

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEN Cu(II) KAZANIMINDA KATI-FAZ
ÖZÜTLEME TEKNİĞİNİN İSTATİKSEL YÖNTEMLE
UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mevlüt KÜLCÜ

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Deniz BİNGÖL

KOCAELİ 2011

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEN Cu(II) KAZANIMINDA KATI-FAZ
ÖZÜTLEME TEKNİĞİNİN İSTATİKSEL YÖNTEMLE
UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEVLÜT KÜLCÜ

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 16 ARALIK 2010
Tezin Savunulduğu Tarih: 18 OCAK 2011**

**Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. Deniz BİNGÖL**

(..........)

**Üye
Prof.Dr. Sabiha MANAV
YALÇIN**

(..........)

**Üye
Yrd.Doç.Dr. Ümit AY**

(..........)

KOCAELİ, 2011

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜRLER

Ağır metaller, özellikle sanayinin gelişmesiyle artan çevre kirliliğiyle birlikte suda, toprakta ve havada bulunmaktadır. Bu eser elementlerin miktarlarını belirlemek analitik kimyanın araştırma alanı olarak günümüzde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, çevresel örneklerden Cu(II) iyonlarını seçimli olarak ayırmak ve zenginleştirmek için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılarak basit ve güvenilir bir metot geliştirilmiştir ve metot tam faktöriyel deney tasarımıyla optimize edilmiştir.

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımın her aşamasında yardımcı olan ve emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Deniz BİNGÖL'e, FAAS sonuçlarını elde etmeme yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Ümit AY'a ve arkadaşım Tolga VAROL'a, midye ve su örneklerinin temin edilmesinde emeği geçen Yrd.Doç.Dr. Halim Aytekin ERGÜL'e ve yardımlarından dolayı Yrd.Doç.Dr. Ercan Arpaz'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman ve her durumda yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	v
ÖZET	vi
İNGİLİZCE ÖZET	vii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Eser Element Analizi Ve Zenginleştirme Yöntemleri	3
2.2. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemleri	3
2.2.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	4
2.2.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyon	5
2.2.3. Birlikte çöktürme	5
2.2.4. Katı faz ekstraksiyon	5
2.2.4.1. Çalkalama (Batch) Tekniği	6
2.2.4.2. Kolon Tekniği	6
2.3. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları	7
2.4. Katı-Faz Ekstraksiyonun Uygulama Basamakları	7
2.5. Karbon Nanotüpler (CNTs)	8
2.5.1. CNTs Hakkında Genel Bilgiler	8
2.5.2. Karbon Nanotüplere Metal İyonlarının Adsorblanması	10
2.6. Bakırın Özellikleri	11
3. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ	13
3.1. Atomlaştırıcı Türü	13
3.1.1. Elektrotermal atomlaştırıcı	13
3.1.2. Alevli Atomlaştırıcı	14
4. DENEYSEL TASARIM TEKNİĞİ	15
4.1. Deney Tasarımının Önemi	17
4.1.1. Tarama (Screening)	17
4.1.1.1. Full Faktöriyel Tasarım	17
4.1.1.2. Fraksiyonel Faktöriyel Tasarım	17
4.1.1.3. Plackett-Burman Tasarımı	18
4.1.2. Optimizasyon	18
4.1.2.1. Merkezi kompozit tasarım	18
4.1.3. Zaman tasarrufu	19
4.1.4. Modelleme	19
5. GEÇMİŞ VE LİTERATÜR	20

6. DENEYSEL KISIM	22
6.1. Kullanılan Aletler	22
6.1.1. pH metre	22
6.1.2. Etüv	23
6.1.3. Analitik terazi	23
6.1.4. Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi	23
6.1.5. Saf su cihazı	23
6.1.6. Mikropipet	23
6.2. Kullanılan Reaktifler Ve Hazırlanışı	23
6.2.1. Cu(II) çözeltisi	23
6.2.2. Fonksiyonelleşmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs-COOH)	24
6.2.3. Tampon çözeltiler	24
6.2.4. Elüent çözeltileri	25
6.3. Analitik Yöntem	25
6.4. Uygulamalar	25
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	26
7.1. Klasik Yöntemle Parametrelerin Değerlendirilmesi	26
7.1.1. pH etkisi	26
7.1.2. Cu(II) derişiminin etkisi	27
7.1.3. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT-COOH) miktarının etkisi	27
7.1.4. Elüent cinsi ve derişiminin etkisi	28
7.1.5. Örnek akış hızının etkisi	28
7.1.6. Elüent akış hızının etkisi	29
7.1.7. Örnek hacminin etkisi	29
7.1.8. Adsorpsiyon kapasitesi	30
7.2. Faktoriyel Deneyler	30
7.3. Girişimci İyonların Etkisi	36
7.4. Yöntemin Su Örneklerine Uygulanması	37
7.5. Analitik Performans	37
7.6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Katı faz ekstraksiyon kolonu	6
Şekil 2.2: Katı faz ekstraksiyonun uygulama basamaklarının şematik gösterimi .	8
Şekil 2.3: Karbo nanotüpün yapıları	10
Şekil 2.4: Karbon nanotüplere metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizması	11
Şekil 6.1: Kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi	22
Şekil 7.1: Cu(II)'nin geri kazanımına pH'ın etkisi	26
Şekil 7.2: Cu(II)'nin geri kazanımına Cu(II) derişiminin etkisi	27
Şekil 7.3: Cu(II)'nin geri kazanımına MWCNT miktarının etkisi	27
Şekil 7.4: Cu(II)'nin geri kazanımına örnek akış hızının etkisi	28
Şekil 7.5: Cu(II)'nin geri kazanımına elüent akış hızının etkisi	29
Şekil 7.6: Cu(II)'nin geri kazanımına başlangıç örnek hacminin etkisi	29
Şekil 7.7: Deneysel sonuçların kübik gösterimi	31
Şekil 7.8: Standartlaşmış etkilerin Pareto grafiği	32
Şekil 7.9: Cu(II)'nin geri kazanımı için ana etki grafiği	33
Şekil 7.10: Cu(II)'nin geri kazanımı için etkileşim grafikleri	34
Şekil 7.11: Standartlaşmış artıkların normal olasılık grafiği	34
Şekil 7.12: Cu(II) geri kazanımı için yüzey grafikleri.....	35
Şekil 7.13: Cu(II) geri kazanımı için kontür grafikleri	36

TABLolar DİZİNİ

Tablo 6.1: FAAS için aletsel değişkenler.....	23
Tablo 7.1: Cu(II)'nin geri kazanımına elüent cinsi ve derişiminin.....	28
Tablo 7.2: 2 ³ tam faktöriyel deney tasarımı için seçilen deneysel faktörlerin seviyeleri	30
Tablo 7.3: 2 ³ tam faktöriyel tasarım için kullanılan tasarım matrisi	30
Tablo 7.4: Geri kazanım için katsayılar ve tahmin edilen etkiler	31
Tablo 7.5: 2 ³ tam faktöriyel tasarım için varyans analizi	32
Tablo 7.6: Cu(II) iyonunun geri kazanılmasına girişimci iyonların etkisi.....	36
Tablo 7.7: Önerilen metodun çeşitli su örneklerine uygulamaları	37
Tablo 7.8: Cu(II) iyonunun gerçek örneklerde tayini	38

ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEN Cu(II) KAZANIMINDA KATI-FAZ ÖZÜTLEME TEKNİĞİNİN İSTATİKSEL YÖNTEMLE UYGULANMASI

Mevlüt KÜLCÜ

Anahtar Kelimeler: Cu(II), katı-faz ekstraksiyon, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), deneysel tasarım, karbon nanotüp (CNTs)

Özet: Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWNTs-COOH) dolgulu mini-kolon kullanılarak Cu(II) iyonlarının, çevresel örneklerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir yöntem önerildi. Cu(II) iyonlarının geri kazanma verimi üzerinde pH, Cu(II) miktarı, MWNTs-COOH miktarı, elüsyon çözeltilisinin hacmi ve derişimi, örnek ve elüsyon çözeltisi akış hızı ve örnek hacmi'nin etkileri incelendi. Cu(II)'nin ön zenginleştirilmesini etkileyen en önemli faktör, pH olarak bulundu. Yöntemin zenginleştirme faktörü 100 olarak belirlendi. Lineer aralık, 1–5mg L⁻¹ (R²= 0,999) Cu(II) derişim aralığındaydı. Optimum deney koşullarında, FAAS ile belirlenen önerilen yöntemin gözlenebilme sınırı 0,27µg L⁻¹ ve bağıl standart sapma değeri (RSD), 50 ve 100µg L⁻¹ Cu(II) derişimleri için 10 ölçümün ortalaması olarak sırasıyla, %2,39 ve %0,98 olarak belirlendi. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde (BCR-320R) ile kontrol edildi. Yanıt yüzey metodolojisi, değişik su ve midye örneklerinden Cu(II) iyonlarının belirlenebilmesi için başarılı bir şekilde uygulandı ve elde edilen sonuçlar sertifikalı değerlerle uyumlu bulundu.

RECOVERY OF Cu(II) FROM ENVIRONMENTAL SAMPLES USING SOLID PHASE EXTRACTION WITH STATISTICAL METHOD

Mevlüt KÜLCÜ

Keywords: Cu(II), solid phase extraction, flame atomic absorption spectrometry (FAAS), experimental design, carbon nanotube (CNTs).

Abstract: In this study, a procedure for the preconcentration and separation of copper(II) ions from environmental samples using a column filled with functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWNTs-COOH) has been suggested. Effects of pH, amount of Cu(II), amount of MWNTs-COOH, concentration and volume of elution solution, flow rate of sample and elution solution and sample volume on the recovery of the Cu(II) were investigated. pH is the most significant factors that affect the preconcentration of Cu(II). The preconcentration factor for preconcentration procedure was obtained as 50. The linear range was $1\text{--}5\text{mg L}^{-1}$ ($R^2=0.999$). Under the optimized experimental conditions, the detection limit ($3s$) of the proposed method followed by FAAS was found to be $0.27\mu\text{g L}^{-1}$. The relative standard deviation (RSD) for 10 replicate measurements of 50 and $100\mu\text{g L}^{-1}$ Cu(II) was 2.39% and 0.98%, respectively. Accuracy of method was controlled by certified reference material, BCR-320R. The response surface methodology was successfully applied to the determination of Cu(II) in different water samples and mussel samples, and the results obtained were in good agreement with the certified values.

1. GİRİŞ

Endüstrinin ve teknolojinin gelişmesiyle yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su ve toprak kirlenmesi, bu kirlenmenin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması ve eser elementlerin sağlık üzerindeki etkilerinin anlaşılması eser element analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmiştir [1].

Ağır metaller yok edilemeyen inorganik kirleticiler olarak kabul edilir. Ağır metaller, yavaş yok olma hızına sahip kalıcı çevresel kirliliklerdir. Bunların toksik etkileri insan hayatını, hayvanları ve bitkileri olumsuz etkiler [2].

Özellikle ağır metal kirliliği yoğun endüstri yüzünden giderek artan bir problem haline gelmektedir. Dünyadaki bir çok araştırmacı çevrenin korunması için ağır metal kirliliğine önlem almanın gerekliliği üzerinde çalışmaktadır [3].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), ağır metal tayininde bir çok laboratuarda kullanılan diğerlerine oranla nispeten daha basit ve kolay bir tekniktir. Buna rağmen $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında ağır metallerin tayin edilmesi, FAAS'de mümkün değildir [4]. Ağır metal iyonlarını tayin etmenin bir başka zorluğu da ortam bileşenlerin bozucu etkileridir. Girişimci iyon etkisi yüzünden özellikle tuzlu örneklerdeki ağır metal iyonlarını tayin etmenin dezavantajları vardır. Bu zorlukları ortadan kaldırmak için ayırma ve zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar: sıvı-sıvı ekstraksiyon (liquid-liquid extraction), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (cloud point extraction), elektrolitik biriktirme (electrolytic deposition), birlikte çöktürme (co-precipitation), membran filtreleme (membrane filtration) ve katı-faz ekstraksiyondur (Solid Phase Extraction, SPE) [3].

Katı-faz ekstraksiyon hızlı olması, küçük hacimdeki örneklere, örnek kaybı olmadan kolay ve doğrudan uygulanabilmesi, yüksek zenginleştirme faktörü, hızlı faz ayrılması, düşük maliyet ve zaman tasarrufu gibi olumlu özellikleriyle diğer yöntemlere üstünlük sağlar. Katı-faz ekstraksiyon sıvı faz içerisindeki analitler katı

faz üzerine alınır [5]. Katı-faz ekstraksiyonu katı fazın sıvı örnekle karıştırılması esasına dayanan çalkalama tekniği yada kolon içine yerleştirilen katı fazdan sıvı haldeki örneğin geçirilmesiyle yapılabilir.

Katı-faz ekstraksiyon çalışmalarında uygun adsorbantı seçmek yüksek geri kazanım için önemli bir faktördür [2]. Eser metal iyonlarının katı-faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolon dolgu maddesi olarak birçok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır. Bunlar; Amberlit XAD, silikajel, C-18, karbon nanotüp (CNTs) olarak ifade edilebilir.

1991 yılındaki keşiflerinden beri karbon nanotüpler eşsiz yapıları sayesinde giderek çekici hale gelmiştir. Karbon nanotüp üzerindeki grafit tabakadaki hegzagonal karbon atomları iyon veya moleküller ile güçlü etkileşimler sağlar. Geniş yüzey alanları zenginleştirme çalışmalarında tercih edilmelerini sağlar [2].

Son yıllarda çok değişkenli teknikler (multivariate techniques), analitik metotların optimizasyonu için kullanılmaktadır. Bu teknikler birden çok değişkenin aynı anda optimize edilmesini sağlar. Bu tekniklerin birkaç avantajı, analiz hızı, pratikliği, ekonomik olması ve deney sayısını azaltmasıdır [6].

Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda Cu(II)'nin adsorbsiyonu için bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi ve tam faktöriyel tasarım yöntemi kullanılarak deneysel değişkenler optimize edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Element Analizi Ve Zenginleştirme Yöntemleri

“Eser derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermektedir. 1940’lardan önce, %10⁻¹-10⁻², nadiren de %10⁻³ eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde 10⁻³-10⁻⁵, 1965’lerde ise %10⁻⁶-10⁻⁸ eser derişim olarak kabul edilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb terimlerini vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise %10⁻²-10⁻⁶ derişim aralığı eser, %10⁻⁶’nın altındaki derişimlerde de ultra eser olarak bilinmektedir [7].

Çevresel örneklerde metal iyonlarının derişiminin düşük olması ve matriks girişimleri nedeniyle, karmaşık matrikslerde metal iyonlarının tayin edilmesini sınırlamaktadır. Bu yüzden analitin seçiciliğini ve duyarlığını artırmak için ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç vardır [8].

2.2. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element, ayırma ve zenginleştirme yöntemleriyle girişim yapan ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınıp zenginleştirilmektedir. Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi ‘geri kazanma verimi’dir, R ile gösterilir ve aşığıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

Q₀= Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterli olmaktadır. İkincisi ise zenginleştirme katsayısıdır. Burada M matriksi, T ise analiti ifade eder [9].

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

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analit ve matriks miktarı

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriks miktarı

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü

Özellikle $\mu\text{g L}^{-1}$ düzeyindeki metallerin FAAS ile tayininde metal iyonlarının düşük derişimi ve 1A, 2A grubu elementlerinin girişim etkisi nedeniyle ölçüm almak mümkün değildir. Alevli atomik absorpsiyonla metallerin tayinindeki bu problemleri çözmek amacıyla en çok kullanılan yöntemler; bulutlanma noktası ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyon, birlikte çöktürme, katı-faz ekstraksiyonudur.

2.2.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu

Ayırma ve zenginleştirme amacıyla yüzey aktif maddelerin varlığında, misel ortamında gerçekleştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu ilk olarak organik kirleticilerin zenginleştirilmesi ve analiz edilmesi için kullanılmıştır. Son yıllarda metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve matristen ayrılması amacıyla da kullanılmaktadır.

Misel ortamında gerçekleştirilen ayırma ve zenginleştirme diğer ayırma yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Analitik açıdan bakıldığında, yüzey aktif maddece zengin faz, çok farklı türde analitin, hidrodinamik sistemlere enjeksiyonları öncesi ayrılması ve/veya zenginleştirilmesi için oldukça uygundur.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), metallerin hidrofobik komplekslerinin oluşturulmasından sonra ayırma ve zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemin temeli, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerinin sulu çözeltilerinde

miseller oluşturması ve bulutlanma noktası sıcaklığı olarak bilinen sıcaklığa kadar ısıtıldığında bulanıklaşması özelliğine dayanır [10].

2.2.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonda hedef arzu edilen maddenin birbiriyle karışmayan bir sıvı fazdan diğer sıvı faza alınmasıdır. Genellikle analit sulu çözeltilerden organik sıvıya ekstrakte edilir. Analitik sıvı-sıvı ekstraksiyon, ayırma hunisiyle yapılır. Böylece ekstraksiyondan sonra iki sıvı faz ayrılır. Ekstrakte edilen sıvı, sudan ağır veya hafif olabilir. Ekstraksiyonu uygulamak için sulu örnek çözeltilisine, organik çözücü eklenir. Ayırma hunisi sıkıca kapatılır ve kap geçici emülsiyon oluşumu için kuvvetlice çalkalanır. İki faz arasındaki ara yüzey teması, arzu edilen maddenin hızlı kütle transferini ilerletmek amacıyla fazlasıyla geniştir. Buna rağmen bazen birkaç dakika çalkalamaya devam etmek analitin iki faz arasında dengeye gelmesi için önemlidir. Klasik analitik ekstraksiyonda altta kalan sıvı faz ayırma hunisinin vanası açılarak son kısım akana kadar dikkatlice akıtılır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonun pratikte zorluğu, emülsiyon dağılımlarının bazen yavaş ve tamamlanmamış olmasıdır [11].

2.2.3. Birlikte çöktürme

Bu yöntem, çözünmeyen bileşiklerin zenginleştirilmesi için kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme reaktifi olarak organik ve inorganik maddeler kullanılarak çökelti yüzeyine metallerin tutunması ile gerçekteşmektedir. Bu yöntem, düşük derişimleri nedeniyle doğrudan çöktürme ile ayrılamayan metal türlerine uygulanmaktadır. Çözme adımı çökeltiyeye küçük hacimde uygun çözücü (HCl, HNO₃, izobütil metil keton) eklenerek metaller geri kazanılmaktadır. Bu yöntemde en önemli parametre seçiciliği artırdığından dolayı pH'tır [12].

2.2.4. Katı-faz ekstraksiyonu

Katı-faz ekstraksiyon, analitleri sıvı fazdan katı faza alır. Katı faz; küçük, gözenekli organik faza bağlı silika veya çapraz bağlı polistiren gibi organik bir polimerdir. Katı-faz ekstraksiyon, sıvı örnekteki analitin katı fazda toplanması olarak sınırlandırılmaz. Hava veya diğer gaz örnekleri de organik buhar ve diğer maddeleri ekstrakte etmek için tüp içerisinden geçirilebilir. Katı faz tarafından ekstrakte edilen

maddeler uygun çözücü kullanılarak yıkanır. Örnek olarak bir çok organik analit aseton, asetonitril ya da metanol gibi organik çözücüler kullanılarak kolondan elüe edilmektedir. Genellikle elüsyonu tamamlamak için gerekli olan çözücü hacmi, başlangıç örnek hacminden çok daha küçüktür. Böylece analit arzu edilen derişime zenginleştirilmiş olur [11].

Katı-faz ekstraksiyonu aşağıda açıklanan iki teknik ile uygulanmaktadır.

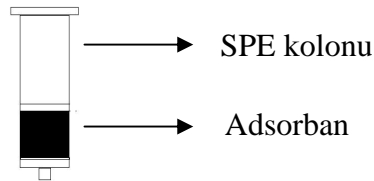
2.2.4.1. Çalkalama (batch) tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi konularak belirli bir süre birlikte çalkalanır. Çalkalama, mekanik ve ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki elementler, uygun çözücü ile desorbe edilerek tayin gerçekleştirilmektedir.

2.2.4.2. Kolon tekniği

Kolon tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi bilinen en eski yöntemlerden biridir. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir. Bir kolona yerleştirilmiş ve çalışılan pH'a ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında örnek geçirilir. Örnekte bulunan analit iyonları katı faz üzerinde tutunurken matriks iyonu ya da molekülleri katı faz üzerinde tutunmazlar. Bu şekilde analit ve matriks birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi kullanılarak elüe edilir. Çözelti içinde bulunan analit küçük hacime alınarak zenginleştirilmiş olur [3].

Şekil 2.1'de sembolik bir katı faz ekstraksiyon kolonu gösterilmiştir.



Şekil 2.1:Katı-faz ekstraksiyon kolonu

2.3. Katı-Faz Ekstraksiyonun Avantajları

Katı-faz ekstraksiyonun sıvı-sıvı ekstraksiyona göre sahip olduğu önemli birkaç avantaj aşağıda sıralanmıştır [11]:

1. Katı-faz ekstraksiyon sıvı-sıvı ekstraksiyona oranla daha hızlıdır. Örnek kolondan hızlı bir şekilde pompa yardımıyla veya vakum ile geçirilir. Küçük hacimli organik çözücü veya uygun bir elüent ile ekstrakte edilen maddeler kolondan uzaklaştırılmaktadır. Bu basamaklar otomatikleştirilebilir. Aksine sıvı-sıvı ekstraksiyon, ekstraksiyon sıvısının eklenmesi, çalkalama işlemi, emülsiyonun ayrılması için bekleme ve dikkati bir şekilde iki fazın ayrılması işlemleriyle gerçekleşmektedir. Çoğunlukla bir yıkama basamağı ve geri ekstraksiyon gerektirmektedir. Doğal olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonun basamakları, katı-faz ekstraksiyona oranla daha karmaşıktır.

2. Bir başka avantajı çok daha az miktarda organik çözücü kullanılmasıdır. Organik çözücünün fazla miktarda kullanılması analitik ayırmada önemli bir çevresel atık meydana getirir. Sulu örnekler organik çözücülerle kirlenmiş hale gelir. Bunları uzaklaştırmak zahmetli ve pahalıdır. U.S çevre koruma örgütü (EPA), analitik uygulamalarda sıvı-sıvı ekstraksiyonun yerini katı-faz ekstraksiyonun alması için çalışmaktadır. Organik sıvılardan tüm organik ve metalik safsızlıkları tamamen uzaklaştırmak çok zordur. Çok fazla hacimde organik çözücü kullanıldığı zaman örnek bu safsızlıklarla kirlenmiş olur.

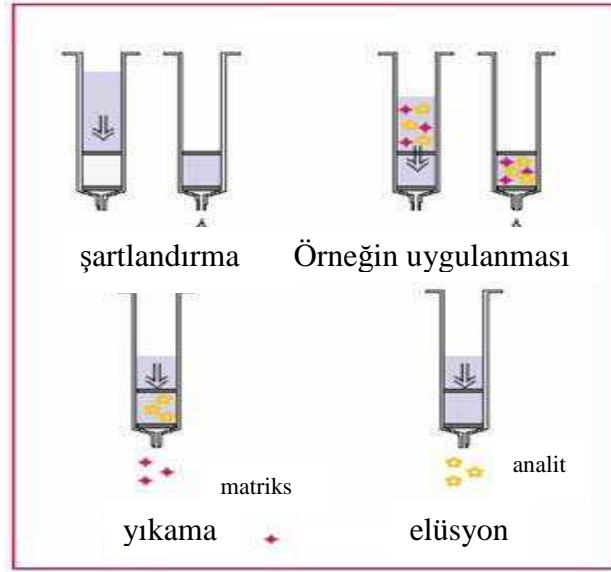
3. Daha az zahmet gerektirir. SPE çok basamaklı bir ayırma metodudur.

4. Daha yüksek zenginleştirme faktörü sağlar. Zenginleştirme faktörü; orijinal örnekten istenilen maddenin kaç kat zenginleştirildiğidir.

Katı-faz ekstraksiyon prosedürü için iki yöntem söz konusudur. Bunlar; Çalkalama (Batch) tekniği ve Kolon kromatografisi tekniğidir.

2.4. Katı-Faz Ekstraksiyonun Uygulama Basamakları

Aşağıdaki Şekil 2.2'de katı-faz ekstraksiyonun uygulama basamakları gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Katı faz ekstraksiyonunun uygulama basamaklarının şematik gösterimi

1. Kolonu Şartlandırma: İlgilenilen bileşiğin tutulmasını sağlamak için, örnek uygulanmadan önce absorbanın tampon çözeltiyle yıkanması işlemidir. Amaç kolon ortamını uygulanacak örnek çözelti ortamına benzetmektir.
2. Örneği Uygulama: Örnek, kolondan daha önceden optimize edilen akış hızında geçirilir. Amaç, örnek içerisindeki analitin katı faza tutunmasıdır.
3. Yıkama: Amaç istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılmasıdır.
4. Elüsyon: Adsorbana tutunan analitin adsorbandan ayrılması için asit çözeltisiyle muamele edilmesi işlemidir.

2.5. Karbon Nanotüpler (CNTs)

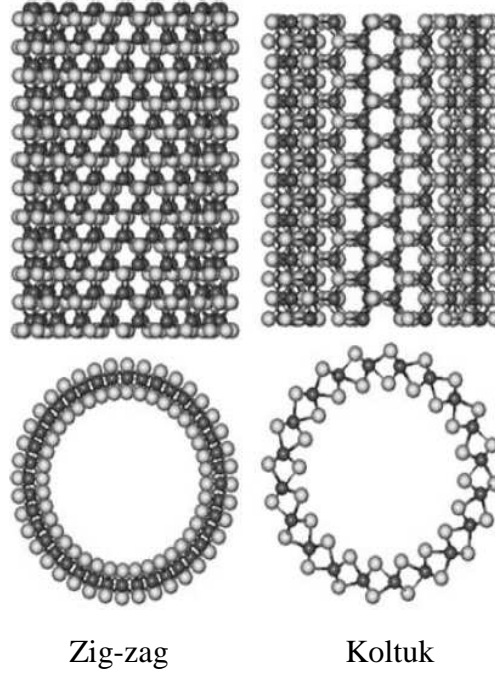
2.5.1. CNTs hakkında genel bilgiler

Karbon nanotüpler, günümüzde bilimde en fazla ilgi duyulan konulardan biridir. Nanoteknolojinin uygulamaları biyoteknoloji, elektronik, ilaç vb gibi alanları kapsamaktadır. Nanoteknoloji boyutları 100nm veya daha küçük olan yeni ve devrim niteliğinde materyallerdir. Karbon nanotüplerin keşfi doğrudan fullerenlerin özellikle de buckminster fullerenin senteziyle ilgilidir. Karbonun yapısının sabit olması ve grafit ve elmasa göre düzenli yapısı bilim adamlarını karbonun var olan diğer formlarını araştırmak için teşvik etti. 1990 yılında ark buharlaşma (arc evaporation) metoduyla C₆₀ üretilince araştırmalar daha da yoğunlaşmıştır.

1991 yılında Sumio Iijima, ark-boşalım buharlaşma (arc-discharge evaporation) metodu kullanarak yeni bir karbon yapısının sentezini gerçekleştirdi. Elektron mikroskobu, ilk grafit karbonun ortak eksenli grafit tüplerden meydana geldiğini ve 4-30 nanometre yarıçapında, her iki ucuda kapalı, 1µm uzunluğunda olduğunu anlamamızı sağladı. Karbon nanotüpler silindirik şekilde grafit tabakadan meydana gelen moleküler ölçekte tüplerdir. Daha sonra yapı gelişerek çok duvarlı karbon nano tüpler sentezlendi. Bu sentez bize karbon nano tüplerin fullerenlerden büyük olmalarının mümkün olduğunu ve farklı şekillerde sentezlenebileceklerini gösterdi. İki yıl sonra Lijima ve arkadaşları katalitik buhar yer değiştirmeye tek duvarlı olarak malzeme sentezlemeyi kontrol edebildiklerini gösterdiler. Bu yapılar daha sonra tek duvarlı karbon nanotüpler olarak adlandırıldı (SWCNT). Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) aynı şekilde sadece ek olarak bazı metaller genellikle demir, bakır ve nikel karbon elektroda eklenerek sentezlendi.

Bu günlerde karbon nanotüpler yüksek miktarda ark-boşalım (arc-discharge), lazerle kesme (lazer ablation), kimyasal buhar depolama (chemical vapor deposition) ismindeki üç yöntemle sentezlenmektedir. Bu metodların en büyük engel son ürünün saflığıdır. Bu safsızlıklar amorf karbon, fulleren, karbon nano parçacıklar ve metal katalizör parçacıklardır. Safsızlıkların miktarı karbon nanotüpün çapı azaldıkça doğal olarak artar.

Karbon nanotüpler eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu onlardan elektronik, kimya, optik gibi bir çok alandaki uygulamalarda yer almalarını sağlar. Karbon atomunun hibritleşmesi sp^2 dir. Bu yüzden üç farklı şekilde bulunabilirler. Birincisi metalik karakter sağlayan koltuk konformasyonu, ikincisi zig-zag'tır. Bu yapılar Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Bunlar hegzagonal yapının çember etrafında düzenlenmesiyle ilgilidir. Her ikisi de yüksek derecede simetrik ve akıral karaktere sahiptir. Üçüncüsü ise kiral diye bilinen yarı iletken yapıdır [13].



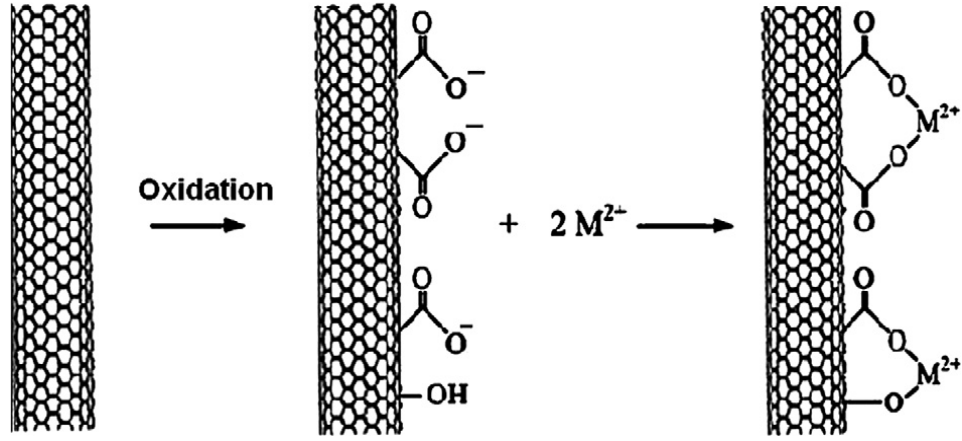
Şekil 2.3: Karbon nanotüpün yapıları.

Karbon nanotüpler eşsiz bir yapıya sahiptir. Bu özellikler; hafiflik, yüksek gerilme kuvveti, aşırı yüksek ısı iletkenliği, kararlı olmaları ve geniş yüzey alanına sahip olmalarıdır. Yüksek yüzey alanı sayesinde π - π etkileşim yeteneğine, kimyasal termal ve mekanik kararlılığa sahiptir.

Karbon nanotüplerin yüzeyi izoelektronik nokta pH'nın üzerindeki pH'larda negatif yükle yüklenir. Negatif yüklü yüzeye pozitif yüklü metal iyonları adsorbe olurlar. Böylece metal iyonlarının adsorplanması genel olarak pH arttıkça artar. Asidik pH'da tutunmanın az olması hidrojen iyonlarıyla metal iyonlarının yarış halinde olmasına dayanır. Çok yüksek pH'da çalışılırsa da metal iyonlarının sulu fazdan uzaklaşmasına neden olur. Uygun boyutlarda karbon nanotüp kullanılarak çöken metal hidroksitlerin tutunması sağlanır. CNT'lerin 5-15 μ m uzunluğunda ve 10-30nm iç çapında olanları bakır için uygundur [8].

2.5.2. Karbon nanotüplere metal iyonlarının adsorblanması

Metal iyonları ve CNTs yüzeyi üzerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşim mekanizması Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4: Karbon nanotüplere metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizması

Karbon nanotüplere metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizması, yüzeye fonksiyonel gruplar bağlanmasına bağlıdır. Karbon nanotüplere, fonksiyonel grupların bağlanması, iyon değişim kapasitesini artırır. Aynı zamanda fonksiyonel grupların (-OH, -C=O ve -COOH) derişimi ve türü de adsorpsiyonda etkilidir [8].

2.6. Bakırın Özellikleri

Bakır insan vücudunda bol bulunan üçüncü sıradaki eser elementtir ve vücutta birikmesi bir çok hastalığa neden olur.

Yetişkin bir insanın vücudunda 80mg bakır bulunur. Yeni doğan insan ve hayvanlarda bulunan bakır miktarı vücut ağırlıklarına oranla daha fazladır. İnsan vücudunda bakır miktarı yaşla birlikte azalır. Normal bir insanda, karaciğerde 8mg, beyinde 8mg, kalp böbrek ve safra kesesinde 7mg bakır bulunur. Akdeniz anemisi, wilson hastalığı ve tüberküloz gibi hastalıklarda karaciğerde yüksek miktarda bakır bulunur.

Sütteki bakır miktarı hayvan türüne ve hayvanın bakır dengesine göre değişir. Sütte, 0,04-0,06 $\mu\text{g mL}^{-1}$ bakır bulunur. Bu rakam bakır varsıl olmayan topraklarda otlayan hayvanlarda 0,01-0,02 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 'ye kadar iner. Yumurtanın bakır kapsamı 30mg'dır. Kuru madde bazında, bitkilerde bakır miktarı, 2-20mg kg^{-1} arasında değişir. Buğdayda bakır açlığı kök filizinin çıkması sırasında belli olur. Kök filizinin uçları beyaz, yaprak ince ve kıvrıktır. Bakır açlığına karşı tedbir alınmaz ise, buğday başak tutmaz. Bakır açlığı çeken tahıllar çalı görünümündedir. Yaprak uçları kıvrılarak

beyazlaşır. Açlığın derecesine bağlı olarak, bitki başak tutmaz veya başaklarda dane bulunmaz [14].

3. ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

AAS, ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorbsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığın absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler.

3000K'den düşük sıcaklıklarda, uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerdedir. Atomlar için absorbsiyon hatları, doğal olarak 10^{-5} nm civarında bir genişliğe sahiptir. Bu genişlik, atomların uyarılmış enerji düzeylerindeki kalma sürelerinin sonucudur.

AAS ile nicel analiz, Beer-Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışın şiddetinin I_0 , ortamdaki ışın şiddetine I 'ya oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon katsayısı, A ile gösterilir ve elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Beer-Lambert yasası, aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$A = \epsilon bc = \log (I_0/I) \quad (3.1)$$

AAS özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarıyla ilgilenir [15].

Bu nedenle elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1ppm'in altında tayin edebiliriz. Yöntemin en önemli avantajı tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir.

3.1. Atomlaştırıcı Türü

Atomlaştırıcı türü ikiye ayrılır.

3.1.1. Elektrotermal atomlaştırıcı

Bu cihazda, mikropipetle numunenin verilmesi için merkezi bir deliğe sahip ve her iki ucu açık olan silindirik grafit tüpte atomlaşma olur.

Grafit atomlaştırıcıların düşük tekrarlanabilirliği ve numune matriks etkilerinin çoğu, grafit tüpün doğal gözeneginin azaltılmasıyla giderilebileceği ampirik olarak

bulunmuştur. Atomlaşma sırasında analit ve matriksin bir kısmı açıkça, tüp duvarlarına difüzlenerak atomlaşma işlemlerinin yavaşlamasına ve daha küçük analitik sinyal oluşumuna neden olur. Bu etkiyi önlemek için bir çok grafit tüp, grafit tüp gözeneklerini kapatmak için ince pirolitik karbon tabakasıyla kaplanır [15].

3.1.2. Alevli atomlaştırıcı

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, sıvı halde alevi oluşturan gaz karışımı ile karıştırılır. Bu gaz karışımı içinde örnek sıvının sis halinde dağılması sağlanır. Elde edilen karışım, alev başlığına ve yanma bölgesi olan aleve ulaştırılır. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bunun için kullanılan sistemlere yakıcı denir. Atomik absorpsiyon spektrometresi düşük duyarlılığı sayesinde çevresel örneklerde ağır metal iyonlarını tayininde hızlı analiz imkanı sağlar. FAAS'nin temel avantajları; kolay uygulanabilmesi ve ekonomik olmasıdır [16].

4. DENEYSEL TASARIM TEKNİĞİ

Kemometrik teknikler, analitik uygulamalar için klasik tek değişkenli optimizasyon (bu teknikte, bir faktör değiştirilirken diğerleri sabit seviyede tutulur ve faktörler arasındaki etkileşim etkileri incelenmez) tekniğine göre bağıl olarak düşük maliyet (daha az reaktif tüketimi), azalan deney sayısı, daha az laboratuvar çalışması (daha hızlı) ve değişkenler arasındaki etkileşimlerin değerlendirilmesi gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Ayrıca, geliştirilen matematiksel modeller ile incelenen bağımsız değişkenlerin istatistiksel önemi belirlenir. Bu teknikler, optimizasyon esnasındaki küçük hataların yok edilmesine yardımcı olarak en uygun deneysel koşulların seçilmesinde de etkilidir. Çok değişkenli tasarımlar iki tip değişken içermektedir: (i) yanıtlar (nitel ya da nicel) ve (ii) faktörler [17].

Deneysel çalışmalarda, belirlenen parametrelerin en az deney sayısı ile yanıt üzerine etkilerinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacıyla deneysel tasarım teknikleri kullanılmaktadır. Bağımlı değişkeni etkilediği düşünölen bağımsız değişkenler farklı seviyelerde ele alınarak etkileşimler incelenmektedir. İyi bir deney tasarımı, temel ilkelere bağlı bir şekilde basit, esnek, sağlam ve uygulanan modelin uygunluğunu denetleyen kontrollere sahip olmalıdır. Deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak en az işle en fazla bilgi edinme amaçlanmaktadır.

Analitik yöntemlerin optimizasyonu, çok değişkenli istatistiksel teknikler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Analitik optimizasyonda en çok kullanılan çok değişkenli teknik, yanıt yüzey metodolojisi (Response surface methodology, RSM)'dir. RSM, deneysel verilere polinom eşitliğinin uygulanmasına dayanan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplamıdır. Bu eşitliklerin grafiksel gösterimi, yanıt yüzeyleri olarak adlandırılır. Amaç; en iyi yanıt koşullarına ulaşmak için değişkenlerin seviyelerinin optimize edilmesidir. RSM metodolojisini uygulamadan önce çalışılacak deneysel bölgedeki deneyleri tanımlayacak, deneysel tasarımın seçilmesi gerekir. Birinci derece modeller için deneysel tasarımlar

(örneğin; faktöriyel tasarımlar) kullanılabilir. Ancak lineer fonksiyonlar ile tanımlanamayan deneysel verilere yanıt fonksiyonunu uygulamak için ikinci dereceden yanıt yüzeyleri içeren deneysel tasarımlar (üç seviyeli faktöriyel, Doehlert matrisi (DM), Merkezi kompozit tasarımlar (Central composite design, CCD) yada Box-Behnken tasarımlar (BBD) kullanılmaktadır [18].

En çok kullanılan birinci derece tasarım, her faktörün deneysel olarak yalnızca iki seviyede çalışıldığı, iki seviyeli tam (full faktorial design) ya da kısmi (fractional factorial design) faktöriyel tasarımdır. Basitlikleri ve bağıl olarak düşük maliyetleri nedeniyle en çok tercih edilen birinci derece tasarımlardır. Bu tasarımlar, ön çalışmalar ya da başlangıç optimizasyon adımlarında çok faydalıdır. Ayrıca incelenen bütün faktörler için lineer olan basit yanıt yüzeylerini (response surfaces) belirlemek için de kullanılabilir.

Tam faktöriyel deney tasarımı, deneysel çalışmalarda birden çok faktörün farklı seviyelerde ele alınarak etkilerinin incelenebildiği tasarımlardır. Tam faktöriyel yöntemine göre deney sayısı,

$$N=n^k \quad (4.1)$$

(N: deney sayısı, n: seviye sayısı, k: parametre, faktör, değişken sayısı) formülü ile hesaplanmaktadır.

Tam faktöriyel deney tasarımı; çok boyutlu bir yöntem olması, fonksiyonların lineerliğinin araştırılması ve faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin bağımlı değişkene olan etkisinin bulunarak sistem üzerinde ekonomik yönden değerlendirme yapma olanağı sağlaması bakımından avantajlı bir tasarım yöntemidir. Ayrıca tam faktöriyel tasarımda yüksek seviyeli etkileşimler istenmediği durumlarda ya da sadece düşük seviyeli etkileşimler ve temel etkiler incelenmek istendiğinde ve daha az sayıda deney yapılmak istendiğinde kesirli faktöriyel tasarımlar da kullanılabilir [17].

Katı faz ekstraksiyon ile eser elementlerin zenginleştirilmesine tam faktöriyel deney tasarımının uygulanmasının literatürde birkaç örneği vardır. Bunlar:

Castro M.T.P.O. ve arkadaşları [19], alkolsüz içkilerdeki Cu(II)'yi katı-faz ekstraksiyon ile zenginleştirmişler ve alevli atomik absorpsiyon ile tayin etmişlerdir.

Yöntemi fraksiyonel faktöriyel tasarım ve tam faktöriyel tasarım kullanarak optimize etmişlerdir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 100, dedeksiyon limiti $3,9\mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapması $20\mu\text{g L}^{-1}$ bakır için %1,8'dir.

Hashemi P. ve arkadaşları [20], Q-Sepharose adsorbantı dolu kolon kullanılarak bakırı zenginleştirmişler ve faktöriyel tasarım kullanarak yöntemi optimize etmişlerdir. Yöntem için optimum pH= 5,7-6,5 aralığı, 2,5mL 0,02M HCl elüsyon çözeltisi için uygun değer, zenginleştirme faktörü 60, dedeksiyon limiti $1,0\mu\text{g L}^{-1}$, bağıl standart sapma %2,5'dir.

4.1. Deney Tasarımının Önemi

DeneySEL tasarım metodu üç bölümde incelenmektedir [21]:

4.1.1. Tarama (screening)

DeneySEL çalışmalarda sonucu etkileyen önemli faktörleri belirlemek için kullanılır. Deney sonucuna hangi faktörler etki eder hangileri elimine edilebilir buna karar vermemizi sağlar. Örnek olarak "faktöriyel" ve "Placket Burman" tasarımları verilebilir.

4.1.1.1. Full faktöriyel tasarım

Full faktöriyel tasarım, sonuca etki eden faktörlerin hangilerinin ne kadar etkili olduğunu anlamamızı sağlayan iki seviyeli bir tarama tasarımıdır. Deney sayısı 2^k formülü ile hesaplanır. Burada k: faktör sayısını, 2 ise seviye sayısını (-1 (düşük) ve +1 (yüksek) belirtir. Tüm faktörler için düşük ve yüksek seviyeler belirlenir. Uygun tasarım tablosu seçilir ve kodlanmış değerlerin yerine belirlenen değerler yerleştirilerek deneyler gerçekleştirilir. Deneyin sonucunu etkileyen faktörlerin katsayıları bilgisayar programları kullanılarak regresyon denklemi yardımıyla bulunur. Buradaki katsayılar faktörlerin sonuca etkisinin büyüklüğünü ifade eder.

4.1.1.2. Fraksiyonel faktöriyel tasarım

Fraksiyonel faktöriyel deney tasarımında deney sayısı 2^{k-p} formülünden hesaplanır. Fraksiyonel faktöriyel tasarımda deney sayısı azaltılırken bazı faktörler arası etkileşimler incelenemez. Fraksiyonel faktöriyel tasarım iki seviyeli olduğu için

parabolik terimlerin incelenmemesi, tekrar edilen deneyler olmadığı için hata hesabının yapılamamasından dolayı eksiklikler içermektedir.

4.1.1.3. Plackett-burman tasarımı

Çok sayıda sadece faktörün etkisi incelenmek istendiğinde yani faktörler arası etkileşimlerin önemli olmadığı durumlarda Plackett-Burman tasarımı pratik olarak uygulanabilir. Bu tasarımda n faktör sayısını, n+1 deney sayısını ifade eder.

4.1.2. Optimizasyon

Tarama tasarımları ile bulunan önemli faktörler optimize edilerek sonuçlar iyileştirilir. En yaygın olanları “simplex optimizasyonu” ve “merkezi kompozit tasarımı”dır.

4.1.2.1. Merkezi kompozit tasarım

Her bir faktörün etkileri tarama tasarımlarıyla incelendikten sonra yapılması gereken optimum koşulların belirlenmesidir. Her bir faktörün optimum değerlerinin bulunması merkezi kompozit tasarımıyla yapılabilir. Optimizasyon bize deney sonucunu etkileyen faktörlerin optimum koşullarını belirlemeyi ve faktörlerin sonuca etkisini ifade eden matematiksel modeli oluşturmayı sağlar. Merkezi kompozit tasarımında deney sayısı, $2^k + 2k + 1$ (k:faktör sayısı) formülü ile belirlenir.

Formülde;

2^k : full faktöriyel tasarım veya fraksiyonel faktöriyel tasarımdaki deney sayılarını

$2k$: star tasarım deney sayısını

1 : orta seviyedeki deney sayısını

ifade eder.

2^k 'daki seviyeler -1, +1

$2k$ 'daki seviyeler $\pm\alpha$

1'deki seviye ise 0 dır.

α dairesel ve ortagonal tasarıma göre farklı şekilde hesaplanır.

Dairesel tasarımda, $\alpha = \pm\sqrt[4]{2^k}$

Ortogonal tasarımda, $\alpha = \pm\sqrt{k}$

4.1.3. Zaman tasarrufu

Klasik yöntemle deneysel çalışmalardaki faktörlerin etkisi bir faktörü sabit tutma diğerini değiştirme ile de belirlenebilir. Fakat bu yöntem fazla zaman gerektirir ve ekonomik değildir.

4.1.4. Modelleme

Tarama tasarımı ve optimizasyon sonucu her bir faktörün etkisi matematiksel modelle ifade edilir. Böylece deneysel sonuç ile matematiksel modelle elde edilen sonuç karşılaştırılır.

5. GEÇMİŞ VE LİTERATÜR

Katı-faz ekstraksiyonun tarihi 1970'li yıllarda Rohm ve Haas'ın XAD reçineli kolonda, su örneklerindeki çok küçük derişimdeki organik kirlilikleri zenginleştirmesine dayanır. Bununla birlikte aktif karbon analiz öncesi organik maddeleri toplamak için 1970'lerden birkaç yıl önce kullanılmıştır. 1980 ve 1990'ların sonlarına doğru analitikte katı-faz ekstraksiyonun kullanımı büyük gelişme göstermiştir. Bazı şirketler katı faz ekstraksiyon gereçlerini ve katı faz ekstraksiyonun kullanım alanlarını içeren broşürler sunmuşlardır [11].

Katı-faz ekstraksiyonu ile bakır elementinin geri kazanımında çok duvarlı karbon nanotüp'ün adsorban olarak kullanıldığı çalışmalara ait literatür özetleri aşağıda verilmiştir:

P. Liang ve arkadaşları [22], eser düzeydeki bakır iyonunu çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak zenginleştirerek FAAS ile tayin etmişlerdir. Bakır, pH= 5-8 aralığında, 0,5M HNO₃ ile elüe ederek nicel olarak kazanmışlardır. Metodun dedeksiyon limiti, 0,42ng mL⁻¹ ve bağıl standart sapması, 10ng,mL⁻¹ bakır düzeyinde %3,5'tir.

A.H. El-Sheikh ve arkadaşları [23], çok duvarlı karbon nanotüplerin boyutlarının bazı eser elementlerin (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, MnO₄⁻) çevresel örneklerden zenginleştirilmesindeki etkisini ve FAAS ile miktarlarının tayin edilmesini araştırmışlardır. Metal iyonlarının maksimum geri kazanımı, pH 9'da elde edilmiştir.

Bu pH'da metallerin hidroksitleri şeklinde çökmesi metallerin çok duvarlı karbon nanotüpe tutunmasını sağlamışlardır. 5-15µm uzunluğunda, 10-30nm dış çapına sahip çok duvarlı karbon nanotüpler kullanıldığında Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, MnO₄⁻ yüksek geri kazanım değerlerine ulaşılmış fakat Cd²⁺ için düşük geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Dedeksiyon limitleri MnO₄⁻ için 0,709ng mL⁻¹, Pb²⁺ için 0,278ng mL⁻¹, Cu²⁺ için 0,465ng mL⁻¹, Zn²⁺ için 0,867ng mL⁻¹'dir.

J.P. Xiao ve arkadaşları [24], su örneklerinden eser miktardaki bakırın, potasyum permanganat ile yükseltgenmiş çok duvarlı karbon nanotüp ile zenginleştirilmesini araştırmışlardır. Metodun doğrusal lineer aralığı, 1-100ng mL⁻¹ ($R^2= 0,9993$), dedeksiyon limiti 0,32ng mL⁻¹ ve bağıl standart sapması %2,88'dir.

A. Stafiej ve K. Pyrzynska [25], çok duvarlı karbon nanotüp (5-10nm dış çapında) kullanarak gölet suyundan Cu²⁺'nin FAAS ile miktarlarının tayin edilmesini araştırmışlardır. Metodun dedeksiyon limiti 0,15µg L⁻¹ olarak bulunmuştur.

M. Tuzen ve arkadaşları [26], çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak çevresel örneklerde ağır metal iyonlarının katı-faz ekstraksiyon ile zenginleştirilmesi araştırmışlardır. Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ metalleri çalışılmışlardır. Analit iyonları için dedeksiyon limitleri: 0,30-0,60µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur.

A.H. El-Sheikh [27], adsorban olarak çok duvarlı karbon nanotüpler ile aktif karbonun; Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ ve Mn²⁺ metallerinin, farklı su örneklerinden zenginleştirilmesindeki etkinliklerini karşılaştırmıştır. Dedeksiyon limitleri: 9-378ng mL⁻¹ aralığında bulunmuştur.

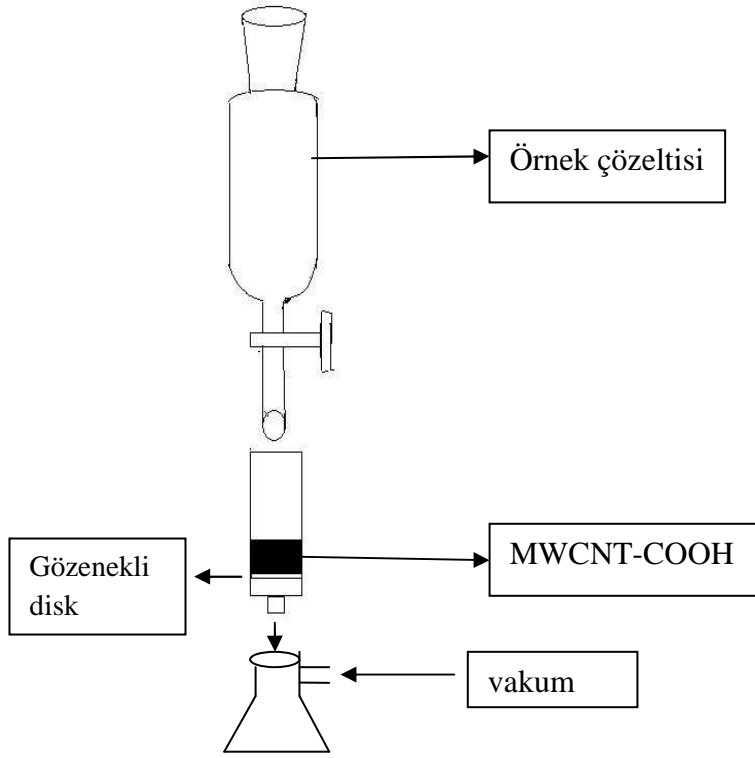
M. Soylak ve O. Ercan [28], katı faz adsorbanı olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak Cu²⁺ elementinin çevresel örneklerden seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi araştırmışlardır. Maksimum geri kazanım için deneysel şartlar; pH 7, elüsyon çözeltisi 2M HNO₃, zenginleştirme faktörü 60, Cu²⁺'nin dedeksiyon limiti 1,46µg L⁻¹ olarak belirlemiştir.

M. Soylak ve Y.E. Unsal [29], çok duvarlı karbon nanotüp kullanarak katı-faz ekstraksiyon ile Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ ağır metal iyonlarını zenginleştirmişlerdir. Çalışmada pH 9, elüsyon çözeltisi 2M HNO₃, örnek akış hızı 2mL dk⁻¹ olarak optimize edilmiştir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur.

A. Duran ve arkadaşları [2], çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ ağır metal iyonlarını, katı-faz ekstraksiyonu ile çöktürücü reaktif kullanılarak zenginleştirmişlerdir. Yöntemin zenginleştirme faktörü 40, dedeksiyon limiti 1,64-5,68µg L⁻¹ aralığında bulunmuştur.

6. DENEYSEL KISIM

Bu çalışmada, eser miktardaki Cu(II) iyonlarının belirlenebilmesi için bir ayırma ve zenginleştirme yöntemi gerçekleştirildi. MWCNT-COOH dolgulu mini-kolonda zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra Cu(II) iyonunun tayini FAAS ile gerçekleştirildi. Deneylede kullanılan düzenek Şekil 6.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 6.1: Kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi

6.1. Kullanılan Aletler

6.1.1. pH-metre

Çalışmalar esnasında pH ölçümleri, Hanna pH 211 Mikroprocessor pH-metre kullanılarak yapıldı.

6.1.2. Etüv

Cam malzemelerin kurutulması için Memmert model etüv kullanıldı

6.1.3. Analitik terazi

Kullanılacak kimyasalların tartımları SCALTEC marka SPB31 marka analitik terazide yapıldı.

6.1.4. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS)

Cu(II) metalinin tayini, Perkin Elmer marka AAnalyst 800 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi. Çalışma parametreleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1: FAAS için aletsel değişkenler

Element	Dalga boyu	Yarık genişliği	Lamba akımı
Cu(II)	324,8nm	0,7nm	15mA

6.1.5. Saf su cihazı

Çalışmalar sırasında kullanılan suyun eldesinde LABCONCO marka deiyonize su cihazı kullanıldı.

6.1.6. Mikropipet

Çözelti hazırlama işlemlerinde Eppendorf marka 20-100 μ L ile 100-1000 μ L arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanıldı.

6.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

6.2.1. Cu(II) çözeltisi

Cu(II) stok çözeltisi (1000mg L⁻¹), 1,8314g Cu(NO₃)₂.5/2H₂O deiyonize suda çözülerek hazırlandı. Deneylerde kullanılmak üzere çalışma çözeltileri, 10-100mg/L Cu(II) derişimi aralığında stok Cu(II) çözeltisinin seyreltilmesi ile deneyden hemen önce hazırlandı.

6.2.2. Fonksiyonelleşmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs–COOH)

Fonksiyonelleşmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs–COOH) (*No: TNMC7*) Cengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences'den (*OD: 30–50nm, ID: 5–12nm, Uzunluk: 10–20um and Yüzey alanı: >60m² cm⁻³*) satın alındı.

6.2.3. Tampon çözeltiler

pH 2 Tamponu: (1,71g mL⁻¹) %85'lik H₃PO₄'ten 674µL alınıp 100mL'ye tamamlandı; 1,36g KH₂PO₄.2H₂O deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye tamamlandı. Her iki çözeltiden 100mL alınarak 250mL'ye tamamlandı.

pH 3 Tamponu: (1,71g mL⁻¹) %85'lik H₃PO₄'ten 674µL alınıp 100mL'ye tamamlandı; 1,36g KH₂PO₄.2H₂O deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye tamamlandı. H₃PO₄ çözeltisinden 25mL alınıp, 100mL KH₂PO₄.2H₂O çözeltisiyle karıştırıldı ve karışım 250mL'ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu: 15,4g CH₃COONH₄ deiyonize suda çözüldü, üzerine 57,6mL 14,3M CH₃COOH ilave edilerek deiyonize su ile 100mL'ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu: 1,36g KH₂PO₄.2H₂O deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye tamamlandı. 3,58g Na₂HPO₄ deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye tamamlandı. 75mL KH₂PO₄.2H₂O ile 1mL Na₂HPO₄ çözeltisi karıştırılıp 100mL'ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu: 3,4g KH₂PO₄.2H₂O'dan alınıp 250mL'ye tamamlanmıştır. 358g Na₂HPO₄ deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye tamamlandı. 125mL KH₂PO₄.2H₂O ile 25mL Na₂HPO₄ çözeltisi karıştırılıp 250mL'ye tamamlandı.

pH 7 Tamponu: 1,36g KH₂PO₄.2H₂O deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye tamamlanmıştır. 3,58g Na₂HPO₄ deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye tamamlandı. 75mL KH₂PO₄.2H₂O ile 75mL Na₂HPO₄ çözeltisi karıştırılıp 250mL'ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu: 1,07g NH₄Cl deiyonize suda çözüldü, üzerine 78µL 14,7M NH₃ eklendi ve deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9 tamponu: 1,07g NH₄Cl deiyonize suda çözüldü, üzerine 80µL 14,7M NH₃ eklendi ve deiyonize su ile 100mL'ye tamamlandı.

pH 10 tamponu: 1,07g NH₄Cl deiyonize suda çözüldü, üzerine 800µL 147M NH₃ eklendi ve deiyonize su ile 100mL'ye tamamlandı.

6.2.4. Elüent Çözeltileri

1M HNO₃ Çözeltisi: Derişik HNO₃ (d: 1,40g mL⁻¹, %65'lik (w/w)) 6,94mL alınıp, deiyonize su ile 100mL'ye tamamlandı.

2M HNO₃ Çözeltisi: Derişik HNO₃ (d: 1,40g.mL⁻¹, %65'lik (w/w)) 13,89mL alınıp, deiyonize su ile 100mL'ye tamamlandı.

6.3. Analitik Yöntem

2-10µg Cu(II) iyonu içeren çözeltiler, 25-100mL olarak hazırlandı. pH ayarlamaları için 10mL tampon çözelti (pH 2-8 arasında) eklendi. Klasik deneylere göre belirlenen bazı parametreler, ön-zenginleştirme deneylerinde sabit olarak alındı: 50mg MWCNTs, 1M HNO₃, 1mL eluent, 2,5mL dk⁻¹ örnek akış hızı, 1mL dk⁻¹ elüent akış hızı. MWCNTs-COOH kolonu (50mg), tampon çözelti ile ön-koşullandırıldı. Çözeltiler kolondan vakum altında geçirildi. Adsorbanda tutulan Cu(II), 1mL 1M HNO₃ ile elüe edildi. Bu çözeltideki Cu(II) derişimi, FAAS ile belirlendi.

6.4. Uygulamalar

Cu(II) iyonları için uygulanan katı-faz ekstraksiyon yöntemi; çeşme suyu, içme suyu ve İzmit körfezinin yüzey sularına uygulandı. Yöntemin geçerliliği, ön-zenginleştirme işlemi öncesi su örneklerine, Cu(II) iyonları aşıl原因arak kontrol edildi. Yöntem, midye örneklerine de uygulandı.

Yöntemin doğruluğu, BCR-320 Channel sediment standart referans maddesinin analizi ile kontrol edildi. 200mg sediment örneği, kral suyunda bozunduruldu. Karışım üç kez kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Artık, deiyonize suda çözüldü ve 100mL'ye deiyonize su ile tamamlandı. Daha sonra bu çözeltiye, zenginleştirme yöntemi uygulandı. Elüentteki Cu(II) iyonları, FAAS ile analiz edildi.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

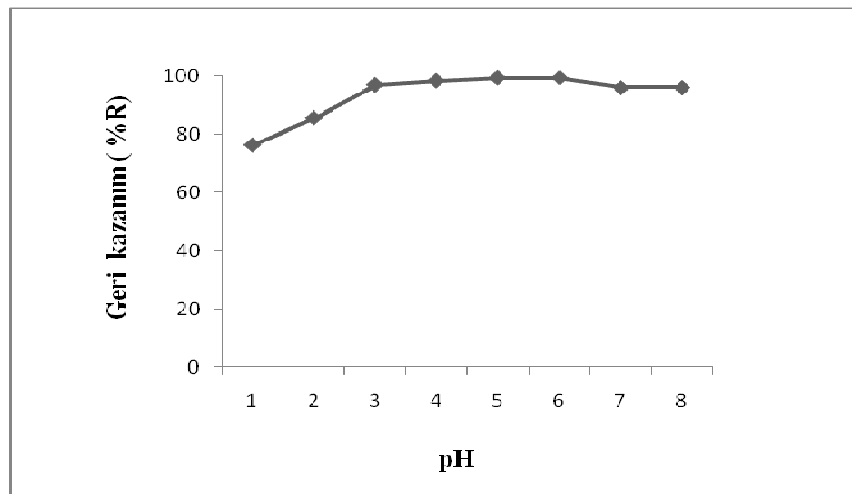
Katı-faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak Cu(II)'nin su ve midye örneklerinden kazanılması ve FAAS ile belirlenmesi, klasik ve tam faktoriyel tasarım yöntemleri ile incelenerek değerlendirilmiştir.

7.1. Klasik Yöntemle Parametrelerin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, ayırma ve zenginleştirme işlemiyle Cu(II)'in geri kazanma veriminin artırılması hedeflenmiştir. Bunun için pH, elüent derişimi ve cinsi, örnek ve elüent hacmi ve örnek ve elüent akış hızı gibi parametreler incelendi. Deney sonuçları, üç paralel deneyin ortalaması olarak alındı. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

7.1.1. pH Etkisi

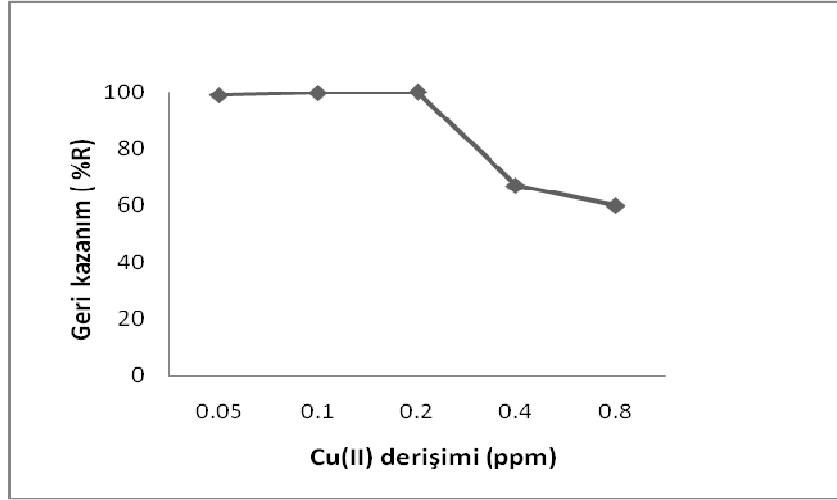
Cu(II) metalinin geri kazanımına pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla değişik pH değerlerindeki örnek çözeltileri kolondan $2,5\text{mL dk}^{-1}$ akış hızında geçirildi. Kolon, örnek çözeltisi geçirilmeden önce, çalışılan pH'daki tampon çözelti ile şartlandırıldı. Kolonda tutulan Cu(II) iyonları, 1M HNO_3 ile $1,0\text{mL dk}^{-1}$ akış hızında elüe edildi. Sonuçlar Şekil 7.1'de verilmiştir. Sonuçlardan $\text{pH} \geq 3$ 'de Cu(II)'nin nicel olarak geri kazanıldığı görülmektedir.



Şekil 7.1: Cu(II)'nin geri kazanımına pH'ın etkisi
($C_{\text{Cu(II)}} = 0,2 \mu\text{g/mL}$, $V_{\text{örnek}} = 50\text{mL}$, $g_{\text{adsorban}} = 0,05\text{g}$, $V_{\text{elüent}} = 1\text{mL}$, $f_{\text{örnek}} = 2,5\text{mL/dk}$)

7.1.2. Cu(II) derişiminin etkisi

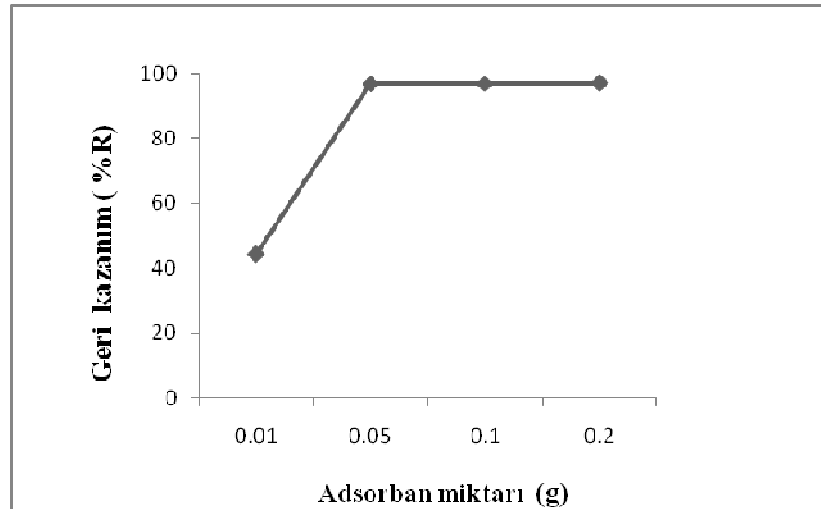
Cu(II) geri kazanma verimine, Cu(II) derişiminin etkisini incelenmek için yapılan çalışmanın sonuçları Şekil 7.2’de verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 0,05-0,2µg/mL aralığındaki Cu(II) derişimlerinde kantitatif kazanımlar elde edilmiştir.



Şekil 7.2: Cu(II)'nin geri kazanımına Cu(II) derişiminin etkisi (pH=5, $V_{\text{örnek}}=50\text{mL}$, $g_{\text{adsorban}}=0,05\text{g}$, $V_{\text{elüent}}=1\text{mL}$, $f_{\text{örnek}}=2,5\text{mL/dk}$)

7.1.3. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT-COOH) miktarının etkisi

Adsorbsiyon kapasitesi önemli bir faktördür. Adsorbanın adsorblayacağı maksimum analit miktarını verir. Bu durum, Şekil 7.3’de gösterilmiştir. Adsorban miktarının Cu(II)'nin geri kazanımına etkisi, çalışılan Cu(II) derişimi için 0,05g MWCNTs–COOH’dan sonra değişmedi.



Şekil 7.3: Cu(II)'nin geri kazanımına MWCNT miktarının etkisi (pH=5, $C_{\text{Cu(II)}}=0,2\ \mu\text{g/mL}$, $V_{\text{örnek}}=50\text{mL}$, $V_{\text{elüent}}=1\text{mL}$, $f_{\text{örnek}}=2,5\text{mL/dk}$)

7.1.4. Elüent cinsi ve derişiminin etkisi

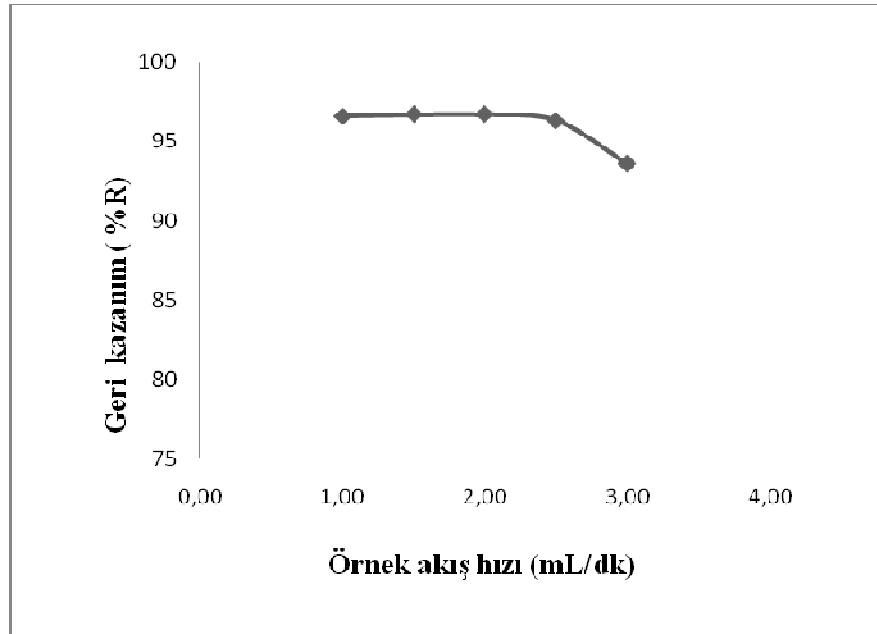
Cu(II) geri kazanma verimine elüent derişimi ve elüent cinsinin etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmanın sonuçları Tablo 7.1’de verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde pH= 5’te Cu(II) geri kazanımı için elüent olarak 1mL 1M HNO₃ tercih edildi.

Tablo 7.1: Cu(II)’nin geri kazanımına elüent cinsi ve derişiminin etkisi
(C_{Cu(II)}= 0,2µg/mL, V_{örnek}= 50mL, g_{adsorban}= 0,05g, V_{elüent}= 1mL, f_{örnek}= 2,5mL/dk, pH= 5)

Elüent Cinsi	Geri kazanım (%R)
1M HNO ₃	98,3
2M HNO ₃	95,4
1M HCl	94,7
2 M HCl	93,2

7.1.5. Örnek akış hızının etkisi

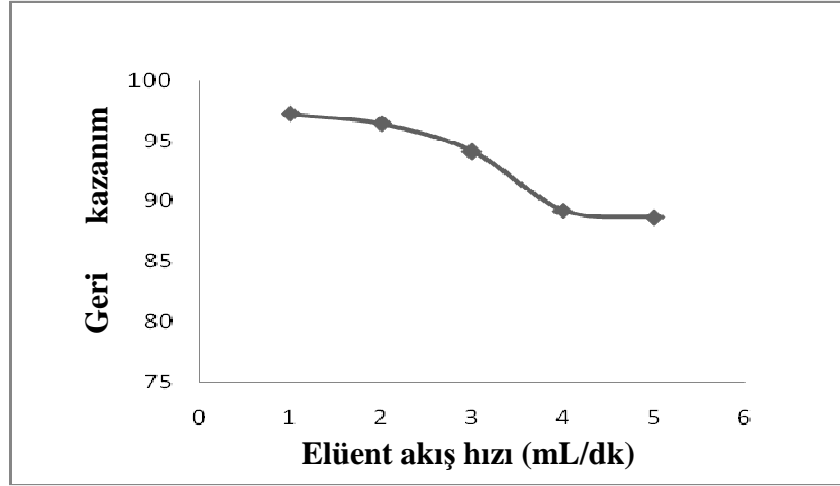
Farklı akış hızları için geri kazanım değerleri Şekil 7.4’te gösterilmiştir. Örnek akış hızı arttıkça analit ile adsorban arasındaki etkileşim azaldığından dolayı geri kazanım değeri azalmıştır. En uygun örnek akış hızı, 2,5mL dk⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.4: Cu(II)’nin geri kazanımına örnek akış hızının etkisi
(C_{Cu(II)}= 0,2µg/mL, V_{örnek}= 50mL, g_{adsorban}= 0,05g, V_{elüent}= 1mL, pH= 5)

7.1.6. Elüent akış hızının etkisi

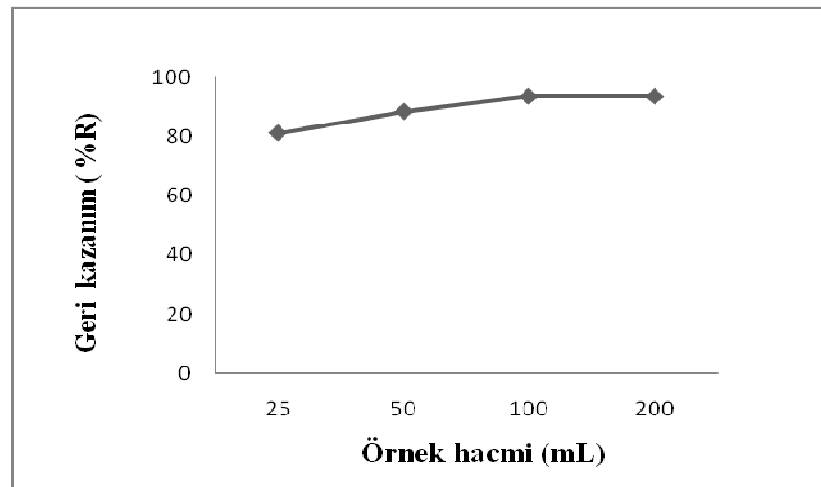
Elüsyon basamağında, elüentin akış hızı analitin geri kazanımını etkiler. Şekil 7.5'te de görüldüğü gibi kolon 1mL dk⁻¹ akış hızıyla elüe edildiğinde en yüksek geri kazanım değerine ulaşılmıştır.



Şekil 7.5: Cu(II)'nin geri kazanımına elüent akış hızının etkisi
($C_{Cu(II)} = 0,2\mu\text{g/mL}$, $V_{\text{örnek}} = 50\text{mL}$, $g_{\text{adsorban}} = 0,05\text{g}$, $V_{\text{elüent}} = 1\text{mL}$, $f_{\text{örnek}} = 2,5\text{mL/dk}$, $\text{pH} = 5$)

7.1.7. Örnek hacminin etkisi

10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II) içeren sulu çözelti pH 5 tamponuyla ayarlanarak 0,05g adsorban (MWCNTs-COOH) kullanılarak 25, 50, 100, 200mL hacimdeki örnek çözeltisi için ön zenginleştirme yöntemi uygulandı. Sonuçlar Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Çözelti hacmi 100mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.6: Cu(II)'nin geri kazanımına başlangıç örnek hacminin etkisi
($C_{Cu(II)} = 0,2\mu\text{g/mL}$, $g_{\text{adsorban}} = 0,05\text{g}$, $V_{\text{elüent}} = 1\text{mL}$, $f_{\text{örnek}} = 2,5\text{mL dk}^{-1}$, $\text{pH} = 5$)

7.1.8. Adsorpsiyon kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesi, bir çözülden analitin nicel olarak zenginleştirilmesinde ne kadar adsorban gerektiğini belirlemek için önemli bir faktördür. Adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için 50mL $10\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu(II) içeren sulu çözelti ve 50mg MWCNTs-COOH adsorban, batch yöntemiyle 2 saat karıştırılarak adsorpsiyon deneyleri (N= 3) yapıldı. Çözeltide kalan Cu(II) derişimi, FAAS ile belirlendi. Cu(II) için MWCNTs-COOH'nin adsorpsiyon kapasitesi $6,30\text{mg g}^{-1}$ olarak bulundu.

7.2. Faktöriyel Deneyler

Deneyler, MWCNTs-COOH dolgulu mini-kolonda Cu(II) kazanımını etkileyen faktörlerin istatistiksel olarak ta değerlendirilebilmesi için yapıldı. Ön zenginleştirme sistemi üzerinde deneysel faktörlerin ve etkileşimlerinin etkisini belirlemek amacıyla üç faktörlü iki düzeyli tam faktöriyel deney tasarımı (2^3 tam faktöriyel tasarım için 8 deney) uygulandı. Düşük ve yüksek seviyeler, ön denemelerle belirlendi. Seçilen faktörlerin düşük ve yüksek seviye değerleri Tablo 7.2'de verildi.

Tablo 7.2: 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı için seçilen deneysel faktörlerin seviyeleri

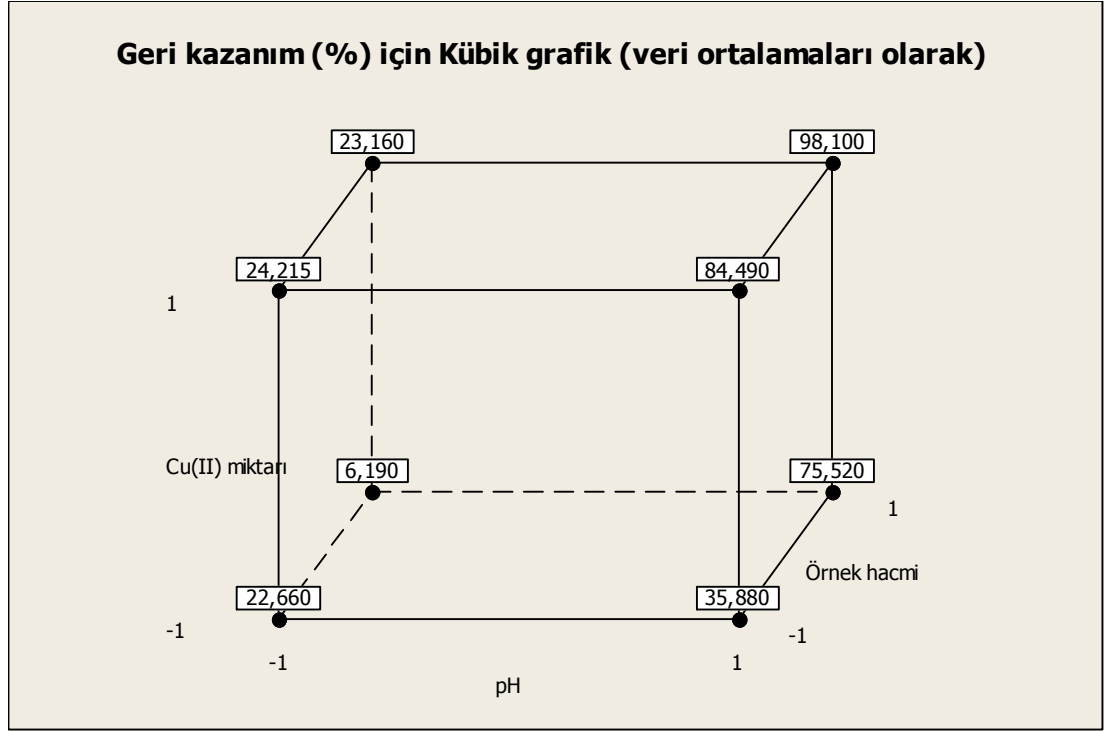
Faktörler	Semboller	Düşük seviye	Yüksek seviye
		-1	+1
Ph	X_1	2	8
Cu(II) miktarı (μg)	X_2	2	10
Örnek hacmi, V_0 (mL)	X_3	25	100

Deneyler (N=3), üç bağımsız değişkenin (pH, Cu(II) miktarı ve örnek hacmi) kodlanmış ve gerçek değerleri ile birlikte Tablo 7.3'teki koşullarda yapıldı. Deneyler sistematik hatayı engellemek için rastgele düzende yapıldı.

Tablo 7.3: 2^3 tam faktöriyel tasarım için kullanılan tasarım matrisi

Deney No	Gerçek ve kodlanmış faktör seviyeleri			Geri kazanım (%)
	pH (X_1)	Cu (μg) (X_2)	V_0 (mL) (X_3)	
1	2 (-1)	2 (-1)	25 (-1)	22,66
2	8 (+1)	2 (-1)	25 (-1)	35,88
3	2 (-1)	10 (+1)	25 (-1)	24,22
4	8 (+1)	10 (+1)	25 (-1)	84,49
5	2 (-1)	2 (-1)	100 (+1)	6,19
6	8 (+1)	2 (-1)	100 (+1)	75,52
7	2 (-1)	10 (+1)	100 (+1)	23,16
8	8 (+1)	10 (+1)	100 (+1)	98,10

Deneysel sonuçların (8 deney için) kübik gösterimi, Şekil 7.7’de verilmiştir.



Şekil 7.7: Deneysel sonuçların kübik gösterimi

P-değeri ve varyans analizi (ANOVA) ile faktörlerin önemli etkileri değerlendirildi. Tablo 7.4 ve 7.5, ön zenginleştirme sisteminde Cu(II)’nin geri kazanımına ana etki ve etkileşimlerinin etkisinin önemini değerlendirmek için kullanıldı.

Tablo 7.4: Geri kazanım için katsayılar ve tahmin edilen etkiler

Koşullar	Etkiler	Katsayılar	Standart hata	T	P
Sabit		46,277	0,1999	231,46	0,000
pH (X_1)	54,441	27,221	0,1999	136,15	0,000
Cu(II) miktarı (X_2)	22,429	11,214	0,1999	56,09	0,000
Örnek hacmi (X_3)	8,931	4,466	0,1999	22,34	0,000
pH-Cu(II) miktarı (X_1X_2)	13,166	6,583	0,1999	32,93	0,000
pH-Örnek hacmi (X_1X_3)	17,694	8,847	0,1999	44,25	0,000
Cu(II) miktarı-Örnek hacmi (X_2X_3)	-2,654	-1,327	0,1999	-6,64	0,000
pH-Cu(II) miktarı-Örnek hacmi ($X_1X_2X_3$)	-0,361	-5,181	0,1999	-25,91	0,000

$S = 0,799723$, $R-Sq = 99,97\%$, $R-Sq$ (bağıl) = $99,94\%$

ANOVA tablosundaki sonuçlar, %95 güven düzeyinde çalışılan faktörler ve onların 2’li ve 3’lü etkileşimlerinin istatistiksel olarak Cu(II)’nin geri kazanımında anlamlı olduğunu gösterdi.

Tablo 7.5: 2³ tam faktöriyel tasarım için varyans analizi

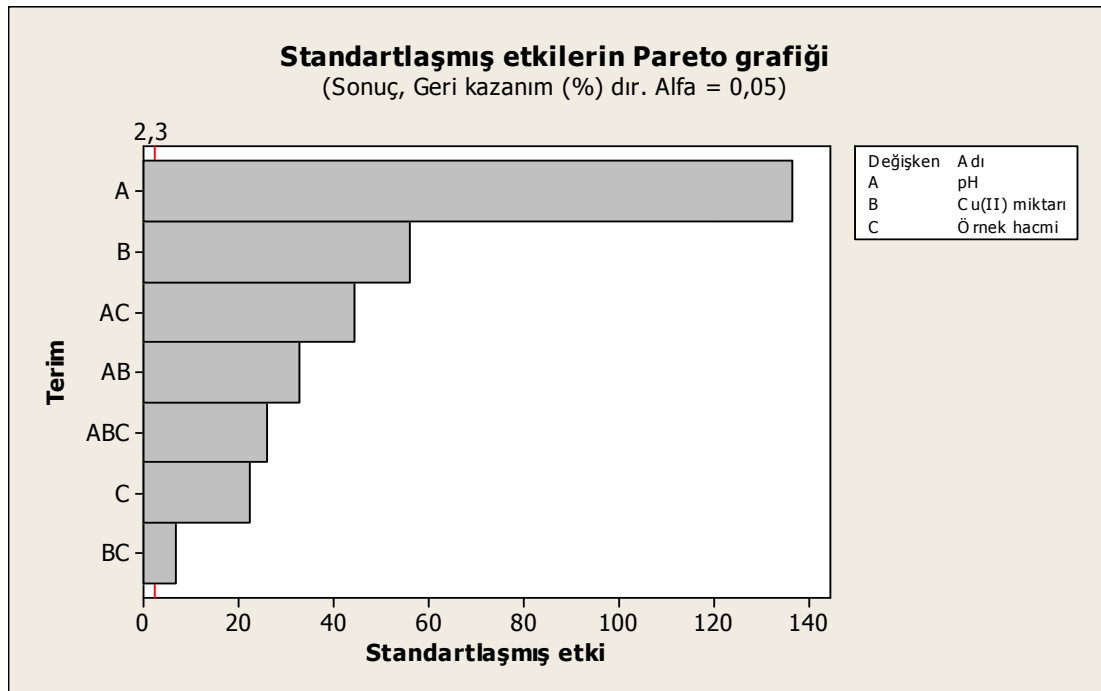
Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Ana etkiler	3	14186,7	14186,7	4728,89	7394,01	0,000
2-li etkileşimler	3	1973,7	1973,7	657,95	1028,76	0,000
3-lü etkileşimler	1	429,4	429,4	429,42	671,44	0,000
Artık hata	8	5,1	5,1	0,64		
Saf hata	8	5,1	5,1	0,64		
Toplam	15	16595,0				

Student t-testi uygulanarak regresyon katsayılarının önemi belirlendi. Tüm etkiler ve etkileşimler %95 güven düzeyinde anlamlıydı. Cu(II) geri kazanımı aşağıdaki lineer eşitlikle ifade edildi;

$$R (\%) = 46,277 + 27,221 X_1 + 11,214 X_2 + 4,466 X_3 + 6,583 X_1X_2 + 8,847 X_1X_3 - 1,327 X_2X_3 - 5,181 X_1X_2X_3 \quad (7.1)$$

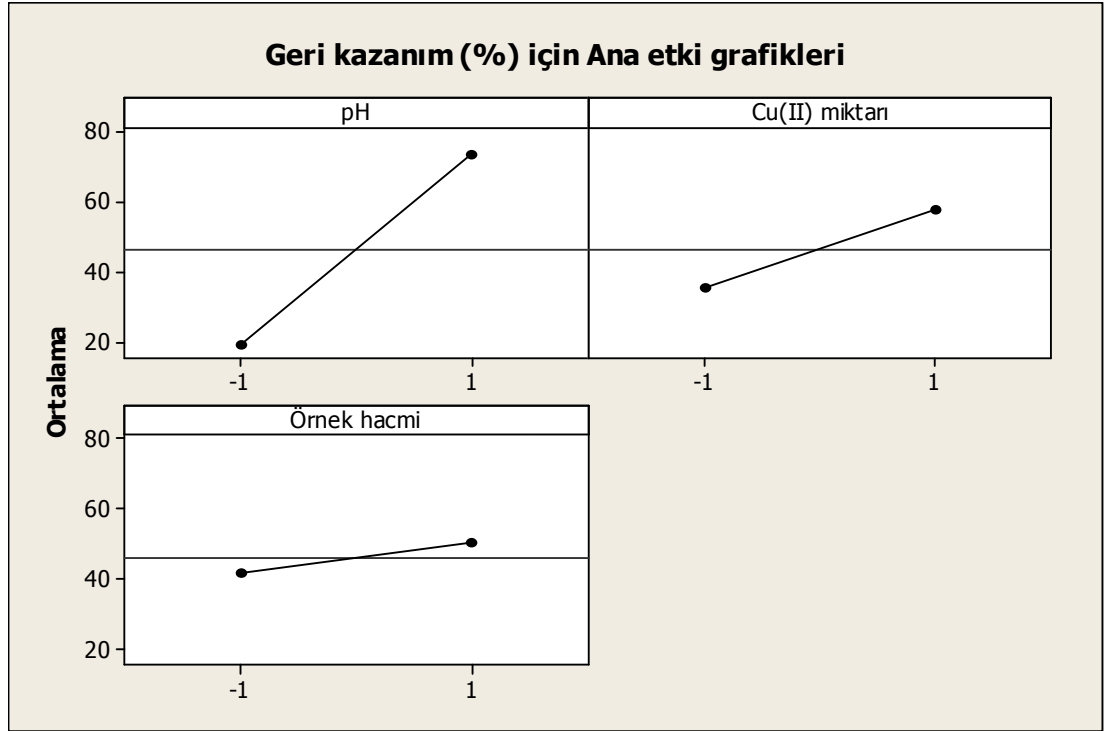
Bu model, $P < 0,05$ için anlamlıdır. $R^2 = 0,9997$ değeri, Cu(II) geri kazanımdaki değişkenliğin %99,97'nin birinci dereceden model ile açıklanabileceğini gösterdi.

Ana etkiler, 2'li etkileşimler ve 3'lü etkileşimlerin geri kazanım üzerine etkisi Pareto grafiğinde de görülmektedir. Şekil 7.8. tüm ana etki ve etkileşimlerin referans çizgisinin üzerinde ve anlamlı olduğu gösterdi.



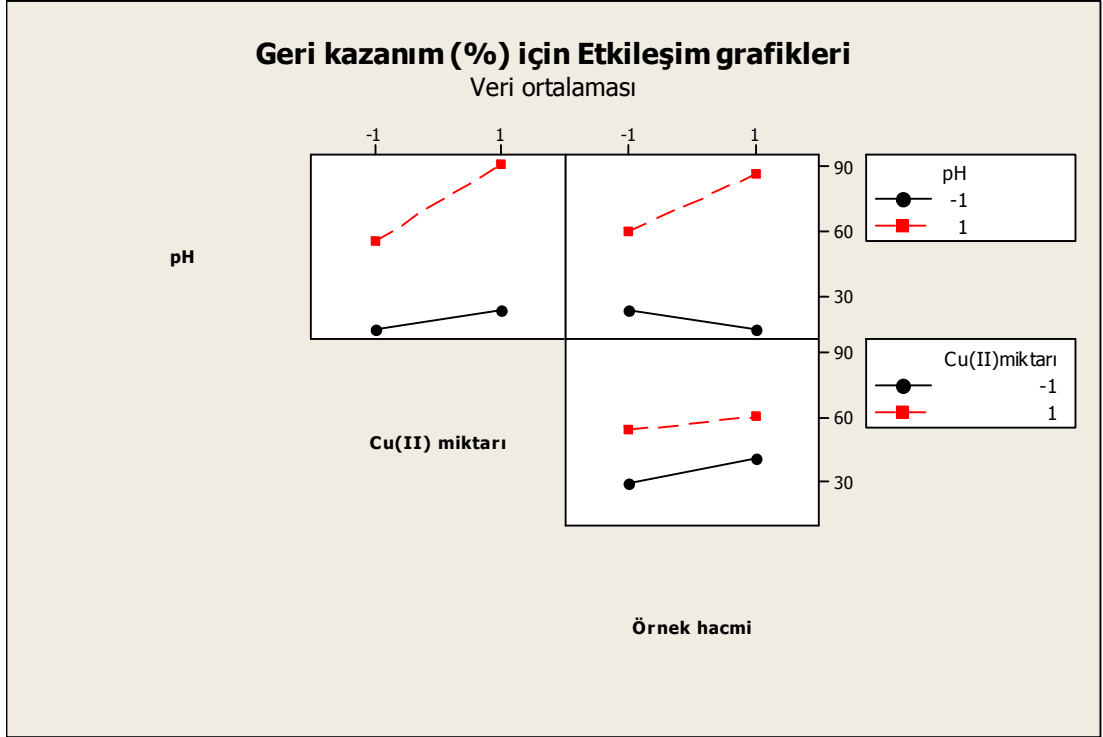
Şekil 7.8: Standartlaşmış etkilerin Pareto grafiği

Ana faktörler için düşük seviyelerin ortalamaları ile yüksek seviyelerin ortalamalarının geri kazanıma etkisi Şekil 7.9’da görülmektedir. Geri kazanımın seviyeler arasındaki değişimi pH için daha fazladır, dolayısıyla Cu(II)’nin geri kazanımına etki eden en büyük faktör pH’tır. pH artıkça geri kazanım değerleri artmaktadır. Düşük pH’larda H_3O^+ iyonu ile Cu(II) iyonunun yarışması sonucu düşük geri kazanım elde edilmiştir [8]. ANOVA tablosu ve Pareto grafiği de tüm faktörlerin ve etkileşimlerin %95 güven düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermişti.



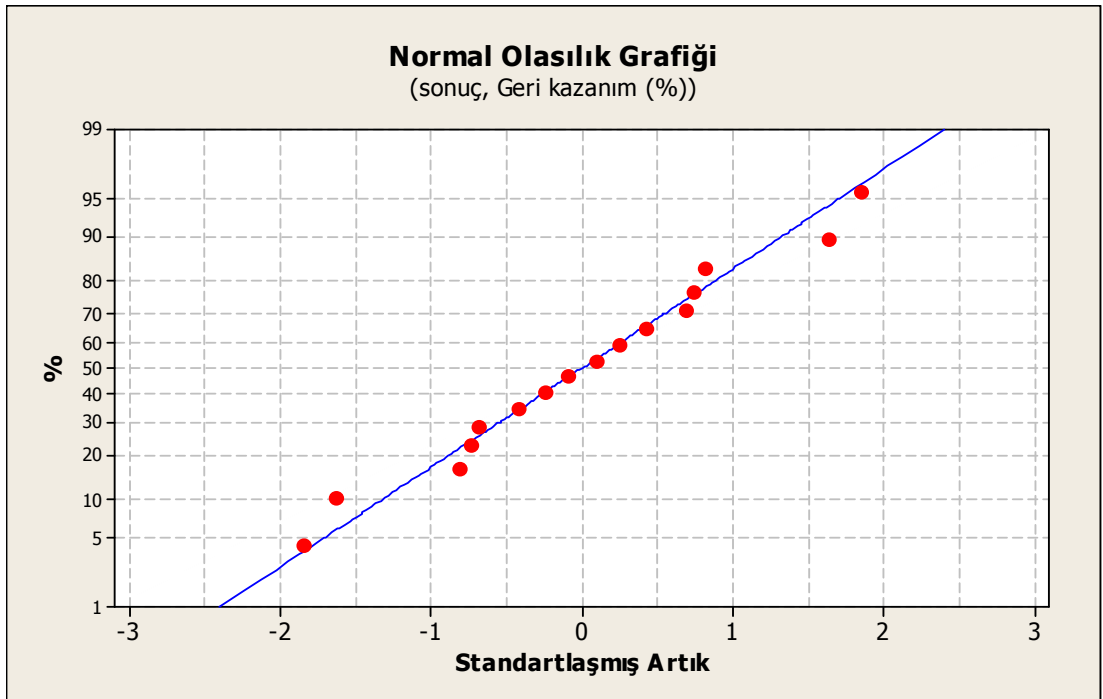
Şekil 7.9: Cu(II)’nin geri kazanımı için ana etki grafiği

Faktörlerin birbirleriyle etkileşimleri Şekil 7.10’da grafiksel olarak verilmiştir. Bütün etkileşimler Cu(II)’nin geri kazanımında anlamlıdır. Ancak Cu(II) miktarı-örnek hacmi etkileşiminin diğerlerine oranla daha az etkili olduğu görüldü.



Şekil 7.10: Cu(II)'nin geri kazanımı için etkileşim grafikleri

Normal olasılık grafiği (Şekil 7.11), ANOVA'dan tahmin edilen parametreleri gözlemlemek için kullanıldı. Hesaplanan Cu(II) geri kazanım değerleri ile modelde elde edilen değerler yaklaşık olarak %99,97 oranında değişkenlik göstermektedir.

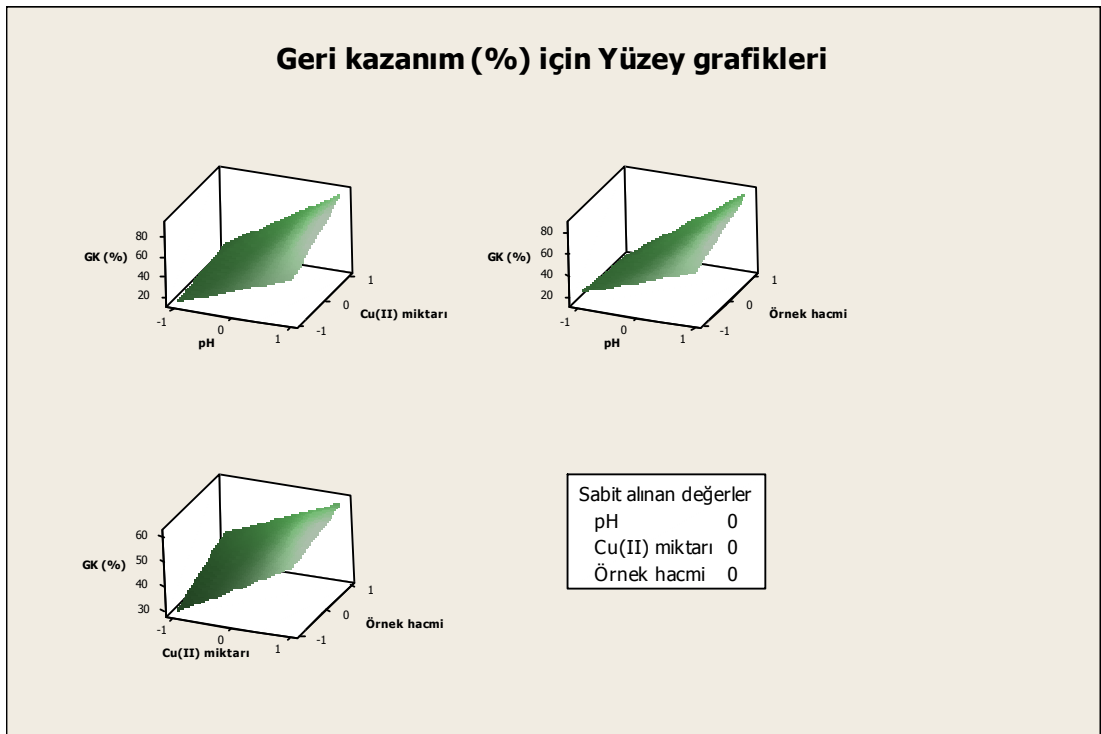


Şekil 7.11: Standartlaşmış artıkların normal olasılık grafiği

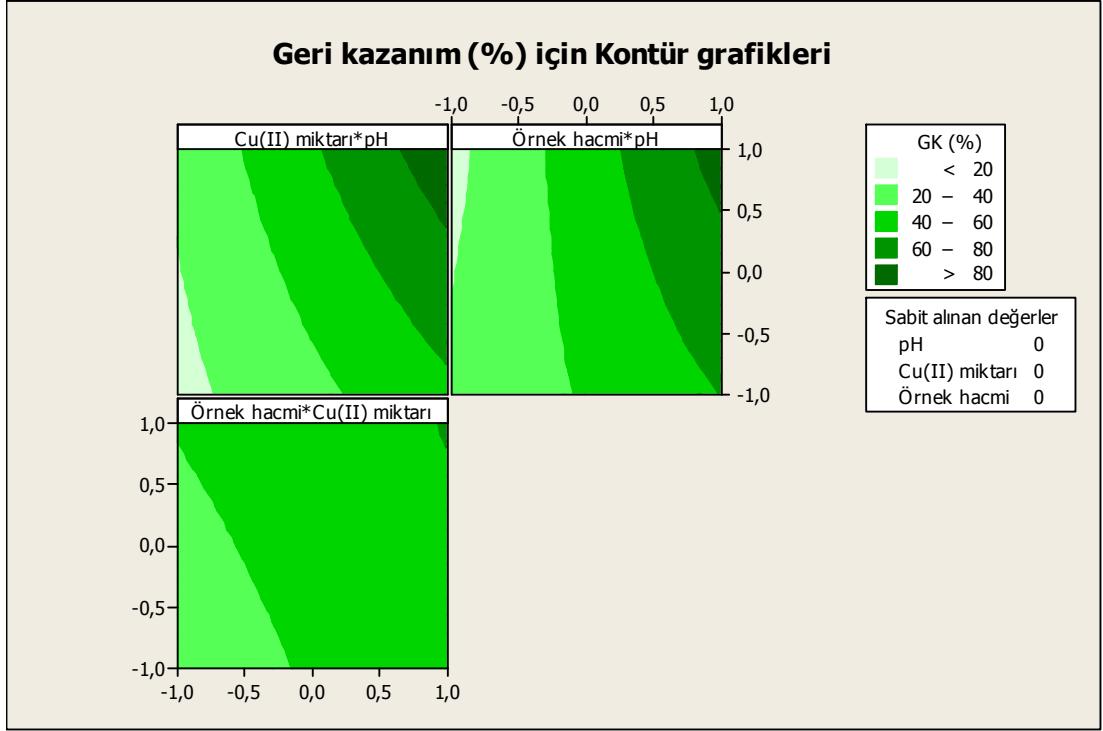
Eşitlik (7.1)'den elde edilen yüzey (Şekil 7.12) ve kontür (Şekil 7.13) grafiklerinde Cu(II) geri kazanımına iki faktörün etkisi, üçüncü faktör sabit tutularak incelendi. Bu grafikler etkileşimlerin türünü ve miktarını öğrenmemizi sağladı.

Yüzey grafikleri; pH, Cu(II) miktarı ve örnek hacmi artıkça Cu(II) geri kazanım değerinin incelenen deneysel aralıklarda arttığını gösterdi.

Kontür grafikleri, eğri çizgiler olduğundan incelenen faktörlerin tüm etkileşimlerinin anlamlı olduğunu gösterdi.



Şekil 7.12: Cu(II) geri kazanımı için yüzey grafikleri



Şekil 7.13: Cu(II) geri kazanımı için kontür grafikleri

ANOVA analizini temel alan 2^3 tam faktöriyel tasarımın sonuçları, çalışılan seviyelerdeki bütün faktörlerin ve onların bütün etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterdi.

7.3. Girişimci İyonların Etkisi

0,1µg/mL Cu(II) çözeltisi ile pH 7’de çalışılarak girişimci iyonların etkisi araştırıldı. Cu(II) çözeltisine, Tablo 7.6’daki iyonlar eklendikten sonra, katı-faz ekstraksiyon yöntemi uygulandı. Sonuçlar, girişimci iyonların etkilerinin önemsiz olduğunu gösterdi.

Tablo 7.6: Cu(II) iyonunun geri kazanılmasına girişimci iyonların etkisi (N= 3).

İyonlar	Derişim ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Na ⁺	200	95,3
K ⁺	200	96,1
Ca ²⁺	50	97,2
Mg ²⁺	50	95,5
Fe ³⁺	100	96,4
Al ³⁺	100	101,0
SO ₄ ²⁻	200	95,9
PO ₄ ³⁻	200	96,8
Cl ⁻	200	96,3

7.4. Yöntemin Su Örneklerine Uygulanması

Önerilen ön zenginleştirme yöntemi, çeşme suyu, içme suyu ve İzmit körfez suyunda Cu(II) iyonlarının belirlenmesine başarıyla uygulandı. Cu(II) iyonu aşılınmış geri kazanım sonuçları Tablo 7.7’de verilmiştir. Eklenen Cu(II) iyonları, su örneklerinden nicel olarak geri kazanıldı. Bu sonuçlar, su örneklerinden Cu(II) iyonlarının belirlenmesinde önerilen yöntemin uygulanabilirliğini gösterdi.

Tablo 7.7: Önerilen metodun çeşitli su örneklerine uygulamaları (N=3).

Örnekler	Eklenen Cu ²⁺ (µg)	Bulunan Cu ²⁺ (µg)*	Geri kazanım (%)
Çeşme suyu	0	ND	–
	5	4,80±0,59	96
	10	10,1±1,09	101
İçme suyu	0	ND	–
	5	5,04±0,28	101
	10	9,61±0,27	96,1
İzmit körfezi (Karamürsel bölgesi)	0	ND	–
	5	5,12±0,13	102
	10	10,2±0,20	102
İzmit körfezi (Eskihisar bölgesi)	0	ND	–
	5	4,94±0,13	98,8
	10	10,4±0,27	104

*ortalama ± standart sapma; ND, belirlenemedi.

7.5. Analitik Performans

Bu çalışma, FAAS ile Cu(II) iyonunun belirlenmesi için ön zenginleştirme yönteminin optimizasyonunda 2³ tam faktöriyel tasarımın uygulanmasını içerir. Kalibrasyon eğrisi, 5mg L⁻¹ Cu(II) derişimine kadar lineer olarak elde edildi. Korelasyon katsayısı değeri, 0,9997 olarak bulundu. Belirleme limiti (LOD) 3s olarak hesaplandı; burada s, kör çözelti için 10 ölçümünün standart sapmasıdır. LOD değeri, 0,27µg L⁻¹ olarak bulundu. 50 ve 100µg L⁻¹ Cu(II) çözeltileri için 10 ölçümün bağıl standart sapması (RSD), sırasıyla %2,39 ve %0,98 olarak hesaplandı. Zenginleştirme faktörü, 100 olarak bulundu.

Önerilen yöntemin doğruluğu, 46,3±2,9µg g⁻¹ Cu(II) içeren *BCR-320R* standart referans maddesine ön zenginleştirme işlemi uygulandıktan sonra FAAS ile analiz

edilerek kontrol edildi. Bulunan Cu(II) miktarı, sertifikalı değer ile uyumlu bulundu (Tablo 7.8). Bu sonuç önerilen yöntemin geçerli olduğunu gösterdi.

Optimize edilen ön zenginleştirme yöntemi, midye örneklerindeki Cu(II) iyonunun belirlenmesine de uygulandı, sonuçlar Tablo 7.8’de verilmiştir.

Tablo 7.8: Cu(II) iyonunun gerçek örneklerde tayini (N= 3)

Örnekler	Cu(II) ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Midye örneği	5,58±0,8*
BCR–320R Channel sediment örneği	44,95±2,1

* $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$ (95% Güven düzeyinde)

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Eser düzeydeki Cu(II) iyonları, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp (MWNTs-COOH) dolgulu mini-kolon kullanılarak katı-faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmiştir. Önce zenginleştirme üzerine etkili olan tüm faktörler, klasik yöntem ile incelendi. Klasik deneylerden etkili olduğu belirlenen üç faktör (pH, Cu(II) miktarı ve örnek hacmi), 2^3 tam faktöriyel deney tasarım yöntemiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve yöntem matematiksel eşitlikle tanımlanmıştır. Bu yöntem ile faktörlerin ana etkileri ve etkileşimlerinin de Cu(II) geri kazanımında etkili olduğu belirlenmiştir. Geri kazanım üzerinde en büyük etkiye sahip ana faktörün pH olduğu, en büyük etkileşimin ise pH-örnek hacmi ikili etkileşimi olduğu görülmüştür.

2^3 tam faktöriyel deney tasarım yöntemiyle fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp (MWNTs-COOH) dolgulu mini-kolon kullanılarak Cu(II) iyonlarının en yüksek geri kazanımı için üç ana faktörde yüksek seviyede çalışılmalıdır.

Tam faktöriyel deney tasarımının klasik yöntemle göre avantajları; hızlı olması, daha az deney sayısı, daha az reaktif gerektirmesi dolayısıyla daha ekonomik olması ve ayrıca tüm ana etki ve etkileşimlerin de incelenebilmesidir.

Önerilen zenginleştirme yöntemi; çeşme suyu, içme suyu, deniz suyu örneklerine ve midye örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1]. Ergün, H., “Katı Faz Ekstraksiyonu ile Fe(III) Zenginleştirilmesi ve FAAS İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 3, (2009).
- [2]. Duran, A., Tuzen, M., Soylak, M., “Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent”, *Journal of Hazardous Materials* 169, 466-471, (2009).
- [3]. Ozcan, S.G., Satiroğlu, N., Soylak, M., “Column solid phase extraction of iron(III), copper(II), manganese(II) and lead(II) ions food and water samples on multi-walled carbon nanotubes”, *Food and Chemical Toxicology* 48, 2401-2406, (2010).
- [4]. Tuzen, M., Soylak, M., Citak, D., Ferreira, H.D., Korn, G.A.M., Bezerra, A.M., “A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry”, *Journal of Hazardous Materials* 162, 1041-1045, (2009).
- [5]. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Kianfar, A.H., Pourfarokhi, A., Khanjari, N., Mirsadegni, A.S., Soylak, M., “Preconcentration and separation of trace amount of heavy metal ions on bis(2-hydroxy acetophenone) ethylendiimine loaded on activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials* 162, 1408-1414, (2009).
- [6]. Escudero, L.A., Cerutti, S., Olsina, R.A., Salonia, J.A., Gasquez, J.A., “Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination”, *Journal of Hazardous Materials* 183, 218-223, (2010).
- [7]. Kariper, İ.A., “Katı Faz Ekstraksiyonu İle Eser Element Zenginleştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, 3, (2008).
- [8]. Pyrzyńska, K., “Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions”, *Trends in Analytical Chemistry*, (2010).
- [9]. Ercan, Ö., “Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-Aas Kombinasyonu İle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, (2008).
- [10]. Efeçinar, M., “Atomik Absorbsiyon Spektrometresi İle Metal İyonlarının Tayini İçin Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu”, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi*, Ankara,8-9, (2009).

- [11]. Fritz, J.S., “Analytical Solid-Phase Extraction”, John Wiley & Sons, *New York* (1999).
- [12]. Pereira, M.D.G., Arruda, Z.A.M., “Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques”, *Microchimica Acta*, 115-131, (2003).
- [13]. Ravelo, L.M., Herrera-Herrera, A.V., Borges, J.H., Delgado, M.A.R., “Carbon nanotubes: Solid-phase extraction”, *Journal of Chromatography A* 1217, 2618-2641, (2010).
- [14]. www.iyitarim.net/resources/BAKIR.docx, (Ziyaret tarihi 1 Kasım 2010).
- [15]. Skoog, Holler, Nieman, “Enstrümantel Analiz İlkeleri”, *Bilim Yayıncılık*, 5.baskı, Çeviri Editörü: Prof.Dr. Esmâ KILIÇ (1998).
- [16]. Tokaloğlu, Ş., Gürbüz, F., “Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction”, *Food Chemistry* 123, 183-187, (2010)
- [17]. Tarley, C.R.T., G. Silveria, dos W.N.L. Santos, G.D. Matos, E.G.P. da Silva, M.A. Bezerra, M. Miró, S.L.C. Ferreira, “Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology”, *Microchimica Acta* 92, 58–67, (2009).
- [18]. Bezerra, M.A., Santelli, R.E., E.P. Oliveira, L.S. Villar and L.A. Escalera, “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry”, *Talanta* 76, (2008) 965–977.
- [19]. Castro, M.T.P.O., Baccan, N., “Application of factorial design in optimization of preconcentration procedure for copper determination in soft drink by flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta* 65, 1264-1269, (2004).
- [20] Hashemi, P., Bagheri, S., Reza Fat’hi, M., “Factorial design for optimization of experimental variables in preconcentration of copper by a chromotropic acid loaded Q-Sepharose adsorbent”, *Talanta* 68, 72–78, (2005).
- [21] Demir, C., “II.Kemometri Yaz Okulu Ders Notları”, *İzmir*, 56-69, (2009).
- [22]. Liang, P., Ding, Q., Song, F., “Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples”, *Journal Separation of Science*, 28, 2339-2343, (2005).
- [23]. El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., “Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters”, *Analytica Chimica Acta* 604, 119–126, (f2007).
- [24]. Xiao, J.P., Zhou, Q. X., Bai, H.,H., “Preconcentration of copper with multi-walled carbon nanotubes pretreated by potassium permanganate cartridge for solid phase extraction prior to flame atomic absorption spectrometry”, *Chinese Chemical Letters* 18, 714–717, (2007).

[25]. Stafiej, A., Pyrzynska, K., “Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes”, *Microchemical Journal* 89, 29–33, (2008).

[26]. Tuzen, M., Saygi, K.O., Soylak, M., “Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials* 152, 632–639, (2008).

[27]. El-Sheikh, A.H., “Effect of oxidation of activated carbon on its enrichment efficiency of metal ions: Comparison with oxidized and non-oxidized multi-walled carbon nanotubes”, *Talanta* 75, 127–134, (2008).

[28]. Soylak, M., Ercan, O., “Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials* 168, 1527–1531, (2009).

[29]. Soylak, M., Unsal, Y.E., “Simultaneous Enrichment-Separation of Metal Ions from Environmental Samples by Solid-Phase Extraction Using Double-Walled Carbon Nanotubes”, *Journal of AOAC International*, 92, 1219-1224, (2009).

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Konya'nın Ilgın ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ilgın'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008'de mezun oldu. 2009-2010 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.