

**T.C.**  
**SİİRT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN BİYOSORBENT KATKI MALZEMELERİ  
KULLANILARAK ATIK SULARDAN ÇEŞİTLİ METALLERİN GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Selma AKDENİZ**

**(133101002)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. İbrahim TEĞİN**

**MART - 2017**

**SİİRT**

## TEZ KABUL VE ONAYI

**Selma AKDENİZ** tarafından hazırlanan “**Çeşitli Polimerlerin Biyosorbent Katkı Malzemeleri Kullanılarak Atık Sulardan Çeşitli Metallerin Giderilmesi**” adlı tez çalışması 03/03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof.Dr.Ömer YAVUZ.

.....

#### Danışman

Doç.Dr.İbrahim TEĞİN

.....

#### Üye

Yrd.Doç.Dr.Uyan YÜKSEL

.....

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Doç. Dr. Koray ÖZRENK

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015-SİÜFEB-34 kodlu araştırma projesi ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Selma AKDENİZ

## ÖNSÖZ

Su, canlıların hayatını devam ettirebilmeleri için gerekli en önemli unsurdur. Suyun genel ekoloji içindeki yeri hayatın kendisi olarak ifade edilir. Artan nüfus yoğunluğu ve teknolojik gelişme sonucu suya olan ihtiyaç gün geçtikçe artarken, su hem evsel hemde endüstriyel atıklar ile gittikçe kirlenmektedir. Çevre sorunları arasında önemli bir yere sahip olan su kirliliğine, suyun hava ve toprak gibi diğer ekolojik sistemlerle içiçe olması ve insan faaliyetlerinin etkisiyle çok sayıda kirletici neden olmaktadır.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve toprağın bileşimde bulunan ağır metalleri çözerek ve çözünen bu ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına karışır. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelir ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler ve benzeri sebeplerden dolayı suyun kirlenmesine karşı eser element analizi de önem kazanmıştır.

Eser elementlerin tayinleri düşük derişim düzeyleri ve ortam bileşenlerinin bozucu etkileri dolayısıyla sorun yaratmaktadır. Bu problemin çözümü için genel olarak ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Eser elementlerin zenginleştirmesinde kullanılan katı faz özütleme yöntemi, basit, ucuz ve hızlı olması, daha az organik madde kullanılması, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi ve büyük örnek hacimleri ile çalışılabilme avantajı sağladığından dolayı, çok kullanılan teknikler arasındadır (Zhang ve ark., 2007; Matuš ve ark., 2009; Chwastowska ve ark., 2005; Soylak ve Tuzen, 2006). Bu yöntemde, kolon içerisinde sabit faz olarak kullandığımız katı fazın üzerinden örnek çözeltisi geçirilerek kolon dolgu maddesi üzerinde tutunma sağlanmaya çalışılır. Katı faz tarafından adsorplanan maddeler, eluent diye adlandırılan uygun bir çözücünün kolondan geçirilmesi ile geri alınır. Genel olarak katı faz özütleme yönteminin esası, iyon değıstirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanmaktadır. Bu çalışma katı faz ekstraksiyonu metodu üzerine yoğunlaşmıştır.

Selma AKDENİZ  
SİİRT-2017

## İÇİNDEKİLER

|   |       |
|---|-------|
| TEZ KABUL VE ONAYI .....  | i     |
| TEZ BİLDİRİM SAYFASI.....   | ii    |
| ÖNSÖZ .....   | iii   |
| İÇİNDEKİLER .....   | iv    |
| TABLolar LİSTESİ .....  | x     |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....  | xii   |
| KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....  | xvi   |
| ÖZET .....  | xviii |
| ABSTRACT.....   | xix   |
| TEŞEKKÜR .....  | xx    |
| 1. GİRİŞ .....  | 1     |
| 1.1. Eser Elementler .....  | 1     |
| 1.1.1. Eser elementler ve önemi.....  | 1     |
| 1.1.2. Eser elementlerin toksik özellikleri .....                                 | 2     |
| 1.1.3. Eser element tayinlerinde önem taşıyan bazı genel kavramlar.....           | 2     |
| 1.1.3.1. Tekrarlanabilirlik .....   | 3     |
| 1.1.3.2. Doğruluk .....   | 3     |
| 1.1.3.3. Kesinlik .....   | 3     |
| 1.1.3.4. Duyarlılık .....   | 4     |
| 1.1.3.5. Gözlenebilme sınırı (LOD).....   | 4     |
| 1.1.3.6. Tayin sınırı (LOQ).....  | 4     |
| 1.1.3.7. Sinyal/Gürültü oranı .....   | 5     |
| 1.1.3.8. Çalışma aralığı .....  | 5     |
| 1.1.3.9. Varyans .....  | 5     |
| 1.1.3.10. Geri kazanım.....   | 5     |
| 1.1.4. Eser elementlerin analizi, tayini ve zenginleştirme yöntemleri.....        | 5     |
| 1.1.4.1. Katı faz ekstraksiyonu (Solid phase extraction, SPE)'nün gelişmesi ..... | 7     |
| 1.1.4.2. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi (SPE).....                                | 8     |
| 1.1.4.2.1. Batch (çalkalama) yöntemi .....  | 11    |
| 1.1.4.2.2. Kolon tekniği .....  | 11    |
| 1.1.4.3. SPE (Solid phase extraction) yönteminin avantajları.....                 | 11    |
| 1.2. Amberlit XAD Reçineleri .....  | 12    |
| 1.2.1. Amberlit xad-4 hakkında bilgi .....  | 13    |
| 1.3. Bakır (Cu) .....   | 15    |
| 1.3.1. Bakırın özellikleri ve önemi .....   | 15    |
| 1.3.2. Bakırın insan vücudundaki rolü .....                                       | 15    |
| 1.4. Kadmiyum (Cd) .....  | 16    |
| 1.4.1. Kadmiyumun özellikleri ve önemi.....                                       | 16    |
| 1.4.2. Kadmiyumun insan sağlığı üzerine etkileri .....                            | 17    |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) .....  | 17        |
| 1.5.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi ve bileşenleri .....   | 18        |
| 1.5.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler .....  | 20        |
| 1.6. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....   | 20        |
| 1.6.1. Polimerlerin sentezi .....   | 21        |
| 1.6.2. Ön kavramlar .....   | 21        |
| 1.6.2.1. Monomer, polimer .....   | 21        |
| 1.6.2.2. Yinelenen birim .....  | 21        |
| 1.6.2.3. Polimer zinciri.....   | 21        |
| 1.6.2.4. Zincir konformasyonu.....  | 21        |
| 1.6.2.5. Ana Zincir, yan grup .....   | 22        |
| 1.6.2.6. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimer.....   | 22        |
| <b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>   | <b>23</b> |
| <b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>  | <b>26</b> |
| 3.1. Cihaz ve Malzeme .....   | 26        |
| 3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi .....  | 26        |
| 3.1.2. Kalibrasyon çalışmalarının yapılması.....  | 26        |
| 3.1.3. Çalışma süresince kullanılan aletler .....   | 28        |
| 3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları.....  | 28        |
| 3.2.1. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L.....  | 28        |
| 3.2.2. Standart çözeltiler .....  | 29        |
| 3.2.3. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L.....   | 29        |
| 3.2.4. Standart çözeltiler .....  | 29        |
| 3.2.5. Hidroklorik asit çözeltisi, 2M .....   | 29        |
| 3.2.6. Nitrik asit çözeltisi, 2M .....  | 29        |
| 3.2.7. Sodyum hidroksit çözeltisi, 1M.....  | 29        |
| 3.2.8. Kapların temizliği .....   | 29        |
| 3.3. Polimer Sentezi .....  | 30        |
| 3.4. Amberlite XAD-4'ün Deneye Hazırlanması .....   | 30        |
| 3.5. SPE Kolon Hazırlama .....  | 30        |
| 3.5.1. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları .....       | 32        |
| 3.5.1.1. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi .....                  | 32        |
| 3.5.1.2. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin EDX analizi .....                    | 33        |
| 3.5.1.3. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 saf kolon dolgu maddesinin IR analizi .....                 | 33        |
| 3.5.1.4. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin BET analizi.....                     | 34        |
| 3.5.1.5. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin TGA analizi .....                      | 35        |
| 3.5.1.6. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin sıcaklık akışı analizi .....           | 35        |
| 3.5.2. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları ..... | 36        |
| 3.5.2.1. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi .....            | 36        |

|  |    |
|--|----|
| 3.5.2.2. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin sıcaklık akışı analizi .....        | 37 |
| 3.5.2.3. Siirt fıstık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin IR analizi .....                     | 37 |
| 3.5.2.4. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için BET analizi .....                 | 38 |
| 3.5.2.5. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin TGA analizi .....                   | 39 |
| 3.5.3. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları .....           | 40 |
| 3.5.3.1. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi .....                      | 40 |
| 3.5.3.2. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin EDX analizi .....                        | 41 |
| 3.5.3.3. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin IR analizi .....                         | 41 |
| 3.5.3.4. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin BET analizi .....                        | 42 |
| 3.5.3.5. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin TGA analizi .....                        | 43 |
| 3.5.3.6. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin sıcaklık akışı analizi .....             | 43 |
| 3.5.4. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları .....            | 44 |
| 3.5.4.1. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi .....                       | 44 |
| 3.5.4.2. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin sıcaklık akışı analizi .....              | 45 |
| 3.5.4.3. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin FT-IR analizi .....                       | 45 |
| 3.5.4.4. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için BET Analizi .....                       | 46 |
| 3.5.4.5. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin TGA analizi .....                         | 47 |
| 3.5.5. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (metakrilik asit+stiren ) kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları ..... | 48 |
| 3.5.5.1. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (metakrilik asit+stiren) saf kolon dolgu maddesi için FT-IR analizi .....       | 48 |
| 3.6. Biyosorbent ve Adsorbent Karışımının Optimum Koşulları .....  | 50 |
| 3.6.1. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için optimum pH'nın Cu ve Cd elementlerinde geri kazanma verimine etkisi .....    | 50 |
| 3.6.2. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için optimum akış hızının geri kazanma verimine etkisi.....                       | 51 |
| 3.6.3. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için optimum biyosorbent miktarının geri kazanma verimine etkisi .....            | 51 |
| 3.6.4. Biyosorbent ve adsorbent karışımında adsorbent miktarının geri kazanım verimine etkisi.....                         | 51 |
| 3.6.5. Biyosorbent ve adsorbent karışımında çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisi.....                             | 52 |

|   |    |
|---|----|
| 3.6.6. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için elüent türü derişiminin geri kazanma verimine etkisi..... | 52 |
| 3.6.7. Biyosorbent ve adsorbent karışımı üzerine yabancı iyonların etkisi .....                         | 52 |
| 3.6.8. Kolonun tekrarlanabilirliği .....  | 53 |
| 3.6.9. Yöntemin kesinliği.....  | 53 |
| 3.6.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması .....  | 53 |
| 3.6.11. Standart referans maddenin analize hazırlanması.....  | 53 |

#### **4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 54**

|  |    |
|--|----|
| 4.1. Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları .....  | 54 |
| 4.1.1. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH'nın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....   | 54 |
| 4.1.2. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi.....  | 55 |
| 4.1.3. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                               | 55 |
| 4.1.4. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi.....                                  | 56 |
| 4.1.5. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözelti hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi .....                 | 57 |
| 4.1.6. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi .....         | 58 |
| 4.1.7. Yabancı iyonların etkisi .....  | 60 |
| 4.1.8. Kolonun tekrarlanabilirliği .....   | 60 |
| 4.1.9. Yöntemin kesinliği.....   | 61 |
| 4.1.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması .....   | 61 |
| 4.1.11. Geliştirilen yönteme standart referans maddenin uygulanması .....  | 62 |
| 4.1.12. Gözlenebilme sınırı.....   | 63 |
| 4.2. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları .....  | 63 |
| 4.2.1. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH'ın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi.....   | 63 |
| 4.2.2. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                                   | 64 |
| 4.2.3. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                         | 65 |
| 4.2.4. Siirt fıstığı kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                         | 66 |
| 4.2.5. Siirt fıstığı kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözelti hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi .....         | 67 |
| 4.2.6. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi ..... | 68 |
| 4.2.7. Yabancı iyonların etkisi .....  | 69 |
| 4.2.8. Kolonun tekrarlanabilirliği .....   | 70 |
| 4.2.9. Yöntemin kesinliği.....   | 70 |
| 4.2.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması .....   | 71 |
| 4.2.11. Geliştirilen yönteme standart referans maddenin uygulanması .....  | 71 |
| 4.2.12. Gözlenebilme sınırı.....   | 72 |



|   |    |
|---|----|
| 4.3. Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları .....   | 72 |
| 4.3.1. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH'ın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....  | 72 |
| 4.3.2. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                                   | 73 |
| 4.3.3. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                         | 74 |
| 4.3.4. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                         | 75 |
| 4.3.5. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözelti hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi .....         | 76 |
| 4.3.6. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi ..... | 77 |
| 4.3.7. Yabancı iyonların etkisi .....   | 79 |
| 4.3.8. Kolonun tekrarlanabilirliği .....  | 79 |
| 4.3.9. Yöntemin kesinliği .....   | 80 |
| 4.3.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması .....  | 80 |
| 4.3.11. Geliştirilen yönteme standart referans maddenin uygulanması .....   | 81 |
| 4.3.12. Gözlenebilme sınırı .....   | 82 |
| 4.4. Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları .....  | 82 |
| 4.4.1. Badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH'ın Cd geri kazanım verimine etkisi .....   | 82 |
| 4.4.2. Badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının Cd geri kazanım verimine etkisi .....  | 83 |
| 4.4.3. Badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cd geri kazanım verimine etkisi .....                                | 84 |
| 4.4.4. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cd geri kazanım verimine etkisi .....                                | 85 |
| 4.4.5. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözelti hacminin Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi .....                    | 85 |
| 4.4.6. badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi .....            | 86 |
| 4.4.7. Yabancı iyonların etkisi .....   | 88 |
| 4.4.8. Kolonun tekrarlanabilirliği .....  | 88 |
| 4.4.9. Yöntemin kesinliği .....   | 89 |
| 4.4.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması .....  | 89 |
| 4.4.11. Geliştirilen yönteme standart referans maddenin uygulanması .....   | 90 |
| 4.4.12. Gözlenebilme sınırı .....   | 90 |
| 4.5. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) kolon dolgu maddesinin optimum koşulları .....  | 91 |
| 4.5.1. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) üzerine pH'ın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                               | 91 |
| 4.5.2. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) üzerine akış hızının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                        | 92 |
| 4.5.3. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş metakrilik asit + stiren üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....                | 92 |
| 4.5.4. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi .....              | 93 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.5.5. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) üzerine çözeltili hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi.....      | 94         |
| 4.5.6. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş metakrilik asit + stiren üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi ..... | 95         |
| 4.5.7. Yabancı iyonların etkisi .....  | 97         |
| 4.5.8. Kolonun tekrarlanabilirliği .....   | 97         |
| 4.5.9. Yöntemin kesinliği.....   | 98         |
| 4.5.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması .....   | 98         |
| 4.5.11. Geliştirilen yöntemle standart referans maddenin uygulanması .....   | 99         |
| 4.5.12. Gözlenebilme sınırı.....   | 99         |
| <b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>   | <b>100</b> |
| 5.1. Sonuçlar .....  | 100        |
| <b>6. KAYNAKÇA.....</b>  | <b>105</b> |
| <b>ÖZ GEÇMİŞ .....</b>   | <b>110</b> |
| <b>KİŞİSEL BİLGİLER.....</b>   | <b>110</b> |

## TABLolar LİSTESİ

|   |    |
|---|----|
| <b>Tablo 1. 1.</b> Çeşitli XAD Türlerinin Spesifik Özellikleri.....   | 13 |
| <b>Tablo 1. 2.</b> Polimer Adsorban Amberlite XAD-4'ün Özellikleri .....  | 13 |
| <b>Tablo 1. 3.</b> Bakırın Temel Özellikleri .....  | 15 |
| <b>Tablo 1. 4.</b> Kadmiyumun Temel Özellikleri .....   | 16 |
| <b>Tablo 3. 1.</b> Aletsel Parametreler.....  | 27 |
| <b>Tablo 3. 2.</b> Çalışmada Yer Alan Analitlerin Analitiksel Karakteristikleri.....  | 27 |
| <b>Tablo 4. 1.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....         | 59 |
| <b>Tablo 4. 2.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi.....   | 60 |
| <b>Tablo 4. 3.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları .....               | 61 |
| <b>Tablo 4. 4.</b> Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi .....  | 62 |
| <b>Tablo 4. 5.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi.....  | 62 |
| <b>Tablo 4. 6.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı .....   | 63 |
| <b>Tablo 4. 7.</b> Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi ..... | 68 |
| <b>Tablo 4. 8.</b> Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi.....   | 69 |
| <b>Tablo 4. 9.</b> Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları.....        | 70 |
| <b>Tablo 4. 10.</b> Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi.....  | 71 |
| <b>Tablo 4. 11.</b> Siirt Fıstık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi.....                                      | 72 |
| <b>Tablo 4. 12.</b> Siirt Fıstık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı .....   | 72 |
| <b>Tablo 4. 13.</b> Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....       | 78 |
| <b>Tablo 4. 14.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi .....  | 79 |
| <b>Tablo 4. 15.</b> Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları .....             | 80 |
| <b>Tablo 4. 16.</b> Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi.....   | 81 |
| <b>Tablo 4. 17.</b> Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi.....  | 81 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Tablo 4. 18.</b> Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı .....  | 82 |
| <b>Tablo 4. 19.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi. 87                       | 87 |
| <b>Tablo 4. 20.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi .....  | 88 |
| <b>Tablo 4. 21.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cd(II) İyonunun Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları .....                              | 89 |
| <b>Tablo 4. 22.</b> Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi.....   | 90 |
| <b>Tablo 4. 23.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi.....  | 90 |
| <b>Tablo 4. 24.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı .....   | 91 |
| <b>Tablo 4. 25.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi..... | 96 |
| <b>Tablo 4. 26.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi.....  | 97 |
| <b>Tablo 4. 27.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları.....       | 98 |
| <b>Tablo 4. 28.</b> Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit + Stiren) Kolonundan Geçirilmesi .....  | 98 |
| <b>Tablo 4. 29.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi.....                                     | 99 |
| <b>Tablo 4. 30.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik asit + Stiren) Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı .....   | 99 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1. 1. SPE Kolonunun Yapısı.....  | 8  |
| Şekil 1. 2. SPE Kolonları.....   | 8  |
| Şekil 1. 3. Katı Faz Özütleme Yöntemi.....   | 10 |
| Şekil 1. 4. Polistiren-divinil benzen Temelli Reçinelerin Kimyasal Yapıları .....  | 12 |
| Şekil 1. 5. Amberlit XAD-4 'ün Açık Yapısı.....  | 14 |
| Şekil 1. 6. Amberlit XAD-4'ün Partikül Şekli .....   | 14 |
| Şekil 1. 7. Amberlit XAD-4 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile Yüzey Yapıları   | 14 |
| Şekil 1. 8. Polimerik Adsorbent XAD-4'ün Gözenek Hacmi .....   | 14 |
| Şekil 1. 9. Polimerik Adsorbent Amberlit XAD-4'ün IR Spektrumu .....   | 14 |
| Şekil 1. 10. Polimerik Adsorbent XAD-4'ün Kimyasal Yapısı .....  | 14 |
| Şekil 1. 11. %99.95 Safılıkta Bakır .....  | 15 |
| Şekil 1. 12. Kadmiyum Metali.....  | 16 |
| Şekil 1. 13. Konsantrasyonu Belli Bir Ortama Giren-Çıkan Işık Demeti .....   | 18 |
| Şekil 1. 14. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı .....  | 19 |
| Şekil 1. 15. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı .....  | 19 |
| Şekil 1. 16. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı .....  | 20 |
| Şekil 1. 17. Monomerden Polimer Oluşum Aşaması .....   | 21 |
| Şekil 1. 18. Polimer Zincirlerinde Gözlenebilecek Zincir Biçimleri.....  | 22 |
| Şekil 3. 1. Perkin Elmer Marka Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi .....   | 26 |
| Şekil 3. 2. Cu için Regresyon Grafiği.....   | 27 |
| Şekil 3. 3. Cd için Regresyon Grafiği.....   | 27 |
| Şekil 3. 4. Badem (a,b) ve Ceviz (c,d) Kabuklarının Öğütülüp 60 -Mesh Boyutuna<br>Getirilme Aşaması .....                                      | 31 |
| Şekil 3. 5. Numune Hazırlama Aşamaları .....   | 31 |
| Şekil 3. 6. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan<br>Cu Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü.....         | 32 |
| Şekil 3. 7. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan<br>Saf Kolonun SEM Görüntüsü .....                            | 32 |
| Şekil 3. 8. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan<br>Cd Çözeltisi Geçirilmiş kolonun SEM Görüntüsü .....        | 32 |
| Şekil 3. 9. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan<br>Saf Kolon Cd İçin SEM Görüntüsü .....                      | 32 |
| Şekil 3. 10. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından<br>Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin EDX Grafiği .....                  | 33 |
| Şekil 3. 11. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından<br>Oluşan Saf Kolon İçin IR Grafiği .....                           | 33 |
| Şekil 3. 12. Ceviz Kabuğu (Biyosorbent) İçin FT-IR Grafiği.....  | 34 |
| Şekil 3. 13. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından<br>Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin TGA Grafiği .....                  | 35 |
| Şekil 3. 14. Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan<br>Kolon Dolgu Maddesinin Sıcaklık Akış Grafiği .....          | 35 |
| Şekil 3. 15. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından<br>Oluşan Cu çözeltisi geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü ..... | 36 |
| Şekil 3. 16. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından<br>Oluşan Saf Kolon Cu İçin SEM Görüntüsü.....                | 36 |
| Şekil 3. 17. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından<br>Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü ..... | 36 |
| Şekil 3. 18. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından<br>Oluşan Saf Kolon Cd İçin SEM Görüntüsü.....                | 36 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Şekil 3. 19.</b> Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin Sıcaklık Akış Grafiği .....        | 37 |
| <b>Şekil 3. 20.</b> Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon İçin IR Grafiği .....                               | 37 |
| <b>Şekil 3. 21.</b> Siirt Fıstık Kabuğu (Biyosorbent) İçin FT-IR Analizi .....   | 38 |
| <b>Şekil 3. 22.</b> Siirt Fıstık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin TGA Grafiği .....                   | 39 |
| <b>Şekil 3. 23.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cu Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü .....            | 40 |
| <b>Şekil 3. 24.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cu İçin SEM Görüntüsü.....                           | 40 |
| <b>Şekil 3. 25.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü .....            | 40 |
| <b>Şekil 3. 26.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd İçin SEM Görüntüsü.....                           | 40 |
| <b>Şekil 3. 27.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin EDX Grafiği .....                       | 41 |
| <b>Şekil 3. 28.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon İçin FT-IR Grafiği .....                             | 41 |
| <b>Şekil 3. 29.</b> Fındık (Biyosorbent) İçin FT-IR Grafiği.....   | 42 |
| <b>Şekil 3. 30.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin TGA Grafiği .....                       | 43 |
| <b>Şekil 3. 31.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin Sıcaklık Akış Grafiği .....             | 43 |
| <b>Şekil 3. 32.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd için SEM Görüntüsü .....                           | 44 |
| <b>Şekil 3. 33.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd İçin SEM Görüntüsü.....                            | 44 |
| <b>Şekil 3. 34.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü .....             | 44 |
| <b>Şekil 3. 35.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü .....             | 44 |
| <b>Şekil 3. 36.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin Sıcaklık Akış Grafiği .....              | 45 |
| <b>Şekil 3. 37.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon İçin FT-IR Grafiği .....                              | 45 |
| <b>Şekil 3. 38.</b> Badem Kabuğu (Biyosorbent) İçin FT-IR Grafiği .....  | 46 |
| <b>Şekil 3. 39.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin TGA Grafiği .....                        | 47 |
| <b>Şekil 3. 40.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin TGA Grafiği .....                        | 47 |
| <b>Şekil 3. 41.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+Stiren) Karışımından Oluşan Saf Kolon İçin FT-IR Grafiği .....                    | 48 |
| <b>Şekil 3. 42.</b> Metakrilik Asit+Stiren Adsorbenti İçin FT-IR Grafiği .....   | 49 |
| <b>Şekil 3. 43.</b> Ceviz Kabuğu (Biyosorbent) İçin FT-IR Grafiği .....  | 50 |
| <b>Şekil 4. 1.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH'ın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....        | 54 |
| <b>Şekil 4. 2.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi ..... | 55 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 4. 3.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                     | 56 |
| <b>Şekil 4. 4.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                       | 57 |
| <b>Şekil 4. 5.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözelti Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                            | 58 |
| <b>Şekil 4. 6.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HNO <sub>3</sub> Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .              | 59 |
| <b>Şekil 4. 7.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HCl Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .                           | 59 |
| <b>Şekil 4. 8.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                                   | 61 |
| <b>Şekil 4. 9.</b> Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH'ın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                             | 63 |
| <b>Şekil 4. 10.</b> Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                     | 64 |
| <b>Şekil 4. 11.</b> Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....           | 65 |
| <b>Şekil 4. 12.</b> Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....             | 66 |
| <b>Şekil 4. 13.</b> Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözelti Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                   | 67 |
| <b>Şekil 4. 14.</b> Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HNO <sub>3</sub> Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .     | 69 |
| <b>Şekil 4. 15.</b> Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HCl Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .                  | 69 |
| <b>Şekil 4. 16.</b> Siirt Fıstık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                           | 70 |
| <b>Şekil 4. 17.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH'ın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                                    | 73 |
| <b>Şekil 4. 18.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                            | 74 |
| <b>Şekil 4. 19.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                  | 75 |
| <b>Şekil 4. 20.</b> Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                     | 76 |
| <b>Şekil 4. 21.</b> Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözelti Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                          | 77 |
| <b>Şekil 4. 22.</b> Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HNO <sub>3</sub> ve HCl Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi ..... | 78 |
| <b>Şekil 4. 23.</b> Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                                 | 80 |
| <b>Şekil 4. 24.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH'ın Cd(II) İyonunun Geri Kazanım Verimine Etkisi .....   | 82 |
| <b>Şekil 4. 25.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                                       | 83 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Şekil 4. 26.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine<br>Biyosorbent Miktarının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                         | 84 |
| <b>Şekil 4. 27.</b> Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent<br>Miktarının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                            | 85 |
| <b>Şekil 4. 28.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözelti<br>Hacminin Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                                  | 86 |
| <b>Şekil 4. 29.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HNO <sub>3</sub><br>Konsantrasyonunun Cd(II) iyonunun Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                  | 87 |
| <b>Şekil 4. 30.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HCl<br>Konsantrasyonunun Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                            | 87 |
| <b>Şekil 4. 31.</b> Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun<br>Tekrarlanabilirliğinin Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                                   | 89 |
| <b>Şekil 4. 32.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş (Metakrilik asit + stiren) Üzerine<br>pH'ın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi.....                     | 91 |
| <b>Şekil 4. 33.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit + stiren Üzerine Akış<br>Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....               | 92 |
| <b>Şekil 4. 34.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit+Stiren Üzerine<br>Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi<br>.....    | 93 |
| <b>Şekil 4. 35.</b> Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit+Stiren Üzerine<br>Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi<br>.....      | 94 |
| <b>Şekil 4. 36.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit+Stiren Üzerine Çözelti<br>Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi .....               | 95 |
| <b>Şekil 4. 37.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit + Stiren Üzerine HNO <sub>3</sub><br>Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi | 96 |
| <b>Şekil 4. 38.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit+Stiren Üzerine HCl<br>Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine .....                 | 96 |
| <b>Şekil 4. 39.</b> Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun<br>Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi .....                             | 98 |



## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

| <b><u>Kısaltma</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b>                                 |
|------------------------|--|
| <b>AAS</b>             | : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi                    |
| <b>BSS</b>             | : Bağlı Standart Sapma                                 |
| <b>Cd</b>              | : Kadmiyum   |
| <b>Cu</b>              | : Bakır  |
| <b>FT-IR</b>           | : Fourier Transform Infrared Spectroscopy              |
| <b>LOD</b>             | : Limit of Detection                                   |
| <b>LOQ</b>             | : Limit of Quantification                              |
| <b>ppb</b>             | : parts per billion (milyarda bir)                     |
| <b>ppm</b>             | :Parts per million (milyonda bir)                      |
| <b>PS-DVB</b>          | :Polistiren-Divinilbenzen                              |
| <b>SPE</b>             | :Solid Phase Extraction (Katı Faz Ekstraksiyonu)       |
| <b>SRM</b>             | :Standart Referans Madde                               |
| <b>IUPAC</b>           | :Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği        |
| <b>ISO</b>             | :Uluslararası Standardlar Teşkilatı                    |
| <b>FAAS</b>            | :Alevli Atomik Absorpsiyon spektroskopisi              |
| <b>ETAAS</b>           | :Elektrotermal Atomik Absorpsiyon spektroskopisi       |
| <b>ICP-OES</b>         | :İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi |
| <b>ICP-MS</b>          | :İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi         |
| <b>OKL</b>             | :Oyuk Katot Lambası                                    |
| <b>FAAS</b>            | :Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi              |
| <b>PAA-E</b>           | :Poliakrilik Asit Esteri                               |
| <b>ETAAS</b>           | : Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi      |
| <b>ICP-OES</b>         | : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopis |

| <b><u>Simge</u></b>    | <b><u>Açıklama</u></b>       |
|------------------------|------------------------------|
| <b>c</b>               | :Işık Hızı                   |
| <b>€</b>               | :Molar Absorpsiyon Katsayısı |
| <b>C</b>               | :Konsantrasyon               |
| <b>A</b>               | :Absorbans                   |
| <b>µl</b>              | :Mikrolitre                  |
| <b>mL</b>              | :Mililitre                   |
| <b>%</b>               | :Yüzde                       |
| <b>g</b>               | :Gram                        |
| <b>HNO<sub>3</sub></b> | :Nitrik Asit                 |
| <b>NaOH</b>            | :Sodyum Hidroksit            |
| <b>ppm</b>             | :Milyonda Bir Kısım          |
| <b>ppb</b>             | :Milyarda Bir Kısım          |
| <b>mA</b>              | :Miliamper                   |
| <b>mg</b>              | :Miligram                    |
| <b>R<sup>2</sup></b>   | :Regrasyon Katsayısı         |
| <b>S/N</b>             | :Sinyal/Gürültü              |
| <b>µg</b>              | :Mikrogram                   |
| <b>cm</b>              | :Santimetre                  |
| <b>b</b>               | : Örnek Kabının Kalınlığı    |
| <b>dk</b>              | :Dakika                      |

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

# ÇEŞİTLİ POLİMERLERİN BİYOSORBENT KATKI MALZEMELERİ KULLANILARAK ATIK SULARDAN ÇEŞİTLİ METALLERİN GİDERİLMESİ

Selma AKDENİZ

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman :Doç. Dr. İbrahim TEĞİN

2017, 110 Sayfa

Bu çalışmada, biyosorbent immobilize edilmiş Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + stiren polimerlerinin üzerinde Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının katı faz özütleme yöntemi ile zenginleştirilme şartları araştırıldı. Metal iyonlarının tayinleri atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazı ile yapıldı. Çalışılan metal iyonların geri kazanma verimi üzerine örnek çözeltisinin pH'sı, elüent türü ve derişimi, çözelti akış hızının ve çözelti hacminin etkisi, tuz etkisi, ve kolonun tekrarlanabilirliğinin etkisi incelendi.

Geliştirilen yöntem ile Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu için 10 kat, Cd için 40 kat; fındık kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu için 10 kat, Cd için 10 kat; Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu için 60 kat, Cd için 60 kat; Badem kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cd için 10 kat ; ceviz kabuğu immobilize edilmiş (Metakrilik Asit + Stiren) karışımında Cu için 40 kat, Cd için 10 kat zenginleşme gerçekleştirildi.

Yöntemin optimum şartlarda 3 tekrar deneyi için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği (kesinliği), % 95 güven seviyesinde ceviz kabuğu için Cu % 98,50 ± 3,89 Cd için 100,00 ± 4,57, Siirt fıstığı kabuğu için Cu 98,43 ± 3,76 Cd için 98,76 ± 4,11 , fındık kabuğu için Cu 98,96 ± 0,12 Cd için 98,33 ± 0,83 , badem kabuğu için Cd 98,87 ve 1,85 , ceviz kabuğu immobilize edilmiş Metakrilik Asit + Stiren karışımı için Cu 100,00 ± 2,30 Cd için 99,89 ± 2,83 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen yöntem Çeşme Suyu, Atık Su, Van Gölü Suyu, Tuz Kuyusu (Erbine), Billoris kaplıca suyu örneklerinde, çalışılan metal iyonların tayinine uygulandı.

**Anahtar Kelimeler:** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, Amberlit XAD-4, Eser Element, Katı Faz Özütleme, Zenginleştirme, Polimer

## ABSTRACT

### MS THESIS

# THE REMOVAL OF VARIOUS METALS FROM WASTE WATER USING VARIOUS POLYMER OF BIOSORBENT SUPPLEMENTARY MATERIALS

Selma AKDENİZ

Science Institute of Siirt University

The Degree of Master of Science  
Chemist Department

Supervisor: Doç.Dr. İbrahim TEĞİN

Year, 2017 Pages, 110

In this study, preconcentration conditions of Cu(II) and Cd(II) ions for Biosorbent immobilized on Amberlit XAD-4, Methacrylic acid and stiren of polymer by solid phase extraction method were investigated. The determination of the trace metal ions was carried out by atomic absorption spectrometry. The effect of pH, flow rate and volume of sample solution on the recovery of the studied ions was investigated.

The developed method with Nutshell immobilized on Amberlite XAD-4 mixture Cu to 10 times, 40 times for Cd nut shell immobilized on Amberlite XAD-4 mixture Cu to 10 times, 10 times for Cd Siirt peanut shell immobilized on Amberlite XAD-4 in the mixture for the Cu 60 times, 60 times for Cd Almond shells immobilized on Amberlite XAD-4 to Cu 10 times in the mixture; walnut hulls has been immobilized (methacrylic acid + styrene) in a mixture Cu of 40 times.

The reproducibility of the recovery yields for 3 try again in optimum conditions Method (precision), Cu for the level of walnut shell with 95% confidence  $98,50\% \pm 3,89$  for Cd  $100,00 \pm 4,57$ , Siirt peanut Shell for Cu  $98,43 \pm 3,76$  to  $98,76 \pm 4,11$ ,  $98,96 \pm 0,12$  Cd ,nut shell for Cu to  $98,33 \pm 0,83$ ,  $98,87$  and  $1,85$  Cd for the almond shell, walnut shell has been immobilized methacrylic acid + Styrene mixture was found to be for Cu  $99,89 \pm 2,83$  to  $100,00 \pm 2,30$  Cd fort he almount.

. The developed method Tap Water, Waste Water, Lake Van, Water, Salt Wells (Erbine), Billoris spring water samples were applied to the determination of metal ions studied

**Keywords:** Atomic Absorption spectrometry, Amberlite XAD-4, Trace metals, Solid Phase Extraction, Preconcentration, Polymer

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgi birikiminden yararlandığım danışmanım Değerli Hocam Doç.Dr. İbrahim Teğin'e ve Siirt Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans eğitimin boyunca zor zamanlarımda her zaman yanımda olan, beni destekleyen, bana yol gösteren, sığındığım tek limanımdı , rabbimin bana ihsan ettiği dünya varlığındaki en güzel hediyem, rabbimin en büyük lütfu, kıymetli canım aileme ve akrabalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca desteğini hep hissettiğim, canım arkadaşlarımdı Emine Arslan'a ve Betül Sadık'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Selma AKDENİZ

## 1. GİRİŞ

Gelişen dünyada ağır metal kirliliği, halk sağlığı ve doğal hayat için önemli bir risk olup her geçen gün etkileri artmaktadır. Bu elementlerin çok düşük miktarlarda var olması bile çevre ve insan sağlığı için önemliyken, fazla miktarlarının akut ve kronik zehirlenmeye neden olduğu bilinmektedir (Dinçer Kaya, 2014).

Günümüzde birinci derece kirleticiler arasında yer alıp, tepkimeye girdiği zaman zararlı etkiler göstererek çevrede yaşayan canlıların sağlığını tehdit ettiğinden dolayı eser elementler büyük tehlike arz etmektedir. Canlılar için son derece önem arz eden bir element, çevre kirliliğinin artması nedeniyle canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde zararlı etkilerde bulunduğu gözlenmiştir. Eser elementler toksik etkiler yaratsada, eser düzeydeki miktarlarının canlı organizmalar için son derece faydalı oldukları da göz ardı edilmemesi gereken bir durumdur (Aydın, 2008).

Eser elementler, çevresel su örneklerinde eser düzeylerde (ppm ya da ppb) bulunurlar (Aksoy, 2011). Bu nedenle su, biyolojik dokular, gıda, çevre gibi örneklerde eser metallerin tayini ve bu tayinler için yöntemlerin geliştirilmesi günümüzde analitik kimya dalının en yaygın çalışma konularından biri haline gelmiştir.

Ağır metallerin analizinde yaygın şekilde kullanılan analitik teknikler; Alevli Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)'dir. Ancak ölçülecek element derişiminin bulunduğu ortam da, bu cihazların tayin sınırlarının altında bulunmasından dolayı yukarıda ifade edilen analitik tekniklerle doğrudan tayini her zaman mümkün olmamaktadır. Böyle durumlarda, eser elementler, ilk önce analit içinde bulunduğu ortamdan ayırma işlemleri ile ayrılarak, bilinen bir ortam içerisine alınır zenginleştirme yöntemleri ile analitin derişimi arttırılarak uygun bir analitik teknikle analiz edilebilecek hale getirilir (Dinçer Kaya, 2014).

### 1.1. Eser Elementler

#### 1.1.1. Eser elementler ve önemi

1879' da Gutzei tarafından kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan ilk eser element analizi arsenik tayini olarak bilinmektedir. Toksik elementlerin üst sınır değerlerini tayin etmek için özel analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Günümüzde modern teknolojinin gelişmesiyle bu alandaki çalışmalar hız kazanmıştır (Bağ, 1995).

Eser element, bileşimin içinde var olduğu bilinen ancak miktarı ölçülemeyecek kadar az olan elementlere denir. Başka bir deyişle ifade edilirse mg/L (ppm) veya µg/L (ppb) düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanabilir. Son yıllarda analitik kimyanın önemli dalı haline gelen eser element analizleri, eser elementlerin değişik alanlardaki etkilerinden ötürü önem kazanmıştır (Aydın, 2008).

Eser element analizinde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin major bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olabilir. Analiz yöntemine göre yeterli sinyal alınabilmesi için eser elementlerin ortamdaki derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olması gerekir yoksa matriks, eser element tayinine olumsuz etki yapar. Aynı derişimde bulunan bir elementin farklı ortamlarda farklı büyüklükte analitik sinyaller oluşturmamasına matriks etkisi denir. Bu durum analizin duyarlılığına, kesinliğine ve doğruluğuna etki eder. Hatta bazı hallerde tayin bile yapılamaz. Çünkü eser element derişiminin tayini için belirli bir düzeyin üzerinde olması şartı mevcuttur. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır (Oymak, 2003).

### **1.1.2. Eser elementlerin toksik özellikleri**

Eser elementlerin toksik etkileri maddenin kimyasal yapısına, konsantrasyonuna ve diğer elementlerle olan etkileşim oranlarına bağlıdır. Canlıların hayatlarını idame ettirebilmeleri için eser elementler kendi arasında ikiye ayrılır. Bunlar: ihtiyaç duyulan eser element ve ihtiyaç duyulmayan eser elementlerdir. İhtiyaç duyulan eser elementler canlı organizmalarda belirli bir derişimde bulunarak biyokimyasal reaksiyonlara katılırlar ve bunların besinler yoluyla alınmaları zorunlu iken, yaşamsal ihtiyacı olmayan eser elementler ise çok düşük derişimlerde bulunmalarına karşın organizmada zararlı etkiler yaratmakla beraber bu elementler çeşitli yollardan alınmaları sebebiyle vücut için zararlı etkilerde bulunarak vücuttan kolay kolay atılamamaktadır.

### **1.1.3. Eser element tayinlerinde önem taşıyan bazı genel kavramlar**

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) ve Uluslararası Standardlar Teşkilatı (ISO)' nun önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metodlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan, analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde aşağıda verilmiştir (Nişli ve Ertaş, 2001).

### 1.1.3.1. Tekrarlanabilirlik

Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standard sapma, bağıl standard sapma ve yüzde bağıl standard sapma olarak verilir. Yüzde bağıl standart sapma farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır. Analitik işlemlerin farklı aşamaları için tekrarlanabilirlik verilebilir (Kunç, 1980).

### 1.1.3.2. Doğruluk

Doğruluk, analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirtilir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya farklı analitik yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir (Çetinkaya, 2015).

### 1.1.3.3. Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler, mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir (Townshend, 1998).

#### 1. Standart sapma

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Burada;

**s**: Standart sapma

**X<sub>i</sub>** : Her bir ölçümün sonucu

**X̄** : Tüm ölçümlerin ortalaması

**n** : Yapılan ölçüm sayısı

#### 2. Bağıl standart sapma

$$BSS = s / \bar{X}$$



### 3. Varyans

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

### 4. Varyasyon katsayısı

$$\text{Varyasyon katsayısı} = (s / \bar{X}) \times 100$$

#### 1.1.3.4. Duyarlılık

Duyarlılık, en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Okunan absorbands değerlerinin standard çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır (Kılınç ve Köseoğlu, 1991).

#### 1.1.3.5. Gözlenebilme sınırı (LOD)

% 95 güvenle gözlenebilecek en küçük derişim veya miktar olarak tanımlanan gözlenebilme sınırı, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$C_L = (\delta C / \delta A) \times k \times \sigma$$

Burada ;

$\delta C / \delta A$ : Yöntemin duyarlılığının tersi

$\sigma$  : Deney ölçümlerinden elde edilen absorbands değerlerinin mutlak standart sapması

**k**: Bir katsayı olarak tanımlanır.

#### 1.1.3.6. Tayin sınırı (LOQ)

Bir sistem veya bir metodun ölçebileceği en küçük analit miktarıdır. Tayinin yapılabildiği derişim güven sınırı değerinin 3 ile 5 katıdır, bu değere tayin sınırı denir. Tayin sınırı, tanık çözeltileri için ölçülen absorbands değerinin standart sapmasının yaklaşık 10 katına karşılık gelen derişim veya kütlesine karşılık gelir.

### **1.1.3.7. Sinyal/Gürültü oranı**

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu Sinyal/Gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. Bu oran, cihazın kalitesine ve örneklemedeki performansın niteliğine bağlıdır.

### **1.1.3.8. Çalışma aralığı**

Bir yöntemin çalışma aralığı tayin edilebilen en düşük derişimden kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği derişime kadar olan aralığı kapsar. En düşük gözlenebilme sınırı genellikle deneyde bulunan standart sapmanın on katı olarak alınır.

### **1.1.3.9. Varyans**

Varyans basit olarak standart sapmanın karesi olarak tanımlanmaktadır.

### **1.1.3.10. Geri kazanım**

Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değerin başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır (Ercan, 2008). Geri kazanma verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır. Geri kazanma verimi aşağıdaki şekilde formüle edilebilir.

$$\% \text{ Geri kazanım} = (\text{Tayin ile bulunan derişim} / \text{Teorik ile bulunan derişim}) * 100$$

### **1.1.4. Eser elementlerin analizi, tayini ve zenginleştirme yöntemleri**

Eser element analizi, örneklerde çok küçük derişimlerde bulunan yani ppm (mg/kg) ve ppb ( $\mu\text{g/kg}$ ) derişim düzeyinde bulunan elementlerin tayini olarak tanımlanabilir. Eser elementlerin analizlerinin yapılabilmesi için buldukları ortamda bazı ayırma ve zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaları gerekir. Bu işlemler eser elementlerin tayini için oldukça önemlidir (Aksoy, 2011).

Eser metallerin modern spektroskopik aletlerle doğrudan tayinini gerçekleştirilmesi mümkün olmamasının nedeni tayin edilecek tekniğe eser elementin içinde bulunduğu ortamın uygun olmaması ve bu ortam şartlarında eser element

derişiminin aletin tayin sınırının altında olmasından dolayı zenginleştirme işleme tabi tutulması gereklidir.

Zenginleştirme, büyük hacimdeki örneklerde, analiz metodunun duyarlılığının altındaki çok küçük derişimlerde bulunan bileşenlerin daha küçük hacime büyük bir verimle alınarak ölçülebilecek yüksek derişimlere çıkarılması işlemine denir (Timür, 2009). Zenginleştirme işlemleri sayesinde tayin tekniğine uygun olan ortama analit alınır ve analit daha küçük hacimde toplanarak analit deriştirilir.

Eser analizde kullanılan ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin tayin yöntemine sağladığı avantajlar şöyledir;

- ✓ Eser element derişimi artırılarak, yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- ✓ Eser elementler uygun ortama alındığı için ortamdan gelebilecek girişimler giderilerek yöntemin duyarlılığı artırılır.
- ✓ Küçük numune miktarları ile çalışılabilindiğinden numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.
- ✓ Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen matriks içine alındığından, standartlar ile numune matriksini benzetmek kolaylaşır.
- ✓ Bozucu etki gösteren matriks, uygun matriks ile yer değıştirdiğı için zemin girişimleri azalır. Seçimlilik artar.

Eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değılendirilmesinde iki önemli kriter vardır. Bunlardan birincisi, istenilen eser elementin ortamdan ayrılmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi, R'dir. Geri kazanma verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100$$

**Burada;**

**Q<sub>0</sub>** : Numunede bulunan analiz elementinin derişimi,

**Q** : Zenginleştirme sonrası analiz elementinin derişimidir,

İdeal olan, R değerinin %100 olmasıdır, fakat pratikte % 99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. İkinci kriter ise, zenginleştirme katsayısıdır ( $K_{T/M}$ ). Zenginleştirme katsayısı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$K_{\frac{T}{M}} = (C_T / C_M) / (Q_T / Q_M) \text{ Burada;}$$

**M** : Matriks,

**T** : Söz konusu eser elementi gösteren indisler olup,

**Q<sub>T</sub> ve Q<sub>m</sub>** : Numunedeki T ve M'nin derişimi,

**C<sub>T</sub> ve C<sub>M</sub>** : Zenginleştirme sonrası T ye M'nin derişimidir (Bağ, 1995).

Eser element zenginleştirmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler şunlardır;

- ✓ İyon Değişirme Yöntemi
- ✓ Buharlaştırma Yöntemi
- ✓ Birlikte Çöktürme Yöntemi
- ✓ Elektrolitik Biriktirme Yöntemi
- ✓ Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi
- ✓ Kromatografik Ayırma Yöntemi
- ✓ Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi (SPE)
  - Kolon Tekniği
  - Batch (Çalkalama) Tekniği

#### 1.1.4.1. Katı faz ekstraksiyonu (Solid phase extraction, SPE)'nin gelişmesi

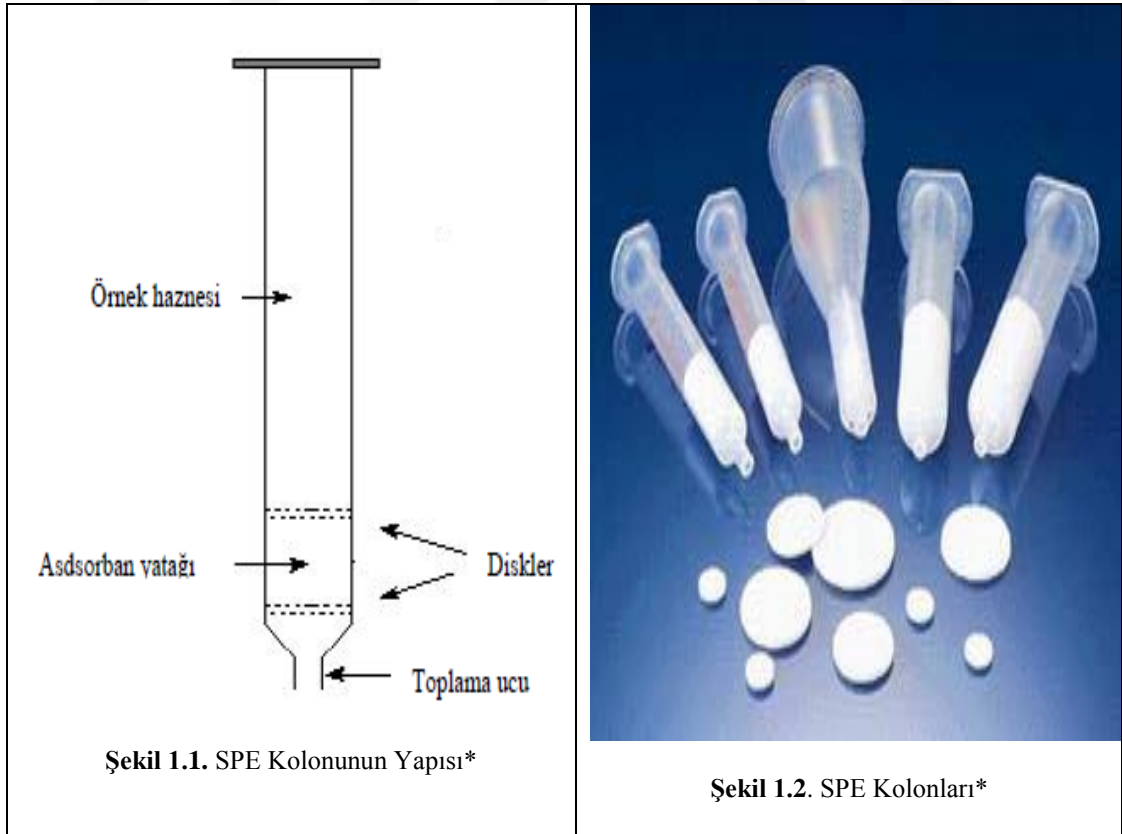
1978 yılına kadar çözücü değiştirme, örnek derişirme ve örnekten arzu edilmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonuna ihtiyaç duyulmaktaydı. Örnek, karışmayan çözücülerle bir ayırma hunisinde elle sallanılmakta ve ayrılması için uğraş verilmekte olup yapılan bu aşama kişilerin becerisine de bağlıydı. Ayrıca bu çalışmalarda sıklıkla tehlikeli çözücüler kullanılır, bunlara karşın

çokta seçici değillerdi (Arısoy, 1994; Şener, 1994). Sıvı-katı ekstraksiyonu olarak bilinen SPE'nin dezavantajları daha azdır ve daha seçici ve inceliklidir.

#### 1.1.4.2. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi (SPE)

Katı faz ekstraksiyonunun temeli sulu faz içinde bulunan analitlerin katı faz üzerinde tutunması esasına dayanır. Katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme genellikle çok iyi seçicilik ve yüksek zenginleştirme katsayıları sağlamakla kalmaz ve en az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanım, yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilir. İşlem kolay ve rahatça kontrol edilebildiği için karmaşık deney düzeneklerine ve yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaz.

Katı faz ekstraksiyon yönteminde elüent olarak inorganik ve organik sıvı çözeltiler kullanılır. Kolonda alıkonan analitler organik veya inorganik çözücü elüentin küçük bir hacmi ile alınır. Bu hacim 10 mL'yi geçmez. Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha az olup ve daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenilir bir metot olmasının yanında çevreyi kirletme riski de düşüktür (Yavuz ve Aksoy, 2006).



\* [http://veteriner.fusabil.org/images/figure\\_FUSABIL\\_445\\_1.jpg](http://veteriner.fusabil.org/images/figure_FUSABIL_445_1.jpg)

Metal iyonlarının katı fazda alıkonma mekanizması, adsorpsiyon, şelatlama ve iyon değiştirme olarak açıklanabilir (Camel, 2003).

Katı faz ekstraksiyon yöntemi dört basamaktan oluşmaktadır (Şekil 1.3).

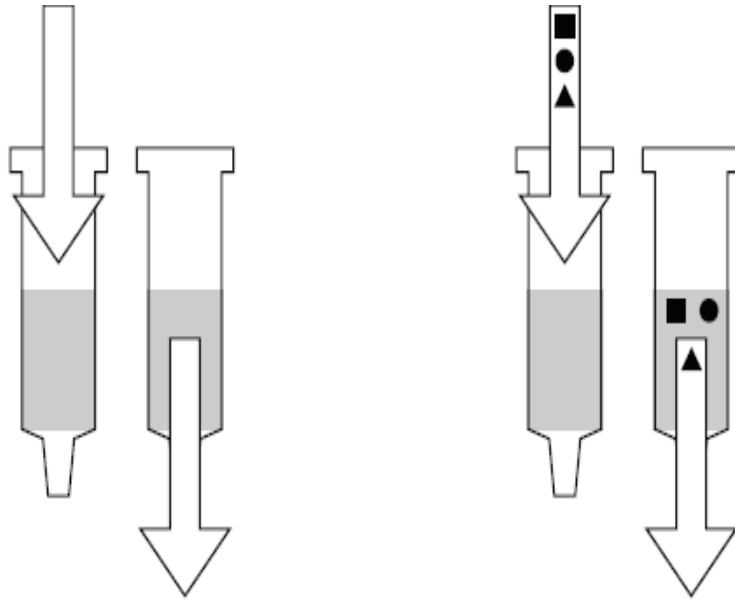
1. Katı Fazın Şartlandırılması (Conditioning)
2. Analitin Katı Fazda Tutulması (Sorption)
3. Katı Fazda Tutulmayan Türlerin Giderilmesi (Rinsing)
4. Analitin Katı Fazdan Sıyırılması (Elution)

İlk basamakta; katı faz uygun bir çözücü ile yıkanarak hem istenmeyen safsızlıklar giderilmiş olup hem dolgu maddesinin ıslanması, hem de fonksiyonel grupların çözücü molekülleri tarafından sarılması sağlanmış olumur. Şartlandırma işleminin yapılmasının asıl gayesi, kolondan uygun madde geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesidir. Bu basamak vesilesiyle kolon içerisinde bulunan hava uzaklaştırılıp ve boş hacimlerin çözücü ile dolması sağlanmış olumur. Şartlandırıcının seçimi çözücünün ve katı adsorbanın türüne bağlıdır. Şartlandırma ve örnek muamele basamakları arasında katı adsorbanın kurummasına izin verilmemesi gerekir. Aksi takdirde, analitler yeterli bir şekilde tutunmaz ve düşük geri kazanımlar elde dilmiş olumur. Şayet, adsorban birkaç dakikadan daha uzun süre kuru kalırsa, tekrar şartlandırılması gereklidir (Yılmaz, 2006).

İkinci basamakta; Analiti içeren numune matriksinin kolona beslenmesi ve başta analit olmak üzere diğer matriks bileşenlerinin de fiziksel ve kimyasal etkileşmeler ile katı faz tarafından tutulmasıdır.

Üçüncü basamakta, Katı fazda tutunmuş hedef maddeyi (analitin) etkilemeden, girişim yaparak tutunmuş diğer türlerin uygun çözücü veya çözücü karışımları ile katı fazdan uzaklaştırılmasını kapsar. Organik çözücünün fazla ilave edilmesi, hedef türün kolondan yıkanmasına da yol açacağından, fazla miktarda organik çözücü kullanımından kaçınılmalıdır.

Dördüncü basamakta; kolondan tutunan ortam bileşenlerini almayacak şekilde uygun bir elüent geçirilerek, analit iyonları elüe edilir. Elüasyon için genelde şelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit kullanılmaktadır (Elçi ve ark. 1992, Camel 2003). Çözücü (elüent) hacmi analitlerin kantitatif geri kazanılmasını sağlayacak şekilde ayarlanmalı ve buna ilaveten, elüent akış hızı ise yeterli elüasyonun sağlanması için doğru bir şekilde ayarlanması gereklidir (Camel, 2003). Şekil 1.3'te katı faz özütleme yöntemi aşamaları gösterilmiştir (Sekhar ve ark. 2003).

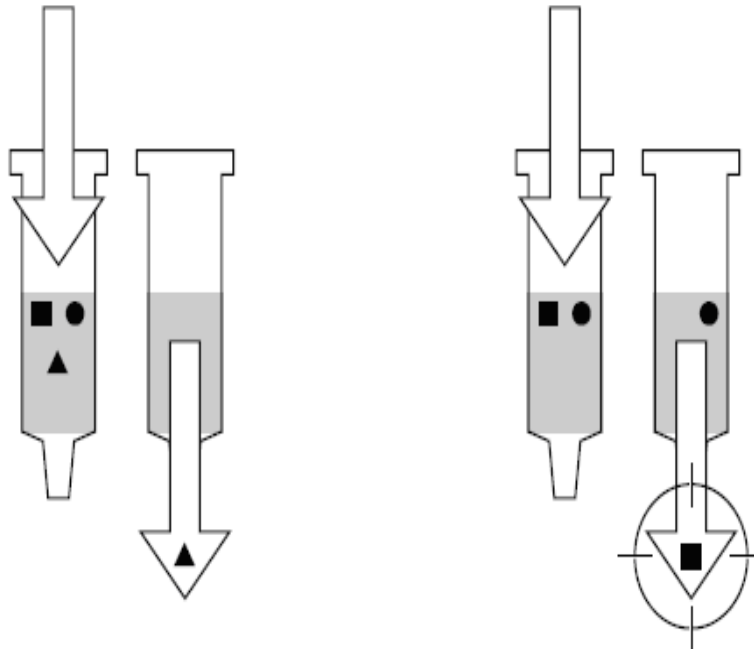


### Şartlandırma

Analit iyonları geçirilmeden önce, katı faz uygun bir çözelti (genelde örnekle aynı pH' tiki tampon çözelti) ile şartlandırılır.

### Tutunma (analitin geçirilmesi)

- Adsorblanan analit iyonları
- İstenmeyen matriks bileşenleri
- ▲ İstenmeyen matriks bileşenleri



### Yıkama

- ▲ İstenmeyen matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için kolon yıkanır.

### Elüsyon

- Kolonda tutunan istenmeyen bileşenler
- Analize hazır saflaştırılmış ve zenginleştirilmiş analit

Şekil 1.3. Katı Faz Özütlemeye Yöntemi

#### **1.1.4.2.1. Batch (çalkalama) yöntemi**

Katı faz maddesi, analitin içinde bulunduğu çözeltiye ilave edilerek belirli süre birlikte mekanik veya ultrasonik olarak çalkalanır ve tutunma dengesinin sağlanması için çalışmalar yürütülür. Tutunma dengesi sağlandıktan sonra çözeltiden katı faz, süzme ve dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile desorbe edilerek çözelti analizine uygun tekniklerle tayin edilmesi sağlanır. Dağılma katsayısı büyük elementlerin zenginleştirilmesinde bu uygulamadan yararlanılır (Özdağ Höl, 2005).

#### **1.1.4.2.2. Kolon tekniği**

Kolon tekniği, batch (çalkalama) tekniğine göre daha yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde genel olarak 0,5-1 cm çapında, 10-15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanılır. Eser metalleri tutacak olan adsorban bu kolonlara doldurulur.

Örnek çözelti kolondan geçirilmeden önce, yaklaşık 5-10 mL örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin geçirilmesi ile şartlandırılır. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlaması, uygun şelatlaştırıcının eklemesi vb. gibi gerekli ön işlemleri yapıldıktan sonra kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti ile yıkanarak uzaklaştırılır. Burada kullanılan çözücü, analiti etkilemeden sadece matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir.

Katı faz üzerinde adsorblanan analit iyonları, kolondan elüent denilen uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacime alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir (Aydın, 2008).

#### **1.1.4.3. SPE (Solid phase ekstraksiyon) yönteminin avantajları**

SPE metodunun diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre daha fazla tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajlı yönleri şu şekilde özetlenebilir (Yavuz, 2006; Aksoy, 2006).

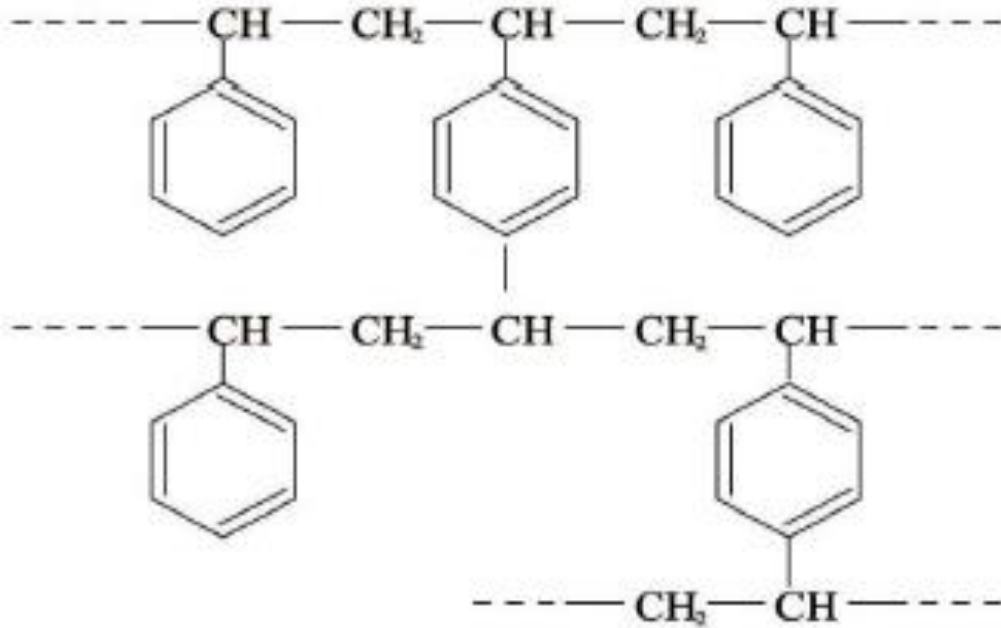
- ✓ SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısılmasını sağlar.



- ✓ SPE, çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur.
- ✓ Geri kazanım oranı yüksek olup yüksek saflıkta örnekler elde edilir.
- ✓ Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.
- ✓ Düşük miktarda örnek işlendiğinden emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- ✓ SPE metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.

## 1.2. Amberlit XAD Reçineleri

Amberlit XAD reçineleri, Poliakrilik asit esteri (PAA-E) esaslı reçine ve Polistiren-divinil benzen (PS-DVB) esaslı reçine olmak üzere ikiye ayrılır. PS-DVB kopolimerlerinin kimyasal yapıları Şekil 1.4'te gösterilmiştir (Tek, 2005).



Şekil 1.4. Polistiren-divinil benzen Temelli Reçinelerin Kimyasal Yapıları

Bazı amberlit XAD reçinelerinin özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir (Hazer ve ark. 2003, Yılmaz ve ark. 2006).

**Tablo 1.1.** Çeşitli XAD Türlerinin Spesifik Özellikleri

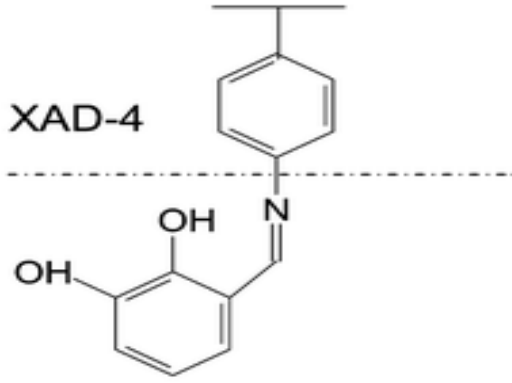
| Amberlit | Kimyasal Yapısı   | Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> / g) | Gözenek Çapı (A <sup>0</sup> ) | Ortalama Çapı | Uygulamaları  |
|----------|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------|---|
| XAD-4    | Polistiren<br>DVB | 750                             | 100                            | 640           | Çözücü ve düşük MA'lı türlerin ayrılmasında                     |
| XAD-16   | Polistiren<br>DVB | 800                             | 150                            | 700           | Küçük moleküllerin ve antibiyotik geri kazanımında              |
| XAD-1180 | Polistiren<br>DVB | 500                             | 400                            | 530           | Bitki ekstraktlarında ve büyük MA'lı ürünlerin geri kazanımında |
| XAD-1600 | Polistiren<br>DVB | 800                             | 150                            | 400           | Antibiyotik geri kazanımında                                    |
| XAD-7HP  | Alifatik<br>Ester | 500                             | 450                            | 560           | Bitki ekstraktlarında, enzim Saflaştırmada                      |
| XAD-761  | Fenolik<br>Yapı   | 200                             | 600                            | 700           | Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada                      |

### 1.2.1. Amberlit xad-4 hakkında bilgi

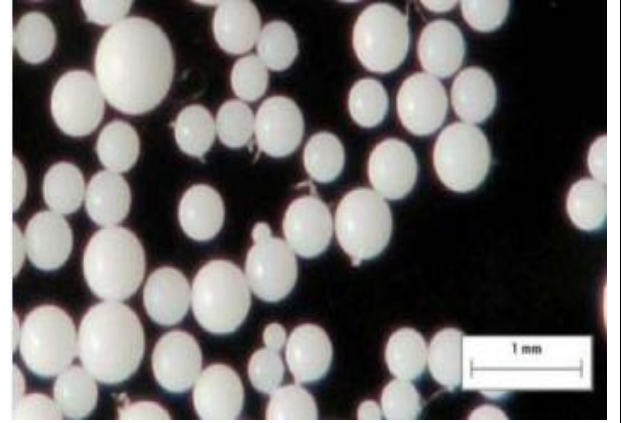
Deney süresince kullanılan adsorbent Amberlit XAD-4 hakkında bilgi aşağıda Tablo 1.2 ile gösterilmiştir (Eşer, 2012; Topal ve ark.).

**Tablo 1. 2.** Polimer Adsorban Amberlite XAD-4'ün Özellikleri

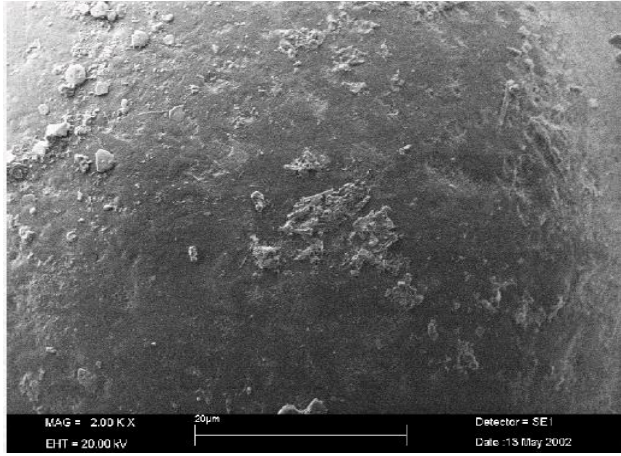
| Özellikler                       | Amberlit XAD-4                |
|----------------------------------|-------------------------------|
| Polimer Yapısı                   | Polistiren divinil benzen     |
| Yapısı                           | Çapraz bağlı aromatik polimer |
| Fiziksel formu                   | Yarı saydam beyaz tanecikler  |
| Ortalama tane boyutu (mm)        | 0,49 – 0.69                   |
| Nem İçeriği ( %)                 | 54- 60                        |
| Şişme Yoğunluğu (g /L)           | 680                           |
| Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> / g) | 750                           |



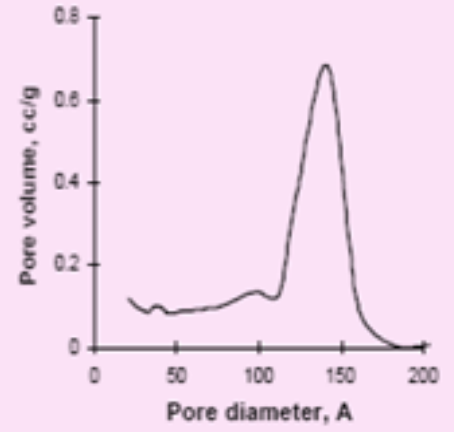
Şekil 1.5. Amberlit XAD-4 'ün Açık Yapısı



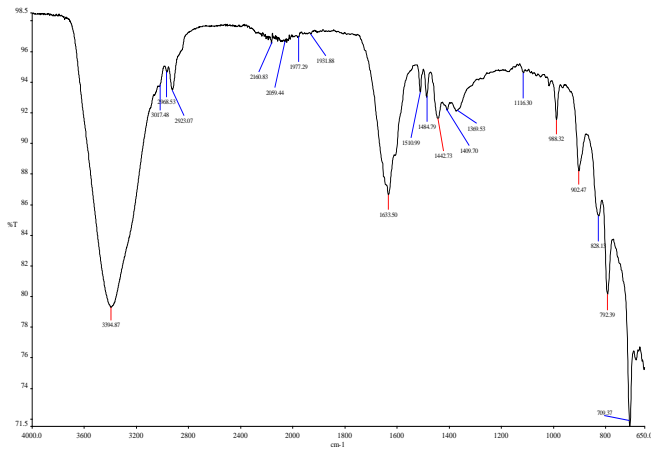
Şekil 1.6. Amberlit XAD-4'ün Partikül Şekli



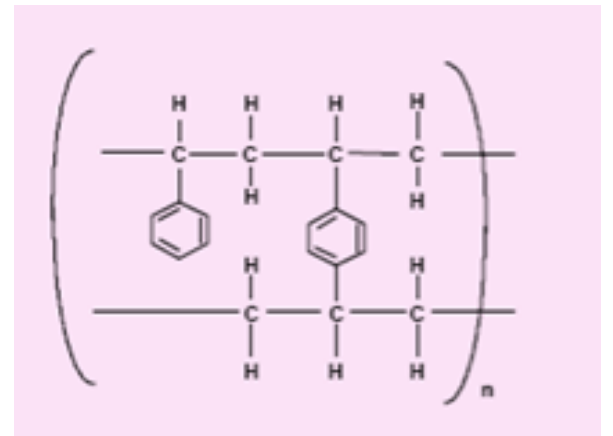
Şekil 1.7 Amberlit XAD-4 Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile Yüzey Yapıları



Şekil 1.8. Polimerik Adsorbent XAD-4'ün Gözenek Hacmi



Şekil 1.9. Polimerik Adsorbent Amberlit XAD-4'ün IR Spektrumu



Şekil 1.10. Polimerik Adsorbent XAD-4'ün Kimyasal Yapısı

### 1.3. Bakır (Cu)

#### 1.3.1. Bakırın özellikleri ve önemi

Bakır, metalik kahverengi görünüşlü 1B grubu geçiş elementidir. Bakır doğada doğal olarak bulunur ve doğal olaylar yoluyla ile doğada yayılır. Simyacılar tarafından Venüs aynası ile gösterilmiştir.

**Tablo 1.3.** Bakırın Temel Özellikleri

| Temel Özellikleri                  |                                      |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| Atom Numarası                      | 29                                   |
| Sembölü                            | Cu                                   |
| Grup,Periyot,Blok                  | 1B, 4, d                             |
| Görünüş                            | Metalik kahverengi                   |
| Atom Ağırlığı                      | 63,546(3)g/mol                       |
| Elektron Dizilimi                  | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> |
| Enerji Seviyesi Başına Elektronlar | 2,8,18,1                             |
| Element Serisi                     | Geçiş Metalleri                      |

Bakır; kırmızımsı, parlak, dövülebilir ve çekilebilir bir metaldir. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Metaller arasında gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir.



**Şekil 1.11.** %99.95 Saflıkta Bakır

#### 1.3.2. Bakırın insan vücudundaki rolü

Bakır vücudumuzda çok az miktarda bulunmasına karşın, normal vücut işlevleri için son derece önemlilik arz etmekte olup bakır birçok açıdan organizma için gerek

duyulmasının başlıca nedeni enzimin bileşimine girer ve bu sayede kanın, damarların, kırıların ve kemiklerin yapımında görev alır.

Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gereği şekilde iletilmemesine yol açan bozukluklar ortaya çıkar. Bakır elementi vücudumuzu güneşin zarar verici morötesi ışınlarından korumaktadır. Çünkü rengini koyulaştırarak deriyi mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasını sağlayan enzimin bir parçasını da bakır elementi oluşturur.

## 1.4. Kadmiyum (Cd)

### 1.4.1. Kadmiyumun özellikleri ve önemi

Kadmiyum, 1817 yılında keşfedilmiş toksik bir metaldir. Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksek ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir.

**Tablo 1.4.** Kadmiyumun Temel Özellikleri

| Temel Özellikleri                  |                                       |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| Atom Numarası                      | 48                                    |
| Sembölü                            | Cd                                    |
| Grup,Periyot,Blok                  | 2B, 5, d                              |
| Görünüş                            | Metalik gri                           |
| Atom Ağırlığı                      | 112,411(2) g/mol                      |
| Elektron Dizilimi                  | [Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> |
| Enerji Seviyesi Başına Elektronlar | 2, 8, 18, 18, 2                       |
| Element Serisi                     | Geçiş Metalleri                       |



**Şekil 1 12.** Kadmiyum Metali

#### 1.4.2. Kadmiyumun insan sağlığı üzerine etkileri

İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50' li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir.

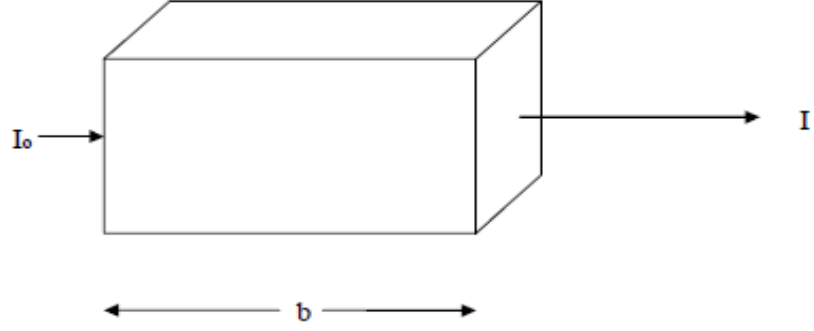
İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, ciddi olarak akciğerlere zarar verebilir. Hatta bu ölüme bile neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Orada, kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek, böbreklere taşınır. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, elzem proteinlerin ve şekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun neden olduğu diğer sağlık sorunları:

- ✓ İshal, karın ağrıları ve ciddi kusma
- ✓ Kemik kırılması
- ✓ Üreme bozuklukları ve hatta kısırlık ihtimali
- ✓ Merkezi sinir sistemine hasar
- ✓ Bağışıklık sistemine hasar
- ✓ Psikolojik bozukluklar
- ✓ DNA hasarı veya kanser gelişimi ihtimali

#### 1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromağnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. AAS, atomik hale getirilen analit kendine özgü dalga boyunda ışın absorplamasını ve sonuçta düşük enerji düzeyine geçişine esas alır. AAS'de geçiş rezonans geçişidir. AAS'de ışın absorpsiyonunda, Lambert-Beer Yasası geçerlidir. Buna göre, absorplanan ışın miktarı veya absorbans, derişim ve atomlaştırıcıda aldığı yol ile orantılıdır (Yıldız, 1997).

Absorplanan fotonların sayısı ortamdaki absorpsiyon yapan türlerin sayısıyla doğru orantılıdır. Monokromatik ve  $I_0$  şiddetinde bir ışıma  $b$  uzunluğunda ve  $n$  sayıda absorpsiyonyapabilen tanecik içeren ortamdan geçtikten sonra ortamı  $I$  şeklinde terk eder. Bu bilgileri formülize edersek aşığıdaki eşitliğe ulaşırız.



Şekil 1.13. Konsantrasyonu Belli Bir Ortama Giren-Çıkan Işık Demeti

$$\log I_0 / I = \epsilon b C \dots\dots\dots(1.1)$$

Lambert-Beer yasası adı verilen bu eşitlikte  $\log I_0/I$  absorbans adını alır ve A ile gösterilir.

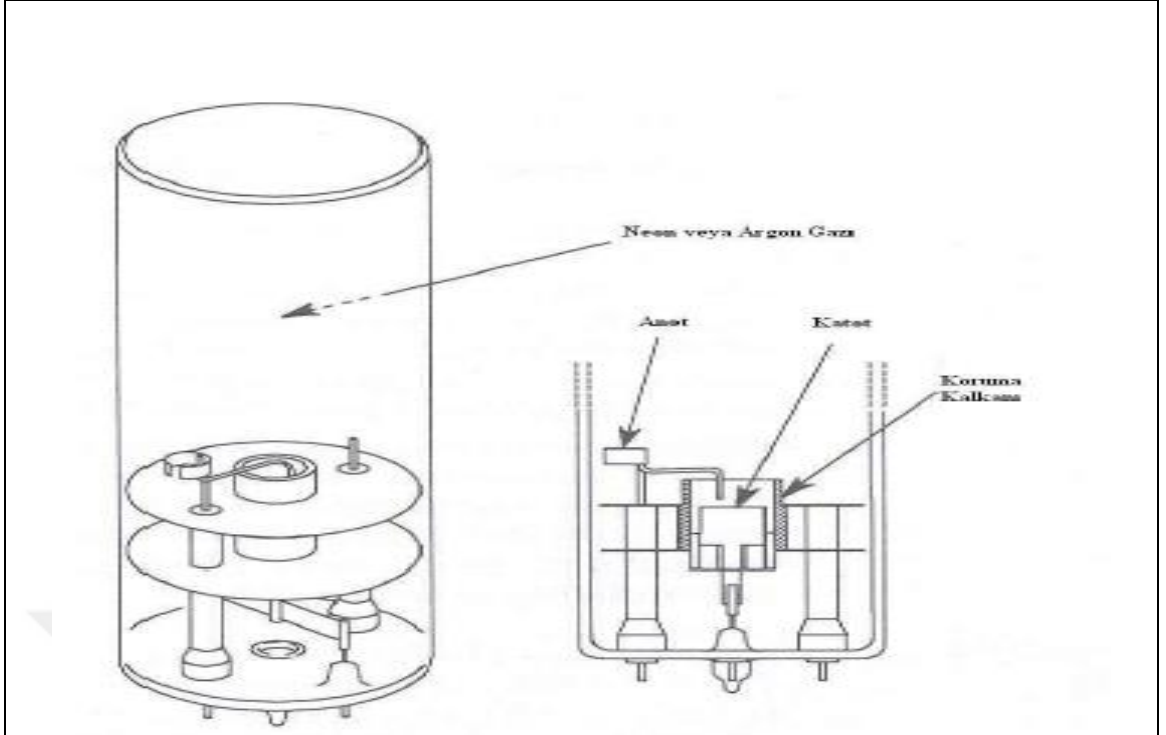
$$A = \log I_0 / I = \epsilon b C \dots\dots\dots(1.2)$$

Eşitlikte derişim C, mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir.  $\epsilon$ , molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup, birimi L/mol.cm'dir. A'ya optik yoğunluk veya sönüm adları da verilir (Yıldız ve ark., 1997).

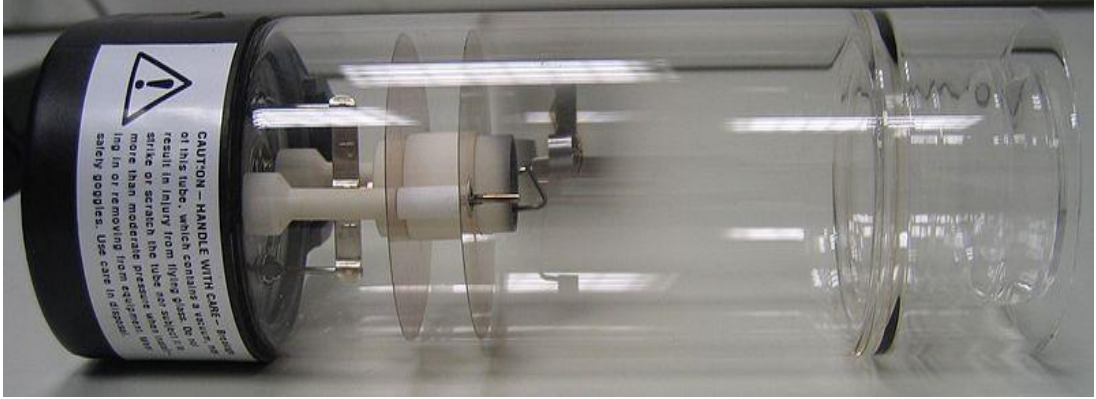
### 1.5.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi ve bileşenleri

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analite özgü dalgaboyunda ışık yayan bir ışık kaynağı (OKL), düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş katot ve anot içeren cam bir silindirden meydana gelmektedir. Katot, incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmışken anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır. Elektrotları arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında 1-50 mA'lık bir akım oluşturulur. İner gaz atomları iyonlaşır. İyonlar yüksek hızla katoda çarpar ve katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu atomların bir kısmı, iyon ve elektronlarla çarpışarak uyarılırlar. Uyarılmış atomlar temel hallerine dönerken katot elementinin karakteristik spektrumunu yayarlar. Şekil 1.14 ve şekil 1.15'te gösterilmiştir (Çıtak, 2010).





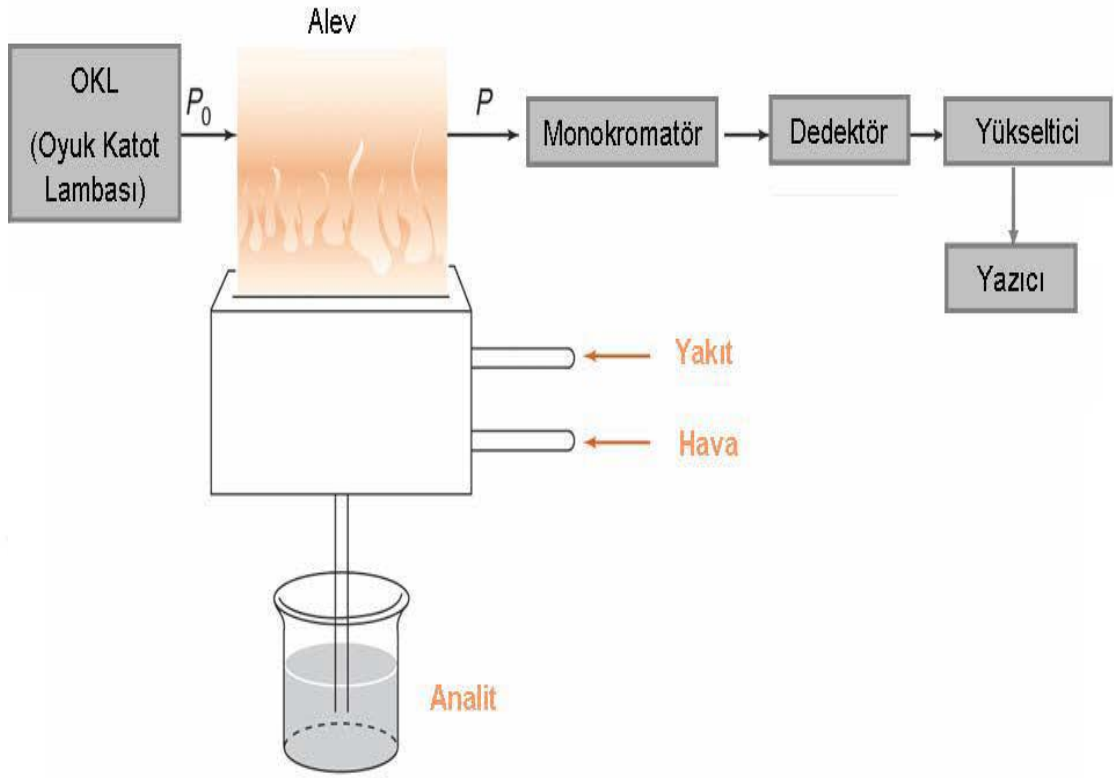
Şekil 1.14. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı



Şekil 1.15. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı

Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, atomlaştırıcıların görevi, örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktadır. Analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı ise, incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır (Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988, Trabzon). Çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayıran monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. AAS’de ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır (Çamuroğlu, 2014).





Şekil 1.16. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi Blok Diyagramı

### 1.5.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

Girişimler, nedenlerine bağlı olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar (İnce, 2005).

- ✓ Kimyasal girişimler,
- ✓ Fiziksel girişimler,
- ✓ Spektral girişimler,
- ✓ İyonlaşma girişimleri,
- ✓ Zemin girişimleri

### 1.6. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimer, çok sayıda monomerin bir araya gelerek oluşturdukları büyük moleküllere denir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak, 2002).

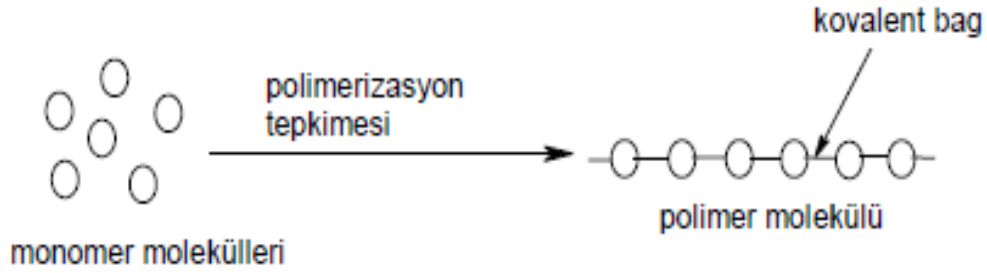
### 1.6.1. Polimerlerin sentezi

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri sonucu polimere döndürür ve bu olaya polimerizasyon (polimerleşme) denir. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak temelde basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) adı altında ikiye ayrılır (Saçak, 2002).

### 1.6.2. Ön kavramlar

#### 1.6.2.1. Monomer, polimer

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Şekil 1.17’de gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Monomerden Polimer Oluşum Aşaması

#### 1.6.2.2. Yinelenen birim

Polietilenin kimyasal gösteriminde, parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim denir. Yinelenen birim yan yana yazılması ile polimer molekülüne geçilir.

#### 1.6.2.3. Polimer zinciri

Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan herhangi bir polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır.

#### 1.6.2.4. Zincir konformasyonu

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlemeyi kapsar. Polimer zincirleri

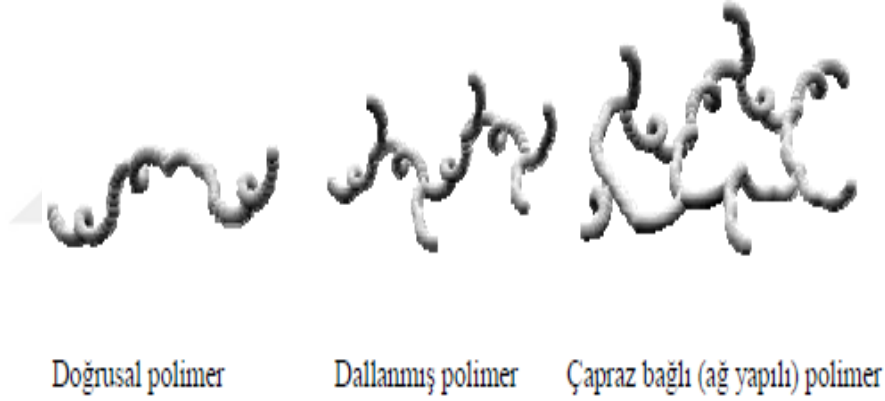
buldukları koşullara göre bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler.

#### 1.6.2.5. Ana zincir, yan grup

Polimer molekülü boyunca birbirine bağlanarak molekülün ana iskeletini oluşturan atomlar dizisine “ana zincir” adı verilir. Polimerlerin ana zincirlerindeki atomlara ayrıca “yan grup” denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır.

#### 1.6.2.6. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimer

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere “doğrusal polimer” denir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler. “Dallanmış polimerler” adı verilen bu polimerlerin zincirleri, polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur.



Şekil 1.15. Polimer Zincirlerinde Gözlenebilecek Zincir Biçimleri

”Çapraz bağlı polimer” denilen polimerlerde çapraz bağın yoğun olması “ağ-yapılı” polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkili olup çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Hidrojellerin % şişme oranları belirlenirken, şiştikten sonraki sulu ağırlıklarından ( $m_s$ ) kuru haldeki ağırlıklarınının ( $m_k$ ) çıkarılıp tekrar kuru haldeki ağırlıklarına bölünmesi ile bulunur.

$$\% \text{ Şişme Oranı} = \frac{m_s - m_k}{m_s} \times 100$$

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İnsan sağlığı açısından büyük öneme sahip olan bakır ve kadmiyumun normal seviyelerin altında veya üstünde olması organizmaya zarar vermektedir. Bundan dolayı insanların kullandığı çeşitli materyallerde, içecek ve besinlerde, çevresel örneklerde ve ilaç örneklerinde bakır ve kadmiyum konsantrasyonlarının bilinmesi gerekir. Günümüzde çok sayıda bakır ve kadmiyum tayin metodu bulunmaktadır. Metot seçerken metodun pratikliği, analiz süresi, uygulanabilirliği ve maliyeti gibi etkenler çok ama çok önemlidir. Bundan dolayı katı faz yönteminin AAS ile kombinasyonu bakır ve kadmiyum derişimi tayininde kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir:

Karadaş ve Kara'nın yaptığı çalışmada, 8 hidroksi-2-kinolin karboksi aldehiti Amberlit XAD-4 üzerine immobilize ederek Cd, Co, Cu, Pb, Mn ve Ni elementlerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Çalışmalarında, 1 M HNO<sub>3</sub> elüent kullanarak çalışılan elementlerin geri kazanımında verimi % 90'ın üzerinde elde etmişlerdir. Yöntemin doğruluğunu tayin etmek için Karadaş ve Kara içme suyu, nehir suyu ve deniz suyuna uygulamışlardır.

Karatepe ve arkadaşları, Diaion-HP 20 polimerini adsorben olarak kullanarak Cu, Fe ve Ni elementlerinin zenginleştirme şartlarını araştırmışlardır. Çalışmada çeşitli parametrelerin geri kazanım üzerine etkisi incelenilmiş ve elementlerin ölçümleri alevli AAS ile yapılmıştır.

Gua ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 2-aminoasetiltiyofenolu Amberlit XAD-2 polimerine immobilize ederek Cd, Hg, Ag, Ni, Co, Cu ve Zn elementlerinin zenginleştirmesinde kullanılmış. Çalışmada çeşitli parametrelerin geri kazanım üzerine etkisi incelenilmiş. Geliştirilen yöntem çeşme suyu, nehir suyu ve bazı sediment örneklerine uygulanılmış. Cd, Hg, Ag, Ni, Co, Cu ve Zn elementlerinin analizleri ICP-AES ile yapılmıştır.

N. Pourreza ve arkadaşları, nano TiO<sub>2</sub>'yi 2-merkaptobenzothiazol ile immobilize ederek Cd(II), Cu(II) and Pb(II) iyonlarının zenginleştirmesinde kullanılmıştır. Çalışmada çeşitli parametrelerin geri kazanım üzerine etkisi incelenilmiş. Çalışılan metal iyonlarının analizi alevli AAS ile yapılmıştır.

Kocaoba ve Arsoy, yaptığı çalışmada, Pleurotus ostreatus Amberlite XAD-4 polimeri üzerine immobilize ederek Cr(III), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının zenginleştirmesinde kullanmışlardır. Çalışmalarında, 1 M HNO<sub>3</sub> elüent kullanarak

çalışılan elementlerin geri kazanmasında verimi % 95-100 arasında elde etmişlerdir. Geliştirilen yöntem çeşme suyuna uygulanılmış.

Tüzen ve çalışma arkadaşları, bacillus thuringiensis israelensis bakterisini Dowex optipore V-493 üzerine yükleyerek bakır, demir ve çinko elementlerini tayin etmeye çalışmışlardır. Çalışılan elementlerin geri kazanmasında verimi % 95 elde etmişlerdir. Yöntemin geçerliliğini test etmek için NIST SRM elma yaprağı referans maddesi ile karşılaştırarak yapmışlardır. Çalışmalarını multi-vitamin tabletleri dializ suları ve bazı yiyecek örneklerine uygulamışlardır.

Saraçoğlu ve arkadaşları, Ambersorb 563 dolgulu mini kromatografi kolonunda, Fe(III), Co(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) metal iyonlarının herhangi bir şelatlaştırıcı eklemeden, pH 9' da zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elüent olarak 0,25 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem, marketlerde satılan çeşitli içme sularına ve deniz suyuna uygulanılmış.

Tuzen ve Soylak (2004), tarafından, Cd(II), Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının ditizon şelatları şeklinde katı faz ekstraksiyonu metodu ile zenginleştirilmesi sürecinde adsorban olarak Diaion HP 2MG kullanılarak iyonların tayini için FAAS cihazı kullanılıp veriler elde edilmeye çalışılmıştır. Geliştirdikleri metodu, deniz suyu, nehir suyu, çeşme suyu, süt, kırmızı şarap ve pirinç gibi örneklerle uygulamışlardır.

Tuzen ve arkadaşları; Pb (II), Cd (II), Cr (II), Ni (II), Cu (II) ve Mn (II) metal iyonlarının 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN) kompleksleri şeklinde Amberlit XAD dolgulu kolonda tutunması için çalışılmış. Analizler FAAS cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine, mantar, siyah çay gibi örneklerle uygulanılmıştır.

Kendüzler ve Türker, çeşitli su örneklerinde, alüminyum folyo ve çay yapraklarında bulunan bakır, pH 1'de bakır-1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik kompleksine dönüştürmüşler ve Ambersorb 572 adsorbanı üzerinde biriktirerek zenginleştirmişlerdir. Çalışmalarında, 0,1 M KCN elüent kullanılmış. Analiz yapmak için alevli AAS cihazı kullanılarak veriler elde edilmiştir.

Çekiç ve arkadaşları, katı faz olarak o-aminobenzoik asite immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin kullanılabilirliğini katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle test etmişlerdir. Çalışmalarında, 1 M HNO<sub>3</sub> elüent kullanılmış. Yöntem, sentetik metal karışımlarının analizlerine, sertifikalı kömür ve göl suyu örneklerine uygulanılmış.

Uzun ve ark. Yaptıkları çalışmada Amberlit XAD-4 reçinesi katı faz olarak kullanılıp Cu, Fe, Pb, Ni ve Cd'un sodyum dietilditiyokarbamat şelatları şeklinde zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Yöntem çeşitli atık su örneklerinin analizi için uygulanılmış.

Ferreira ve ark., doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan bakır iyonunun ayırma ve zenginleştirme koşulları incelenilmiş. Bu çalışmada ulaşılmak istedikleri hedef Amberlit XAD-2'ye yüklenmiş kalmazit bileşiklerinin eser düzeydeki bakır iyonunu absorplamasının gerçekleştirilmesi olup bunun için elüent olarak 2 M HCL kullanılmıştır. Metodun doğruluğunu kontrol etmek için, biyolojik standart referanslar kullanılmış. Yaptıkları çalışma süresince alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin yapılmaya çalışılmıştır.

Bağ ve ark., *Aspergillus niger*'in sepiolit üzerine immobilizasyonu sonucu yapılan zenginleştirme çalışmaları ile Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd metal iyonları FAAS ile tayin etmişlerdir. pH, adsorbent miktarı, elüasyon çözeltisi, akış hızı ve bozucu iyonların analitleri geri kazanımı üzerine etkilerini incelemişlerdir.

Bağ ve ark., sepiolit üzerine immobilize edilmiş *Escherichia coli* bakterisi içeren karışım üzerinden Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd çözeltilerini geçirip zenginleştirme koşullarını araştırmışlardır. Çalışmada çeşitli parametrelerin geri kazanım üzerine etkisi incelenilmiş. Çalışmalarında metallerin tayini için atomik absorpsiyon spektrometresini kullanmışlar.

Doğru ve ark., Amberlit XAD-4 üzerine *Bacillus subtilis* immobilize etmişlerdir. Ölü bakteri bileşeni Amberlit XAD-4 reçinesine bağlanarak Cu ve Cd iyonları biyosorbe edilmiştir. Bu metal iyonları 1 M HCl ile desorbe etmişler ve geri kazanımı % 96-100 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmalarında çeşitli parametrelerin geri kazanım üzerine etkisi incelenilmiş. Bazı elektrolitlerin dedeksiyon limitlerini de çalışmışlardır. Önerilen zenginleştirme metodunu nehir suyu, kuyu suyu örneklerine ve standart referans maddelere uygulamışlardır. Çalışmaları süresince analizleri FAAS cihazıyla gerçekleştirmişlerdir.

Narin ve ark., Amberlit XAD-16 reçinesine 1-(2-piridilazo) 2-naphtol bağlanması ve doğal su örneklerinden Ni, Cd, Co, Cu, Pb ve Cr iyonlarının zenginleştirme çalışmalarını yapmışlardır. Çalışmalarında 2 M HCl çözeltisi elüent kullanarak çalışılan elementlerin geri kazanımında verimi % 95'in üzerinde elde etmişlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOT

Yüksek Lisans tez projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olan tüm çalışmalar Siirt Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

#### 3.1. CİHAZ VE MALZEME

##### 3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada Kadmiyum ve Bakır metalinin zenginleştirilmesi için optimum şartların bulunmasında Perkin Elmer AAnalyst 700 markalı atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı.



Şekil 3.1. Perkin Elmessr Marka Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

##### 3.1.2. Kalibrasyon çalışmalarının yapılması

Bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyu ve kullanılacak çözücüyü kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Spektrum incelenerek Lambert-Beer eşitliğine uyulan ve maksimum absorbans veren bir dalga boyu seçilir. Çözeltide analizi yapılacak türden başka türlerde bulunuyorsa, bunların ışığı absorblamadığı dalga boylarının seçilmesine özen gösterilir. Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorblamadığı, Lambert-Beer eşitliğine uyulduğu

ve nicel analiz en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra, analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorban (A) değeri ölçülür. A değeri, standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu doğruya kalibrasyon doğrusu veya çalışma doğrusu adı verilir. Nicel analiz, çalışma doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır.

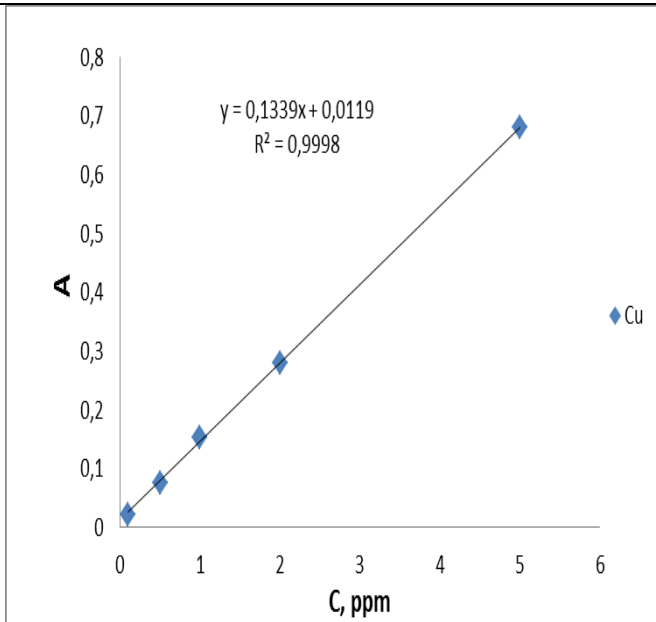
**Tablo 3.1.** Aletsel Parametreler

| Element          | Dalga Boyu (nm) | Slit Aralığı | Asetilen Akış Hızı(L/min) | Bağlı Gürültü | Konsantrasyon(mg/L) |
|------------------|-----------------|--------------|---------------------------|---------------|---------------------|
| Cd <sup>2+</sup> | 228,8-326,1     | 0,7          | 1,8                       | 0,9-1,0       | 0,028-11,0          |
| Cu <sup>2+</sup> | 216,5-327,4     | 0,2-0,7      | 2,0                       | 1,0-7,2       | 0,077-5,8           |

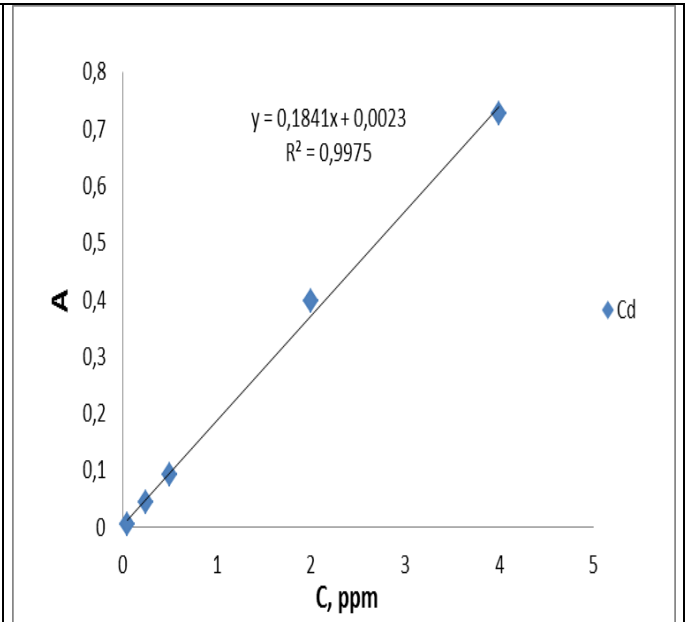
**Tablo 3.2.** Çalışmada Yer Alan Analitlerin Analitiksel Karakteristikleri

| Metod | Element          | Linear Aralık (C) | Slope   | İntercept | R <sup>2</sup> | Regrasyon Eşitliği |
|-------|------------------|-------------------|---------|-----------|----------------|--------------------|
| AAS   | Cu <sup>2+</sup> | 0,077-5,8         | 0,06119 | -0,00191  | 0,9998         | A=0,1339x+0,0119   |
| AAS   | Cd <sup>2+</sup> | 0,028-11          | 0,09157 | 0,001137  | 0,9975         | A=0,1841x+0,0023   |

A= Absorbans, C=Konsantrasyon



**Şekil 3.2.** Cu için Regresyon Grafiği



**Şekil 3.3.** Cd için Regresyon Grafiği

Yukarıda anlatıldığı gibi AAS cihazında absorban ölçümleri yapılacak olan elementlerin öncelikle kalibrasyon grafiklerinin çizilmesi gerekmektedir. Bunun için



elimizde bulunan 1000 ppm'lik standart Cu ve Cd çözeltilerinden değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlandı ve AAS cihazına bu çözeltiler okutularak yukarıdaki Şekil 3.2 ve Şekil 3.3' te görüldüğü üzere kalibrasyon grafiği oluşturuldu.

### 3.1.3. Çalışma süresince kullanılan aletler

**Analitik Terazî:** Standart, kimyasal ve numune örneklerinin tartım işlemleri için HANNA Instruments HI 2211 Ph/ORP Meter model hassas terazi ile yapılmıştır.

**pH Metre:** Ekstraksiyon işlemleri sırasında pH'ı 4, 5, 7 ve 9'a ayarlayabilmek için HANNA Instruments HI 2211 Ph/ORP Meter marka pH metre cihazı kullanılmıştır.

**Mikropipet:** Mettler Toledo Rainin marka mikropipet (10-100 µl) ekstraksiyon basamaklarında kullanılmıştır.

**Blender :** Örneklerin parçalanarak homojenizasyonu için Waring marka sanayi tipi blender kullanılmıştır.

**Etüv:** Deneysel süreçte kurutma, sterilizasyon için Memmert Marke Un 55 kullanıldı.

**Mağnetik Karıştırıcı:** Numunelerin daha homojen bir şekilde karışımı için IKA Werke RT-10P marka kullanıldı.

**Çözünürleştirme:** Çözünürleştirme işlemlerinde Berghof Speed Wave Mikro Dalga fırın kullanıldı.

**Peristaltik Pompa:** Sıvıların belirlenen şartlarda, istenilen miktarda transferi için Watson Marlow 120S markalı pompa kullanıldı.

**AAS:** Elementel analiz için Perkin Elmer AAnalyst 700 markalı AAS kullanıldı.

## 3.2. Reaktif Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıktaki metal tuzları ve çözücüler deiyonize su kullanılarak hazırlandı.

### 3.2.1. Kadmiyum stok çözeltisi, 1000 mg/L

2,584 g  $Cd(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  analitik terazi yardımıyla tartıldı. Tartıldıktan sonra yeterli miktarda saf su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL olacak şekilde ayarlanıp çözelti hazırlandı.

### 3.2.2. Standart çözeltiler

Hazırlanan kadmiyum stok çözeltisinden (1000 mg/L) gerekli seyreltmeler yapılarak bu metalin standart çözeltileri hazırlandı.

### 3.2.3. Bakır stok çözeltisi, 1000 mg/L

3.802 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  analitik terazi yardımıyla tartıldı. Tartıldıktan sonra yeterli miktarda saf su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

### 3.2.4. Standart çözeltiler

Hazırlanan bakır stok çözeltisinden (1000 mg/L) gerekli seyreltmeler yapılarak bu metalin standart çözeltileri hazırlandı.

### 3.2.5. Hidroklorik asit çözeltisi, 2M

Yoğunluğu 1,2 g/mL olan % 36,5'lik hidroklorik asit çözeltisinden 41,66 mL alınarak saf su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlandı. Daha sonra hazırlanan stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M ve 2,0 M HCl çözeltileri hazırlandı.

### 3.2.6. Nitrik asit çözeltisi, 2M

Yoğunluğu 1,413 g/mL olan % 68'lik nitrik asit çözeltisinden 15,25 mL alınarak saf su ile toplam hacim 250 mL'ye tamamlandı. Daha sonra hazırlanan stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M ve 2,0 M  $\text{HNO}_3$  çözeltileri hazırlandı.

### 3.2.7. Sodyum hidroksit çözeltisi, 1M

20 g sodyum hidroksit analitik terazi yardımıyla tartıldı. Tartılan 20 g sodyum hidroksit deiyonize suda çözülerek hacmi 500 mL'ye tamamlandı. Daha sonra hazırlanan 1 M sodyum hidroksit çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak 0,01 M, 0,1 M, 0,25 M sodyum hidroksit çözeltileri hazırlandı.

### 3.2.8. Kapların temizliği

Eser metallerin tayininde kimyasal kirlenme ve analit kayıpları analit derişimini değiştiren önemli faktörlerdir. Potansiyel kirlenici kaynaklar, laboratuvar çevresindeki tozlar, reaktiflerin saflığı ve örneklerin temasta olduğu laboratuvar malzemeleridir. Sıvı

örnekler hazırlanırken, katıların çözünmesi için kullanılan reaktiflerden ve kap çeperlerinden kirlilik gelebilir ve dolayısıyla eser metal ölçümlerinde pozitif hatalar olabilir. Bu yüzden kullanılan laboratuvar malzemeleri kullanılmadan önce temizlendi ve kurutuldu. Çalışmalarda kullanılan cam malzemeler sırasıyla deterjan, çeşme suyu, HNO<sub>3</sub> ve deiyonize su ile iyice yıkandı.

### **3.3. Polimer Sentezi**

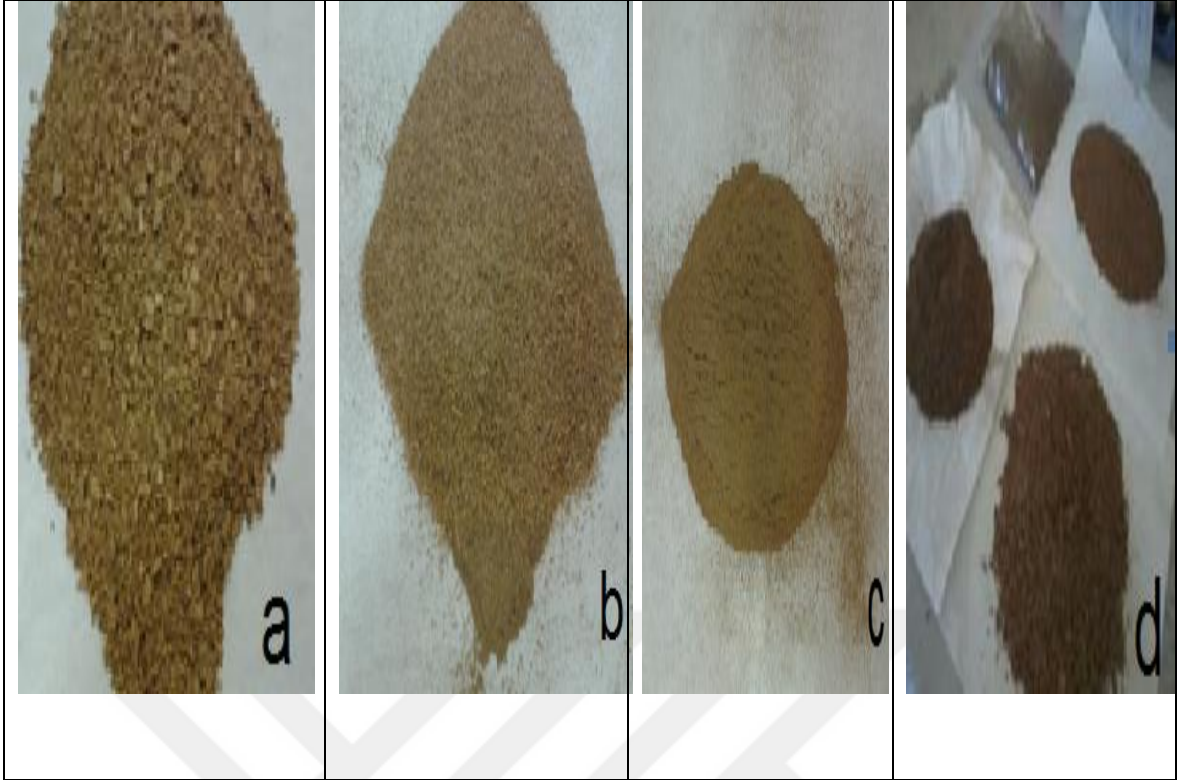
2 gram metakrilik asit ve 2 gram stiren (kopolimer) alındı. Bunlara 2/1000 oranında AIBN varlığında polimerizasyon tepkimesi yapıldı. Daha sonra 24 saatte tamamlanmış olan tepkime ürünü balonda THF (Tetrahidrofuran) ile alınıp petrol eterinde çöktürüldü. Dekonte edilerek petrol eterinden uzaklaştırılan ürün vakum etüvde kurutuldu. Polimerler bilinen polimerler olacağından karakterizasyon için sadece IR tekniği kullanılarak literatürdeki verilerle karşılaştırıldı.

### **3.4. Amberlite XAD-4'ün Deneye Hazırlanması**

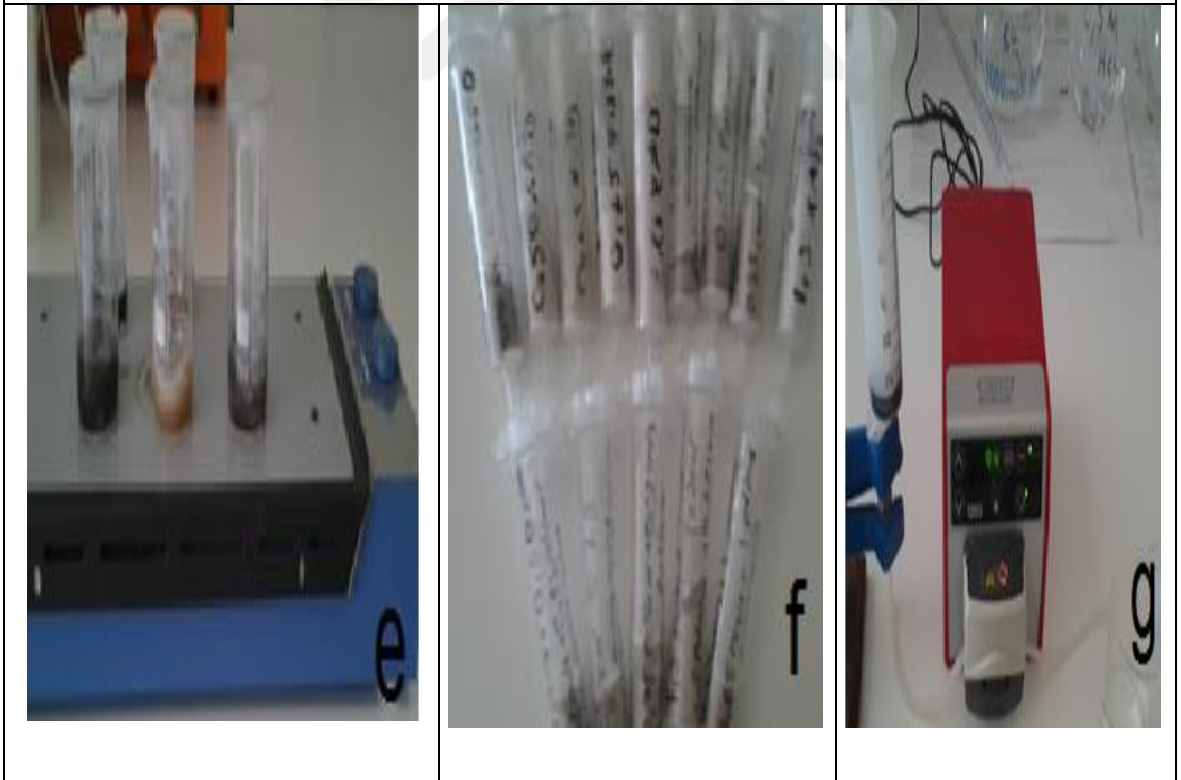
Amberlit XAD-4 polimeri Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kolonlarda kullanmak üzere yaklaşık 50 g Amberlit XAD-4 tartıldı. 4 M HCl ,etanol ve saf su içinde 60 dakika sürelerle bekletildi. Daha sonra saf su ile yıkayıp 105 °C'da kuruyana kadar etüvde bekletildi. Kurutulan Amberlit XAD-4 polimeri daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere muhafaza altına alındı.

### **3.5. SPE Kolon Hazırlama**

Biyosorbent olarak kullanılan ceviz, fındık, fıstık, badem memert markalı öğütücüde öğütüldü. Bu öğütülme aşamaları -60 mesh boyutuna gelinceye kadar devam ettirildi. Daha sonra biyosorbentler destile su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulup -60 mesh boyutuna gelecek şekilde havanda öğütüldü. Bu şekilde biyosorbente bulunan safsızlıklar uzaklaştırıldı. Daha sonra 250 mg biyosorbent, 1 g sentezlenen polimer ve Amberlit XAD-4 ve 10-20 mL saf su ile manyetik karıştırıcıda 60 dakika civarında IKA Werke RT-10P markalı manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen karışım etüvde kurutuldu. Kurutmadan sonra havanda iyice öğütülüp yaklaşık olarak -60 mesh boyutuna getirildi. Hazırlanan karışım belli boyutlarda SPE kolonlarına doldurulup kolonlar hazırlandı. Aşağıda deney süresince yapılan kolon hazırlama ve diğer aşamalar şekiller ile gösterilmiştir.



**Şekil 3.4.** Badem (a,b) ve Ceviz (c,d) Kabuklarının Öğütülüp 60 -Mesh Boyutuna Getirilme Aşaması



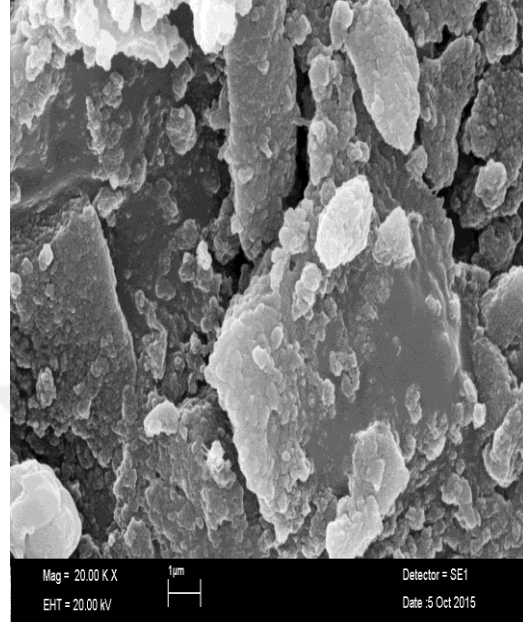
**Şekil 3.5.** Numune Hazırlama Aşamaları

**e.** Biyosorbent + Adsorbent Karışımının Magnetik Karıştırıcıda Karıştırılma Evresi

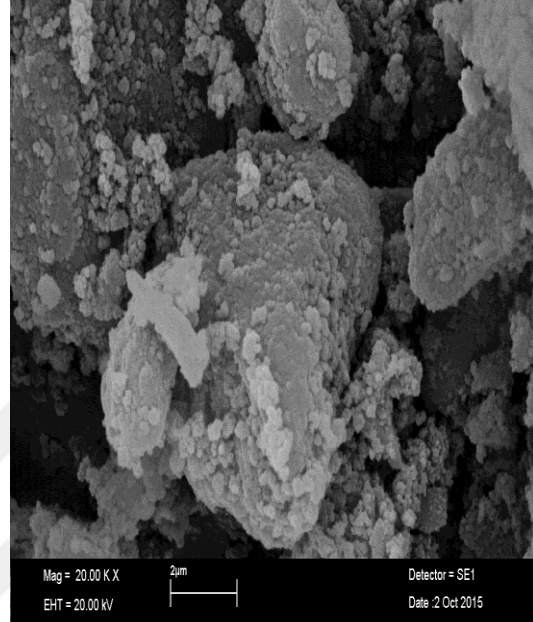
**f.** Kolonların Doldurulma Aşaması **g.** Peristaltik Pompa Yardımıyla Numunelerin Alınma Aşaması

### 3.5.1. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları

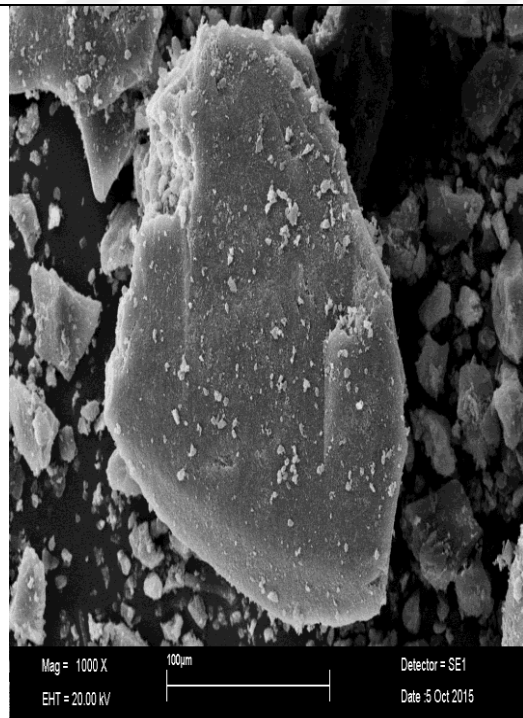
#### 3.5.1.1. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi



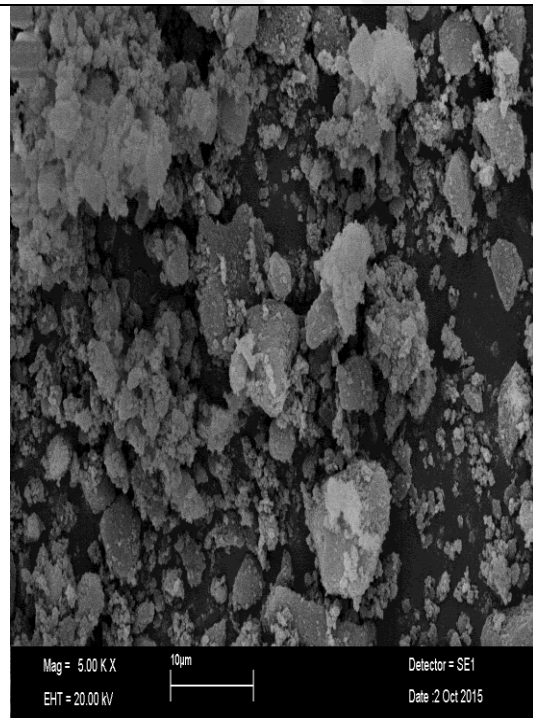
şekil 3.6. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cu zeltisi Geirilmiş Kolonun SEM Gruntüsü



şekil 3.7. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cu iin SEM Gruntüsü

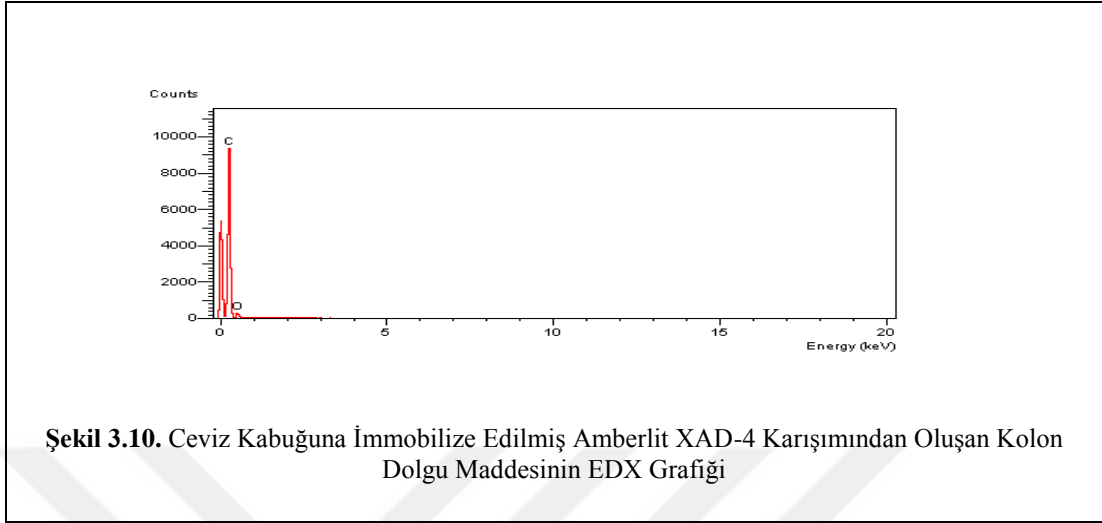


şekil 3.8. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd zeltisi Geirilmiş kolonun SEM Gruntüsü



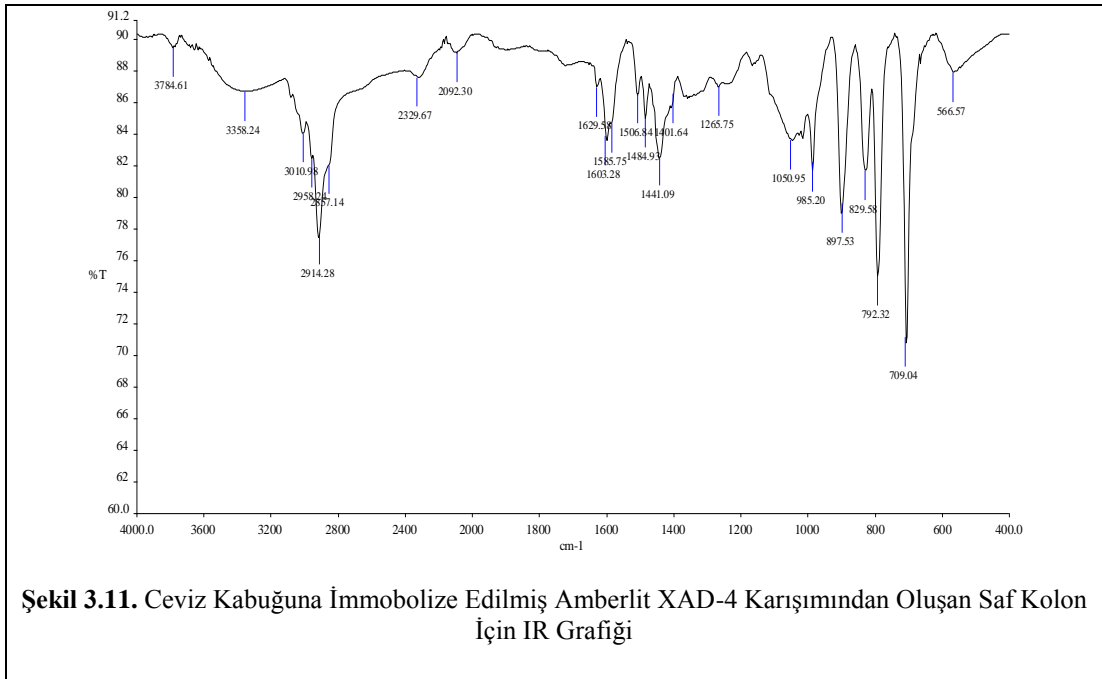
şekil 3.9. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd iin SEM Gruntüsü

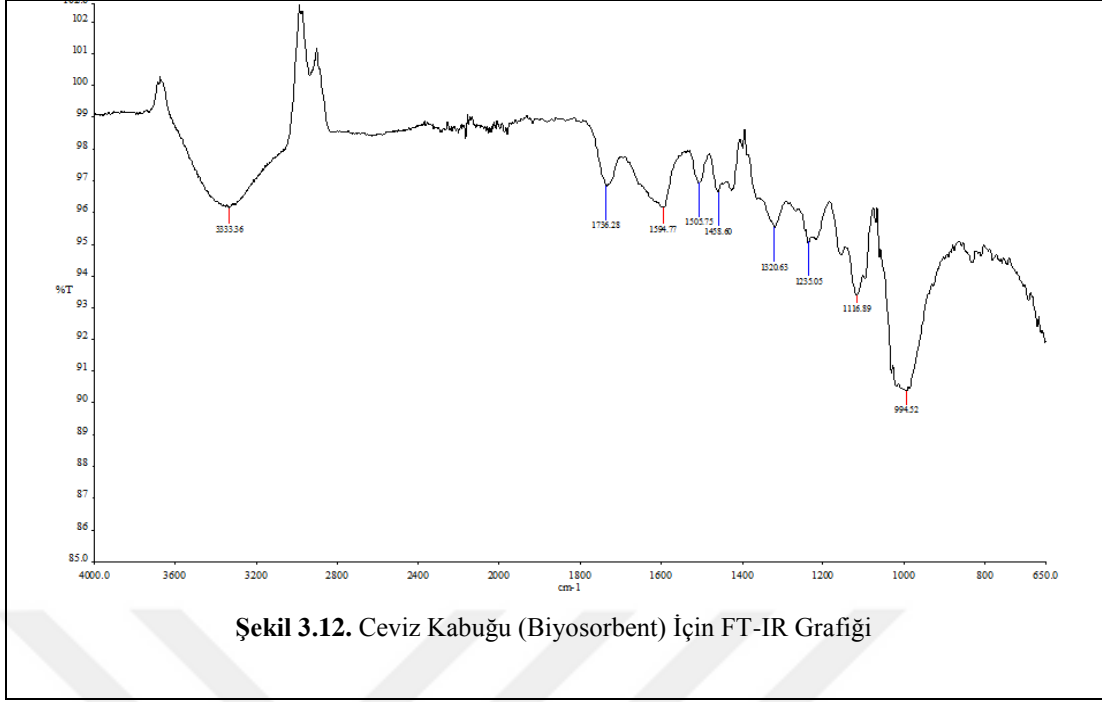
### 3.5.1.2. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin EDX analizi



### 3.5.1.3. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 saf kolon dolgu maddesinin IR analizi

IR spektrumu yapıda fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını gösterir. Bu nedenle saf XAD-4 reçinesinin, ceviz biyosorbenti ile immobilize edilmesiyle elde edilen karışımın saf hali, kullanılmış hali ve ceviz biyosorbenti için IR spektrumları ęekilmiřtir. Elde edilen spektrumlar aşağıdaki şekillerde sırasıyla verilmiştir.





### 3.5.1.4. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin BET analizi

#### Yüzey Alanı

Tek Nokta Yüzey Alanı,  $P/P_0 = 0.349106242$ : 604.6495 m<sup>2</sup>/g

BET Yüzey Alanı: 393.6268 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı 17.000 Å ve 3000.000 Å

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği: 151.973 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı: 17.000 Å ve 3000.000 Å

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği: 374.5210 m<sup>2</sup>/g

#### Gözenek Hacmi

Az Gözenekli Adsorpsiyonda Toplam Gözenek Hacmi: 1179.417 Å

Az Gözenekli Adsorpsiyonda Toplam Genişlik,  $P/P_0 = 0.983307415$ : 1.007320 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi : 17.000 Å ve 3000.000 Å

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği: 0.618615 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi: 17.000 Å ve 3000.000

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği: 0.829518 cm<sup>3</sup>/g

#### Gözenek Boyutu

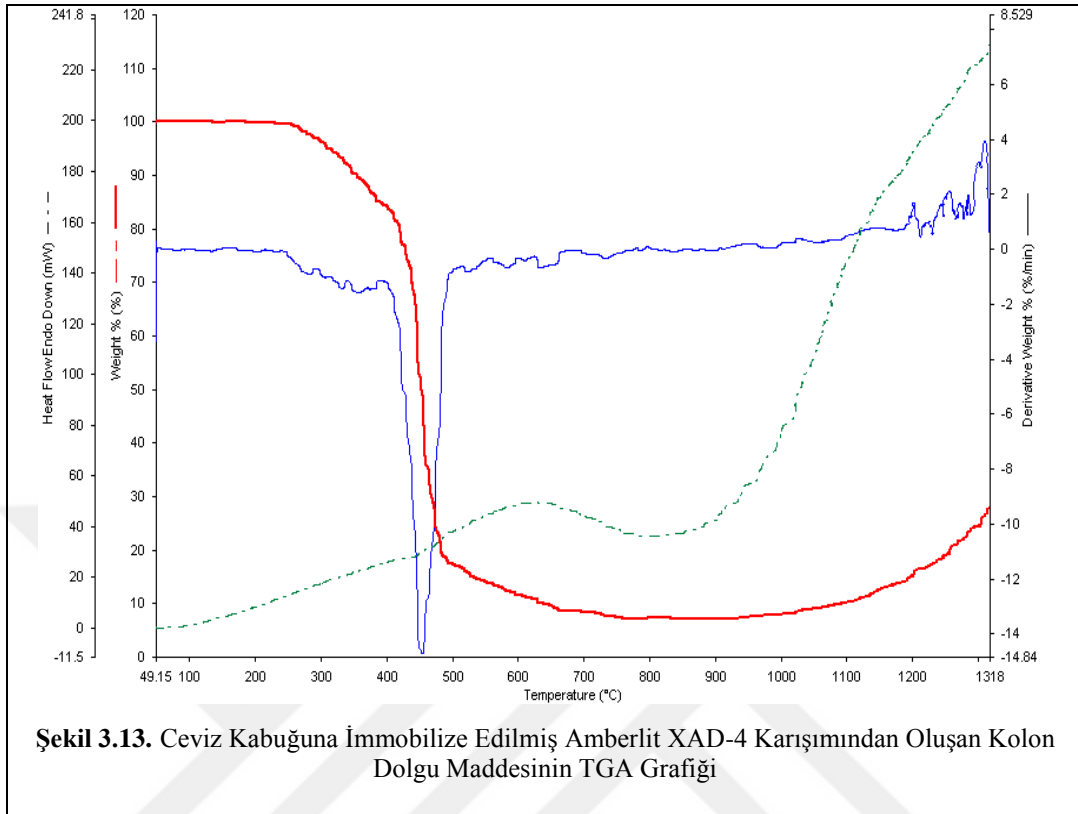
Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A BET ile) : 102.3629 Å

BJH Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A): 162.823 Å

BJH Desorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A): 88.595 Å

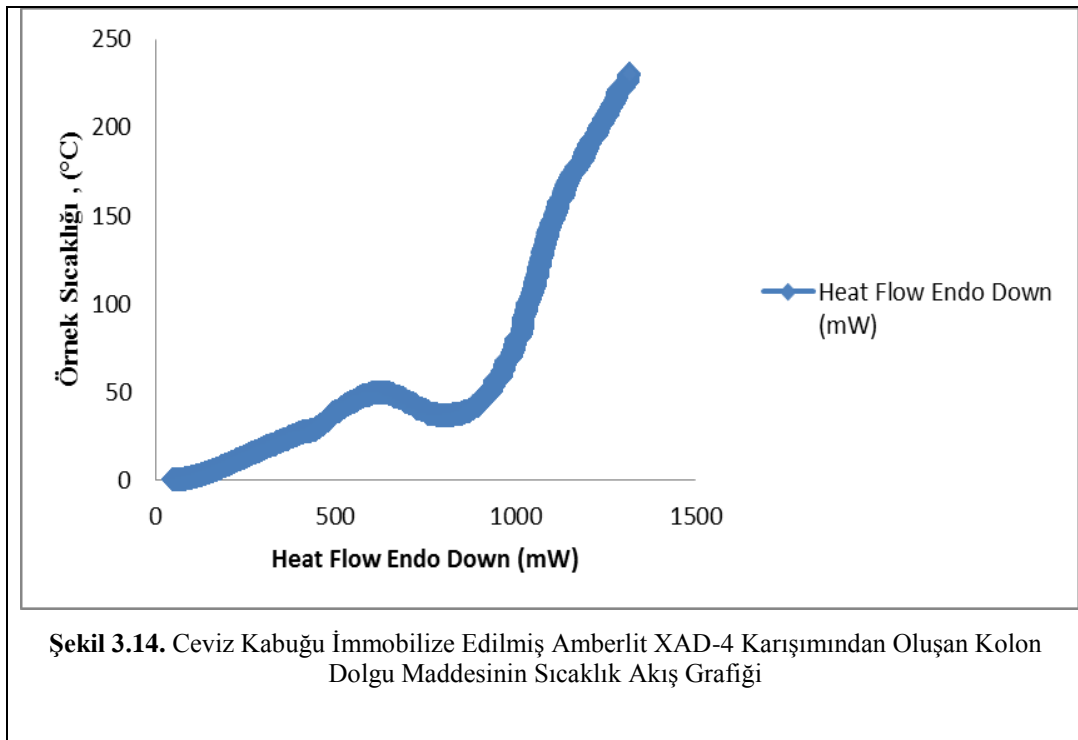
### 3.5.1.5. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin

#### TGA analizi



### 3.5.1.6. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin

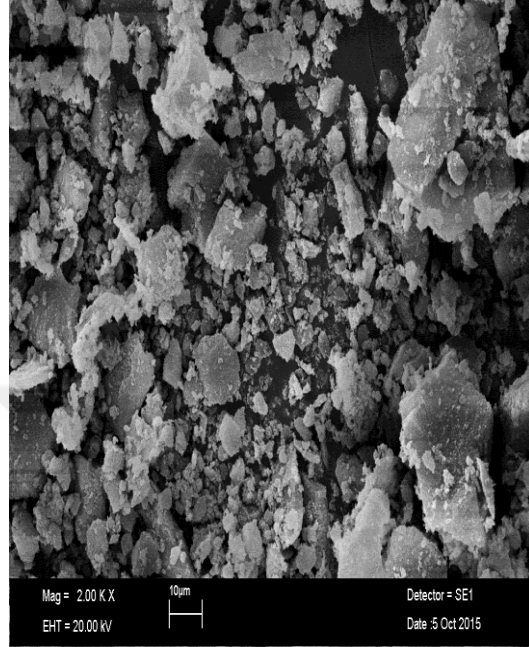
#### sıcaklık akışı analizi



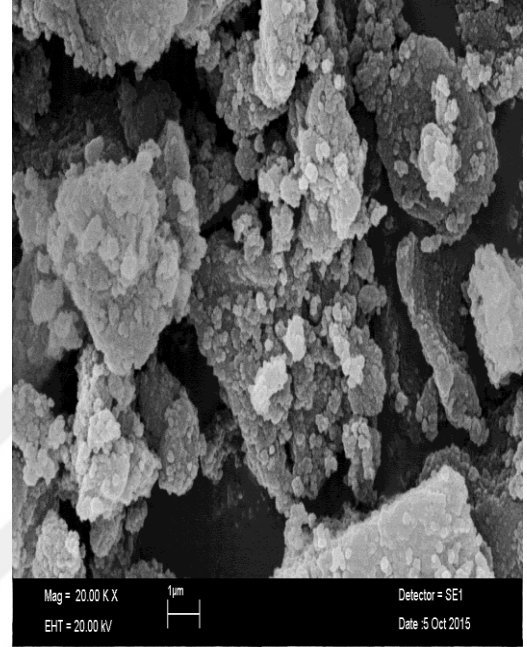


### 3.5.2. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları

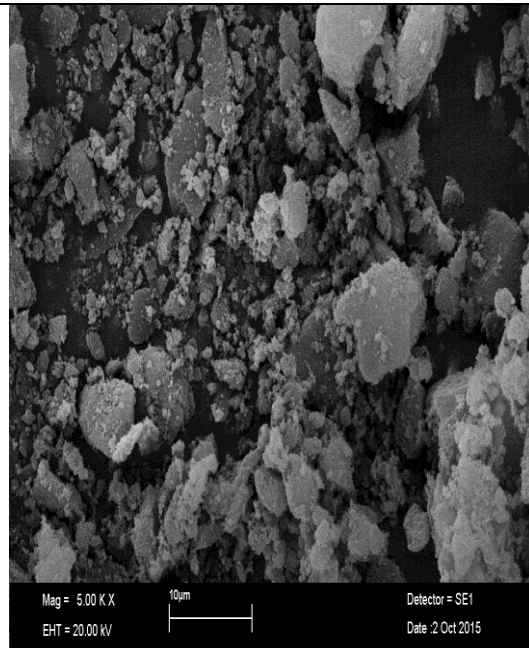
#### 3.5.2.1. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi



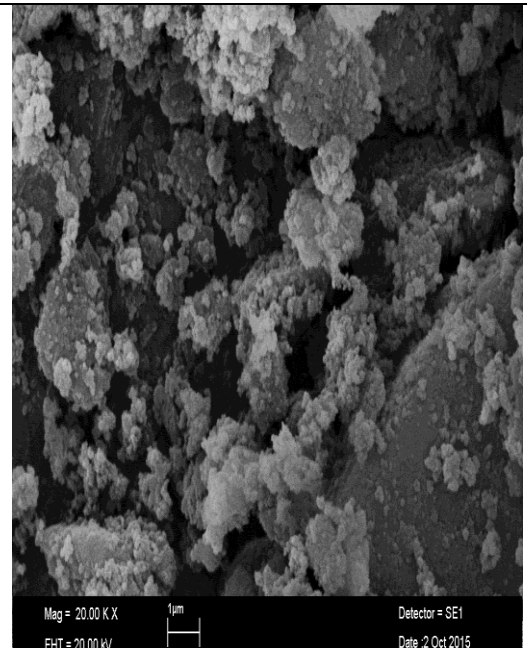
Şekil 3.15. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cu çözeltisi geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü



Şekil 3.16. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cu İçin SEM Görüntüsü

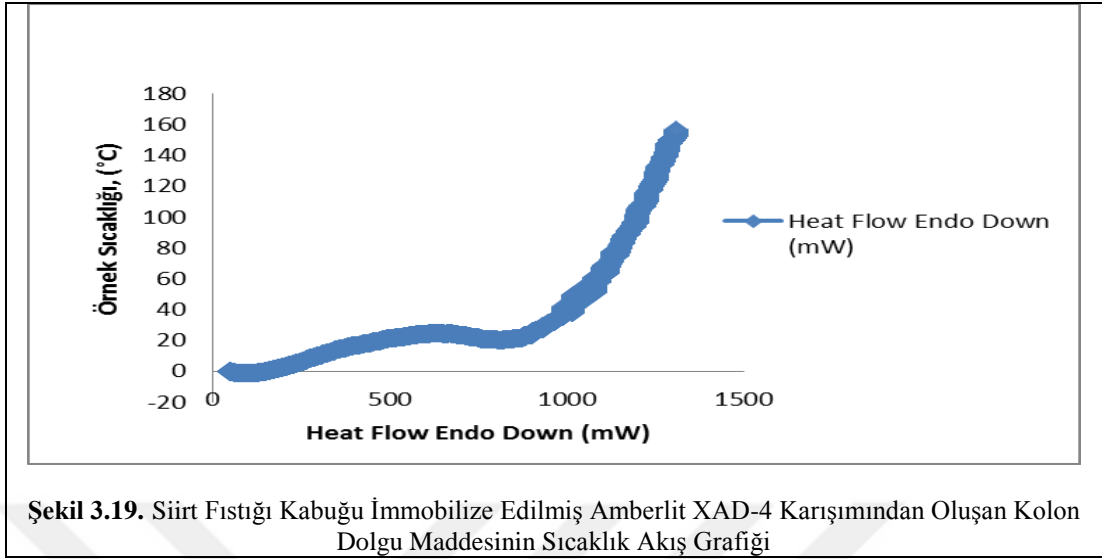


Şekil 3.17. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü



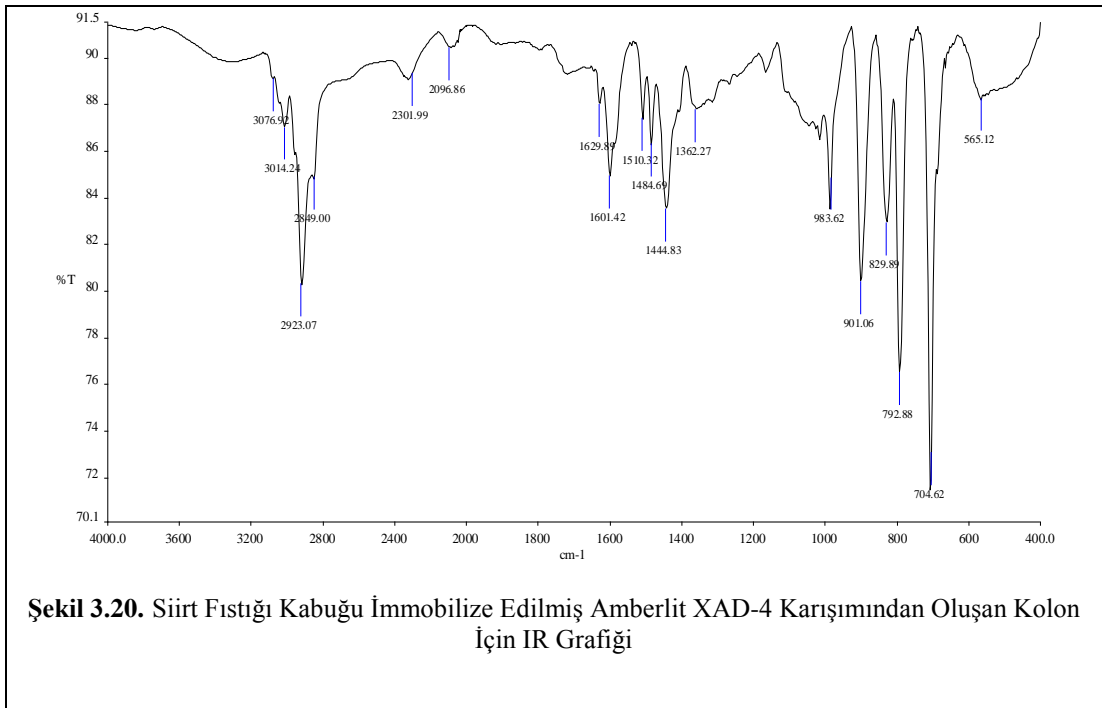
Şekil 3.18. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd İçin SEM Görüntüsü

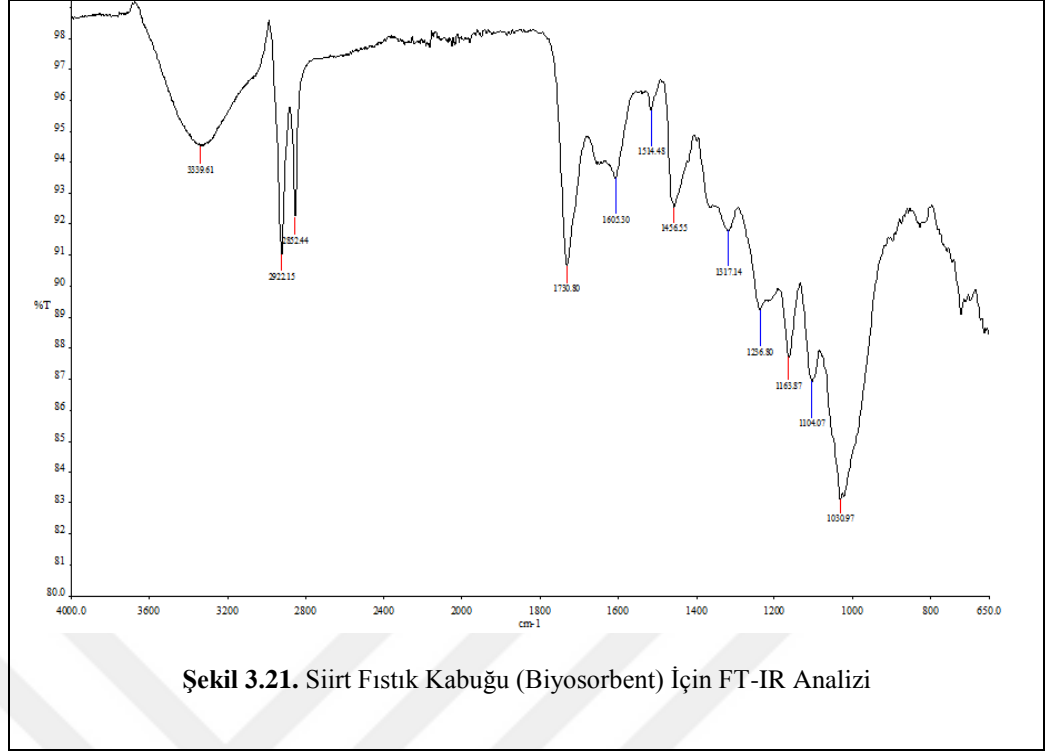
### 3.5.2.2. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin sıcaklık akışı analizi



### 3.5.2.3. Siirt fıstık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin IR analizi

IR spektrumu yapıda fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını gösterir. Bu nedenle saf XAD-4 reçinesinin, Siirt fıstığı biyosorbenti ile immobilize edilmesiyle elde edilen karışımın saf hali, kullanılmış hali ve Siirt fıstığı biyosorbenti için IR spektrumları çekilmiştir. Elde edilen spektrumlar aşağıdaki şekillerde sırasıyla verilmiştir.





### 3.5.2.4. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için BET analizi

#### Yüzey Alanı

Tek Nokta Yüzey Alanı, P/Po = 0.349447984: 603.4616 m<sup>2</sup>/g

BET Yüzey Alanı : 394.2622 m<sup>2</sup>/g

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı :17.000 Å ve 3000.000

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği : 150.879 m<sup>2</sup>/g

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı :17.000 Å ve 3000.000

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının genişliği: 383.6943 m<sup>2</sup>/g

#### Gözenek Hacmi

Az Gözenekli Adsorpsiyonda Toplam Gözenek Hacmi: 1176.537 Å

Az Gözenekli Adsorpsiyonda Toplam Genişlik, P/Po = 0.983265783: 0.992526 cm<sup>3</sup>/g

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi : 17.000 Å ve 3000.000 Å

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği: 0.596667 cm<sup>3</sup>/g

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi : 17.000 Å ve 3000.000 Å

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği: 0.814379 cm<sup>3</sup>/g

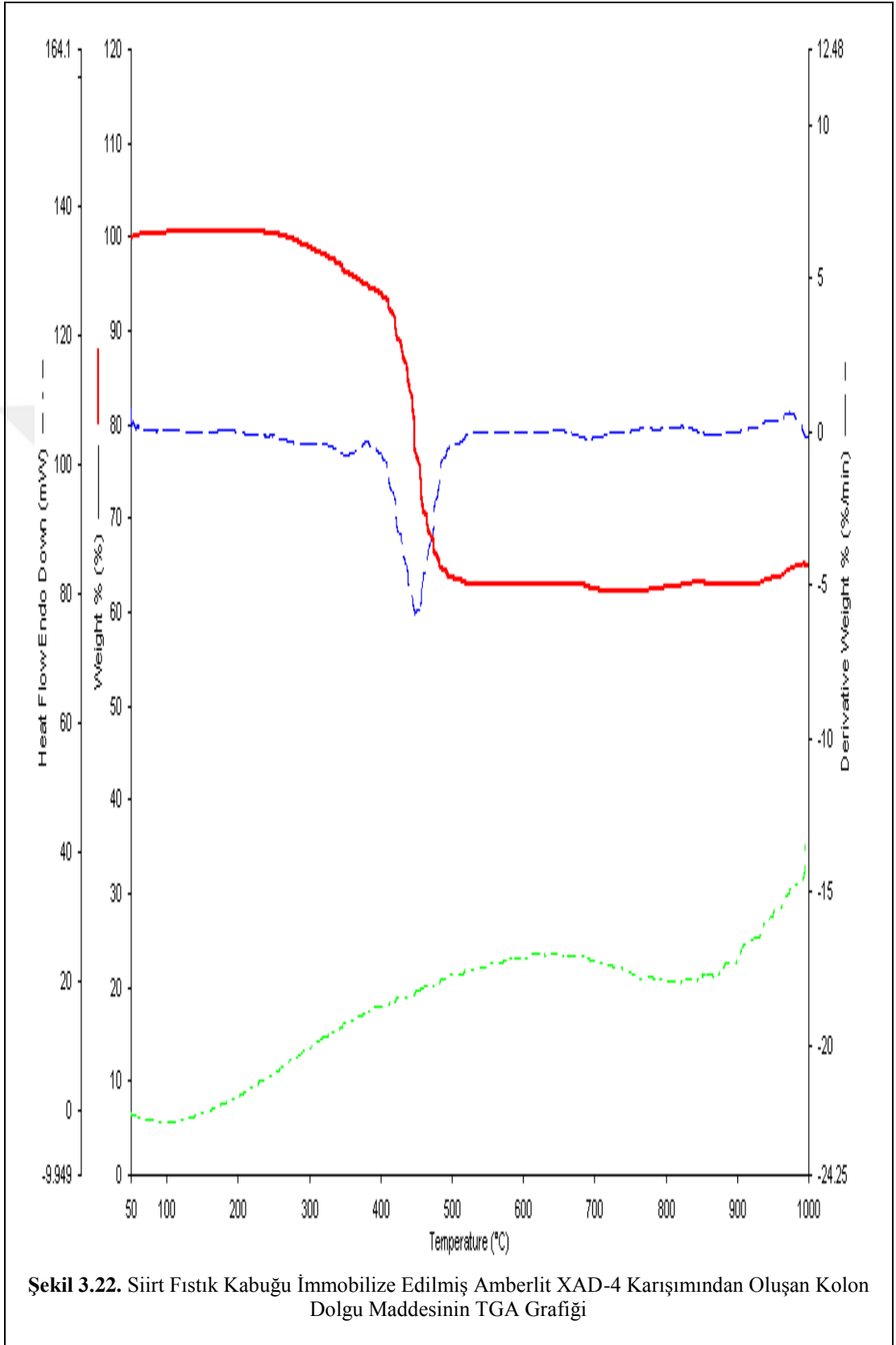
#### Gözenek Boyutu

Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A BET ile) : 100.6971 Å

BJH Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A): 158.184 Å

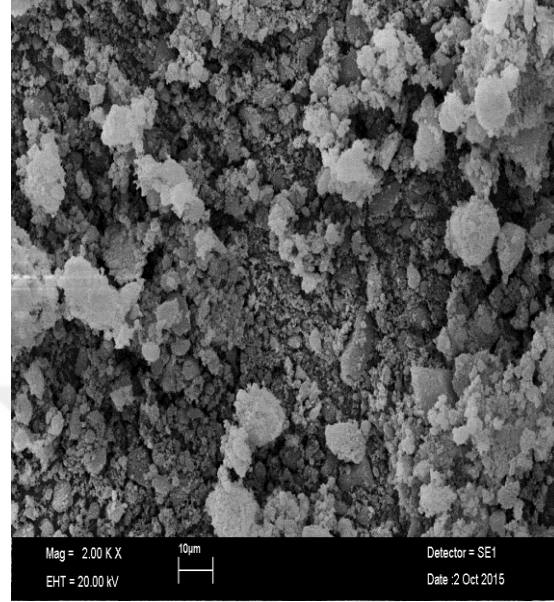
BJH Desorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A): 84.899 Å

### 3.5.2.5. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin TGA analizi

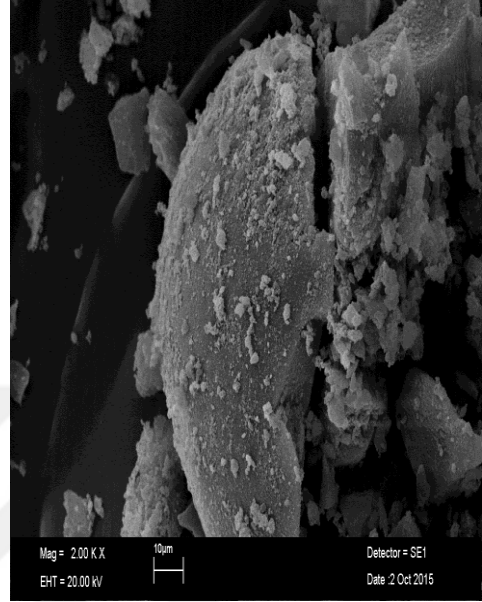


### 3.5.3. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları

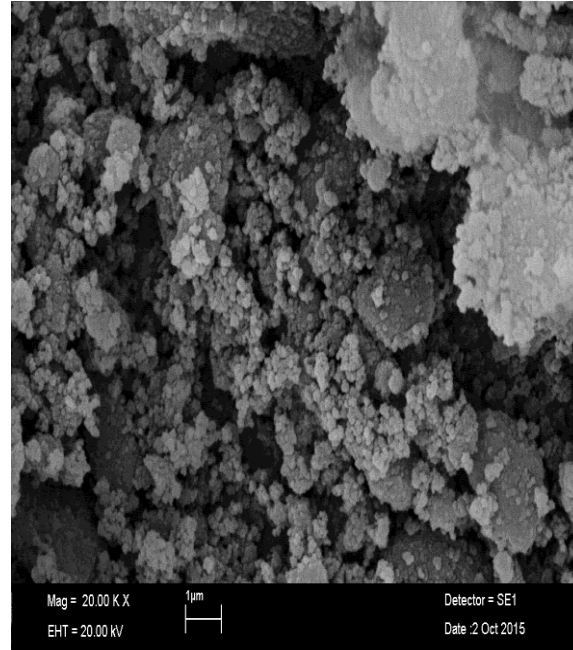
#### 3.5.3.1. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi



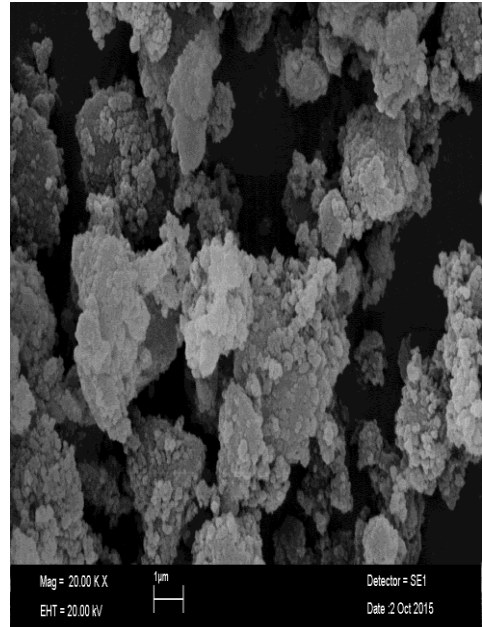
Şekil 3.23. Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cu Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü



Şekil 3.24. Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cu İçin SEM Görüntüsü

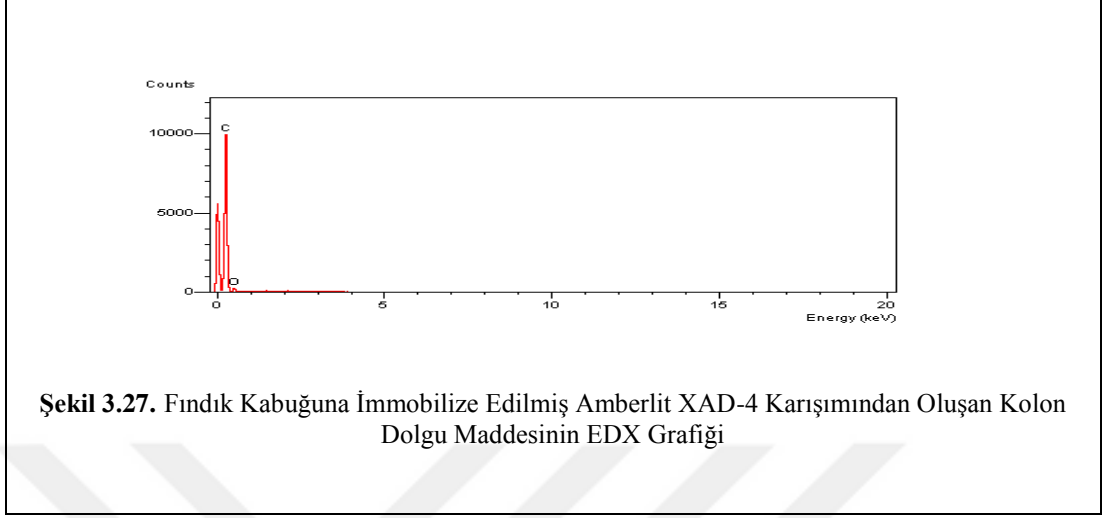


Şekil 3.25. Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü



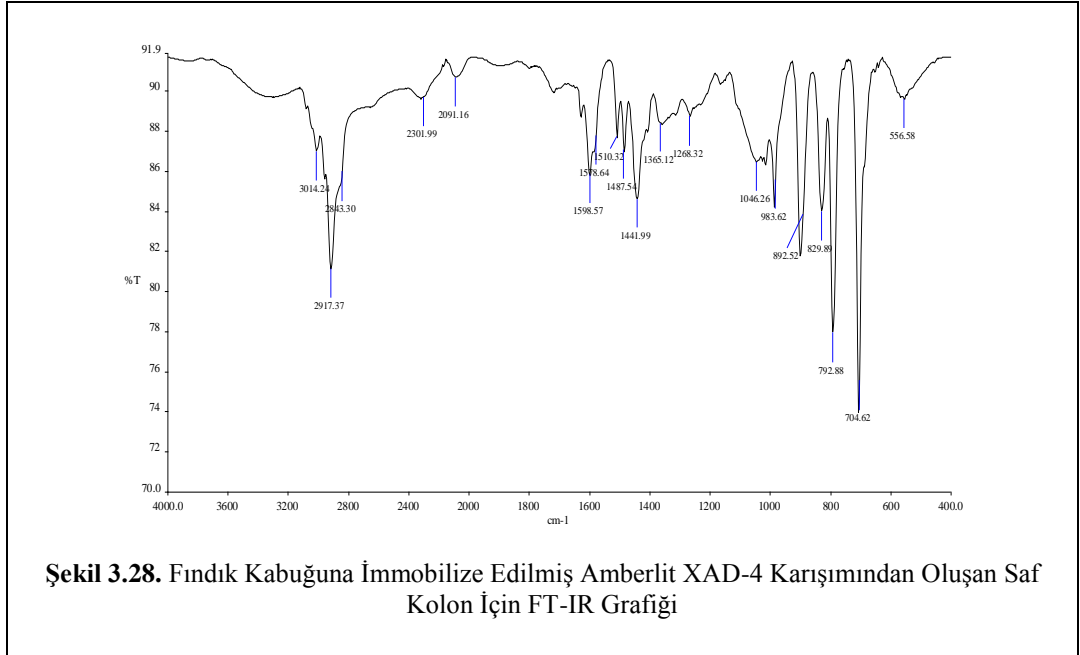
Şekil 3.26. Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd İçin SEM Görüntüsü

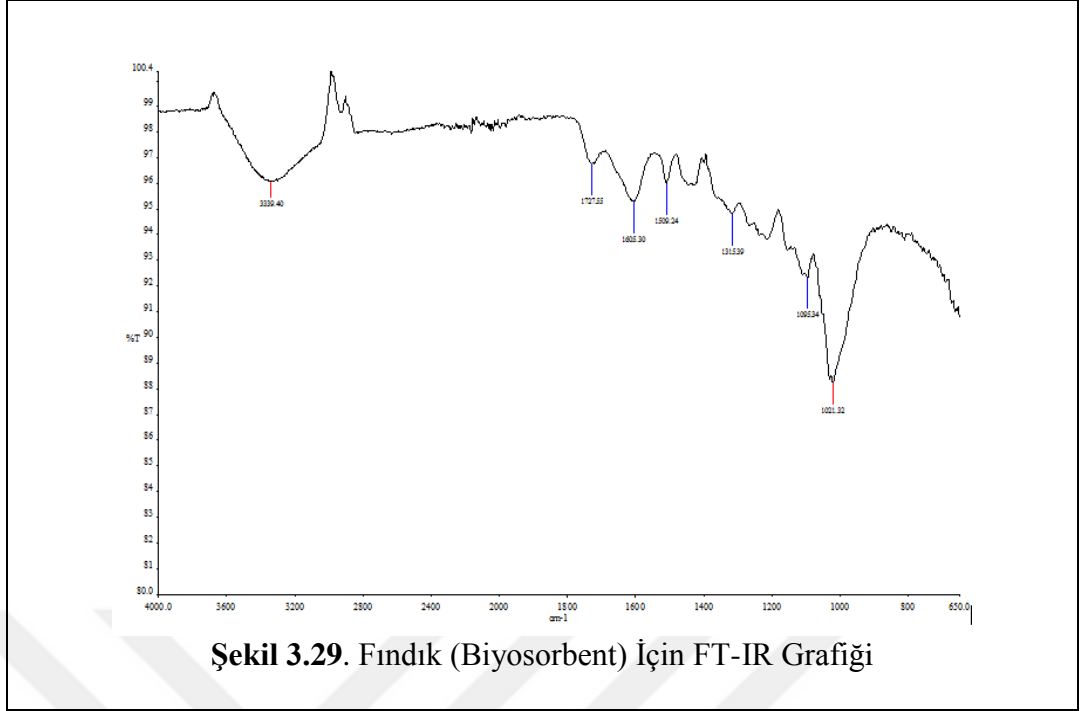
### 3.5.3.2. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin EDX analizi



### 3.5.3.3. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin IR analizi

IR spektrumunun alınması sadece yapıda fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını gösterir. Bu nedenle saf XAD-4 reçinesinin, fındık biyosorbenti ile immobilize edilmesiyle elde edilen karışımın saf hali, kullanılmış hali ve fındık biyosorbenti için IR spektrumları çekilmiştir. Elde edilen spektrumlar aşağıdaki şekillerde sırasıyla verilmiştir.





### 3.5.3.4. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin BET analizi

#### Yüzey Alanı

Tek Nokta Yüzey Alanı,  $P/P_0 = 0.348996337$ :  $609.1352 \text{ m}^2/\text{g}$

BET Yüzey Alanı :  $394.3819 \text{ m}^2/\text{g}$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı:  $17.000 \text{ Å}$  ve  $3000.000 \text{ Å}$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği:  $151.040 \text{ m}^2/\text{g}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı  $17.000 \text{ Å}$  and  $3000.000 \text{ Å}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının genişliği:  $369.7170 \text{ m}^2/\text{g}$

#### Gözenek Hacmi

Az Gözenekli Tek Noktalı Adsorpsiyonda Toplam Gözenek Hacmi :  $1092.666 \text{ Å}$

Az Gözenekli Tek Noktalı Adsorpsiyonda Toplam Genişlik,  $P/P_0 = 0.981955759$ :

$1.029793 \text{ cm}^3/\text{g}$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi :  $17.000 \text{ Å}$  ve  $3000.000 \text{ Å}$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği:  $0.648464 \text{ cm}^3/\text{g}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi :  $17.000 \text{ Å}$  ve  $3000.000 \text{ Å}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi :  $0.859149 \text{ cm}^3/\text{g}$

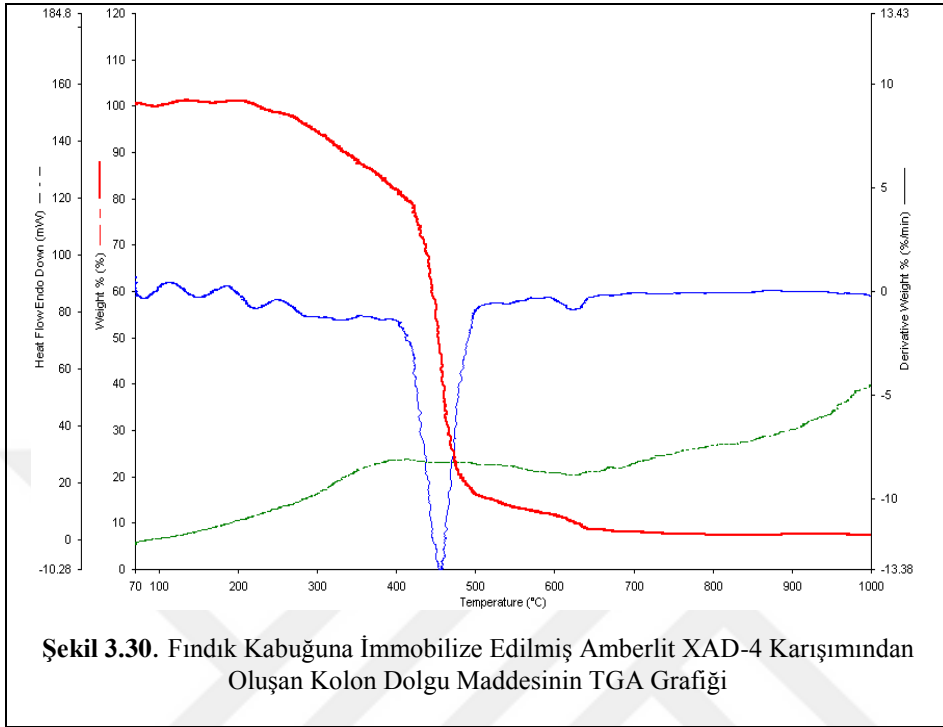
#### Gözenek Boyutu

Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A BET ile) :  $104.4462 \text{ Å}$

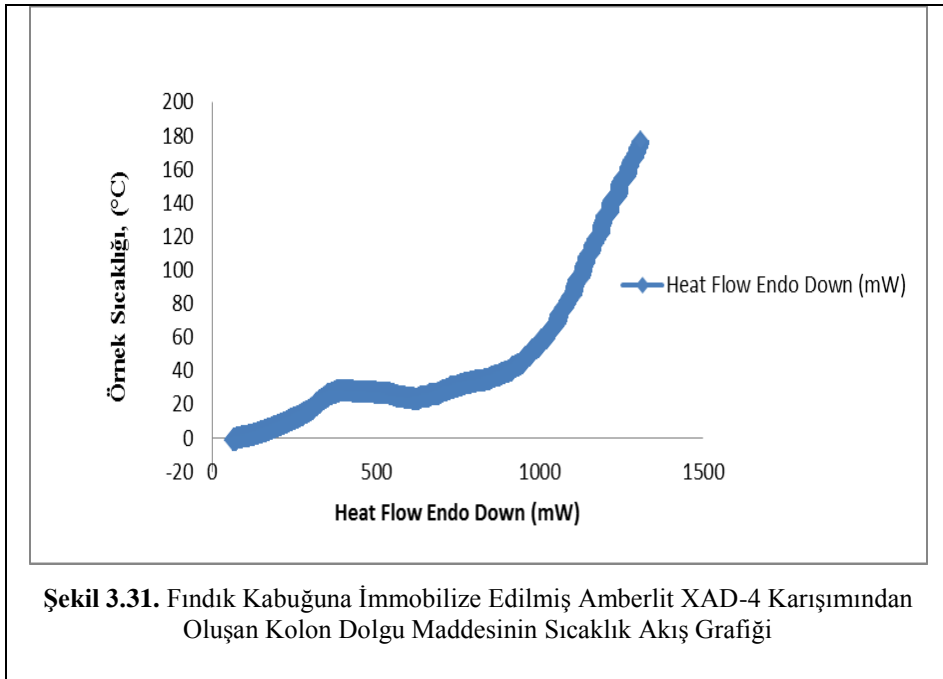
BJH Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A):  $171.733 \text{ Å}$

BJH Desorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A):  $92.952 \text{ Å}$

### 3.5.3.5. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin TGA analizi



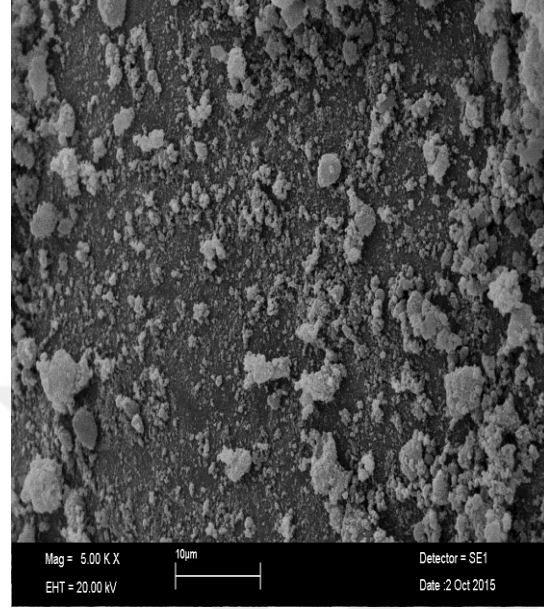
### 3.5.3.6. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin sıcaklık akışı analizi



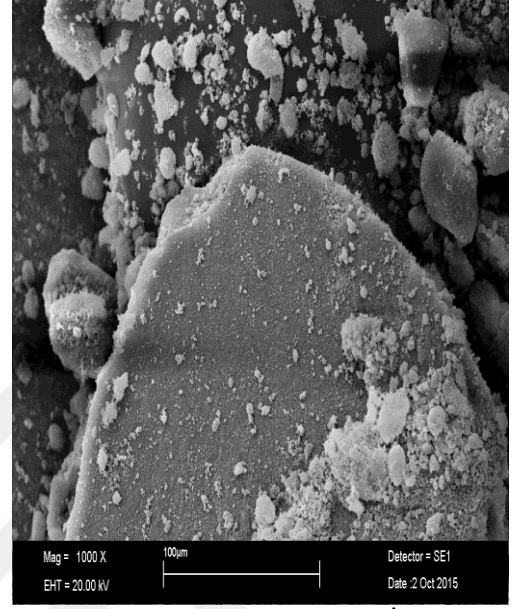


### 3.5.4. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları

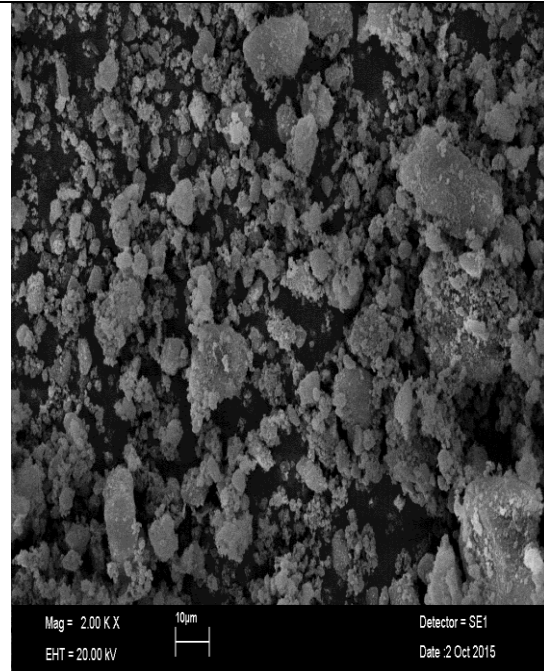
#### 3.5.4.1. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için SEM analizi



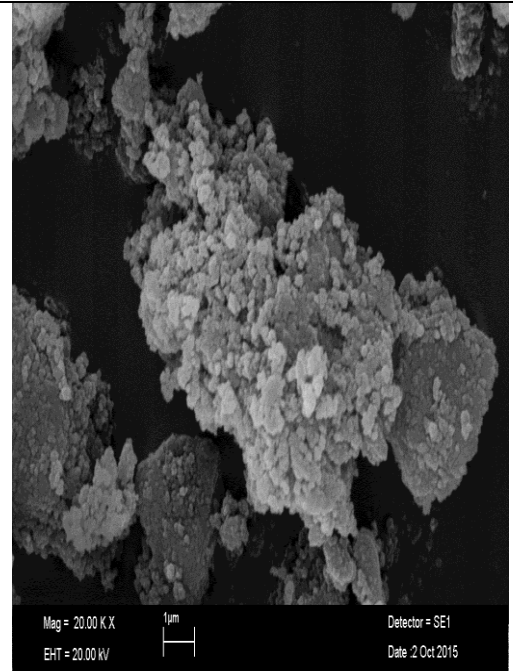
Şekil 3.32. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd için SEM Görüntüsü



Şekil 3.33. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Saf Kolon Cd için SEM Görüntüsü

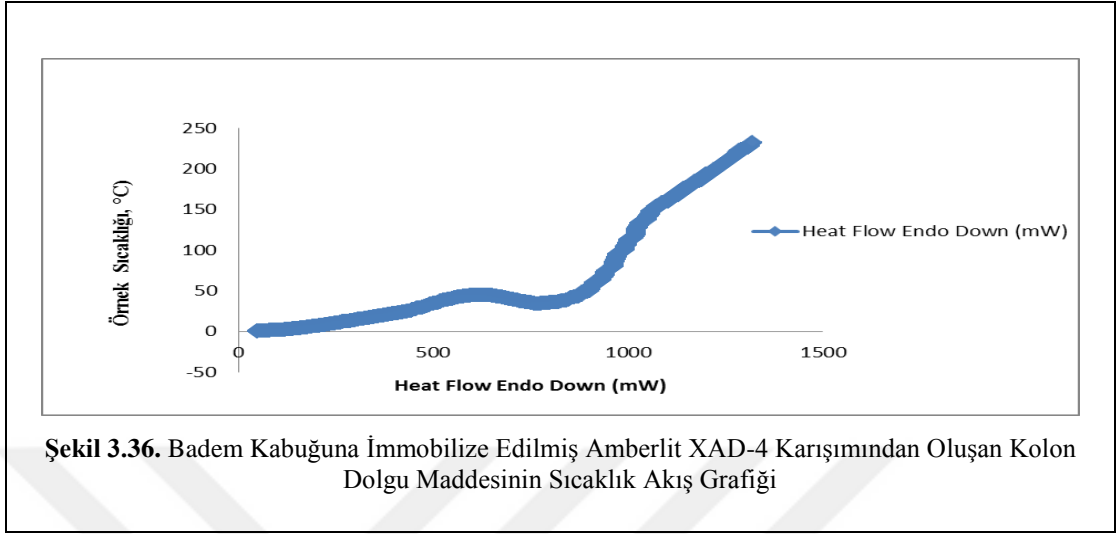


Şekil 3.34. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü



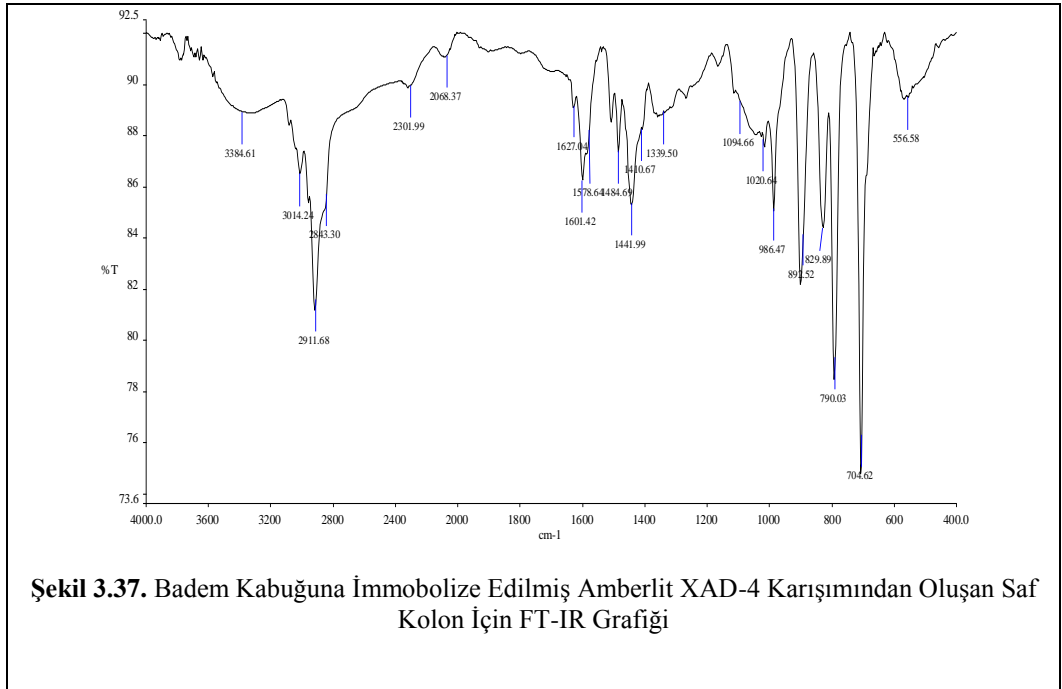
Şekil 3.35. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Cd Çözeltisi Geçirilmiş Kolonun SEM Görüntüsü

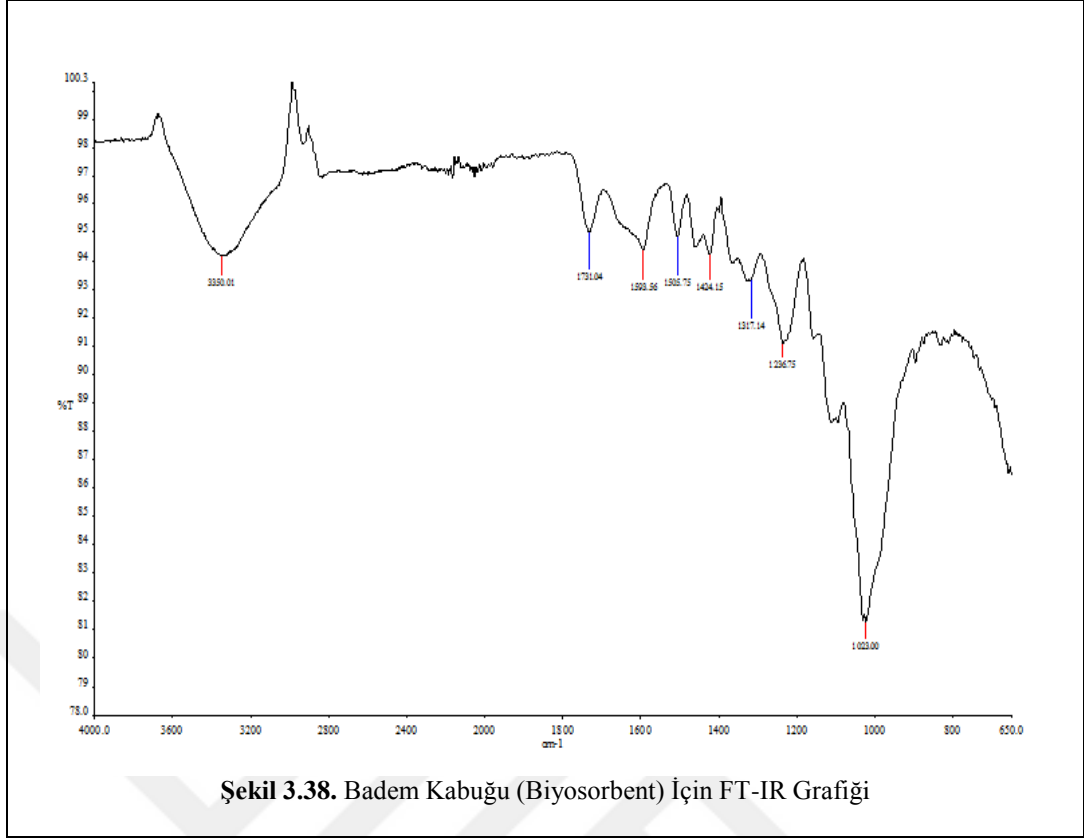
### 3.5.4.2. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin sıcaklık akışı analizi



### 3.5.4.3. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin FT-IR analizi

IR spektrumu yapıda fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını gösterir. Bu nedenle saf XAD-4 reçinesinin badem biyosorbenti ile immobilize edilmesiyle elde edilen karışımın saf hali, kullanılmış hali ve badem biyosorbenti için IR spektrumları ęekilmiřtir. Elde edilen spektrumlar aşağıdaki şekillerde sırasıyla verilmiştir.





#### 3.5.4.4. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesi için BET Analizi

##### Yüzey Alanı

Tek Nokta Yüzey Alanı,  $P/P_0 = 0.349514807$ :  $612.5222 \text{ m}^2/\text{g}$

BET Yüzey Alanı :  $396.9105 \text{ m}^2/\text{g}$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı :  $17.000 \text{ \AA}$  and  $3000.000 \text{ \AA}$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği:  $150.970 \text{ m}^2/\text{g}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Yüzey Alanı :  $17.000 \text{ \AA}$  ve  $3000.000 \text{ \AA}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının genişliği :  $374.3529 \text{ m}^2/\text{g}$

##### Gözenek Hacmi

Az Gözenekli Tek Noktalı Adsorpsiyonda Toplam Gözenek Hacmi :  $1185.563 \text{ \AA}$

Az Gözenekli Tek Noktalı Adsorpsiyonda Toplam Genişlik  $P/P_0 = 0.983395574$ :  $1.034915$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi :  $17.000 \text{ \AA}$  ve  $3000.000 \text{ \AA}$

BJH Adsorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği:  $0.639620 \text{ cm}^3/\text{g}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Hacmi :  $17.000 \text{ \AA}$  ve  $3000.000 \text{ \AA}$

BJH Desorpsiyonlu Gözeneklerde Birikmiş Yapının Genişliği :  $0.852408 \text{ cm}^3/\text{g}$

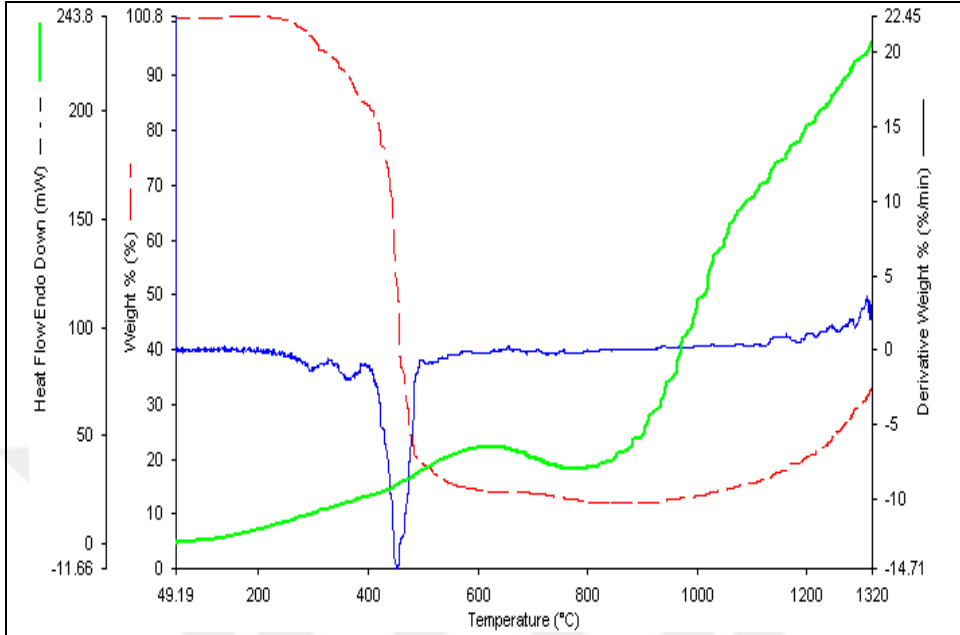
##### Gözenek Boyutu

Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A BET ile) :  $104.2970 \text{ \AA}$

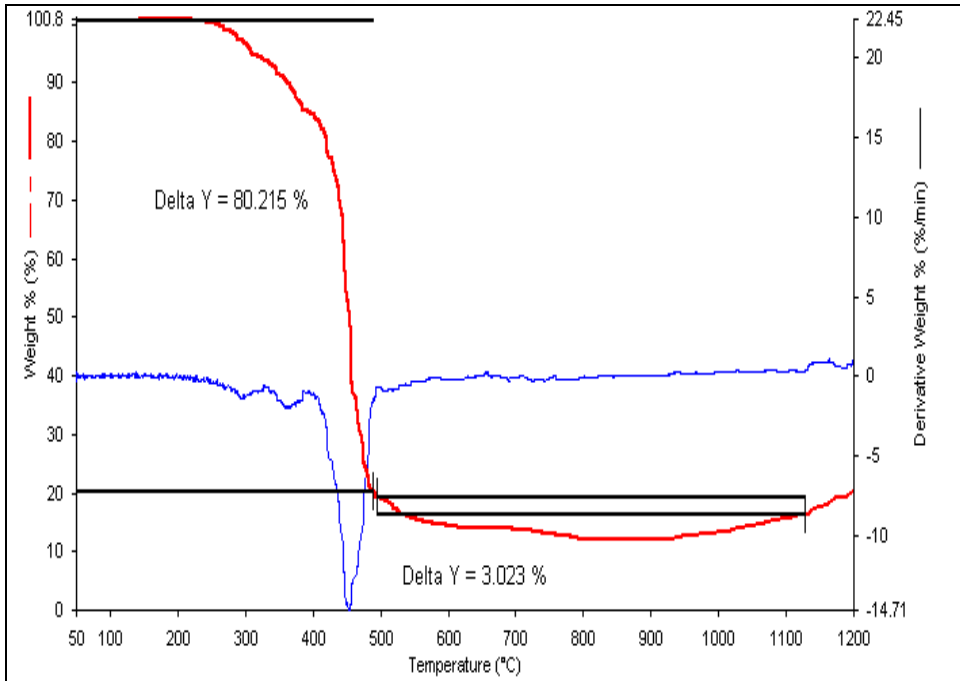
BJH Adsorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A):  $169.470 \text{ \AA}$

BJH Desorpsiyonun Ortalama Gözenek Genişliği (4V/A):  $91.081 \text{ \AA}$

### 3.5.4.5. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 kolon dolgu maddesinin TGA analizi



şekil 3.39. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin TGA Grafiği

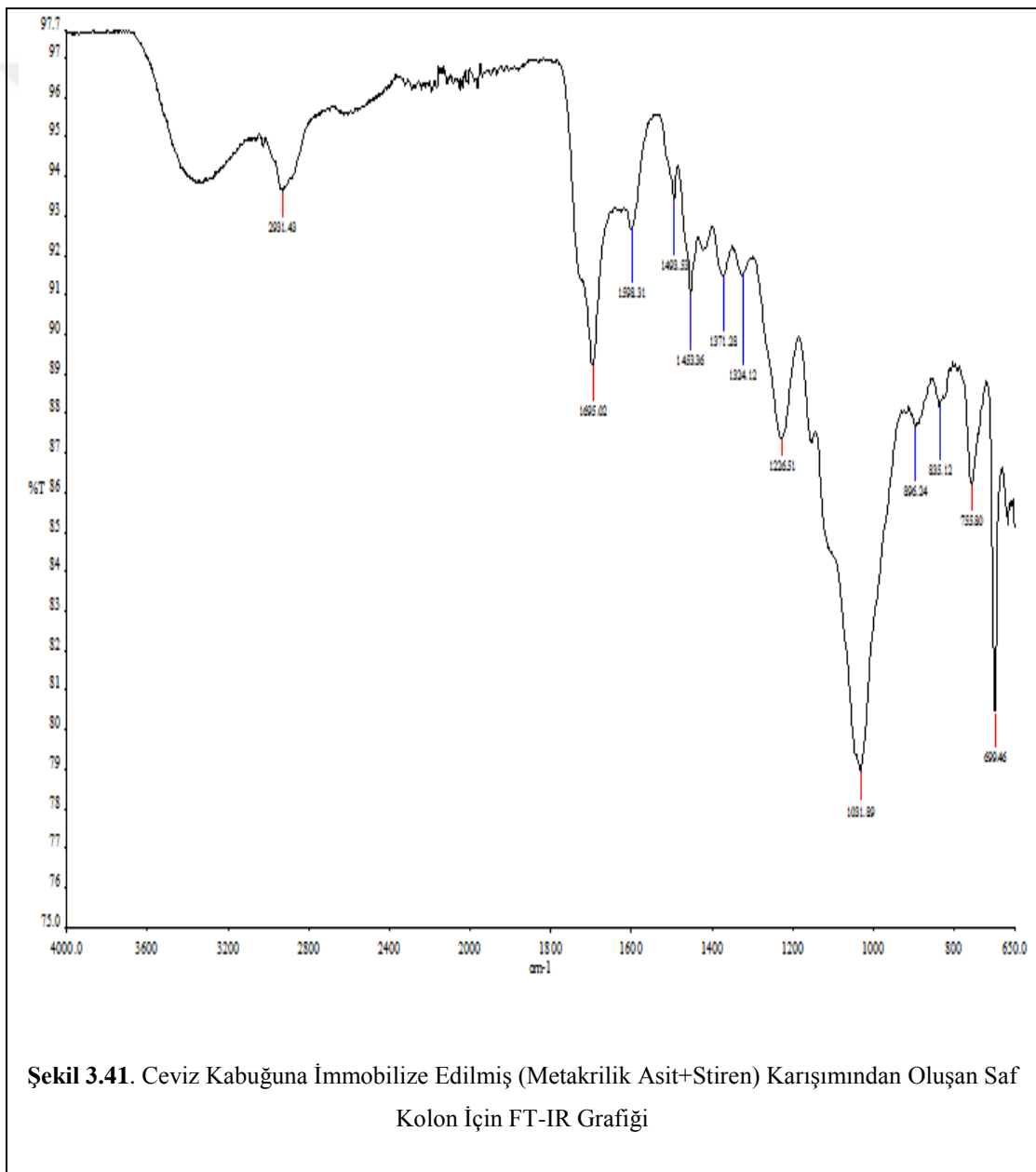


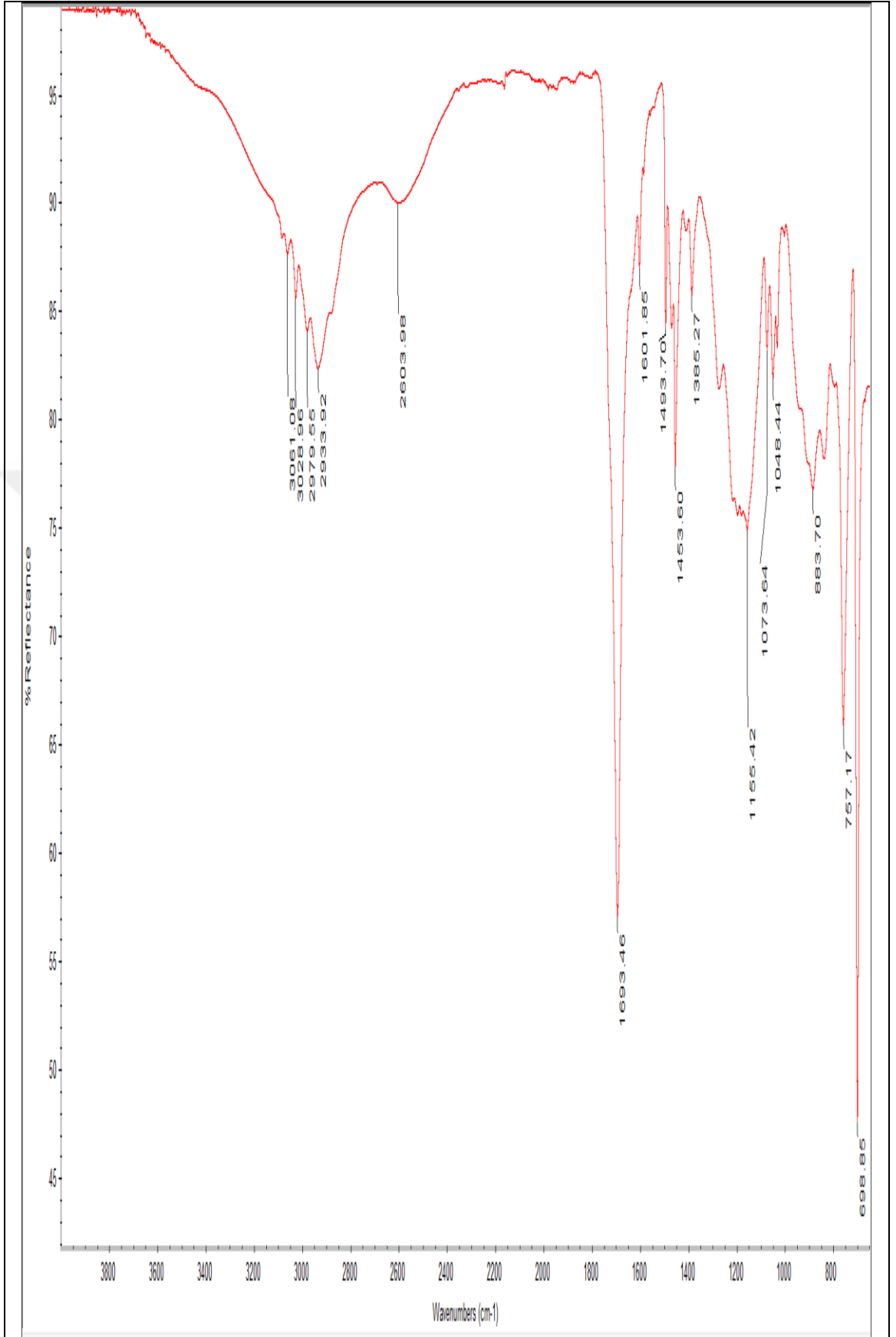
şekil 3.40. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımından Oluşan Kolon Dolgu Maddesinin TGA Grafiği

### 3.5.5. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (metakrilik asit+stiren ) kolon dolgu maddesi için yapılan analiz sonuçları

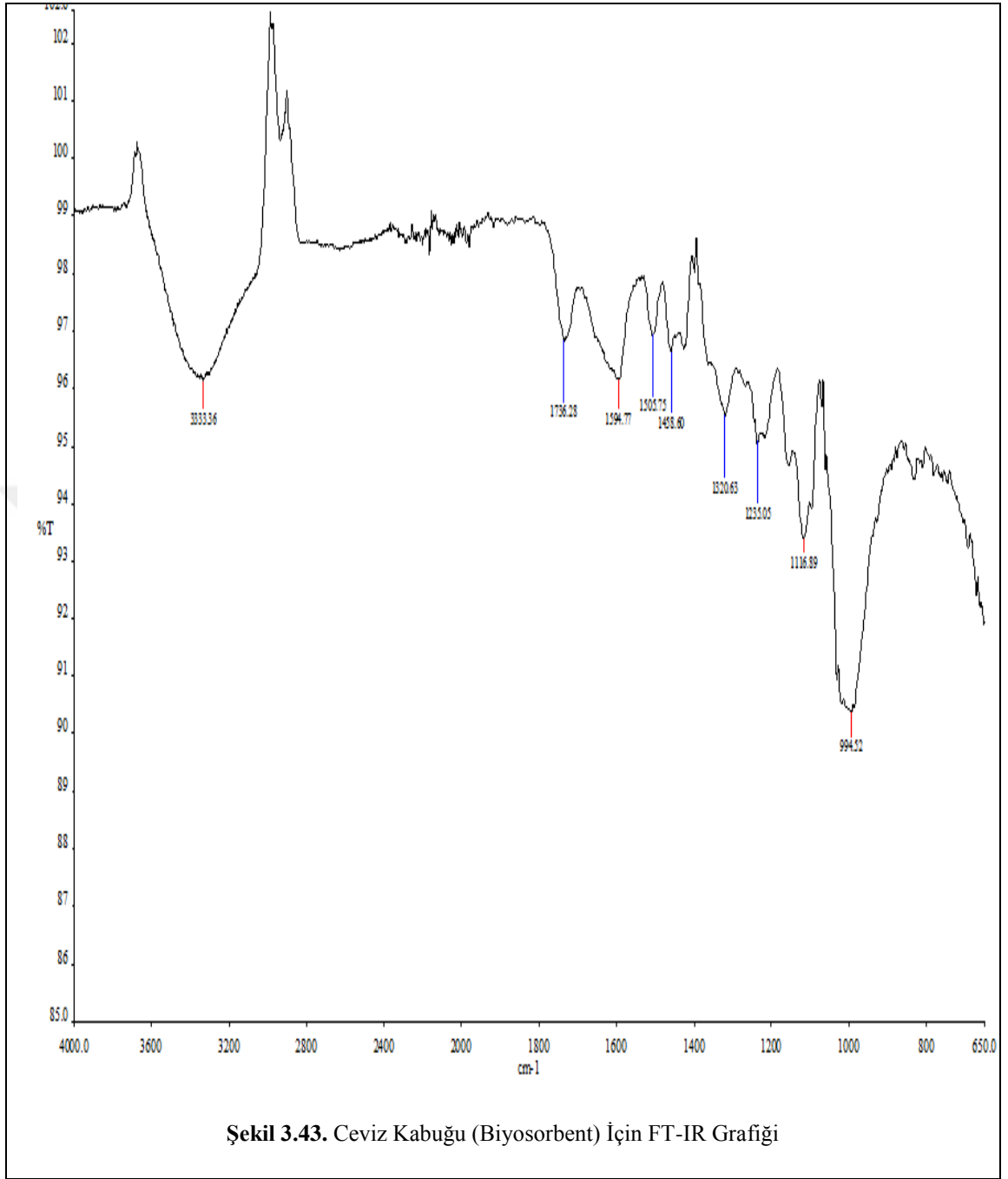
#### 3.5.5.1. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (metakrilik asit+stiren) saf kolon dolgu maddesi için FT-IR analizi

IR spektrumu yapıda fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını gösterir. Bu nedenle metakrilik asit+ stiren polimeri ile ceviz biyosorbenti ile immobilize edilmesiyle elde edilen karışımın saf hali, kullanılmış hali, biyosorbenti ve adsorbent için IR spektrumları çekilmiştir. Elde edilen spektrumlar aşağıdaki şekillerde sırasıyla verilmiştir.





Şekil 3.42. Metakrilik Asit+Stiren Adsorbenti İçin FT-IR Grafiği



### 3.6. Biyosorbent ve Adsorbent Karışımının Optimum Koşulları

#### 3.6.1. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için optimum pH'nın Cu ve Cd elementlerinde geri kazanma verimine etkisi

0,25 g biyosorbent ve 1,0 g adsorbentten oluşan kolondan pH 3,0-10,0 aralığında 2 ppm 50 mL Cu ve Cd çözeltileri geçirildi. Zenginleştirme çalışmamızda optimum geri kazanma veriminin en iyi olduğu en uygun pH değerleri seçilip bundan sonra optimum akış hızına geçilecektir.

### **3.6.2. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için optimum akış hızının geri kazanma verimine etkisi**

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine etkisini incelemek amacıyla biyosorbent ve adsorbent karışımından geçirilen 2 ppm 50 mL hacmindeki Cu ve Cd çözeltiler için akış hızı 1-8 mL/dk aralığında olacak şekilde peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yararlanarak zenginleştirme çalışmamızda geri kazanma veriminin en iyi olduğu en yüksek akış hızı değerleri tespit edilecektir.

### **3.6.3. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için optimum biyosorbent miktarının geri kazanma verimine etkisi**

Biyosorbente immobilize edilmiş adsorbent miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan 0,150, 0,250, 0,300, 0,350, 0,400, 0,450 g biyosorbent olarak kullanacağımız biyosorbent (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) tartılarak belli aşamalar uygulanıp adsorbent (Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + Stiren polimeri) ve biyosorbent (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) karışımları kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd çözeltileri en uygun pH'larda geçirildi. Sonra, biyosorbentte tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanma verimine biyosorbent ile adsorbent karışımında biyosorbent etkisi belirlenecektir.

### **3.6.4. Biyosorbent ve adsorbent karışımında adsorbent miktarının geri kazanma verimine etkisi**

Biyosorbente (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) immobilize edilmiş adsorbent (Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + Stiren polimeri) miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan biyosorbent (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) için optimum tayin edilen miktarda alınıp Cu ve Cd için biyosorbent sabit tutularak 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 gram adsorbent (Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + Stiren polimeri) tartılarak herbiri için ayrı ayrı aşamalardan geçirilip hazırlanan karışım kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd çözeltileri en uygun pH'ya



ayarlandı ve kolondan en uygun akış hızlarında geçirildi. Sonra adsorbente tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltilerdeki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanım verimine biyosorbent ile adsorbent karışımında adsorbent etkisi belirlenecektir.

### **3.6.5. Biyosorbent ve adsorbent karışımında çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisi**

Biyosorbente (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) immobilize edilmiş adsorbent (Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + Stiren polimeri) karışımından geçirilen örnek çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla, ayrı ayrı Cd(II) ve Cu(II) için 2 ppm içeren çözeltilerden 25, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun optimum şartlarda geçirildi. Biyosorbente tutunan Cd(II) ve Cu(II) 5 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltilerdeki Cd(II) ve Cu(II) iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanım verimine biyosorbent ile adsorbent karışımında hacim etkisi belirlenecektir.

### **3.6.6. Biyosorbent ve adsorbent karışımı için elüent türü derişiminin geri kazanım verimine etkisi**

Biyosorbent (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) immobilize edilmiş adsorbent (Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + Stiren polimeri) dolgulu kolonda tutunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla Cu(II) ve Cd(II) için en uygun optimum şartlarda örnek çözeltiler kolondan geçirilmiştir. Elüasyon işleminde 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HCl ve 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HNO<sub>3</sub> ile geri kazanım değerlerinin hangi asit derişiminde (HCl ve HNO<sub>3</sub>) kantitatif sonuçlar elde edildiğine bakıldı. Cu ve Cd için en uygun elüe edici bu şekilde belirlenecektir.

### **3.6.7. Biyosorbent ve adsorbent karışımı üzerine yabancı iyonların etkisi**

Gerçek örneklerde eser metallerin tayin edilmesi yabancı iyonların matriks etkisi yapmasından dolayı zorlaşmaktadır. Matriks etkisini incelemek için su örneklerinde yer alan Na<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> iyonlarının Cu(II) ve Cd(II) analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Farklı derişimlerde bu iyonların yer aldığı model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanıp geri kazanım değerleri incelendi.

### **3.6.8. Kolonun tekrarlanabilirliği**

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesi oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla 2 ppm Cu ve Cd zlteleri hazırlandı. Hazırlanan bu zlti daha önce belirlenen optimum koşullarda biyosorbente (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) immobilize edilmiş adsorbent (Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + Stiren polimeri) karışımı içeren dolgulu kolon üzerinden belirlenen optimum koşullar içerisinde 10 defa geçirildi. Yapılan bu işlemle optimum tekrarlanabilirlik belirlenildi.

### **3.6.9. Yöntemin kesinliği**

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin kesinliği incelendi.

### **3.6.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması**

Yöntem Atık su, Musluk suyu, Van Gölü suyu, Tuz Kuyusu (Erbine) ve Billoris kaplıca suyu rneklarine uygulanıldı.

### **3.6.11. Standart referans maddenin analize hazırlanması**

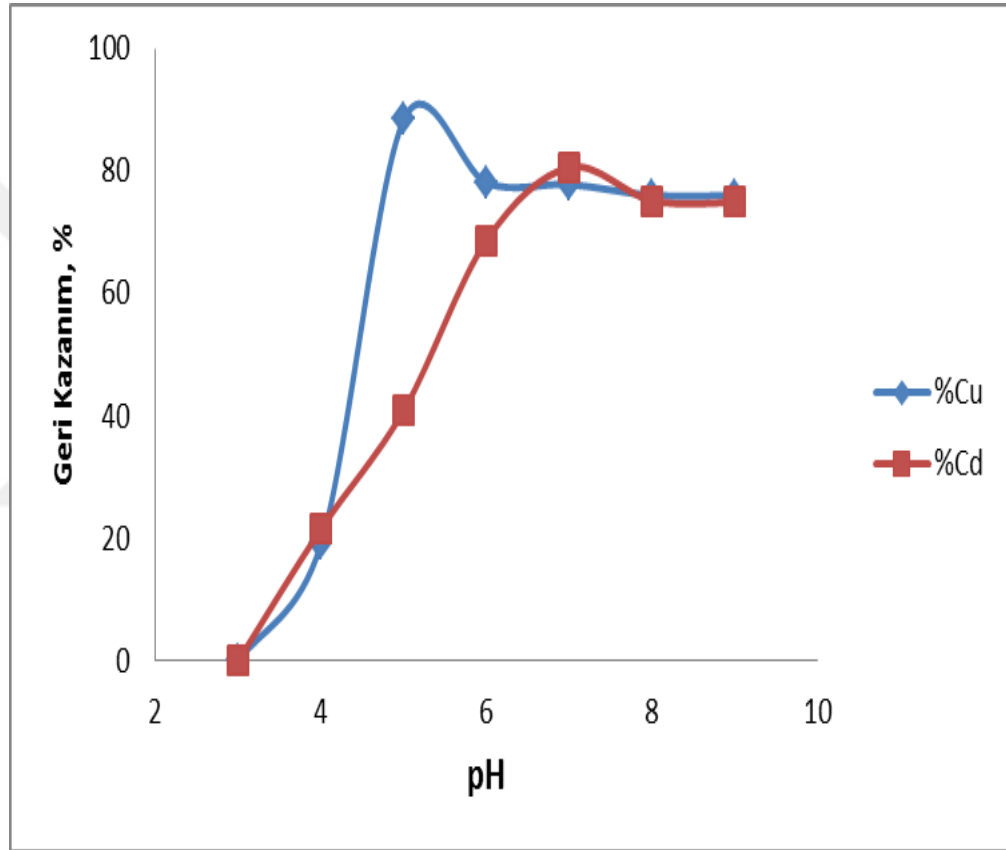
Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 0,535 g BCR-670 Aquatic Plant Sample zerine 10 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında znrleştirme işlemi yapıldı. znrleştirme işlemi yapıldıktan sonra Cu(II) ve Cd(II) iyonu için optimum pH olacak şekilde ayarlanıp hacim 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan rnekler biyosorbente (Ceviz kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu, Fındık kabuğu, Badem kabuğu) immobilize edilmiş adsorbent (Amberlit XAD-4, Metakrilik asit + Stiren polimeri) dolgulu kolondan optimum koşullarda geçirildi. Kolonda alıkona Cu(II) ve Cd(II) iyonunu geri almak için optimum elüent (HCl veya HNO<sub>3</sub>) kullanılarak alındı ve numuneler AAS ile tayin edildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları

#### 4.1.1. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH'ın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

0,25 g Ceviz kabuğu ve 1,0 g Amberlite XAD-4'ten oluşan kolondan pH= 3,0-10,0 aralığında 2ppm 50mL Cu ve Cd çözeltileri geçirildi. Sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir.

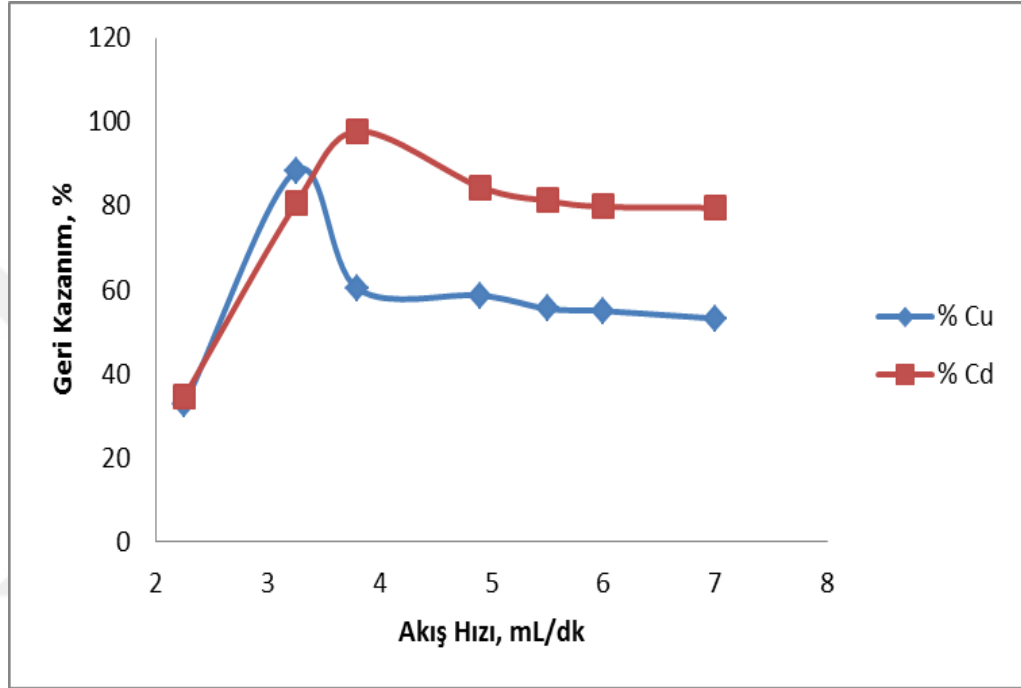


Şekil 4.1. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH'ın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Sonuçlardan ceviz için bakırın pH 5,0 ve kadmiyumun için ise pH 7,0'de kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Bu verilerden yararlanılarak zenginleştirme çalışmamızda optimum geri kazanma veriminin en uygun pH değeri Cu için pH 5,0 ve Cd için ise pH 7,0 seçilmiştir. Bundan sonra yapılacak Ceviz çalışmalarında bakır için optimum pH'ın 5,0 ve kadmiyum için ise pH 7,0 üzerinden devam edilmesi uygun görülmüştür.

#### 4.1.2. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının cu ve cd geri kazanım verimine etkisi

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine etkisini incelemek amacıyla ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit XAD-4 karışımından geçirilen 50 mL hacmindeki Cu ve Cd çözeltileri için akış hızı 1-8 mL/dk aralığında olacak şekilde peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.2'te verilmiştir.



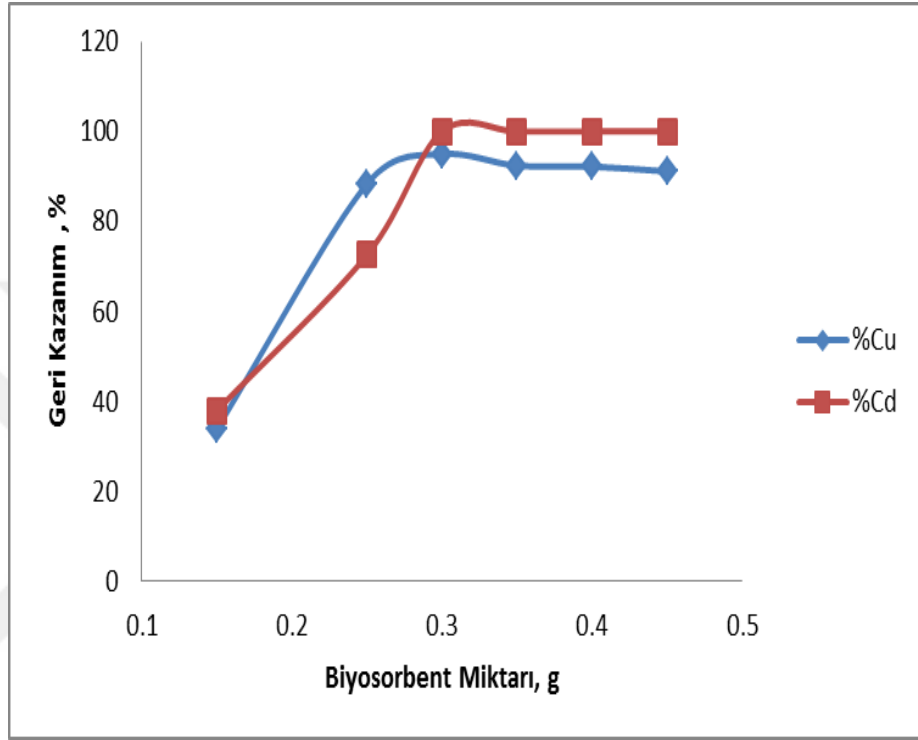
Şekil 4.2. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Sonuçlardan yararlanarak zenginleştirme çalışmamızda geri kazanma veriminin en iyi olduğu en yüksek akış hızı değerleri tespit edilip ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit XAD-4 karışımında Cu için akış hızı 2,5 mL/dk ve kadmiyum için ise 3,80 mL/dk seçilmiştir.

#### 4.1.3. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan 0,150, 0,250, 0,300, 0,350, 0,400, 0,450 g biyosorbent olarak kullanacağımız ceviz kabuğu tartılarak belli aşamalar uygulanıp ceviz kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımları kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'lar olan Cu için

pH 5,0 ve Cd için ise pH 7,0'ye ayarlandı ve kolondan Cu için 3.25 mL/dk akış hızında ve Cd için ise 3.80 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Sonra, biyosorbentte tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanma verimine biyosorbent olarak kullanılan ceviz kabuğu ile Amberlit XAD-4 karışımında biyosorbent etkisi şekil 4.3'te verilmiştir.



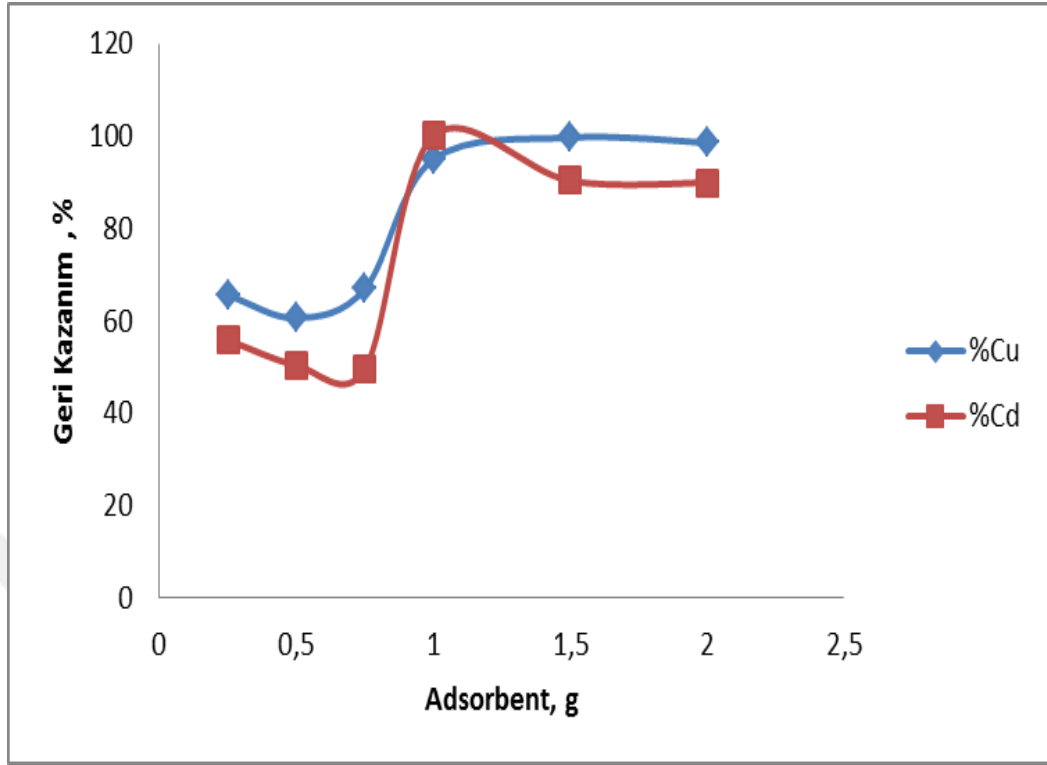
Şekil 4.3. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.3 incelendiği zaman Cu ve Cd için için optimum biyosorbent miktarının 0,300 gram olduğu görülecektir.

#### 4.1.4. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan biyosorbent olarak ceviz kabuğu Cu ve Cd için 0,300 gram alınıp Cu ve Cd için biyosorbent sabit tutularak 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 gram adsorbent olarak kullandığımız amberlit XAD-4 tartılarak herbiri için ayrı ayrı aşamalardan geçirilip hazırlanan karışım kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'ya ayarlandı ve kolondan en uygun akış hızlarında geçirildi. Sonra adsorbente tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS

ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanma verimine Amberlit XAD-4 ve ceviz karışımında adsorbent etkisi Şekil 4.4'te verilmiştir.

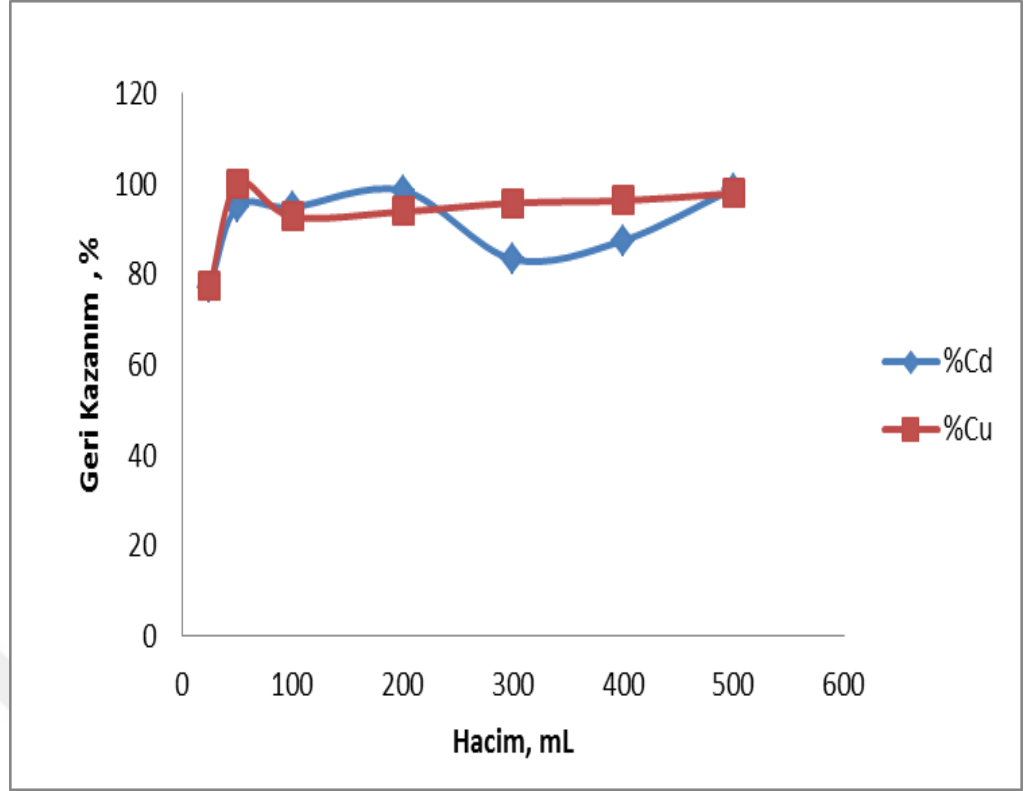


Şekil 4.4. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.4 incelendiğinde Cu için optimum adsorbent 1,5 gram Amberlit XAD-4 ve Cd için ise optimum adsorbent 1,0 gram Amberlit XAD-4 olarak görülecektir.

#### 4.1.5. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözelti hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımından geçirilen örnek çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla, ayrı ayrı Cd(II) ve Cu(II) için 2 ppm içeren çözeltilerden 25, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun şartlarda (Cu(II) için pH 5,0 3,25 mL/dk akış hızı, 0,300 g ceviz, 1,5 g Amberlit XAD-4 ve Cd(II) için ise pH 7,0 , 3,80 mL/dk akış hızı, 0,300 g ceviz, 1,0 gram Amberlit XAD-4) süzüldü. Biyosorbente tutunan Cd(II) ve Cu(II) 5 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltideki Cd(II) ve Cu(II) iyonları AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir.



**Şekil 4.5.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözelti Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.5 incelendiğinde Cu için 50 mL ve Cd için ise 200 mL hacim en uygun hacim olduğu görülmüştür.

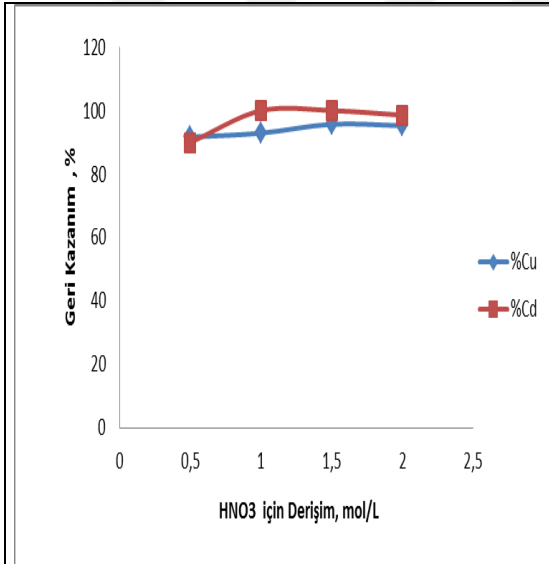
#### 4.1.6. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Biyosorbent dolgulu kolonda tutunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla Cu için pH 5,0, akış hızı 3,25 mL/dk, 0,300 g ceviz, 1,5 g Amberlit XAD-4, 50 mL Hacim ve Cd için ise pH 7,0, akış hızı 3,80 mL/dk, 0,300 g ceviz, 1,0 g Amberlit XAD-4, 200 mL hacmindeki örnek çözeltiler belirlenilen şartlarda kolondan geçirilmiştir. Elüasyon işlemi için elüent türü derişimi ve hacmi Tablo 4.1. verilmiştir. Elüasyon işleminde 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M HCl ve 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M HNO<sub>3</sub> ile geri kazanım değerlerinin HCl derişiminde kantitatif olmadığı gözlenirken HNO<sub>3</sub>'te ise konsantrasyon değerlerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Cu(II) iyonlarının pH 5.0 ve Cd için ise pH 7,0'de geri kazanma verimine elüent türü, derişimin etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, düşük hacim ve düşük

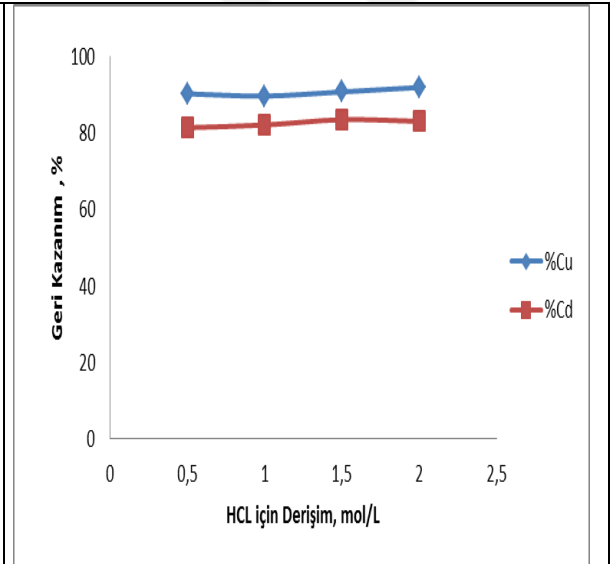
konsantrasyonda, maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı asit çözeltisi Cu için 5 mL 1,5 M HNO<sub>3</sub> ve Cd için ise 5 mL 1,5 M HNO<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

| Elüasyon Çözelti Türü | Elüasyon Çözelti Derişimi (mol/L) | Elüasyon Çözelti Hacmi (mL) | Cu(II) için Geri Kazanım Verimi (%) | Cd(II) için Geri Kazanım Verimi (%) |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| HCl                   | 0.5                               | 5                           | 90,32                               | 81,48                               |
|                       | 1.0                               | 5                           | 89,75                               | 82,16                               |
|                       | 1.5                               | 5                           | 90,82                               | 83,56                               |
|                       | 2.0                               | 5                           | 91,99                               | 83,11                               |
| HNO <sub>3</sub>      | 0.5                               | 5                           | 91,64                               | 89,96                               |
|                       | 1.0                               | 5                           | 92,89                               | 99,98                               |
|                       | 1,5                               | 5                           | 95,70                               | 100,00                              |
|                       | 2.0                               | 5                           | 95,23                               | 98,56                               |



**Şekil 4.6.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HNO<sub>3</sub> Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi



**Şekil 4.7.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HCl Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Tablo 4.1, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 incelendiğinde en uygun elüentin Cu ve Cd için 1,5 M HNO<sub>3</sub> olduğu görülmektedir.



#### 4.1.7. Yabancı iyonların etkisi

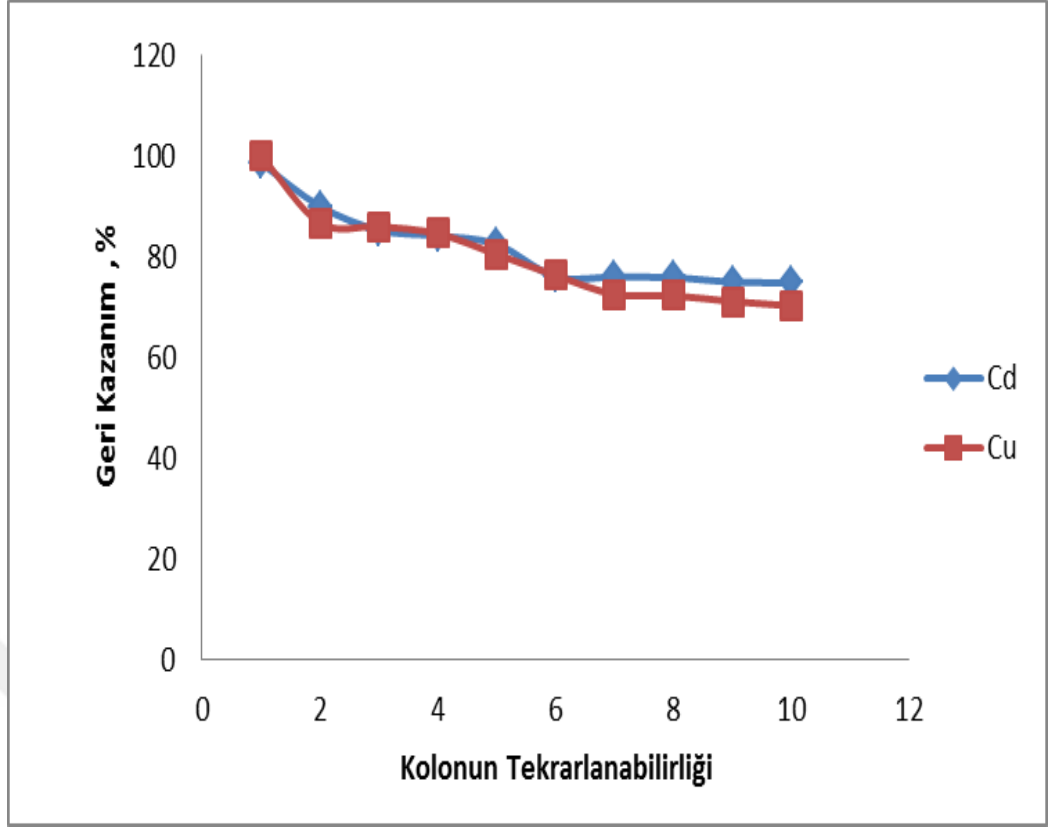
Gerçek örneklerde eser metallerin tayin edilmesi yabancı iyonların matriks etkisi yapmasından dolayı zorlaşmaktadır. Matriks etkisini incelemek için su örneklerinde yer alan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  iyonlarının Cu(II) ve Cd(II) analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Farklı derişimlerde bu iyonların yer aldığı model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanıp geri kazanım değerleri incelendi.

**Tablo 4.2.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

| İyon               | Eklenen Tuzu  | Derişim (mg/L) | Cu(II) için Geri Kazanım (%) | Cd(II) için Geri Kazanım (%) |
|--------------------|---|----------------|------------------------------|------------------------------|
| $\text{Na}^+$      | NaCl  | 10000          | 98,32 ± 1,23                 | 85,00 ± 2,11                 |
| $\text{Fe}^{3+}$   | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                            | 50             | 98,21 ± 1,19                 | 96,49 ± 1,48                 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$              | 50             | 98,15 ± 1,32                 | 86,19 ± 1,98                 |
| $\text{Mg}^{2+}$   | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 5000           | 98,04 ± 1,16                 | 96,60 ± 1,95                 |
| $\text{Co}^{2+}$   | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 50             | 98,02 ± 1,17                 | 99,89 ± 1,45                 |
| $\text{Ca}^{2+}$   | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$             | 3000           | 98,07 ± 1,56                 | 99,82 ± 1,24                 |
| $\text{F}^-$       | KF  | 1000           | 97,94 ± 1,26                 | 87,87 ± 1,99                 |

#### 4.1.8. Kolonun tekrarlanabilirliği

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanılmaya meyilli olması oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla 2 ppm Cu ve Cd çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti daha önce belirlenen optimum koşullarda Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 kolon dolgu maddesi için belirlenen optimum koşullarda Cu ve Cd çözeltileri 10 defa geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8. Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

#### 4.1.9. Yöntemin kesinliği

Optimum koşullar belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin kesinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te verilmektedir

Tablo 4.3. Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları

| Element | (%) $R \pm t s/\sqrt{N}$ | % Bağlı Standart Sapma |
|---------|--------------------------|------------------------|
| Cd      | 98,5 $\pm$ 3,89          | 6,73                   |
| Cu      | 100,0 $\pm$ 4,57         | 7,91                   |

% 95 Güven Seviyesinde N=3

#### 4.1.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması

Yöntem Atık Su, Musluk Suyu, Van Gölü Suyu, Tuz Kuyusu (Erbine) ve Billoris Kaplıca Suyu örneklerine uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te verilmektedir.

**Tablo 4. 4** Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi

| Su Örneği (µg/mL)        | Cd için Geri Kazanım Verimi, % | Cu için Geri Kazanım Verimi, % |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Atık Su                  | T.E                            | 98.13 ± 1,17                   |
| Van Gölü Suyu            | T.E                            | 96.39 ± 1,39                   |
| Çeşme Suyu               | T.E                            | 98.25 ± 1,21                   |
| Tuz Kuyusu (Erbine) Suyu | T.E                            | 90.75 ± 1,89                   |
| Billoris Kaplıca Suyu    | T.E                            | 75.13 ± 1,96                   |

% 95 güven seviyesinde N=3, T.E: Tespit Edilemedi.

#### 4.1.11. Geliştirilen yöntem standart referans maddenin uygulanması

Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 0,535 g BCR-670 Aquatic Plant örneği üzerine 10 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Cu iyonu için pH=5,00 ve Cd iyonu için ise pH=7,00 olacak şekilde ayarlanıp hacim 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, Cu metali için 0,300 g biyosorbent ve 1,5 g Amberlit XAD-4 karışımını içeren kolondan 3,25 mL/dk akış hızında kadmiyum için ise 0,300 g biyosorbent ve 1,0 g Amberlit XAD-4 karışımını içeren kolondan 3,80 mL/dk akış hızında geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II) iyonunu geri almak için 1,5 M 5 mL HNO<sub>3</sub> ve Cd(II) iyonunu geri almak için 1,5 M 5 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'te verilmiştir.

**Tablo 4.5.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi

| Metal İyonlar | Derişim           |               |
|---------------|-------------------|---------------|
|               | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer |
| Cd (II) (ppb) | 75,5 ± 2,50       | 74,03 ± 0,98  |
| Cu (II) (ppm) | 1,82 ± 0,30       | 1,75 ± 0,46   |

%95 Güven Seviyesinde N=3 değerinin ortalamasıdır.

#### 4.1.12. Gözlenebilme sınırı

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 12 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katı ve on katı esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.6’da verilmiştir.

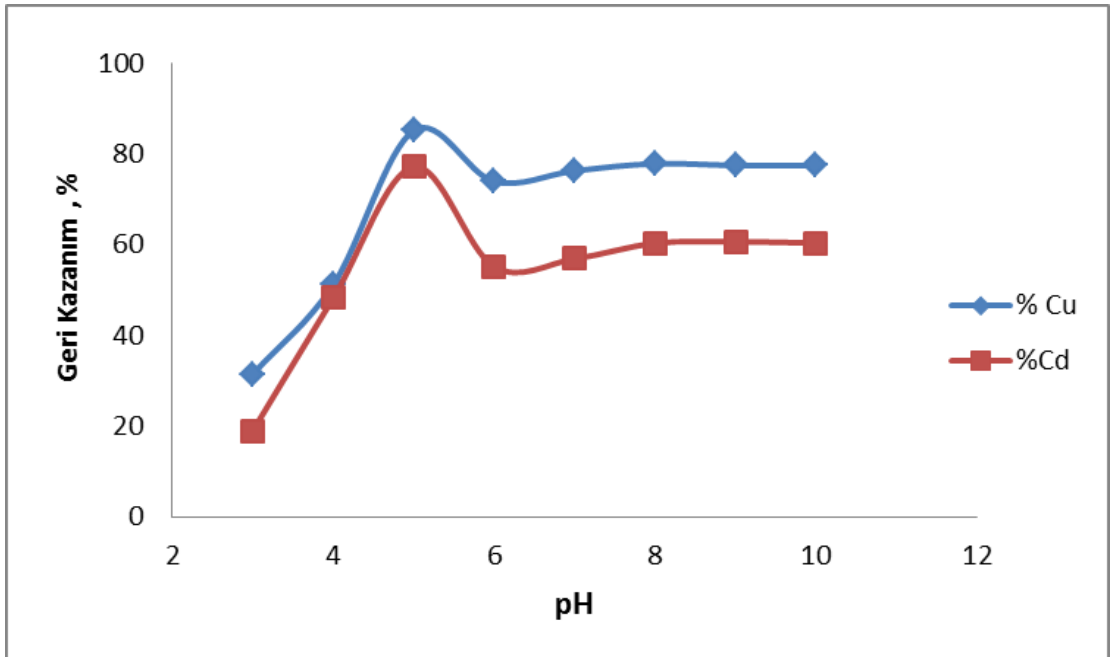
**Tablo 4.6.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı

| Element | LOD (ppb) | LOQ (ppb) |
|---------|-----------|-----------|
| Cu(II)  | 5,82      | 19,4      |
| Cd(II)  | 1,29      | 4,3       |

#### 4.2. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları

##### 4.2.1. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH'nın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Bu aşamada 0,25 g Siirt fıstığı kabuğu ve 1,0 g Amberlite XAD-4'ten oluşan kolondan pH= 3,0-10,0 aralığında 2 ppm 50 mL Cu ve Cd çözeltileri geçirildi. Sonuçlar Şekil 4.9’da verilmiştir.



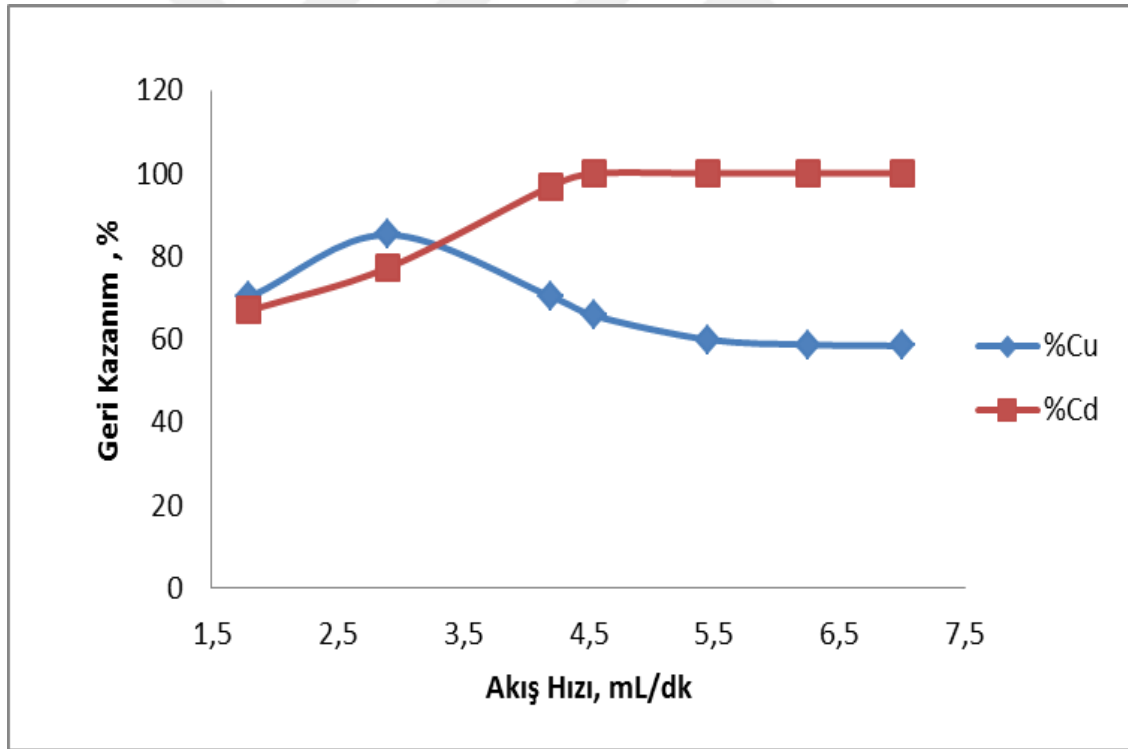
**Şekil 4.9.** Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH'nın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Sonuçlardan Siirt fıstığı için bakırın pH 5,0 ve kadmiyumun için de pH 5,0'te kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Bu verilerden yararlanılarak zenginleştirme çalışmamızda optimum geri kazanma veriminin en uygun pH değeri Cu ve Cd için pH 5,0 seçilmiştir. Bundan sonra yapılacak Siirt fıstığı çalışmalarında bakır ve kadmiyum için optimum pH'ın 5,0 üzerinden devam edilmesi uygun görülmüştür.

#### 4.2.2. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının

##### Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine etkisini incelemek amacıyla Siirt fıstığı kabuğuna immobilize edilmiş amberlit XAD-4 karışımından geçirilen 50 mL hacmindeki Cu ve Cd çözeltiler için akış hızı 1-8 mL/dk aralığında olacak şekilde peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir.

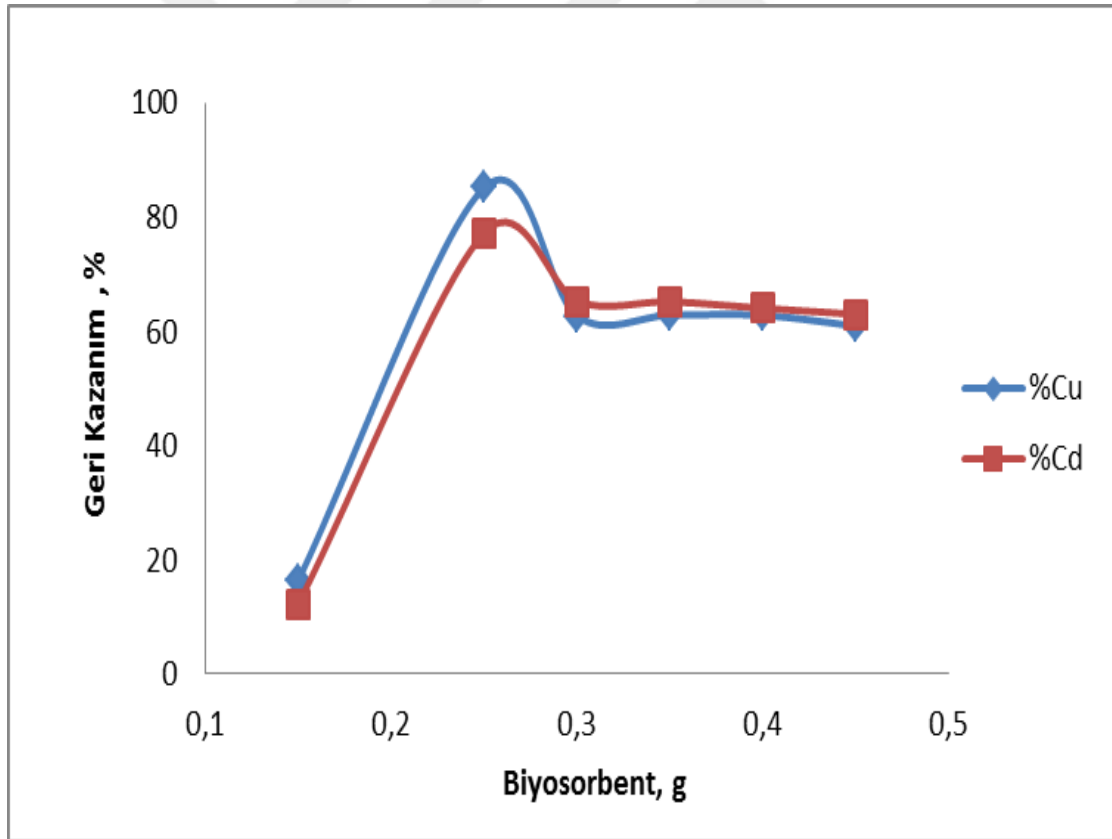


Şekil 4.10. Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Sonuçlardan yararlanarak zenginleştirme çalışmamızda geri kazanma veriminin en iyi olduğu en yüksek akış hızı değerleri tespit edilip Siirt fıstığı kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu için akış hızı 2,90 mL /dk ve Cd için ise 4,55 mL /dk seçilmiştir

#### 4.2.3. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan 0,150, 0,250, 0,300, 0,350, 0,400, 0,450 g biyosorbent olarak kullanacağımız Siirt fıstığı kabuğu tartılarak belli aşamalar uygulanıp Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımları kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'lar olan Cu ve Cd için pH 5,0'e ayarlandı ve kolondan Cu için 2,90 mL /dk akış hızında ve Cd için ise 4,55 mL /dk akış hızıyla geçirildi. Sonra, biyosorbentte tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimine biyosorbent olarak kullanılan Siirt fıstığı kabuğu ile Amberlit XAD-4 karışımında biyosorbent etkisi Şekil 4.11'de verilmiştir.

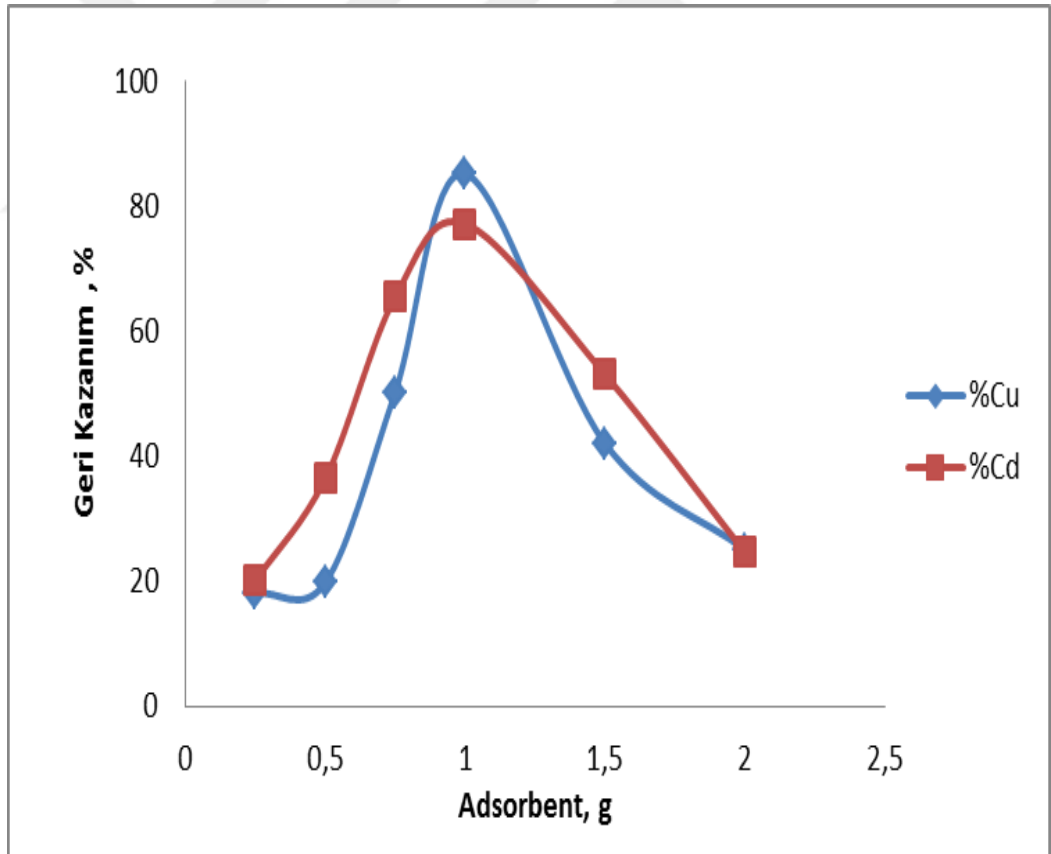


Şekil 4.11. Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.11 incelendiği zaman Cu ve Cd için optimum biyosorbent miktarının 0,25 gram olduğu görülmektedir.

#### 4.2.4. Siirt fıstığı kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Siirt Fıstığı kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan biyosorbent olarak Siirt fıstığı kabuğu Cu ve Cd için 0,25 gram alınıp Cu ve Cd için biyosorbent sabit tutularak 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 gram adsorbent olarak kullandığımız Amberlit XAD-4 tartılarak herbiri için ayrı ayrı aşamalardan geçirilip hazırlanan karışım kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'ya ayarlandı ve kolondan en uygun akış hızlarında geçirildi. Sonra adsorbente tutunan analit, 5 mL 0.5 M HCl ile kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanma verimine Amberlit XAD-4 ve Siirt fıstığı kabuğu karışımında adsorbent etkisi Şekil 4.12'te verilmiştir.

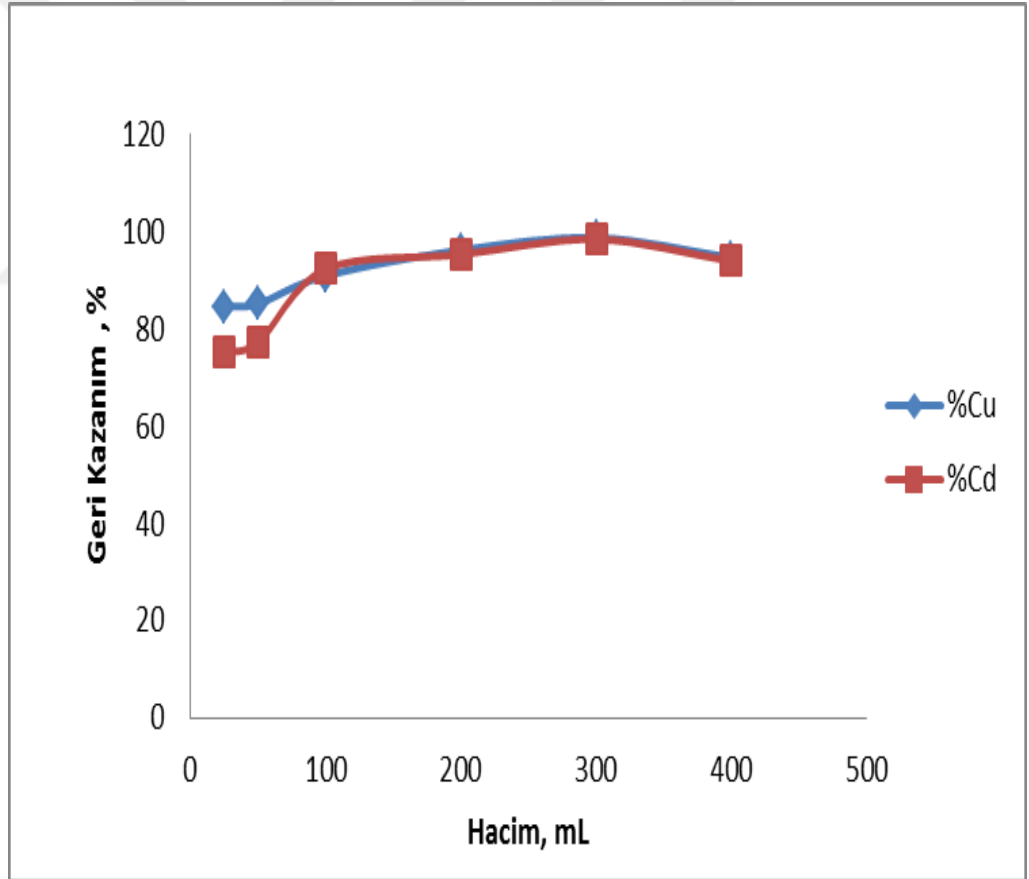


Şekil 4.12. Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.12 incelendiğinde Cu için optimum adsorbent 1,0 gram Amberlit XAD-4 ve Cd için de optimum adsorbent 1,0 gram Amberlit XAD-4 olarak görülecektir.

#### 4.2.5. Siirt fıstığı kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözeltili hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımından geçirilen örnek çözeltili hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla, ayrı ayrı Cd(II) ve Cu(II) için 2 ppm içeren çözeltiden 25, 50, 100, 200, 300, 400 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun şartlarda (Cu(II) için pH 5, 2,90 mL /dk akış hızı, 0,25 g Fıstık, 1,0 g Amberlit XAD-4 ve Cd(II) için ise pH 5,0 , 4,55 mL /dk akış hızı, 0,25 g Fıstık, 1,0 gram amberlit XAD-4) geçirildi. Biyosorbente tutunan Cd(II) ve Cu(II) 5 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltideki Cd(II) ve Cu(II) iyonları AAS ile tayin edildi. Çözeltili hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi şekil 4.13'te verilmiştir.



şekil 4.13. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözeltili Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

şekil 4.13 incelendiğinde Cu ve Cd için 300 mL hacim en uygun hacim olduğu görölmüştür.

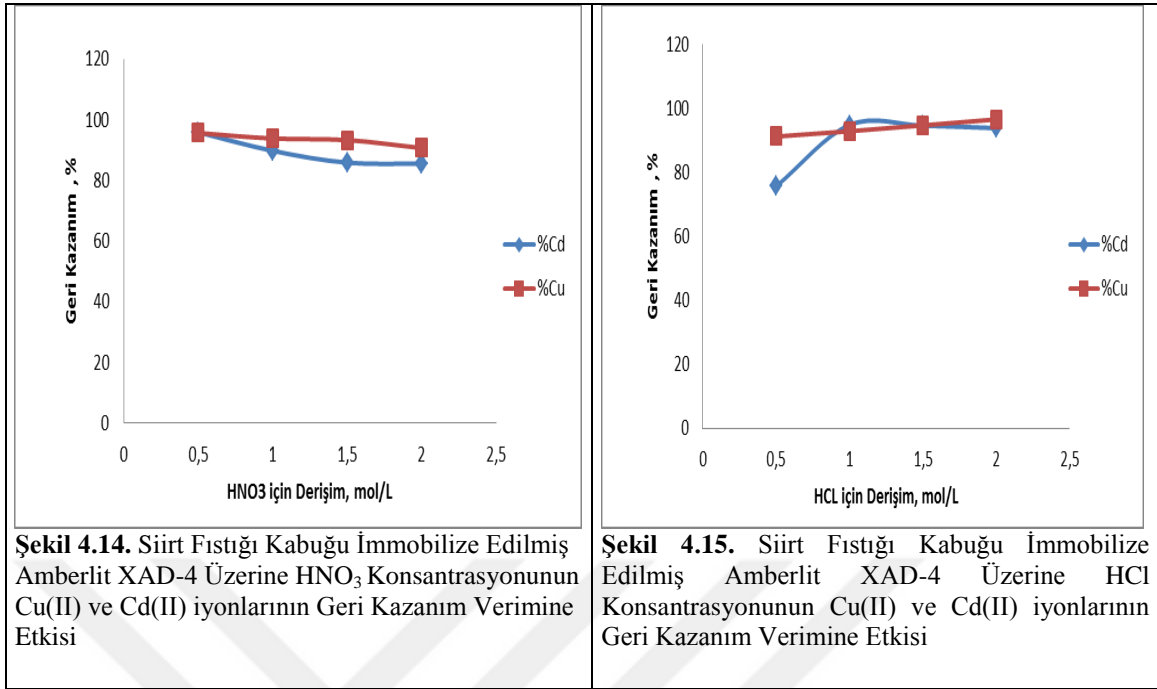


#### 4.2.6. Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Biyosorbent dolgulu kolonda tutunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elü edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla Cu için pH 5,0, akış hızı 2,90 mL /dk, 0,25 g Fıstık, 1,0 g Amberlit XAD-4, 300 mL Hacim ve Cd için ise pH 5,0, Akış hızı 4.55 mL /dk, 0,25 g Fıstık, 1,0 g Amberlit XAD-4, 300 mL hacmindeki örnek çözeltiler belirlenilen şartlarda kolondan geçirilmiştir. Elüasyon işlemi için elüent türü derişimi ve hacmi Tablo.4.7’de verilmiştir. Elüasyon işleminde 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M HCl ve 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, 2.0 M HNO<sub>3</sub> ile geri kazanım değerlerinden HCL’in kantitatif olmadığı gözlenirken çalışılan diğer konsantrasyon olan HNO<sub>3</sub> değerlerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Cu(II) iyonlarının pH 5,0 ve Cd için de pH 5,0 ‘te geri kazanma verimine elüent türü, derişimin etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, düşük hacim ve düşük konsantrasyonda, maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı asit çözeltisi Cu için 5 mL 0,5 M HNO<sub>3</sub> ve Cd için ise 5 mL 0,5 M HNO<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiş olup şekil ile de gösterilmiştir.

**Tablo 4.7.** Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

| Elüasyon Çözelti Türü | Elüasyon Çözelti Derişimi (mol/L) | Elüasyon Çözelti Hacmi (mL) | Cu(II) için Geri Kazanım Verimi (%) | Cd(II) için Geri Kazanım Verimi (%) |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| HCL                   | 0.5                               | 5                           | 91,17                               | 75,57                               |
|                       | 1.0                               | 5                           | 92,81                               | 94,78                               |
|                       | 1.5                               | 5                           | 94,66                               | 94,56                               |
|                       | 2.0                               | 5                           | 94,51                               | 93,77                               |
| HNO <sub>3</sub>      | 0.5                               | 5                           | 95,57                               | 95,82                               |
|                       | 1.0                               | 5                           | 93,76                               | 89,71                               |
|                       | 1.5                               | 5                           | 93,24                               | 85,81                               |
|                       | 2.0                               | 5                           | 90,60                               | 85,45                               |



Tablo 4.7 , Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 incelendiğinde en uygun elüentin Cu ve Cd için 0,5 M HNO<sub>3</sub> olduğu görülmektedir.

#### 4.2.7. Yabancı iyonların etkisi

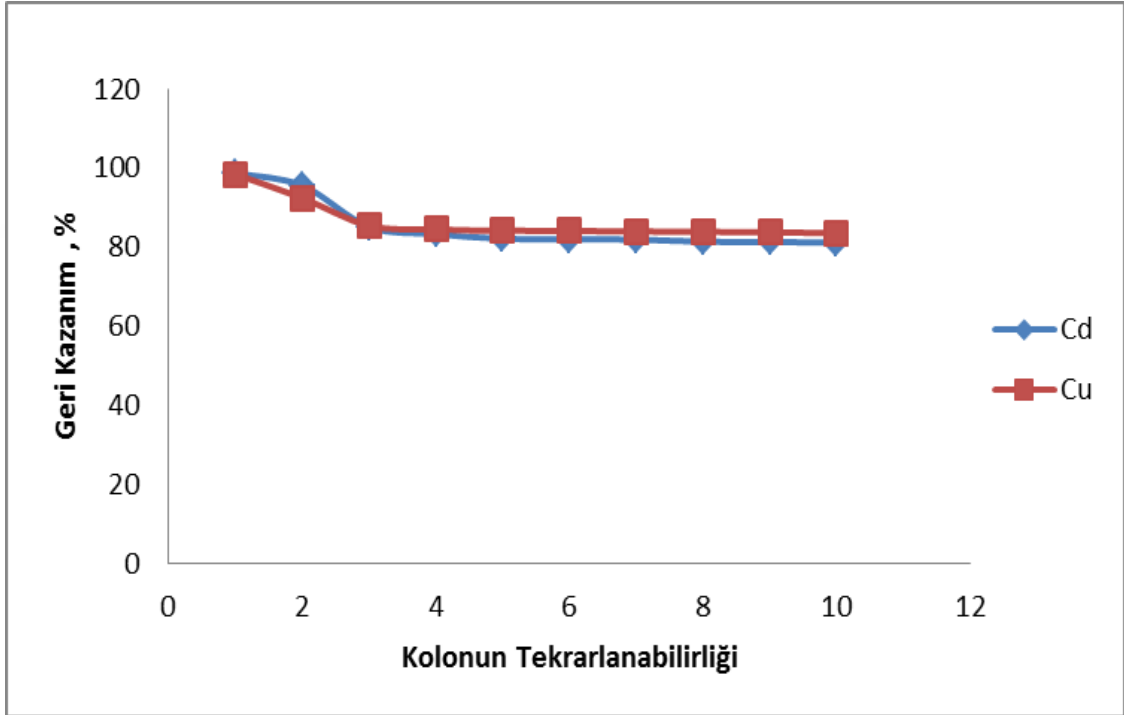
Gerçek örneklerde eser metallerin tayin edilmesi yabancı iyonların matris etkisi yapmasından dolayı zorlaşmaktadır. Matris etkisini incelemek için su örneklerinde yer alan Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> iyonlarının Cu(II) ve Cd(II) analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Farklı derişimlerde bu iyonların yer aldığı model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanıp geri kazanım değerleri incelendi.

**Tablo 4.8.** Siirt Fıstığı Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

| İyon                          | Eklenen Tuzu   | Derişim (mg/L) | Cu(II) için Geri Kazanım (%) | Cd(II) için Geri Kazanım (%) |
|-------------------------------|--|----------------|------------------------------|------------------------------|
| Na <sup>+</sup>               | NaCl   | 10000          | 96,33 ± 1,85                 | 95,67 ± 1,78                 |
| Cl <sup>-</sup>               | BaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O                | 20             | 96,22 ± 1,91                 | 85,54 ± 1,96                 |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O                  | 50             | 96,13 ± 1,97                 | 88,42 ± 1,17                 |
| Mg <sup>2+</sup>              | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 5000           | 95,95 ± 1,89                 | 89,62 ± 1,45                 |
| Ca <sup>2+</sup>              | CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O                 | 3000           | 95,65 ± 1,96                 | 87,95 ± 1,13                 |
| F <sup>-</sup>                | KF   | 1000           | 95,44 ± 1,83                 | 85,25 ± 1,78                 |

#### 4.2.8. Kolonun tekrarlanabilirliği

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanılmaya meyilli olması oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla 2 ppm Cu ve Cd çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti daha önce belirlenen optimum koşullarda Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 kolon dolgu maddesi için belirlenen optimum koşullarda Cu ve Cd çözeltileri 10 defa geçirildi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Siirt Fıstık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

#### 4.2.9. Yöntemin kesinliği

Optimum koşullar belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin kesinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da verilmektedir.

Tablo 4.9. Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları

| Element | (%) $R \pm t s/\sqrt{N}$ | % Bağıl Standart Sapma |
|---------|--------------------------|------------------------|
| Cd      | 98,76 $\pm$ 4,11         | 7,11                   |
| Cu      | 98,43 $\pm$ 3,76         | 6,51                   |

%95 Güven Seviyesinde N=3

#### 4.2.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması

Yöntem Atık Su, Musluk Suyu, Van Gölü Suyu, Tuz Kuyusu (Erbine) ve Billoris Kaplıca Suyu örneklerine uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmektedir.

**Tablo 4.10.** Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Siirt Fıstığı Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi

| Su Örneği ( $\mu\text{g/L}$ ) | Cd için Geri Kazanım, % | Cu için Geri Kazanım, % |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Atık Su                       | T.E                     | 14,95 $\pm$ 1,4         |
| Musluk Suyu                   | T.E                     | 99,92 $\pm$ 1,2         |
| Tuz Kuyusu (Erbine) Suyu      | T.E                     | 34,81 $\pm$ 1,6         |
| Billoris Suyu                 | T.E                     | 28,61 $\pm$ 1,8         |

% 95 güven seviyesinde N=3, T.E: Tespit Edilemedi.

#### 4.2.11. Geliştirilen yönteme standart referans maddenin uygulanması

Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 0,535 g BCR-670 Aquatic Plant Sample üzerine 10 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Cu iyonu için pH=5,00 ve Cd iyonu için ise pH=5,00 olacak şekilde ayarlanıp hacim 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, Cu metali için 0.25 g Siirt fıstık kabuğu ve 1,0 g Amberlit XAD-4 karışımını içeren kolondan 2,90 mL/dk akış hızında kadmiyum için ise 0.25 g Fıstık ve 1,0 g Amberlit XAD-4 karışımını içeren kolondan 4,55 mL/dk akış hızında geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II) iyonunu geri almak için 0,5 M 5 mL HNO<sub>3</sub> ve Cd(II) iyonunu geri almak için 0,5 M 5 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiştir.

**Tablo 4.11.** Siirt Fıstık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi

| Metal İyonlar | Derişim           |               |
|---------------|-------------------|---------------|
|               | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer |
| Cd (II) (ppb) | 75,5 ± 2,50       | 74,9 ± 0,34   |
| Cu (II) (ppm) | 1,82 ± 0,30       | 1.76 ± 0,46   |

%95 Güven Seviyesinde N=3 değerin ortalamasıdır.

#### 4.2.12. Gözlenebilme sınırı

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 12 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katı ve on katı esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.12’de verilmiştir.

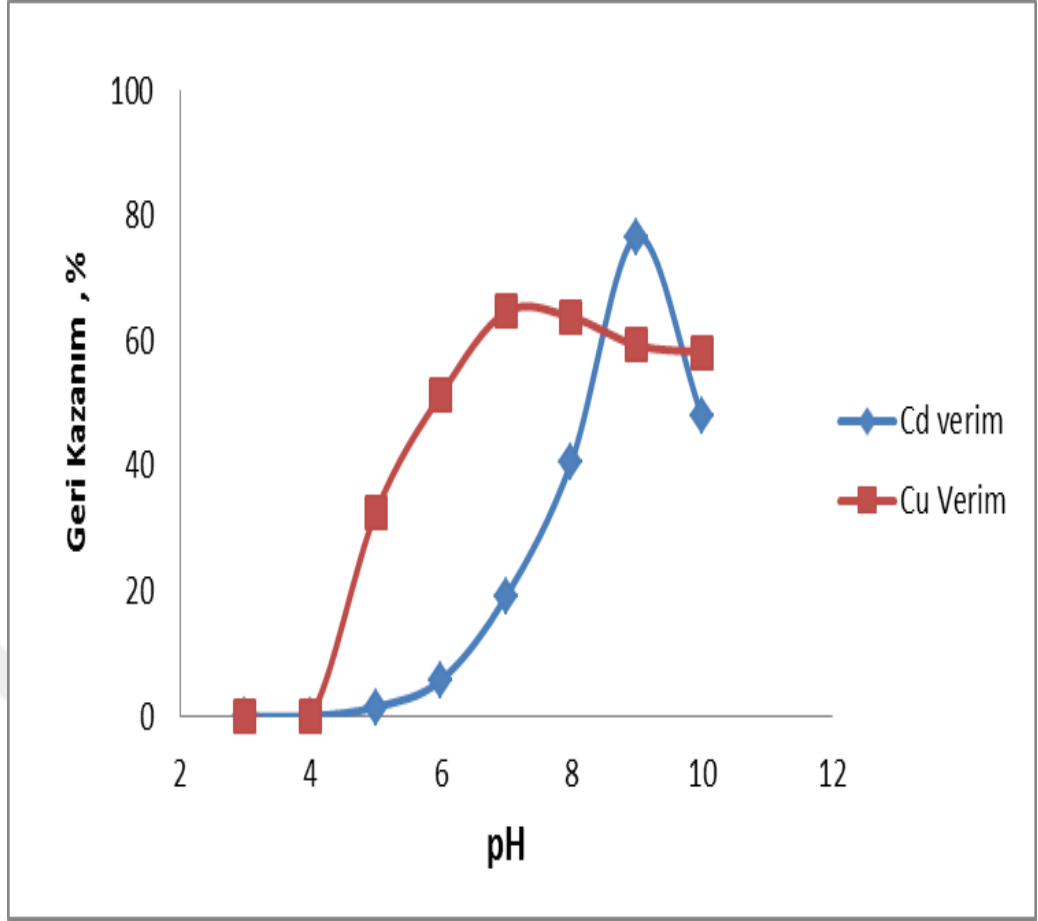
**Tablo 4.12.** Siirt Fıstık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı

| Element | LOD (ppb) | LOQ (ppb) |
|---------|-----------|-----------|
| Cu(II)  | 3,2       | 9,6       |
| Cd(II)  | 2,8       | 8,6       |

#### 4.3. Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları

##### 4.3.1. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH’ın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Bu aşamada 0,25 g Fındık kabuğu ve 1,0 g Amberlite XAD-4’ten oluşan kolondan pH= 3,0-10,0 aralığında 2 ppm 50 mL Cu ve Cd çözeltileri geçirildi. Sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir.

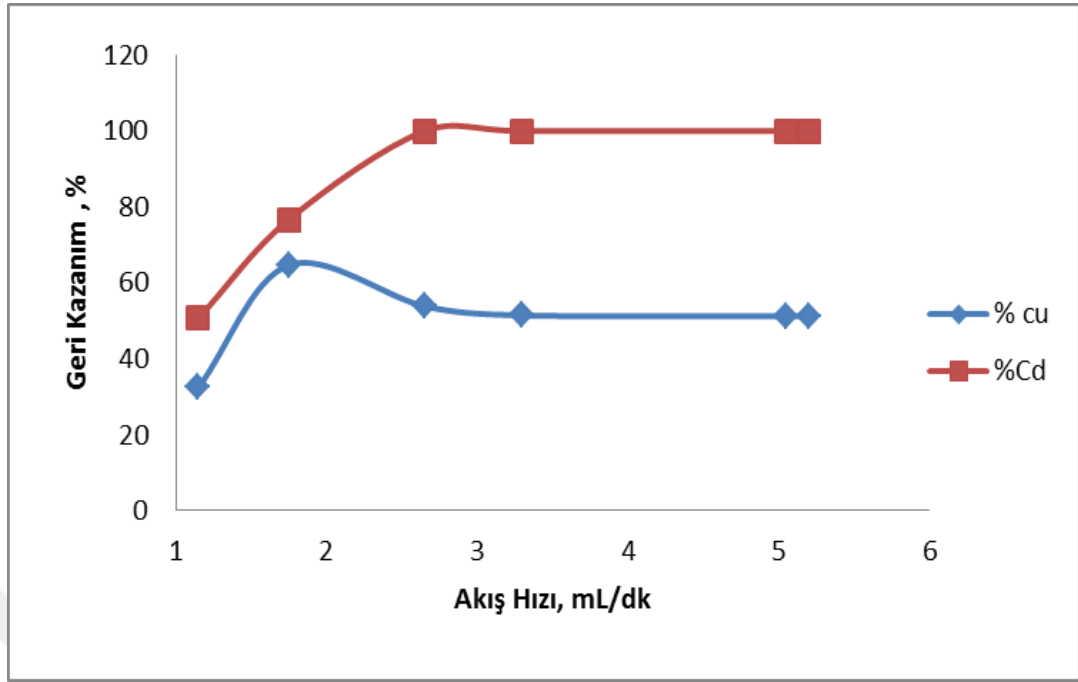


Şekil 4.17. Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH'ın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Sonuçlardan Fındık için bakırın pH 7,0 ve kadmiyumun için ise pH 9,0'da kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Bu verilerden yararlanılarak zenginleştirme çalışmamızda optimum geri kazanma veriminin en uygun pH değeri Cu ve Cd için pH 7,0 ve pH 9,0 seçilmiştir. Bundan sonra yapılacak Fındık çalışmalarında bakır için optimum pH'ın 7,0 ve kadmiyum için ise pH 9,0 üzerinden devam edilmesi uygun görülmüştür.

#### 4.3.2. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine etkisini incelemek amacıyla Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımından geçirilen 50 mL hacmindeki Cu ve Cd çözeltileri için akış hızı 1-6 mL/min aralığında olacak şekilde peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de verilmiştir.

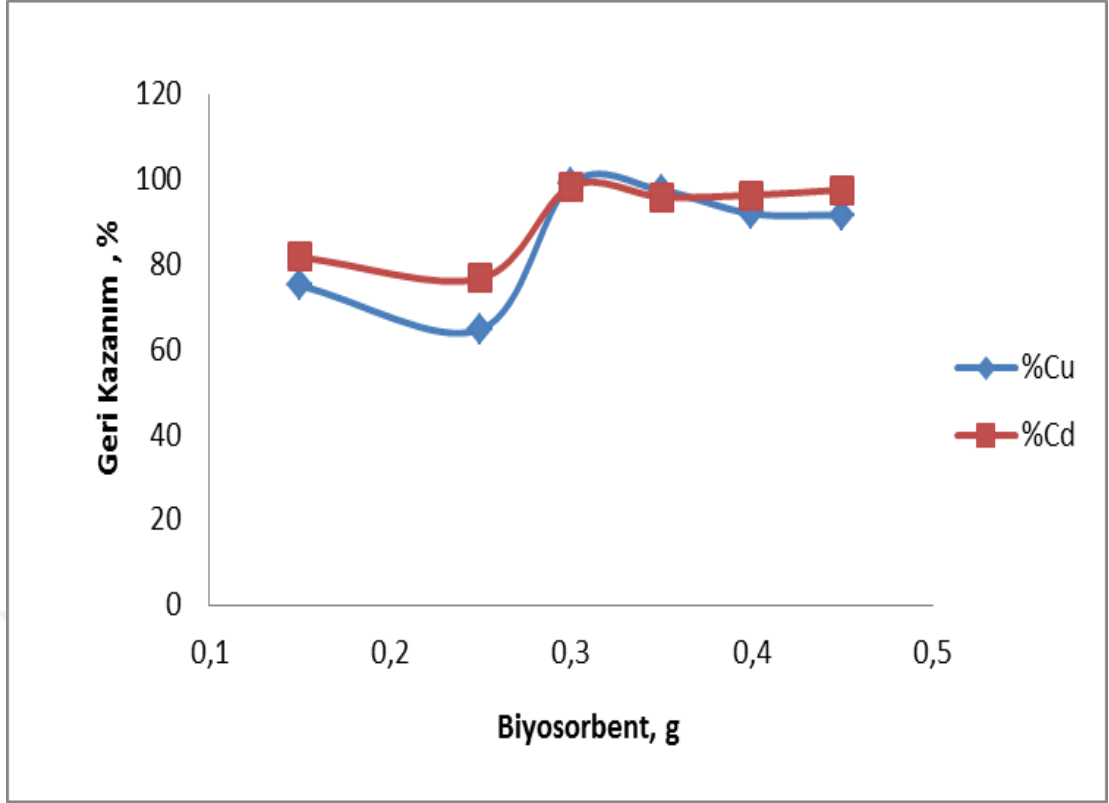


**Şekil 4.18.** Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Sonuçlardan yararlanarak zenginleştirme çalışmamızda geri kazanma veriminin en iyi olduğu en yüksek akış hızı değerleri tespit edilip Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu için akış hızı 1,75 mL /dk ve Cd için ise 2,65 mL /dk seçilmiştir.

#### **4.3.3. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi**

Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan 0,150, 0,250, 0,300, 0,350, 0,400, 0,450 g biyosorbent olarak kullanacağımız Fındık kabuğu tartılarak belli aşamalar uygulanıp Fındık kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımları kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'lar olan Cu için pH 7,0 ve Cd için ise pH 9,0'a ayarlandı ve kolondan Cu için 1,75 mL /dk akış hızında ve Cd için ise 2,65 mL /dk akış hızıyla geçirildi. Sonra, biyosorbentte tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltildeki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanma verimine biyosorbent olarak kullanılan Fındık kabuğu ile Amberlit XAD-4 karışımında biyosorbent etkisi Şekil 4.19'da verilmiştir.



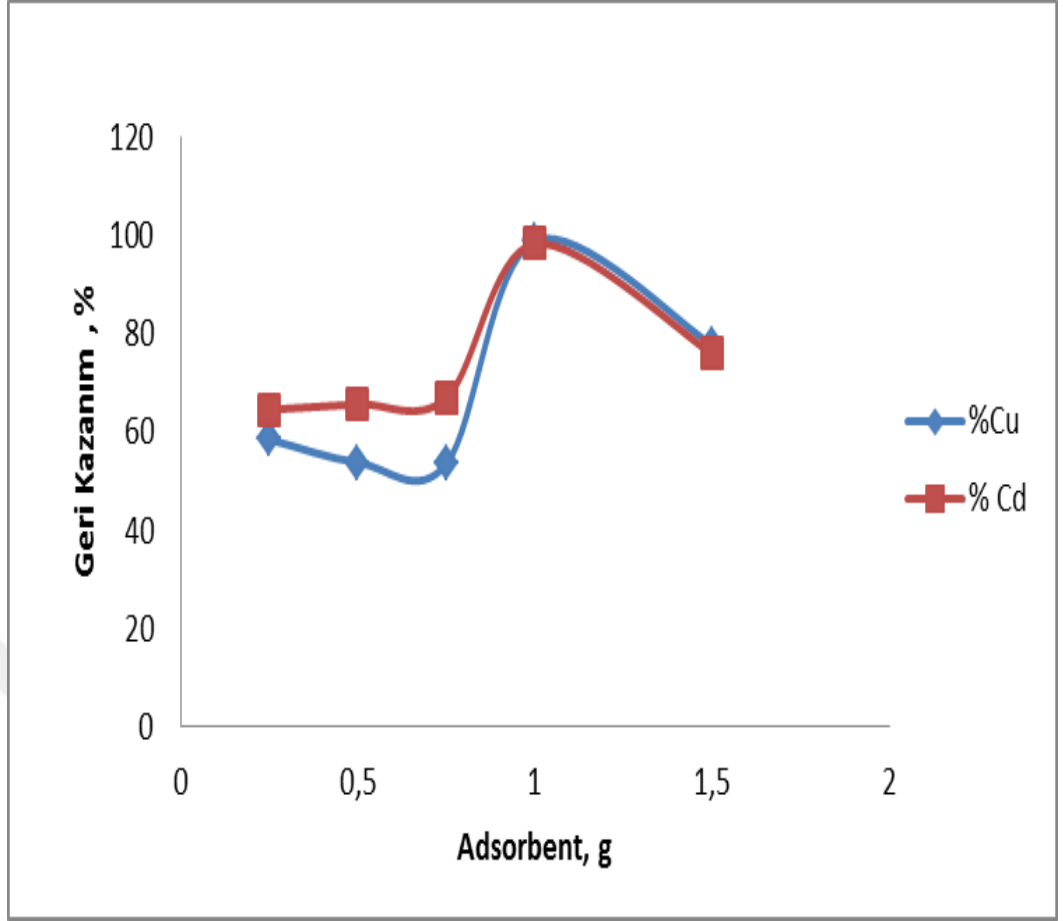
Şekil 4.19. Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.19 incelendiğinde Cu ve Cd için optimum biyosorbent miktarının 0,300 gram olduğu görülecektir

#### 4.3.4. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan biyosorbent olarak Fındık kabuğu Cu ve Cd için 0,300 gram alınıp Cu ve Cd için biyosorbent sabit tutularak 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 gram adsorbent olarak kullandığımız Amberlit XAD-4 tartılarak herbiri için ayrı ayrı aşamalardan geçirilip hazırlanan karışım kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'ya ayarlandı ve kolondan en uygun akış hızlarında geçirildi. Sonra, adsorbente tutunan analit, 5mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanma verimine Amberlit XAD-4 ve fındık kabuğu karışımında adsorbent etkisi Şekil 4.20'de verilmiştir.



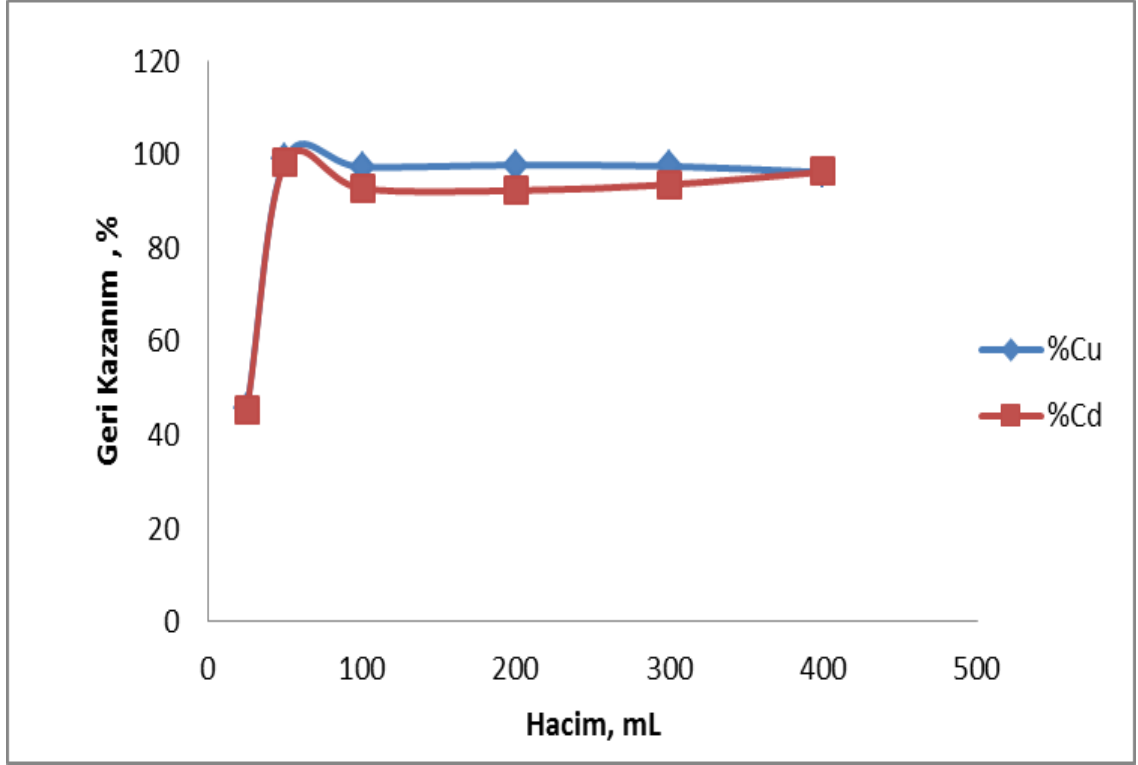


Şekil 4.20. Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.20 incelendiğinde Cu için optimum adsorbent 1,0 gram Amberlit XAD-4 ve Cd için de optimum adsorbent 1,0 gram Amberlit XAD-4 olarak görülecektir.

#### 4.3.5. Fındık kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözelti hacminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Fındık kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımından geçirilen örnek çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla, ayrı ayrı Cd(II) ve Cu(II) için 2 ppm içeren çözülden 25, 50, 100, 200, 300, 400 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun şartlarda (Cu(II) için pH 7, 1,75 mL/dk akış hızı, 0,300 g Fındık, 1,0 g Amberlit XAD-4 ve Cd(II) için ise pH 9,0, 2,65 mL/dk akış hızı, 0,300 g Fındık, 1,0 gram Amberlit XAD-4) süzüldü. Biyosorbente tutunan Cd(II) ve Cu(II) 5 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözüldeki Cd(II) ve Cu(II) iyonları AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözelti Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

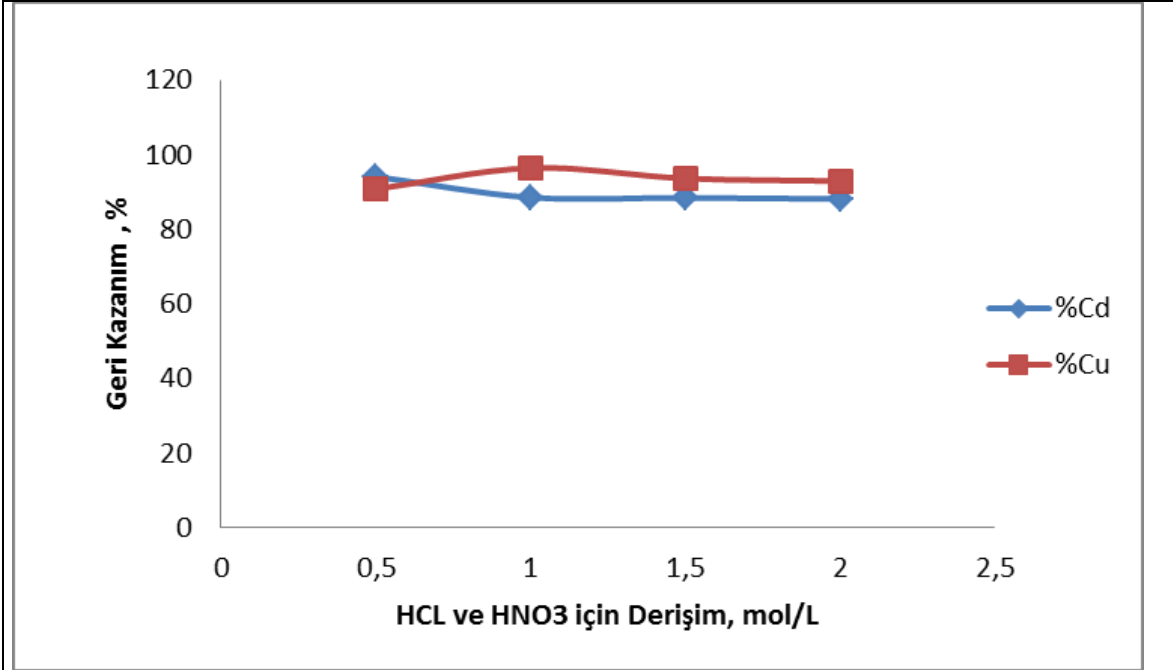
Şekil 4.21 incelendiğinde Cu ve Cd için 50 mL hacim en uygun hacim olduğu görülmüştür.

#### 4.3.6. Fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Biyosorbent dolgulu kolonda tutunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla Cu için pH 7,0, akış hızı 1,75 mL/dk, 0,300 g Fındık kabuğu, 1,0 g Amberlit XAD-4, 50 mL Hacim ve Cd için ise pH 9,0, akış hızı 2,65 mL/dk, 0,300 g Fındık kabuğu, 1,0 g Amberlit XAD-4, 50 mL hacmindeki örnek çözeltiler belirlenen şartlarda kolondan geçirilmiştir. Elüasyon işlemi için elüent türü derişimi ve hacmi Tablo.4,13'te verilmiştir. Elüasyon işleminde 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HCl ve 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HNO<sub>3</sub> ile çalışılan konsantrasyon değerlerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Cu(II) iyonlarının pH 7,0 ve Cd için ise pH 9,0'da geri kazanma verimine elüent türü, derişimin etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, düşük hacim ve düşük konsantrasyonda, maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı asit çözeltisi Cu için 5 mL 1 M HNO<sub>3</sub> ve Cd için ise 5 mL 0,5 M HCL olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.13 ve Şekil 4.22'de gösterilmiştir

**Tablo 4.13.** Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

| Elüasyon Çözelti Türü | Elüasyon Çözeltim Derişimi (mol/L) | Elüasyon Çözelti Hacmi (mL) | Cu(II) için Geri Kazanım Verimi (%) | Cd(II) için Geri Kazanım Verimi (%) |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| HCL                   | 0,5                                | 5                           | 90,75                               | 94,15                               |
|                       | 1,0                                | 5                           | 87,88                               | 88,56                               |
|                       | 1,5                                | 5                           | 88,29                               | 88,47                               |
|                       | 2,0                                | 5                           | 87,56                               | 88,18                               |
| HNO <sub>3</sub>      | 0,5                                | 5                           | 90,83                               | 89,27                               |
|                       | 1,0                                | 5                           | 96,45                               | 80,48                               |
|                       | 1,5                                | 5                           | 93,68                               | 80,21                               |
|                       | 2,0                                | 5                           | 92,98                               | 80,11                               |



**Şekil 4.22.** Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HNO<sub>3</sub> ve HCL Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Tablo 4.13 ve Şekil 4.22 incelendiğinde en uygun elüentin Cd için 0,5 M HCL ve Cu için ise 1,0 M HNO<sub>3</sub> olduğu görülmektedir.

#### 4.3.7. Yabancı iyonların etkisi

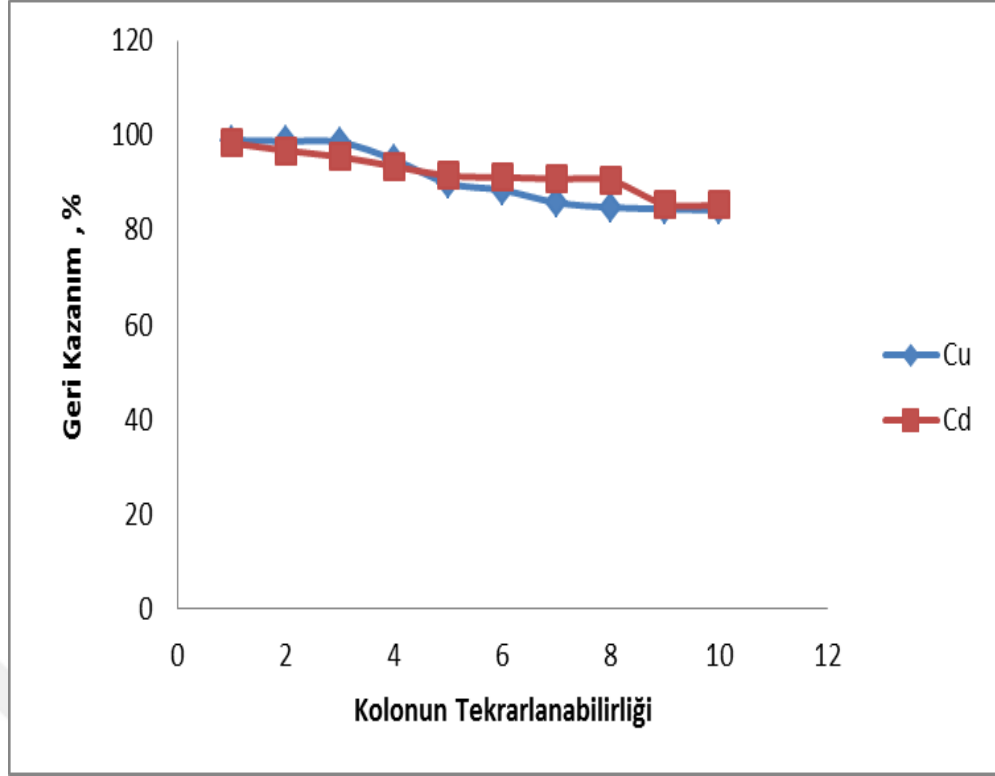
Gerçek örneklerde eser metallerin tayin edilmesi yabancı iyonların matris etkisi yapmasından dolayı zorlaşmaktadır. Matris etkisini incelemek için su örneklerinde yer alan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  iyonlarının Cu(II) ve Cd(II) analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Farklı derisimlerde bu iyonların yer aldığı model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanıp geri kazanım değerleri incelendi.

**Tablo 4.14.** Fındık Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

| İyon               | Eklenen Tuzu   | Derişim (mg/L) | Cu(II) için Geri Kazanım (%) | Cd(II) için Geri Kazanım (%) |
|--------------------|--|----------------|------------------------------|------------------------------|
| $\text{Na}^+$      | NaCl   | 10000          | 86,31 ± 1,98                 | 97,10 ± 1,09                 |
| $\text{Cl}^-$      | $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 20             | 81,91 ± 1,89                 | 84,58 ± 1,45                 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$             | 50             | 86,22 ± 1,75                 | 93,07 ± 1,56                 |
| $\text{Mg}^{2+}$   | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5000           | 82,92 ± 1,69                 | 84,11 ± 1,78                 |
| $\text{Ca}^{2+}$   | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 3000           | 72,44 ± 1,45                 | 83,72 ± 1,69                 |
| $\text{F}^-$       | KF   | 1000           | 99,98 ± 1,03                 | 90,19 ± 1,86                 |

#### 4.3.8. Kolonun tekrarlanabilirliği

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanılmaya meyilli olması oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla 2 ppm Cu ve Cd çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti daha önce belirlenen optimum koşullarda Fındık kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 kolon dolgu maddesi için belirlenen optimum koşullarda Cu ve Cd çözeltileri 10 defa geçirildi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.23. Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

#### 4.3.9. Yöntemin kesinliği

Optimum koşullar belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin kesinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.15'te verilmektedir.

Tablo 4.15. Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları

| Element | (%) $R \pm t s/\sqrt{N}$ | % Bağıl Standart Sapma |
|---------|--------------------------|------------------------|
| Cd      | 98,33 $\pm$ 0,83         | 1,44                   |
| Cu      | 98,96 $\pm$ 0,12         | 1,21                   |

% 95 Güven Seviyesinde N= 3

#### 4.3.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması

Yöntem Atık Su, Musluk Suyu, Van Suyu, Tuz Kuyusu (Erbine) ve Billoris Suyu örneklerine uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 4.16'da verilmektedir.

**Tablo 4.16.** Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi

| Su Örneği (µg/mL)        | Cu için Geri Kazanım,% | Cd için Geri Kazanım,% |
|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Atık Su                  | 99,19 ± 1,2            | T.E                    |
| Van Gölü Suyu            | 40,12 ± 1,9            | T.E                    |
| Musluk Suyu              | 99,58 ± 1,3            | T.E                    |
| Tuz Kuyusu (Erbine) Suyu | 46,28 ± 2,0            | T.E                    |
| Billoris Suyu            | 67,88 ± 1,8            | T.E                    |

% 95 güven seviyesinde N=3, T.E :Tespit Edilemedi.

#### 4.3.11. Geliştirilen yöntem standart referans maddenin uygulanması

Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 0,535 g BCR-670 Aquatic Plant Sample üzerine 10 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Cu iyonu için pH=7,00 ve Cd iyonu için ise pH=9,00 olacak şekilde ayarlanıp hacim 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, Cu metali için 0,300 g Fındık kabuğu ve 1,0 g Amberlit XAD-4 karışımını içeren kolondan 1,75 mL/dk akış hızında kadmiyum için ise 0,300 g biyosorbent ve 1,0 g Amberlit XAD-4 karışımını içeren kolondan 2,65 mL/dk akış hızında geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II) iyonunu geri almak için 1,0 M 5 mL HNO<sub>3</sub> ve Cd(II) iyonunu geri almak için 0,5 M 5 mL HCl kullanılarak AAS ile tayin edildi.Elde edilen sonuçlar Tablo 4.17'de verilmiştir.

**Tablo 4.17.** Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi

| Metal İyonlar | Derişim           |               |
|---------------|-------------------|---------------|
|               | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer |
| Cd (II)(ppb)  | 75,50±2,50        | 74,12 ± 0,34  |
| Cu (II)(ppm)  | 1,82 ± 0,30       | 2,08 ± 0,46   |

%95 Güven Seviyesinde 3 değer ortalamasıdır.

#### 4.3.12. Gözlenebilme sınırı

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 12 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katı ve on katı esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.18’de verilmiştir.

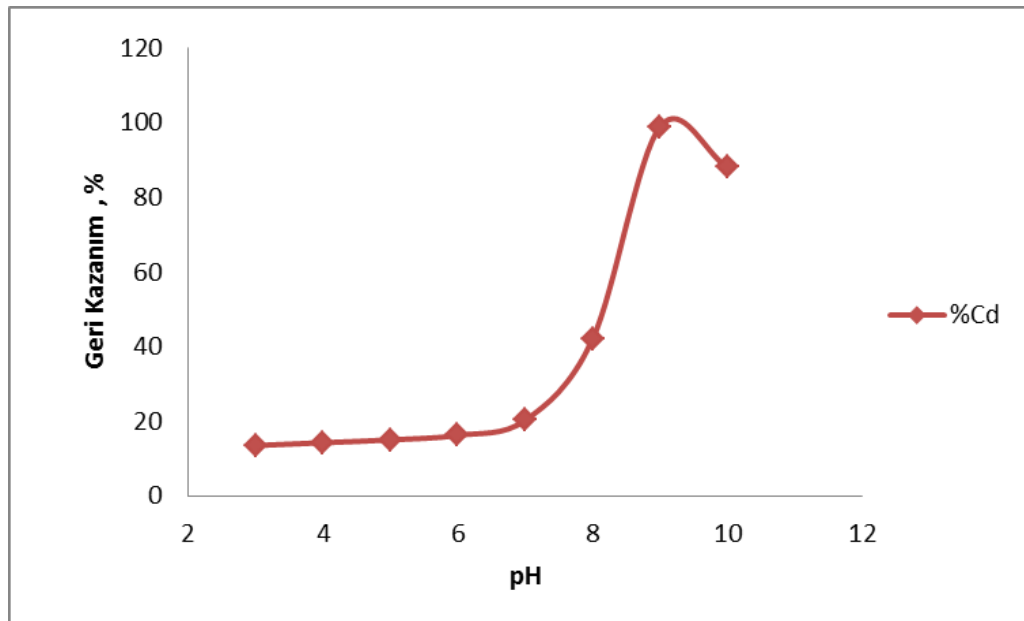
**Tablo 4.18.** Fındık Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı

| Element | LOD (ppb) | LOQ (ppb) |
|---------|-----------|-----------|
| Cu(II)  | 5,8       | 19,2      |
| Cd(II)  | 5,1       | 17,24     |

#### 4.4. Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları

##### 4.4.1. Badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine pH’ın Cd geri kazanım verimine etkisi

Bu aşamada 0,25 g Badem kabuğu ve 1,0 g Amberlite XAD-4’ten oluşan kolondan pH= 3,0-10,0 aralığında 2 ppm 50 mL Cu ve Cd çözeltileri geçirildi. Sonuçlar Şekil 4.24’te verilmiştir

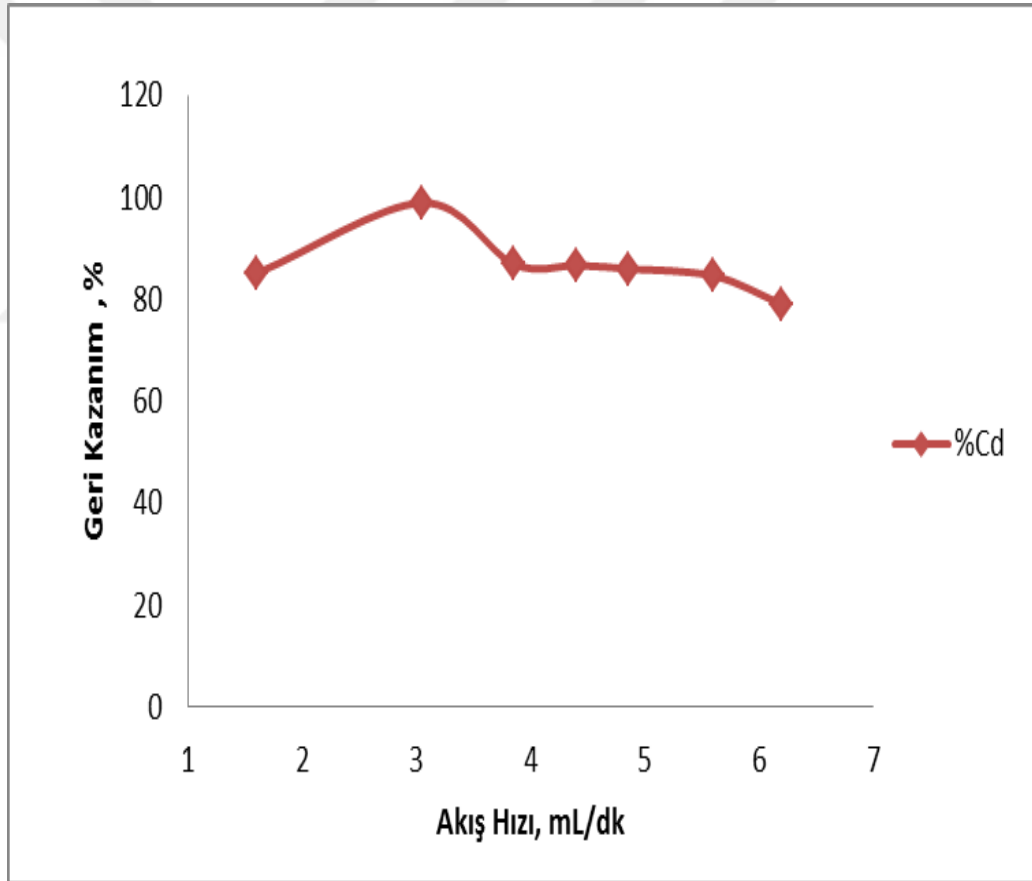


**Şekil 4.24.** Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine pH’ın Cd(II) İyonunun Geri Kazanım Verimine Etkisi

Sonuçlardan Badem için kadmiyum pH 9,0’da kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Bu verilerden yararlanılarak zenginleştirme çalışmamızda optimum geri kazanma veriminin en uygun pH değeri olan pH 9,0 seçilmiştir. Bundan sonra yapılacak badem çalışmalarında kadmiyum için optimum pH 9,0 üzerinden devam edilmesi uygun görülmüştür.

#### 4.4.2. Badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine akış hızının Cd geri kazanım verimine etkisi

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine etkisini incelemek amacıyla Badem kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımından geçirilen 50 mL hacmindeki Cd için akış hızı 1-7 mL/min aralığında olacak şekilde peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Elde edilen Şekil 4.25’te verilmiştir



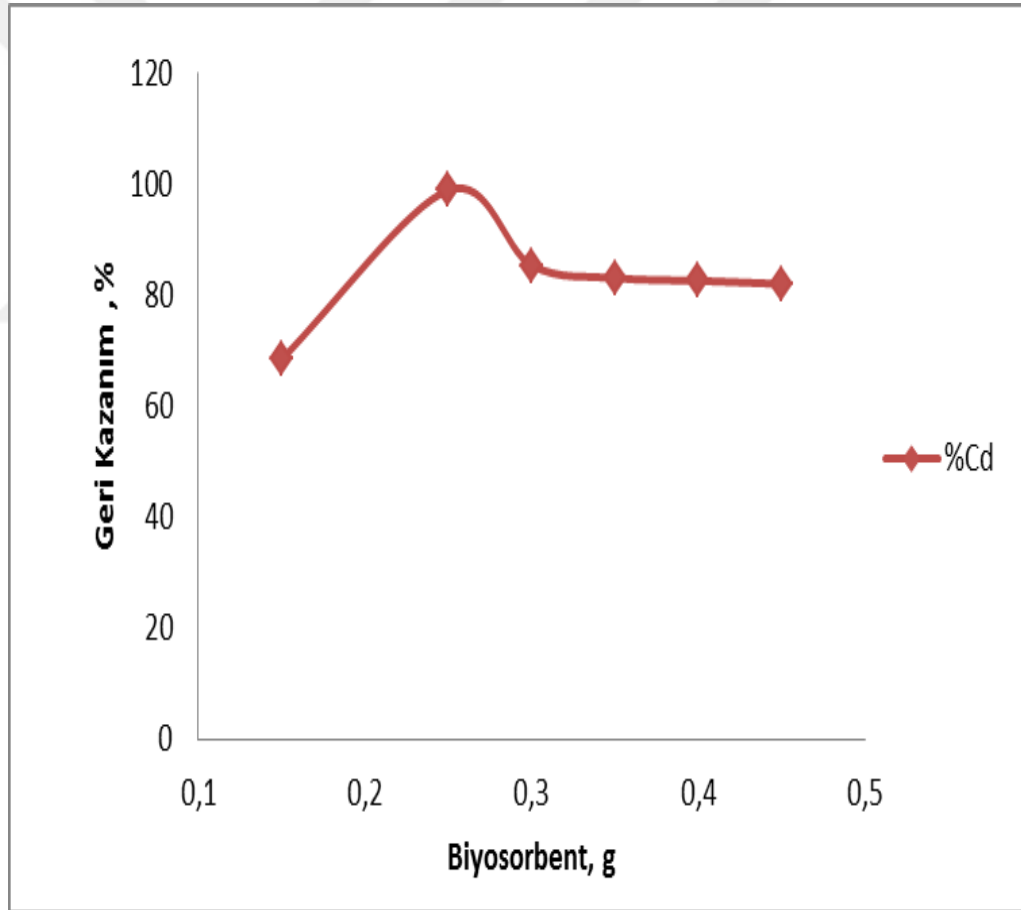
Şekil 4.25. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Akış Hızının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Sonuçlardan yararlanarak zenginleştirme çalışmamızda geri kazanma veriminin en iyi olduğu en yüksek akış hızı değerleri tespit edilip Badem kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında kadmiyum için akış hızı 3,05 mL/dk seçilmiştir.



#### 4.4.3. Badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine biyosorbent miktarının Cd geri kazanım verimine etkisi

Bademe immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan 0,150, 0,250, 0,300, 0,350, 0,400, 0,450 g biyosorbent olarak kullanacağımız fındık kabuğu tartılarak belli aşamalar uygulanıp fındık kabuğu immobilize edilmiş amberlit XAD-4 karışımları kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cd en uygun pH olan Cd için pH 9,0'a ayarlandı ve kolondan Cd için 3,05 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Sonra, biyosorbentte tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltildeki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) için geri kazanma verimine biyosorbent olarak kullanılan Badem kabuğu ile Amberlit XAD-4 karışımında biyosorbent etkisi Şekil 4.26'da verilmiştir.

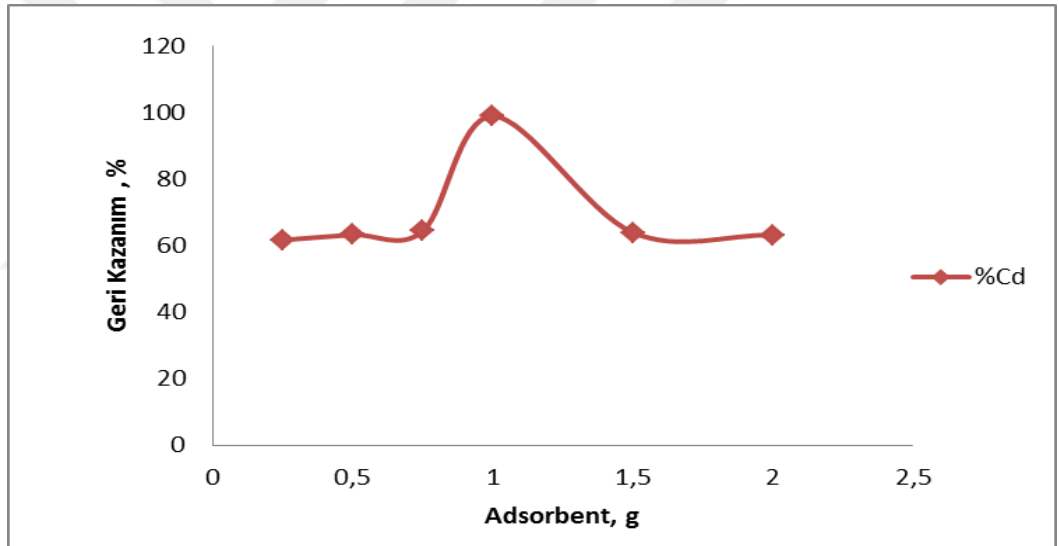


Şekil 4.26. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Biyosorbent Miktarının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.26 incelendiği zaman Cd için optimum biyosorbent 0,25 gram olduğu görülmektedir.

#### 4.4.4. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine adsorbent miktarının Cd geri kazanım verimine etkisi

Bademe kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan biyosorbent olarak Badem kabuğu Cd için 0,25 gram alınıp Cd için biyosorbent sabit tutularak 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 gram adsorbent olarak kullandığımız Amberlit XAD-4 tartılarak herbiri için ayrı ayrı aşamalardan geçirilip hazırlanan karışım kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cd en uygun pH'ya ayarlandı ve kolondan en uygun akış hızında geçirildi. Sonra, adsorbente tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) geri kazanma verimine Amberlit XAD-4 ve badem kabuğu karışımında adsorbent etkisi Şekil 4.27'de verilmiştir.



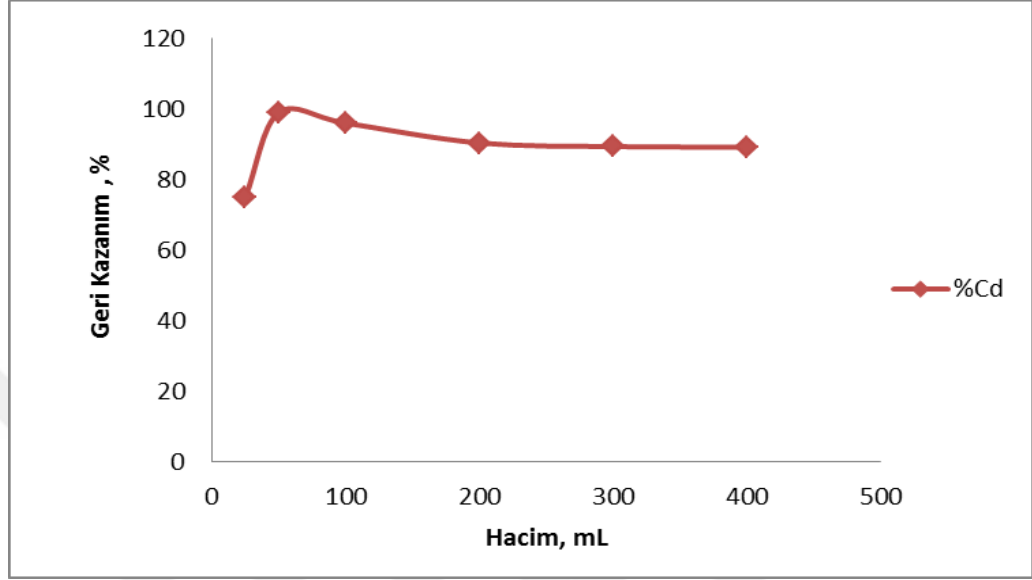
Şekil 4.27. Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Adsorbent Miktarının Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.27 incelendiğinde Cd için optimum adsorbent 1,0 gram Amberlit XAD-4 olarak görülecektir.

#### 4.4.5. Badem kabuğuna immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine çözelti hacminin Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Badem kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımından geçirilen örnek çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla, ayrı ayrı Cd(II) için 2ppm içeren çözeltiden, 25, 50, 100, 200, 300, 400 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun Şartlarda (Cd(II) için pH 9,0 ,

3,05 mL/dk akış hızı, 0,25 g ceviz, 1,0 gram amberlit XAD-4) geçirildi. Biyosorbente tutunan Cd(II) 5 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltideki Cd(II) iyonları AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28. Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Çözelti Hacminin Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

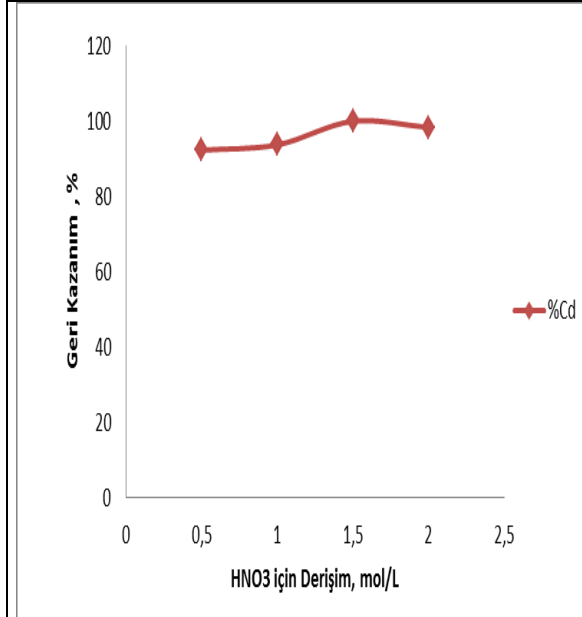
Şekil 4.28 incelendiğinde Cd için 50 mL hacim en uygun hacim olduğu görülmüştür.

#### 4.4.6. Badem kabuğu immobilize edilmiş amberlit xad-4 üzerine elüent türü ve derişiminin Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

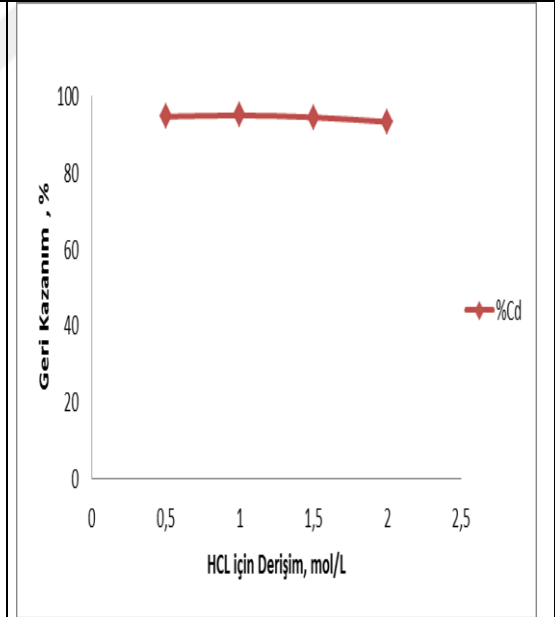
Biyosorbent dolgulu kolonda tutunan Cd(II) iyonunun kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla Cd için pH 9,0, akış hızı 3,05 mL/dk, 0,25 g badem, 1,0 g Amberlit XAD-4, 50 mL hacmindeki örnek çözeltiler belirlenilen şartlarda kolondan geçirilmiştir. Elüasyon işlemi için elüent türü derişimi ve hacmi Tablo 4.19’ da verilmiştir. Elüasyon işleminde 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HCl ve 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HNO<sub>3</sub> ile geri kazanım değerlerinin kantitatif olmadığı gözlenirken çalışılan diğer konsantrasyon değerlerinde kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Cd(II) iyonu için pH 9,0’da geri kazanma verimine elüent türü, derişimin etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, düşük hacim ve düşük konsantrasyonda, maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı asit çözeltisi Cd için ise 5 mL 1,5 M HNO<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.19, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 da verilmiştir.

**Tablo 4.19.** Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

| Elüasyon Çözelti Türü | Elüasyon Çözelti Derişimi (mol/L) | Elüasyon Çözelti Hacmi (mL) | Cd(II) için Geri Kazanım Verimi (%) |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| HCL                   | 0,5                               | 5                           | 92,30                               |
|                       | 1,0                               | 5                           | 95,07                               |
|                       | 1,5                               | 5                           | 94,56                               |
|                       | 2,0                               | 5                           | 93,37                               |
| HNO <sub>3</sub>      | 0,5                               | 5                           | 92,27                               |
|                       | 1,0                               | 5                           | 93,68                               |
|                       | 1,5                               | 5                           | 98,35                               |
|                       | 2,0                               | 5                           | 98,31                               |



**Şekil 4.29.** Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HNO<sub>3</sub> Konsantrasyonunun Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi



**Şekil 4.29.** Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine HCL Konsantrasyonunun Cd(II) iyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Tablo 4.19 , Şekil 4.29 ve Şekil 4.30 incelendiğinde en uygun elüentin Cd için 1,5 M HNO<sub>3</sub> olduğu görülmektedir

#### 4.4.7. Yabancı iyonların etkisi

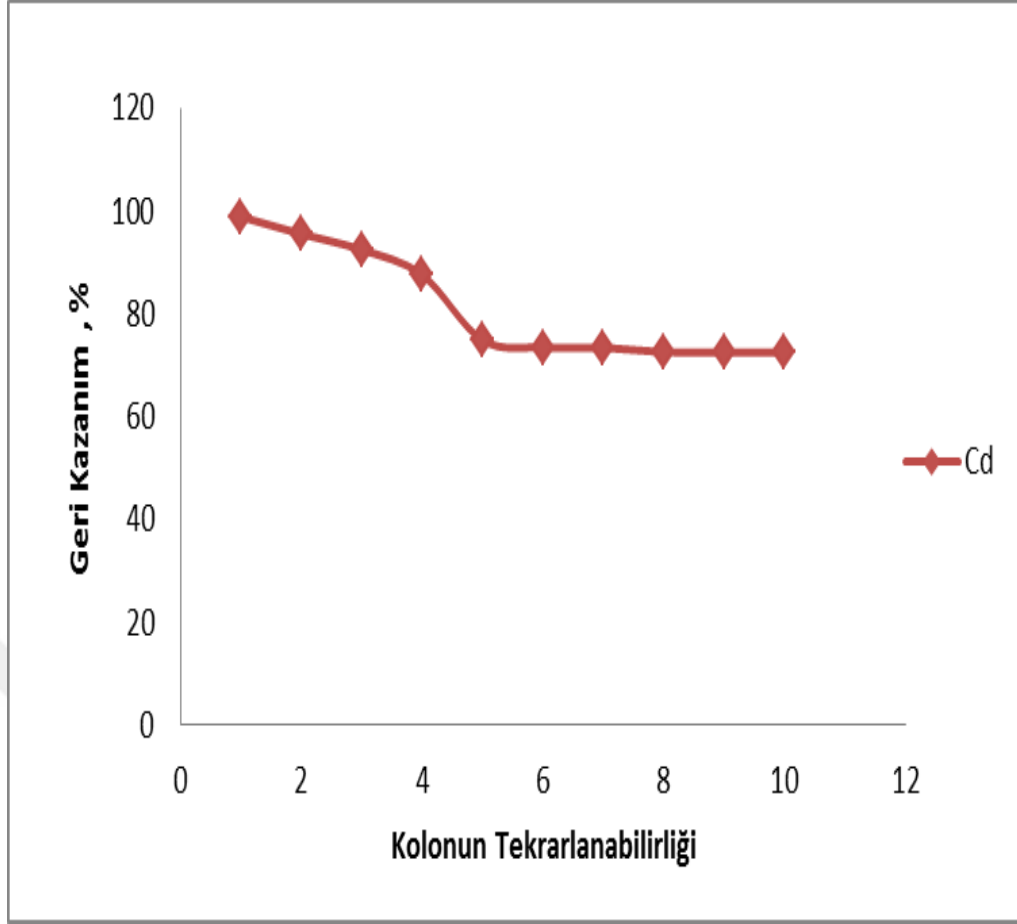
Gerçek örneklerde eser metallerin tayin edilmesi yabancı iyonların matriks etkisi yapmasından dolayı zorlaşmaktadır. Matriks etkisini incelemek için su örneklerinde yer alan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  iyonlarının Cd(II) analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Farklı derişimlerde bu iyonların yer aldığı model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanıp geri kazanım değerleri incelendi.

**Tablo 4.20.** Badem Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Yabancı İyonun Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

| İyon             | Eklenen Tuzu  | Derişim (mg/L) | Cd(II) için Geri Kazanım,(%) |
|------------------|---|----------------|------------------------------|
| $\text{Na}^+$    | NaCl  | 10000          | 98,84 $\pm$ 1,26             |
| $\text{Cl}^-$    | $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$              | 20             | 85,82 $\pm$ 1,96             |
| $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$              | 50             | 82,89 $\pm$ 1,78             |
| $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 5000           | 85,69 $\pm$ 1,87             |
| $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$             | 3000           | 83,50 $\pm$ 1,98             |
| $\text{F}^-$     | KF  | 1000           | 98,38 $\pm$ 1,65             |

#### 4.4.8. Kolonun tekrarlanabilirliği

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanılmaya meyilli olması oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla 2 ppm Cd çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti daha önce belirlenen optimum koşullarda Badem kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 kolon dolgu maddesi için belirlenen optimum koşullarda Cd çözeltisi 10 defa geçirildi. Elde edilen sonuçlar şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.30. Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

#### 4.4.9. Yöntemin kesinliği

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin kesinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.21’de verilmektedir.

**Tablo 4.21.** Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Optimum koşullardaki Cd(II) İyonunun Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları

| Element | (%) $R \pm t s/\sqrt{N}$ | % Bağıl Standart Sapma |
|---------|--------------------------|------------------------|
| Cd      | 98,87 $\pm$ 1,85         | 3,21                   |

% 95 Güven Seviyesinde N= 3, BSS: Bağıl Standart Sapma

#### 4.4.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması

Yöntem Atık su, Musluk suyu, Van Gölü suyu, Tuz Kuyusu (Erbine) ve Billoris Kaplıca Suyu örneklerine uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 4.22’de verilmiştir.

**Tablo 4.22.** Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Kolonundan Geçirilmesi

| Su Örneği                | Cd için Geri Kazanım, % |
|--------------------------|-------------------------|
| Atık Su                  | T.E                     |
| Van Gölü Suyu            | T.E                     |
| Musluk Suyu              | T.E                     |
| Tuz Kuyusu (Erbine) Suyu | T.E                     |
| Billoris Suyu            | T.E                     |

% 95 Güven seviyesinde N=3, T.E: Tespit Edilemedi.

#### 4.4.11. Geliştirilen yöntem standart referans maddenin uygulanması

Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 0,535 g BCR-670 Aquatic Plant Sample üzerine 10 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Cd iyonu için ise pH=9,00 olacak şekilde ayarlanıp hacim 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, Cd metali için 0,25 g biyosorbent ve 1,0 g adsorben karışımını içeren kolondan 3,05 mL/dk akış hızında geçirildi. Kolonda alıkonan Cd(II) iyonunu geri almak için 1,5 M 5 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.23'de verilmiştir.

**Tablo 4.23.** Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi

| Metal İyonlar | Derişim           |               |
|---------------|-------------------|---------------|
|               | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer |
| Cd(II) (ppb)  | 75,50 ± 2,50      | 73,70 ± 2,30  |

%95 güvenle 3 değer ortalamasıdır.

#### 4.4.12. Gözlenebilme sınırı

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 12 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katı ve on katı esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.24'te verilmiştir.

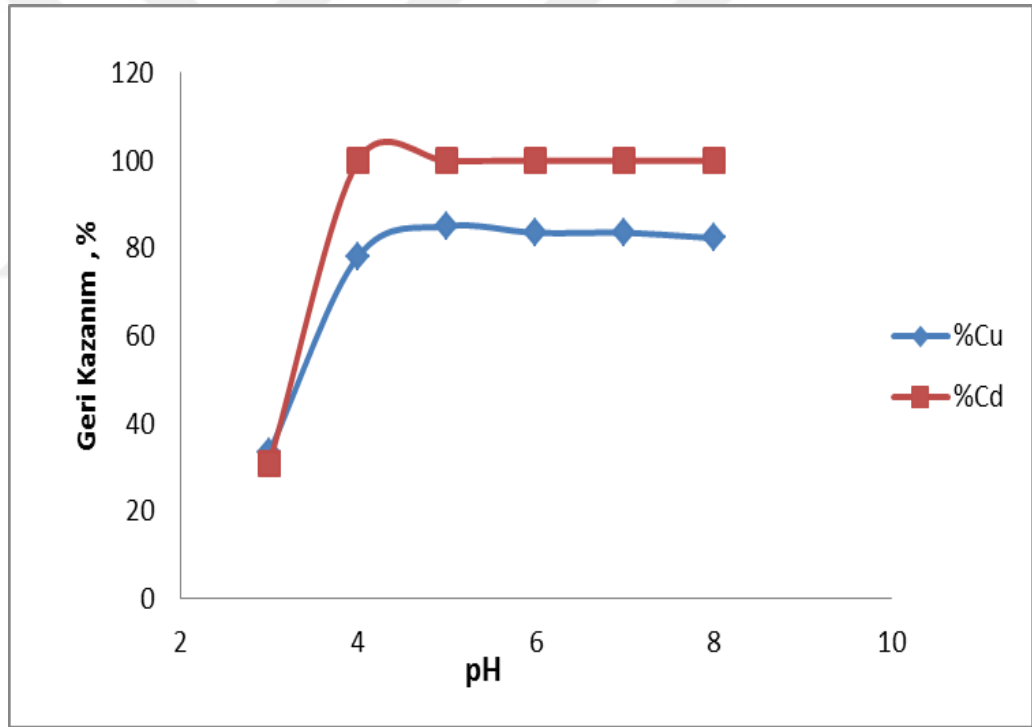
**Tablo 4.24.** Badem Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı

| Element | LOD (ppb) | LOQ (ppb) |
|---------|-----------|-----------|
| Cd(II)  | 5,1       | 17,2      |

#### 4.5. Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik asit + Stiren) Kolon Dolgu Maddesinin Optimum Koşulları

##### 4.5.1. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) üzerine pH'nın Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Bu aşamada 0,25 g Ceviz kabuğu ve 1,0 g metakrilik asit + stiren oluşan karışım kolondan pH= 3,0-10,0 aralığında 2 ppm 50 mL Cu ve Cd çözeltileri geçirildi. Sonuçlar Şekil 4.32'de verilmiştir.



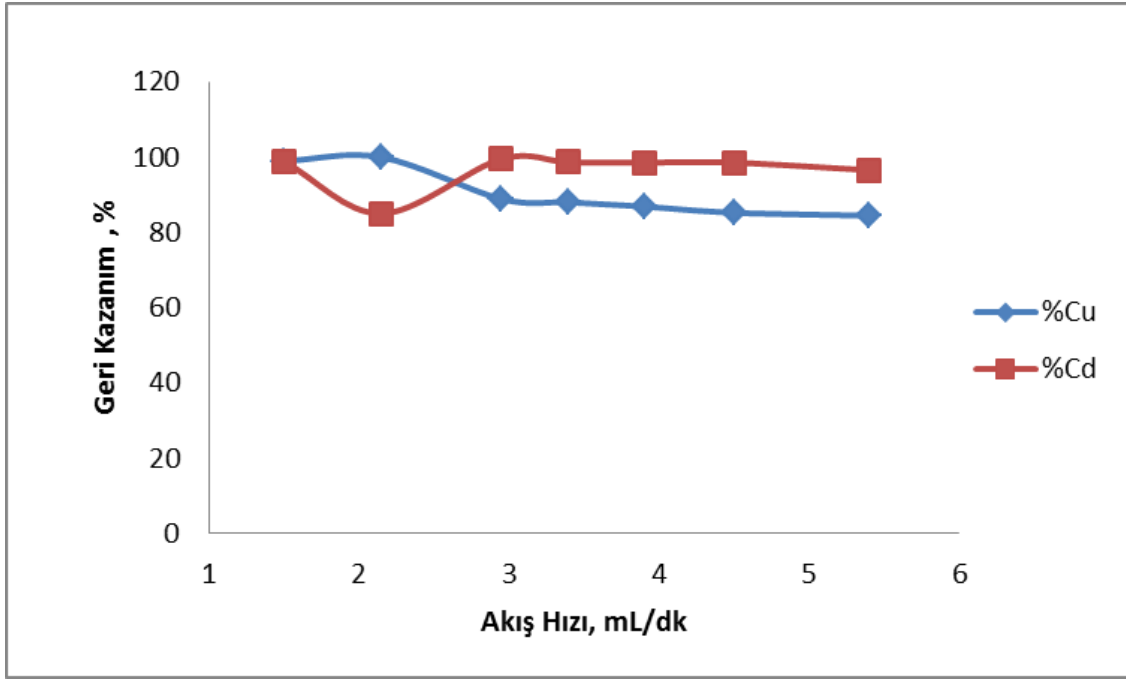
**Şekil 4.31.** Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş (Metakrilik asit + Stiren) Üzerine pH'nın Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Sonuçlardan Ceviz için bakırın pH 5,0 ve kadmiyumun için ise pH 4,0'te kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmüştür. Bu verilerden yararlanılarak zenginleştirme çalışmamızda optimum geri kazanma veriminin en iyi olduğu en uygun pH değeri olan pH 4,0 ve pH 5,0 seçilmiştir. Bundan sonra yapılacak Ceviz çalışmalarında bakır için optimum pH'ın 5,0 ve kadmiyum için ise pH 4,0 üzerinden devam edilmesi uygun görülmüştür.



#### 4.5.2. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) üzerine akış hızının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Örnek akış hızının geri kazanma değerlerine etkisini incelemek amacıyla ceviz kabuğuna immobilize edilmiş metakrilik asit + stiren karışımından geçirilen 50 mL hacmindeki Cu ve Cd çözeltileri için akış hızı 1-8 mL/dk aralığında olacak şekilde peristaltik pompa yardımıyla kolondan geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.33'te verilmiştir.



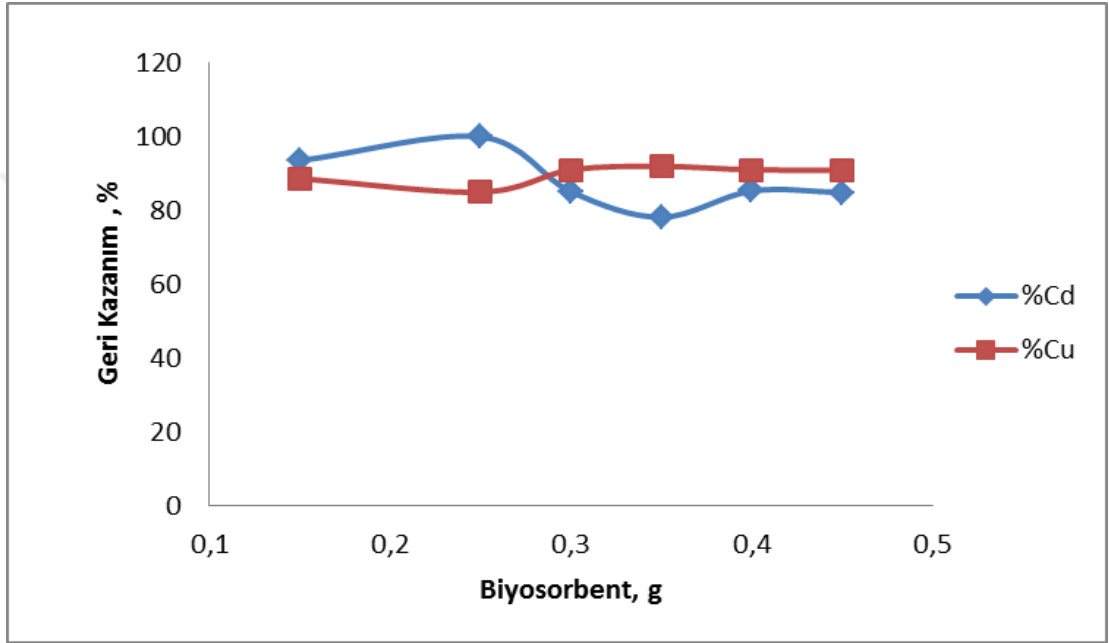
Şekil 4.32. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit + stiren Üzerine Akış Hızının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanma Verimine Etkisi

Sonuçlardan yararlanarak zenginleştirme çalışmamızda geri kazanma veriminin en iyi olduğu en yüksek akış hızı değerleri tespit edilip Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş metakrilik asit + stiren karışımında Cu için akış hızı 2.15 mL /dk ve Cd için ise 2,95 mL /dk akış hızı seçilmiştir.

#### 4.5.3. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş metakrilik asit + stiren üzerine biyosorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Ceviz kabuğu immobilize edilmiş metakrilik asit + Stiren miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan 0,150, 0.250, 0.300, 0.350, 0.400, 0.450 g biyosorbent olarak kullanacağımız Ceviz kabuğu tartılarak belli aşamalar uygulanıp Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Metakrilik asit + Stiren

karışımları kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'lar olan Cu için pH 5,0 ve Cd için ise pH 4,0'a ayarlandı ve kolondan Cu için 2,15 mL/dk akış hızında ve Cd için ise 2,95 mL/dk akış hızıyla geçirildi. Sonra, biyosorbentte tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimine biyosorbent olarak kullanılan Ceviz kabuğu ile Metakrilik asit + Stiren karışımında biyosorbent etkisi Şekil 4.34'te verilmiştir.



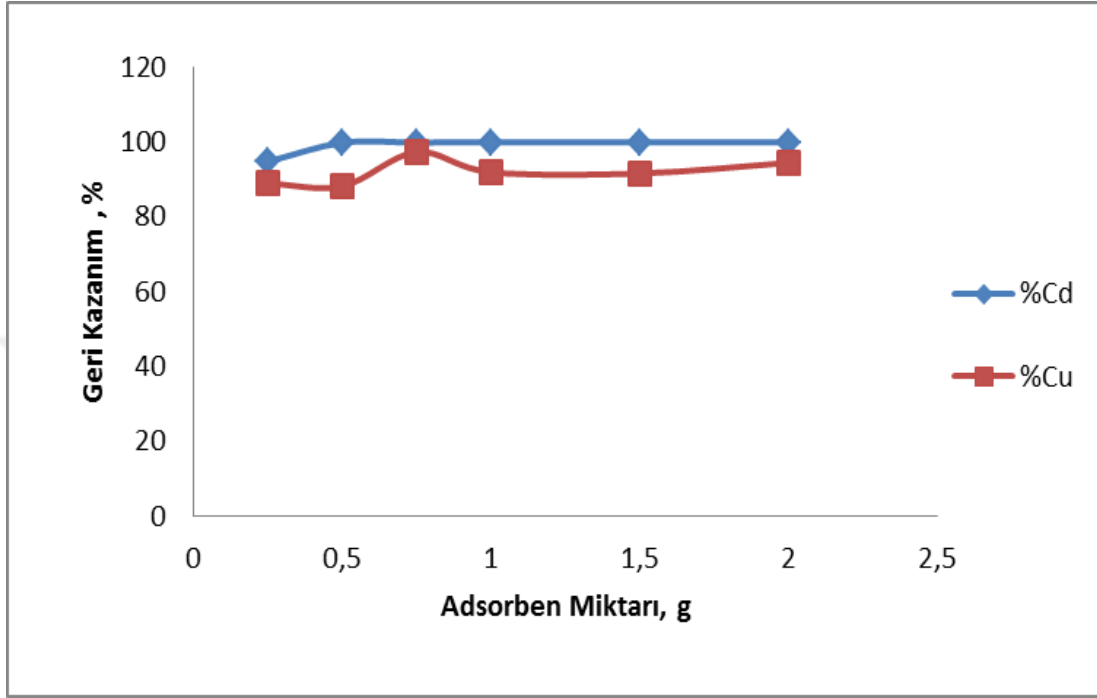
Şekil 4.33. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit+Stiren Üzerine Biyosorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.34 incelendiği zaman Cu için optimum biyosorbent 0,350 gram ve Cd için ise optimum biyosorbent 0,250 gram olduğu görülmektedir.

#### 4.5.4. Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (metakrilik asit + stiren) üzerine adsorbent miktarının Cu ve Cd geri kazanım verimine etkisi

Cevize kabuğuna immobilize edilmiş Metakrilik asit + Stiren miktarının geri kazanma verimine etkisini incelemek için hazırlanan katı fazdan biyosorbent olarak ceviz kabuğundan Cu için 0,350 gram ve Cd için de 0,250 gram alınıp Cu ve Cd için biyosorbent sabit tutularak 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0 gram adsorbent olarak kullandığımız Metakrilik asit + Stiren tartılarak herbiri için ayrı ayrı aşamalardan geçirilip hazırlanan karışım kolona yerleştirildi. Daha sonra hazırlanmış olan 2 ppm Cu ve Cd en uygun pH'ye ayarlandı ve kolondan en uygun akış hızlarında geçirildi. Sonra,

adsorbente tutunan analit, 5 mL 0,5 M HCl kolondan geçirilerek geri alındı. Daha sonra geri alınan çözeltideki metal iyonları AAS ile tayin edildi. Cd(II) ve Cu(II) geri kazanma verimine Metakrilik asit + Stiren ve Ceviz kabuğu karışımında adsorbent etkisi Şekil 4.35'te verilmiştir.

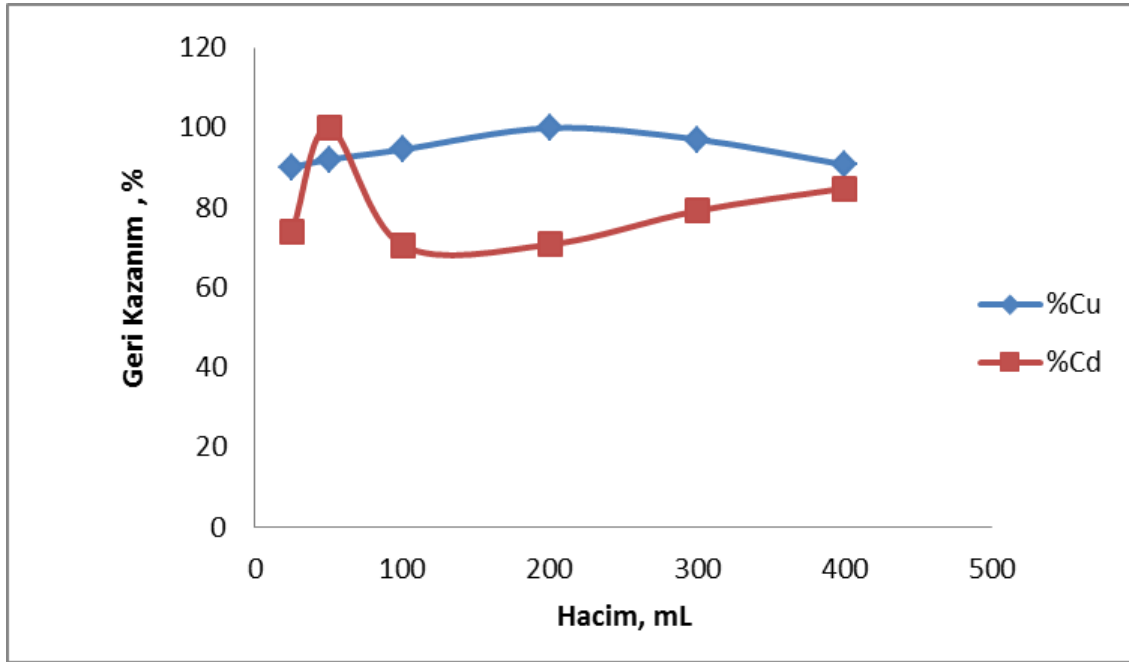


Şekil 4.34. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit+Stiren Üzerine Adsorbent Miktarının Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Şekil 4.35 incelendiğinde Cu için optimum adsorbent (Metakrilik asit+Stiren) 0,750 gram ve Cd için de optimum adsorbent (Metakrilik asit+Stiren) 1,0 gram olarak görülecektir.

#### 4.5.5. Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş (Metakrilik asit + Stiren) Üzerine Çözelti Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Metakrilik asit + Stiren karışımından geçirilen örnek çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisini araştırmak amacıyla, ayrı ayrı Cd(II) ve Cu(II) için 2 ppm içeren çözeltiden, 25, 50, 100, 200, 300 ve 400 mL'lik örnek çözeltileri hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen en uygun şartlarda (Cu(II) için pH 5, 2,15 mL/dk akış hızı, 0,350 g Ceviz, 0,75 g Metakrilik asit + Stiren ve Cd(II) için ise pH 4,0, 2,95 mL/dk akış hızı, 0,250 g ceviz, 1,00 gram Metakrilik asit + Stiren) süzüldü. Biyosorbente tutunan Cd(II) ve Cu(II) 5 mL 0,5 M HCl çözeltisi ile geri alındı. Geri alınan çözeltideki Cd(II) ve Cu(II) iyonları AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkisi Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.35. Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Metakrilik asit+Stiren Üzerine Çözelti Hacminin Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

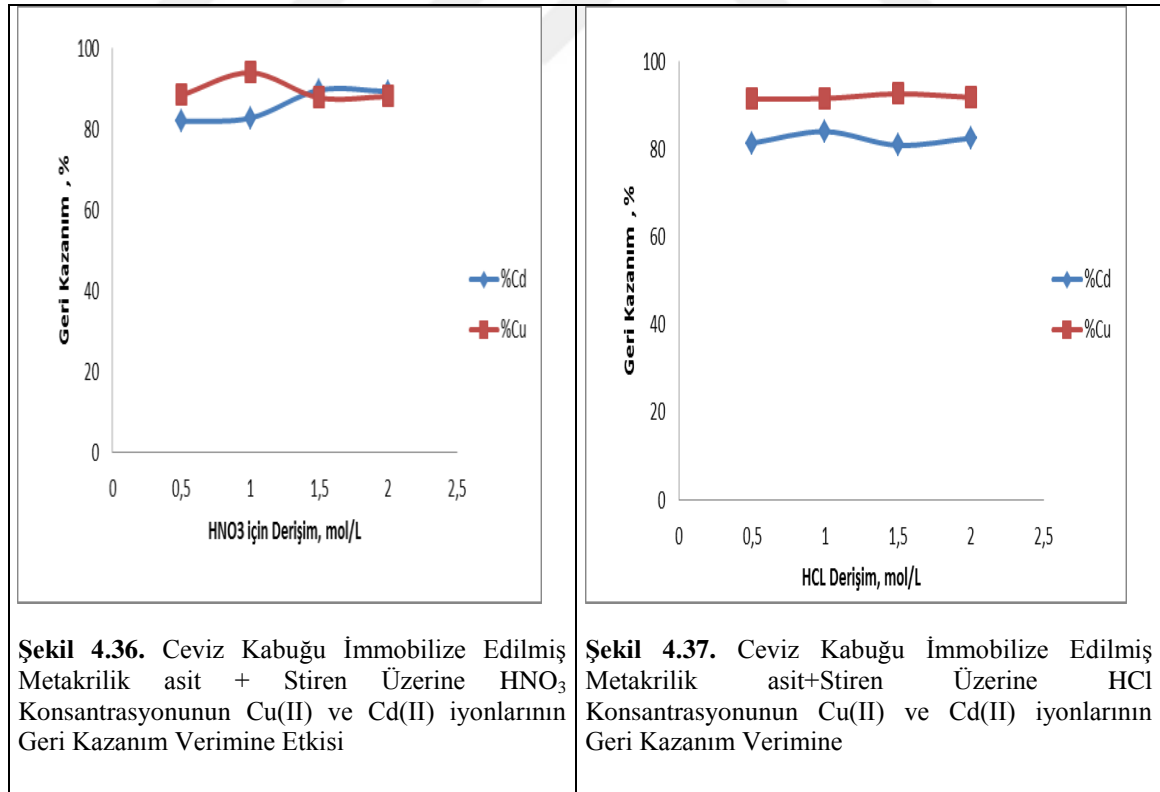
Şekil 4.36 incelendiğinde Cu için 200 mL ve Cd için ise 50 mL hacim en uygun hacim olduğu görülmüştür.

#### 4.5.6. Ceviz kabuğu immobilize edilmiş metakrilik asit + stiren üzerine elüent türü ve derişiminin Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının geri kazanım verimine etkisi

Biyosorbent dolgulu kolonda tutunan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla Cu için pH 5,0, akış hızı 2,15 mL/dk, 0,350 g ceviz, 0,75 g Metakrilik asit + Stiren, 200 mL Hacim ve Cd için ise pH 4,0, akış hızı 2,95 mL/dk, 0,250 g ceviz, 1,0 g Metakrilik asit + Stiren, 50 mL hacmindeki örnek çözeltiler belirlenilen şartlarda kolondan geçirilmiştir. Elüasyon işlemi için elüent türü derişimi ve hacmi Tablo 4.25'te verilmiştir. Elüasyon işleminde 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HCl ve 0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M HNO<sub>3</sub> ile geri kazanım değerlerinden HCl için kantitatif olmadığı gözlenirken çalışılan diğer konsantrasyon değerlerinde HNO<sub>3</sub>'te kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Cu(II) iyonlarının pH 5,0 ve Cd için ise pH 4,0'de geri kazanma verimine elüent türü, derişimin etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçlarına göre, düşük hacim ve düşük konsantrasyonda, maksimum geri kazanma veriminin sağlandığı asit çözeltisi Cu için 5 mL 1,0 M HNO<sub>3</sub> ve Cd için ise 5 mL 1,5 M HNO<sub>3</sub> olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.25, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilmiştir.

**Tablo 4.25.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Elüent Türü ve Elüent Konsantrasyonunun Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Verimine Etkisi

| Elüasyon Çözelti Türü | Elüasyon Çözelti Derişimi (mol/L) | Elüasyon Çözelti Hacmi (mL) | Cd(II) için Geri Kazanım Verimi (%) | Cu(II) için Geri Kazanım Verimi (%) |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| HCL                   | 0,5                               | 5                           | 81,45                               | 91,55                               |
|                       | 1,0                               | 5                           | 84,11                               | 91,65                               |
|                       | 1,5                               | 5                           | 80,97                               | 92,73                               |
|                       | 2,0                               | 5                           | 82,60                               | 91,92                               |
| HNO <sub>3</sub>      | 0,5                               | 5                           | 81,91                               | 88,38                               |
|                       | 1,0                               | 5                           | 82,73                               | 93,94                               |
|                       | 1,5                               | 5                           | 89,62                               | 87,74                               |
|                       | 2,0                               | 5                           | 89,29                               | 88,08                               |



Tablo 4.25, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38 incelendiğinde en uygun elüentin Cu için 1,0 M HNO<sub>3</sub> ve Cd için 1,5 M HNO<sub>3</sub> olduğu görülmektedir

#### 4.5.7. Yabancı iyonların etkisi

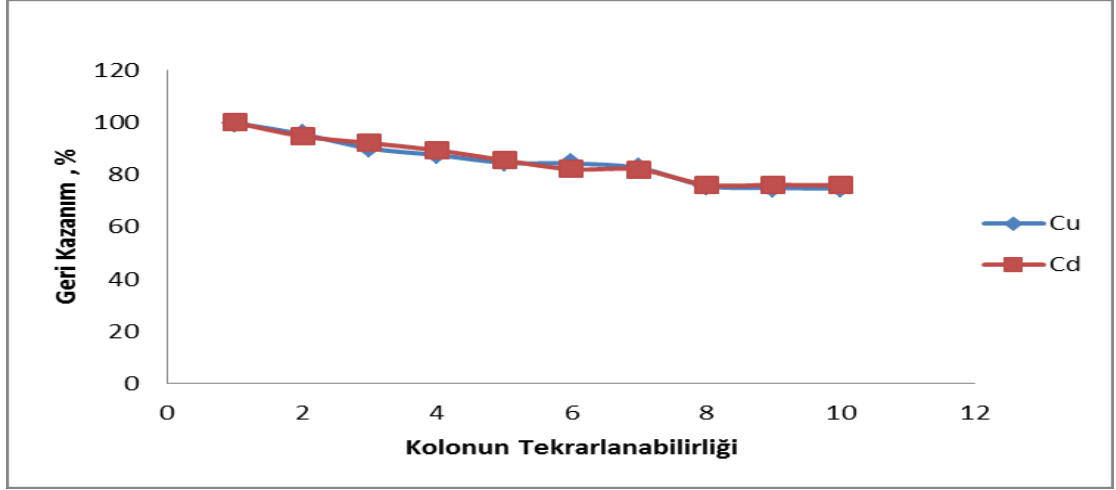
Gerçek örneklerde eser metallerin tayin edilmesi yabancı iyonların matris etkisi yapmasından dolayı zorlaşmaktadır. Matris etkisini incelemek için su örneklerinde yer alan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  iyonlarının  $\text{Cu(II)}$  ve  $\text{Cd(II)}$  analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Farklı derisimlerde bu iyonların yer aldığı model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanıp geri kazanım değerleri incelendi.

**Tablo 4.26.** Ceviz Kabuğuna İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Yabancı İyonun Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

| İyon               | Eklenen Tuzu                                  | Derişim(mg/L) | Cu(II) için Geri Kazanım (%) | Cd(II) için Geri Kazanım (%) |
|--------------------|---|---------------|------------------------------|------------------------------|
| $\text{Na}^+$      | NaCl  | 10000         | 93,27 ± 1,89                 | 85,33 ± 1,79                 |
| $\text{Cl}^-$      | $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$      | 20            | 92,97 ± 1,36                 | 88,78 ± 1,65                 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$      | 50            | 92,81 ± 1,76                 | 88,14 ± 1,18                 |
| $\text{Mg}^{2+}$   | $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5000          | 92,62 ± 1,87                 | 84,78 ± 1,66                 |
| $\text{Ca}^{2+}$   | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     | 3000          | 92,55 ± 1,69                 | 83,69 ± 1,47                 |
| $\text{F}^-$       | KF  | 1000          | 92,27 ± 1,91                 | 80,56 ± 1,83                 |

#### 4.5.8. Kolonun tekrarlanabilirliği

Zenginleştirme çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanılmaya meyilli olması oldukça önemli bir faktördür. Bu amaçla 2 ppm Cu ve Cd çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti daha önce belirlenen optimum koşullarda Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Metakrilik asit + stiren kolon dolgu maddesi için belirlenen optimum koşullarda Cu ve Cd çözeltileri 10 defa geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.39'da verilmiştir.



**Şekil 4.38.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerine Kolonun Tekrarlanabilirliğinin Cu ve Cd Geri Kazanım Verimine Etkisi

#### 4.5.9. Yöntemin kesinliği

Optimum koşullar belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin kesinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.27’de verilmektedir.

**Tablo 4.27.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Optimum koşullardaki Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Geri Kazanım Veriminin Kesinlik Sonuçları

| Element | (%) $R \pm t s/\sqrt{N}$ | % Bağıl Standart Sapma |
|---------|--------------------------|------------------------|
| Cd      | 99,89 $\pm$ 2,83         | 4,90                   |
| Cu      | 100,00 $\pm$ 2,30        | 3,99                   |

%95 Güven Seviyesinde N= 3

#### 4.5.10. Yöntemin gerçek numunelere uygulanması

Yöntem Atık Su, Musluk Suyu, Van Gölü Suyu, Tuz Kuyusu (Erbine) ve Billoris Kaplıca Suyu örneklerine uygulanmış olup elde edilen sonuçlar Tablo 4.28’te verilmektedir.

**Tablo 4.28.** Çeşitli Doğal Su Örneklerinin Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit + Stiren) Kolonundan Geçirilmesi

| Su Örneği ( $\mu\text{g/L}$ ) | Cd için Geri Kazanım,% | Cu için Geri Kazanım,% |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| Atık Su                       | T.E                    | 31,65 $\pm$ 1,9        |
| Musluk Suyu                   | T.E                    | 99,53 $\pm$ 1,1        |
| Tuz Kuyusu (Erbine) Suyu      | T.E                    | 27,17 $\pm$ 2,0        |
| Billoris Suyu                 | T.E                    | 99,31 $\pm$ 1,2        |

% 95 Güven Seviyesinde N=3, T.E :Tespit Edilemedi

#### 4.5.11. Geliştirilen Yönteme Standart Referans Maddenin Uygulanması

Geliştirdiğimiz zenginleştirme metodunun doğruluğunu anlamak için yöntemimizi standart referans maddeye uyguladık. Tartılan 0,535 g BCR-670 Aquatic Plant Sample üzerine 10 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilip mikrodalga fırında çözünürleştirme işlemi yapıldı. Çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra Cu iyonu için pH=5,00 ve Cd iyonu için ise pH=4,00 olacak şekilde ayarlanıp hacim 50 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan örnekler, Cu metali için 0.35 g biyosorbent ve 0,75 g adsorben karışımını içeren kolondan 2,95 mL/min akış hızında kadmiyum için ise 0,25 g biyosorbent ve 1,0 g adsorben karışımını içeren kolondan 3,40 mL/dk akış hızında geçirildi. Kolonda alıkonan Cu(II) iyonunu geri almak için 1,0 M 5 mL HNO<sub>3</sub> ve Cd(II) iyonunu geri almak için 1,5 M 5 mL HNO<sub>3</sub> kullanılarak AAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.29'da verilmiştir.

**Tablo 4.29.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik Asit+ Stiren) Üzerine Standart Referans Madde (BCR-670 Aquatic Plant Sample) Etkisi

| Metal İyonlar | Derişim           |               |
|---------------|-------------------|---------------|
|               | Sertifikalı Değer | Bulunan Değer |
| Cd (II)(ppb)  | 75,5 ± 2,50       | 73,4 ± 2,34,  |
| Cu (II)(ppm)  | 1,82 ± 0,30       | 1,80 ± 0,12   |

%95 Güven Seviyesinde N=3 değerlerin ortalamasıdır.

#### 4.5.12. Gözlenebilme sınırı

Analit iyonlarının gözlenebilme sınırının tayini için 12 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Kör değerlerin standart sapmasının üç katı ve on katı esas alan gözlenebilme sınırı değerleri zenginleştirme faktörüne bölünerek hesaplandı. Çalışmaların sonuçları Tablo 4.30'da verilmiştir.

**Tablo 4.30.** Ceviz Kabuğu İmmobilize Edilmiş (Metakrilik asit + Stiren) Karışımı İçin Gözlenebilme Sınırı

| Element | LOD (ppb) | LOQ (ppb) |
|---------|-----------|-----------|
| Cu(II)  | 1,4       | 4,8       |
| Cd(II)  | 5,1       | 17,2      |



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Analitik Kimyanın önemli çalışma alanlarından bir tanesi eser madde analizidir. Eser madde analizi, bir örnekteki çok küçük analit miktarının tayinini, bu ortamdan ayrılmalarını içerir. Bir örnek içerisindeki ne kadar miktarın eser madde olarak adlandırılacağı görüşü zamanla sürekli değişmiştir. Eser elementler buldukları ortamda çok küçük derişimlerde olduğundan dolayı bunların basit kimyasal yöntemlerle analiz edilmeleri imkansızdır. Bundan dolayı eser elementler değişik ilkelerle çalışan aletlerle analiz edilebilmektedir. Yapılan çalışmada, analizi yapılacak madde üzerine gönderilen ışığın absorblanma miktarının ölçümüne dayanan Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı kullanıldı.

Eser element analizlerinde kullanılan cihazlar ne kadar hassas da olsa ölçüm yapılırken birçok problemle karşılaşmaktadır. Bunlar basitçe aletten gelen problemler ve matriks ortamından kaynaklanan problemler olarak ikiye ayrılabilir. Ortamdan kaynaklanan problemleri çözmek için eser madde analizinde ayırma yöntemleri ve ön zenginleştirme yöntemleri kullanılır.

Girişimi önlemenin ve analiz elementini tayin edilecek konsantrasyona getirmenin bir yolu, girişim yapan bileşenler ile tayin elementini iyon değiştirme, ekstraksiyon, adsorpsiyon v.b gibi ayırma ve zenginleştirme metodları ile birbirinden ayırmak ve bileşimi bilinen ortama almaktır. Zenginleştirme ve ayırma yöntemleri ile bu sorunlar giderilebilir. Zenginleştirme işlemi ile tayin edilecek eser element, büyük hacimli bir örnekten, bağıl olarak oldukça küçük hacimli bir tayin çözeltisi içine alınır. Bu sırada girişim oluşturabilecek bileşenler ortamdan uzaklaştırılarak ayırma işlemi de gerçekleştirilir.

Eser elementlerin ön zenginleştirilmesi amacıyla kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerden bir tanesi de katı faz ekstraksiyonudur. Eser elementlerin kolonda kantitatif tutunmaları için optimum şartları belirlemek için çalışmalar yapıldı. Çalışmalarda kullanılan kolonlar iç çapı 1 cm boyu 10 cm olanlar kullanıldı. Kolon çapının artması, geri kazanma veriminin azalmasına sebep olmaktadır. Nedeni ise, aynı miktar adsorban daha geniş çaplı bir kolonda daha az yatak yüksekliğine sahip olacağından, çözeltinin kolondan geçiş hızı artmaktadır. Kolon çapının azalması ise numunenin süzülmesinde zorluk yaratmaktadır. Çalışmanın amacı iyonların kolonlara maksimum düzeyde tutunmaları ve sonra da maksimum düzeyde geri alınmalarının sağlandığı optimum şartların belirlenmesidir.

Metal iyonlarının kolonda tutunmaları belli parametrelere bağılı olup çalışma süresince bu parametreler belirlenmeye çalışıldı. Çalışmamızda, Cu ve Cd metali için bu parametrelerin her biri incelendi. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yorumlar aşağıda verilmiştir. Metal iyonlarının mini kolonda tutunmaları, metal iyonları ile adsorbanın fonksiyonel grupları arasındaki iyonik etkileşmeye bağılı olup yaptığımız çalışmada adsorban üzerinde metal iyonlarının tutunmaları ortamda bulunan hidronyum (veya hidroksit) iyonlarının konsantrasyonuna bağılı olduğu için pH etkisinin incelenmesi önemli bir parametre görüldüğünden deney süresince kullanacağımız maksimum adsorpsiyon için optimum pH aralığını belirlenmesi gerektiğinden pH=3,0-10,0 aralığında deneyler yapıldı ve her bir biyosorbent için optimum pH'lar bulundu. Bulunan sonuçlar Ceviz Kabuğu, Fındık kabuğu, Siirt fıstığı kabuğu ve Badem kabuğu için şekillerle gösterildi. Verilen şekillerden de görüldüğü üzere örnek çözeltinin pH değeri arttıkça kolonda tutunma artmıştır. Fakat kantitatif tutunma ve geri kazanım Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cu pH 5.0 ve Cd için ise pH 7.0; Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cu ve Cd pH 5.0; Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cu pH 7.0 ve Cd için pH 9.0; Badem kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cd için pH 9.0; Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (Metakrilik asit + Stiren) karışımı için Cu pH 5.0 ve Cd için pH 4.0 değerleri elde edilmiştir. Düşük pH'larda analit ve hidronyum iyonları arasında rekabet meydana gelmektedir. Düşük pH değerlerinde hücre yüzeyi pozitif yüklü olmaktadır. Bu da metal iyonlarıyla hücre duvarı üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimi azaltır ve metal iyonlarının bağlandığı uçlar protonlar tarafından doldurulmaktadır (Robles ve Aller 1994, Lale ve ark. 2005). Bu nedenle düşük pH değerlerinde Cu(II) ve Cd(II) iyonları biyosorbent tarafından tutulamamıştır. Bunun tam tersine daha yüksek pH değerlerinde hücre yüzeyi negatif yüklü olur ve metal iyonlarıyla hücre duvarı üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşim artar. İdeal değerlerden daha yüksek pH değerlerinde ise hücrenin aktif yerlerine, adsorpsiyon metal iyonları ve hidroksil kompleksleri arasındaki rekabetten dolayı tutunma tekrar azalmaktadır (Erdogan ve ark. 2004, Uluözlu 2010). Çalışma süresince bu olgulardan yola çıkılarak nesnel olarak elde ettiğimiz verilerle optimum pH belirlendi. Yapılan sonraki deneysel süreç süresince optimum pH değerleri üzerinden gidildi. Çözelti akış hızı için yapılan analizde harcanan süre açısından bu aşama önemlidir. Analiz ne kadar kısa zaman içinde yapılırsa o kadar iyi olur. Fakat yüksek hızlarda element ile katı faz arasındaki etkileşim süreci kısa olduğu için kütle

aktarımını da azaltır. Buda geri kazanma veriminin düşmesine sebep olur. Geri kazanma veriminin, kolondan geçen numune çözeltisinin akış hızına ve tutunan iyonların elüe edilme hızına bağlı olması nedeniyle numune çözeltisinin akış hızının geri kazanma verimine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla belirlenen en uygun şartlarda Cd(II) ve Cu(II) iyonlarını içeren 50 mL'lik model çözeltiler kolondan 1-8 mL/dk'lık akış hızlarında geçirildi. Kolonda tutunan metaller daha önce belirlenen geri alma çözeltisi ile geri kazanıldı. Geri alma çözeltisindeki Cd ve Cu iyonları AAS ile tayin edildi. Şekillerde de görüldüğü üzere çözelti akış hızının Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu iyonu için 3,25 mL/dk, Cd iyonu için için 3,80 mL/dk ; Fıstık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu iyonu için 2,90 mL/dk, Cd iyonu için 4,55 mL/dk; Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu iyonu için 1,75 mL/dk, Cd iyonu için 2,65 mL/dk ; Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş (Metakrilik asit + Stiren) polimeri karışımında Cu iyonu için 2,15 mL/dk, Cd iyonu için ise 2,95 mL/dk olarak görülmektedir. Biliniyor ki, yüksek akış hızlarında hem tutunma hem de elüsyon azalacaktır. Ancak akış hızının yüksek olması deney süresini kısaltması açısından önemlidir. Dakikada 2 mL'lik bir akış hızı, dakikada 1 mL'lik hıza göre süzme süresini 2 kat azaltır. Bu da özellikle numune hacmi büyük olduğunda çok önem kazanır. Eser elementler gerçek örneklerde düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Bundan dolayı, düşük miktarda bulunan metal iyonlarının tayin edilebileceği örnek çözeltisinin hacminin (hacime bağlı zenginleştirme) bilinmesi önemlidir. Bundan dolayı seyreltik çözeltilerin büyük hacimleri kolondan geçirildi. Kolondan geçirilen büyük hacimli seyreltik çözeltiler yardımıyla zenginleştirmenin gerçekleşip gerçekleşmediğini konusunda bilgi sahibi olmak için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi incelendi. Bu amaçla hazırlanan optimum koşulu içeren kolondan 2 ppm Cu(II) ve Cd(II) çözeltileri olacak şekilde hacmi artırılmış çözeltiler hazırlandı ve optimum şartlarda kolondan geçirildi. Yapılan zenginleştirme işlemi sonucunda Ceviz kabuğu, Fındık kabuğu, Siirt Fıstığı kabuğu ve Badem kabuğu için çizilen grafikler incelendiğinde; Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cu(II) çözeltisinin hacmi 50 mL, Cd(II) iyonu için 200 mL ; Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cu(II) çözeltisinin hacmi 50 mL, Cd(II) iyonu için 50 mL ; Fıstık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cu(II) çözeltisinin hacmi 300 mL Cd(II) iyonu için 300 mL ; Badem kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımı için Cd(II) iyonu için 50 mL ; Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş

(Metakrilik Asit+ Stiren) karışımı için Cu(II) çözeltisinin hacmi 200 mL Cd(II) iyonu için 50 mL olduğunda kantitatif olarak geri alınabildiği görülmektedir. Bu nedenle örnek çözelti hacmi yukarıda belirtilen şartlarda olduğunda maksimum veri getirisi olduğundan bu veriler optimum koşul olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem örnek çözelti ortamından bakır ve kadmiyum elementinin geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan elementlerin bulunduğu ortam örnek çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Matriks etkisini incelemek için su örneklerinde yer alan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  iyonlarının Cu(II) ve Cd(II) analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Ayrıca bu iyonların yüksek derişimler de bulunmaları halinde de uygulanıp uygulanmayacağı merakından dolayı araştırılmalar deney süresince yapıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler örnek çözeltilere eklendi ve Ceviz kabuğu, Fındık kabuğu, Fıstık kabuğu ve Badem kabuğu için seçilen optimum pH'a ayarlandıktan sonra kolondan geçirildi. Elde edilen sonuçlar Tablolarla verildi. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla standart referans madde olan BCR-670 Aquatic Plant Sample sertifikalı madde örneğinde kadmiyum ve bakır elementlerin tayini yapıldı. Elde edilen sonuçlar sertifikalı değerler ile bulunan değerler arasında oldukça iyi bir uyum olduğu görülmektedir.

Sonuçlar Ceviz kabuğu, Fındık kabuğu, Fıstık kabuğu ve Badem kabuğu için Tablolarla verilmiştir. Geliştirilen yöntem ile Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu için 10 kat, Cd için 40 kat zenginleşme; Fındık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cu için 10 kat, Cd için 10 kat zenginleşme; Siirt Fıstık kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımında Cu için 60 kat, Cd için 60 kat zenginleşme; Badem kabuğuna immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 karışımında Cd için 10 kat zenginleşme; Ceviz kabuğuna immobilize edilmiş Metakrilik Asit + Stiren Karışımında Cu için 40 kat, Cd için 10 kat zenginleşme gerçekleştirilmiştir. Örnek çözelti ortamında geliştirilen ayırma ve zenginleştirme yönteminin Cu(II)ve Cd(II) için istatistiksel değerlendirilmesi Ceviz kabuğu, Fındık kabuğu, Siirt Fıstığı kabuğu, Badem kabuğu için Tablolarla verilmiştir.

Yöntemin optimum şartlarda 3 tekrar deneyi için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği (kesinliği), % 95 güven seviyesinde Ceviz kabuğu için Cu  $98,50 \pm 3,89$  Cd için  $100,00 \pm 4,57$ , Siirt fıstığı kabuğu için Cu  $98,43 \pm 3,76$  Cd için  $98,76 \pm 4,11$ , Fındık kabuğu için Cu  $98,96 \pm 0,12$  Cd için  $98,33 \pm 0,83$ , Badem kabuğu için Cd  $98,87 \pm 1,85$ , Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Metakrilik Asit + Stiren karışımı için Cu  $100,00 \pm 2,30$  Cd için  $99,89 \pm 2,83$  olarak bulunmuştur. Ayrıca % 95 güven seviyesinde, 3 tekrar deneyi için % bağıl standart sapma değeri; Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımının Cu için %6,73 Cd için %7,91, Siirt fıstığı kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımının Cu için %6,51 Cd için %7,11, Fındık kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımının Cu için %1,21 Cd için %1,44, Badem kabuğu immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 Karışımının Cd için %3,21, Ceviz kabuğu immobilize edilmiş Metakrilik asit + Stiren Karışımının Cu için %3,99 Cd için %4,90 olarak bulunmuştur.

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi Atık Su, Billoris Kaplıca Suyu, Tuz Kuyusu (Erbine) Kaplıca Suyu, Van Gölü Suyu, Musluk suyu örneklerine uygulanmıştır. Çalışmalarımız sırasında en büyük hedefimiz analizlerimizi daha kısa zamanda ve en az masrafla hazırlamak olduğu için örnek hazırlama basamağımız en önemli kısımdır. Çünkü bu aşama iyi sonuçların elde edilmesinin amaçlandığı, organik çözücü kullanımının en az olmasının istendiği ve ölçümler için berrak çözeltilerin hazırlanmasının sağlandığı yerdir. Bir analiz sırasında en çok zaman alan adımda örnek hazırlama kısımdır. Örnek hazırlama yöntemleri arasında yer alan katı faz ekstraksiyonu yönteminin kullanımı gittikçe artmaktadır. Yapılan bu tez çalışmasının bu alandaki çalışmalara katkı sağlayacağı umut edilmektedir.

## KAYNAKÇA

- Aksoy, Z., 2011. Anoxybacillus sp.SO-B1 ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Kullanılarak Cu(II) İyonunun Biyosorpsiyonu ve Önderiştirilmesi ,*Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır, 2011.
- Arısoy, K. ve Şener, A., 1994. Katı Faz Ekstraksiyonu, , C.B.Ü. *Fen-Edeb.Fak.*, Kimya Böl., Manisa , Y.Y.Ü. *Fen-Edeb.Fak.*, Kimya Böl., VAN.1994.
- Aydın, F., 2008. Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütlemesi ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri. Doktora Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 7, 8, 2.
- Bag, H. Lale, M. Turker, A.R. 1998. Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite. *Talanta*, 47 (3): 689-696.
- Bag, H. Turker. Ve A.R. Lale, M., 1999. Determination of trace metals in geological samples by atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Aspergillus niger* immobilized on sepiolite. *Analytical Sciences*, 15 (12): 1251-1256.
- Bag, H. Turker, A.R. Lale, M., 2000. Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite. *Talanta*, 51(5): 1035-1043.
- Bağ, H., 1995. Sepiolit kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,1995.
- Baytak, S., 2006. Türker, A.R., "Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA", *J. Hazard. Mater.*, 129, 130-136
- src="http://www.nkfu.com/wp content/uploads/2012/04/bakir.jpg" alt=""
- Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements, *spectrochim. Acta*, 58(7): 1177-1233.
- Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlińska, E., Psonicki, L., 2005. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 66(5), 1345-1349.
- <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf>
- <http://www.osha-slc.gov/SLTC/cadmium>
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/dosya:cadmium-crystal-bar.jp>
- Çamuroğlu, E., 2014. *Mucor Pusillus* (Mantar) İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerinde Cd(II), Cu(II) VE Pb(II) İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Alevli AAS ile Tayini , *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* ,Yüksek lisans tezi, 2014.

- Çekiç, S.D., Filik, H., Apak, R., 2004. Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. *Analytica Chimica Acta*, 505 (1), 15-24.
- ÇITAK, D., 2010. Katı Faz Ekstraksiyonu, Birlikte Çöktürme Ve Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Bazı Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora tezi ,*Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* ,Kimya Anabilim Dalı ,2010,105s
- Dinçer,Kaya, F.N., Doğan, S., 2014 Atakol, A., *Mersin Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 33169, Mersin, Türkiye, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 06100, Ankara, Türkiye,2014.*
- Dogru, M., Guven, R., Erdogan, S., 2007. The use of *Bacillus subtilis* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination. *J. Of Hazard.*, 149(1): 166–173.
- Elçi, L., Soylak, M., Doğan, M., 1992. Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4 fresenius. *J. Anal. Chem.*, 340(1-2): 175-178.
- Ercan, Ö. 2008. Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu AAS Kombinasyonu ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 14,29,42.
- Erdogan, S. Merdivan M. Hamamci, C. Akba, O. Baysal, A. 2004. Polymer supported humic acid for seperation and preconcentration of thorium (IV). *Anal. Lett.*, 37(12): 2565-2575.
- Eşer, S., 2012. *Salinivibrio Sharmensis* Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Cd(II) Ve Ni(II) İyonlarının FAAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, 2012
- Ferreira, S. L. C., Ferreira, J. R., Dantas, A. F., Lemos, V. A., Araujo, N. M. L., Spinola Costa, A. C. Copper Determination in Natural Water Samples by Using FAAS After Preconcentration on to Amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite, *Talanta*, 2000, 50, 1253-1259
- Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S., Liu, J., “ Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry”, *Talanta*, 62 209-215, 2004.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri –I”, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,2004.
- Kamalak, F., 2006. Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme / Özenleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini ,*Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü* , Kimya Anabilim Dalı Yüksek lisans Tezi,2006.

- Karatepe, A., Soylak, M., Elçi, L., “Determination of Cu, Fe, and Ni in Spices after Preconcentration on Diaion-HP 20 Resin as Their Zincon Complexes”, *Clean-Soil, Air, Water*, 39, 502-507, 2011.
- Karadaş, C., ve Kara, D., “On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4”, *J. Food Comp. and Anal.*, 321, 90–98, 2013.
- Kendüzler, E., 2003. Bazı Eser Elementlerin Ambersorb 572 İle Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 141s, 2003.
- Kendüzler, E., ve Türker, A.R., 2003. Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572. *Analytica Chimica Acta*, 480 (2), 259-266.
- Kocaoba, S., ve Arsoy, M., “The use of a white rot fungi (*Pleurotus ostreatus*) immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent in trace metal determination”, *Bioresource Technol.*, 102, 17, 8035–8039, 2011.
- Kunç, S., 1980. AAS ile P Etmenleri ve Spektral Girişimi, Doçentlik Tez, Ç.Ü., Fen Edebiyat Fakültesi, Adana.
- Lale, M. Sahin, N. Temoçin, Z. 2005. Adsorption of Fe<sup>2+</sup> ions with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized pumice stone. *G.U. Journal Of Science*, 18(3): 365-373.
- Matuš, P., Hagarova, I., Bujdoš, M., Diviš, P., Kubova, J., 2009. Determination of trace amounts of total dissolved cationic aluminium species in environmental samples by solid phase extraction using nanometer-sized titanium dioxide and atomic spectrometry techniques. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103(11), 1473-1479.
- Narin, İ., Soylak, M., Kayakırılmaz, K., Elçi, L., Doğan, M., 2003. Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol on Amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Cr(III) in natural water samples. *Analytical Letters*, 36(3): 641-658.
- Narin, İ., ve Soylak, M., 2003. The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated ambersorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 60 (1), 215-221.
- Nişli, G., ve Ertaş, F.N., 2001. Eser Analizin Önemi ve Yöntem Seçimi. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir, 2001.
- Oymak, T., 2003. Silikajel-Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile çeşitli örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemlerle Tayini, Kayseri, 2003.
- Özdağ Höl, A., 2005. İnorganik Arsenik Deriştirilmesi ve Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 52.



- Pourreza, N., Rastegarzadeh, S., Larki, A., "Simultaneous preconcentration of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on Nano-TiO<sub>2</sub> modified with 2-mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination", *J. Indus. Engin. Chem.*, 205, 2680–2686, 2014.
- R. A. Corrêa; L. A. Calçada; R. P. Peçanha Instituto de Engenharia Nuclear (DIQN / SETEQ), CNEN / MCT, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP: 21945 970, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. E-mail: racorrea@ien.gov.br
- Robles, L.C. Aller, A.J. 1994. Preconcentration of beryllium on the outer membrane of *Escherichia coli* and *Pseudomonas putida* prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. A.Spectrum.*, 9(8): 871-878.
- Saracoglu, S., Soylak, M., Elci, L., 2003. The enrichment/separation of Fe, Co, Pb, Cd, and Cr on amborsorb 563 prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal of Analytical Chemistry*, 58 (12), 1127-1131.
- Sacak, M., 2002. Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, 2002
- Sekhar, C.K., Chary, S.N., Tirumala, K.C., Aparna, V., 2003. Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation. *Acta Chim. Slov.* 50(3): 409-418.
- Soylak, M. Tuzen, M. Mendil, D. Turkecul, I. 2006. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations. *Talanta*, 70(5): 1129-1135.
- Soylak, M., Tuzen, M., 2006. Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1496-1501.
- Soylak, M., 2007. OFF-LİNE ve ON- LİNE Katı Faz Özütleme Zenginleştirme Yöntemleri , *Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü*, 38039 Kayseri.
- Spektroskopi Yaz Okulu, KTÜ, 1988, Trabzon.
- Tek, S. 2005. Bakır İyonlarının Karmosin Kaplanmış XAD-16 Reçinesi Üzerinde Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 16.
- Tuzen, M., Narin, I., Soylak, M., Elci, L., 2005. XAD-4/PAN Solid phase extraction system for atomic absorption spectrometric determinations of some trace metals in environmental samples. *Analytical Letters*, 37 (3), 473-489.
- Tuzen, M. ve Soylak, M., 2004. Column system using diaion HP-2MG for determination of some metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 504 (2), 325-334.
- Tuzen, M. Soylak, M. Elçi, L. 2005. Multi-element pre-concentration of heavy metals ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. *Analytica ChimicaActa*, 548(1-2): 101-108.

- Tüzen, M., Saygı, K.O., Usta, C., Soylak, M., "Pseudomonas aeruginosa immobilized multi walled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions", *Bioresource Technol.*, 99, 1563–1570, 2008.
- Townshend, A., 1998. Trends and developments in on-line preconcentration, 1. Ege Analitik Kimya Günleri, 18-20 Kasım, 1998, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir.
- Uzun, A., Soylak, M., Elçi, L., Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin, Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 54 (1), 197-202, 2001.
- Ü. Topal, Ö. Solak, N. Kabay, M. Arda, M. Akçay, M. Yüksel , Anyon Değiştirici ve Çözücü Emdirilmiş Reçinelerin Sulu Çözeltilerden Cr(VI) Giderim Performanslarının Karşılaştırılması, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 35100 İzmir.
- Varhan Oral, E., Dolak, I., Temel, H., Ziyadanogulları, B., 2011. Preconcentration and determination of copper and cadmium ions with 1,6-bis(2-carboxy aldehyde phenoxy) butane functionalized Amberlite XAD-16 by flame atomic absorption spectrometry. *J.Hazard. Mater.*, 186(1): 724-730.
- Yavuz, O., ve Aksoy, A., 2006. Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *F. Ü. Sağlık Bilimleri Dergisi*. 20(3): 259-269.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi*.
- Yılmaz, V., 2006. Amberlite XAD-1180/Tan Şelat Yapıcı Reçinesi ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 3, 22.
- Zhang, L. , Li, Z. , Du, X. , Li, R. , Chang, X. , " Simultaneous separation and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from environmental samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination", 86 443-448, 2012.
- Zhang, L., Morita, Y., Sakuragawa, A., Isozaki, A., 2007. Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology. *Talanta*, 72(2), 723-729.

<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%209.ppt>

<http://www.dow.com/assets/attachments/business/process/chemicals/amberlite xad>

## ÖZ GEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Selma AKDENİZ  
Doğum Yeri ve Tarihi: Baykan - 19.02.1990  
Telefon : 0544 216 80 90  
E-posta : akdeniz73562@hotmail.com

### EĞİTİM

| Derece        | Adı, İlçe, İl             | Bitirme Yılı |
|---------------|---------------------------|--------------|
| Lise          | : Baykan Lisesi           | 2007         |
| Üniversite    | : Cumhuriyet Üniversitesi | 2012         |
| Yüksek Lisans | : Siirt Üniversitesi      | 2017         |

### İŞ DENEYİMLERİ

| Yıl       | Kurum | Görevi   |
|-----------|-------|----------|
| 2012-2017 | MEB   | Öğretmen |