T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ESER DÜZEYDEKİ NİKELİN MİKROEKSTRAKSİYON İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Hazırlayan
Birgül AKSU

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2023
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ESER DÜZEYDEKİ NİKELİN MİKROEKSTRAKSİYON İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Birgül AKSU

Danışman
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri birimi tarafından FYL-2023-12356 No'lu proje ile desteklenmiştir.

Eylül 2023
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Birgül AKSU

"**Eser Düzeydeki Nikelin Mikroekstraksiyon ile Ayrılması ve Zenginleştirilmesi**" adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi' ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan	**Danışman**
Birgül AKSU	Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca beni her konuda destekleyen, yüreklendiren, sabır ve anlayışı ile hep yanımda olan, çalışma azmi ve başarılarını örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Mustafa SOYLAK' a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi, deneyim ve yardımlarıyla işlerimi kolaylaştıran Arş. Gör. Özgür ÖZALP ve Arş. Gör. Furkan UZCAN'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca beni destekleyen, özellikle deneysel çalışmalarımı yaparken bana bilgi ve tecrübesiyle birlikte, sabırla yardımcı olan Hassan Elzain Hassan Ahmed'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışmamı FYL-2023-12356 numaralı tez projesi ile maddi olarak destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve FYL-2023-12356 numaralı proje için gerekli analizlerin yapıldığı Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (ERU-TAUM) müdürlüğüne, merkez çalışanlarına ve birlikte çalıştığımız tüm Soylak Araştırma Grubu'na teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi bitirmem konusunda beni cesaretlendiren ve destekleyen canım aileme, özellikle anneme ve eşime sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca beni olgunlukla destekleyen, hep yanımda olan, sabırla tezimi bitireceğim günü bekleyen canım kızım ve canım oğluma en içten duygularımla çok teşekkür ederim.

Birgül AKSU

Eylül 2023, KAYSERİ

ESER DÜZEYDEKİ NİKELİN MİKROEKSTRAKSİYON İLE AYRILMASI VE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Birgül AKSU

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2023
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖZET

Bu çalışma eser düzeydeki nikel iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) yöntemi geliştirilmiştir. SPME yöntemi, sol-jel kalsinasyon ve hidrotermal sentez yöntemleriyle hazırlanan yeni bir adsorban olan K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2'nin kullanımını içermektedir. Sentezlenen adsorban, Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Maksimum verimliliği elde etmek için pH, örnek hacmi, elüent tipi, elüent hacmi ve adsorban miktarı gibi çeşitli analitik parametreler optimize edilmiştir. Geri kazanma değerleri üzerinde yabancı iyonların etkisi de incelenmiştir. Analit için tayin sınırı (LOD), göreceli standart sapma (RSD%) ve korelasyon katsayısı (R^2) sırasıyla 0,29 μg L^{-1}, %6 ve 0,997 olarak belirlenmiştir. Geliştirilen SPME yönteminin doğruluğu, TMDA-64.3 ile zenginleştirilmiş su ve NIST 1573a domates yaprağı sertifikalı referans malzemelerinin analiziyle değerlendirilmiştir. Son olarak, yöntem, gıda, baharat, doğal su ve atık su örneklerinin analizlerinde başarılı bir şekilde pratik olarak uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karboksillenmiş nano elmas; nikel; adsorbsiyon; katı faz mikroekstraksiyon; atomik absorpsiyon spektrometresi.

SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF TRACE NICKEL BY MICRO EXTRACTION

Birgül AKSU

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, September 2023

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ABSTRACT

A novel micro solid phase extraction (μ-SPE) technique was developed for the separation and preconcentration of trace amounts of nickel ions from aqueous samples. The μ-SPE method involved the use of a newly synthesized adsorbent, C-ND@$CuAl_2O_4$@TiO_2, which was prepared through sol-gel calcination and hydrothermal synthesis methods. The adsorbent was characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Various analytical parameters such as pH, sample volume, type of eluent, volume of eluent, and amount of adsorbent were optimized to achieve maximum efficiency. The influence of foreign ions on the recovery values was also investigated. The limit of detection (LOD), relative standard deviation (RSD%) and correlation coefficient (R^2) for the analyte were determined to be 0.29 μg L^{-1}, 6% and 0.997, respectively. The accuracy of the developed method was assessed by analyzing TMDA-64.3 fortified water and NIST 1573a tomato leaves certified reference materials. Finally, the method was successfully applied to the analysis of food, spices, natural water, and wastewater samples, demonstrating its practical applicability.

Keywords: Carboxylated nanodiamond; nickel; adsorption; solid phase microextraction; atomic absorption spectrometry.

İÇİNDEKİLER

ESER DÜZEYDEKİ NİKELİN MİKROEKSTRAKSİYON İLE AYRILMASI ve ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK iii
KABUL VE ONAY iv
ONAY iv
TEŞEKKÜR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
İÇİNDEKİLER viii
KISALTMALAR ve SİMGELER xi
TABLOLAR LİSTESİ xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ xiv
GİRİŞ 1

1.BÖLÜM
GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

1.1. Eser Elementler 4
1.2.Nikel 5
1.2.1.Nikelin Genel Özellikleri 5
1.2.2.Nikelin Kullanıldığı Yerler 6
1.2.3.Nikelin Sağlığa Zararları 6
1.3.Eser Element Analizi 7
1.3.1.Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (SPME) 8
1.4.Adsorpsiyon 8
1.4.1.Adsorpsiyon Çeşitleri 9
1.4.2.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 9
1.4.3.Adsorbanların Sınıflandırılması 11
1.5.Nano Elmas (NE) 12
1.6.Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) 13
1.6.1.Işın Kaynakları 13

1.6.2.Atomlaştırıcılar 14
1.6.3.Monokromatör 14
1.6.4.Dedektör 14

2.BÖLÜM
YÖNTEM ve MATERYALLER

2.1. Kimyasallar ve Cihazlar 14
2.2. Karboksillenmiş-Nanoelmas@$CuAl_2O_4$@TiO_2 Sentezi 14
2.3. SPME Yöntemi 15
2.4. Gerçek Örnek Uygulamaları 17

3.BÖLÜM
BULGULAR

3.1. K-NE@ $CuAl_2O_4$@TiO_2 Adsorbanının Karakterizasyonu 18
3.1.1.FT-IR Analizi 18
3.1.2.XRD Analizleri 19
3.1.3.FE-SEM ve SEM-EDX Analizleri 20
3.2.SPME Yöntemindeki Analitik Parametrelerin Optimizasyonları 22
3.2.1.pH Etkisi 22
3.2.2.K-NE@$CuAl_2O_4$ @TiO_2 Miktarının Etkisi 23
3.2.3.Vorteks Süresinin Etkisi 24
3.2.4.Santrifüj Süresinin Etkisi 25
3.2.5.Örnek Hacminin Etkisi 26
3.2.6.Elüent Cinsi ve Elüent Derişiminin Etkisi 27
3.2.7.Elüent Hacminin Etkisi 28
3.2.8.Matriks Etkisi 29
3.3.SPME Yönteminin Analitik Parametreleri 30
3.4.Yöntemin Validasyonu 31
3.5.Gerçek Örneklere Yöntemin Uygulanması 34

4. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma 35

4.2. Sonuç ve Öneriler 39
KAYNAKÇA 40
ÖZGEÇMİŞ 49

KISALTMALAR ve SİMGELER

AES	: Alev emisyon spektrometresi
AAS	: Atomik absorpiyon spektrometresi
BDL	: Tayin Sınırının Altında
DSSME	: Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon
DSÖ	: Dünya Sağlık Örgütü
EPA	: Çevre Koruma Örgütü
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi
FE-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GS	: Gözlenebilme sınırı
ICP-AES	: İndüktif eşleşmiş atomik emisyon spektrometrisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KNT	: Karbon nanotüpler
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
MSPE	: Manyetik katı faz ekstraksiyon
NE	: Nano elmas
NNI	: Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Nanoteknoloji Girişimi
RSD	: Bağıl Standart Sapma
SPE	: Katı faz ekstraksiyon yöntemi
µ-SPE	: Mikro katı faz ekstraksiyonu
SPME	: Katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi
LPME	: Sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemi
SEM-EDX	: Taramalı elektron mikroskopu
SRM	: Sertifikalı Referans Maddeler
TS	: Tayin Sınırı

TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
UNG	: Ulusal Nanoteknoloji Girişimi
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
ZF	: Zenginleştirme Faktörü

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri 5
Tablo 1.2. Adsorbanların gözenek boyutuna göre sınıflandırılması 12
Tablo 3.1. Ni (II) geri kazanma verimi üzerine yabancı iyonların etkisi 30
Tablo 3.2. Sertifikalı referans maddelerde (SRM) Ni (II) analizinin sonuçları 32
Tablo 3.3. Su örneklerinden Ni (II) için ekleme geri kazanma sonuçları 33
Tablo 3.4. Çay ve tütün örneklerinden Ni (II) için ekleme geri kazanma sonuçları 33
Tablo 3.5. Geliştirilen SPME yönteminin gıda ve toprak örneklerine uygulanması. 34
Tablo 3.6. Geliştirilen SPME yönteminin atık su örneklerine uygulanması 34
Tablo 4.1. Literatürdeki benzer SPE-SPME çalışmaları ile bu tez çalışmasının Ni (II) geri kazanma performansı açısından karşılaştırılması 38

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Geliştirilen SPME yönteminin şematik diyagramı 16
Şekil 2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi 16
Şekil 3.1. K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanına ait FT-IR spektrumları 19
Şekil 3.2. K-NE @$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanına ait XRD spektrumları 20
Şekil 3.3. K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanına ait FE-SEM görüntüleri 21
Şekil 3.5. pH etkisinin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (adsorban miktarı: 20 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 2 mL, vorteks süresi (adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında): 3 dk, santrifüj süresi: 5 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3) 23
Şekil 3.6. Adsorban miktarının Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, Elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, vorteks süresi (adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında): 3 dk, santrifüj süresi: 5 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3) 24
Şekil 3.7. Vorteks süresinin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı: 10 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, santrifüj süresi: 5 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3) 25
Şekil 3.8. Santrifüj süresinin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı: 10 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, vorteks süresi: adsorpsiyon ve desorpsiyon için 1' er dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3)..... 26
Şekil 3.9. Örnek hacminin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı:10 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, vorteks süresi: 1 dk, santrifüj süresi: adsorpsiyon için 2 dk ve desorpsiyon için 3 dk, N=3) . 27
Şekil 3.10. Elüent tipi ve derişiminin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı:10 mg, elüent hacmi: 4 mL, vorteks süresi: adsorpsiyon ve desorpsiyon için 1'er dk, santrifüj süresi: adsorpsiyon için 2 dk ve desorpsiyon için 3 dk, N=3)..... 28
Şekil 3.11. Elüent hacminin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı:10 mg, elüent derişimi: 1 M HNO_3, vorteks süresi: adsorpsiyon ve desorpsiyon için 1'er dk, santrifüj süresi: adsorpsiyon için 2 dk ve desorpsiyon için 3 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3) 29

GİRİŞ

Ağır metal terimi son yıllarda çevre ve insan sağlığı, toksik maddeler, kimyasal maddelerin zararları ve güvenli kullanımı gibi konularla ilgili yayınlarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Ağır metal terimi ile ilgili IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) tarafından kesin bir tanımlama yapılmış olmasa da günlük hayatta ağır metal, zehirli ya da sağlığa zararlı metaller olarak anlaşılmaktadır [1].

Son yıllarda yaygın bir şekilde hayatımıza girmiş olan "ağır metal" terimi genellikle kirlilik ya da ekosistem toksisitesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ağır metal olarak yapılan araştırmalarda birçok tanımlama ile karşılaşılmaktadır. Bu tanımlamalar ile elementlerin, ağır metal olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Bu tanımlamalardan bazıları; toksisite, atomik ağırlık, fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Bununla birlikte birçok bilimsel yayında ağır metaller, yoğunluğu 5 g cm^{-3} büyük olan metaller ve yarı metaller olarak tanımlanır. Tıpta ise ağır metal, gündelik yaşamda kullanılan anlamına benzer olarak, atom kütleleri ve yoğunlukları önemsenmeksizin insan vücudunda eser düzeyde dahi toksik özellik gösteren metaller olarak tanımlanır. Demir, çinko selenyum, magnezyum gibi metallere vücudumuz belli bir oranda ihtiyaç duyarken bakır, alüminyum, kalay, nikel, civa, talyum, arsenik, kobalt, kurşun ve kadmiyum benzeri metaller, vücudumuzun tolere edebileceği düzeylerin üzerine çıktığında toksik etki göstererek ölüme dahi neden olabilirler.

İnsan vücuduna besinler ile, solunum ile ve deri ile temas ederek girebilen toksik metallerin yaşamımızı tehdit eden her türlü etkisinden korunmak ve maruz kalındığında oluşabilecek zararları en aza indirmek gibi sebeplerden dolayı, su, gıda ve toprak örneklerinde toksik metal analizi ve bu yöntemlerin aynı zamanda çevreci ve ekonomik olmasının önemi çok büyüktür.

Bu tez kapsamında toksik bir metal olan nikelin çevresel su ve gıda örneklerinden hassas, doğru ve kesin bir şekilde ayırma-zenginleştirilmesi için popüler ekstraksiyon

yöntemlerinden biri olan katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) geliştirilmiştir. Bu amaçla yeni nesil gözenekli, yüksek adsorpsiyon kapasiteli ve yüksek yüzey alanlarına sahip adsorban sentezleri için literatür araştırması yapılarak, adsorpsiyon özelliği yüksek, kararlı, atık oluşturmayan ve tekrar kullanılabilme özelliğine sahip karboksillenmiş nano elmas modifiye edilmiş $CuAl_2O_4@TiO_2$ (K-NE@$CuAl_2O_4@TiO_2$) sentezlenmiş ve sentezlenen adsorban, FT-IR, XRD, FE-SEM ve SEM-EDX ile karakterize edilerek, pH, adsorban miktarı, örnek hacmi, elüent cinsi, elüent derişimi ve elüent hacmi gibi parametrelerin optimizasyonu sağlanarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Gerçek örnek uygulamaları ve sertifikalı referans malzeme uygulamalarında bu adsorban kullanılmıştır. Nikel ayırma- zenginleştirme sonrasında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir.

1.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

1.1. Eser Elementler

IUPAC' a göre eser element, 1 gram katı numune içerisinde ortalama 100 µg'dan ya da 1 L sulu çözeltide 1 mg'dan daha küçük miktarlarda olan element olarak tanımlanır [2]. Karbon, hidrojen, oksijen, azot, kalsiyum ve fosfor vücut ağırlığımızın yaklaşık %98'ini oluşturur. Geriye kalan kısımda ise potasyum, kükürt, sodyum, magnezyum, bor, kobalt, nikel, iyot, demir, flor, klor, molibden, selenyum, kalay, silisyum, çinko, mangan, stronsiyum ve vanadyum gibi elementler iyon ya da bileşikleri halinde bulunur. Yaşam için gerekli olan bu maddelerin belirli derişim aralıklarında bulunması sağlıklı bir yaşam için gereklidir. Ancak civa, kurşun ve kadmiyum gibi toksik metallerin eser düzeylerde dahi solunum, beslenme ve deri emilimi ile vücudumuza girmesi ya da yaşamsal faaliyetlerin devamı için zorunlu olan elementlerin istenen düzeyin üzerinde alınması sağlığımızı tehdit eder [3, 4].

Vücuda alındıktan sonra, vücuttan atılması bazen yıllar alan ya da hiç mümkün olmayan toksik metallerin derişimi, kimyasal özellikleri, kompleks oluşturabilme kabiliyetleri, sudaki çözünürlükleri, vücuda alınış yolları ve bu durumdan etkilenen doku ve organlar sağlık probleminin büyüklüğünü ortaya koyar. Toksik metaller, merkezi sinir sistemi, bağışıklık sistemi, sindirim sistemi veya solunum sistemi gibi doku ve organ topluluklarında ya da DNA da harabiyete yol açarak bazen nesiller boyu devam eden sağlık problemlerine sebep olurlar [5, 6].

Toksik metaller, insan vücuduna zarar verdiği gibi hayvanlar, bitkiler ve çevre üzerinde de bazen geri dönüşü olmayan zararlar oluşturur. Volkanik patlamalar, seller, fabrika bacalarından ve maden ocaklarından yayılan toz ve gazlar, fabrika ve maden ocaklarının atık suları, fosil yakıt tüketimi, nükleer santraller, termik santraller, yeterince arıtılmayan yer altı suları, tarım ilaçları, kentsel dönüşüm için yıkılan eski binalar,

kimyasal gübreler, deterjanlar ve parfümler, toksik metallere maruz kalmamıza sebep olan örneklerdendir.

Hava, toprak ve su kirliliğine sebep olarak besin zincirindeki her bir canlıyı olumsuz etkileyen toksik metallerin zararlarından korunmak, hastalıkların teşhis ve tedavisinde en etkili tedavi yöntemlerini uygulayabilmek, ekonomik değeri olan eser elementlerin geri kazanımını sağlamak gibi sebeplerden dolayı eser elementlerin analizi, analitik kimya, biyokimya, tıp, farmakoloji, metalurji gibi daha pek çok alanda büyük öneme sahiptir [7-11].

1.2. Nikel

1.2.1. Nikelin Genel Özellikleri

Periyodik tablonun 8B grubunda yer alan Nikel, 1751'de İsveçli bir kimyager ve minerolog olan Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Bununla birlikte geçmişten günümüze kalan madeni paraların ve çeşitli araç gereçlerin yapısında nikel bulunması, kobalt ve demirle olan kimyasal ve fiziksel benzerliği, bakır cevherlerine benzeyen mineral görünümü, nikelin yüzyıllar boyunca yeni bir element olarak tanımlanmadığı halde kullanıldığını gösterir. Doğada mineral halinde bulunan nikelin başlıca mineralleri, pentlandit ((Ni,Fe)S), hazelwoodite (Ni_3S_2), nikelin (NiAs), annabergit ($Ni_3(AsO_4)_{28}.H_2O$), gersdorffite (NiAsS), bunsenit (NiO) ve millerit (NiS)'dir [12, 13].

Tablo 1.1. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri [14]

Atom Numarası	28
Atom Kütlesi	58,69 g/mol
Atom Yarıçapı	135 pm
Elektron Dağılımı	$[Ar]3d^8 4s^2$
Erime Noktası	1455 ^oC
Kaynama noktası	2913 ^oC
Yoğunluk	8,907 g/cm^3
Mineral Sertliği	4,0 Mohs Ölçeği
Yükseltgenme Basamakları	+2, +1, +3, +4
Elektronegatiflik	1,91 Pauling Ölçeği
Bağıl Manyetik Geçirgenlik	>1 Ferromanyetik
Renk	Gümüş beyazı

1.2.2. Nikelin Kullanıldığı Yerler

Toplam dünya rezervi yaklaşık 13.10^7 ton olan ve yerkabuğunun %0,008 kadarını oluşturan nikel, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [15].

Dünyada üretilen nikelin yaklaşık %70' i paslanmaz çelik yapımında kullanılır. Bununla birlikte kaplamacılık, elektrik motorları, elektrot yapımı, süper alaşımlar, böcek ilacı yapımı, madeni para, mıknatıs ve batarya yapımı, camın renklendirilmesi, atık su arıtma tesisleri, haberleşme araçları, altyapı tesisatları, diş tedavisinde kullanılan implantlar, cerrahi aletler, damar tıkanıklığı tedavisinde kullanılan stentler, sıvı yağların ve sıvı sabunların katılaştırılması, seramik malzemeler, rüzgar ve güneş enerjisi santralleri, toplu taşıma araçları, hibrit otomobillerin aküsü, silah yapımı, makinelerin korozyona maruz kalan parçaları gibi yaklaşık 300 bin çeşit üründe ve inşaat, kimya endüstrisi, otomotiv sanayi, elektrik – elektronik sanayi, yenilenebilir enerji, mühendislik ve tıp gibi daha pek çok alanda kullanılmaktadır [16-19]. US EPA (US Enviromental Protection Agency) tarafından nikelin 13 kirletici metalden biri olarak kabul edilmesi, geniş bir kullanım alanına sahip olması ile de ilgilidir [20].

1.2.3. Nikelin Sağlığa Zararları

Doğal bir element olan nikel, suda, toprakta, besinlerde ve petrol, kömür gibi fosil yakıtların yanması sonucu az da olsa havada bulunur. Toksik ve kanserojen bir metal olan nikelin yetişkin bir insan için toksik seviyesi günde yaklaşık 100 – 300 mikrogram kadardır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)' ne göre, içme suyunda Ni^{2+} için sınır seviye 0,02 mg/ L'dir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Kurumu (US EPA) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE) de içme suyu için aynı sınır değeri kabul etmiştir.

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel bileşiklerini, insanlar da kansere yol açtığına dair yeterli kanıt bulunan maddeler olarak, nikeli ise insanlarda kansere yol açma olasılığı bulunan maddeler olarak sınıflandırmıştır [17, 18, 21].

Nikele kabul edilen sınır değerin üzerinde maruz kalındığında toksik etki gösterir ve insan vücudunda istenmeyen sonuçlara neden olur. Solunum ile alınan bazı nikel bileşikleri kalp kası, akciğer, böbrekler ya da beyinde birikerek toksik etki yapar ve bunun sonucunda astım, KOAH, zatürre, akciğer kanseri, kalp yetmezliği gibi ciddi hastalıklara neden olur. Beslenme ile vücuda alınan nikel, deri, akciğer, karaciğer,

kemik iliği, bağırsak, saç gibi doku ve organlarda birikerek zamanla toksik etkiye sebep olacak miktarlara ulaşır. Nikel, deriden emilim ile alındığında ise nikel alerjisi ve alerjinin ilerlemesi ile alerjik egzamaya neden olarak sağlığımızı bozar [22-25].

Nikel alerjisinden korunmak için nikel içermesi muhtemel takı, saat, gözlük gibi aksesuarlardan uzak kalmak, asit içeren besinlerin saklanması ve pişirilmesinde çelik mutfak eşyalarının kullanımını sınırlandırmak, madeni paralarla mümkün olduğunca az temas etmek gibi kişisel basit tedbirlerle nikele maruziyetin en aza indirilmesini sağlamak mümkündür.

1.3. Eser Element Analizi

Eser element analizi, birçok bileşenden oluşmuş bir ortamın içinde eser miktarlarda bulunan elementlerin analizidir. Çevresel örneklerde bulunan eser elementlerin analizinin hassas ve doğru bir şekilde yapılabilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometrisi (GFAAS), gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (GC-MS), sıvı kromatografisi - kütle spektrometresi (LC-MS), indüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), nötron aktivasyon analizi (NAA), ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-Vis) ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) gibi yöntemler kimya, petrokimya, metalurji, jeoloji, biyoloji, tıp, hidrojeoloji, çevre ve gıda mühendisliği gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [26-30].

Analitik ölçüm yöntemleri karşılaştırıldığında FAAS, kullanımının kolay ve maliyetinin düşük olması nedeniyle daha çok tercih edilen bir yöntem olsa da FAAS ile analiz edilecek numune genellikle doğrudan analiz edilmesi problemlidir ve ön işlemden geçirilmesi gerekmektedir [31-33].

Numune ön hazırlık aşamasında analiz edilecek eser element, uygun bir ortama alınarak matriks etkisi de denilen olası bozucu etkilerden arındırılır. Aynı zamanda analit miktarının, aletin gözlenebilme sınırının üstünde olması için de analitin daha küçük bir hacimde toplanması sağlanmalıdır. Ayırma ve zenginleştirme olarak tanımlanan bu yöntemler, katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı faz ekstraksiyonu (LPE), süper kritik akışkan ekstraksiyonu (SCFE), membran ekstraksiyon (ME), ultrasonik destekli bulutlanma noktası ekstraksiyonu (UA-CPE), birlikte çöktürme, uçuculaştırma, elektrokimyasal biriktirme, flotasyon ve iyon değiştirme gibi yöntemlerdir [34-36].

Bu yöntemlerden katı faz ekstraksiyonu, yüksek zenginleştirme faktörü, otomasyona uygun oluşu, düşük miktarda adsorban gereksinimi ve çevre dostu kimyasal kullanımı gibi nedenlerden dolayı daha çok tercih edilmektedir [37-39].

1.3.1. Katı Faz Mikroekstraksiyon Yöntemi (SPME)

Katı faz ekstraksiyonu yöntemi, sıvı fazda bulunan analitin, adsorban içeren tek kullanımlık bir kolon, kartuş, tüp ya da disk içinden geçirilmesi ve yerçekimi ya da vakum yardımıyla ayrılması temeline dayanır. Bu yöntemle adsorbana tutunan analit, uygun bir çözücü yardımıyla geri kazanılarak kantitatif analiz öncesi analitin zenginleştirilmesi ve saflaştırılması sağlanmış olur. Bu amaçla kullanılan adsorbanlar, yüzeyine organik grupların bağlandığı aktif karbon, amberlit XAD reçineleri, fullorenes, naftalin gibi silika türevleri ya da organik polimerik yapılar olabildiği gibi son yıllarda silika, amberlit veya sepiolit üzerine immobilize edilmiş mikroorganizmalar da kullanılmaktadır. Analitlerin, katı faz üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması normal faz, ters faz veya iyon değiştirme şeklinde gerçekleşir [40, 41].

Katı faz ekstraksiyonu yöntemi, otomasyon zorluğu, karmaşık ve zaman alıcı olması, kimyasal kullanımının fazlalığı ile gelen maliyet ve olası çevre kirliliği gibi dezavantajlara sahiptir. Deneysel çalışmaları yaklaşık 50 yıldır devam eden katı faz ekstraksiyonu, günümüzde daha da geliştirilerek analitin gözlenebilme sınırı çok küçük derişimlere kadar indirilebilmiştir. Geliştirilen bu yöntem katı faz mikroekstraksiyonu olarak tanımlanır. Katı faz mikroekstraksiyonu yöntemi, gerekli olan çözücü miktarının azaltılmış olması ve organik çözücülerin kullanılabilmesi sebebiyle çevre dostu bir yöntemdir. Yapılan çalışmalarla daha da düşük derişim değerlerine ve daha yüksek geri kazanım miktarlarına ulaşılması hedeflenmektedir [42].

1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı ya da sıvı bir yüzey ile temas eden atom, molekül veya iyonların temas edilen yüzeye tutunması ile gerçekleşen kütle transfer olayıdır. Katı ya da sıvı yüzeye tutunarak adsorplanan maddeye adsorbat, atom, molekül veya iyonların tutunduğu maddeye de adsorban (adsorbent) denir. Adsorbe edilen maddenin adsorban yüzeyinden tekrar ayrılmasına da desorpsiyon denir [43, 44].

1.4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyonu, adsorban yüzeyine bağlanan adsorbatın tutunma kuvvetine göre fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç ana başlıkta sınıflandırılmaktadır [45, 46]. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyonun, bir arada ya da art arda sıralanarak oluşması da mümkündür.

Fiziksel Adsorpsiyon: Dipol – dipol kuvvetleri, hidrojen bağları ve Van der Waals çekim kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerin etkili olduğu adsorpsiyona fiziksel adsorbsiyon denir. Adsorbat, adsorban yüzeyinde 5 kj/mol gibi çok küçük bir aktivasyon enerjisi ile hızlıca bir ya da birden fazla hareketli tabaka oluşturabilir. Adsorbatın gaz olduğu durumlarda aktivasyon enerjisi sıfıra yakındır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve tutunma zayıf kuvvetlerle olduğundan adsorbanın desorpsiyonu ile adsorban yeniden kullanılabilir [44]. Fiziksel adsorpsiyonun hızı, sıcaklık artışı ile genellikle azalır [47].

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorbatın adsorban yüzeye iyonik ya da kovalent bağ ile bağlandığı adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Adsorbat, adsorban yüzeyine güçlü kuvvetler ile tutunduğundan kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyona göre daha büyüktür ve yaklaşık 300 – 500 kj/mol kadardır [48].

Genellikle tersinmez olan kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat, adsorbanın kimyasal özelliğini değiştirebildiğinden desorpsiyon ile adsorbanın yeniden kullanılması her zaman mümkün değildir. Kimyasal adsorpsiyonda tutunma, adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde ve çok yavaş gerçekleşir [49]. Kimyasal adsorpsiyonun hızı, sıcaklık artışı ile genellikle artar [44].

İyonik Adsorpsiyon: Adsorbatın, adsorbana elektrostatik çekim kuvvetleri ile bağlanması ile oluşan adsorpsiyona iyonik adsorpsiyon denir. İyonik adsorpsiyonda adsorban yüzeyine tutunan iyonlar, aynı anda yüzey iyonları ile yer değiştirir. İyonik adsorpsiyonda, adsorban ile adsorbatın elektrik yüklerinin farklı olması gereklidir. İyon çapı küçük ve iyon yükü büyük olan iyonların adsorbsiyonun daha iyi olduğu belirlenmiştir [44, 50, 51].

1.4.2.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Fiziksel ve kimyasal birçok faktör adsorpsiyon sürecini etkiler. Bu faktörlerden en önemlileri, ortam sıcaklığı, ortam pH'ı, adsorbanın yapısı, miktarı, yüzey alanı ve tanecik boyutu, adsorbatın yapısı ve miktarı, karıştırma hızı ve temas süresidir.

pH Etkisi: Adsorpsiyon sürecinde ortamda bulunan hidroksil ve hidronyum iyonları adsorbatın ve adsorbanın yapısına etki ederek, adsorplanan iyonların türlerini belirler [52].

Asidik ortamda adsorban yüzeyi pozitif yüklendiğinden, negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu artarken, bazik ortamda adsorban yüzeyi negatif yüklendiğinden, pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu artar [49, 50-52].

Sıcaklık Etkisi: Ortam sıcaklığı, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ya da endotermik olmasına göre adsorpsiyon kapasitesini belirler. Adsorpsiyon süreci endotermik ise sıcaklık artışı adsorban yüzeyinin gözenek büyüklüğünü arttırarak adsorplanan madde miktarının artmasını sağlar. Adsorpsiyon süreci ekzotermik ise sıcaklık artışı adsorban yüzey gözeneklerini küçülterek adsorplanan madde miktarının azalmasına neden olur [53].

Adsorbanın Yapısı: Adsorbanın yüzey alanının büyümesi, adsorbe edilecek madde miktarı artırır. Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı büyüklüğünü artıran her faktör, adsorbe edilecek madde miktarını da artırır. Adsorban miktarının artması, adsorbanın gözenekli yapıda olması ve tanecik boyutunun küçük olması gibi nedenler adsorbanın yüzey alanını artıracağından adsorbe edilecek madde miktarını da artırır [54-56].

Adsorbatın Yapısı: Adsorbatın miktarı, iyon çapı, iyon yükü, sudaki çözünürlüğü ve bulunduğu ortam ile etkileşimi adsorpsiyonun verimini etkiler [57, 58].

Adsorpsiyon sürecinde başlangıçta adsorplanan madde miktarı en fazla iken zamanla adsorbanın doygunluğa ulaşması sonucu adsorplanan madde miktarı azalır. Dengeye ulaşıldığında ise adsorplanan madde miktarı değişmez [59].

Adsorpsiyon sürecinde adsorbatların çözünürlüğü arttıkça ya da çözeltiye geçen adsorbatların çözücü ile yaptığı bağların kuvveti arttıkça, çözeltiden adsorbana madde geçişi azalır ve adsorpsiyon verimi azalır [60, 61].

Karıştırma Hızı: Adsorpsiyon sürecinde karıştırma hızının artması, adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimi artırarak adsorpsiyon veriminin artmasını sağlar. Karıştırma işlemi adsorban ve adsorbat arasındaki bağların bozulmasına sebep olacağı için dikkatli bir karıştırma yapılmalıdır [62].

Temas Süresi: Adsorpsiyon sürecinde adsorban ve adsorbat arasında kurulan dengeye ulaşıldıktan sonra adsorbe edilen madde miktarı değişmez. Bu nedenle temas süresinin en makul seviyeye ayarlanması, işlemin maliyetini ve zamandan tasarruf edebilmeyi sağlar [63].

1.4.3.Adsorbanların Sınıflandırılması

Adsorban olarak kullanılmak istenen maddeler, mümkün olduğunca ucuz, kolay elde edilebilen, zehirli olmayan, geri kazanıma uygun, gözenekli yapıya sahip, suda çözünmeyen maddeler olmalıdır [64, 65]. Adsorbanlar, yapısına göre doğal adsorban ve yapay adsorban olmak üzere iki gruba ayrılır.

Doğal Adsorbanlar: Doğada kolayca bulunabilen, ön işleme tabi tutulmadan da kullanılabilen, maliyeti ucuz ve çevre dostu olan malzemelerdir [66]. Kil mineralleri, odun talaşı, çay ve kahve posaları, reçine, ağaç kabuğu, yumurta kabuğu, zeolit, perlit, selüloz ve kavun, karpuz, muz, Hindistan cevizi, limon, zeytin, fındık gibi meyvelerin atık ürünleri doğal adsorbanlara örnek olarak verilebilir [67]. Doğal adsorbanların her adsorbatla kullanılamaması, yapay adsorbanlara gerekliliği zorunlu kılmıştır.

Yapay Adsorbanlar: Zehirli de olabilen, üretimi zor ve maliyetli olmakla birlikte istenen özellikte üretilebiliyor olması nedeniyle tercih edilen adsorbanlardır [68]. Yapay adsorbanlara aktif karbonlar, oksit adsorbentler (SiO_2 – kuvars tipi, Al_2O_3 – korund tipi, MgO – periklaz tipi, $CaTiO_3$ – perovskit tipi), aktif alümina, metal organik kafesler, polimerler ve endüstriyel atıklar örnek olarak verilebilir [69].

Adsorbanlar, gözenek boyutuna göre de sınıflandırılır. Adsorbanların gözenek boyutuna göre sınıflandırılması IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından mikropor, mezopor ve makropor olarak önerilmiştir.

Tablo 1.2. Adsorbanların gözenek boyutuna göre sınıflandırılması [70]

	Gözenek Çapı (y)
Mikropor	$y < 2$ nm
Mezopor	$2 \text{ nm} < y < 50$ nm
Makropor	$y > 50$ nm

Makropor adsorbanların yüzeyi gram malzeme başına birkaç metrekare iken mikropor adsorbanların yüzeyi gram malzeme başına binlerce metrekareye ulaşabilir. Karbon adsorbentler, zeolitler, silika jeller, bazı kil türleri mikropor adsorbanlar sınıfına, silikon, zirkonyum, aktif alümina, karbon malzemeleri mezopor sınıfına, sinterlenmiş metaller ve seramikler ise makropor adsorbanlar sınıfına örnek olarak verilebilir [71, 72].

1.5. Nano Elmas (NE)

Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Nanoteknoloji Girişimi'ne (NNI) (National Nanotechnology Initiative) göre nanoteknoloji, en az bir boyutuna ait büyüklüğün 1 nm ile 100 nm arasında olduğu nanomalzemelerin araştırılması ve incelenmesidir. Nanoteknolojik çalışmalar sonucu elde edilen en önemli buluşlardan biri karbon nanotüplerdir. İlk kez 1991'de Japon fizikçi Sumio Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler, tek sıra karbon atomundan oluşan grafenin silindir şeklinde bükülmesi ile elde edilen yapılardır. Geometrileri, mekanik ve optik özellikleri, elektriksel ve ısı iletkenlikleri, spesifik olan sağlam yapıları, çap ve uzunlukları gibi özelliklerinin yanında yüzey alanlarının genişliği ile adsorban olarak kullanımları günden güne hızla yaygınlaşmaktadır [73, 74].

Nanokarbon sınıfında yer alan karbon temelli nano malzemelerden olan nanoelmaslar ise izole edilen elmas tanecikleri olarak tanımlanır. Geniş yüzey alanları ve yüzey modifikasyonuna uyumlu yapısı ile birden fazla fonksiyonel grubun yüzeyine tutturulabilmesine imkân tanıyan nanoelmaslar, bilinen en biyouyumlu malzemelerdendir. Nano elmasların çapları, uzunlukları veya geometrik şekilleri

değiştirilerek ya da katkı maddeleri ilavesi ile elektriksel, mekanik ve optik özelliklerinin istenen şekilde değiştirilebilmesi mümkündür [75-77].

Karbon bazlı tetikleyiciler kullanılarak oluşan nükleer patlamalardan, ultrasonik kavitasyon ile grafit süspansiyonundan, grafitin yüksek enerjili lazer darbeleri ile ışınlanma sonucu, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile, hidrotermal sentez yöntemi ile farklı özelliklerde nano elmaslar sentezlemek mümkündür [78, 79].

Biyomedikal görüntüleme cihazları, kontrollü ilaç salınımı sistemleri, kuantum bilgi işleme, elektronik cihazlar, yüzey modifikasyonları, cila ve motor yağı yapımı, kompozit malzemeler, cilt bakım kremleri, katalizör madde, çene cerrahisi, diş dolgusu, kanda eser element tayini ve manyetik sensörler gibi pek çok alanda nano elmaslar kullanılmaktadır [80].

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Eser element analizlerinde yaygın olarak kullanılan atomik absorpsiyon spektrometresinin çalışma prensibi, elektromanyetik ışının, gaz halindeki atom ve iyonlar tarafından absorplanabilmesi ilkesine dayanır. Adsorplanan ışının dalga boyları, her element için ayırt edici bir özelliktir ve atomik absorpsiyon spektrometresi bu farklılıktan yararlanır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi, atomlaştırıcıda, gaz haline gelmiş olan numunenin üzerine gönderilen ışınların, adsorplanan miktarının ölçülmesi ve bu ışınlara karşılık gelen derişim değerlerinin belirlenmesi ile analitin kantitatif tayininin yapılmasını sağlar.

1.6.1. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan ışın kaynakları, numunedeki analitin absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yayan cihazlardır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde bu amaçla kullanılan ışın kaynakları, oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları ve yüksek ışımalı döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışın kaynakları olsa da AAS cihazında kullanılan en yaygın ışın kaynağı, oyuk katot lambalarıdır.

Oyuk katot lambaları, düşük basınca sahip argon ve neon gazları ile doldurulmuş silindir görünümlü lambalardır. Oyuk katot lambasında anot, tungsten ya da nikelden yapılmış bir tel, katot ise analiz edilecek elementten veya o elementi içeren bir

alaşımdan yapılmış tek tarafı açık olan silindirik bir metal yapıdır. Katodun silindirik tasarımı, ışınların katot yüzeyinde birikme olasılığını arttırır. Anot ve katot arasına 350 – 500 Voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içinde bulunan asal gaz atomları iyonlaşarak katoda doğru hareket eder ve katot yüzeyinden metal atomlarını koparark gaz fazına geçirir. Sıçratma olarak tanımlanan bu olayda metallerin çoğu uyarılmış haldedir ve temel hale dönerken karakteristik dalga boyunda ışın yayarlar [81, 82].

Oyuk katot lambalarının en önemli dezavantajı, her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının kullanılması zorunluluğudur. Birden fazla metal içeren katot kullanılması ile bu sorun çözülmeye çalışılsa da her bir elementin emisyon şiddeti, yalnızca bir metalden oluşan katot lambasına göre azaldığından dolayı analitin gözlenebilme sınırı artar.

1.6.2.Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcıların en önemli işlevi, numunedeki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak olan elementin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Atomik adsorpsiyon spektrometresinde bir analizin başarısı, atomlaşmanın etkinliğine ve derecesine bağlıdır. Bu yüzden atomlaştırıcılar, AAS cihazında en önemli göreve sahiptir [83].

AAS cihazlarında temel halde bulunan atomların elde edilmesi için en sık kullanılan yöntem, numunenin aleve püskürtülmesi ile gerçekleşir. Böylece zaman geçse de değişmeyen bir sinyal elde edilir. Bu sinyalin yüksekliği analitin derişimi ile orantılıdır.

1.6.3.Monokromatör

Işın kaynağından gelen, analiz edilecek elemente ait rezonans hatlarını, diğer hatlardan ayırmakla görevli olan monokromatörlerde, bu amaçla prizmadan yapılmış düzenekler kullanılmaktadır. Bu prizmalarda dalga boyu seçimi, ışın kaynağına göre döndürülebilen prizmalar aracılığıyla, ışığın prizmaya girişinde ve çıkışında farklı miktarlarda kırılması prensibi ile gerçekleşmektedir.

1.6.4.Dedektör

Dedektörler, monokromatörden gelen ışın enerjisini, elektrik sinyallerine dönüştüren bölümdür. Bu amaçla tek bir fotonu bile algılayabilme özelliğine sahip olan fotoçoğaltıcı tüpler tercih edilir. Dedektörden elde edilmiş olan elektrik sinyallerine karşılık gelen derişim değerleri, bilgisayar bağlantısı ile kaydedilebilmektedir.

2.BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYALLER

2.1. Kimyasallar ve Cihazlar

Bu çalışmada, deneyler için analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Tüm deneysel aşamalarda saf suyun (18 M Ω.cm) üretimi için Millipore saflaştırma sistemi MiliQ-Direct-18 model (Amerika) ultra saf su cihazı kullanılmıştır. Nanokompozitin sentezinde kullanılan kimyasallardan olan sülfürik asit (%98), nitrik asit (%65), bakır nitrat trihidrat, alüminyum nitrat nanohidrat, sitrik asit, amonyak çözeltisi (%25), titanyum bütoksit (TBO), hidrojen peroksit (%30), hidroklorik asit (%37) ve etil alkol Merck Darmstadt, Almanya'dan temin edilmiştir. pH optimizasyonu için fosfat, asetat ve amonyum içeren tampon çözeltiler kullanılmıştır.

Ni (II) iyonlarının tayini için Analytik Jena AG marka ContrAA800 model (Almanya, Thuringia) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde sürekli ışın kaynağı olan ksenon ark lambası ve nikeli atomlaştırmak için hava-asetilen alevi kullanılmıştır. Karışımlardaki analit-adsorban ve analit-reaktif etkileşimini artırmak ve hızlandırmak için Fisons WhirliMixer™ Vortex Shaker Cyclone Mixer model-12665 vorteks cihazı ve faz ayrımı için Nuve marka NF 400 (Türkiye) (4x50 ml / 4100 rpm) santrifüj cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen adsorbanların karakterizasyonu için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yer alan cihazlardan fonksiyonel grup analizlerinde Thermo Nicolet 5700 marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektrofotometresi, kristal yapıların belirlenmesinde X-ışını kırınımı (XRD-BRUKER AXS D8 ADVANC), FE-SEM (ZEISS Gemini 550), yüzey morfolojisi ve elementel yüzde miktarları için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX), yüzey alanı ve gözenek boyutu analizleri için BET-N_2 analizörü (Micromeritics Gemini VII) gibi çeşitli analitik cihazlar kullanılmıştır.

2.2. Karboksillenmiş-Nanoelmas@$CuAl_2O_4$@TiO_2 Sentezi

Karboksillenmiş-Nanoelmas@$CuAl_2O_4$@TiO_2 nanokompozit, dört adımda sentezlenmiştir; (i) H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı ile nanoelmas yüzeyinin aktivasyonu, (ii) $CuAl_2O_4$ nanopartiküllerinin hazırlanması, (iii) K-NE yüzeyinin $CuAl_2O_4$ nanopartikülleriyle modifiye edilmesi, (iv) TiO_2'nin hazırlanması ve K-NE@$CuAl_2O_4$ yüzeyine kaplanmasıyla K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 nanokompozitin hazırlanması.

Karboksillenmiş nanoelmas elde etmek için %98 sülfürik asit ve %65 nitrik asit ile (45:15) mL olacak şekilde hazırlanan çözelti, 0,8 g nanoelmasa eklenmiş ve ultrasonik banyoda 30 dakika bekletilmiştir. Oluşan çözelti 90°C'de bir gece boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılmıştır. Karışım daha sonra nötr bir ortam elde edilinceye kadar saf su ile birkaç kez yıkanmış ve elde edilen karboksillenmiş nanoelmaslar santrifüjlenerek 75 °C'deki etüvde (24 saat) kurutulmuştur.

1,208 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ve 3,75 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Cu(II) ile Al(III) molar oranı 1:2) 100 mL saf su içinde çözülerek açık mavi renkli bir çözelti (A) oluşturulmuştur. Ayrı bir beherde, 5,76 g sitrik asit, 50 mL saf su içinde çözülerek, bir çözelti (B) elde edilmiştir. Her iki çözelti ultrasonik banyoda (10 dk) bekletilmiş ve ardından 30 dakika boyunca 30 °C'de manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Çözelti B, çözelti A üzerine yavaş yavaş eklenirken sıcaklık yavaşça 80 °C' ye kadar yükseltilmiş ve berrak bir mavi çözelti oluşana kadar karıştırılmıştır. Ardından pH değerinin 2 olması için %25'lik amonyak çözeltisi eklenerek koyu mavi bir çözelti oluşturulmuştur. Çözelti, koyu mavi bir jel oluşana kadar ısıtılmış ve daha sonra 150 °C' lik bir etüvde (3 saat) kurutulmuştur. Siyah heterojen jel oluştuktan sonra, elde edilen ürün 900 °C' de 3 saat boyunca kalsine edilmiş ve $CuAl_2O_4$ nanopartiküller elde edilmiştir.

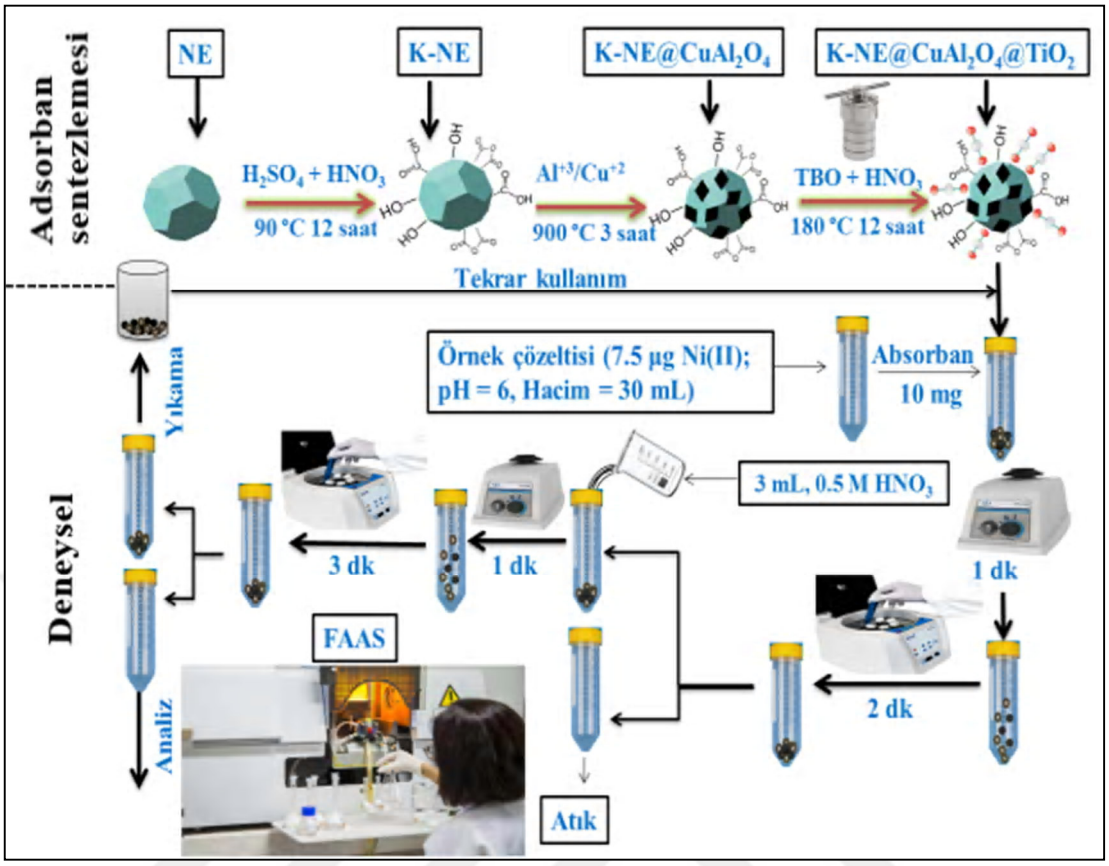
0,5 g karboksillenmiş nanoelmas ve 0,75 g $CuAl_2O_4$, iki ayrı behere aktarılıp her bir behere 50 mL saf su eklenmiştir. İki beherin içeriği birleştirilmiş ve ultrasonik banyoda (1 saat) bekletildikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ürün santrifüjlenerek toplanmış ve ardından 80 °C' deki etüvde (12 saat) kurutulmuştur.

K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 nanokompozit sentezi süreci, 1,0 g K-NE@$CuAl_2O_4$'ün 6,0 mL titanyum bütoksit (TBO) ve 30 mL etanol:su (5:1) karışımı ile karıştırılmasıyla başlatılmıştır. Bu karışıma 0,5 mL %65' lik HNO_3 eklenerek 30 dakika karıştırılmış ve elde edilen karışım 60 mL kapasiteli teflon kaplamalı bir çelik otoklav içine konularak

180 °C' de 12 saat boyunca ısıtılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen nanokristaller, santrifüjlenerek toplanmış ve ardından 60 °C' deki etüvde (48 saat) kurutulmuştur.

2.3. SPME Yöntemi

Tüm deneysel aşamalarda örnek çözeltiler hazırlanırken saf polipropilenden yapılmış 50 mL hacimli, vidalı kapaklı santrifüj tüpleri kullanılmıştır. Örnek çözeltileri hazırlarken, tüplere 10 mg K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorban konulmuş ve 50 mg L^{-1} Ni (II) çözeltisinden 150 µL alınarak tüp içindeki adsorbanın üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra hacim 10 mL'ye tamamlanana kadar saf su eklenip ardından 2 mL pH 6 fosfat tamponu ilave edilerek model çözelti hazırlanmıştır. Adsorpsiyon aşamasında, nikel adsorplanmış K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanı, vorteks ile (2 dk) karıştırılıp 4100 rpm' de 3 dk santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, çözelti fazı uzaklaştırılmıştır. Desorpsiyon aşamasında, adsorban üzerine 3 mL 1,0 M HNO_3 eklenerek 2 dakika vorteks ile karıştırılıp 3 dk santrifüj yapılmış ve elde edilen çözelti fazı alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz edilmiştir.



Şekil 2.1. Geliştirilen SPME yönteminin şematik diyagramı

Şekil 2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

2.4. Gerçek Örnek Uygulamaları

Yöntem, gıda, toprak, tütün, doğal su ve atık su gibi gerçek örneklerde Ni miktarını tayin etmek için uygulanmıştır. Doğal su örnekleri için, her bir örnekten 30 mL alınmış ve farklı derişimlerde Ni (II) eklenerek ekleme-geri kazanma yöntemi uygulanmıştır. Ardından önerilen yöntem uygulanmıştır. Atık su örnekleri için, 10 mL örnek, bir santrifüj tüpüne aktarılmış, pH değeri yaklaşık 6'ya ayarlanmış ve önerilen yöntem uygulanmıştır.

Gıda örnekleri ve tütün için, her bir örnekten 250 mg alınıp bir mikrodalga çözünürleştirme cihazı kullanılarak, cihazın standart protokolüne göre çözünürleştirilmesi sağlanmıştır. Ardından pH değeri yaklaşık 6'ya ayarlanmış ve toplam hacim 30 mL'ye tamamlanarak önerilen yöntem uygulanmıştır. Toprak örnekleri için, her bir örnekten 0,5 g tartılarak ayrı beherlere konulmuş ve çözünürleştirme için kral suyu (HNO_3 ve HCl 'in 1:3 oranında karışımı) kullanılarak çözme yöntemi uygulanmıştır. Çözünürleştirmeden sonra, pH değeri yaklaşık 6'ya ayarlanmış ve toplam hacim saf su ile 30 mL'ye tamamlanarak önerilen yöntem uygulanmıştır. Ekleme-geri kazanma yöntemi, bazı gıda, doğal su ve tütün örneklerine uygulanmış, atık su, toprak ve diğer gıda örneklerinde ise yöntem uygulandıktan sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

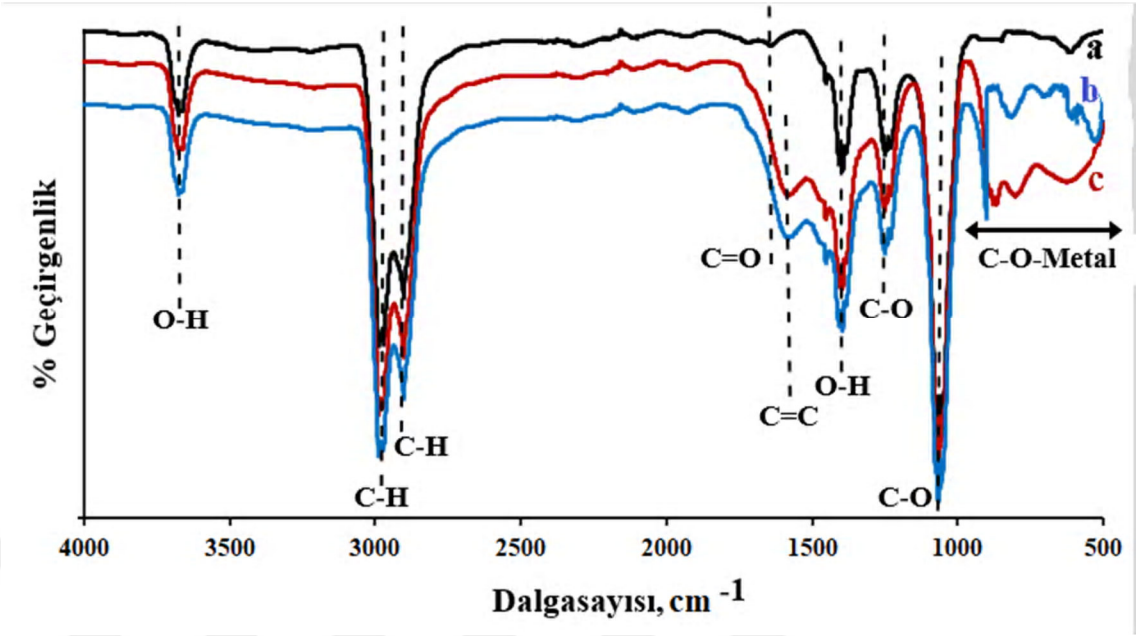
3.BÖLÜM

BULGULAR

3.1. K-NE@ $CuAl_2O_4$@TiO_2 Adsorbanının Karakterizasyonu

3.1.1.FT-IR Analizi

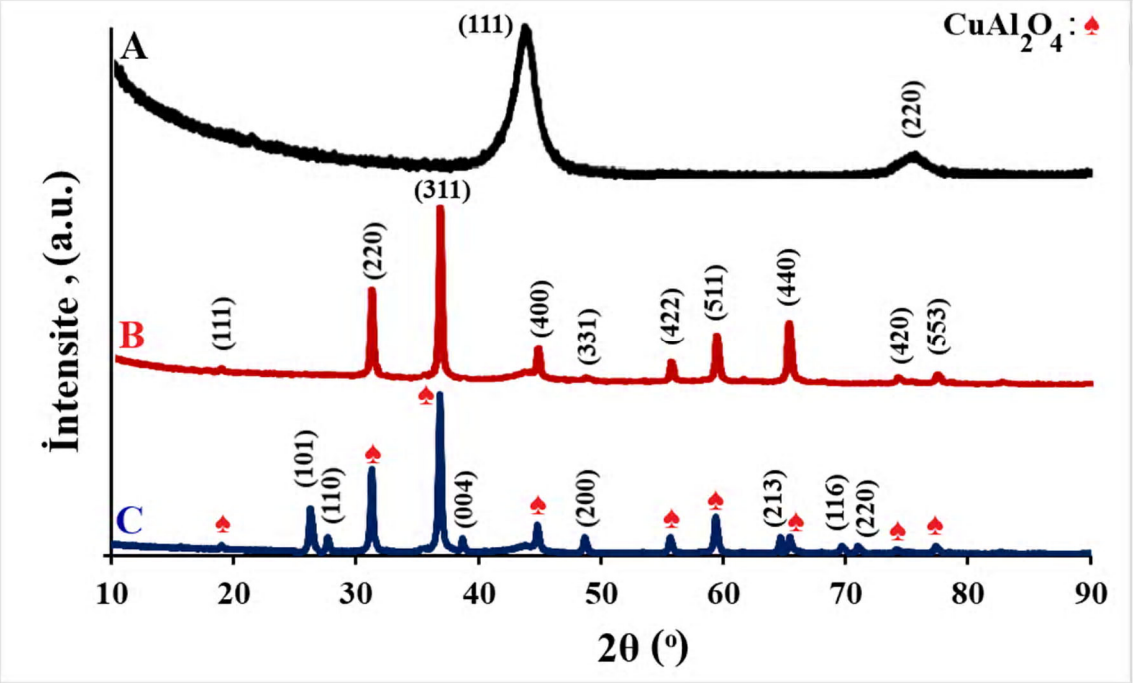
Sentezlenen nanokompozitin kızılötesi spektrumu Şekil 3.1' de verilmiştir. O-H gerilmeli titreşim yaklaşık olarak 3645 cm^{-1}'de gözlenirken, karboksilik asitlerin O-H bükülmesi 1394 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Aktive edilmiş K-NE'nin karboksilik grupları için karakteristik pikler C=O gerilmeli titreşim için yaklaşık 1636 cm^{-1}'de, C-O gerilmeli titreşim için ise 1258 ve 1066 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 2988 ve 2902 cm^{-1}'deki pikler C-H gerilmeli titreşime ait olduğu düşünülmektedir. Belirtilen pikler tüm spektrumlarda mevcuttur. Ancak, 901 cm^{-1} ile 500 cm^{-1} arasındaki bantlar yalnızca K-NE@$CuAl_2O_4$ ve K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 spektrumlarında gözlemlenmiştir. Bu piklerin (Cu-O), (Al-O) ve (Ti-O) gibi metal oksitlerine ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.1. K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanına ait FT-IR spektrumları

3.1.2.XRD Analizleri

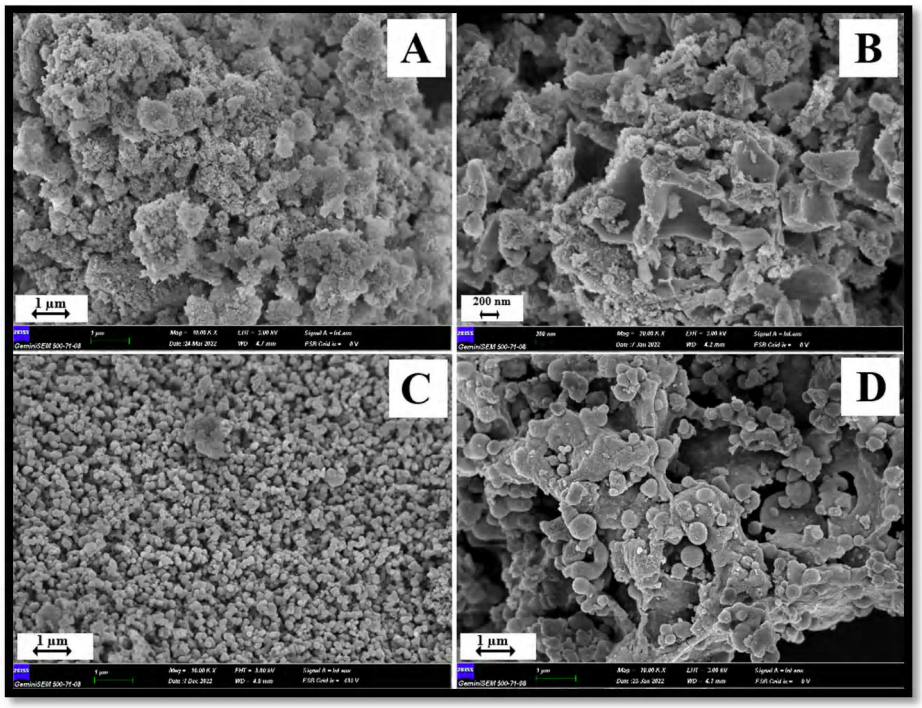
Şekil 3.2'de gösterilen XRD deseni, K-NE (A), K-NE@$CuAl_2O_4$ (B) ve K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 (C) nanokompozitlerinin kırınım desenini göstermektedir. Şekil 3.2'de gözlenen $2\theta = 43.9^0$ ve 75.7^0 pikleri, K-NE kristallerinin kübik bir forma sahip olduğunu gösteren (111) ve (220) kübik elmas düzlemlerine karşılık gelir. Şekil 3.2, K-NE@$CuAl_2O_4$ nanokompozitin XRD desenini göstermektedir. (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (420) ve (533) düzlemlerine karşılık gelen temel kırınım pikleri, sırasıyla 2θ değerlerinde 18.98°, 31.29°, 36.8°, 44.80°, 48.94°, 55.67°, 59.42°, 65.25°, 74.39° ve 77.38° olarak gözlenmektedir. Bu piklerin, *Fd3m* uzay grubuna sahip kübik spinel yapıya ait olduğu düşünülmektedir (JCPDS kart no. 44-0160). Bu sonuçlar, $CuAl_2O_4$ nanopartikülün kübik fazının ince parçacıklardan oluştuğunu düşündürmektedir. K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 kristal yapısını belirlemek için XRD analizi de yapılmıştır. 10° ila 90° arasındaki 2θ kırınım açılarını kapsayan kırınım deseni Şekil 3.2'de verilmiştir. Desen, (101), (110), (004), (200), (213), (116) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen keskin pikleri göstermektedir. Bu pikler, anatas TiO_2'nin standart desenine uygun olarak anatas yapısını göstermektedir. Bu nedenle, sentezlenen nanokompozitin immobilize edilmiş nanometre boyutlu anatas TiO_2 içerdiği sonucuna ulaşılabilmektedir.



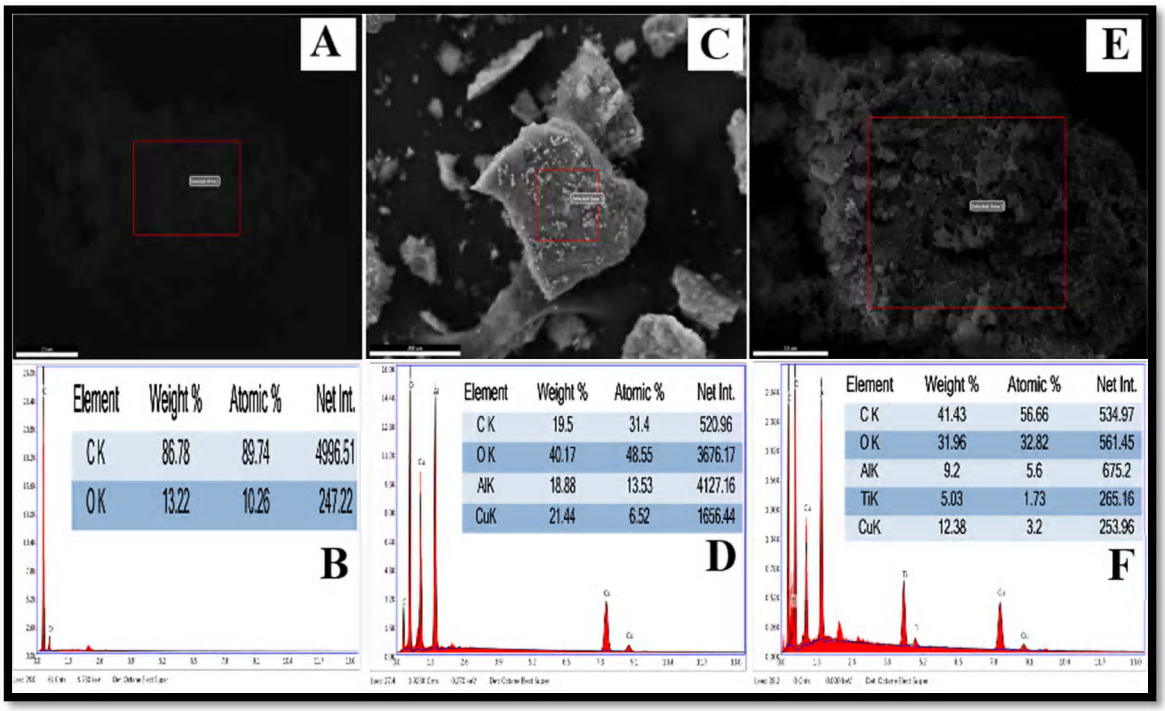
Şekil 3.2. K-NE @$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanına ait XRD spektrumları

3.1.3.FE-SEM ve SEM-EDX Analizleri

Şekil 3.3, K-NE (A), K-NE@$CuAl_2O_4$ (B) ve K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 (C ve D) için FE-SEM görüntülerini göstermektedir. K-NE SEM görüntüleri, K-NE'nin büyük yüzey alanına sahip, küçük tanecik formlarında bulunduğunu göstermektedir. Bu şekilde, $CuAl_2O_4$'ün FE-SEM görüntüsü 200-500 nm aralığındadır. Bağlantılı gözenekli yapı, yanma aşamasında O_2, CO_2 ve N_2 gibi uçucu gazların salınımından kaynaklanabilir. Yüksek derecede gözeneklilik, özel yüzey alanını artırabilir ve adsorpsiyon sürecini iyileştirebilir. Elde edilen nano tanecikler, küresel morfolojiye ve yüksek yüzey alanlarına sahiptir. K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 nanokompozit yüzeyi, nanometre boyutlu parçacıklar arasında görünür gözenekler içermektedir. K-NE, K-NE@$CuAl_2O_4$ ve K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 için SEM-EDX analizi sırasıyla Şekil 3.4-A, Şekil 3.4-C ve Şekil 3.4-E' de verilmiştir. Element içerikleri K-NE, K-NE@$CuAl_2O_4$ ve K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 için sırasıyla Şekil 3.4-B, Şekil 3.4-D ve Şekil 3.4-F' de gösterilmektedir.



Şekil 3.3. K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanına ait FE-SEM görüntüleri



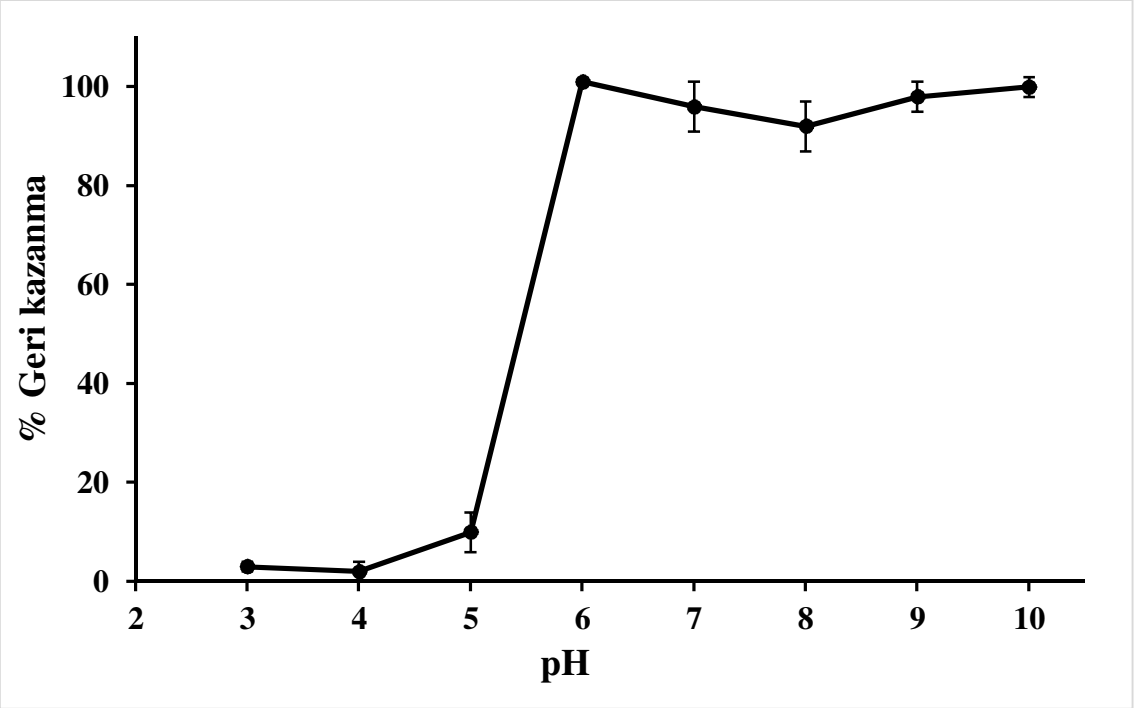
Şekil 3.4. K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanına ait SEM-EDX spektrumları

3.2. SPME Yöntemindeki Analitik Parametrelerin Optimizasyonları

K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanı, karakterize edildikten sonra eser düzeydeki Ni (II) iyonlarının çeşitli gerçek çevresel numune matrikslerinden katı faz mikroekstraksiyonu ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni absorban olarak kullanılmıştır. Bölüm 3.3' de, geliştirilen ayırma zenginleştirme yönteminin analitik parametrelerine ait optimizasyon basamakları anlatılmıştır.

3.2.1.pH Etkisi

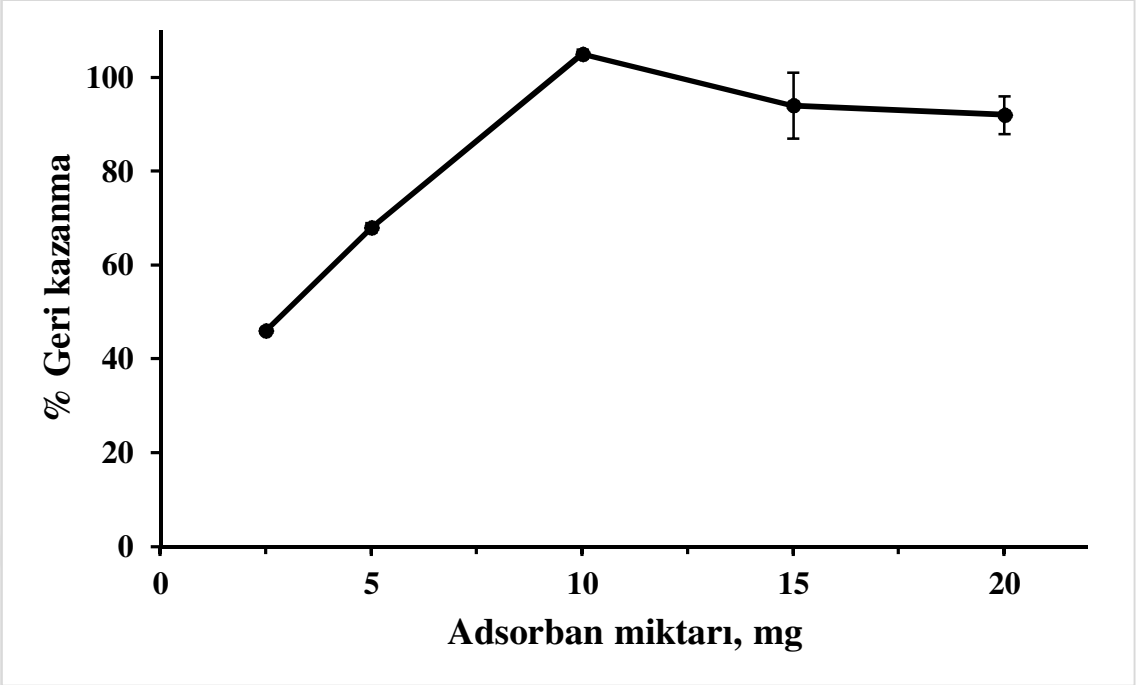
SPME yönteminde, metal türlerinin nicel olarak geri kazanılabilmesi için kilit rol oynayan parametrelerden biri de örnek çözeltinin pH değeridir. pH değeri, kullanılan adsorbanın özellikle yüzeyinde yer alan aktif grupların yük dağılımlarını etkilemektedir. İlgili pH değerlerine uygun pKa verilerine sahip konjuge asit-baz tuz çiftleri seçilerek pH 3.0-10.0 aralığında tampon çözeltiler hazırlanmış, bu tampon çözeltilerin her birinden 2 mL alınarak örnek çözeltinin hazırlanmasında kullanılmış ve kantitatif geri kazanma noktasında optimum pH belirlenmiştir. Şekil 3.5 incelendiğinde kantitatif geri kazanma değerleri pH 6.0' dan itibaren kabul edilebilir olduğundan tüm parametrelerin optimizasyonu esnasında pH 6.0 fosfat tamponu kullanılmıştır. Ni (II) iyonlarının örnek çözelti ortamında ayırma-zenginleştirme sonrası kantitatif olarak %101 geri kazanma verimi elde edilmiştir.



Şekil 3.5. pH etkisinin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (adsorban miktarı: 20 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 2 mL, vorteks süresi (adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında): 3 dk, santrifüj süresi: 5 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3)

3.2.2.K-NE@$CuAl_2O_4$ @TiO_2 Miktarının Etkisi

pH 6,0' a tamponlanmış model çözeltilerde, su ortamına 2,5-20 mg olacak şekilde dağıtılmış adsorban çözeltileri ilgili tüplere eklenmiş ve aynı derişimde Ni (II) iyonlarının % geri kazanma üzerine etkileri araştırılmıştır. Kantitatif % geri kazanma sonuçları 10 mg ve üzerindeki miktarlarda elde edilmiş, optimum adsorban miktarı 10 mg olarak belirlenmiştir. Diğer tüm optimize edilecek parametrelerde adsorban miktarı 10 mg olacak şekilde örnek çözelti ortamına süspanse edilerek uygulanmıştır. Adsorban miktarına karşı % geri kazanma grafiği Şekil 3.6' da verilmiştir.

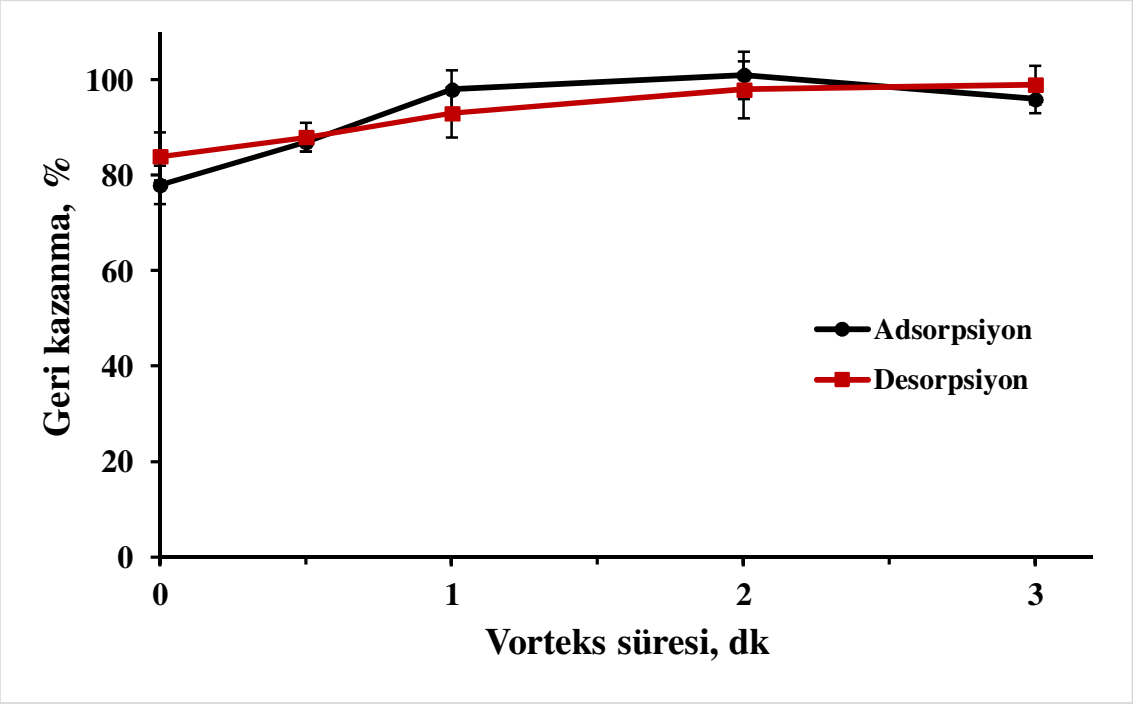


Şekil 3.6. Adsorban miktarının Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, Elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, vorteks süresi (adsorpsiyon ve desorpsiyon sırasında): 3 dk, santrifüj süresi: 5 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3)

3.2.3.Vorteks Süresinin Etkisi

Ni (II) geri kazanıma vorteks karıştırma süresinin etkisini incelemek üzere, pH 6,0' a tamponlanmış model çözeltilere 10 mg adsorban süspanse edilmiş ve adsorban yüzeyine Ni (II) adsorpsiyonu için 0-3 dakika aralığında vorteks ile karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve 5 dakika santrifüj sonrasında adsorban fazından ayrılan çözelti fazındaki Ni miktarları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiş, 1 dakikalık süre ve 1 dakikadan daha fazla sürelerdeki vorteks ile karıştırmalarda çözeltideki Ni miktarının en düşük olduğu kantitatif geri kazanma sonuçları elde edilmiştir. Sonrasında, çözelti fazı uzaklaştırılarak adsorban yüzeyindeki Ni (II) desorpsiyonu için 3 M 1 mL HNO_3 eklenerek tekrar 0-3 dakika aralığında vorteks ile karıştırma gerçekleştirilmiş, 5 dakika santrifüj sonrasında çözelti fazı adsorbandan ayrılarak Ni miktarı alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiş, 1 dakikalık vorteks ile karıştırma sürelerinde Ni desorpsiyonu gerçekleştirilerek desorpsiyon fazındaki Ni miktarının en yüksek olduğu kantitatif geri kazanma sonuçları elde edilmiştir. Sonuç olarak, nikelin hem adsorpsiyonu hem de desorpsiyonu için optimum vorteks ile karıştırma süresi 1 dakika olarak belirlenmiştir. Diğer tüm optimize

edilecek parametrelerde vorteks süresi hem adsorpsiyon hem de desorpsiyon esnasında 1 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 3.7).

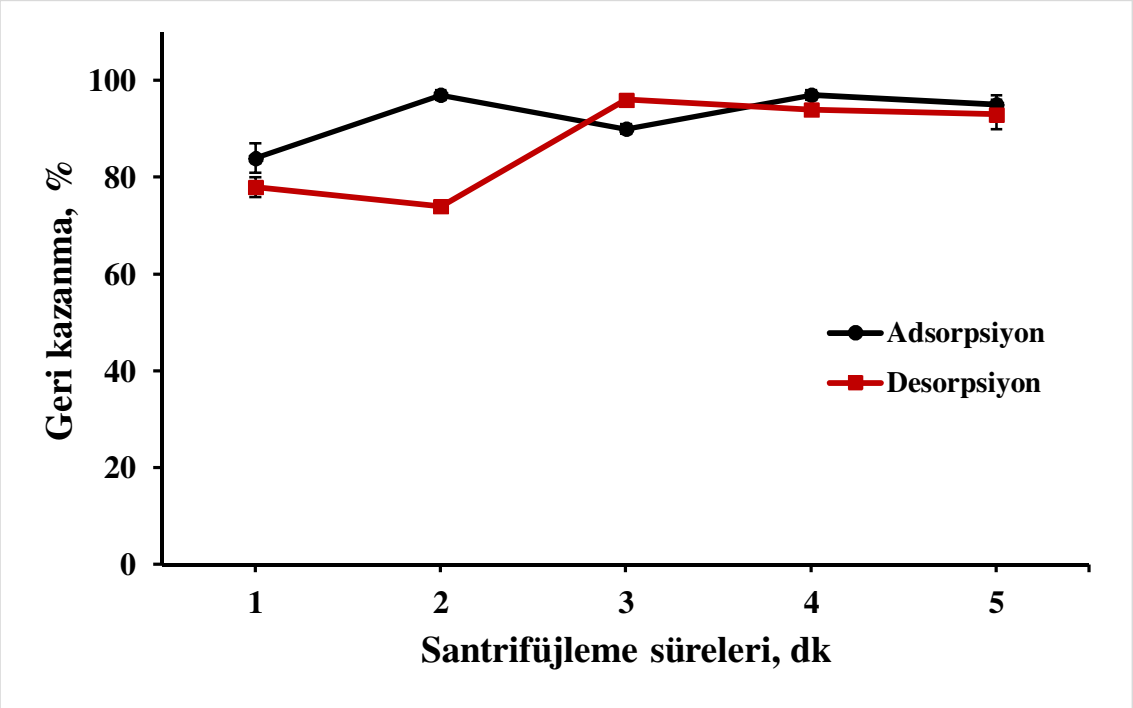


Şekil 3.7. Vorteks süresinin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı: 10 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, santrifüj süresi: 5 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3)

3.2.4.Santrifüj Süresinin Etkisi

Ni (II) geri kazanımına santrifüj süresinin etkisini araştırmak için, pH 6,0' a tamponlanmış örnek çözeltilere, sentezlenen K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanından 10 mg alınarak model çözelti içerisine dağıtılmıştır. Ni (II) iyonlarının adsorban yüzeyine adsorpsiyonu için 1 dakika vorteks ile karıştırma sonrasında santrifüj süresinin adsorpsiyon geri kazanımı üzerine etkisi için 1-5 dakika arasında santrifüj süreleri incelenmiş ve 2 dakika ve üzerinde santrifüj sürelerinde en düşük Ni (II) derişiminin kantitatif olduğu sonucuna varılmıştır. Sonrasında çözelti fazı uzaklaştırılarak adsorban yüzeyindeki Ni (II) desorpsiyonu için 3 M 5 mL HNO_3 eklenerek tekrar 1 dakika vorteks ile karıştırma gerçekleştirilmiş ve santrifüj süresinin Ni (II) geri kazanımına etkisi için 1-5 dakika santrifüj gerçekleştirilerek optimum santrifüj süresi 3 dakika olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, diğer tüm parametrelerde adsorpsiyon ve

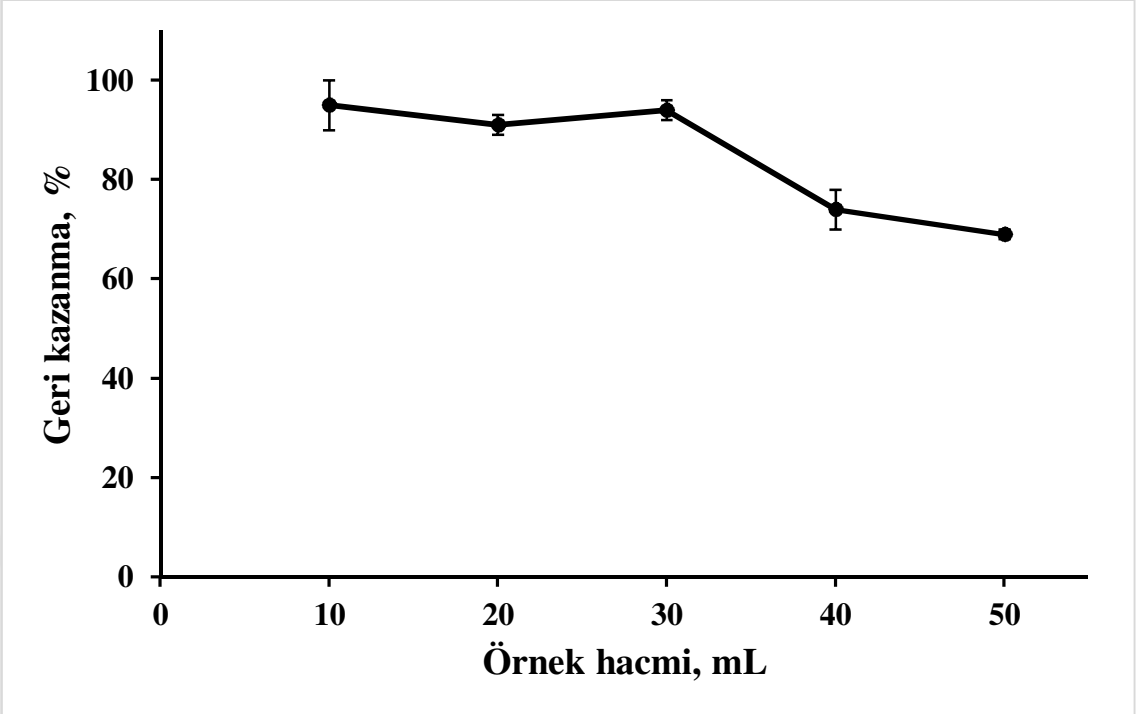
desorpsiyon için santrifüj süreleri sırasıyla 2 dakika ve 3 dakika olacak şekilde belirlenmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Santrifüj süresinin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı: 10 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, vorteks süresi: adsorpsiyon ve desorpsiyon için 1 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3)

3.2.5.Örnek Hacminin Etkisi

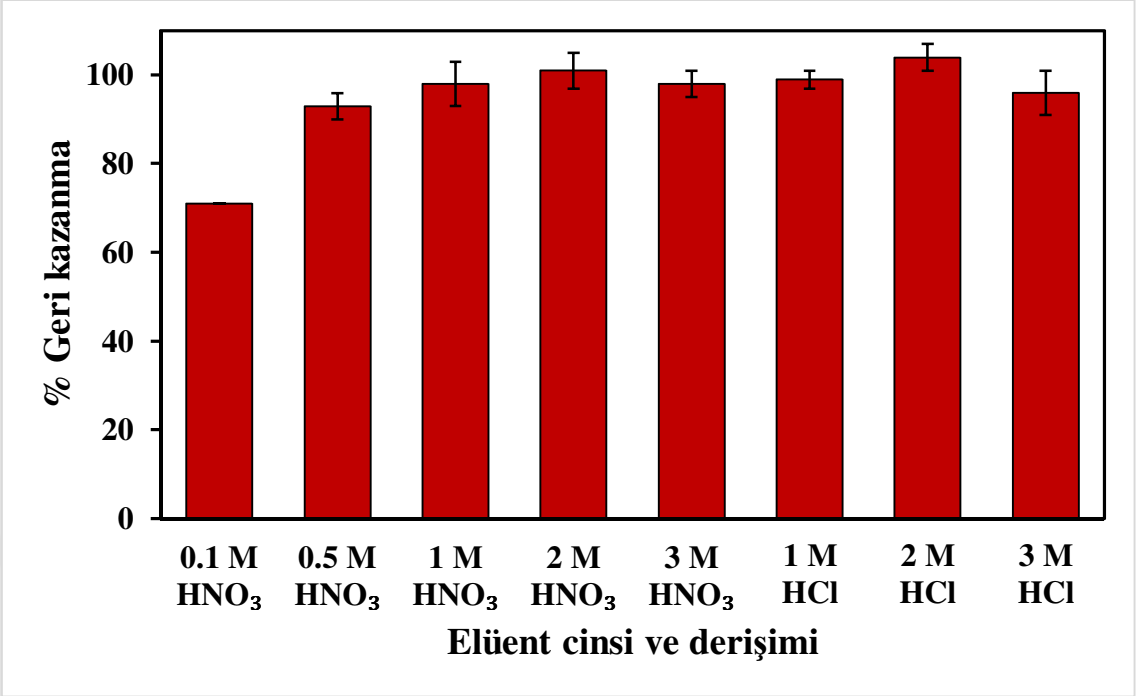
Örnek çözelti hacminin Ni (II) geri kazanma üzerine etkisi, zenginleştirme faktörünün belirlenmesi için önemli parametrelerden biridir. Bu amaçla, pH 6,0 tamponlanmış örnek çözeltilere 10 mg olacak şekilde süspanse edilen K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanının ortamdaki Ni (II) iyonlarının 1 dakikalık vorteks ile karıştırma sonucunda 2 dakika santrifüj işleminden sonra çözelti fazı uzaklaştırılmış ve nikel içeriği zengin adsorban üzerine 3 M HNO_3 eklenerek tekrar 1 dakikalık vorteks ile karıştırma sonrasında 3 dakika boyunca santrifüj işlemi gerçekleştirilmiş ve 10-50 mL aralığında artan örnek çözelti hacimlerinde kantitatif Ni (II) absorbans değerleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiştir. 30 mL örnek çözelti hacmine kadar geri kazanma sonuçları kantitatif olduğu için (Şekil 3.9) optimal örnek çözelti hacmi 30 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Örnek hacminin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı:10 mg, elüent derişimi ve hacmi: 3 M HNO_3 ve 4 mL, vorteks süresi: 1 dk, santrifüj süresi: adsorpsiyon için 2 dk ve desorpsiyon için 3 dk, N=3)

3.2.6.Elüent Cinsi ve Elüent Derişiminin Etkisi

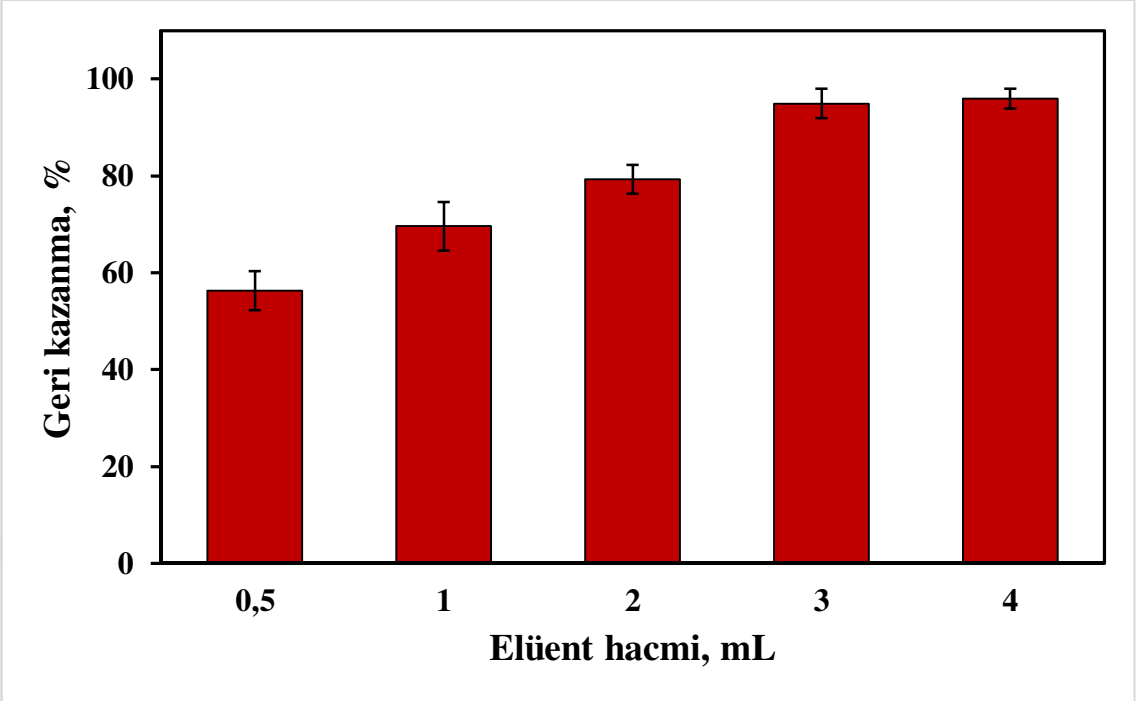
Elüent cinsi ve derişimi, adsorban yüzeyindeki analitlerin geri kazanımı için önemli bir parametredir. Bu amaçla, pH 6,0' a tamponlanmış, 10 mg süspanse adsorban içeren model çözeltiler hazırlanmış, 1 dakika vorteks ile karıştırma sonrası Ni (II) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından yapılan santrifüj işleminden sonra çözelti fazı uzaklaştırılmış ve adsorban üzerine 0,1-3 M aralığında HNO_3 ve 1-3 M aralığında HCl çözeltilerinin her birinden 5 mL eklenmiş ve tekrar 1 dakika vorteks ile karıştırma ve 3 dakika santrifüj sonrasında Ni (II) absorbans değerleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiştir. Şekil 3.10' da görüldüğü üzere 0,1 M HNO_3 elüenti dışında tüm derişimlerde kantitatif Ni (II) geri kazanma sonuçları elde edilmiş, çevre sağlığı açısından düşük derişimde elüent seçimi yapılması gerektiğinden optimum elüent derişimi ve cinsi 1 M HNO_3 olarak belirlenmiş, diğer tüm parametrelerde elüent derişimi ve cinsi olarak 1 M HNO_3 kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Elüent tipi ve derişiminin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı:10 mg, elüent hacmi: 4 mL, vorteks süresi: adsorpsiyon ve desorpsiyon için 1'er dk, santrifüj süresi: adsorpsiyon için 2 dk ve desorpsiyon için 3 dk, N=3)

3.2.7.Elüent Hacminin Etkisi

Elüent derişimi ve cinsi 1 M HNO_3 olarak belirlenip optimum şartlar altında adsorpsiyon gerçekleştirildikten sonra nikel içeriğince zengin adsorban üzerine zenginleştirme faktörü açısından önemli parametrelerden olan elüent hacmi araştırılmıştır. Bu amaçla, bu adsorban üzerine 0,5-4.0 mL aralığında 1 M HNO_3 elüenti eklenmiş ve 1 dakika vorteks ve 3 dakika santrifüj sonrasında Ni (II) absorban değerleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilmiştir. Şekil 3.11' de görüldüğü üzere, 3 mL ve daha yüksek elüent hacimlerinde kantitatif Ni (II) geri kazanma sonuçları elde edilmiştir. Diğer tüm parametrelerde, gerçek örnek ve sertifikalı referans madde analizlerinde elüent hacmi 3 mL olarak alınmıştır. Optimum model çözelti hacmi 30 mL ve optimum elüent hacmi 3 mL olarak belirlenmiş olduğu için zenginleştirme faktörü (ZF); 30 mL/ 3 mL= 10 olarak saptanmıştır.



Şekil 3.11. Elüent hacminin Ni (II) geri kazanma verimi üzerine etkileri (pH: 6, adsorban miktarı:10 mg, elüent derişimi: 1 M HNO_3, vorteks süresi: adsorpsiyon ve desorpsiyon için 1'er dk, santrifüj süresi: adsorpsiyon için 2 dk ve desorpsiyon için 3 dk, örnek hacmi: 10 mL, N=3)

3.2.8.Matriks Etkisi

Matriks iyonlarının geliştirilen katı faz mikroekstraksiyonunda Ni (II)'in geri kazanma verimi üzerine etkileri Tablo 3.1' de verilmiştir. Bu amaçla 1A grubu alkali metalleri, 2A grubu toprak alkali metalleri ve 3B grubu geçiş metallerinin Ni (II) iyonları üzerindeki etkileri incelendiğinde, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizleri sonucu belirli konsantrasyonlara kadar herhangi bir bozucu etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Alevli atomik absorbsiyon spektrometresi ile analiz esnasında su ve gıda örneklerinde bulunan ve geliştirilen yöntem sırasında girişim yapabilme (spektral, zemin, fiziksel, kimyasal ve iyonlaşma girişimleri) ihtimali olan 1A, 2A, 3B ve 7A grubu elementlerine ait iyonların, Ni (II) iyonlarının kantitatif geri kazanma verimi üzerine tolere edilebilir derişimleri yabancı iyon (matriks) etkisi başlığı altında incelenmiş, Tablo 3.1' de ilgili iyonlar, bu iyonların tuzları ve Ni (II) ortamında tolere edilebilir derişimlerine bağlı Ni (II) geri kazanma değerleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Ni (II) geri kazanma verimi üzerine yabancı iyonların etkisi (N=3)

Matriks	**Eklenen Tuzlar**	**Derişim (mg L^{-1})**	**% Geri Kazanma**
Na^+	$NaNO_3$	4000	92 ± 2
K^+	KNO_3	5000	104 ± 2
NH_4^+	NH_4Cl	1000	99 ± 4
Li^+	LiCl	1000	95 ± 4
Ca^{2+}	$CaCl_2$	500	98 ± 4
Mg^{2+}	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	250	92 ± 1
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	5	91 ± 1
Cu^{2+}	$Cu(NO_3)_2$	5	92 ± 1
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	5	90 ± 6
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	250	96 ± 4
NO_3^-	$NaNO_3$	10000	98 ± 5
Cl^-	NH_4Cl	2000	99 ± 4
F^-	NaF	500	102 ± 4

% Geri Kazanma± standart sapma

3.3. SPME Yönteminin Analitiksel Parametreleri

SPME yöntemiyle Ni (II)'nin ayırma ve zenginleştirilmesi kantitatif olarak gerçekleştirilmiş, tayin sınırı (TS), gözlenebilme sınırı (GS), zenginleştirme faktörü gibi çeşitli analitiksel parametreler saptanmıştır. TS ve GS belirlenmesinde geliştirilen 12 paralel analit içermeyen (kör) model çözeltilerde Ni (II)'nin ayırma ve zenginleştirmesi için geliştirilen yöntem uygulanarak elde edilen absorban değerlerinin standart sapması 3 ile çarpıldıktan sonra, yine geliştirilen yöntemin artan Ni derişimlerde uygulandığı kalibrasyon grafiğinden elde edilen eğim değerine bölünerek GS değeri belirlenir. Bu GS değeri daha sonra 10 ile çarpılır ve 3'e bölünerek TS değeri saptanmış olur. Ayrıca, model çözelti hacminin elüent hacmine bölünmesi ile zenginleştirme faktörü (ZF) belirlenmiş olur. TS, GS ve ZF değerleri sırasıyla, 0,97 µg L^{-1}, 0,29 µg L^{-1} ve 10 olarak belirlenmiştir.

3.4.Yöntemin Validasyonu

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin validasyonu sertifikalı referans madde analizleri ve gerçek örneklere ekleme-geri kazanma çalışması yapılarak test edilmiştir. NIST SRM 1573a (domates yaprakları) ve GBW 07424 (GSS-10) toprak sertifikalı referans maddeleri mikrodalga çözünürleştirme sisteminde çözünürleştirildikten sonra ve SPS-WW2 atık suyu sertifikalı referans maddesine de doğrudan geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra nikel tayinleri alevli atomik absorpsiyon spekrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.2' de verilmiştir. Sertifikalı referans maddelerin sertifika değerleri ile geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi ile bulunan nikel derişimleri birbirleri ile uyumludur.

Tablo 3.2. Sertifikalı referans maddelerde (SRM) Ni (II) analizinin sonuçları (N=3)

Sertifikalı Referans Madde	Ni		% Geri kazanma
	Sertifika değeri	**Bulunan değer**	
NIST SRM 1573a (domates yaprakları)**,** (µg/g)	1.582 ± 0.04	1.453 ± 0.052 *	92 ± 4
GBW 07424 (GSS-10) toprak**,** (µg/g)	26.71 ± 1	24.54 ± 1	92 ± 5
SPS-WW2 atık suyu**,** (µg/ml)	5.000 ± 0.025	4.817 ± 0.026	96 ± 5

***** Ortalama **±** standart sapma

Çeşitli içme suyu, çay ve tütün örneklerine ekleme-geri kazanma testi uygulanmıştır. Bulunan sonuçlar içme suyu örnekleri için Tablo 3.3' de ve tütün ile çay örnekleri içinde Tablo 3.4' de verilmiştir. Bu test sonunda tüm örnekler için nikel, kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Hem sertifikalı referans madde analizleri, hem de ekleme geri kazanma testlerinde elde edilen kantitatif geri kazanmalar, geliştirilen katı faz mikroekstraksiyon yönteminin validasyonunu göstermektedir.

Tablo 3.3. Su örneklerinden Ni (II) için ekleme geri kazanma sonuçları (N=3)

Örnek	**Eklenen, µg mL^{-1}**	**Saptanan, µg mL^{-1}**	**% Geri Kazanma**
Talas çeşme suyu	0	TSA**	---
	0.25	0.228 ± 0.006	91 ± 3
	0.50	0.481 ± 0.010	96 ± 2
İncesu çeşme suyu	0	TSA**	---
	0.25	0.252 ± 0.007	101 ± 3
	0.50	0.491 ± 0.012	98 ± 2

* Ortalama ± standart sapma
**TSA: Tayin sınırının altında

Tablo 3.4. Çay ve tütün örneklerinden Ni (II) için ekleme geri kazanma sonuçları (N=3)

Örnek	**Eklenen, µg g^{-1}**	**Saptanan, µg g^{-1}**	**% Geri Kazanma**
Siyah çay	0	0.091 ± 0.001	---
	0,75	0.833 ± 0.023	99 ± 3
	1,50	1.499 ± 0.027	94 ± 2
Yeşil çay	0	0.185 ± 0.012	---
	0,75	0.880 ± 0.017	93 ± 2
	1,50	1.704 ± 0.029	101 ± 2
Tütün-1	0	1.220 ± 0.027	---
	0,75	1.879 ± 0.009	88 ± 1
	1,50	2.690 ± 0.094	98 ± 6
Tütün-2	0	0.909 ± 0.031	---
	0,75	1.595 ± 0.079	92 ± 5
	1,50	2.387 ± 0.112	99 ± 5

* Ortalama ± standart sapma

3.5.Gerçek Örneklere Yöntemin Uygulanması

Bu tez kapsamında geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi çeşitli gıda, toprak ve atık su örneklerine uygulanmıştır. Sonuçlar gıda ve toprak örnekleri için Tablo 3.5 ve atık su örnekleri içinTablo 3.6' da verilmiştir.

Tablo 3.5. Geliştirilen SPME yönteminin gıda ve toprak örneklerine uygulanması (N=3).

Gıda	**Nikel derişimi, µg kg^{-1}**
Kahve çekirdeği, µg kg^{-1}	14,71 ± 0,37
Havuç, µg kg-1	35,09 ± 1,77
Ton balığı, µg kg^{-1}	5,30 ± 0,31
Friga balığı, µg kg^{-1}	TSA**
Toprak	**Nikel derişimi, mg kg^{-1}**
Toprak 1, µg kg^{-1}	81,8 ± 2,3
Toprak 2, µg kg^{-1}	30,1 ± 1,1

* Ortalama ± standart sapma

**TSA: Tayin sınırının altında

Tablo 3.6. Geliştirilen SPME yönteminin atık su örneklerine uygulanması (N=3).

Atık su	**Nikel derişimi, µg L^{-1}**
Mimarsinan sanayi bölgesi atık suyu µg L^{-1}	7,18 ± 0,20
Organize sanayi bölgesi atık suyu, µg L^{-1}	1,94 ± 0,10

* Ortalama ± standart sapma

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma

Bu tez kapsamında Ni (II) iyonlarının sentezlenen K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanı ile ayırma-zenginleştirilmesi için SPME yöntemi geliştirilmiş ve çevresel su ve gıda örnekleri ile yapılan çalışmalar ile kantitatif geri kazanma sağlanmıştır. Yöntemin doğruluğu, çeşitli Ni içeriklerine sahip sertifikalı referans madde analizlerine yöntemin direkt olarak ve çeşitli su ve gıda örneklerinde ise yöntemin ekleme-geri kazanma çalışmaları yapılarak uygulanması ile testleri gerçekleştirilmiş, geri kazanma sonuçları ilgili tablolarda verilmiştir.

Sentezlenen K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 nanokompozitin kızılötesi spektrumu Şekil 3.1 'de verilmiştir. Şekil 3.2 'de verilen XRD deseni, K-NE (A), K-NE@$CuAl_2O_4$ (B) ve K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 nanokompozitlerinin kırınım desenini göstermektedir. Şekil 3.3 K-NE (A), K-NE@$CuAl_2O_4$ (B) ve K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 (C ve D) için FE-SEM görüntülerini göstermektedir. K-NE SEM görüntüleri, K-NE' nin büyük bir yüzey alanına sahip, küçük tanecik formlarında bulunduğunu göstermektedir.

K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanı karakterize edildikten sonra eser düzeydeki Ni (II) iyonlarının çeşitli gerçek çevresel numune matrislerinden katı faz mikroekstraksiyonu ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni absorban olarak kullanılmıştır. Şekil 3.5' de görüldüğü üzere kantitatif % geri kazanma değerleri pH 6.0' dan itibaren olduğundan tüm parametrelerin optimizasyonunda pH 6.0 fosfat tamponu kullanılmıştır. Şekil 3.6' da görüldüğü üzere kantitatif % geri kazanma değerleri 10 mg ve üzeri değerlerde olduğundan tüm parametrelerin optimizasyonunda adsorban miktarı 10 mg olarak belirlenmiştir. Şekil 3.7' de görüldüğü üzere nikelin hem adsorpsiyonu hem de desorpsiyonu için optimum vorteks ile karıştırma süresi 1 dakika olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için optimum santrifüj süresi sırasıyla 2 dakika ve 3 dakika olacak şekilde belirlenmiştir (Şekil 3.8). 30 mL model çözelti hacmine kadar geri kazanma sonuçları kantitatif olduğu için (Şekil 3.9) optimal çözelti hacmi olarak 30 mL seçilmiştir.

Şekil 3.10' da görüldüğü üzere 0.1 M HNO_3 elüenti dışında tüm derişimlerde kantitatif Ni (II) geri kazanma sonuçları elde edilmiş, çevre sağlığı açısından düşük derişimde elüent seçimi yapılması gerektiğinden optimum elüent derişimi ve cinsi 1 M HNO_3 olarak belirlenmiş, diğer tüm parametrelerde elüent derişimi ve cinsi olarak 1 M HNO_3 kullanılmıştır. Şekil 3.11' de görüldüğü gibi, 3 mL ve daha yüksek elüent hacimlerinde kantitatif Ni (II) geri kazanma sonuçları elde edilmiştir. Diğer tüm parametrelerde, gerçek örnek ve sertifikalı referans madde analizlerinde elüent hacmi 3 mL olarak alınmıştır (Şekil 3.11). Optimum model çözelti hacmi 30 mL ve optimum elüent hacmi 3 mL olarak belirlenmiş olduğu için zenginleştirme faktörü (ZF); 30 mL/ 3 mL= 10 olarak saptanmıştır.

Matriks iyonlarının geliştirilen katı faz ekstraksiyonunda Ni (II) in geri kazanma değeri üzerine etkileri Tablo 3.1' de verilmiştir. Bu amaçla 1A alkali metallerin, 2A grubu alkali toprak metallerinin ve 3B grubu geçiş metallerinin Ni(II) iyonları üzerindeki etkileri incelendiğinde, FAAS analizleri ile belirli konsantrasyonlara kadar herhangi bir bozucu etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

SPE yöntemiyle Ni(II)'nin ayırma-zenginleştirilmesi kantitatif olarak gerçekleştirilmiş, tayin sınırı (TS), gözlenebilme sınırı (GS), zenginleştirme faktörü gibi çeşitli analitiksel parametreler saptanmıştır. TS ve GS belirlenmesinde geliştirilen 12 paralel analit içermeyen (kör) model çözeltilerde Ni(II)'nin ayırma ve zenginleştirmesi için geliştirilen yöntem uygulanarak elde edilen absorban değerlerinin standart sapması 3 ile çarpıldıktan sonra, yine geliştirilen yöntemin artan Ni derişimlerde uygulandığı kalibrasyon grafiğinden elde edilen eğim değerine bölünerek GS değeri belirlenir. Bu GS değeri daha sonra 10 ile çarpılır ve 3'e bölünerek değeri TS saptanmış olur. Ayrıca, model çözelti hacminin elüent hacmine bölünmesi ile zenginleştirme faktörü (ZF) belirlenmiş olur. TS, GS ve ZF değerleri sırasıyla, 0.97 µg L^{-1}, 0.29 µg L^{-1} ve 10 olarak belirlenmiştir.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin validasyonu sertifikalı referans madde analizleri ve gerçek örneklere ekleme-geri kazanma çalışması yapılarak test edilmiştir.

NIST SRM 1573a (domates yaprakları) ve GBW 07424 (GSS-10) toprak sertifikalı referans maddeleri mikrodalga çözünürleştirme sisteminde çözünürleştirildikten sonra ve SPS-WW2 atık suyu sertifikalı referans maddesine de doğrudan geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra nikel tayinleri alevli atomik absorpsiyon spekrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.2' de verilmiştir. Sertifikalı referans maddelerin sertifikalı değerleri ile geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi ile bulunan nikel derişimleri birbirleri ile uyumludur. Çeşitli içme suyu, çay ve tütün örneklerine ekleme-geri kazanma testi uygulanmıştır. Bulunan sonuçlar içme suyu örnekleri için Tablo 3.3' de ve tütün ile çay örnekleri içinde Tablo 3.4' de verilmiştir. Bu test sonucunda tüm örnekler için nikel, kantitatif olarak geri kazanılmıştır. Hem sertifikalı referans madde analizleri, hem de ekleme geri kazanma testlerinde elde edilen kantitatif geri kazanmalar geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin validasyonunu göstermektedir.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi çeşitli gıda, toprak ve atık su örneklerine uygulanmıştır. Sonuçlar gıda ve toprak örnekleri için Tablo 3.5 ve atık su örnekleri için Tablo 3.6' da verilmiştir.

Tablo 4.1' de literatürde yer alan katı faz ekstraksiyon çalışmaları ile geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin performans karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 4.1. Literatürdeki benzer SPE-SPME çalışmaları ile bu tez çalışmasının Ni (II) geri kazanma performansı açısından karşılaştırılması

Adsorban	Yöntem	Adsorban Miktarı (mg)	LOD (µg L^{-1})	EF[a]	Analiz	Matriks	Referans
Ditiyooksamid (rubeanik asit) ile modifiye edilmiş aktif karbon	SPME	500	0.75	330	FAAS	Ispanak, su örnekleri, kan örnekleri, toprak	84
Ni (II) baskılı amino işlevselleştirilmiş silika jel	SPME	20	0.16	100	ICP-AES	Bitki ve su örnekleri	85
Bacillus sphaericus ile modifiye edilmiş Chromosorb 106 reçinesi	SPE	500	1.42	25	FAAS	Doğal su, siyah çay, tütün, sediment örnekleri	86
PAN modifiye edilmiş MWCNTs	SPE	50	0.17	120	FAAS	Su örnekleri ve biyolojik örnekler	87
Manyetik HP-2MG reçinesi	SPME	15	49.0	100	FAAS	Adaçayı, yoğurt, siyah çay ve mısır gevreği örnekleri	88
Kitosan modifiye edilmiş bizmut (III) fosfat/demir (III) fosfat	SPE	400	2.0	-	FAAS	Ticari benzin türevleri	89
Amino grubu içeren silis yüzeyinde gallik asit	SPME	1000	0.92	200	FAAS	Sentetik su ve nehir suyu örnekleri	90
Bis (2-hidroksiasetofenon)-1, 3-propandiimin ile şelatlı sodyum dodesil sülfat (SDS) modifiye edilmiş alümina	SPE	1000	2.1	63	FAAS	Domates ve elma örnekleri	91
Grafen temelli N-(5-metil-2-hidroksiasetofenon)-N′-(2-hidroksiasetofenon) etilen diamin	SPE	30	0.18	250	FAAS	Çay, domates ve çevresel su örnekleri	92
K-NE@$CuAl_2O_4$ @TiO_2	SPME	10	0.29	10	FAAS	Çevresel su, tütün, çay, havuç, balık ve kahve örnekleri	Bu çalışma

4.2. Sonuç ve Öneriler

Eser düzeydeki Ni (II) iyonlarının gerçek örnek ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için K-NE@$CuAl_2O_4$@TiO_2 adsorbanı kullanılarak katı faz mikroekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Önemli analitiksel parametrelerden pH, adsorban miktarı, vorteks süresi, elüent tipi, derişimi ve hacmi optimize edildikten sonra yöntem, gerçek örneklere ve sertifikalı referans malzemelere uygulanmıştır. Ni miktar tayinleri, yöntem geliştirilmeden önce ve sonra alevli atomik absorbsiyon spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Bu tez oluşum sürecinde parametrelerin optimizasyonu sırasında harcanan süre, deneysel aşamalarda kullanılan kimyasalların maliyeti ve atık oluşumu gibi unsurların minimum düzeyde olması, literatürdeki benzer çalışmalara göre avantajlarımızdan sadece birkaçıdır. Ayrıca, birçok gerçek örneğe uygulanabilirliği ile de seçimli, doğru, hassas ve kesin olduğunu kanıtlayan çalışma, literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

1. Duffus, J.H.,2002. Heavy metals a meaningless term? IUPAC Technical Report, Pure and Applied Chemistry, 74.

2. Mc. Naught AD, Wilkinson A. Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book (Second Ed.) Blackwell Science, London, UK, 1997

3. Sümer, A., Adiloğlu, S., Çetinkaya, O., Adiloğlu, A., Sungur, A., & Akbulak, C. 2013. Karamenderes Havzası Topraklarında Bazı Ağır Metallerin (Cr, Ni, Pb) Kirliliğinin Araştırılması. **Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 10**(1), 83–89.

4. Tokalıoğlu, Ş. 1997. Sultanağzı Su ve Sediment Örnekleri Metal Türlemesi ve Faktör Analizi. Erciyes Üniversitesi.

5. Nordberg G. , 2003. Cadmium and Human Health: A Perspective Based On Recent Studies In China, **J. Trace Elem. Exp. Med. Ban. 16** (4), 307-319.

6. Waalkes M.P. , 2000. Cadmium Carcinogenesis In Review, J. Inorganic Chem. , 79, 241-244.

7. Karatepe, A., 2006. Chromosorp-105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi. (Doktora Tezi), Erciyes Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

8. Florea A.M., Busselberg D. 2006. Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. Biometals 19:419-27.

9. Banerjee, S.S., Jayaram, R.V. and Joshi, M.V., 2003. Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, **Sep. Sci. Technol., 38**(5), 1015–1032.

10. Reed, B.A., 2001. Removal of heavy metals by activated carbon in environmental separation of heavy metals–engineering processes, Ed. Sen Gupta, A.K., Technomic Publishing Inc., Pittsburgh, PA., 205–261

11. Keskinler, B., Yıldız, E., Erhan, E., Doğru, M., Bayhan, Y.K. and Akay, G., 2004, Crossflow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspensions, **J. Membrane Sci., 233**(1-2), 59–69

12. Öz, B. (2012). Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, Çorum.

13. Demir, R., 2005, Vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sudan nikel giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 76 s.

14. Tezcan, R., Tezcan, H. 2007. Metaller Kimyası. Nobel Yayın Dağıtım, 288 s., Ankara.

15. Fathi. H., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II, WILEY-VCH, Germany,

16. Cutler, P., 1998, Nickel, nickel everywhere, Nickel Development Institute Reprint Series No. 14048 reprinted from Materials World

17. Cangul, H., Broday, L., Salnikow, K., Sutherland, J., Peng, W., Zhang, Q., Pltaratsky, V., Yee, H., Zoroddu, M.A. ve Costa, M., 2002, Molecular Mechanisms of Nickel Carcinogenesis, **Toxicology Letters, 127,** 69-75.

18. Goodman, J. E., Prueitt, R. L., Dodge, D. G., Thakali, S., 2009. Carcinogenicity assessment of water-soluble nickel compounds. **Critical Reviews in Toxicology, 39** (5), 365-417.

19. Nachaki, E. O., Ndangili, P. M., Naumih, N. M., Masika, E., 2018. Nickel-Palladium-Based Electrochemical Sensor for Quantitative Detection of Formaldehyde. **Chemistry Select, 3**(2), 384-392.

20. Patnaik, P., Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes, CRC Pres, Boca Raton, FL (1997).

21. Rao, M., Parwate, A.V. and Bhole, A.G., 2002, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution using bagasse and fly ash, **Waste Management, 22**, 821–830.

22. Kasprzak, K.S., Sunderman, JR. F.W. ve Salnikow, K., 2003, Nickel Carcinogenesis, **Mutation Research, 533**, 67-97.

23. Denkhaus, E., Salnikow, K., 2002, Nickel Essentiality, Toxicity, and Carcinogenicity, **Critical Reviews in Oncology/Hematology, 42**, 35-56.

24. Aksoy, M., 2000. Beslenme Biyokimyası ve İz Elementler, Ankara.

25. Templeton, D., 1990. Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace, World Health Organization, Geneva.

26. Yılmaz E. 2016. Mikroekstraksiyon ile eser türlerin ayrılması, zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri; ss 1-2.

27. Erbaş Z. 2020. Yeni nesil mikroekstraksiyon yöntemleri ile bazı eser türlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde yeni yaklaşımlar. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri ss 2.

28. Erbas, Z., Soylak, M., Yilmaz, E., Dogan. M., 2019. Deep eutectic solvent based liquid phase microextraction of nickel at trace level as its diethyldithiocarbamate chelate from environmental samples. **Microchemical Journal, 145**:745–50.

29. Al-Kinani, E. M., Al-Behadili, M. B., Eftekhari, M., Gheibi, M., 2021. Dispersive solid phase extraction of Ni2+ using graphene oxide-polyethylenimine nanocomposite as an efficient adsorbent in different real samples; Response surface methodology based on central composite design optimisation. International Journal of Environmental Analytical Chemistry.

30. Soukal, J., Musil, S., 2022. Detailed evaluation of conditions of photochemical vapor generation for sensitive determination of nickel in water samples by ICPMS detection. **Microchemical Journal, 172**:106963.

31. Elci, L., Soylak, M., Uzun, A., Buyukpatir, E., Dogan, M., 2000. Determination of trace impurities in some nickel compounds by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction using amberlite XAD-16 resin. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 368**:358–61.

32. Kolarova, N., Napiorkowski, P., 2021. Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota. **Ecohydrology & Hydrobiology, 21** (4):655–68.

33. Filik, H., Cengel, T., Apak, R., 2009. Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum (VI) ion in seawater samples**. Journal of Hazardous Materials, 169** (1–3):766–71. 30

34. Saracoglu, S., Soylak, M., Elci, L., 2003. Preconcentration of Cu (II), Fe (III), Ni (II), Co (II) And Pb (II) ions in some manganese salts with solid phase extraction method using chromosorb-102 resin. **Acta Chimica Slovenica, 50**:807–14

35. Habila, M. A., ALOthman, Z. A., Yılmaz, E., Soylak, M., 2018. Activated carbon cloth filled pipette tip for solid phase extraction of Nickel (II), Lead (II), Cadmium (II), Copper (II), Cobalt (II) as 1.3.4-thiadiazole-2.5-dithiol

chelates for ultra-trace detection by FAAS. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 98** (2):171–81.

36. Saydan Kanberoglu, G., Yilmaz, E., Soylak, M., 2020. Fabrication and characterization of SiO2@Fe3O4@nanodiamonds for vortex-assisted magnetic solid-phase extraction of lead in cigarette samples prior to FAAS detection. **Journal of the Iranian Chemical Society, 17** (7): 1627–34.

37. Soylak, M., 1998. Determination of trace amounts of copper in high-purity aluminum samples after preconcentration on an activated carbon column. **Fresenius Environmental Bulletin, 7:** 383–7.

38. Hennion, M. C., 1999. Solid-phase extraction: Method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography**. Journal of Chromatography, A 856** (1–2):3–54.

39. Soylak, M., Ozalp, O., Uzcan, F., 2021. Magnetic nanomaterials for the removal, separation and preconcentration of organic and inorganic pollutants at trace levels and their practical applications: A review. **Trends in Environmental Analytical Chemistry, 29**: E00109.

40. Altundağ, H., 2007.Katı Faz Ekstraksiyon Tekniği ile Talyum Türlendirme Çalısması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü, Sakarya,

41. Saraçoğlu, S., Divrikli, Ü., Soylak, M., Elçi, L., 2002. Determination of copper, iron, lead, cadmium, cobalt and nichel by atomic absorption spectrometry in baking powder and baking soda samples after preconcentration and separation. **Journal of Food and Drug Analysis, 10** (3): 188–194.

42. Khezeli, T. Daneshfar, A. 2017. Development of dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry 89**: 99–118.

43. Kurniawan, A. W. 2012 'Aplikasi Sistem Pendukung Keputusan Penentuan Harga Pokok Penjualan HPP Dengan Metode Average', **Techno.com, 11**, pp. 12–17.

44. Sarıkaya, Y., 2000. "Fizikokimya", 6. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

45. Haidong, Y., 2020. Postdoc, Bioinformatics, University of Georgia ... **Plant Biotechnology Journal 18** (2), 373-388,

46. Basuik, A.Viladimir., 2006. Adsorption of Biomolecules at Silica", **Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2.edi., Ed. Somasundaran, P., Volume-5,** s.365, CRC Press, USA.

47. Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58 s.

48. Mayers, D., 1999. Surfaces, İnterfaces and Colloids- Principles and Applications" 2. edi., Wiley-VCH, New York.

49. Everett D. H., UIPAC Manual Appendix II", Part I, Pure Appl. Chem. 31 (1973) 579; Part II: "Heterogeneous Catalysis, **Pure Appl. Chem., 31** (1976), 71.

50. Ayar, N., 2001. "Bitümlişist Üzerinde Pestisitlerin (MCPA,2,4-D) Adsorpsiyonu", İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

51. Berkem, A. R., S. Baykut ve M. L. Berkem, 1994. Fizikokimya, İ. Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, Üniversite Yayın No. 3628, Fakülte Yayın No. 81, 831-847.

52. Edebali, S. and Pehlivan, E., 2010. Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution., **Chemical Engineering Journal, Elsevier B.V. 161**, 161–166.

53. Shin, K. Y., Hong, J. Y., Jang, J. 2011. Heavy Metal Ion Adsorption Behavior in Nitrogen-doped Magnetic Carbon Nanoparticles: Isotherms and Kinetic Study, **Journal of Hazardous Materials, 190**(3), 6-44.

54. Şentürk, İ. & Alzeın, M. 2019. H2SO4 ile Aktive Edilen Fıstık Kabuğu Kullanılarak Sürekli Sistem Kolonda Sucul Çözeltiden Asidik Boya Giderimi. **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 19** (3), 607-708.

55. Karakaş M., 2019. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Cr (VI) Giderimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Sakarya.

56. Fırat, B. 2007. Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 134 s. Ankara.

57. Sawyer, C. N., & McCarty, P. L. 1978. Çevre Mühendisliği için Kimya (3. baskı). New York: McGraw-Hill Kitap Co.

58. Koçkaya, G. 2016. Anilin Mavisinin Atıksulardan Uzaklaştırılmasında Yeni Bir Adsorbent Kullanımı, (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü.

59. Benjelloun, M., Cool, P., Linssen, T. ve Vansant, E.F. 2001, Acidic porous clay heterostructures: Study of their cation exchange capacity, **Micropor. Mesopor. Mat., 49**, 83-94

60. Eynur, S.Y. 2016. XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 95s, İstanbul.

61. Kabadayı, O. 2018. Kitosan kaplı zeolit ile sulu çözeltilerden boyar madde giderimi (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).

62. Yılmaz, H. 2018. Doğal ve İşleme Tabi Tutulmuş Adsorbanlar Kullanılarak Atık Sulardan Nikel Giderimi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, Ankara.

63. Zare, K., Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Maazinejad, B., Ali, V., Tyagi, I., Agarwal, S. And Gupta, V.K. 2015. Enhanced Removal of Toxic Congo Red Dye Using Multi Walled Carbon Nanotubes: Kinetics, Equilibrium Studies and its Comparison with Other Adsorbents, **Journal of Molecular Liquids, 212,** 266-271.

64. Başar, H. M., 2006. "Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı", İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

65. Yang, J., Shen, Z., and Hao, Z. 2004. Preparation of Highly Microporous and Mesoporous Carbon from the Mesophase Pitch and Its Carbon Foams with KOH. **Carbon. 42**: 1872-1875.

66. Öğütçü, Ö., Doğal Adsorban Maddelerin İyonik ve Moleküler Adsorpsiyon Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa, 2007.

67. Demir, E., & Yalçın, H. 2014. Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, (2),** 70-79.

68. Abdul Mannan Miah, M.d.,"An Experimental İnvestigation On Heavy Metal Adsorption Onto Dye-loaded ZeoliteY.

69. Kıvanç B., 2011. Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, Eskişehir.

70. Insgski, M. 2009. Pores in Carbon Materials-Importance of their Control. **New Carbon Materials, 24,** 193-232.

71. Akhtara, F., Anderssonb, L., Ogunwumic, S., Hedina, N. and Bergströma, L., 2014. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. **Journal of the European Ceramic Society, 34,** 1643–1666.

72. Jen, Y.M., Lin, H.B. 2013. Temperature-dependent monotonic and fatigue bending strengths of adhesively bonded aluminum honeycomb sandwich beams. **Materials and Design, (45):**393–406.

73. Moniruzzaman, M., Winey, K.I. 2006. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. Macromolecules, 39(16), 5194-5205.

74. Cooper, C.A., Young, R.J., Halsall, M. 2001. Investigation into the Deformation of Carbon Nanotubes and Their Composites through the Use of Raman Spectroscopy. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 32**(3-4), 401-411.

75. Gong, H., Anasori, B., Dennison, C. R., Wang, K., Kumbur, E. C., Strich, R., & Zhou, J. G. 2015. Fabrication, biodegradation behavior and cytotoxicity of Mg-nanodiamond composites for implant application. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 26**(2), 1–9. **https://doi.org/10.1007/s10856-015-5441-3.**

76. Meinhardt, T., Lang, D., Dill, H., Krueger, A. 2011. Pushing the Functionality of Diamond Nanoparticles to New Horizons: Orthogonally Functionalized Nanodiamond Using Click Chemistry. **Advanced Functional Materials, 21**(3), 494-500.

77. Mochalin, V.N., Shenderova, O., Ho, D., Gogotsi, Y. 2012. The Properties and Applications of Nanodiamonds. **Nature Nanotechnology, 7**(1), 11-23.

78. Welz, S., Gogotsi, Y., McNallan, M.J. 2003. Nucleation, Growth, and Graphitization of 114 Diamond Nanocrystals During Chlorination of Carbides. **Journal of Applied Physics, 93**(7), 4207-4214.

79. Daulton, T.L., Kirk, M.A., Lewis, R.S., Rehn, L.E. 2001 Production of Nanodiamonds by High-Energy Ion Irradiation of Graphite at Room Temperature. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 175**-177, 12-20.

80. Schrand, A.M., Hens, S.A.C., Shenderova, O.A. 2009. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 34**(1-2), 18-74.

81. Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998, Enstrümantal analiz ilkeleri, Ankara, 849 s.

82. Gündüz, T., 1990, Instrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 607 s.

83. Oymak, T., 2003. Silikajel-dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini. Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 48 s.

84. Ghaedi, M., Ahmadi, F., & Soylak, M. U. S. T. A. F. A. (2007). Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. Journal of Hazardous Materials, 147(1-2), 226-231.

85. Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., & Hu, Z. (2006). Selective solid-phase extraction of nickel (II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. Analytica chimica acta, 577(2), 225-231.

86. Tuzen, M., & Soylak, M. (2009). Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. Journal of Hazardous Materials, 164(2-3), 1428-1432.

87. Mohammadi, S. Z., Afzali, D., & Pourtalebi, D. (2010). Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of lead, cadmium and nickel in different matrixes after solid phase extraction on modified multiwalled carbon nanotubes. Central European Journal of Chemistry, 8, 662-668.

88. Soylak, M., Ungur, I., & Ozalp, O. (2023). Magnetic solid-phase extraction of nickel (II) as the 2-(5-bromo-2-pyridilazo)-5-(diethylamino) phenol chelate on magnetite@ methacrylic ester copolymer prior to high-resolution–continuum source flame atomic absorption spectrometric detection. Instrumentation Science & Technology, 51(4), 447-464.

89. Roldan, P. S., Alcântara, I. L., Padilha, C. C., & Padilha, P. M. 2005. Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups. Fuel, 84(2-3), 305-309.

90. Xie, F., Lin, X., Wu, X., & Xie, Z. (2008). Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. Talanta, 74(4), 836-843.

91. Ghaedi, M., Tavallali, H., Shokrollahi, A., Zahedi, M., Montazerozohori, M., & Soylak, M. (2009). Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates. Journal of Hazardous Materials, 166(2-3), 1441-1448.

92. Pourjavid, M. R., Arabieh, M., Yousefi, S. R., Jamali, M. R., Rezaee, M., Hosseini, M. H., & Sehat, A. A. (2015). Study on column SPE with synthesized graphene oxide and FAAS for determination of trace amount of Co (II) and Ni (II) ions in real samples. Materials Science and Engineering: C, 47, 114-122.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Birgül AKSU

Uyruğu: T.C

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2001
Önlisans	Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi Web Tasarımı ve Kodlama Bölümü	2020
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2023

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2002-devam ediyor	Milli Eğitim Bakanlığı	Kimya Öğretmeni