

**T.C.  
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR AKTİF KARBON KULLANILARAK  
SU ÖRNEKLERİNDEKİ ÇİNKONUN  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Sinan KAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR  
ARALIK 2017**

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR AKTİF KARBON KULLANILARAK**  
**SU ÖRNEKLERİNDEKİ ÇİNKONUN**  
**ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**Sinan KAYA**


**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER**

**KIRŞEHİR**  
**ARALIK 2017**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan.....  
Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ

Danışman.....  
Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

Üye.....  
Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../12/2017

.....

Prof. Dr. Yılmaz ALTUN  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki tüm bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Sinan KAYA

# YENİ BİR AKTİF KARBON KULLANILARAK SU ÖRNEKLERİNDEKİ ÇİNKONUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Sinan KAYA

Ahi Evran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
2017

## ÖZET

Bu çalışmada, başta su olmak üzere çevresel-biyolojik örneklerdeki çinkonun Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) ile belirlenebilmesi için yeni bir katı faz özütleme (SPE) tekniği uygulanmıştır. Adsorban olarak asma dalından hazırlanmış aktif karbon (ACVS) kullanılmıştır. Ayırma-zenginleştirmede kolon tekniği uygulanmıştır. Model çözeltiler üzerinden örnek çözeltisi pH'sı, geri kazanma çözeltisi cinsi ve derişimi, örnek çözeltisi ve geri kazanma çözeltisinin akış hızları, örnek çözeltisi hacmi, adsorban miktarı ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelenerek zenginleştirme için en uygun koşullar belirlenmiştir. Ardından HR CS-FAAS kullanılarak söz konusu koşullarda nicel tayinler yapılmıştır. Uygulanan yöntemin verimliliği, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ile doğruluğu ve kesinliği de incelenmiştir. Zn(II) için ortalama geri kazanma verimi % 97, LOD değeri  $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ , % BSS değeri 3,8 ve zenginleştirme faktörü (ZF) 150 bulunmuştur. Söz konusu teknik doğal su örneklerine de uygulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler** : Zenginleştirme, aktif karbon, çinko, SPE, FAAS

**Sayfa Adedi** : 58

**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

# ENRICHMENT OF ZINC IN WATER SAMPLES USING A NEW ACTIVATED CARBON

(Master Thesis)

**Sinan KAYA**

**Ahi Evran University  
Institute of Natural Science  
2017**

## ABSTRACT

In this study, a new solid phase extraction (SPE) technique was applied to determine the zinc in environmental-biological samples, especially water, by High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry (HR CS-FAAS). Activated carbon (ACVS) prepared from vine shoots was used as the adsorbent. Column technique was applied to separation-enrichment. The most suitable conditions for enrichment were determined by examining parameters such as sample solution pH, recovery solvent type and concentration, flow rate of sample solution and recovery solution, sample solution volume, amount of adsorbent and foreign ion effect. Quantitative determinations were then made under these conditions using HR CS-FAAS. The efficiency of the method used, the observability limit (LOD), the limit of determination (LOQ) and the accuracy were also examined. The mean recovery for Zn(II) was 97 %, LOD value was  $0.30 \mu\text{gL}^{-1}$ , % RSD value was 3,8 and the enrichment factor (ZF) was 150. The technique has also been applied to natural water samples.

**Keywords** : Enrichment, activated carbon, zinc, SPE, FAAS

**Number of Pages** : 58

**Thesis Advisor** : Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez Çalışma konumu belirleyen, çalışmalarımı yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Orhan ÇAKIRER'e teşekkür ederim.

Ayrıca; deneysel çalışmalarda yanımda olan, bana sürekli destek veren; emeklerini unutmayacağım öğretim görevlisi Dr. Çiğdem ER ÇALIŞKAN'a; Prof. Dr. Harun ÇİFTÇİ'ye, hoşgörülerini esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine teşekkür ederim. Aileme de destekleri için şükranlarımı sunarım.

Sinan KAYA

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>ÖZET</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	vi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	x
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	5
2.1. ESER ELEMENT AYRILMASI-ZENGİNLEŞTİRİLMESİ.....	5
2.1.1. Zenginleştirme.....	5
2.1.2. Zenginleştirme Yöntemleri.....	6
2.1.2.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi.....	6
2.1.2.2. Elektrolitik biriktirme yöntemi.....	6
2.1.2.3. İyon değiştirme yöntemi.....	7
2.1.2.4. Uçuculaştırma yöntemi.....	7
2.1.2.5. Birlikte çöktürme yöntemi.....	7
2.1.2.6. Katı faz özütleme (SPE) yöntemi.....	7
2.1.3. Katı Faz Özütleme Teknikleri.....	12
2.2. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER.....	13
2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi .....	13
2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi .....	14
2.2.2.1. Işık kaynağı .....	14
2.2.2.2. Atomlaştırıcı ve absorpsiyon ortamı .....	16



2.2.2.3. Monokromatör .....	17
2.2.2.4. Dedektör .....	17
2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler .....	18
2.2.4. AAS’de Analitik Uygulamalar .....	19
2.2.4.1. Gözlenebilme sınırı .....	20
2.2.4.2. Tayin sınırı .....	20
2.2.4.3. Çalışma aralığı.....	20
2.2.4.4. Doğruluk ve kesinlik.....	21
2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	21
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>27</b>
3.1. MATERYAL .....	27
3.1.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler.....	27
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	28
3.2. YÖNTEM .....	29
3.2.1. Adsorban Hazırlanması .....	29
3.2.2. Ayırma-Zenginleştirme Düzenegi .....	31
3.2.3. Örneklerin Temini ve Hazırlanması .....	31
3.2.4. Model Çözeltilerle Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi.....	32
3.2.4.1. pH etkisi .....	32
3.2.4.2. Geri Kazanma Çözeltilisinin Etkisi .....	32
3.2.4.3. Örnek Çözeltilisi Akış Hızının Etkisi .....	33
3.2.4.4. Geri Alma Çözeltilisi Akış Hızı Etkisi .....	33
3.2.4.5. Örnek Hacminin Etkisi .....	33
3.2.4.6. Adsorban Miktarının Etkisi .....	34
3.2.4.7. Yabancı İyonların Etkisi .....	34
3.2.4.8. Adsorban Kapasitesi ve Adsorbsiyon Modelleri .....	34
3.2.4.9. Yöntemin Geçerliliği .....	35
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>36</b>
4.1. HR SC-FAAS İLE ÇALIŞMADA DEĞİŞKENLER .....	36
4.2. ANALİTİN GERİ KAZANILMA ÇALIŞMALARI .....	36

4.2.1. Kalibrasyon Çalışmaları .....	36
4.2.2. Zn(II) Geri Kazanma Verimine pH Etkisi .....	37
4.2.3. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözültisi Etkisi.....	38
4.2.4. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözültisi Akış Hızı Etkisi....	39
4.2.5. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözültisi Akış Hızı Etkisi.39	
4.2.6. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözültisi Hacmi Etkisi.....	40
4.2.7. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarı Etkisi.....	41
4.2.8. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi.....	42
4.2.9. Yöntemin Doğruluğu ve Geçerliliği.....	43
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>45</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>58</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Çizelge 4.1. HR CS-FAAS ile Zn(II) tayini için çalışma koşulları.....	36
Çizelge 4.2. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Etkisi.....	38
Çizelge 4.3. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi.....	43
Çizelge 4.4. Çeşitli Su Örneklerindeki Zn(II) Tayini.....	44
Çizelge 5.1. ACVS ile Zn(II) Zenginleştirmede En Uygun Değişkenler.....	49
Çizelge 5.2. Zn(II) Zenginleştirilmesinde Analitik Performans Değerleri.....	49
Çizelge 5.3. Zn(II) Zenginleştirmede Belirlenen Bazı Analitik Performans Değerlerinin Önceki Çalışmalarda Bulunanlarla Karşılaştırılması...51	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 2.1. Adsorbanların sınıflandırılması .....	9
Şekil 3.1. HR-CS FAAS Cihazı.....	27
Şekil 3.2. Ayırma-zenginleştirme düzeneği.....	28
Şekil 3.3. ACVS için FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 3.4. ACVS' nin 700 °C ısıtılma işlemdeki SEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.1. Zn(II) için kalibrasyon eğrisi.....	37
Şekil 4.2. Zn(II)'nin geri kazanma veriminin pH ile değişimi.....	37
Şekil 4.3. Zn(II) geri kazanma veriminin örnek çözeltisi akış hızıyla değişimi.....	39
Şekil 4.4. Zn(II) geri kazanma veriminin geri alma çözeltisi akış hızıyla değişimi...40	
Şekil 4.5. Zn(II) geri kazanma veriminin çözelti hacmi ile değişimi.....	41
Şekil 4.6. Zn(II) geri kazanma veriminin adsorban miktarı ile değişimi.....	42

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>ACVS</b>	: (Activated Carbon from Vine Shoots) ; Asma dalından elde edilmiş aktif karbon
<b>BSS</b>	: Bağlı standart sapma
<b>FAAS</b>	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
<b>GSA</b>	: Gözleme sınırı altında
<b>HR CS-FAAS</b>	: Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
<b>ICP-AES</b>	: İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi
<b>ICP-MS</b>	: İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
<b>ICP-OES</b>	: İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
<b>LOD</b>	: Gözlenebilme sınırı
<b>LOQ</b>	: Tayin sınırı
<b>ND</b>	: Tayin sınırı altında
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>SPE</b>	: Katı Faz Özütleme
<b>TSE</b>	: Türk Standartları Enstitüsü
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>pg</b>	: Pikogram
<b>µg</b>	: Mikrogram
<b>ng</b>	: Nanogram
<b>ZF</b>	: Zenginleştirme Faktörü

## 1. GİRİŞ

Eser element analizi çok sayıda araştırmanın yapıldığı, yöntem ve teknik geliştirme çalışmalarının büyük bir hızla devam ettiği alanlardan biridir. Endüstrileşme, teknolojiadaki gelişmeler ve bunların gittikçe yaygınlaşmasının kaçınılmaz sonucu olarak ortaya çıkan gerek sorunların çözümü, gerek nitelik ve kaliteye dönük gereksinimler eser element analizlerinin güvenilir şekilde yapılmasının önemini gittikçe artırmaktadır. Metalbilim, biyokimya, çevre bilimi, tıp, ilaçbilim, elektronik ve gıda gibi çok önemli alanlarda gelişmeler ve gereksinimler bu tayinlerin yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Endüstriyel üretim ve etkinlikler sürecinde çevreye yayılan eser elementlerin doğal çevre ve canlılar üzerine yaptıkları olumsuz etkiler nedeniyle kontrol edilmeleri yaşamsal önem kazanmıştır. Benzerleri sayılabilecek çok sayıda nedenlerle, eser elementlerin güvenilir nicel analizlerinin yapılabilmesine dönük olarak sürekli biçimde numune hazırlama, ayırma ve zenginleştirmeye ilişkin çeşitli yöntemler ve teknikler geliştirilmektedir [1-5].

Eser element analizlerinde çeşitli sorunlarla karşılaşılır. Bunlar numune alınması, numunedeki analit derişiminin düşüklüğü ve analizde kullanılacak yöntem-aygıt ile ilgili sorunlardır. Her ne kadar günümüzde  $\mu\text{g L}^{-1}$  –  $\text{ng L}^{-1}$  derişim düzeyindeki eser elementlerin uygun analitik yöntemlerle yüksek doğruluk-güvenlikle tayinleri yapılabilse de, bazı numunelerde doğrudan tayinleri çeşitli nedenlerle zordur veya bazı sınırlamalarla karşılaşılır. Bu sınırlamalar ve güçlükler nedeniyle tayin için daha yüksek maliyetli ölçüm aletlerinin seçimi gerekir veya çoğu zaman olduğu gibi süreçte ayırma-zenginleştirme işlemlerine başvurulur. Tayin sınırının düşmesi doğrudan tayinde kullanılacak aletin fiyatını artırdığı için çoğu zaman zenginleştirme işlemleri tercih edilir. Zenginleştirme ile daha basit, alete uygun bir matriks ve analit derişimi sağlanır; sonuçta daha doğru ve kesin tayinler yapılır. Yeni zenginleştirme yöntemlerinin geliştirilmesi, mevcutların modifiye edilmesine ilişkin araştırmalar son yıllarda yoğun bir şekilde sürmektedir [3, 6-9].

Üzerinde en çok araştırma yapılan eser elementlerden biri de çinkodur. Doğada birçok cevherde bulunur, en önemli cevheri sfalerit ( $\text{ZnS}$ )'dir. Çinko elementi, periyodik çizelgenin IIB grubundadır; bileşiklerinde +2 değerliklidir. Metali maviye çalan açık gri renktedir, erime noktası düşüktür, sert ve kırılmandır. Yükseltgen olmayan asitlerle tepkimesinde hidrojen gazı açığa çıkarır. Nitrat

asidinde  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  ve  $\text{NO}_2$  gibi ürünler oluşturarak, derişik sülfürik asitte  $\text{SO}_2$  çıkararak çözünür. Su içerisindeyken yüzeyinde koruyucu hidroksit katmanı oluşturduğundan çözünmez, ancak bazlar da çinkat vererek çözünür. Bileşiklerinde genellikle iyonik bağ yapar. Çinko, amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonlarıyla kompleksler oluşturur. En önemli çinko bileşikleri  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  dür [10, 11].

Oldukça yaygın kullanım alanına sahip çinkonun dünyada yıllık kullanım miktarı açısından sıralaması demir, alüminyum ve bakırdan sonra gelir. Çinko metali soğukta kuru havadan etkilenmez, nemli havada ince bir hidrokarbonat katmanıya kaplanır ve aynı sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklı hale gelir. Katodik koruma ve galvanizleme yoluyla korozyona karşı kullanımı oldukça önemlidir. Ayrıca; otomotiv endüstrisinde, basınçlı döküm kalıplarında, sanat eseri yapımında, kuru pil üretiminde; pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi önemli alaşımların üretiminde de kullanılır. Bileşiklerinden çinko sülfür ( $\text{ZnS}$ ) saat akrep-yelkovanlarında, floresan ve katot ışınli lamba yapımında; çinko metil ( $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ) birçok organik maddenin sentezinde; çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) kibrit yapımında, lastik sanayisinde, merhem ve kozmetik yapımında; birçok bileşigi tarım ilaçlarında, pigment ve litofon olarak kumaş boyanmasında, tıpta; çinko klorür ( $\text{ZnCl}_2$ ) mobilya koruyucu olarak kullanılır [10, 11].

Canlılar açısından da çinko yaşamsal elementlerden biridir. Civa ile sert amalgam oluşturduğundan diş dolgularında kullanılır. İnce katman şeklinde uygulanması ciltte su kaybını önlediğinden merhemlerin bileşimine katılabilmektedir. Günlük çoğu vitamin ve mineral ilaçlarının bileşiminde çinko bulunmaktadır. Çinko bağışıklık sisteminin düzenli çalışmasını sağlar; çinko alımının ve emiliminin yetersiz olduğu zamanlarda, çinko kaybının arttığı dönemlerde vücut enfeksiyonlara karşı zayıflar. Soğuk algınlığı ve gripten korunmak için vücutta bol miktarda çinko bulunması gereklidir. Çocuklarda öğrenme yeteneğinin azalması, büyümede duraklama veya yavaşlama çinko eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Saç dökülmesi, kısırlık, soğuk eller-ayaklar, koklama-tat alma duygusunun sınırlı olması, tırnaklarda beyaz lekeler, ishal, iştahsızlık, vücutta yaygın cilt lezyonları, yara iyileşmesinde gecikme ağır çinko eksikliğinin göstergesidir. Çinko cildin-kasların erken yaşlanmasını önleyen anti-oksidan özellik gösterir; yaşlılığa bağlı görme duygusunu güçlendirir. Çinko yetersizliğinin ciddi boyuta ulaşması halinde tehlikeli

durumlar ortaya çıkabilir. Kalp, beyin ve üreme sistemin özellikle bu minerale ihtiyacı vardır. Biyokimyasal açıdan çinko hemen tüm hücrelerde bulunması zorunlu bir mineraldir. İnsan vücudunda gerçekleşen biyokimyasal tepkimeler için yüz çeşit kadar enzimi etkin hale getirmektedir. Karbohidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi çeşitli metabolik olaylar için gereklidir. Birçok metaloenzim işlevi için koenzim bileşeni görevi yapar. Fizyolojik miktardaki çinko, diğer bazı ağır metal iyonlarının zehirleyici etkilerini azaltır. Hücre çoğalması ve büyümesi için her gün belli bir miktarda dışarıdan alınması zorunlu bir mineraldir. DNA sentezinde, akyuvarların, antikorların oluşmasında da etkilidir. Vücuttaki fazla çinko böbreklerce dışarı atılır. Çinko zehirlenmesi yüksek çinko dozlarıyla sınırlıdır, yaygın değildir. Çinko tuzları, metalinden daha toksiktir [ 12-14, 35, 37].

Çinko çok sayıda gıdada bulunmaktadır. Kırmızı et, kümes hayvanları, kabuklu deniz ürünleri, fasulye, fındık, kahvaltılık tahıl ürünleri ve süt ürünleri bol miktarda çinko içerir. Bu gıdalar çinkonun emilimini azaltıcı maddeler içermediği gibi emilimi arttırıcı bazı aminoasitleri de bulundurur. Bitkisel besinler, tahıllı ekmekler, tahıl ürünleri, baklagiller çinkonun emilimini azaltıcı maddeler içerir. İnsanda günlük çinko gereksinimi; ilk altı ayda 3 mg/gün, 1-10 yaşları arasında 10 mg/gün, ergenlik döneminde 15 mg gün<sup>-1</sup> kadardır. Avrupa Birliğince tavsiye edilen miktar 15 mg gün<sup>-1</sup>'dür. Vücut için gerekli çinko miktarının artış gösterdiği özellikle çocukluk, hamilelik, emzirme ve yeterli miktarda çinkonun alınmadığı yaşlılık dönemlerinde çinko takviyesi gereklidir [13, 15].

Yukarıda kısaca söz edilen çinkonun doğada bulunuşu, yaygın kullanım alanı, canlılar açısından önemi, bulunduğu gıdalar, çevresel ve biyolojik numunelerin analizi eser çinko tayinlerinin ne kadar doğru ve güvenilirlikle yapılması gerektiğini de açıkça göstermektedir.



Bu çalışmada, başta su olmak üzere çevresel-biyolojik örneklerdeki çinkonun Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) ile belirlenebilmesi için yeni bir katı faz özütleme (SPE) tekniği uygulanmıştır. Adsorban olarak asma dallarından hazırlanmış aktif karbon (ACVS) kullanılmıştır. Ayırma ve zenginleştirmede kolon tekniği uygulanmıştır. Model çözeltiler üzerinden örnek çözeltisi pH'sı, geri kazanma çözeltisi cinsi ve derişimi, örnek çözeltisi ve geri kazanma çözeltisinin akış hızları, örnek çözeltisi hacmi, adsorban miktarı ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelenerek zenginleştirme için en uygun koşullar belirlenmiştir. Ardından Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) kullanılarak belirlenen en uygun koşullarda Zn(II) tayinleri yapılmıştır. Uygulanan yöntemin verimliliği, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ile doğruluğu ve kesinliği de incelenmiştir. Söz konusu teknik doğal su örneklerine de uygulanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. ESER ELEMENT AYRILMASI-ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

#### 2.1.1. Zenginleştirme

Günümüzde çok düşük derişimde eser elementlerin gelişmiş analitik yöntemlerle yüksek doğruluk-güvenirlikle tayinleri yapılabilmektedir, ancak bazı ortamlarda bunların doğrudan tayinleri için çeşitli sınırlamalar söz konusudur. Numune miktarının yeterli olmaması; analitin büyük miktardaki numuneden ayrılmasının gerekmesi; analit derişiminin ölçüm aletinin gözlenebilme sınırında olmaması; numune matrisinin uygun olmaması; numunenin fiziksel-kimyasal açıdan uygun olmaması; kalibrasyon için uygun standart bulunmaması doğrudan tayin için sınırlamalardan bazılarıdır [2-6, 9].

Eser element tayini için çoğunlukla ayırma ve zenginleştirme ön işlemi gerekir. Zenginleştirme, analitin derişiminin tayin edilebilecek düzeye yükseltilmesi amacıyla uygulanan süreçtir. Büyük hacimli numunedeki analit bu süreçle daha küçük bir hacimde toplanır. Böylece derişimi yükseltilmiş, gözlenebilme sınırı düşürülmüş ve aynı zamanda analit tayinde bozucu etki yapan ortam bileşenlerinden uzaklaştırılmış olur. Daha uygun bir matriks ve yüksek analit derişimi kalibrasyon standartlarının hazırlanmasını kolaylaştırır; yöntemin duyarlılığını, sonuçların doğruluğu ve tekrarlanabilirliğini artırır.

Geri kazanma verimi (R) ve Zenginleştirme Faktörü (ZF) eser element zenginleştirmede önemli iki ölçüttür.

$$R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2,1)$$

Burada  $Q_0$  ve  $Q$  sırasıyla zenginleştirme öncesi ve sonrası eser element miktarıdır. Uygulamada verimin % 95'ten büyük olması istenir, ancak tekrarlanabilirliğin iyi olması durumunda % 90'dan büyük verimler güvenle kullanılabilir [3, 5].

Analit (T) ve Matriksin (M) zenginleştirme öncesi miktarları  $Q_T^\circ$  ve  $Q_M^\circ$  zenginleştirme sonrası miktarları  $Q_T$  ve  $Q_M$  olmak üzere Zenginleştirme Faktörü (ZF) aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$ZF = \frac{Q_T/Q_M}{Q_T^\circ/Q_M^\circ} \quad (2.2)$$

Bu faktör, kullanılan teknikler yanında, eser element derişimine de bağlıdır. Bazı tekniklerde bu faktörün  $10^5$ 'den büyük olması sağlanabilir. Çoğu eser analizlerde  $10^2$ - $10^4$ 'lük bir zenginleştirme faktörü yeterli sayılır.

Zenginleştirme işlemlerinde alınacak numune miktarı kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına ve eser elementlerin derişimine bağlıdır. Genellikle ppb ve daha düşük düzeydeki eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı örneklerin 0.1-10 g'lık, sıvı örneklerin 10-100 mL'lik miktarları analiziçin alınır.  $\mu\text{g g}^{-1}$  veya  $\text{ng g}^{-1}$  düzeyinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı alınır.

Kuramsal olarak çok düşük derişimlerde eser elementlerin zenginleştirilmesi de mümkündür. Ancak bunların zenginleştirmesinde bazı sınırlamalarla karşılaşılır. Süreçte numunenin kirlenmesi, numune miktarı, analit kayıpları ve işlem basamakları bu sınırlamalardan bazılarıdır [2, 3, 6, 9].

#### 2.1.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Bazı aletsel yöntemlerin maliyet yüksekliği dolayısıyla az kullanılmaları; bazı aletlerin matris etkisinden kaynaklanan yetersizlikleri sebebiyle analizde zenginleştirme-ayırma yöntemlerinin önemi artmaktadır. Bu amaçla gelişmiş analiz aletleriyle kombine edilebilen, kesikli-kesiksiz birçok eser element zenginleştirme yöntemi geliştirilmiş veya modifiye edilmiştir [2, 3, 7-9, 21].

##### 2.1.2.1. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi

Bu yöntem eser element zenginleştirmesinde yaygın kullanılır. Birbiriyle karışmayan iki fazın kullanımına dayanan yöntem, ana bileşenin organik faza alınması, eser elementlerin sulu fazda kalması veya eser elementlerin şelatları-değişik kompleksleri halinde organik faza alınması şeklinde uygulanabilir. Organik faza çekilerek ayrılan eser element şelatları analiz öncesi yeniden sulu faza alınır. Seçicilik pH, ligand, çözücü türü ve sıcaklık değişkenleriyle sağlanır [2-5, 16].

##### 2.1.2.2. Elektrolitik biriktirme yöntemi

Bu yöntemde, numune çözeltisindeki eser metaller uygun koşullarda katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektroliz yoluyla toplanır; sonra küçük bir hacim içine sıyılır. Bu işlem anodik sıyırma veya fiziksel-kimyasal işlemlerle çözümlenir. Anodik sıyırmada elektrot uygun hacimdeki bir elektrolit çözeltisine daldırılır; elementin biriktirildiği elektrot anottur [2-5, 16].

#### 2.1.2.3. İyon değiştirme yöntemi

Bu yöntem, çözeltildeki iyonların temas ettikleri katı maddenin yapısındaki aynı yüklü iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanır. Numune çözeltilisi iyon değiştiriciden geçirilirken yalnızca analit iyonlarının tutunması sağlanırsa seçimli bir ayırma olur. İyon değiştiricide tutunan eser elementler daha küçük hacimli ikinci bir faza alınarak zenginleştirme geręekleřtirilir [2-5, 16, 21].

#### 2.1.2.4. Uçuculaştırma yöntemi

Bu yöntem, matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması ile ilgilidir. Metallerin zenginleştirilmesi inorganik eser analizde yaygın değildir anottur [2-5, 16].

#### 2.1.2.5. Birlikte çöktürme yöntemi

Bu yöntem özellikle derişimi doğrudan çöktürme için çok düşük olan veya işlem için miktarı çok az olan eser elementlerin ayrılması-zenginleştirilmesinde geniş uygulama alanı bulmuştur. Belirli koşullarda bir sıvı fazda geręekte çözünebilen bileşikler, oluşturulan hacimli çökeltilelerle birlikte safsızlık şeklinde çöktürülür. Eser elementlerin birlikte çöktürülmesi taşıyıcı (toplayıcı) denen inorganik veya organik çöktürücüler kullanılarak yapılır. Birlikte çöktürmede kullanılan inorganik çöktürücüler genellikle metal hidroksitler ve sülfürler gibi geniş yüzey alanlı kolloidal çökeltilerdir. Organik toplayıcılar çoğunlukla suda zor çözünür olan ve analit metal iyonlarıyla kompleksler oluşturan kompleksleştiricilerdir. Birlikte çöktürme için numune çözeltilisine, yeterli miktarda, çökelti oluşmasını sağlayacak taşıyıcı reaktif ilavesi gerekir. Taşıyıcı çökelti oluşumu sırasında çözeltildeki eser elementler karışık kristal oluşumu, yüzey adsorpsiyonu, hapsolme ve mekanik sürüklenme gibi mekanizmalara göre birlikte çökerler. Çökelme için en uygun koşullar belirlenir; oluşan çökelti çeşitli yollarla ayrılıp, uygun bir çözücünün daha küçük son hacminde çözülüp, ortam bileşenlerinden ayrılması ve derişimlerinin artırılması sağlanır. Sonra uygun bir analiz tekniğiyle eser element tayini geręekleřtirilir [2-5, 18].

#### 2.1.2.6. Katı faz özütleme (SPE) yöntemi

Katı faz özütleme (SPE) yöntemi, çözeltildeki analitin bir katı faz üzerinde tutunması, sonra uygun bir geri alma çözeltilisiyle hızlı şekilde alınması esasına dayanır. Katı fazda tutunma mekanizması fazın kimyasal yapısına bağlıdır. Geri alma

ise çok küçük miktarlarda organik çözücü veya bir asit çözeltisi ile yapılır. Yüksek zenginleştirme faktörü, yüksek tutunma kapasitesi, geniş pH aralığında çok sayıda analitin seçimli özütlenmesi, rejenere edilebilirlik, ucuzluk ve basitlik, büyük numune hacimleri ile çalışılabilmesi, az çözücü kullanılması, az zaman alması, farklı özellikte katı faz kullanımı olanağı vermesi nedeniyle ayırma-zenginleştirmede SPE yaygın olarak kullanılır. Katı faz olarak genelde iyon değiştiriciler, şelatlaştırıcılar ve adsorbanlar kullanılır [2-5, 7, 9, 17, 19-21].

İyon değiştiriciler, genellikle birleşik karşıt iyonlarla yer değiştirebilen katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplar içerir. Kuvvetli uçlar sülfonik asit grupları ve kuaterner aminler; zayıf uçlar karboksilik asit grupları veya primer, sekonder veya tersiyer aminlerdir. Bu gruplar silika jel veya polimerlere kimyasal olarak bağlanır. İyon değiştiriciler üzerinde tutunma mekanizması, iyonun reçine üzerinde dağılma oranına, kompleksin çözeltideki kararlılık sabitine, değişim kinetiğine ve diğer yarışan iyonların ortamda bulunmasına bağlıdır. İyon değiştirici kapasitesi birim kütlesi başına düşen fonksiyonel aktif grupların sayısı ile karakterize edilir. İyon değiştiricilerle hidratlanmış iyonlar, yüklü kompleksler ve labil ligandlar ile oluşan kompleksler geri kazanılabilir; ancak büyük iyonlara seçicilikleri az olduğundan ayırma-zenginleştirme işlemlerinde fazla kullanılmazlar.

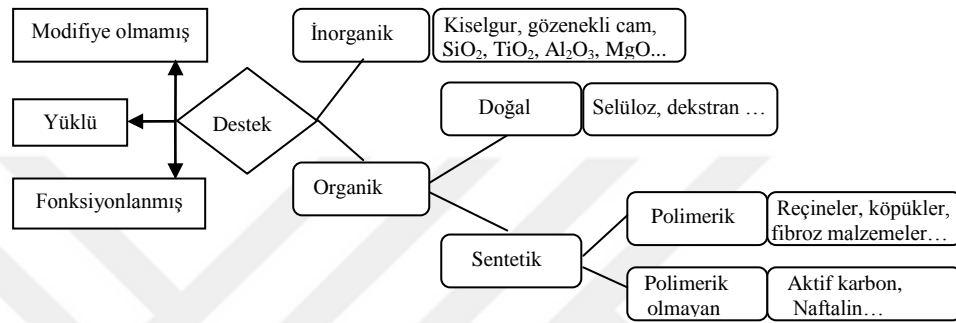
Şelatlaştırıcılar, eser elementlerle şelat oluşturan farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. Şelat bileşikleri, metal iyonları ile en az iki fonksiyonel gruba sahip organik bileşikler arasında oluşur. Aminler, azo grupları, amitler ve nitriller; oksijen içeren hidroksil, fenol, eter ve karboksil grupları; kükürt içeren tiyoller, tiyokarbamatlar ve tiyoeterler bu grupların yaygın kullanılanlarıdır. Ligandın fonksiyonel grupları eser elementlere karşı seçicilik hakkında da bilgi verir. Bu tür organik bileşikler metal iyonu ile beşli veya altılı halka yapısında birleşebilirler.

Şelatlardaki fonksiyonel gruplar asidik veya bazik olabilir. Asidik gruplar metal ile kovalent bağ, koordinatif gruplar koordinatif bağ oluşturur. Şelatlaştırıcılar nicel tayinlerde ayırma-zenginleştirme süreçlerinde metal iyonlarını çöktürme, özütleme veya iyonik maskeleyme amacıyla kullanılabilirler. Oluşan kompleks nötr veya yüklü olabilir.

Bir metal iyonunun şelata bağlanması; iyonun yapısı, yükü ve çapına; ligandaki elektron verici grupların yapısına; elektron verici veya fonksiyonel

grupların bağlanması aktive eden ve metal özütlemesini sağlayan tamponlama koşullarına; katı fazın yapısına bağlıdır.

Şelatlaştırıcı katı faz maddeler doğal olabileceği gibi yapay olarak da hazırlanabilir. Bu amaçla; şelat yapıcı fonksiyonel grup içeren yeni bir polimer sentezlenebilir; mevcut bir polimere fonksiyonel gruplar bağlanabilir. Şelat yapıcı ligand içeren bir çözelti katı faza emdirilerek fiziksel olarak fonksiyonel grupların adsorban yapıya bağlanması sağlanabilir.



Şekil 2.1. Adsorbanların sınıflandırılması

SPE tekniğinde çok çeşitli adsorbanlar kullanılır. Atom, iyon veya moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, katıya (tutucu madde) adsorbent (adsorban), katı yüzeyine tutunan maddeye ise adsorbat denir [21, 22]. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğundan, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki derişimin değişmesi olarak da tanımlanır [21-26].

Adsorpsiyon katı yüzeyi ile çözücüde çözünmüş maddenin teması ile gerçekleşir. Sebebi, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Katı yüzeyindeki atom-molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altındadır; içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyüktür. Bu nedenle yüzeyi küçültme eğilimi gösterir. Çözünmüş tanecikler katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilir; böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri çözünmüş tanecikler tarafından dengelenir. Bu sırada sistemin yüzey enerjisi azalır; yani adsorpsiyon istemli bir olaydır.

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun fakat zayıf olan van der Waals bağları, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ olmak üzere bir kimyasal bağ oluşur.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olabilir, tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir; tersinir olarak gerçekleşebilir. Adsorpsiyon-desorpsiyon olayının istenilenden daha yavaş olması nedeniyle, eser türlerin ayrılması-zenginleştirilmesinde kimyasal adsorpsiyon çok uygun olmamaktadır.

SPE tekniğinde çok çeşitli adsorbanlar kullanılır. Bunlar çeşitli açılardan sınıflandırılabilir, Şekil 2.1 [7, 21, 25, 26]. Organik (doğal-sentetik) veya inorganik sınıflandırması esas olanlardan biridir. İnorganikler içinde silikajeller en tipik olanıdır. Farklı koşullarda mekanik, termal ve kimyasal kararlılık gösterirler; şelatlaştırıcılar bunlara kararlı şekilde bağlanabilir. Yüzeyinde zayıf iyon değiştirici silan grupları da bulunur. Tutunmanın nicel olması için örnek pH'sı bazık olmalıdır. Silikajel yüzeyi kimyasal immobilizasyon ve fiziksel adsorpsiyonla özel organik bileşiklerle yüklenir. Kimyasal immobilizasyonda silika jel yüzeyindeki gruplarla organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur; fiziksel adsorpsiyonda organik bileşik doğrudan silikajel yüzeyindeki silan gruplarına adsorbe olur.

Metalik türlerin etkin şekilde katı faz üzerinde tutunması için adsorbanın yapısı ve özellikleri önemlidir. Katı faz adsorbanlar hidrofobik veya polar olabilir. Hidrofobik olanların iyonik metalleri tutabilmesi için hidrofobik özellikte kompleks oluşturmaları gerekir. Bu işlem, uygun bir reaktifin örneğe eklenmesiyle veya reaktifin hidrofobik özellikteki katı faza immobilize edilmesiyle yapılır. Polar olmayan adsorban kullanılması gerekiyorsa adsorbana iyon-çifti reaktifi ilave edilebilir. Bu reaktifler, alifatik hidrokarbon zinciri gibi polar olmayan kısımlar içerir. Kuaterner amonyum tuzları ve sodyumdodesilsülfat en sık kullanılanlarıdır. Polar olmayan kısım, polar olmayan adsorbanla etkileşim yapar ve ortamda bulunan iyonik türlerle iyon-çifti oluşturur [22].

Organik esaslı adsorbanlar polimerik olan ve olmayanlar şeklinde ayrılabilir. Polimerikler tüm pH aralıklarında kullanılmaları nedeniyle eser element tayininde sıklıkla kullanılır. Organik adsorbanların olumsuz yanı şartlandırma basamağının uzun olması ve kullanımından önce uzun bir temizleme basamağının gerekmesidir. Polimerik adsorbanların etkinliği fonksiyonel gruplar dışında parçacık büyüklüğü, yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi, çapraz bağlanma derecesi gibi çeşitli fizikokimyasal parametrelere bağlıdır [21].

Organik polimerik adsorbanlar arasında polistiren-divinilbenzen, poliakrilat ve poliüretan polimerleri yaygın kullanılanlarıdır. Polistiren-divinilbenzen iyon değiştirmesi olmayan, hidrofobik etkileşim yapan, aynı zamanda aromatik analitlerde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi yapan adsorbanlardır. Amberlit XAD serisi bu türdendir. Hidrofobik karakteri dolayısıyla eser elementlerin tutunması için örnek çözeltisine ligand ilavesi gerekir. Bu ligandlar inorganik veya organik olabilir [21].

Poliakrilatlar, geniş bir kullanım alanına sahip stiren veya metakrilat esaslı kopolimerleri, poliüretan köpükleri, poliklorotrifloretilenleri kapsar. Chromosorb-105, Amberlit XAD-7 ve XAD-8 bunlardan sık kullanılanlardır; bunlar polar çözeltiler için daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir [21].

Poliüretanlar, eser elementlerin adsorpsiyonundaki kapasiteleri dolayısıyla katı faz özütlemesinde etkin şekilde kullanılır. DMG, DDTTC ve HMDC kaplı poliüretan köpükler bunlardan bazılarıdır. şelatlaştırıcı reaktif doğrudan numuneye eklenir, oluşan metal şelatları poliüretan köpük üzerinde tutunabilir [21].

Organik esaslı polimerik olmayan adsorbanlardan en yaygın olanı aktif karbondur. Aktif karbonun yüzey kimyasının değişken karakteriştiği, bağlı olarak yüksek mekanik dayanıklılığı, mikro gözenekli yapısı, yeterli gözenek büyüklüğü, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve geniş yüzey alanına sahip olması dolayısıyla elektrokimyasal araçlarda elektrot materyali olarak; katalitik üretimde katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak; endüstriyel ölçekte ise ayırma-saflaştırma sürecinde eşsiz bir adsorban olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Bu nedenle aktif karbona olan ilgi her geçen gün artmaktadır [7, 25, 26, 39, 40]. Yüzey alanı ve gözenek yapısına göre değişik formlarda bulunur. 5-30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> yüzey alanına sahiptirler. Eser element zenginleştirilmesinde çok yaygın kullanılan türü bitki kömürlerinden hazırlanan granüler aktif karbonlardır. Bunların yüzey alanı 300–2000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dolayındadır; gözenek çapları büyüktür ve aktif fonksiyonel gruplar içeren heterojen bir yüzeyi vardır. Birçok eser metal kompleks oluşturucu bir reaktifin varlığında aktif karbon üzerinde tutunmaktadır. Aktif karbonla zenginleştirme farklı şekillerde uygulanabilir. Tüm uygulamalarda şelatları halinde aktif karbona yüklenen eser elementler ya katı faz analizine uygun bir alet yardımıyla tayin edilir veya derişik asitlerle aktif karbondan eser elementler çözelti fazına geçirilerek tayin edilir.



Çalışmada, SPE adsorbanı olarak asma dalından elde edilen aktif karbon (Activated Carbon from Vine Shoots; ACVS) kullanılmıştır [39, 40].

### 2.1.3. Katı Faz Özütleme Teknikleri

Katı faz özütleme örneğe ve amaca bağlı olarak üç ayrı şekilde uygulanır. Bunlar çalkalama tekniği, kolon tekniği ve süzme (membran) tekniğidir [2, 3, 17, 20, 21, 26].

Çalkalama tekniği, analiti içeren örnek çözeltisine katı faz maddesinin eklenip, mekanik veya ultrasonik olarak karıştırılması şeklinde uygulanır. Dağılma dengesi oluşumu için beklenir; katı faz süzülerek veya dekantasyonla çözülden ayrılır. Süzme işleminden sonra katıda tutunan analitler ya doğrudan veya uygun çözümler kullanılarak çözüme alınmak suretiyle tayin edilir. Bu tekniğin kullanılabilmesi için analitin dağılma katsayısının çok büyük olması gerekir [17, 20].

Kolon tekniği, en yaygın kullanılan teknik olup, genellikle zenginleştirmede mini kolonlar kullanılır. Adsorban konulan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır; sonra uygun çözümlerle alınır. Örnek çözeltisi kolondan geçirilmeden önce örnek çözücüsüne benzer özellikte bir çözümden gerekli miktarda geçirilerek kolon şartlandırılır. Örnek çözeltisi kolondan geçirildikten sonra, katı faz üzerinde tutunan matriks bileşenleri zayıf bir çözücü ile uzaklaştırılır. Son olarak küçük hacimde bir çözelti ile analit alınır [17, 20].

Membran filtrasyon tekniği, analiti içeren çözeltinin geçirgen bir tabakadan süzülmesi şeklinde uygulanır. Eser element tutucu tabaka olarak iyon değiştirici özellikte süzgeç kâğıtları-membranlar; adsorban olarak gözenekli cam, porselen, polimerik maddeler veya ince partiküllü bir katı faz tabakası kullanılır. Membran filtrelerin gözenek çapı 0,1-5 µm olup, %80 gözenekliliğe sahiptir. Gözenekleri vasıtasıyla birim alanda yüksek akış sağlarlar. Adsorpsiyon için geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Kalınlıkları farklı, nötr veya yüklü, yapay veya doğal malzemelerden üretilmiş olabilir. Gerilmeye dayanıklı membran filtrelerden selülozik esaslilar 130 °C, naylon esaslilar 180 °C sıcaklığa kadar dayanıklıdır [19].

Çoğu analitik çalışmalarda zenginleştirme amacıyla çözünebilir özellikte membran filtreler kullanılır. Filtre az miktarda uygun bir çözücüyle çözülerek zenginleştirme yapılır ve bir çözelti analiz tekniği uygulanır. Doğrudan katı faz tayinine uygun aletlerle de tayin yapılabilir. Zenginleştirme çalışmalarında analitler

için en uygun çözücü denenerek bulunur. Organik çözücüde filtrenin kolay çözülmesi için çözücünün behere filtreden önce konulması gerekir. Çözülebilir filtreler kullanılarak zenginleştirme yoluyla duyarlılık 10–100 kat artırılabilir.

Membran filtreler adsorban olarak da kullanılır, bunun için adsorplanacak elementin nötr hidrofobik türlere dönüştürülmesi gerekir. İyonik türler filtrede zayıf tutulurlar, ancak hidrofobik grup içeren karşı iyonlar eklenerek toplanabilirler. Membran filtreler, küçük ancak belirli iyon değişirme uçlarına sahiptir; karşı iyonun bir kısmı iyon değişme mekanizmasına göre tutulur. Karşı iyon yeterince hidrofobik olmazsa, filtrede adsorbsiyon zayıf olur, analitin toplanması nicel olmaz.

## 2.2. ESER ELEMENT ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Eser metallerin analizinde FAAS, ETAAS, AAES, AFS, ICP-OES, ICP-MS, X-Işını Absorbsiyon ve Floresans Spektrometrisi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Alevsiz atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişim problemleri, diğer aletsel yöntemlerin ise maliyetinin yüksek olması nedeniyle FAAS öne çıkmaktadır. FAAS'deki duyarlılığın az olması gibi olumsuzluklar zenginleştirme yöntemlerinin ve son zamanlarda HR-CS FAAS kullanımıyla azaltılmıştır.

### 2.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), element tayininde çok uzun süredir kullanılmaktadır. AAS aygıtları ve uygulamaları 1950'lerden sonra büyük gelişmeler göstermiş; günümüzde temelleri iyice oturmuştur. AAS 70'den fazla metale ve az sayıda ametale uygulanabilmektedir. Endüstri ve bilimsel çalışmalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır [27-31].

AAS ışınının gaz fazındaki atomlarca absorpsiyonunun ölçümüne dayanır. Atomlar kararlı hallerindeyken, atomik buhar içerisinden geçen ışını, her bir elementin kendine özgü karakteristik dalga boyunda absorbe ederler. Absorpsiyonla atomlar kararlı hallerinden daha üst uyarılmış bir seviyeye geçer. Işının bu absorplanan miktarından analitin derişimi belirlenir. Absorpsiyonun büyüklüğü, temel düzeydeki atomların derişimi ve analit derişimine bağlıdır.

Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzmann dağılım yasası ile verilir.

$$N_i/N_o = (P_i/P_o) e^{-(E_i/kT)} \quad (2.3)$$

Eşitlikte;  $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ J s}$  (Boltzmann sabiti),  $T$ : Sıcaklık (K),  $E_i$ : Uyarma için gereken enerji,  $N_i$ : Uyarılmış düzeydeki atom sayısı,  $N_o$ : Temel düzeydeki atom sayısı,  $P_i$  ve  $P_o$ : İstatistiksel faktörlerdir.

Uyarılmış durumdaki atom sayısı temel durumdaki atom sayısından oldukça düşüktür. Enerji düzeyleri arasındaki geçişler seçim kuralları ile sınırlıdır. Çok sayıda uyarılmış hal mümkün olduğundan bir atom farklı dalga boylarında absorpsiyon yapar; absorpsiyon şiddeti büyük olan analizde kullanılır. Temel düzeyden ilk uyarılmış düzeye geçişe rezonans geçiş denir; rezonans hat en şiddetli absorpsiyona sahiptir. Duyarlığı yüksek element atomları analizlerinde analitin rezonans hattı kullanılır.

Lambert-Beer yasasına göre, absorpsiyon yapabilecek türlerin bulunduğu bir ortama  $I_o$  şiddetinde gelen ışının şiddeti absorplanma sonucu azalır ve ışın ortamı  $I$  şiddetinde terk eder.  $\log I_o/I$  absorpsiyon (A) olarak tanımlanır;  $A = \log I_o/I = \epsilon bC$ 'dir. Absorpsiyon, derişim ve ışığın geçtiği yol ile doğru orantılıdır. AAS ile bu temel bilgiden yararlanılarak atomik türlerin nicel tayinleri yapılır.

Atomik spektroskopi yalnızca elektronik geçişler üzerine kurulmuştur; analitin serbest atomlarına dönüştürülmesi gerekir. Katı, sıvı veya çözeltildeki analitin serbest atomlarına dönüştürülmesine atomlaştırma denir. En yaygın kullanılan iki teknik alev ve elektrotermal atomlaştırmadır; az kullanılan başka teknikler de vardır.

### 2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

Atomik absorpsiyon spektrometrisinin temel bileşenleri; kararlı bir ışık kaynağı, absorpsiyon hücresi denen ve numuneyi atomlarına ayrıştırmada kullanılan bir atomlaştırıcı, ölçülecek ışının spesifik dalga boyunu seçebilmek için monokromatör, bir dedektör ve kaydedicidir. Atomik absorpsiyon aygıtları tek ve çift ışık yollu olmak üzere iki çeşittir. Çift ışık yollularda ışık kaynağından çıkan ışın bir bölücüyle ikiye bölünür; biri önce atomlaştırıcıya sonra monokromatöre yönlendirilir; diğeri ise referans olarak doğrudan monokromatöre yönlendirilir. Çift ışık yollu aygıtlarda referans ve numune verileri oranı kullanılır [27-31].

#### 2.2.2.1. Işık kaynağı

AAS'de en yaygın kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambadır. Düşük basınçta Ar veya Ne inert gazıyla doldurulmuş, bir anot ve bir katot içeren cam bir silindirdir. Katot incelenen element metalindedir ve oyuk silindir şeklindedir. Anot genellikle

tungsten veya nikel teldir. Katodun karşısında kuvars pencere vardır. Elektrotlar arasına gerekli gerilim uygulanarak inert gaz iyonlaştırılır; kation haline gelen gaz tanecikleri hızla negatif yüklü katoda çarpar; bunun sonucu katodun yapıldığı metalin atom bulutu oluşur. İner gazın serbest katot atomlarıyla çarpışması ile uyarılmış metal atomları elde edilir. Bunlar yeniden temel duruma dönerken katottaki element atomları rezonans dalga boyunda ışımaya yapar.

AAS'de her element için ayrı bir oyuk katot lamba gerekmesi, çok elementli katotların yapılmasına yol açmıştır. Bu ışık kaynaklarına çok elementli lambalar denir. Ancak, bunlarda sorunlarla karşılaşmış; son yıllarda bunlara bir seçenek olarak tek lambanın kullanıldığı yüksek çözünürlüklü sürekli ışık kaynaklı HR-CS FAAS aygıtları geliştirilmiştir. Bunlarda, tayin edilmesi mümkün tüm analitler için gerekli olan tüm dalga boyundaki ışınlar tek lamba ile sağlanabilmektedir. Sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayınlayan Xe ark lambası kullanılmaktadır. Bu aygıtla, tek lamba kullanılarak ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element tayinleri mümkün olabilmektedir. Sahip olduğu detektör sistemiyle alınan dalga boyuna/piksel karşı absorpsiyon spektrumunda analitik hattın 0,3 nm'lik alan içerisindeki çevresi görüntülenebilmekte; böylece yöntem geliştirmede spektral girişimler belirlenebilmektedir. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinlerinde kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analitin absorpsiyon hattından daha geniş olması sebebiyle analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplaması sorunu, günümüzde yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörler geliştirilmesiyle çözümlenmiştir. Yüksek çözünürlüğe sahip bu monokromatör analitin absorpsiyon hattını net bir şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyot serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) dedektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS ile LS-FAAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek, tayini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır.

AAS de kullanılan bir diğer ışık kaynağı da elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bunların ışık şiddeti oyuk katot lambalarına oranla birkaç kat yüksektir; ayrıca ısınma süresi kısa, kararlılığı iyi, vakum UV bölgede kullanılabilir. Elektrotsuz boşalım lambalarında şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ışınının sağladığı alan ile atomlar uyarılır. As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga

boylarında (< 200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen eser element analizleri için elektrotsuz boşalım lambaları geliştirilmiştir.

#### 2.2.2.2.ATOMLAŞTIRICI VE ABSORPSİYON ORTAMI

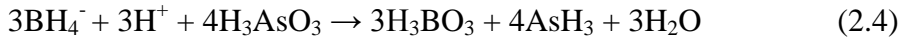
AAS, numunedeki analitin atom fazında olmasını gerektiren bir tekniktir. Numune yüksek sıcaklıktaki bir alev veya grafit fırın gibi ısı kaynağı içerisinde atomlaştırılır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere iki gruba ayrılır.

Alevli AAS (FAAS)'de örnekteki analitin serbest atomları alevle oluşturulur. Alev asetilen-hava, asetilen-nitrozoksit ve hava-hidrojen gibi bir gaz karışımıyla sağlanır. Alev sıcaklığı iyonlaştırmayacak kadar düşük, atom buharları oluşturacak kadar yüksek olmalıdır. Örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştiriciyle püskürtülür. Alev başlığı kısmında çözücü buharlaşır; buharlaşma hızı damlacık büyüklüğü ve çözücü türüne bağlıdır. Oluşan katı tanecikler alev sıcaklığı etkisiyle değişikliklere uğrar; organik bileşikler yanar, inorganik bileşenler ayrışır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimeye girer. Isı enerjisi etkisiyle gaz molekülleri ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılır. FAAS'de örneğin çok az bir kısmı yakma başlığına ulaşır ve atomlaştırılır; büyük bir kısmı atık olarak atılır. FAAS'de sonuçların tekrarlanabilirliği diğer yöntemlerinkinden daha iyidir.

Elektrotermal atomlaştırıcılar; grafit fırın olarak da adlandırılır. 1-3 cm boy, 3-8 mm iç çapında silindirik grafit tüplerdir. Atomik buhar ışın yolunda daha uzun kaldığından duyarlılığı alev atomlaştırıcıdan fazladır. Bu atomlaştırıcılarla çok daha az miktar örnekle çalışılabilir; rezonans hatları vakum UV bölgeye düşen elementlerin analizleri için inert gaz atmosferinde uygun ortam sağlar; alevde sisleşmesi zor viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir; katı numunelerin doğrudan analizi mümkündür. Örnekler katı ise doğrudan grafit fırına yerleştirilebilir; sıvı numuneler 5-50 µL aralığında grafit fırın içine enjekte edilir. Atomlaştırma üç basamakta gerçekleşir. Önce grafit tüp 110 °C sıcaklığa ısıtılır ve numune kurutulur. Sonra kütleme basamağına 350-1200 °C geçilir; numunedeki organik bileşenler CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüştürülürken, anorganik bileşenler buharlaştırılır. Grafit tüp üzerinden ve içerisinden Ar gibi inert bir gaz geçirilerek hem tüpün oksitlenmesi önlenir hem de gaz fazına geçen bileşenler ortamdan uzaklaştırılır. En son basamakta sıcaklık hızla 2000-3000 °C'ye arttırılarak atomlaşma sağlanır. Üstünlükleri yanında elektrotermal

atomlaştırıcıların ısıtılmaları için ayrı bir güç kaynağı gerektirmesi ve daha pahalı sistemler olmaları gibi dezavantajları söz konusudur.

Arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut, kurşun ve germanyum gibi oldukça toksik elementlerin düşük derişim değerlerinde tayin edilmeleri amacıyla hidrür oluşum tekniğı geliştirilmiştir; bu elementlerin atomlaştırıcıya gaz halinde verilmesini sağlar. Hidrür oluşturmak için elementlerin asitlendirilmiş çözeltisi % 1'lik sulu sodyum borhidrür çözeltisine ilave edilir; oluşan uçucu hidrür inert bir gaz yardımıyla kuvarstan yapılmış atomlaştırıcıya taşınır; atomlaştırıcıda hidrür bozularak analitin nötral atomları oluşur.



Civa ise soğuk-buhar yöntemi adı verilen ve  $\text{SnCl}_2$  ile elementel civaya indirgendiği yöntemde inert gaz yardımıyla cihazın optik yolu üzerinde yerleştirilmiş ve ısıtılmamış gözlem tüpüne taşınarak tayin edilir.

#### 2.2.2.3. Monokromatör

Tüm spektroskopi aygıtlarında olduğu gibi AAS'de de monokromatör analitin rezonans hattını ışık kaynağının yaydığı diğer hatlardan ayırmada kullanılır. Ancak AAS'de diğer spektrometriden farklı olarak monokromatör atomlaştırıcıdan sonra yerleştirilir. Işık kaynağı olarak kullanılan oyuk katot lamba monokromatik ışımaya yapar ve örnek içindeki atomlar bu ışını absorplar. Ancak atomlaştırıcı içinde oluşabilecek farklı dalga boyundaki ışımaların ve absorpsiyonların dedektöre ulaşmaması için monokromatör atomlaştırıcıdan sonra yerleştirilir. Monokromatör, genelde ışının girdiğı bir aralık, toplayıcı bir mercek, aynalar ve bir çıkış aralığından oluşur. AAS'de monokromatör olarak filtre, prizma veya grating kullanılır.

#### 2.2.2.4. Dedektör

AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde dedektör olarak fotoçoğaltıcılar kullanılır. Bunlar ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizili bir seri dinot ve en sonda bir anottan oluşur. Fotoçoğaltıcının kullanılacağı spektral aralık katot üzerinde ışığa duyarlı tabakaya ve tüpün pencere malzemesine bağlıdır. Katot kolay iyonlaşan bir alaşım ile kaplıdır; monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır; bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinotlar üzerinde elektron sayısı katlanarak sürer. Sonuçta foton sinyali genliğı oldukça yüksek olan elektrik sinyaline çevrilmiş olur.

### 2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler

Örneğin referans maddeye göre farklı her türlü davranışına girişim denir. AAS'de nicel tayinler, örnek derişimi standartlarla karşılaştırılarak bulunduğu için bağıl bir yöntemdir; numunenin standarttan farklı olması girişimlere yol açar. Nedenlerine bağıl olarak girişimler kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişim olarak gruplandırılır [27-31]. Fiziksel-kimyasal girişimler birim hacimde oluşan temel düzeydeki atom sayısını; zemin-spektral girişimler ise doğrudan sinyali etkiler.

Kimyasal girişimler; analitin nicel olarak atomlaşmasını önleyen bileşik oluşumu şeklinde tanımlanır. Analitin analiz sıcaklığında buharlaşmayan bileşiği oluşması veya oluşan analit atomlarının diğer atomlarla tepkime vererek absorpsiyon uygunluklarını kaybetmesi şeklinde ortaya çıkar. Alev sıcaklığı yükselttilerek veya yakıt oksidant oranları değiştirilerek bu girişim önlenir; kimyasal girişime neden olan bileşenle daha kararlı bileşik oluşturacak bir madde de ortama eklenebilir.

Fiziksel girişimler; viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerin örnek ve standart çözeltilerde farklı olmasından kaynaklanır. Özellikle alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülür; elektrotermal atomlaştırıcılarda sisleştirme olmadığından bu girişimler gözlenmez. Örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri benzetilerek bu girişim önlenir; standart ilavesi de kullanılır.

İyonlaşma girişimi; yüksek sıcaklıklarda analit elementinin bir miktar iyonlaşması, temel düzeydeki toplam atom sayısının azalması sonucu oluşur. Duyarlılığın azalmasına neden olur. Bu girişimler atomlaşma daha düşük sıcaklıkta yapılarak veya örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi düşük (K, Li gibi) başka element eklenerek ortamdaki elektron miktarının artırılması yoluyla önlenir.

Spektral girişimler; analit atomunun absorpsiyon dalga boyunun atomlaştırıcıdaki başka atom, molekül ve radikallerin dalga boyu ile çakışması sonucunda ortaya çıkar: analit miktarı olduğundan fazla bulunur. Spektral girişimleri önlemek için analiz dalga boyundan farklı bir dalga boyunda çalışılabilir.

Zemin girişimi; moleküler absorpsiyon ve ışın saçılması kaynaklıdır. İlkinde, çalışılan dalga boyunda atomlaştırıcıdaki ayrışmayan molekül ve radikallerin ışığı absorplamasıyla spesifik olmayan ışık kayıpları oluşur. Işın saçılması ise atomlaşma

süresince oluşabilen küçük boyutlu taneciklerin (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçmaları şeklinde gerçekleşir.

Zemin absorpsiyonları fırında daha fazladır; grafit fırınlı AAS'lerde analizlerde zemin düzeltme her zaman gerekir. Alevli çalışmalarda ise zemin absorpsiyonu az görüldüğünden düzeltmeye her zaman gerek duyulmaz. Zemin girişiminin ortadan kaldırılması için önerilen yöntemler çift-hat yöntemi, sürekli ışın kaynağı kullanımı yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemidir.

Sürekli ışın kaynağı ile zemin girişimi düzeltilmesi yönteminde spektrometriye oyuk katot lambanın yanında geniş bir dalga boyu aralığında sürekli ışımaya yapabildiği döteryum veya halojen lamba yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaptığı ışımalar bir ışın bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaştırılır [27-31] .

#### 2.2.4. AAS'de Analitik Uygulamalar

Atomik absorpsiyon spektrometrisinin temel ölçüm ilkesi, ışığın absorplanan miktardan analitin derişiminin belirlenmesidir. Çeşitli etkiler nedeniyle derişim ölçümleri doğrudan absorpsiyon miktarındaki düşüştan değil; kalibrasyon eğrisi ölçümü ve standart ilave yöntemi gibi iki farklı yaklaşımla gerçekleştirilir. Kalibrasyon eğrisi daha yaygın kullanılır. Bu teknikte, derişimi belirli standartların absorbans değerleri, derişime karşı grafiğe geçirilerek absorpsiyon eğrisi çizilir. Sonra analit için absorbans değeri bulunur ve çizilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla miktar tayini yapılır. Kalibrasyon eğrileri, analitin yaklaşık derişimini kapsayacak en az üç farklı derişimde hazırlanmış standartların ölçülmesiyle çizilir.

İkinci yaklaşım standart ilave yöntemi, özellikle fiziksel girişimleri ortadan kaldırmak için kullanılan, standart çözeltiler ve numune bileşimini benzetmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu teknikte, analit çözeltilisinin aynı belirli hacimleri alınarak, bunlara standart çözeltilisinden artan miktarlarda ilave edilir; sonra çözücü kullanılarak hacim belirli değerlere tamamlanır. Çözeltilerin absorbansı ölçülür; ilave edilen standart çözeltilinin son çözeltideki derişimleri yatay, ölçülen absorbans değerleri dikey ekseninde olacak şekilde grafiğe geçirilir. Ölçüm değerlerinin birleştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi orijin doğrultusunda uzatılır; dikey eksen kestiği noktanın değeri analitin çözeltideki derişimini verir.

AAS'de en yaygın kullanılan çözücü sudur; suyun deiyonize olması gerekir. Katı numunelerin çözülmesinde kullanılan asitlerin metal safsızlıklar içermemesi



gerekir. Standart çözeltiler için saflığı yüksek katılar kullanılmalı ve öncelikle stok standart çözeltileri hazırlanmalıdır. Daha düşük derişimdeki standartlar stok çözeltilerin seyreltilmesi ile hazırlanmalıdır [27-31] .

#### 2.2.4.1. Gözlenebilme sınırı

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı (LOD) ile ölçülür. Bu değer, belirli bir güven düzeyinde tayin edilebilen en küçük analit derişimi sınırı varsayılır. Gözlenebilme sınırı analitik sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatistiksel sapma oranına bağlıdır. Bir analitik ölçümde derişim çok küçükse tanık ile aynı değerde sinyal alınır; gittikçe artan derişim belirli bir değerde tanığa göre önemli bir fark yapar. Bu derişim değerine gözlenebilme sınırı (LOD) denir. Derişim veya miktar olarak gösterilen LOD gerçek anlamda güvenli kabul edilebilen en küçük ölçüm olan  $X_L$ 'den türetilir.  $X_L$  değeri ise;

$$X_L = X_{bl} + k \cdot S_{bl}$$

eşitliğiyle bulunur. Eşitlikte  $X_{bl}$  ve  $S_{bl}$  sırasıyla tanık ölçümler ortalama ve standart sapması; k belirlenen güven aralığına göre seçilen sayısal faktördür (k=3). LOD, bu  $X_L$  değerine karşılık gelen derişim olarak analitik egriden elde edilir.

#### 2.2.4.2. Tayin sınırı

Gözlenebilme sınırı, boş çözeltili ölçümlerinin standart sapmasının üç katı olarak (3S) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimler güvenilir değildir. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı (limit of quantitation, LOQ) olarak adlandırılır. Kullanılan alet ile belirlenebilen minimum derişim değeridir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma (BSS) değeridir.

#### 2.2.4.3. Çalışma aralığı

Ölçüm sinyalinin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa çalışma aralığı denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapor ve eğim azalır. Çoğu yöntem için çalışma aralığı, tayin sınırı (LOQ) ile bükülmenin başladığı noktanın arası olarak kabul edilir. Özellikle standart ekleme yönteminin uygulanabilmesi için çalışma grafiğinin doğrusal olması gerekir.

#### 2.2.4.4. Doğruluk ve kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir; mutlak veya bağıl hata terimleriyle ifade edilir. Kesinlik ise, ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir; genellikle standart sapma ile verilir.

### 2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çok değişik çalışma alanlarında ve değişik amaçlarla SPE yöntem ve teknikleri uzun zamandır kullanılmaktadır. Değişik ortamlardaki eser elementlerin tayin öncesi aktif karbon kullanılmak suretiyle ayırma-zenginleştirilmesine ilişkin önceki çalışmalardan bazı örnekler ile çeşitli aktif karbon elde edilmesine ilişkin çalışmalar aşağıda verilmiştir. Çinkonun tayin öncesi ayrılması-zenginleştirilmesine ilişkin de önceki çalışmalar arasında çok sayıda örneğe rastlanmaktadır.

Bir çalışmada, saç örneklerinin çözünürleştirilmesi ve yapıdaki eser Zn yanında Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cd ve Pb elementlerinin ICP-AES ile tayini için bir yöntem standartlaştırılmıştır. Saç örnekleri çözeltiliye bir nitrik asit-hidrojen peroksit karışımı kullanılarak alınmıştır. Örnek hazırlamayı etkileyen değişik parametreler (sıcaklık, çözünürleştirme süresi ve asit karışımları oranı gibi) incelenerek standardize edilmiştir. Optimize yöntem standart referans maddeler ile değişik cinsiyet ve yaş gruplarından alınan saç örneklerinin çözünürleştirilmesinde kullanılmış; söz konusu elementlerin tayini yapılmıştır. Değerler çoğu metal için literatür ve sertifikalı referans madde değerleriyle oldukça uyumlu bulunmuştur [33].

Bir çalışmada, terametilamonyum hidroksit ve çeşitli parçalama yöntemleri kullanılarak çözünürleştirildikten sonra insan saçındaki Zn ve Pb elementlerinin atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini kapsamlı incelenmiştir. Saç örneklerinin parçalanması için alkalın di-tetrametilamonyum hidroksit içinde geleneksel asidik parçalama, kuru kül, ıslak kül parçalama ve aside mikrodalga parçalama uygulanmıştır. Doğruluk sertifikalı standartlarla test edilmiş; sonuçlar uyumlu bulunmuştur [35].

Bir çalışmada, su örneklerindeki eser Zn ve Cd elementlerinin FAAS ile tayini öncesi modifiye Amberlite XAD-4 reçinesi üzerinde eş zamanlı ayırma-zenginleştirme süreci önerilmiştir. Yöntem bu elementlerin bir kolonda aluminon ile yüklü Amberlite XAD-4 reçinesi üzerinde adsorpsiyonuna dayanmakta olup, Cd ve

Zn iyonları kolonda pH 6,5–7,5 aralığında ve 2 mL min<sup>-1</sup> akış hızında tutulmuş; elüsyon 5,0 mL, 5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisiyle yapılmıştır. FAAS ile yapılan ölçümlerde tayin sınırları Cd ve Zn için sırasıyla 0,02 ve 0,11 ng mL<sup>-1</sup>; BSS 1,2 ve 1,1% bulunmuştur. Çok sayıda anyon ve katyonun tayin üzerine etkileri incelenmiş; optimize koşullar çeşitli çevresel örneklerle ve standart maddelere uygulanmıştır [36].

Bir çalışmada, eser Cu ve Zn elementlerinin eş zamanlı tayini için yeni bir ayırma/zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Zenginleştirme, bir şelatlaştırıcı kullanılmaksızın Duolite XAD761 reçinesi üzerinde yapılmış ve FAAS ile tayin edilmiştir. Tayin koşulları optimize edilmiş, elüsyon 5 mL 2 mol/L HCl çözeltisi ile yapılmıştır. Cu ve Zn için sırasıyla zenginleştirme faktörü 160 ve 200; tayin limiti 2,46 ve 3,54 g L<sup>-1</sup> bulunmuştur. Önerilen yöntem değişik su örneklerindeki eser Cu ve Zn tayinine başarıyla uygulanmıştır [37].

Bir çalışmada, CO<sub>2</sub> atmosferinde ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyon yoluyla üzüm sapından düşük maliyetli aktif karbon hazırlanmış ve çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Deneyler farklı karbonizasyon koşullarında gerçekleştirilmiş; bulunan sonuçlar karbonizasyon sıcaklığı ve emdirme oranının hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek yapısı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. En büyük yüzey alanına sahip aktif karbonun hazırlanması için en uygun hazırlanma koşulları 700 °C sıcaklık, 120 dakika karbonizasyon süresi, 36 saat emdirme süresi ve ZnCl<sub>2</sub>/üzüm sapı oranı 2 olarak belirlenmiştir. BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, iyot sayısı, pH zpc ve verim en uygun koşullarda hazırlanan aktif karbon için sırasıyla 1411 m<sup>2</sup>/g, 0,723 cm<sup>3</sup>/g, 1760 mg/g, 2,84 ve % 26,48 bulunmuştur. Aktif karbonun asidik yüzey fonksiyonel gruplara ve çok gözenekli yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir [39].

Asma dallarından ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile yeni bir aktif karbonun elde edildiği bir çalışmada söz konusu aktif karbonun rifampisin uzaklaştırmasında kullanılması kapsamlı olarak incelenmiştir. Hazırlanan ürünün karakterizasyonu çeşitli yöntemlerle yapılmış; belirlenen en uygun koşullarda BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, iyot sayısı ve pH pzc değeri sırasıyla 1689 m<sup>2</sup>/g, 0,842 cm<sup>3</sup>/g, 1276 mg/g ve 4,8 olarak belirlenmiştir. Söz konusu aktif karbon temas süresi, adsorbent dozajı ve rifampisinin başlangıç derişimine bağlı olarak rifampisin uzaklaştırma

etkinliği açısından değerlendirilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir adsorpsiyon izoterminden belirlenmiş,  $R^2$  0,983 ve  $Q^\circ$  476,2 mg/g bulunmuştur [40].

Sorbent olarak bambu kömürü (BC) kullanılan bir çalışmada, çevresel ve biyolojik örneklerdeki eser bakır ve çinko alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile birleştirilmiş on-line katı faz ztleme (SPE) ile tayin edilmiştir. En uygun pH 5,5 (Zn için) ve 7,0 (Cu için) değerinde eser analitler mikro kolon üzerinde etkili bir şekilde adsorbe edilmiş; tutulan katyonlar on-line olarak FAAS ile belirlemek üzere uygun derişim ve akış hızında HCl veya HNO<sub>3</sub> ile yüksek verimle geri kazanılmıştır. Önerilen yöntem çevresel ve biyolojik örneklerdeki eser bakır ve çinkonun tayinine başarılı bir şekilde uygulanmıştır [41].

Balık dokularının parçalanmasıyla hazırlanmış sulu çözeltideki eser düzeyde Cd, Ni, Pb ve Zn iyonlarının özütlenmesi amacıyla bir çalışmada bir aktif karbon kolonunun kullanıldığı bir katı faz ztleme (SPE) tekniği geliştirilmiştir. Toz aktif karbonun tutulduğu SPE kolonunda geri alınacak metalik kompleksleri oluşturmak üzere APDC şelatlaştırıcı kullanılmıştır. Analitler kolondan asetonda nitrik ile geri kazanılmış; eser metal derişimleri alev ve grafit atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilmiştir. Akış hızı, APDC derişimi ve pH'nın geri kazanım üzerine etkileri incelenmiş; önerilen yöntemin geçerliliği sertifika ile test edilmiştir. Yöntemin tayin sınırları Cd, Ni, Pb ve Zn elementleri için sırasıyla 11,7-13,4-10,1 ve 25,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  bulunmuştur. Geri kazanımlar % 81,9-101,1 aralığında ve bağıl standart sapmalar % 0,6-6,0 aralığında belirlenmiştir [42].

Bir çalışmada, su örneklerinde (musluk, baraj ve kuyu), biyolojik örneklerde (sa ve tırnak) ve karaciğerde eser çinko tayini amacıyla bir on-line akış injeksiyon n deriştirme-alev atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi geliştirilmiştir. Katı faz özütleyici olarak, sentezlenmiş yeni bir şelatlaştırıcı polimer kullanılmıştır. şelatlaştırıcı polimer FITIR, elementel analiz ve azotla yüzey alanı tayini yöntemleriyle karakterize edilmiştir. 12,6 mL hacminde bir örnek için zaman esaslı teknikte 40 kat zenginleştirme sağlanmıştır. n deriştirme yönteminin tayin sınırı 2,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; bağıl standar sapma olarak kesinlik 0,04  $\mu\text{g mL}^{-1}$  Zn derişiminde % 1,2 bulunmuştur. Çinkonun n deriştirme sistemin için kullanılan kalibrasyon grafiği 0,998 bir korelasyonla 0,005-0,05  $\mu\text{g mL}^{-1}$  derişim aralığında doğrusal bulunmuştur. Geliştirilen metodun uygulanabilirliği ve doğruluğu su, biyolojik ve karaciğer

örnekleri analizi ile kontrol edilmiş (% 83-105) ve ayrıca sertifikalı referans malzemesi değerleriyle uyumlu bulunmuştur [43].

Basit bir iyon kondurulmuş amino-işlevli sorbentin sentezlendiği bir çalışmada, aktive edilmiş karbon metal şelatlayıcı işlevi olan iminodiasetik asit ile eşleştirilmiştir. Elde edilen sorbent FTIR spektroskopisi, elementel analiz ve TGA kullanılarak karakterize edilmiş; çevresel su örneklerindeki eser Zn(II)'nin önderiştirilmesi ve tayininde değerlendirilmiştir. Metal iyonunun adsorpsiyonu için en uygun pH 6-7,5; işlevli sorbentin adsorpsiyon kapasitesi 66,6 mg/g bulunmuş; şelatlayıcı sorbentin kapasitesinde değişiklik olmadan 10 kez tekrar kullanılabilirliği; 0,5 M nitrik asitin % 100 verimle metallerin geri kazanılmasını sağladığı belirtilmiştir. İmprinte polimer parçacıkları ile karşılaştırılmasında, hazırlanan Zn-imprinte sorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve anlamlı seçicilik gösterdiği sonucu ortaya konulmuştur. Zn(II)'nin modifiye edilmiş polimer ile denge sorpsiyon verileri çeşitli modellerle analiz edilmiş; bunlara dayalı sabitler tayin edilmiştir [44].

Bir çalışmada, eser miktardaki Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının (2-nitrobenziden)-2-(2-(2-nitrofenil)imidazolidin-1-yl)etanamin ile modifiye edilmiş Ag nanopartikül yüklü aktif karbon (Ag-NP-AC) sorbenti (NBNPIEA) üzerinde eş zamanlı ayrılması ve ön deriştirilmesi için bir katı faz özütleme (SPE) süreci uygulanmıştır. Şelatlayıcı maddeler etkin biriktirici olarak kullanılmış; tutulan metal iyonlarının yüksek verimle geri kazanılması asetonda nitrik asitle yapılmıştır. Sonuçlar analitlerin seyreltik ve karmaşık matrislerden yüksek doğruluk ve kesinlikle geri kazanılabilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Optimum koşullarda, Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının doğrusal tepkilerinin sırasıyla 0,01-0,16-0,03-0,25 ve 0,01-0,19 mg L<sup>-1</sup> arasında olduğu; onların karşılık gelen tayin sınırlarının (LOD) sırasıyla 3,7-3,3 ve 3,4 ng mL<sup>-1</sup> olduğu bulunmuştur. Önerilen yöntemin zenginleştirme faktörü 200, geri kazanım verimi % 94'ün üzerinde ve bağıl standart sapma % 5'in altında bulunmuştur [45].

Bir çalışmada, hava destekli sıvı-sıvı mikro özütleme ile birleştirilmiş grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) yardımıyla su örneklerindeki bakır, kurşun ve çinko iyonlarının özütleme, önderiştirme ve tayini için basit, hızlı ve etkili bir yöntem geliştirilmiştir. Önerilen yöntemde özütleme sıvısı olarak bir organik çözücünün çok az hacmi kullanılmış; özütlemeyen sonra faz ayrımı santrifüj

ile sağlanmış ve tortullaşmış fazdaki zenginleştirilmiş analitler GFAAS ile belirlenmiştir. Özütlemeyi etkileyen etkenler araştırılarak optimize edilmiştir. Analitlerin kalibrasyon grafiklerinin 45,0-1100 ng L<sup>-1</sup> derişim aralığında doğrusal olduğu; tayin sınırının 18,0-26,0 ng L<sup>-1</sup> aralığında olduğu belirlenmiştir. Önerilen yöntem musluk, yüzey ve nehir suyundaki seçilmiş ağır metallerin tayinine başarıyla uygulanmıştır [46].

Bir çalışmada, atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının duyarlı ve seçici ayırma, ön deriştirme ve tayini amacıyla adsorban olarak yeni bir biyolojik parçalanabilir özellikte polihidroksibutirat dietanol amin (PHB-DEA) polimeri kullanılmıştır. Şelatlaştırıcı olarak dietil ditiyokarbamat kullanılmış; pH, eluent tipi ve hacmi, örnek çözeltisi akış hızı, ligand miktarı, örnek hacmi gibi analitik parametreler deneysel olarak optimize edilmiştir. Bazı iyonların tayine etkileri de araştırılmıştır. Zenginleştirme faktörü 100, bağıl standart sapma % 3 bulunmuştur. Tayin sınırı Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) için sırasıyla 1,05-0,42 ve 0,13 µg L<sup>-1</sup> bulunmuştur. Optimize yöntem musluk suyu örneklerine ve mikrodalga ile parçalandıktan sonra gıda örneklerine başarıyla uygulanmıştır [47].

Bir çalışmada, çeşitli su örneklerindeki eser Fe(III) ve Zn(II) iyonlarının FAAS ile tayini amacıyla, şelatlaştırıcı olarak çok bilinen üç ligand CMBM, DDTC, APDC ve biyosorbent olarak Ramelak kabuğundan türetilen yeni bir aktif karbon (AC) kullanılmak suretiyle eş zamanlı ayrılması-ön deriştirilmesi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yeni hazırlanan aktif karbon SEM ve FTIR spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Analitlerin ayırma verimliliğini etkileyen pH, sallama süresi, şelatlama maddesi hacmi (derişim), sorbent, numune akış oranı ve elüsyon koşulları araştırılmış ve tartışılmıştır. Önerilen yöntemin ortamdaki çok bilinen iyonlardan etkilenmemesi seçiciliğinin iyi olması şeklinde değerlendirilmiştir. Metal şelatların kalibrasyon grafiklerinin doğrusal oldukları aralıklar belirlenmiş; optimize koşullarda LOD değerleri sırasıyla Fe-CMBM, Fe-DDTC, Fe-APDC için 0,11-0,13-0,27 ve Zn-CMBM, Zn-DDTC, Zn-APDC için 0,16-0,22 ve 0,30 ng mL<sup>-1</sup> bulunmuştur. Önerilen yöntem, farklı su örneklerindeki Fe(III) ve Zn(II)'nin tayinine uygulanmış; geri kazanım yüzdeleri standart referans materyaller ile doğrulanmıştır [48].

Atık sular ve alaşımlardaki bakır, nikel ve çinkonun FAAS ile tayininin ön basamağı olarak bir çalışmada, iyonik sıvı bazlı dispersiyon sıvı-sıvı mikro özütleme

yöntemine dayanan, eş zamanlı ayırma/ön deriştirme süreci geliştirilmiştir. Analitler pH 7'de sodyum dietil ditiyokarbamat ile tepkimeye sokularak hidrofobik şelatlar oluşturulmuş; bunlar ayrılmış ve iyonik sıvı fazda zenginleştirilmiştir. Yöntemin hızlı, basit, doğru ve çevre dostu olduğu belirtilmiştir. Önerilen yöntemin özütleme verimliliğini etkileyen örnek çözeltinin pH'sı, santrifüleme süresi, dağılım çözücüsünün tipi-hacmi ve tuz etkisi gibi parameteler incelenmiştir. Bakır, nikel ve çinko için sırasıyla zenginleştirme faktörleri 61,8-61,2 ve 40,0 ve tayin limitleri 0,79-0,93 ve 0,71  $\mu\text{g L}^{-1}$  bulunmuştur. Bağlı standart sapmalar % 1,0-2,7 arasında bulunmuştur. Önerilen metodun atıksulardaki ve alaşımlardaki söz konusu metallerin özütlenmesine ve tayinine başarıyla uygulanabileceği değerlendirilmiştir [49].

Bir çalışmada, ultra eser düzeydeki Zn(II)'nin ayrılması ve ön deriştirilmesi için ligand olarak Alizarin Red S taşıyan nanoyapılı bir çinko(II)-imprinte polimer önerilmiştir. Adsorban, Zn(II) nitrat, Alizarin Red S, metakrilik asit, etilen glikol dimetakrilat ve 2,2'-azobis (izobütironitril) karışımının bulk polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Zn(II) daha sonra etanol ve 2,0 M HNO<sub>3</sub> ile uzaklaştırılmıştır. İmprinte nanoadsorbent FT-IR spektroskopisi ve SEM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Örnekten Zn(II) sorpsiyonu basamağını 3,0 M HCl ile desorbe edilmesi ve daha sonra elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile nicel tayin izlemiştir. Optimize koşullarda, kalibrasyon eğrisi 3,0-250 ng L<sup>-1</sup> Zn(II) derişim aralığında doğrusal; tayin sınırı 0,7 ng L<sup>-1</sup> ve bağlı standart sapma % 4,0 bulunmuştur. Yöntem su numunelerinde ve saçlarda Zn(II) tayinine başarıyla uygulanmıştır [50].

Bir çalışmada, çinko iyonlarının sulu çözeltilerden katı faz özütlenmesi ve ön deriştirilmesi için sorbent olarak trietoksisililpropilpiridinyum heksafluorofosfat iyonik sıvısıyla modifiye edilmiş silika kaplı manyetit nanopartiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen nanosorbent yapıları XRD, SEM ve FITIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Çinko asidik etanol ile desorbe edildikten sonra FAAS ile nicel olarak belirlenmiştir. Analitin özütleme ve zenginleştirilmesini etkileyen deneysel etkenler araştırılarak optimize edilmiştir. Optimize koşullarda kalibrasyon grafiği 0,5-15 ng mL<sup>-1</sup> derişim aralığında doğrusal (R<sup>2</sup> 0,998); tayin sınırı 0,17 ng mL<sup>-1</sup> ve zenginleşme faktörü 100 bulunmuştur. Önerilen yöntem, çeşitli su ve süt örneklerinde çinko tayinine başarıyla kullanılmış, geri kazanım değerleri % 97,0-102,5 aralığında bulunmuştur [51].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, sulardaki çinko düzeyinin atomik spektroskopik yöntemlerle belirlenebilmesi için çinkonun ayrılmasını-zenginleştirilmesini esas alan yeni bir katı faz özütleme tekniği uygulanmıştır. Adsorban maddesi olarak asma dallarından hazırlanmış aktif karbon (ACVS) kullanılmıştır. Söz konusu adsorban asma sürgünlerinin  $ZnCl_2$  ile karışımının uygun sıcaklıkta kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmıştır. Teknik olarak kolon türü ayırma-zenginleştirme kullanılmıştır. Model çözeltiler üzerinden örnek çözeltisi pH'sı, geri kazanma çözeltisi cinsi ve derişimi, örnek çözeltisi ve geri kazanım çözeltisinin akış hızları, örnek çözeltisi hacmi, adsorban miktarı ve yabancı iyon etkisi gibi parametreler incelenerek zenginleştirme için en uygun koşullar belirlenmiştir. Ardından HR CS-FAAS kullanılarak söz konusu koşullarda nicel tayinler yapılmıştır. Söz konusu teknik doğal su örneklerine uygulanmıştır.

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

Çalışmada Ahi Evran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan alet, araç-gereç ve kimyasallar kullanılmıştır. Alet, cam araç-gereçler ile kimyasalların önemli bir kısmı daha önce gerçekleştirilen projeler kapsamında edinilmiştir.

Eser element tayininde Analytic Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) model Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) aleti kullanılmıştır, Şekil 3.1. Nicel tayinlerde alete ilişkin parametreler kataloglarındaki değerlere ayarlanmış; en yüksek ölçüm sinyali alınabilmesi için uygun alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği belirlenmiştir.



Şekil 3.1. HR-CS FAAS Cihazı



Çalışmada kullanılan ayırma-zenginleştirme düzeneği aşağıda verilmiştir, Şekil 3.2. Kolon tipi zenginleştirme düzeneği 250 mL hacimli çözelti tankına ve 10 mm iç çaplı ve 15 cm uzunluğunda cam kolonlara sahiptir. Absorban aktif karbon alt ucuna cam pamuğu yerleştirilmiş kolonlara yerleştirilmiş; kolon dolgu maddesinin çözelti akışından etkilenmemesi ve dağılmaması için üstüne de cam pamuğu yerleştirilmiştir. Çözeltilerin kolondan geçirilmesi peristaltik pompa yardımıyla belirlenen en uygun akış hızlarında yapılmıştır.



Şekil 3.2. Ayırma-zenginleştirme düzeneği

Çalışmada pH ölçümleri ve ayarlamaları için HANNA marka HI 2211 model dijital pH metreden yararlanılmıştır.

Kullanılan diğer malzemeler; Isıtcılı Manyetik Karıştırıcı, Etüv, Elektronik tartı ve Saf Su Cihazıdır.

Ayrıca cam malzeme olarak değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, ölçü kabı, huni kullanılmıştır. Kullanılan cam araç-gereçler deterjanla ve bol suyla yıkandıktan sonra destile deiyonize su ile durulanıp, kurutulmuştur.

### 3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada analitik saflıkta kimyasal maddeler piyasadan sağlanmış ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında, yıkama ve durulamalarda ultra saf su (18,3 MΩ.cm) kullanılmıştır. Kullanılan çözeltiler aşağıda verilmiştir.

Zn(II) standart çözeltileri  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  derişimde (Merck) stok çözeltilerinden gerekli miktarlarda alınıp;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  ile uygun hacimlere seyreltilmek suretiyle  $50$  ve  $10 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik standart çözeltiler şeklinde hazırlanmıştır.

Derişik nitrik asit (Merck) % 65'lik (m/m) olup, yoğunluğu  $1,39 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür. Derişik asit çözeltilerinden uygun miktarlarda alınıp, saf suyla seyreltilerek  $4 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ve  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  derişiminde  $\text{HNO}_3$  çözeltileri hazırlanmıştır.

Derişik hidroklorik asit (Merck) % 37'lik (m/m) ve yoğunluğu  $1,19 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür. Bundan uygun miktarlarda alınıp, saf suyla seyreltilerek  $4 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2 \text{ mol L}^{-1}$  ve  $1 \text{ mol L}^{-1}$  derişiminde  $\text{HCl}$  çözeltileri hazırlanmıştır.

Derişik amonyak çözeltisi (Merck) yoğunluğu  $0,91 \text{ g mL}^{-1}$  ve % 25'lik (m/m) olup, bu çözeltilerden uygun miktarda alınarak su ile toplam hacim  $100 \text{ mL}$ 'ye tamamlamak suretiyle  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  derişimde çözeltiler hazırlanmıştır.

$\text{NaOH}$  çözeltisi ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ); analitik saflıktaki katı  $\text{NaOH}$  'ten uygun miktarda alınarak saf suda çözülmek suretiyle hazırlanmıştır.

Diğer metallere ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) standart çözeltileri analitik saflıktaki nitrat tuzlarının (Merck) uygun miktardaki tartımlarının  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  ile çözülmesiyle; ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) standart çözeltileri ise  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  derişime sahip stok metal çözeltilerinin (Merck) gerekli miktarı  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  ile uygun hacimlere tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

Hidrojen peroksit çözeltisi (Merck) yoğunluğu  $1,11 \text{ g mL}^{-1}$  olan % 30'lık (m/m) çözeltiler; Perklorik asit çözeltisi (Merck) yoğunluğu  $1,53 \text{ g mL}^{-1}$  olan % 60'lık (m/m) çözeltilerdir.

## 3.2. YÖNTEM

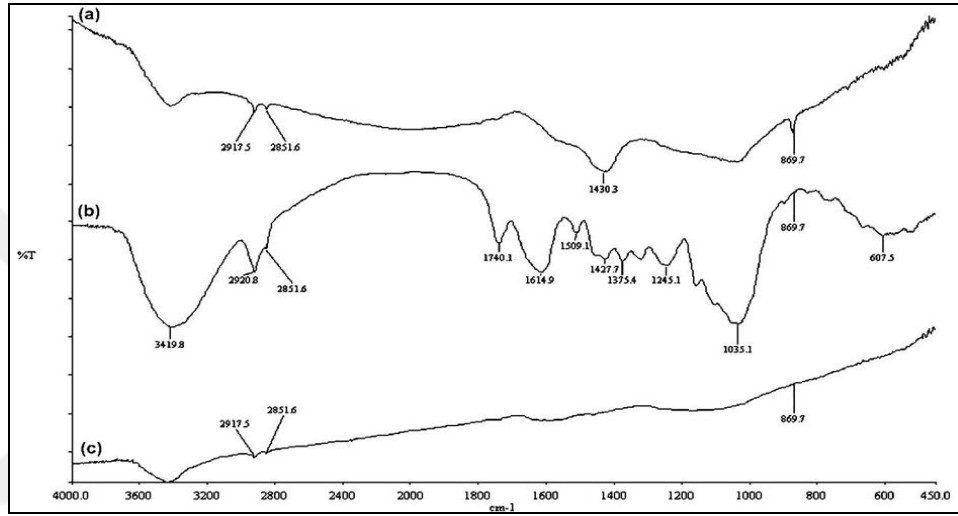
### 3.2.1. Adsorban Hazırlanması

Zn(II) zenginleştirilmesinde kullanılan adsorban aktif karbon (ACVS) Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Prof. Dr. Memet ERDEM ve ekibince sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Kurutularak toz edilmiş asma dallarının  $\text{ZnCl}_2$  ile kütlece 40/30 (asma dalı/  $\text{ZnCl}_2$ ) oranında karışımlarının kimyasal aktivasyonu ile elde edilen ACVS  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de piroliz edilmiştir [40].

İnfrared (IR) analizleri Perkin-Elmer Spectrum One Fourier transform ve Model Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer cihazıyla; elementel analiz LECO CHNS 932 Elemental Analyzer ve FLASH 200 CHNS/O Analyzers cihazları kullanılarak

yapılmıştır. SEM görüntüleri SEM/EDX (JEOL/JSM-6510 LV) marka SEM ile alınmıştır [40].

Söz konusu aktif karbonun BET yüzey alanı  $1649 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , toplam gözenek hacmi  $0,842 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , pH pzc değeri 4,8 ve iyot sayısı  $1276 \text{ mg g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Elementel analiz sonucu ise (%) 89,65 C, 1,58 N, 0,71 H, 0,062 S ve 8,0 O şeklindedir. Elementel analiz sonuçları literatür değerleri ile karşılaştırıldığında aktif karbonun kaliteli kabul edilebilir olduğu görülmektedir [40].

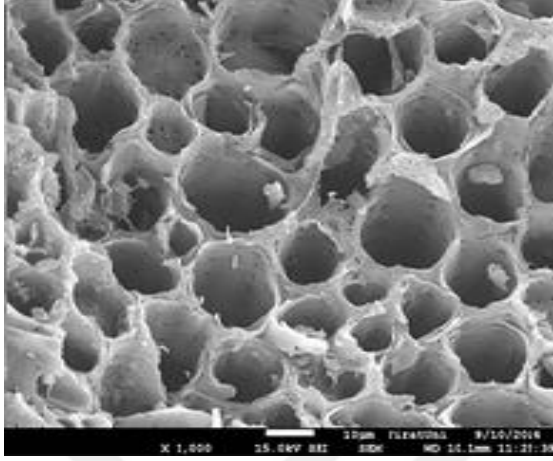


Şekil 3.3. FT-IR spektrumu a.  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ' deki ACVS b. Ham asma dalı c.  $\text{ZnCl}_2$  ile aktive edilmiş ACVS

Aktif karbonun Boehm' titrasyonu ile önemli oranda karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar gibi asidik yüzey fonksiyonel gruplara sahip olduğu ortaya konulmuştur. Orijinal ve işlem görmüş asma dalı örneklerinin fonksiyonel gruplarının ve bunların değişimlerinin belirlenmesi amacıyla grupların absorbans (transmitans) değerleri belirlenmiştir. ACVS FT-IR spektrumu Şekil 3.3'te ve  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ısıtma işlemindeki taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü Şekil 3.4'te verilmiştir [40].

ACVS'nin FT-IR spektrumunda her üç numunede de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler O-H göstergesi olarak alkol, fenol ve karboksilik grupların varlığını;  $2850\text{-}2920 \text{ cm}^{-1}$  arası pikler C-H yapısını;  $1740 \text{ cm}^{-1}$ ' deki pikler de C=O yapısını;  $1614 \text{ cm}^{-1}$  C=C ve  $1510 \text{ cm}^{-1}$  C-C yapısını göstermektedir.  $600 \text{ cm}^{-1}\text{-}870 \text{ cm}^{-1}$  iki bantta yapının aromatik halka yapısı olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.4'deki SEM görüntüsündeki gibi kanallar, boşluklar ve büyük dış yüzey çatlakları, yeterli gözenek büyüklüğü, geniş yüzey alanı ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olması nedeni ile ACVS yüksek adsorpsiyon özelliği göstermiştir.



Şekil 3.4. ACVS' nin 700 °C ısıtılma işlemdeki SEM görüntüsü

### 3.2.2. Ayırma-Zenginleştirme Düzeneği

Çalışmada kullanılan adsorban aktif karbon (ACVS) safsızlıklardan arıtılmış ve sabit tartıma getirilmiş şekilde (300 mg) alt ucuna cam pamuğu yerleştirilmiş kolonlara konulmuştur. Kolon dolgu maddesinin çözeltilerin akışından etkilenerek dağılmaması için üst tarafına da cam pamuğu yerleştirilmiştir. Kolon her zenginleştirme amaçlı kullanım öncesi, yaklaşık 10 mL hacminde 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisiyle yıkandıktan sonra saf suyla da yıkanmıştır. Daha sonra deneysel olarak belirlenen en uygun çalışma pH değerine ayarlı boş çözelti ile muamele edilmek suretiyle kolonların şartlandırılması yapılmıştır.

Model çözeltilerin kolondan geçirilmesi belirlenen en uygun akış hızlarında peristaltik pompa yardımıyla gerçekleştirilmiştir, Şekil 3.2. Ardından kolon 10 mL saf suyla yıkanmıştır. Kolonda tutunan türlerin uygun geri alma çözeltisi kullanılarak alınmasını HR CS-FAAS ile tayin basamağı izlemiştir.

### 3.2.3. Örneklerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada analiz edilen şehir şebeke suyu Ahi Evran Üniversitesi kimya laboratuvarı ve kentin değişik bölgelerinden; ticari su örnekleri kentteki marketlerden sağlanmıştır. Su örnekleri önce membran filtrelerden (pore size 0,45 µm) geçirilmiş; sonra ölçülü kaplara uygun hacimde alınarak çalışma pH değeri ayarlanmış ve bilinen miktarda analit ilaveleri yapılmıştır. Sonra belirlenen en uygun şartlarda zenginleştirme süreci basamakları uygulanarak çinko tayini gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4. Model Çözeltilerle Zenginleştirme Koşullarının Belirlenmesi

Ayırma/zenginleştirme işlemlerinde kolon tekniğinden yararlanılmış; en uygun koşullar model çözeltiler kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla; örnek çözeltisi pH'sı, geri kazanma çözeltisi cinsi ve derişimi, örnek çözeltisi ve geri kazanma çözeltisi akış hızları, örnek çözeltisi hacmi, adsorban miktarı ve analit iyonunun geri kazanma verimine yabancı iyonların etkisi araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğu bilinen miktarda analit iyonunun gerçek örneklere eklenmesiyle yapılan geri kazanma çalışmalarıyla test edilmiş ve yöntem gerçek örneklere uygulanmıştır.

Model çözeltilerin hazırlanması 1 mL 10,0 mg L<sup>-1</sup> analit iyonu içeren çözeltilere 4 mL tampon çözelti ilave edilerek deiyonize suyla hacmin 50 mL'ye tamamlanması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Model çözeltinin pH'sının 2 - 9 arasındaki değerlere ayarlanmasında sodyum asetat-asetik asit, sodyum monohidrojen fosfat-potasyum dihidrojen fosfat, amonyum klorür-amonyak tampon çözeltileri ile 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH ve 1 mol L<sup>-1</sup> HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu süreçte manyetik karıştırıcı ve dijital pH-metreden yararlanılmıştır.

#### 3.2.4.1. pH etkisi

En uygun zenginleştirme koşullarının belirlenmesi çalışmalarına değişik pH değerlerinde şartlandırılan kolonlarda çinkonun en yüksek geri kazanımının olduğu pH'nın belirlenmesi ile başlanmıştır. Farklı pH değerlerinde hazırlanmış model çözeltiler uygun bir akış hızı ile kolondan geçirilmiştir. Model çözeltilerin kolondan geçirilme hızının kontrolü peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır. Her bir pH değerinde çinko iyonlarının % geri kazanma verimi tespit edilip çözelti pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinden (% 95 – 105 arası) en yüksek olanına karşılık gelen pH değeri en uygun olarak değerlendirilmiştir.

#### 3.2.4.2. Geri Kazanma Çözeltisinin Etkisi

Zenginleştirme işleminde adsorban tarafından tutulan çinko iyonlarının % geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla farklı derişim, hacim ve karışım oranlarında inorganik asitler (HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> gibi) denenmiştir. Her çözücünün adsorban ve analit üzerindeki etkisinin farklı olduğu önceki çalışmalardan da bilinmektedir. Analitik değerlendirme için kabul edilebilir geri kazanma değerlerini (% 95 – 105 arası) sağlayan elüentlerden en yüksek verimi

sağlayan en uygun geri alma çözeltisi olarak belirlenmiş ve HR CS-FAAS ile tayinde diğer aşamalarda kullanılmıştır.

#### 3.2.4.3. Örnek Çözeltisi Akış Hızının Etkisi

Zenginleştirme işleminde adsorban tarafından tutulan çinko iyonlarının geri kazanılmasında en uygun çözelti akış hızının belirlenmesi amacıyla belirlenen en uygun pH değerine ayarlanmış çözeltiler, peristaltik pompa yardımıyla farklı akış hızlarında kolondan geçirilmiştir. Geri kazanımda belirlenen en uygun elüent kullanılmıştır. Akış hızlarına karşı çinko iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilerek, analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği aralıkta en yüksek verime karşılık gelen akış hızı en uygun akış hızı olarak belirlenmiştir.

#### 3.2.4.4. Geri Kazanma Çözeltisi Akış Hızı Etkisi

Zenginleştirme işleminde geri alma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla belirlenen en uygun koşullarda (pH, geri kazanma çözeltisi, örnek çözeltisi akış hızı vb.) geri alma çözeltisi 1-5 mL min<sup>-1</sup>'lik akış hızlarında kolonda adsorban üzerinde toplanan Zn(II) üzerinden geçirilmiştir. Geri alma çözeltisi akış hızlarına karşı çinko iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilerek, analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği aralıkta en yüksek verime karşılık gelen akış hızı en uygun akış hızı olarak belirlenmiştir.

#### 3.2.4.5. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek çözeltisi hacminin adsorbanla zenginleştirme üzerine etkisi de model çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Burada hem çalışılacak uygun hacim hem de uygulanabilir en büyük örnek çözeltisi hacminin belirlenmiştir. Bu amaçla, aynı miktarda çinko iyonu içeren farklı hacimlerdeki, en uygun pH değerine ayarlanmış model çözeltiler, en uygun akış hızında kolondan geçirilmiştir. Çinko iyonları en uygun geri alma çözeltileri ile en uygun akış hızıyla kazanıldıktan sonra model çözelti hacmine karşı çinko iyonlarının geri kazanılma verimleri (%) grafiğe geçirilmiştir. Çinko iyonlarının analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği aralıkta model çözelti hacminin hem çalışmada kullanılacak uygun miktarı hem de uygulanabilir en büyük örnek hacmi belirlenmiştir.

Zenginleştirme faktörü (ZF) uygulanabilir en büyük örnek hacminin, en uygun geri alma çözeltisinin hacmine oranlanması şeklinde hesaplanmıştır.

#### 3.2.4.6. Adsorban Miktarının Etkisi

Zenginleştirme işleminde kullanılacak en uygun adsorban miktarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan model çözeltiler, ACVS adsorbanının farklı miktarlarını içeren kolonlardan önceki basamaklarda belirlenen en uygun koşullarda geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık çinko iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilerek en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği aralıkta en yüksek verime karşılık olan adsorban miktarı en uygun değer olarak alınmıştır. Çalışmalarda bu miktar içeren kolonlar kullanılmıştır.

#### 3.2.4.7. Yabancı İyonların Etkisi

Analizlerde çinko iyonu üzerine örnek ortamının (matriksin) bozucu etkisinin olup olmadığının belirlenmesi amacıyla farklı iyonların değişik derişimleri ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ) model çözeltilere ilave edilerek girişim etkileri incelenmiş; çinkonun geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Söz konusu iyonların etkili olup olmadıkları ve hangi sınıra kadar etkilerinin olmadığı belirlenmiştir.

#### 3.2.4.8. Adsorban Kapasitesi ve Adsorpsiyon Modelleri

Adsorban kapasitesi ortamdaki türlerin adsorbanca ne kadar tutulabileceğinin ölçüsüdür. Adsorpsiyon olayı adsorban yüzeyindeki ve çözeltide kalan analit derişimi arasında denge oluşumuna dek sürer. Dengelerin açıklanması matematiksel eşitliklerle yapılır. Langmuir izotermi bunlardan en tercih edilenlerdir. Langmuir izotermine göre; adsorpsiyon yüzeyde tek bir katman üzerinde gerçekleşir; adsorpsiyon dengesi dinamiktir; adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbant yüzeyiyle orantılıdır; adsorbant yüzeyindeki tüm alanlar adsorbat için eşit çekim gücündedir ve adsorplananlar arasında girişim yoktur [20, 22-25].

İzotermde adsorpsiyon hızı, adsorbat derişimi ve yüzey üzerindeki aktif yerlerle doğru orantılıdır. Doğrusallaştırılmış Langmuir eşitliği,

$$C_e/q_e = C_e/q_{\max} + 1/K_L q_{\max} \quad (3.1)$$

şeklindedir. Eşitlikte;  $C_e$ , dengede çözeltideki analit derişimi ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q_e$ , dengede birim adsorbant üzerine adsorplanan analit miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{\max}$ , maksimum

adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$ , adsorpsiyon enerjisi sabitidir ( $\text{L g}^{-1}$ ).  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  değerlerinin grafiğe geğirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi  $1/q_{\text{max}}$  ve kesim noktası  $1/K_L q_{\text{max}}$  olur. Buradan analit için adsorbanların  $q_{\text{max}}$  ve  $K_L$  değerleri hesaplanır [20].

#### 3.2.4.9. Yöntemin Geçerliliği

Model özelti kullanılarak belirlenen en uygun koşullarda; kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu aralık, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlanan ölçümlerin bağıl standart sapması (% BSS) belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu gerçek su örneklerine bilinen miktarda Zn(II) ilavesi ve geri kazanımın % Bağıl hatalarının hesaplanmasıyla sınanmıştır.

Yöntemin kesinliği de aynı hacim ve derişimde hazırlanan bir seri model çözeltinin belirlenen en uygun koşullarda zenginleştirme işlemine tabi tutularak ortalama geri kazanma veriminin (%) ve tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapmasının (% BSS) hesaplanmasıyla bulunmuştur.

Yöntemin LOD ve LOQ değerleri, boş özelti ( $N=15$ ) ölçümlerinin standart sapma ( $\sigma$ ) değerlerinin sırasıyla 3 ve 10 katı alınmak suretiyle  $[3\sigma/(m \times ZF)]$  ve  $[10\sigma/(m \times ZF)]$  eşitliklerinden hesaplanmıştır. Burada;  $m$  zenginleştirme olmaksızın standart çözelti için hazırlanan kalibrasyon eğrisinin eğimini,  $ZF$  zenginleştirme faktörüdür.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. HR CS-FAAS İLE ÇALIŞMADA DEĞİŞKENLER

Su örneklerindeki Zn(II) iyonunun nicel tayini için model çözeltiler kullanılarak kolon tekniğiyle ACVS adsorbantı üzerinde ayırma-zenginleştirmenin en uygun koşulları belirlenmiştir. Nicel tayinlerde kullanılan HR CS-FAAS aygıtına ilişkin parametreler kataloglarındaki değerlere ayarlanmış; en yüksek ölçüm sinyali alınabilmesi için uygun alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği belirlenmiştir. HR CS-FAAS ile çalışmada kullanılan değişkenler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

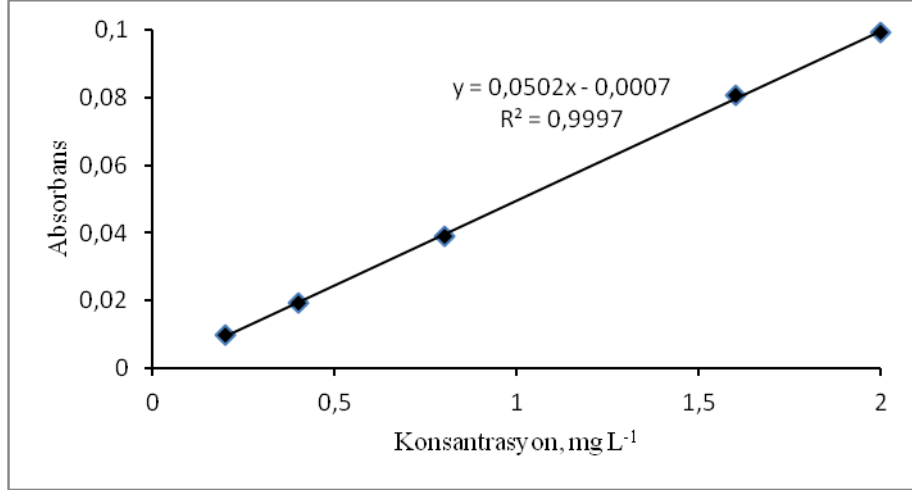
Çizelge 4.1. HR CS-FAAS ile Çinko(II) tayini için çalışma koşulları

Değişkenler	Değer
Dalga boyu (nm)	213,857
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Hava akış hızı ( L/h)	60
Alev başlığı yüksekliği ( mm)	8
Değerlendirme pikselleri ( pm)	3
Zemin düzeltme	Var

### 4.2. ANALİTİN GERİ KAZANILMA ÇALIŞMALARI

#### 4.2.1. Kalibrasyon Çalışmaları

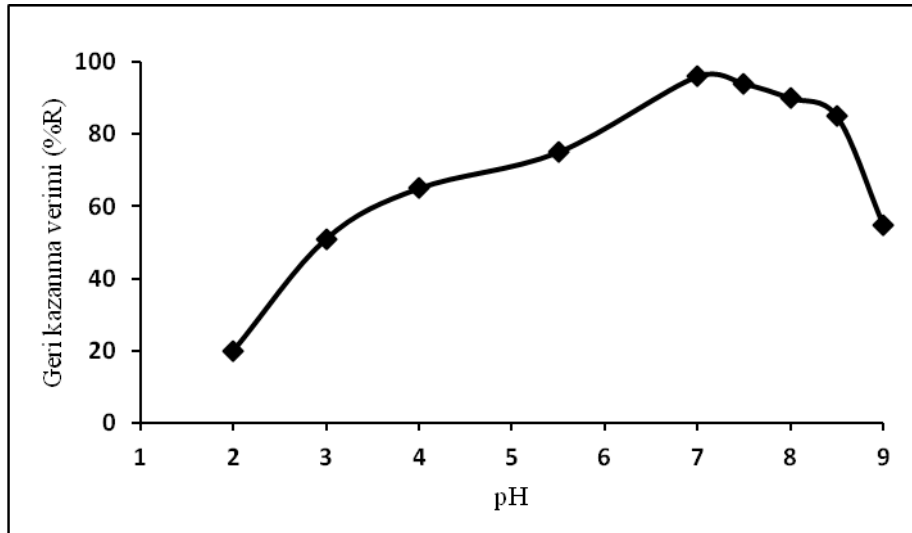
Su örneklerindeki Zn(II) iyonunun HR CS-FAAS ile nicel tayini için model çözeltiler kullanılarak kolon tekniğiyle ayırma-zenginleştirmenin en uygun koşulları belirlenmiştir. Bu süreçte Zn(II) iyonu için kalibrasyon eğrisine sıkça başvurulmuştur. Zn(II)’nin 1000 mg L<sup>-1</sup>’lik stok standart çözeltisinden gerekli miktarda alınıp, 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ile seyreltilerek değişik derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır. HR CS-FAAS ile absorpsiyon değerleri ölçülerek çalışma eğrileri çizilmiştir. Ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır. Çinko için kalibrasyon eğrisi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Zn(II) için kalibrasyon eğrisi

#### 4.2.2. Zn(II) Geri Kazanma Verimine pH Etkisi

Zn(II)'nin geri kazanma verimine etkileri belirleme çalışmalarına pH etkisinin incelenmesiyle başlanmıştır. En uygun çalışma pH'sını belirleyebilmek için öncesinde kolonlar sırasıyla pH 2, 3, 4, 5,5; 6, 7, 7,5 ve 8, 8,5, 9'a seyreltik KOH, NH<sub>3</sub> ve/veya seyreltik HCl boş çözeltileri kullanılarak şartlandırılmıştır. Devamında 0,1 µg mL<sup>-1</sup> 50 mL Zn(II) çözeltileri hazırlanıp, hazırlanan bu çözeltiler de sırasıyla yukarıdaki pH değerlerine ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa yardımıyla çözelti akış hızı 2 mL min<sup>-1</sup>,ya ayarlanarak kolondan geçirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.2. Zn(II)'nin geri kazanma veriminin pH ile değişimi

Her bir pH değerinde çinko iyonlarının % geri kazanma verimi belirlenip çözelti pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir, Şekil 4.2. Değişim eğrisinden analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95 – 105 arası) pH 7,0-7,5 aralığında elde edildiği; pH 7,0'de en yüksek geri kazanma veriminin (% 96) olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle sonraki en uygun zenginleştirme koşullarının belirlenmesi çalışmaları pH=7,0' de gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.3. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Etkisi

Zenginleştirme işleminde adsorban tarafından tutulan Zn(II) iyonlarının % geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin (eluent) tür, derişim ve hacminin etkisini incelemek amacıyla Çizelge 4.2'de verilen HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri denenmiştir. Bu çözücülerin adsorban ve analit üzerinde etkili olduğu önceki çalışmalardan da bilinmektedir. Elde edilen yüksek verim nedeniyle karışım asit çözeltileri, bazlar ve organik çözücüler geri kazanımda denenmemiştir. Her bir çalışma üç kez yapılmıştır.

Çizelgedeki sonuçlara göre % 97 geri kazanma değerini sağlayan 2 mol L<sup>-1</sup> derişimdeki HNO<sub>3</sub> çözeltisinin 5 mL hacminin Zn(II)'nin geri kazanılmasında yeterli ve en uygun olduğu belirlenmiştir. Sonraki zenginleştirme çalışmalarında 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisinin 5 mL'si geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Yüksek ZF elde edilmesi açısından da bu değer daha uygundur.

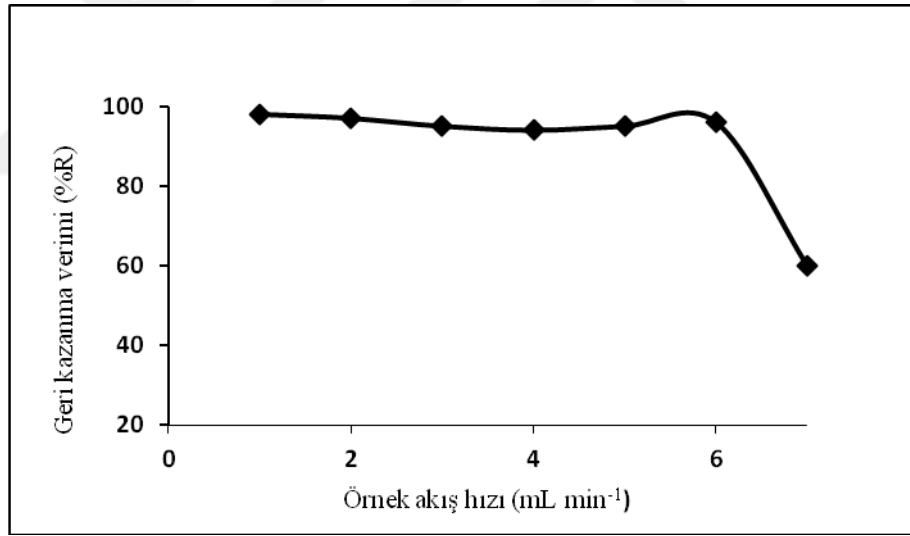
Çizelge 4.2. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Etkisi

Türü	Derişim (molL <sup>-1</sup> )	Son Hacim (mL)	Zn(II) geri kazanma (%)
HCl	2,0	5	75±1
HCl	2,0	10	80±2
HNO <sub>3</sub>	1,0	10	82±2
HNO <sub>3</sub>	2,0	5	97±2
HNO <sub>3</sub>	2,0	10	95±1

\*Üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

#### 4.2.4. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözeltisi Akış Hızı Etkisi

Zenginleştirme sürecinde Zn(II) iyonlarının geri kazanılmasında en uygun örnek çözeltisi akış hızının belirlenmesi amacıyla, belirlenen en uygun koşullar altında (pH=7,0 ve 5 mL 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> geri kazanma çözeltisi) çinko model çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla 1-7 mL min<sup>-1</sup>'lik farklı akış hızlarında kolondaki adsorban üzerinden geçirilmiştir. Akış hızlarına karşı çinko iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilerek, analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105 arası) elde edildiği akış hızları değerlendirilmiştir, Şekil 4.3. Elde edilen eğriden en uygun akış hızı olarak 6 mL min<sup>-1</sup> (% 96) bulunmuştur. Daha yüksek çözelti akış hızı durumunda Zn(II) geri kazanma veriminde azalma olmuştur. 1 ve 2 mL min<sup>-1</sup> akış hızlarında yaklaşık aynı değerlerde verim elde edilmesine karşın, analizde sürenin kısa olması yeğlendiğinden bundan sonraki zenginleştirme çalışmalarında 6 mL min<sup>-1</sup> akış hızı kullanılmıştır.

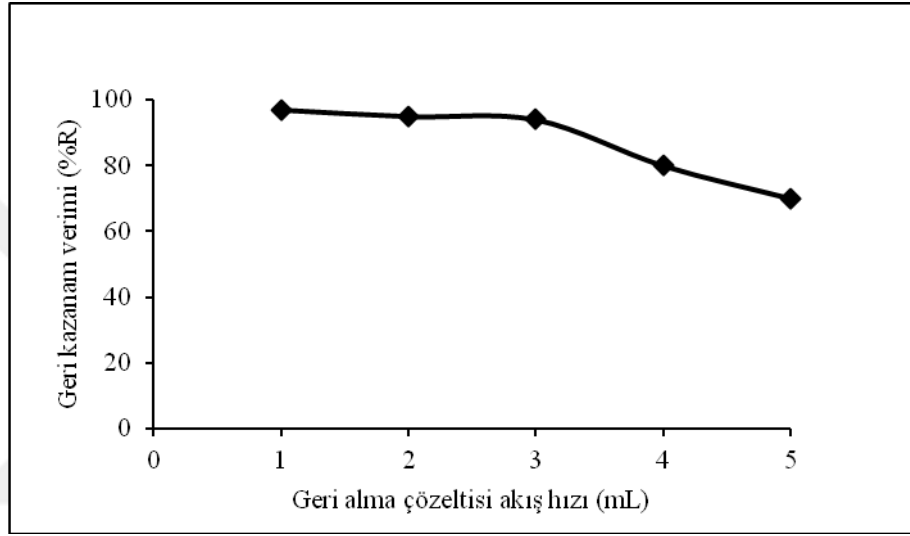


Şekil 4.3. Zn(II) geri kazanma veriminin örnek çözeltisi akış hızıyla değişimi

#### 4.2.5. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Geri Alma Çözeltisi Akış Hızı Etkisi

Zn(II) geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin akış hızının etkisi belirlenen en uygun koşulları altında (pH=7, geri kazanma çözeltisi 5 mL 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, örnek çözeltisi akış hızı 6 mL min<sup>-1</sup>) incelenmiştir. Geri alma çözeltisi (elüent) 1-5 mL min<sup>-1</sup>'lik akış hızlarında kolondaki adsorbanda toplanan Zn(II) üzerinden geçirilmiştir. Akış hızına karşı çinko iyonlarının geri kazanma verimleri

(%) grafiğe geçirilerek, analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105) elde edildiği akış hızları değerlendirilmiştir, Şekil 4.4. Elde edilen eğriden en uygun akış hızı olarak  $2 \text{ mL min}^{-1}$  (% 95) belirlenmiştir. Daha yüksek çözelti akış hızı durumunda Zn(II) geri kazanma veriminde azalma olmuştur.  $1 \text{ mL min}^{-1}$  akış hızında da yaklaşık aynı geri kazanım verimi elde edilmesine karşın analiz süresinin kısaltılması amacıyla bundan sonraki zenginleştirme çalışmalarında geri alma çözeltisi akış hızınının  $2 \text{ mL min}^{-1}$  alınması uygun görülmüştür.



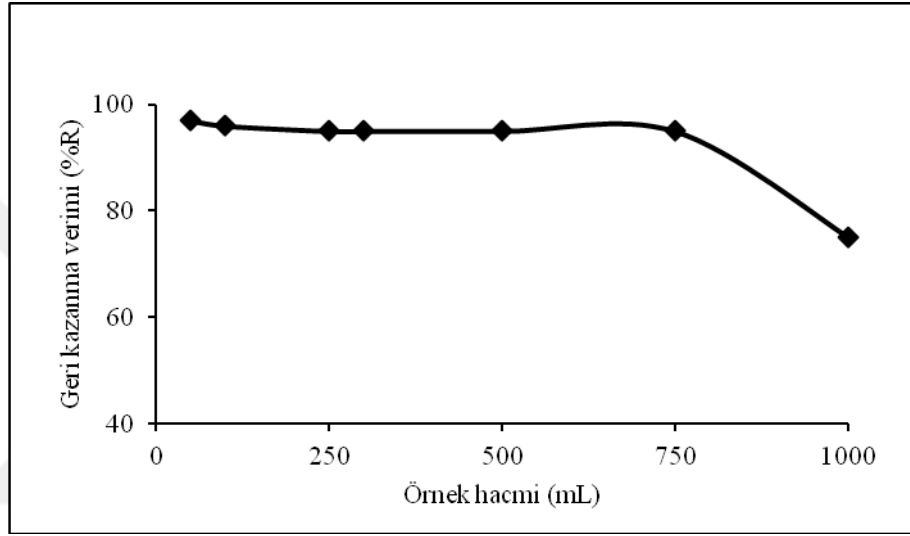
Şekil 4.4. Zn(II) geri kazanma veriminin geri alma çözeltisi akış hızıyla değişimi

#### 4.2.6. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Örnek Çözeltisi Hacmi Etkisi

Zn(II) geri kazanma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisinin incelenmesi belirlenen en uygun koşulları altında ( $\text{pH}=7$ , geri kazanma çözeltisi  $5 \text{ mL } 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , örnek çözeltisi akış hızı  $6 \text{ mL min}^{-1}$ , geri alma çözeltisi akış hızı  $2 \text{ mL min}^{-1}$ ) gerçekleştirilmiştir. Aynı miktarda Zn(II) iyonu içeren farklı hacimlerdeki örnek çözeltileri hazırlanmıştır. Sırasıyla  $0,1$ ;  $0,05$ ,  $0,02$ ;  $0,017$ ;  $0,01$ ;  $0,0067$  ve  $0,005 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  Zn(II) derişimine karşılık gelen  $50$ ,  $100$ ,  $250$ ,  $300$ ,  $500$ ,  $750$  ve  $1000 \text{ mL}$  hacminde örnek çözeltisi söz konusu koşullarda adsorbsiyon kolonlarından geçirilmiştir. Çinko iyonları en uygun geri alma çözeltisi ile kazanıldıktan sonra örnek çözelti hacmine karşı çinko iyonlarının geri kazanılma verimleri (%) grafiğe geçirilmiştir, Şekil 4.5. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin (% 95-105) elde edildiği örnek hacimleri değerlendirilmiştir.  $50 \text{ mL}$  örnek hacmi için %

97 ve 750 mL örnek hacmi için % 95 geri kazanma verimi belirlenmiştir. Dolayısıyla analitik kabul edilebilir aralıkta uygulanabilir en yüksek örnek hacminin 750 mL olduğu belirlenmiştir. Zenginleştirme çalışmalarında analiz süresi kısaltılması amacıyla  $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$  Zn(II) çözeltisinin 50 mL'si kullanılmıştır.

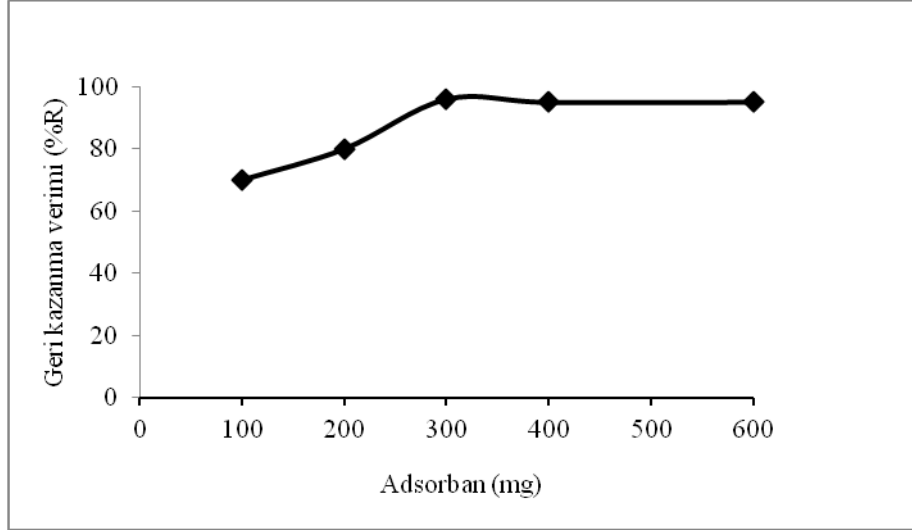
Zenginleştirme faktörü (ZF) uygulanabilir en yüksek örnek hacminin, en uygun geri alma çözeltisi hacmine oranı şeklinde belirlenmiştir. Geri kazanma çözeltisi hacmi 5 mL olduğundan, zenginleştirme faktörü 150 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. Zn(II) geri kazanma veriminin çözelti hacmi ile değişimi

#### 4.2.7. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Adsorban Miktarı Etkisi

Zn(II) zenginleştirme sürecinde kullanılacak en uygun adsorban miktarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan model çözeltiler, ACVS adsorbanının farklı miktarlarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun koşullarda ( $\text{pH}=7$ , geri kazanma çözeltisi  $5 \text{ mL } 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , örnek çözeltisi akış hızı  $6 \text{ mL min}^{-1}$ , geri alma çözeltisi akış hızı olarak  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , örnek  $50 \text{ mL } 0,1 \mu\text{g mL}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ ) geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık çinko iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğe geçirilerek en uygun adsorban miktarı değerlendirilmiştir, Şekil 4.6. Analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimlerinin elde edildiği durumlar içinde  $300 \text{ mg}$  adsorban miktarı için bulunan % 96 verim en uygun değer olarak belirlenmiştir. Zenginleştirme çalışmalarında sonraki aşamalarda bu adsorban miktarını içeren kolonlar kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Zn(II) geri kazanma veriminin adsorban miktarı ile değişimi

#### 4.2.8. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi

Zn(II) zenginleştirilmesinde tayin üzerine numune ortamının bozucu etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla model çözeltilere çeşitli katyonlar ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) farklı derişimlerde ilave edilerek oluşturulan çözeltiler ACVS adsorbanı içeren kolondan belirlenen en uygun koşullarda geçirilmiş; çinkonun geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Yabancı iyonların etkisine ilişkin elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Adsorban olarak ACVS kullanılan zenginleştirme çalışmalarında  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarının için  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının  $5 \text{ mg L}^{-1}$  derişime kadar çinko iyonunun geri kazanma değerine etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Zn(II) Geri Kazanma Verimine Yabancı İyonların Etkisi

İyonlar	Derişim (mg L <sup>-1</sup> )	Zn(II) geri kazanma* (%)
Na <sup>+</sup>	1000	100±3
K <sup>+</sup>	1000	95±1
Ca <sup>2+</sup>	500	97±2
Mg <sup>2+</sup>	250	99±1
Fe <sup>3+</sup>	50	98±4
In <sup>3+</sup>	10	95±2
Al <sup>3+</sup>	10	96±3
Cd <sup>2+</sup>	10	97±2
Cr <sup>3+</sup>	5	95±2
Ni <sup>2+</sup>	5	96±3
Co <sup>2+</sup>	5	95±1
Be <sup>2+</sup>	5	97±3
Cu <sup>2+</sup>	5	98±3

\*Üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma

#### 4.2.9. Yöntemin Doğruluğu ve Geçerliliği

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi, maden suyu, şehir şebeke suyu ve marketlerde satılan ticari su örneklerindeki Zn(II)'nin belirlenmesinde test edilmiştir. Çeşitli su örneklerinden 250 mL alınarak bilinen miktarda Zn(II) eklenmiş; söz konusu yöntemle geri kazanımın % Bağlı hataları hesaplanmıştır. Eklenen ve bulunan Zn(II) değerleri arasında analitik açıdan kabul edilebilir bir ilişki (% Bağlı hata < 5) olduğu belirlenmiştir, Çizelge 4.4.



Çizelge 4.4. Çeşitli Su Örneklerindeki Zn(II) Tayini

Örnek	Eklenen ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Bulunan* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Bağıl hata (%)
Maden suyu	0	ND <sup>a</sup>	
	5,0	4,8±0,2	-4
Şebeke suyu (laboratuvar)	0	ND <sup>a</sup>	
	10,0	10,2±0,5	2
Ticari içme suyu	0	ND <sup>a</sup>	
	5,0	4,9±0,3	-2

\* Üç ölçüm ortalaması ve standart sapma, <sup>a</sup>ND:tayin sınırının altında

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında su örneklerindeki Zn(II) iyonlarının HR-CS FAAS ile nicel tayinlerinin yapılabilmesi için yeni bir aktif karbon (ACVS) adsorban olarak kullanılmak suretiyle bir ayırma-zenginleştirme tekniği geliştirilmiştir. Kolon tekniği esaslı olan bu katı faz özütlemeye herhangi bir şelatlaştırıcı kullanılmamıştır.

Zenginleştirme sürecinde kolon şartlandırma ve örnek çözeltisi pH'sı, geri alma çözeltisi cinsi-derişimi, örnek çözeltisi akış hızı, geri alma çözeltisi akış hızı, örnek çözeltisi hacmi, adsorbans miktarı gibi etkenlerin etkisi deneysel olarak incelenerek Zn(II) iyonlarının kolondaki ACVS adsorbantı üzerinde en uygun tutulma ve geri alınma koşulları belirlenmiştir.

Belirlenen en uygun koşullarda, kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu aralık, kalibrasyon grafiğinin denklemi, gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlanan ölçümlerin bağıl standart sapması (% BSS) gibi analitik değişkenler de belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, kesinliği ve geçerliliği bilinen istatistik yöntemler kullanılarak gösterilmiştir. Yöntemin doğruluğu doğal su örneklerine bilinen miktarda Zn(II) ilavesi ve geri kazanımın % Bağıl hatalarının hesaplanmasıyla sınanmıştır. Doğal su örnekleri olarak, şehir şebeke suyu, farklı markalarda ticari sular ve maden suları alınmıştır.

Zenginleştirmede Zn(II)'nin geri kazanma verimini etkileyen en önemli etken olan örnek çözeltisi ve adsorpsiyon kolonu şartlandırma pH'sının en uygun değerini belirleyebilmek için kolonlar pH 2 – 9 arası boş çözeltilerle şartlandırılmıştır. Hazırlanmış 0,1 µg mL<sup>-1</sup> 50 mL Zn(II) model çözeltileri de aynı pH değerlerine ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa yardımıyla 2 mL min<sup>-1</sup> akış hızında kolondan geçirilmiştir. pH değerine karşı çinko iyonlarının % geri kazanma verimi eğrisinden pH 7,0-7,5 aralığında analitik amaçlı kabul edilebilir geri kazanma verimleri elde edildiği; en yüksek geri kazanma veriminin ise pH 7,0'de olduğu (% 96) belirlenmiştir, Şekil 4.2. Sonraki çalışmalarda pH değeri olarak 7,0 alınmıştır. Kolon şartlandırmaları boş çözeltilerle yapılmıştır. Şartlandırma yapılmadığı durumlarda verim yüzdesinde düşme görülmüştür.

ACVS adsorbanı ile Zn(II) zenginleştirilmesinde adsorban tarafından tutulan iyonların % geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin (eluent) tür, derişim ve hacminin etkisinin incelenmesinde HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri denenmiştir. 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözücüsünün 5 mL'si geri almada kullanıldığında geri kazanma verimi % 97; aynı çözücünün 10 mL'si kullanıldığında geri kazanma verimi % 95 bulunmuştur, Çizelge 4.2. Diğer durumlarda geri kazanım analitik kabul edilebilirlik sınırları altında bulunmuştur. Dolayısıyla çalışmaların devamında 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisinin 5 mL'si en uygun geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Bu elüentle elde edilen yüksek geri kazanım nedeniyle karışımları, bazik veya organik başka çözücüler denenmemiştir.

Zenginleştirme faktörünün (ZF) büyük olmasını sağlaması açısından geri alma çözeltisinin hacminin küçük olması yeğlenir. Bazı durumlarda küçük geri alma çözeltisi hacmi adsorbanda tutunan analitin geri kazanılmasında yetersiz olabilir. Bu yetersizlik özellikle birden çok analizin aynı geri alma çözeltisinde yapıldığı durumlarda ortaya çıkar. Bu çalışmada en yüksek geri kazanma veriminin elde edildiği 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> çözeltisinin 5 mL'sinin en uygun eluent olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir, Çizelge 4.2.

Örnek çözeltisinin ACVS adsorpsiyon kolonundan akış hızı Zn(II) iyonlarının kolonda tutulmasında etkili diğer bir parametredir. Akış hızı iyonların hem adsorban üzerindeki temas süresini hem de sürüklenerek kolondan çıkışını etkiler. Uygun olmayan yüksek akış hızlarında adsorban-analit arasında yetersiz etkileşim olur, sürüklenme artar ve iyonların kolonda tutunması azalır. Zenginleştirme sürecinde en uygun örnek çözeltisi akış hızını belirlemek üzere belirlenen en uygun koşullarda (pH=7,0 ve 5 mL 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> geri kazanma çözeltisi) Zn(II) örnek çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla 1-7 mL min<sup>-1</sup>'lik farklı akış hızlarında kolondaki adsorban üzerinden geçirilmiştir. Akış hızlarına karşı çinko iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğinden en uygun akış hızı olarak 6 mL min<sup>-1</sup> (% 96) bulunmuştur, Şekil 4.3. Daha yüksek çözelti akış hızı durumunda Zn(II) geri kazanma veriminde büyük azalma olmuştur. 1 ve 2 mL min<sup>-1</sup> akış hızlarında yaklaşık aynı verim elde edilmesine karşın, analizde süresinin kısalması yeğlendiğinden zenginleştirme çalışmalarında 6 mL min<sup>-1</sup> akış hızı kullanılmıştır.

Zenginleştirilecek analitin çok düşük derişimi durumunda tayinin yapılabilmesi çok büyük hacimdeki örnek çözeltisinin kolondan geçirilmesini gerektirir. Sulardaki Zn(II) tayininde de zenginleştirmenin yapıp yapılamayacağını belirlemek için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Belirlenen en uygun koşullarda (pH=7, geri kazanma çözeltisi 5 mL 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, örnek çözeltisi akış hızı 6 mL min<sup>-1</sup>, geri alma çözeltisi akış hızı 2 mL min<sup>-1</sup>) aynı miktarda Zn(II) iyonu içeren farklı hacimlerdeki örnek çözeltileri hazırlanmış ve söz konusu koşullarda adsorbsiyon kolonlarından geçirilmiştir. Çözelti hacmine karşı çinko iyonlarının geri kazanılma verimleri (%) grafiğinden 50 mL örnek hacmi için % 97 ve 750 mL örnek hacmi için % 95 geri kazanma verimi belirlenmiştir, Şekil 4.5. Dolayısıyla analitik kabul edilebilir aralıkta uygulanabilir en yüksek örnek hacminin 750 mL olduğu belirlenmiştir. Zenginleştirme çalışmalarında analiz süresi kısaltılması amacıyla 0,1 µg mL<sup>-1</sup> Zn(II) çözeltisinin 50 mL'si kullanılmıştır.

Zenginleştirme faktörü (ZF) uygulanabilir en yüksek örnek hacminin, en uygun geri alma çözeltisi hacmine oranı şeklinde belirlenmiştir. Geri kazanma çözeltisi hacmi 5 mL olduğundan, zenginleştirme faktörü 150 olarak hesaplanmıştır.

Zn(II) zenginleştirme sürecinde kullanılacak en uygun adsorban miktarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan model çözeltiler, ACVS adsorbanının farklı miktarlarını içeren kolonlardan belirlenen en uygun koşullarda (pH=7, geri kazanma çözeltisi 5 mL 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, örnek çözeltisi akış hızı 6 mL min<sup>-1</sup>, geri alma çözeltisi akış hızı olarak 2 mL min<sup>-1</sup>, örnek 50 mL 0,1 µg mL<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>) geçirilmiştir. Kullanılan adsorban miktarına karşılık çinko iyonlarının geri kazanma verimleri (%) grafiğinden 300 mg adsorban miktarı için bulunan % 96 verim en uygun değer olarak belirlenmiştir, Şekil 4.6. Zenginleştirme çalışmalarında sonraki aşamalarda bu adsorban miktarını içeren kolonlar kullanılmıştır.

Zn(II) zenginleştirmede en uygun koşullar model çözeltiler yardımıyla araştırılmıştır. Oysa gerçek örnek çözeltileri model çözeltiler kadar saf değildir; analitle etkileşimde bulunacak çok sayı ve miktarda başka maddeler de bulunabilir. Bunların dikkate alınmaması durumunda geliştirilen yöntemin doğruluğu etkilenir. Katı faz adsorbanların tayin elementini ortamda bulunan diğer elementlerden ayırarak onların girişim etkisini azaltması veya yok etmesi beklenir.

Zn(II) zenginleştirilmesinde tayin üzerine numune ortamının bozucu etkisinin araştırılmasında model çözeltilere çeşitli katyonlar farklı derişimlerde ilave edilerek oluşturulan çözeltiler ACVS adsorbanı içeren kolondan belirlenen en uygun koşullarda geçirilmiştir. Geri kazanım yüzdelere yabancı iyonların etkisine ilişkin elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'tedir. ACVS kullanılan zenginleştirme çalışmalarında  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarının için  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarının  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının  $5 \text{ mg L}^{-1}$  derişime kadar çinko iyonunun geri kazanma değerine etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

ACVS adsorbanı kullanılarak su örneklerindeki Zn(II) iyonlarının ayırma-zenginleştirme çalışmasında belirlenen en uygun koşullar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Tayin edilecek Zn(II)'nin standart çözeltileri kullanılarak kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Her ölçüm 3 kez tekrarlanmış; geri kazanma verimleri ve bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır. En uygun koşulları belirlenen ACVS adsorbanı ile Zn(II) zenginleştirilmesinde gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve çalışma aralığı da tayin edilmiştir. Yöntemin analitik performansı ile ilgili belirlenen değerler Çizelge 5.2'de verilmiştir. Zn(II) için belirlenen LOD değeri  $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ , LOQ değeri  $10,18 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

Çizelge 5.1. ACVS ile Zn(II) Zenginleştirmede En Uygun Değişkenler

Değişken	En uygun koşul	Şekil-Çizelge
Örnek çözeltisi ve şartlandırma pH'sı	7,0	Şekil 4.2
Geri alma çözeltisi cinsi-derişimi	2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Çizelge 4.2
Geri alma çözeltisi hacmi (mL)	5,0	Çizelge 4.2
Uygulanabilir max. örnek hacmi (mL)	750	Şekil 4.5
Çalışılan örnek hacmi (mL)	50	Şekil 4.5
Örnek çözeltisi akış hızı (mL min <sup>-1</sup> )	6,0	Şekil 4.3
Geri alma çözeltisi akış hızı(mL min <sup>-1</sup> )	2,0	Şekil 4.4
Adsorban miktarı (mg)	300	Şekil 4.6

Çizelge 5.2. Zn(II) Zenginleştirilmesinde Analitik Performans Değerleri

Değişken	Değeri
Kalibrasyon eşitliği, [C(mg L <sup>-1</sup> )]	$A = 0,0502.C - 0,0007$
Koralyon katsayısı (R <sup>2</sup> )	0,9997
Max. Zenginleştirme faktörü (ZF)	150
Kesinlik *, (%)	3,8
Ortalama geri kazanma verimi (%), (N=7)	97
Gözlenebilme sınırı (LOD) [3σ/(m. ZF), µg L <sup>-1</sup> ] (N=15)	0,30
Tayin sınırı (LOQ) (µg/L)	10,18

\*N=7, 0,1 mg L<sup>-1</sup>analitçözeltilerinin zenginleştirilmesinde elde edilen geri kazanma değerlerinin bağıl standart sapması

Geliştirilen Zn(II)'nin ACVS ile zenginleştirme yöntemi maden suyu, şehir şebeke suyu ve marketlerde satılan ticari su örneklerindeki Zn(II)'nin belirlenmesinde test edilmiştir. Uygulanan standart ilavesi yönteminin nicel sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Eklenen ve bulunan Zn(II) değerleri arasında analitik açıdan kabul edilebilir bir ilişki (% Bağlı hata < 5) olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada Zn(II)'nin ACVS ile zenginleştirilmesi amacıyla geliştirilen teknik çinko tayinine ilişkin önceki çalışmalarda kullanılan yöntemlerle de çeşitli yönleriyle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları Çizelge 5.3' te verilmiştir.

Karşılaştırma çizelgesi incelendiğinde; tümü atomik absorpsiyon spektrometrisi (alevli, grafit fırınlı, elektrotermal) ile çeşitli su veya çevresel-biyolojik sulu çözeltilerindeki eser çinko (veya çinko ile eşzamanlı başka eser elementlerin) tayinine ilişkin olan bu çalışmalarda ayırma-zenginleştirme süreci, adsorban ve şelatlaştırıcı faktörleri göze çarpmaktadır. Önceki çalışmaların çoğunda olduğu gibi bu tez çalışmasında da ayırma-zenginleştirme sürecinde katı faz özütleme (SPE) tekniği kullanılmıştır. Birçok çalışmada katı faz adsorbanı ve metallere adsorban üzerinde tutulması için şelatlaştırıcı kullanılmasına karşılık, bu tez çalışmasında yalnızca ACVS adsorbanı kullanılmış; şelatlaştırıcı kullanılmamıştır. Bu tez çalışmasında belirlenen zenginleştirme faktörü (ZF) diğer çalışmalarda belirlenenlere göre oldukça yüksektir. Çalışmada belirlenen eser çinko tayin sınırı (LOD) değeri ve yöntemin BSS değeri önceki çalışmalarda bulunanların birçoğuna göre üstünlük göstermektedir. Çalışmada kullanılan adsorbanın doğal maddeden elde edilen aktif karbon olması diğer bir önemli husus olarak değerlendirilmektedir.

Çizelge 5.3. Zn(II) Zenginleştirmede Belirlenen Bazı Analitik Performans Değerlerinin Önceki Çalışmalarla Bulunanlarla Karşılaştırılması

Tayın Yöntemi	Numune Türü	Analit	Ayrırma/Zenginleştirme Yöntemi	Adsorban	Ligand/Şelatlaştırıcı	ZF	LOD	BSS (%)	Kaynak
Spektrometrik	Tütün	Zn <sup>2+</sup> (Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> )	RP-HPLC	-	QAI	-	24 pg/100 µL	-	[34]
FAAS	Su örnekleri	Zn <sup>2+</sup> (Cd <sup>2+</sup> )	SPE	Amberlite XAD-4	Aluminon	-	0,11 ng ml <sup>-1</sup>	1,1	[36]
FAAS	Su örnekleri	Zn <sup>2+</sup> (Cu <sup>2+</sup> )	SPE	Duolite XAD761	-	200	3,54 g L <sup>-1</sup>	1,0	[37]
FAAS	Çevresel ve biyolojik	Zn <sup>2+</sup> (Cu <sup>2+</sup> )	SPE	Bambu kömürü Mikro Kolon	-	30	0,36 µg L <sup>-1</sup>	1,6	[41]
GFAAS	Balık dokusu çözeltisi	Zn <sup>2+</sup> (Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> )	SPE	Aktif Karbon	APDC	-	25,3 µg Kg <sup>-1</sup>	0,6-6	[42]
FAAS	Su, biyolojik ve gıda	Zn <sup>2+</sup>	SPE	-	Yeni sentezlenmiş polimer	40	2,2 µg L <sup>-1</sup>	1,2	[43]
FAAS	Çevresel su örnekleri	Zn <sup>2+</sup>	SPE	Zn- imprime modifiye AC	İminodiasetikasit	-	-	-	[44]
FAAS	Seyreltik çözeltiler,	Zn <sup>2+</sup> (Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	SPE	NBNPIEA ile mod.Ag-NP-AC	Çeşitli toplayıcı reaktifler	200	3,4 ng ml <sup>-1</sup>	<5	[45]
AAS	Musluk Suyu ve gıda	Zn <sup>2+</sup> (Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> )	SPE	Biyoparçalanabilir PHB-DEA	DDTC	100	0,13 µg L <sup>-1</sup>	3	[47]
FAAS	Su örnekleri	Zn <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> )	SPE	Aktif Karbon (Ramelak kabuğu)	CMBM DDTC APDC	-	0,16 ng ml <sup>-1</sup> 0,22 ng ml <sup>-1</sup> 0,30 ng ml <sup>-1</sup>	-	[48]
FAAS	Atık su ve alarım	Zn <sup>2+</sup> (Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> )	Sıvı-sıvı mikro özütleme	-	Sodyumdietiliditiyokarbamat	40	0,71 µg L <sup>-1</sup>	<2,7	[49]
ETAAS	Su ve saç örnekleri	Zn <sup>2+</sup>	SPE	İyon imprime nanoadsorbent	Alizerin kırmızısı S	-	0,7 ng L <sup>-1</sup>	4	[50]
FAAS	Sulu çözelti ve süt	Zn <sup>2+</sup>	SPE	Modifiye silika kaplı manyetit	Trietoksisililpropilpiridinium	100	0,17 ng L <sup>-1</sup>	2,3	[51]
HR CS-FAAS	Su örnekleri	Zn <sup>2+</sup>	SPE	ACVS	-	150	0,30 µg L <sup>-1</sup>	3,8	<b>Bu çalışma</b>



Sonuç olarak; optimize edilmiş ACVS zenginleştirme tekniğinin düşük düzeyde Zn(II) içeren örneklerin analizinde kullanılabileceği belirlenmiştir. Ancak söz konusu tekniğin performansının Zn(II) tayininde kullanılan bir başka zenginleştirme yöntemiyle deneysel karşılaştırılmasının yararlı olacağı değerlendirilmektedir.

Zn(II) iyonlarının ACVS üzerinde adsorblanabilme miktarını belirlemek amacıyla yapılması planlanan adsorbanın kapasitesi hesabı AAS aleti arızasının uzun sürmesi ve planlanan süre içinde giderilememesi nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Bu çalışmanın eksikliği olarak değerlendirilen hususlardan biri olan kapasite hesabının gelecek çalışmalarda yapılmasının yararlı olacağı değerlendirilmektedir.

Yöntemin doğruluğunun test edilmesinde standart ilavesi ve geri kazanma deneylerinden yararlanılmıştır. Bunlar yanında belgeli referans madde analizinin yapılmasının yöntemin doğruluğuna ve güvenilirliğine katkı sağlayacağı değerlendirilmiştir.

Geliştirilen ayırma/zenginleştirme yönteminin su örnekleri dışında çevresel, biyolojik, gıda ve diğer bazı numunelere uygulanmasının yararlı olacağı değerlendirilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] K. Fuwa, P.; Pulido, R.; McKay, B.L. Vallee. Determination of Zinc in Biological Materials by Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, **1964**, 36 (13), 2407–2411.
- [2] Minczewski, J.; Chwastowska, J.; Dybczynski, R. *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, New York, **1982**.
- [3] Mizuike, A. *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*, Springer-Verlag, New York, **1983**, 1-93.
- [4] Alfassi, Z.B.; Wai, C.M. (eds). *Preconcentration Techniques for Trace Elements*. Boca Raton, FL: CRC Press, **1992**.
- [5] Alfassi, Z.B. (ed.) *Determination of Trace Elements*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, **1994**.
- [6] Vandecasteele, C.; Block, C.B. *Modern Methods for Trace Element Determinations*, John Wiley and Sons, **1997**, 1-7.
- [7] Türker, A.R. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean–Soil, air, water*, **2007**, 35, 548–557.
- [8] Chalmers, A.R. *Enrichment Methods in Trace Analysis*, Pure & Applied Chemistry. 31, 4, 569-576, **2009**.
- [9] Türker, A.R. *Separation, Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction*, **2012**, 41 (3), 169-206.
- [10] Baykut, F. Modern Genel Anorganik Kimya, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, **1993**.
- [11] Kalitatif Analiz Laboratuar Ders Notları, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, **2010**.
- [12] Elinder, C.G.; Friberg L.; Nordberg, G.F.; Vouk, V.B. *Handbook on the Toxicology of Metals*, 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands. **1986**.
- [13] Brandalo-Neto, J.; Stefan, V.; Mendonca, B.B.; Bloise, W.; Castro, A.V.B. *The essential role of zinc in growth*, Nutr. Res. **1995**, 15, 335–358.
- [14] Dreosti, I.E. *Zinc and the gene*. *Mutat. Res.* **2001**, 475, 161–167.
- [15] WHO-World Health Organization, *Trace Elements in Human Nutrition and Health*. Geneva. **1996**.

[16] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. *Analitik Kimya Temelleri*, s.87, 90-91, Ankara, **1991**.

[17] Armağan, F. *Kolonda Katı Faz Özütleme İle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, **2000**.

[18] Tursun, R. *Kırşehir İçme ve Kullanım Sularındaki Bazı Eser Elementlerin Önderleştirilmesi/Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi FBE, **2015**.

[19] Ekinci, E. *Membran Filtrasyon Tekniği ile Kurşunun Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi FBE, **2016**.

[20] Çalışkan Er, Ç. *Biyolojik ve Gıda Örneklerindeki Gümüş ve Vanadyumun Tayini için Katı Faz Ekstraksiyon Esaslı Analitik Yöntem Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Ahi Evran Üniversitesi FBE, **2016**.

[21] Terada, K. *Preconcentration of Trace Elements by Sorption*, Analytical Sciences, **1991**, 7, 187-198.

[22] Sarıkaya, Y. Fizikokimya.3. Baskı, *Gazi Kitabevi*, Ankara, **2000**, s1185.

[23] Choy, K.; Mckay, G.; Porter, J.F. *Resources Conservation and Recycling*, **1999**, 27, 57-71.

[24] Özer, A. Mersin Üniversitesi Kimya Bölümü, *Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları*, **2004**.

[25] Elçi, L. *Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonda Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini*, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi Ankara, **1983**.

[26] Türker, A.R. *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması*, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara, **2009**.

[27] Diltemiz, E.S. *Aletli Analiz Laboratuvar Kitabı*, Anadolu Üniversitesi Yayını, **2010**, s.114-130

[28] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, Fifth Edition. **1998**.

[29] Merritt, W.; Settle, D. *Instrumental Methods of Analysis*, p.129-138, International Student Edition, New York, **1981**.

[30] Yıldız, A.; Genç, Ö.; Bektaş, S. *Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, İkinci Baskı*.1997

[31] Ebden, L. *An Introduction to Atomic Absorbtion Spectroscopy, A Self Teaching Approach*, s. 42-57, Hayden, London, 1982.

[32] Chen, J.; Teo, K.C. *Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction*, Anal. Chim. Acta, 2001, 450(1), 215–222.

[33] Rao, K.S.; Balaji, T.; Rao, T.P.; Babu, Y.; Naidu, G.R.K. *Determination of iron, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, cadmium and lead in human hair by inductively eoupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochim Acta B. 2002, 57, 1333-1338.

[34] Zhang, C.; Miura, J.; Nagaosa, Y. *Determination of cadmium, zinc, nickel and cobalt in tobacco by reversed-phase high-performance liquid chromatography with 2-(8-quinolylazo)-4,5-diphenylimidazole as a chelating reagent*, Analytical Sciences, 2005, 21, 1105-1109.

[35] Doğan, S.; Dinçer Kaya, F.N. *Determination of zinc and lead in human hair by atomic absorption spectrometry after digestion with tetramethylammonium hydroxide and conventional methods*, Trace Elements and Electrolytes, 2010, 27, 110-114.

[36] Mohammadi, S.Z.; Afzali, D.; Taher,M.A.; Darijani, H. *Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination of Trace Amounts of Cadmium and Zinc in Water Samples after Preconcentration onto Modified Amberlite XAD-4 Resin*, Clean Soil Air Water, 2010, 38, 140–145.

[37] Ciftci, H.; Tunc, T.; Tasdemir, I.H.; Ciftci, E. *Development of a new enrichment method for simultaneous determination of copper and zinc in water samples*, Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30, 616-621.

[38] Ahmad Panahi, H.; Rabbani, M.; Zabarjad-Shiraz, N.; Mofavvaz, S.; Moniri, E.; Kanghari, S.; Entezari, M.; Hasanzadeh, A. *Synthesis and application of 5-amino-2-benzotriazol-2-yl-phenol for preconcentration and determination of zinc (II) in water samples by flame atomic absorption spectrometry*. Desal. Water Treat. 2010, 22, 330–336.

[39] Özdemir, I.; Şahin, M.; Orhan, R.; Erdem, M. *Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation*, Fuel Processing Technology **2014**, 125, 200–206.

[40] Erdem, M.; Orhan, R.; Şahin, M.; Aydın, E. *Preparation and Characterization of a Novel Activated Carbon from Vine Shoots by ZnCl<sub>2</sub>. Activation and Investigation of Its Rifampicine Removal Capability*, Water Air Soil Pollut, **2016**, 227-226.

[41] Zhu, X.; Liang, H.; Zhao, S.; Yan, H.; Han, D. *On-line solid phase extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace copper and zinc in environmental and biological samples*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **2008**, 88(10), 689-699.

[42] İmyim, A.; Daorattanachai, P.; Unob, F. *Determination of Cadmium, Nickel, Lead, and Zinc in Fish Tissue by Flame and Graphite Furnace Atomic Absorption after Extraction with Pyrrolidine Dithiocarbamate and Activated Carbon*, Analytical Letters, **2013**, 46 (13), 2101-2110.

[43] Yılmaz, S.; Tokalıoğlu, Ş.; Şahan, S.; Ülgen, A.; Şahan, A.; Soykan, C. *On-line preconcentration/determination of zinc from water, biological and food samples using synthesized chelating resin and flame atomic absorption spectrometry*, Analytical methodology. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, **2013**, 27, 85– 90.

[44] Moniri, E.; Panahi, H.A.; Aghdam, K.; Abdollah, A.; Sharif, M. *Selective Solid-Phase Extraction of Zinc(II) from Environmental Water Samples Using Ion Imprinted Activated Carbon*, Journal of AOAC International, **2015**, 98(1), 206-213,

[45] Shahamirifard, S.A.R.; Ghaedi, M.; Rahimi, M.R.; Hajati, S.; Montazerzohori, M.; Soylak, M. *Simultaneous extraction and preconcentration of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions using Ag nanoparticle-loaded activated carbon: Response surface methodology*, Advanced Powder Technology, **2016**, 27, 426–435.

[46] Sorouraddin, S.M. *Simultaneous separation and preconcentration of ultra-trace of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in water samples by air-assisted liquid–liquid microextraction prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry*, J IRAN CHEM SOC, **2016**, 13, 2219–2227.

[47] Tüzen, M.; Şahiner, S.; Hazer, B. *Analytical Methods. Solid phase extraction of lead, cadmium and zinc on biodegradable polyhydroxybutyrate diethanol amine (PHB-DEA) polymer and their determination in water and food samples*, Food Chemistry, **2016**, 210, 115–120.

[48] Nekouei, S.; Nekouei, F.; Canselier, J.P. *Solid-phase extraction for simultaneous separation and preconcentration of Fe(III) and Zn(II) traces using three chelatants and Ramelak bark-derived activated carbon as a new bio-sorbent*, Separation Science and Technology, **2017**, 52(5), 824-833.

[49] Zare-Shahabadi, V.; Asaadi, P.; Abbasitabar, F.; Shirmardic, A. *Determination of Traces of Ni, Cu, and Zn in Wastewater and Alloy Samples by Flame-AAS after Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid Phase Microextraction*, J. Braz. Chem. Soc. **2017**, 28(5), 887-894.

[50] Afshar, E.A.; Taher, M.A.; Fazelirad, H. *Nanosized ion-imprinted polymer doped with Alizarin Red S for separation and quantification of zinc(II) prior to its determination by electrothermal AAS*, Microchim Acta, **2017**, 184, 2975–2980.

[51] Zadeh, H.A.; Hassanlouei, S.; Kalajahi, M.Z. *Preparation of ionic liquid-modified SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a magnetic sorbent for use in solid-phase extraction of zinc(II) ions from milk and water samples*, RSC Adv., **2017**, 7, 23293.

## ÖZGEÇMİŞ

### **Kişisel Bilgiler**

Soyadı, Adı : KAYA, Sinan  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 19.05.1989- ALTINDAĞ  
e-posta : sinankaya1989@gmail.com

### **Eğitim**

Lise : Tınaztepe Lisesi - Ankara  
Lisans : Ahi Evran Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü  
Yüksek lisans : Ahi Evran Üniversitesi (2014 Başlama)

### **İş**

2014 yılında Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisans'a başladım.Bekarım. Orta düzeyde İngilizce biliyorum.