)	Adsorpsiyon %
Çeşme suyu	405±2.0*			
	-	0.860±0.05	0.15	99.8
	5000	134.3±1.52	1.92	97.3
	10000	164.0±1.23	3.92	98.4
Atık su	126±3.0**	44.89±1.05	0.032	64.4

\* AAS ile ölçülmüştür.

\*\*ICP-MS ile ölçülmüştür.

#### 4.7. Cu(II) İyonlarının Si-PADAP Partiküllere Adsorpsiyonu ve Kolorimetrik Tayini

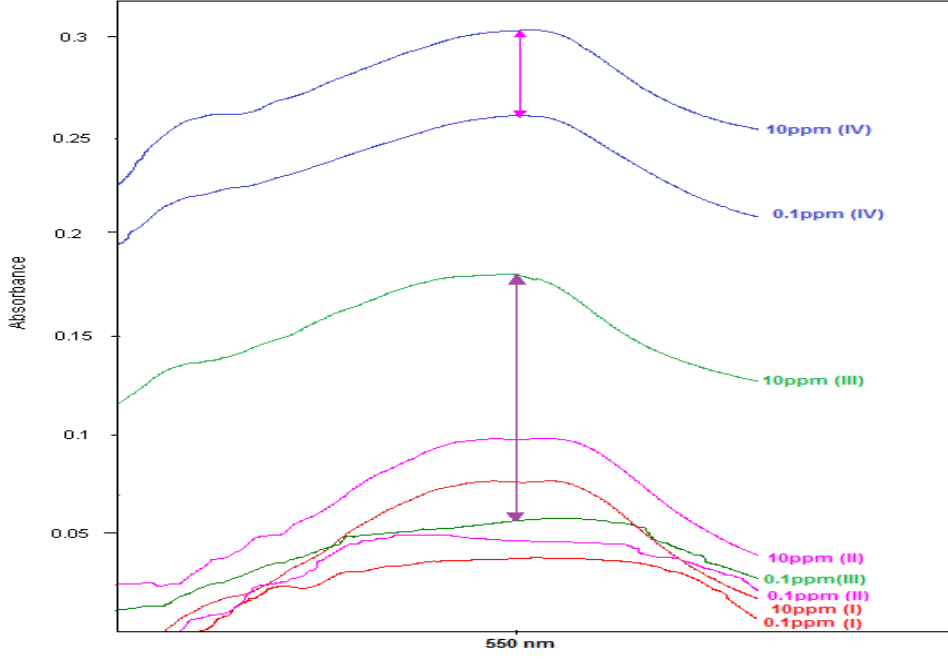
Tüm adsorpsiyon deneylerinde, farklı derişimlerde bakır çözeltileri partiküllere eklendiği anda değişen pembe tonlarında renk değişimi gözlenmiştir. Oluşan renklerdeki ton farkına bağlı olarak Cu(II) derişiminin belirlenebilmesi için farklı derişimlerde Cu(II) eklenmiş Si-PADAP partiküllerin (Si-PADAP-Cu) difüze yansıma spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu deneylerde blank olarak Si-PADAP'a deiyonize su eklenmiş ve Cu(II) adsorpsiyonuna benzer deney koşulları uygulanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi 550 nm'de derişimle değişen sinyaller elde edilmiştir.



**Şekil 4.11.** Si-PADAP-Cu partiküllerin reflektans-absorbans spektrumları

#### 4.8. Kolorimetrik Cu(II) ölçümüne PADAP Miktarının Etkisi

Gözle ayırt edilebilen renk değişimi elde edebilmek amacıyla SiO partiküllere farklı miktarlarda PADAP yüklenerek difüze reflektans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu sonuçlardan 3 kez yükleme yapıldığı durumda farklı derişimlerdeki Cu(II) için reflekrans farkının daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle tüm deneysel çalışmalarda bu partiküller kullanılmıştır.



**Şekil 4.12.** PADAP miktarının etkisi. Si-PADAP partiküllerin 10mL, 0.1 mg/L ve 10 mg/L Cu(II) ile etkileştikten sonra 550 nm'deki absorbans değerleri

Si-PADAP-Cu partiküllerin difüze yansıma spektrumlarına ait absorbans değerlerinden (550 nm),  $R-R_0$  hesaplanmış olup, derişime karşı grafiği Şekil 4.13'te verilmiştir. Burada  $R$  örneğe ait absorbans  $R_0$  ise blank'e ait absorbans değerini ifade etmektedir.

Difüze reflektans ölçümleri için Kubelka–Munk eşitliği, numunenin derişimi ile % reflektans (% $R$ ) arasında kantitatif bir yaklaşım sağlar.

Kubelka–Munk eşitliği;

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

$F(R)$  ise derişime bağılı olarak şu eşitlik ile tanımlanır;

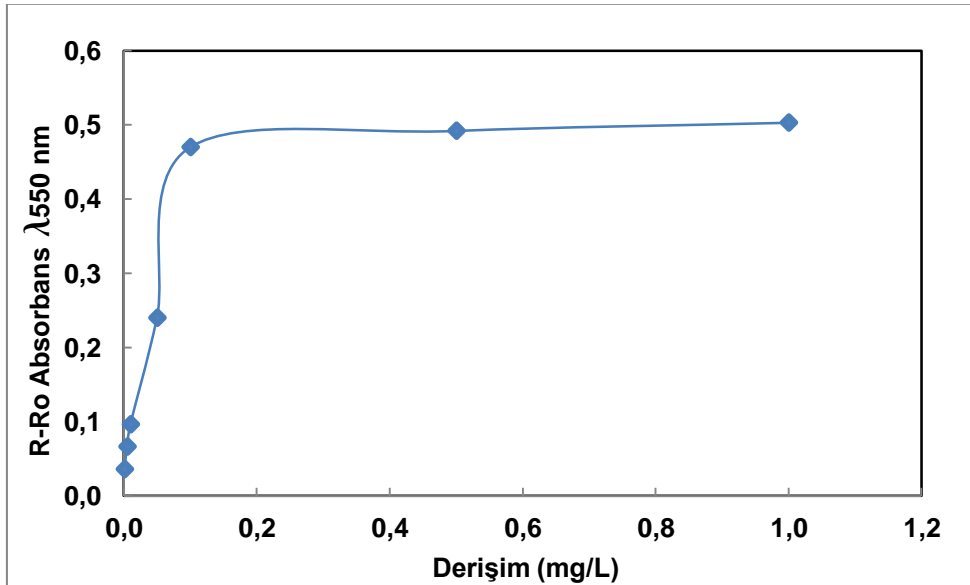
$$F(R) = \epsilon Cs$$

Difüze reflektans değerleri, absorbans şeklinde de ifade edilebilmektedir. Ancak burada verilen absorbans değeri gerçek absorbans değeri olmayıp reflektans ölçümleri için optik yoğunluğun bir göstergesidir ve absorbansa benzer bir eşitlikle verilmektedir;

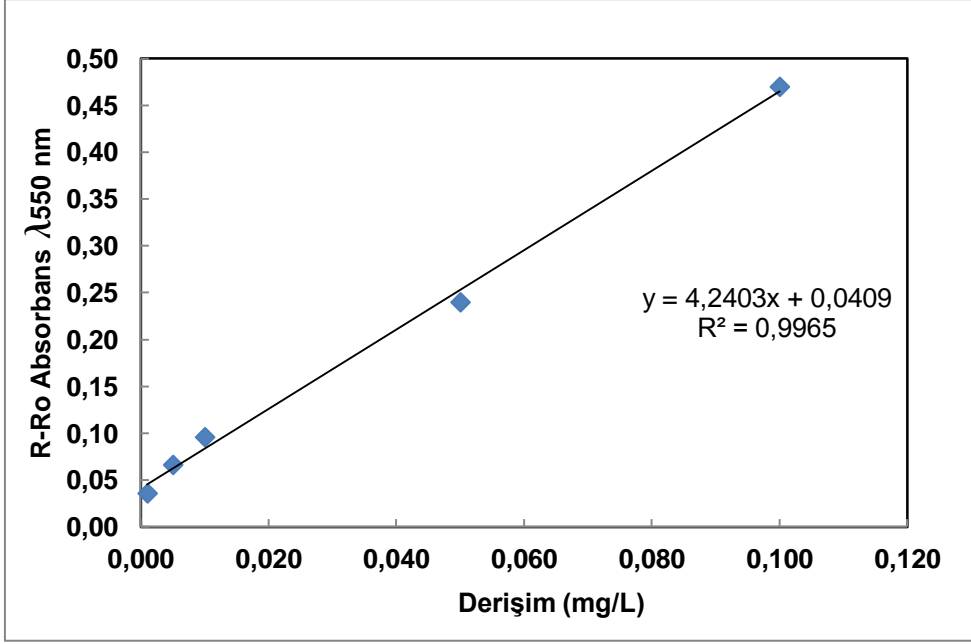
$$\text{Abs} = -\log I_R / I_{R0}$$

Burada  $I_R$  örnek tarafından yansıtılan ışık yoğunluğunu,  $I_{R0}$  ise beyaz bir yüzey tarafından yansıtılan ışık yoğunluğunu ifade etmektedir.

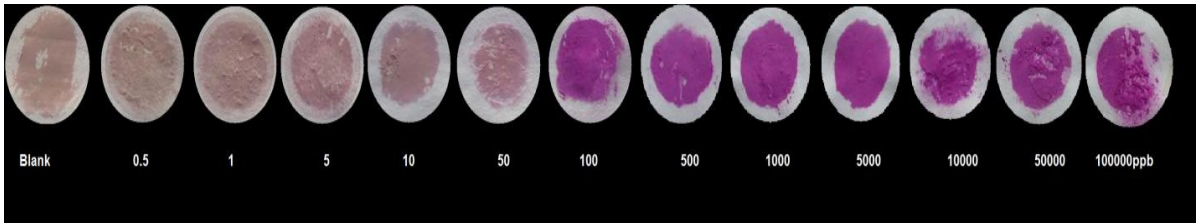
Şekil 4.15'te görüldüğü gibi 100  $\mu\text{g/L}$ 'den daha yüksek bakır derişimlerinde ölçülen reflektans-absorbans değerleri hemen hemen aynı olup bu da gözle ayırt edilebilen renk değişiminin bu değere kadar geçerli olduğunu ifade etmektedir. Şekil 4.14'te ise reflektans ölçümleri için doğrusal çalışma aralığı verilmiştir, şekilden görüldüğü gibi doğrusal çalışma aralığı 1-100  $\mu\text{g/L}$ 'dir. Şekil 4.15'te Si-PADAP partiküllerde Cu(II) derişimine bağlı olarak gözlenen renk skalası görsel olarak verilmiştir.



Şekil 4.13. 550 nm'de R-Ro değerlerinin Si-PADAP-Cu derişim ile değişimi



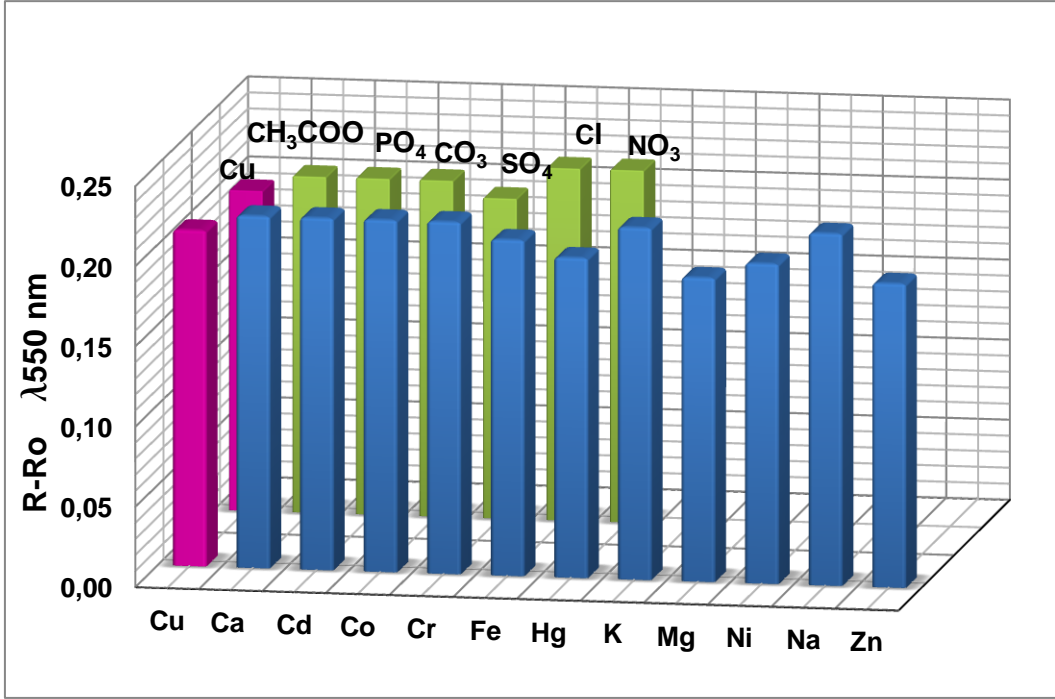
**Şekil 4.14.** Renk yoğunluğuna bağlı doğrusal çalışma aralığı



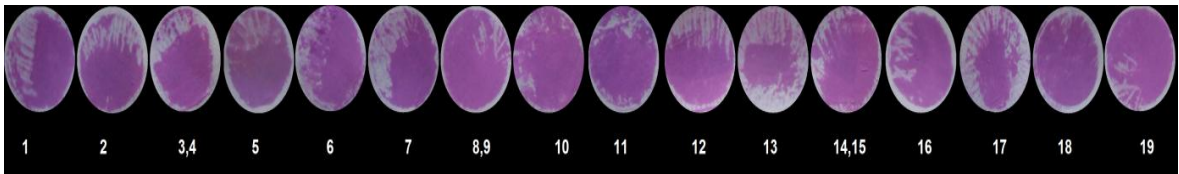
**Şekil 4.15.** Cu(II) tayini için Si-PADAP partiküllerde Cu(II) derişimine bağlı olarak renk oluşumu (µg/L)

#### 4.9. Kolorimetrik Cu(II) ölçümüne Yabancı İyonların Etkisi

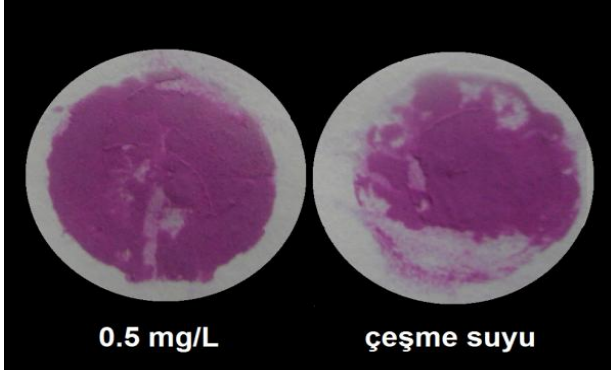
Si-PADAP partiküllerin Cu(II) ile oluşturduğu gözle ayırt edilebilen renk oluşumuna yabancı iyonların etkisini belirleyebilmek amacıyla 2 mg/L Cu(II) (10 mL) çözeltisine farklı derişimlerde metal iyonları eklenmiş ve reflektans-absorbans ölçümleri alınmıştır. Ölçüm sonuçları ve renkler standart 2 mg/L Cu(II) çözeltisi için alınan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Reflektans-absorbans değerlerine ait grafik Şekil 4.16'da renklerin karşılaştırılması ise Şekil 4.17'de verilmiştir.



**Şekil 4.16.** DRS ile alınan yabancı iyon etkisi 2 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 300 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ , 500 mg/L  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 153 mg/L  $\text{NH}_4^+$ , 600 mg/L  $\text{CO}_3^{2-}$ , 100 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ , 25 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ , 600 mg/L  $\text{Cd}^{2+}$ , 660 mg/L  $\text{NO}_3^-$ , 500 mg/L  $\text{K}^+$ , 200 mg/L  $\text{Hg}^{2+}$ , 150 mg/L  $\text{Co}^{2+}$ , 600 mg/L  $\text{Cr}^{3+}$ , 300 mg/L  $\text{Na}^+$ , 7717 mg/L  $\text{Cl}^-$ , 200 mg/L  $\text{Ni}^{2+}$ , 400 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , 100 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ , 200 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$



**Şekil 4.17.** Yabancı iyon etkisinde Si-PADAP partiküllerin renklerin karşılaştırılması 1: 2 mg/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 2: 300 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ , 3,4: 500 mg/L  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , 153 mg/L  $\text{NH}_4^+$ , 5: 600 mg/L  $\text{CO}_3^{2-}$ , 6: 100 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ , 7: 25 mg/L  $\text{Zn}^{2+}$ , 8,9: 600 mg/L  $\text{Cd}^{2+}$ , 660 mg/L  $\text{NO}_3^-$ , 10: 500 mg/L  $\text{K}^+$ , 11: 200 mg/L  $\text{Hg}^{2+}$ , 12: 150 mg/L  $\text{Co}^{2+}$ , 13: 600 mg/L  $\text{Cr}^{3+}$ , 14,15: 300 mg/L  $\text{Na}^+$ , 7717 mg/L  $\text{Cl}^-$ , 16: 200 mg/L  $\text{Ni}^{2+}$ , 17: 400 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , 18: 100 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ , 19: 200 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$



**Şekil 4.18.** eşme suyunun Si-PADAP ile pH 7 de oluşturduğu renk ile 0.5 mg/L Si-PADAP-Cu renklerinin karşılaştırılması

eşme suyunda Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve  $0.405 \pm 0.002$  mg/L olduğu bulunmuştur. eşme suyunun Si-PADAP partiküllerle ile oluşturduğu rengi karşılaştırmak için benzer derişimde (0.5 mg/L) Cu(II) çözeltisi için aynı deneyler tekrarlanmıştır. Renklerin karşılaştırılması Şekil 4.18'de verilmiştir.

#### **4.10. Kolorimetrik Cu(II) Tayini İçin Analitik Performans Özellikleri**

Kolorimetrik katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak Cu(II) tayininde difüze reflektans spektrometre ile tayin edilebilecek en düşük derişimi (LOQ) blank ölçümlerinin reflektans-absorbans değerlerinin standart sapmasının 10 katı, gözlenebilme sınırı ise (LOD) blank ölçümlerinin reflektans-absorbans değerlerinin standart sapmasının 3 katı olarak verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre önerilen yöntemle ait analitik performans özellikleri Çizelge 4.10'da listelenmiştir.



**Çizelge 4.10.** Kolorimetrik Cu(II) tayini için analitik performans özellikleri

<b>Analitik performans</b>	
	<b>Cu(II)</b>
<b>Örnek hacmi (mL)</b>	10
<b>Gözlenebilme Sınırı (LOD, 3s) (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	0.2
<b>Tayin Sınırı (LOQ, 10s) (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	0.6
<b>Kesinlik (RSD, 100 <math>\mu\text{g/L}</math>, n=6) (%)</b>	7.3
<b>Doğrusal Derişim Aralığı (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	1-100 (0.016-1.6 $\mu\text{M}$ )
<b>Renk oluşum süresi (s)</b>	30

## 5. SONUÇLAR

Kolorimetrik katı faz ekstraksiyon yöntemi son yıllarda katı faz ekstraksiyon metoduna alternatif bir metot olarak geliştirilmiştir. Bu çalışmada kolorimetrik katı faz ekstraksiyonu tekniği kullanılarak bakır adsorpsiyonu için pH, bakır iyonu derişimi, adsorpsiyon süresi, partikül özellikleri araştırılması gereken parametrelerdir.

Bu tez çalışması kapsamında sulardan Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Si-PADAP partiküller sentezlenmiştir. Si-PADAP partiküllerin yüzey alanının 988 m<sup>2</sup>/g ve gözenek çapının 1.95 nm olduğu tespit edilmiştir. SiO partiküllerin yüzey alanındaki düşüş yapıya PADAP'ın yüklenmiş olduğunu göstermektedir. SiO ve Si-PADAP partiküllerin SEM görüntüleri alınmış ve her iki partikül görüntüsünün benzer olduğu dolayısıyla PADAP'ın SiO partiküllerin şeklinde değişikliğe neden olmadan yüklendiği gözlenmiştir.

SiO-1, SiO ve Si-PADAP için FT-IR (ATR), EDX, elementel analiz ve TGA analizleri sonucunda PADAP'ın SiO partiküllere yüklendiği belirlenmiştir. ATR spektrumlarından, kalsinasyon işlemi sonucunda SiO-1 yapısından CTAB'ın uzaklaşması nedeniyle 2921 ve 2851 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki bantlar SiO spektrumunda gözlenmemektedir. PADAP'ın yapıya eklendiğini ise PADAP yapısında yer alan C=N, N=N ve C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1650 cm<sup>-1</sup>, 1570 cm<sup>-1</sup> ve 1463 cm<sup>-1</sup> civarındaki bantların Si-PADAP'ın spektrumunda da gözlenmesiyle açıklanabilir.

TGA analizi sonucu yaklaşık 80 °C deki kütle kaybı suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı ve SiO-1 partiküllerde yaklaşık 300-400 °C deki kütle kaybının CTAB'ın yapıdan uzaklaştığını, Si-PADAP için yaklaşık 100-150 °C deki kütle kaybının PADAP'ın yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. EDX ve elementel analiz sonuçlarında SiO yapısına PADAP'ın yüklendiği gözlenmiştir.

Metal iyonlarının adsorpsiyonu ortamın pH'ına bağlıdır. Si-PADAP partiküllere Cu(II) adsorpsiyonu, Cu-PADAP etkileşimine bağlı olduğundan, kompleks oluşumu dolayısıyla adsorpsiyon verimini doğrudan etkileyen pH değerinin saptanması gerekir. Si-PADAP ile Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan Cu(II) iyonları için en uygun adsorpsiyonun pH 7 de olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda Si-PADAP partiküllere Cu(II) çözeltileri eklendiğinde renkli kompleks oluşumunun 30 saniye içinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

En yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri 100 mg/L Cu(II) başlangıç derişimi değerinde 36.7 mg/g'dır. Cu(II) derişimi 100 mg/L değerlerinden daha yüksek olduğunda, bakır çözeltilerinde çökme gözlemlendiğinden 100 mg/L'den daha yüksek derişimlerde çalışılmamıştır.

FAAS ve ICP-MS ile yapılan analizlerde kullanılan kalibrasyon aralığı 0.5-100 mg/L ve 0.1-100 µg/L'dir.

Si-PADAP partiküllerin adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin 10 dakikada maksimum seviyeye ulaştığı daha sonra sabit kaldığı belirlenmiştir.

Si-PADAP partiküllerin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için çeşitli desorpsiyon çözeltileri denenmiş, 0.01 mol/L EDTA ile en yüksek desorpsiyon verimi elde edilmiştir. Desorbe edilen partiküllere iki tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi uygulanması sonucunda, adsorpsiyon kapasitesinde düşme olmadığı gözlenmiştir.

Si-PADAP partiküllerin yabancı iyonlar varlığında seçiciliğini test etmek amacıyla çeşitli anyon ve katyonlar varlığında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir yabancı iyon için tolerans sınır değerleri belirlenmiştir. Ayrıca belirlenen sınır değerlerde renk değişiminin de olmadığı reflektans spektrumları ile belirlenmiştir.

Üretilen partiküllerin uygulanabilirliğini incelemek için sertifikalı referans maddelerden Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Her üç sertifikalı örnek için % adsorpsiyon oranları belirlenmiş, eş zamanlı olarak standart Cu(II) çözeltileri ile yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen oranlar ile karşılaştırılmıştır. Sertifikalı ve standart referans maddelerin adsorpsiyon oranlarının birbirleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Çeşme suyu ve Ergene nehri çevresinden alınan atık su örneğinde Si-PADAP partiküllere Cu(II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve bu örneklerle ait adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin standart Cu(II) çözeltilerine ait değerlere yakın olduğu belirlenmiştir.

Si-PADAP partiküllere Cu(II) adsorpsiyonu çalışmaları süresince 30 saniye içinde gerçekleşen pembe renk oluşumuna bağlı Si-PADAP-Cu partiküllerin reflektans absorbans spektrumları ile derişim ve performans özellikleri incelenmiştir. Farklı derişimlerdeki Si-PADAP-Cu partiküllerin 550 nm'deki absorbansları ölçülmüş ve derişim arttıkça absorbansın arttığı gözlenmiştir.

Renk yoğunluğuna bağlı çalışma aralığının belirlenmesinde 550 nm'de R-Ro değerlerinin derişim ile değişimi incelenmiştir. Gözle ayırt edilebilen renk değişiminin 100 µg/L den sonra doygunluğa ulaştığı gözlenmiştir. Reflektans ölçümlerine ait doğrusal çalışma aralığının 0-100 µg/L (550 nm) olduğu belirlenmiştir.

Kolorimetrik bakır tayini için 0-100 µg/L aralığında, derişim artışına bağlı olarak gözle ayırt edilebilen bir renk skalası oluşturulmuştur. Ayrıca yabancı iyonların varlığında yapılan Cu(II) adsorpsiyonları sonucunda belirlenen sınır değerlerde, Si-PADAP-Cu partiküllerin renkleri üzerinde bozucu etkinin olmadığı gözlenmiştir.

Reflektans ölçümlerine dayanılarak tespit edilen analitik performans özellikleri belirlenmiş olup, gözlenebilme sınırı (LOD) 0.2 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 0.6 µg/L, bağıl standart sapma (RSD) % 7.3 µg/L ve doğrusal derişim aralığı 1-100 µg/L'dir.

## KAYNAKLAR

- [1] M. A. Salam, G. Al-zhrani, and S. A. Kosa, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline : Kinetic study," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 2, 572–580, **2014**.
- [2] F. E. Ahmed, "Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 20, no. 11, 649–661, **2001**.
- [3] A. Kamari, S. Najiah, M. Yusoff, F. Abdullah, and W. Pranata, "Journal of Environmental Chemical Engineering Biosorptive removal of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue : Adsorption and characterisation studies," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 2, no. 4, 1912–1919, **2014**.
- [4] W. H. Organization, "Chemical fact sheets," *Guidel. Drink. Water Qual.*, 42-44, **2004**.
- [5] G. Xiang, Y. Zhang, X. Jiang, L. He, L. Fan, and W. Zhao, "Determination of trace copper in food samples by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on modified soybean hull.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, 521–5, Jul. **2010**.
- [6] A. Olgun and N. Atar, "Removal of copper and cobalt from aqueous solution onto waste containing boron impurity," *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 1, 140–147, Feb. **2011**.
- [7] P. Taylor, Y. Gutha, V. S. Munagapati, M. Naushad, and K. Abburi, "Desalination and Water Treatment Removal of Ni (II) from aqueous solution by *Lycopersicon esculentum* (Tomato) leaf powder as a low-cost biosorbent," DOI: 10.1080/19443994.2014.880160, *Taylor and Francis Group.*, December, 37–41, **2014**.
- [8] WEST T.S., Nürnberg H. W., *The Determination of Trace Metals in Natural Waters*, Blackwell Scientific Publishing, Oxford, 94-96, **1991**.
- [9] D. Quality, "Copper in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality." 2-5, **2004**.

- [10] Sherif A. El Safty, Adel A. Ismail, Shahat A., Optical supermicrosensor responses for simple recognition and sensitive removal of Cu (II) Ion target, *Talanta*, **2010**.
- [11] Ş. Tokalıoğlu and F. Gürbüz, "Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction," *Food Chem.*, vol. 123, no. 1, 183–187, Nov. **2010**.
- [12] "TOXICOLOGICAL PROFILE FOR COPPER" U.S. Department of Health and Human Services, *Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, September, 130, **2004**.
- [13] M. R. Awual, I. M. M. Rahman, T. Yaita, M. A. Khaleque, and M. Ferdows, "pH dependent Cu(II) and Pd(II) ions detection and removal from aqueous media by an efficient mesoporous adsorbent," *Chem. Eng. J.*, vol. 236, 100–109, Jan. **2014**.
- [14] J.Y. Kwon, Y.J. Jang, Y.J. Lee, K.M. Kim, M.S. Seo, W. Nam, J. Yoon, A highly selective fluorescent chemosensor for Pb<sup>2+</sup>, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10107–10111, **2005**.
- [15] N. Ding, H. Zhao, W. Peng, Y. He, Y. Zhou, L. Yuan, Y. Zhang, A simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for Hg<sup>2+</sup> detection, *Colloid. Surface. A* **395**, 161–167, **2012**.
- [16] Ying JY, Mehnert CP, Wong MS. Synthesis and applications of supramolecular templated mesoporous materials. *Angew Chem Int Ed* **38**: 56-77. **1999**.
- [17] P. Selvam, S. K. Bhatia, and C. G. Sonwane, "Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 15, 3237–3261, Temmuz **2001**.
- [18] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli ve J.S. Beck, "Ordered mesoporous molecular synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, Vol. 359, 710-712, **1992**.
- [19] G. Oye, J. Sjöblom ve M. Stöcker, "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in mesoporous range, *Adv. In Coll. and Inter. Sci.*, Vol. 89-90, 439-466, **2001**.

- [20] X-W. Liu, L. Zhou, H. Chang, Y. Sun ve Y-P. Zhou, "Methane sorption on large-pore MCM-41 in the presence of water", *J. Porous Media*, Vol. 9, No. 8, 769-777, **2006**.
- [21] H. T. Janga, Y. Park, Y. S. Koc, J. Y. Lee ve B. Margandan, "Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, Vol. 3, No. 5, 545-549, **2009**.
- [22] S. El-safty, A. Shahat, K. Ogawa, and T. Hanaoka, "Microporous and Mesoporous Materials Highly ordered , thermally / hydrothermally stable cubic Ia3d aluminosilica monoliths with low silica in frameworks," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 138, no.1-3, 51-62, **2011**.
- [23] B. Naik and N. N. Ghosh, "A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials.," *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 3, 213-24, Jan. **2009**.
- [24] Brinker CJ, Scherer GW. Sol-gel science. London: *Academic Press*; 97-234, **1990**.
- [25] Berggren A, Palmqvist AEC, Holmberg K. Surfactant-templated mesostructured materials from inorganic silica. *Soft Matter*, vol 1, 219-226, **2005**.
- [26] Şatıroğlu, N., Tokgöz, İ., Cloud point extraction of aluminum (III) in water samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90(7), 560-572, **2010**.
- [27] Narin, İ., Sürme, Y., Bercin, E., Soylak, M., SP70- $\alpha$ -benzoin oxime chelating resin for preconcentration- separation of Pb(II), Cd(II), Co(II) and Cr(III) in enviromental samples, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 113-119, **2007**.
- [28] Türk-Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu, 88, 373-387, **1998**.
- [29] Morris, J.C., Weber, W.J., Removal of biological resistant pollutants from wastewaters by adsorption, first international conference on water pollution, *International Conference on Water Pollution Symposium*, 2, 231-266, **1962**.

- [30] Bakırcıoğlu, Y., Seren, G., Akman, S., Concentration of cadmium, copper and zinc using water soluble polyacrylic acid polymer, *Spectrochimica Acta, Part B* 55, 1129-1133, **2000**.
- [31] Evangelos, K.P., Dimosyhenis, L.G., Miltiades, I.K., Micelle-mediated separation and cloud point extraction, *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 426-436, **2005**.
- [32] Kantipuly, C.J., Westland, A.D., Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta*, 35, 1, **1988**.
- [33] Erteborg, H., Baxter, D.C, Ffrench, ., Speciation of mercury in natural waters by capillary as-chromatoraphy ith a microwave-induced plasma emission dedector followin preconcentration usin a dithiocarbamate resin microcolumn intsalled in a closed flow injection system , *Analyst*, 1007-1003, **1993**.
- [34] Cornelis , R., Heumann, K.G. Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology , *John Wiley and Sons*, Jun. **2003**.
- [35] Pehlivan, E., D., Iron speciation by solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry using N,N'-bis-(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-hydroxy-1,3-diiminopropen, *Microchim. Acta* 158, 137,144, **2007**.
- [36] H. Filik and D. Aksu, Chemical Rapid sensing of molybdenum by combined colorimetric solid-phase extraction — Reflectance spectroscopy," *Sensors and Actuators B*, vol.141, 491–497, **2009**.
- [37] Liljegren G. Development and Investigations of Novel Sample Preparation Techniques, Electrochemical Extraction and Evaluation of Miniaturized Analytical Devices Coupled to Mass Spectrometry. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 54. Uppsala: *Acta Universitatis Upsaliensis*, **2005**.
- [38] M. M. Bradley, L. M. Siperko, M. D. Porter, "Colorimetric-solid phase extraction method for trace level determination of arsenite in water.," *Talanta*, vol. 86, 64–70, Oct. **2011**.
- [39] D. B. Gazda, R. J. Lipert, J. S. Fritz, and M. D. Porter, "Investigation of the iodine – poly (vinylpyrrolidone) interaction employed in the determination of biocidal iodine by colorimetric solid-phase extraction," *Anal. Chim. Acta*, vol. 510, 241–247, **2004**.



- [40] A. a Hill, R. J. Lipert, and M. D. Porter, "Determination of colloidal and dissolved silver in water samples using colorimetric solid-phase extraction" *Talanta*, vol. 80, no. 5, 1606–10, Mar. **2010**.
- [41] H. Filik and Z. Yanaz, "A sensitive method for determining total vanadium in water samples using colorimetric-solid-phase extraction-fiber optic reflectance spectroscopy.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, 1297–302, Dec. **2009**.
- [42] D.B. Gazda, J.S. Fritz, M.D. Porter, Determination of nickel (II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction, *Anal. Chim. Acta* 508., 53–59. **2004**.
- [43] M. P. Arena, M. D. Porter, and J. S. Fritz, "Rapid , low level determination of silver (I) in drinking water by colorimetric – solid-phase extraction," *Anal. Chim. Acta*, vol. 482, 197–207, **2003**.
- [44] A. C. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet and L. Hure, Room temperature syntythesis of silicate mesoporous MCM-41-type material influence of the synthesis pH on porosity of the materials obtained, *Microporous Mater.*, 137-147, **1997**.
- [45] P. Pancras and B. K. Puri, "Column preconcentration and FAAS determination of copper, iron, nickel and zinc using 2-(5-bromo-2-pyridylazo) -5-diethylaminophenol– tetraphenylborate – naphthalene adsorbent," *Anal Bioanal Chem.*, 1306–1311, **2002**.
- [46] Romina P., Monasterio, Rodolfo G. Wuilloud "Trace level determination of cadmium in wine by on-line preconcentration in a 5-Br-PADAP functionalized wool-packed microcolumn coupled to flame atomic absorption spectrometry" *Talanta*, Vol. 79, s. 1484–1488 Oct. **2009**.
- [47] A. A. Ismail, "A selective optical sensor for antimony based on hexagonal mesoporous structures.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 317, no. 1, 288–97, Jan. **2008**.
- [48] M. R. Awual, T. Yaita, and Y. Okamoto, "A novel ligand based dual conjugate adsorbent for cobalt(II) and copper(II) ions capturing from water," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 203, 71–80, Nov. **2014**.

- [49] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, 2. Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 85-111, Ankara, **1993**.
- [50] Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [51] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, 206-227, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1998**.
- [52] Gündüz, T., *İnstrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, **1990**.
- [53] Lajunen, J.L.H.J., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**.
- [54] Edmond de Hoffmann, Vincent Stroobant, *Mass Spectrometry Principles and Applications*, Third Edition, vol. 17, no. 2., 74–81, England, **2007**.
- [55] Becker, Sabine “Determination of Phosphorus-, Copper-, and Zinc-Containing Human Brain Proteins by LA-ICPMS and MALDI-FTICR-MS.” *Analytical Chemistry*, 77(18): 5851-5860, **2005**.
- [56] J.P. Blitz, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, Wiley, New York, **1998**.
- [57] Kortum G., *Reflectance Spectroscopy Principles, Methods, Applications* Springer, New York ,106–116, **1969**.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Hatice Betül AKSOY

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali: Bekâr

E- posta: hbetulaksoy@gmail.com

Adresi: Park Çiftlik Konutları CK-3 /17 Yenimahalle/ANKARA

## Eğitim

Lise: 2004-2008 Aydınlıkevler Anadolu Lisesi

Lisans: 2008-2012 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yüksek lisans: 2013-2015 Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

## Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - Upper Intermediate

## İş Deneyimi

### Deneyim Alanları

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar