

Kobalt(II)'nin Amberlit XAD-4/SCHD Reçinesi Kullanılarak Yeni bir Katı-Faz Ekstraksiyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini

Preconcentration of Co(II) by a New Solid-Phase Extraction Method using Amberlite XAD-4/SCHD Resin and Spectrophotometric Determination

Berrin TOPUZ^{*a}, Nazlı BALDAN PAKDİL^b, Aysel SOLMAZ^c

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 14030, Bolu

• Geliş tarihi / Received: 07.12.2017

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 27.04.2018

• Kabul tarihi / Accepted: 15.05.2018

Öz

Bu çalışmada, çevresel su numunelerinden eser miktardaki Co(II)'nin, Amberlit XAD-4-N,N-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD) reçinesi kullanılarak katı faz ekstraksiyon yöntemiyle ön deriştirilmesi, ayrılması ve UV-VIS spektrofotometrik yöntemle tayini için yeni bir metot önerilmiştir. Bu amaçla, Co(II) için XAD-4-SCHD reçinesi ile sorpsiyon ve elüsyon parametreleri (pH, elüent tipi ve konsantrasyonu, elüent hacmi, maksimum numune hacmi, numune akış hızı, elüent akış hızı) incelenmiştir. Box Behnken Dizayn Programı kullanılarak katı faz ekstraksiyonu ile Co(II)'nin geri kazanımı için sorpsiyon ve elüsyon bağımsız değişkenleri optimize edilmiştir. Önerilen yöntemin kalibrasyon grafiğinin $0.06-3 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal olduğu tespit edilmiştir ($r^2 = 0.9980$). Önderiştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 100 ve $8.4 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı standart su numunesinin (NW-TMDA-70.2) analizi ile kontrol edilerek % 90'ın üzerinde geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada önerilen metot kullanılarak eser miktarda Co(II) içeren farklı çevresel su numunelerinden elde edilen ölçüm sonuçları, ICP-MS ölçüm sonuçları ile benzer bulunmuştur. Önerilen metot, çevresel su numunelerinde eser miktardaki Co(II)'nin tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Amberlit XAD-4/SCHD reçinesi, Box-behnken dizayn, Co(II), Katı-faz ekstraksiyonu, UV-VIS spektrofotometri

Abstract

The study presents a novel method for the separation/enrichment and UV-VIS spectrophotometric determination of trace Co(II) from environmental water samples using Amberlite XAD-4 resin modified with N,N-bis(salisilidin)-siklohegzandiamin (SCHD). For this aim, sorption and elution parameters of Co(II) (pH, eluent type and concentration, eluent volume, maximum sample volume, sample flow rate, eluent flow rate) with XAD-4-SCHD resin were investigated. Sorption and elution independent variables were optimized using Box Behnken Design (BBD) program for the recovery of Co(II) by solid phase extraction. Calibration graph was linear in the range of $0.06-3 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($r^2 = 0.9980$). Preconcentration factor and detection limit of the proposed methods were 100 and $8.4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The accuracy of the method was checked by analysis of the certified standard water sample (NW-TMDA-70.2), and recovery values above 90% were obtained. In addition, using the proposed method in this study, the measurement results obtained from different environmental water samples containing trace amounts of Co(II) were found to be similar to the ICP-MS measurement results. The proposed method was successfully applied for the determination of trace amount of Co(II) in environmental water samples.

Keywords: Amberlite XAD-4/SCHD resin, Box-behnken design, Co(II), Solid phase extraction, UV-VIS spectrophotometry

^{*a} Berrin TOPUZ; berrintopuz@ibu.edu.tr; Tel: (0374) 254 10 00 (dahili: 4909); orcid.org/0000-0002-0374-3921

^b orcid.org/0000-0003-2279-0405

^c orcid.org/0000-0002-8654-3887

1. Giriş

Vücudumuzdaki yaşamsal faaliyetler için gerekli B12 vitamininin yapıtaşı olan kobalt, ayrıca kan hücrelerinden biri olan eritrosit oluşumunda da önemli bir elementtir. Bu nedenle vücutta kobalt eksikliği durumunda “pernisyöz anemi” denilen kansızlık hastalığı, karaciğer, pankreas ve sinir sisteminde bozukluk gibi pek çok problemler ve semptomlar ortaya çıkar. Ancak aşırı kobalt alımı da, kobalt zehirlenmelerine yol açar.

Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Özellikle cam, porselen, seramik, boya v.b. yapımında kullanılmaktadır. Farklı sanayi kollarının atıksularının nehirlere verilmesi ve sulama suyu olarak tarlalarda kullanılması toprak, sediment ve sudaki kobalt konsantrasyonlarının artışına önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (United States of Environmental Protection Agency (USEPA)), tarafından içme sularında izin verilebilir maksimum kobalt miktarı $100 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak belirtilmiştir. Bu nedenle sularda doğru ve hassas kobalt tayininin yapılması önemlidir (Jamali vd., 2017).

Sularda kobalt tayini için, indüktif eşleşmiş plazma–kütle spektrometri (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma–opti kemiyon spektrometri (ICP-OES) ve atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) gibi hassas ve seçici modern enstrümental teknikler kullanılabilmesine rağmen çok kompleks numune matriksi içerisinde düşük miktarlardaki metal seviyelerinin analizinde zorluklar halen devam etmektedir. Bu yüzden, matriks etkisi ve kirliliklerin ayrılması, farklı modern enstrümental tekniklerle tayin edilemeyen düşük tayin sınırındaki eser elementlerin analizi içintayin öncesi uygun ayırma ve önderiştirme yöntemleri gerekmektedir (Camel, 2003). Bu amaçla sıvı sıvı mikroekstraksiyonu (LLME) (Baliza, 2009), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) (Citak ve Tüzen, 2010), birlikte çöktürme (Soylak vd., 2007), ve katı-sıvı ekstraksiyonu (SPE) (Safavi, 2006) gibi yöntemler uygulanmaktadır. Ancak SPE yönteminin, çevreye zararlı organik çözücülerin kullanılmaması, yüksek numune hacmi ile çalışılarak önderiştirme faktörünün yüksek elde edilebilmesi, kullanılan katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesi gibi avantajları vardır. SPE yönteminde karbonnanotüp (Wang vd., 2016), magnetik iyon yüklü polimerler (Khoddami ve Shemirani, 2016), silikagel (Sivrikaya vd., 2016), Amberlite XAD reçineleri (Alpdoğan, 2016) gibi farklı katı fazlar Co(II)

tayininde kullanılmaktadır. Amberlit XAD kopolimerlerinin, eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde, yüksek saflıkları, dayanıklılık, homojen por dağılımı, yüksek yüzey alanı gibi iyi sorpsiyon özellikleri nedeni ile diğer sorbentlere oranla daha geniş bir uygulama alanı vardır. Gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı arasında ters bir ilişki vardır. Gözenek büyüklüğü küçüldükçe yüzey alanı büyür. Amberlite XAD reçineleri için bu özellikler incelendiğinde XAD-4 reçinesi XAD-2, XAD-2000, XAD-7, XAD-1180, reçinelerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Çalışmamızda yüksek yüzey alanına sahip Amberlite XAD-4 reçinesi, azot ve oksijen donör atomu içeren ve Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) Co(II), Mn(II) ve Cd(II) iyonları için yüksek seçicilik özellik gösteren N,N bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD) schiff bazı ile modifiye edilerek (Topuz ve Macit, 2011) Co(II) iyonunu su numunelerinden ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Ditiyokarbamat (DTC) bileşikleri, içerdikleri iki adet elektron çifti vericisi kükürt atomu sayesinde birçok metalle formülü M(DTC)_n olan kararlı koordinasyon bileşikleri oluştururlar (Topuz, 2004). Metal ditiyokarbamat kompleksleri yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olduklarından dolayı genellikle UV-VIS spektrofotometresi ile ölçülebilmektedir. Bakır, nikel, kobalt, mangan gibi metallere karşı yüksek metal bağlayıcılık kapasitesi olan DTC bileşikleri, metal iyonları ile renkli kompleksler vermektedir. Farklı metallere DTC bileşiklerinin özgün renk oluşumunun sağlanması, UV-VIS Spektrofotometrik ölçümlerde metal iyonuna karşı seçici analizlerde önemli avantajdır.

Önderiştirmeyle ilgili çalışmaların çoğunda metal iyonları, değişkenlerin bir tanesi kullanılarak optimize edilir. Böyle bir optimizasyon sürecinde, diğer değişkenlerin etkileşimleri dikkate alınmaz ve elde edilen cevap tek bir değişkenin geri kazanım üzerine etkisini gösterir. Öte yandan deneysel tasarım, değişkenlerin birbiriyle ilişkisini de ortaya koymaktadır. Box Behnken Dizayn Programı ikinci dereceden bir polinom modelinin inşa edilmesi ve değişkenlerin ilişkilerini matematiksel olarak gösterir.

Bu çalışmada, N,N bis(salisilidin)siklohegzandiamin (SCHD) ile modifiye edilen Amberlit XAD-4 reçinesiyle Co(II) iyonunun önderiştirilme ve ayrılması için geliştirilen SPE yöntem parametrelerinin deneysel verileri, Box-Behnken Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak sabit fazın sorpsiyon ve elüsyon kapasitesini maksimize eden

optimum SPE şartları belirlenerek bağımsız ve bağımlı değişkenler arasındaki matematiksel ilişki net bir şekilde ifade edilmiştir. Önderiştirilen ve ayrılan Co(II) iyonunun UV-VIS spektrofotometrik tayini için sentezlenen 2,6 dimetilmorfolinditiyokarbamat (DMMDTC) reaktifi kullanılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Kullanılan Cihazlar

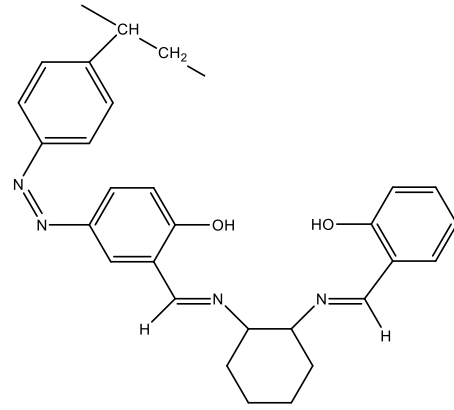
Bu çalışmada Co(II) tayini için 1 cm kuvarz küvet ile UV-VIS spektrofotometre (Spektroquant Pharo 300 Merck) kullanılmıştır. Co(II) iyonunun yeşil renkli DMMDTC kompleksinin dalga boyu 342nm olarak belirlenmiştir. pH ölçümleri ISOLAB dijital pH-metre ile gerçekleştirilmiştir. Tartımlar RADWAG marka analitik terazi (0.00001 duyarlılıkta) ile gerçekleştirilmiştir. Çevresel su numunelerinin süzülmesi işleminde 0.45 µm gözenekli (MerckMillipore) selüloz membran filtre kağıdı kullanılmıştır. Önderiştirme çalışmalarında 10 cm uzunluğunda 1cm iç çapında bir mini cam kolon ile BLUPUMP marka AKM pompası kullanılmıştır. Batch yöntemi çalışmalarında MEDİSPEC marka roller karıştırıcı kullanılmıştır. Ayrıca önerilen yöntemin analiz sonuçlarını karşılaştırmak için PerkinElmer-SCIEX ELAN DRCE ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler

Co(II) iyonunun katı-sıvı ekstraksiyon tekniği ile önderiştirilmesi ve çözelti ortamından ayrılmasında, daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada sentezlenen Amberlit XAD-4-SCHD (Şekil 1) reçinesi kullanılmıştır (Topuz 2011). Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla bir sertifikalı referans madde (NW-TMDA-70.2, Environmental Matrix Reference Material Canada) kullanılmıştır.

Önderiştirilen Co(II) iyonlarının UV-VIS spektrofotometrik tayini için, daha önceden belirlenen prosedüre göre potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC) reaktifi sentezlenerek (Topuz 2004) bu reaktiften 0.01 g tartılıp deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlanmak suretiyle, % 0.01'lik çözeltisi hazırlanmıştır. Önderiştirme parametreleri için uygulanan deneyler ve cihaz ölçümlerinde kullanılan kalibrasyon çözeltileri için Co(II)'nin 0.5 molL⁻¹ HNO₃'teki 1000 mgL⁻¹ (Merck) stok çözeltisi kullanılmıştır. Co(II) çalışma ve kalibrasyon çözeltileri stok çözeltiden deiyonize su ile uygun seyreltmelerle hazırlanmıştır.

Co(II) iyonunun Amberlit XAD-4/SCHD reçinesi üzerinde sorpsiyonuna pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla yükleme çözeltilerinin pH ayarlamalarında ve kolon şartlandırmasında 0.5 molL⁻¹ HNO₃, NH₃ ve derişik çözeltileri kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemde çözelti pH'sını 4-6 aralığına ayarlamak için kullanılan CH₃COOH/CH₃COONa tampon çözeltisi, 1 molL⁻¹ CH₃COONa çözeltisine 1 molL⁻¹ CH₃COOH çözeltisinin uygun hacminin eklenmesi ile hazırlanmıştır.



Şekil 1. Amberlit XAD-4/SCHD reçinesinin açık yapısı

2.3. Amberlit XAD-4/SCHD Reçinesi ile Kolon Hazırlanması

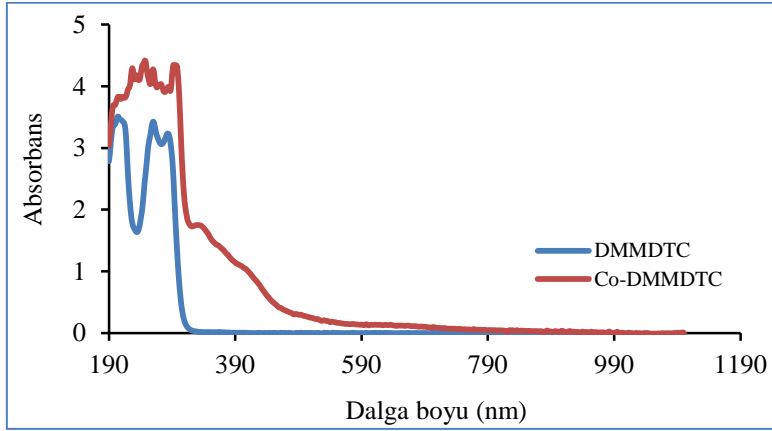
1 cm iç çapında ve 5 mL hacminde kolonun iç kısmı cam pamuğu ile kapatılarak 0.2 g Amberlit XAD-4-N,N'-bis(salisilidin)-1,2'-diaminosiklohegzan reçinesi ile doldurulmuş olup reçinenin üst kısmı da yine cam pamuğu ile kapatılmıştır. Temizleme işlemi için kolona doldurulmuş olan reçine üzerinden sırasıyla deiyonize su, 1 molL⁻¹ HNO₃, 1 molL⁻¹ HCl ve devamında asit kalıntıları uzaklaşana kadar deiyonize su ve ardından kolondan asetat tampon geçirilerek kolonun şartlandırılması gerçekleştirilmiştir. Her bir yıkama ve şartlandırma işleminden sonra çözeltideki Co(II) iyonunun önerilen yöntemle önderiştirilme işlemi yapılmıştır.

2.4. Absorpsiyon Spektrumu

UV-VIS spektrofotometrik tayin için, sentezlenen potasyum 2,6-dimetilmorfolinditiyokarbamat (KDMMDTC) ile Co(II) iyonlarının oluşturduğu yeşil renkli Co(DMMDTC)₂ kompleksinin dalga boyuna karşı absorpsiyon spektrumları kör numunedeki absorpsiyon spektrumları ile birlikte

incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2’de gösterilmiştir. Co(II) iyonu kompleksinin maksimum absorpsiyon kapasitesi 342 nm olarak gözlenmiştir ve kör çözeltileri bu dalga boyu değerinde absorpsiyon gözlenmemiştir.

Co(DMMDTC)₂ kompleksinin molar absorpsiyon kapasitesi (ϵ), $3.8 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. Kör çözelti, DMMDTC ve Co(II)-DMMDTC spektrumları (Co(II) 2 mgL^{-1} , % 0,01 (w/v) KDMMDTC).

2.5. Yöntem

Önceden yıkama ve şartlandırılması yapılan XAD-4/SCHD kolonu üzerinden, asetat tamponu ile pH'sı 6-7 aralığına ayarlanan 100–1000 mL hacimli çevresel su numuneleri yaklaşık 2.5 mLdak^{-1} akış hızında geçirilmiştir. Reçineye tutunan Co(II) iyonları, 3 mLdak^{-1} akış hızında 10 mL, 1 molL^{-1} HNO₃ çözeltisiyle elüe edilerek (sıyırılarak) geri alınmıştır. Önderiştirilen Co(II) iyonlarının absorpsiyonları pH 6–7 aralığında 2,3 dimetilmorfolindiyokarbamat (DMMDTC) reaktifi ile 342 nm'de UV-VIS spektrofotometrede ölçülmüş ve kalibrasyon grafiğinden numunedeki Co(II) derişimi hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem, Bölüm 3.7'de verilen çevresel su numunelerininve seçilen standart referans maddenin içerdiği Co(II) derişiminin belirlenmesinde kullanılmıştır.

2.6. Optimizasyon Stratejisi

Bu çalışmada sorpsiyon ve elüsyon basamakları için kobalt iyonunun tayininde bağımsız parametrelerin etkisini belirlemek ve verim artırmak amacıyla bilgisayar istatistik programı MİNİTAB 17.1 programı ile yanıt yüzeyi dizaynı olan Box-Behnken Dizaynı kullanılarak optimum şartlar belirlenmiştir. George E. P. Box ve Donald Behnken tarafından geliştirilen bu dizayn ile bağımlı değişkenler (geri kazanım ve sorpsiyon verimi) üzerinde birden fazla bağımsız değişkenin (pH, NH, NA, EA, EK, EH gibi) etkileri belirlendi

(Tablo 1). Dizayna göre oluşturulan her bir bağımlı değişken için 15 etaplık deneysel çalışma prosedürü sonunda her bir bağımlı değişken için cevap fonksiyonu adı verilen denklemler oluşturulup (Denklem 1) bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki kolayca grafiklendirildi (Box ve Behnken, 1960; Montgomery, 1991).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} X_i^2 + \sum_{i,j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Denklem 1'de Y tahmin edilen cevap fonksiyonunu, β_0 , β_i , β_{ij} fonksiyon katsayılarını ve X_i , X_j , X_{ij} bağımsız değişken parametrelerini belirtmektedir. Bilgisayar programı kullanılarak ANOVA analiz tabloları oluşturulmuş, yapılan analizlerin güvenilirliği ve her bir parametrenin diğer parametrelerle arasındaki ilişkiler ortaya konulmuştur.

Optimizasyon prosedürü, sorpsiyon ve elüsyon basamakları için en etkili deneysel koşulları belirlemek için kullanılmaktadır. Co(II) iyonunun tayin işlemine etki eden değişkenlerin cevabının araştırılması için deneylerin optimizasyonu, Box Behnken Dizayn Programı kullanılarak yapıldı. Co(II) iyonunun sorpsiyonu için pH, numune akış hızı ve hacmi, elüent (geri kazanım çözeltisi) konsantrasyonu, hacmi ve akış hızı bağımsız değişkenleri optimize edildi.

Tablo 1. Box behnkendizaynı istatistiksel analizi için kullanılan bağımsız değişkenler değerleri

Bağımsız Değişkenler	Sembol	Düşük değer	Yüksek değer
pH	pH	2.7	5.7
Elüentin akış hızı (mldak ⁻¹)	EA	0.6	3.2
Numunenin akış hızı (mldak ⁻¹)	NA	1.5	7
Elüentkonsantrasyonu (molL ⁻¹)	EK	0.5	4
Elüent hacmi (mL)	EH	5	25
Numune hacmi (mL)	NH	50	1500

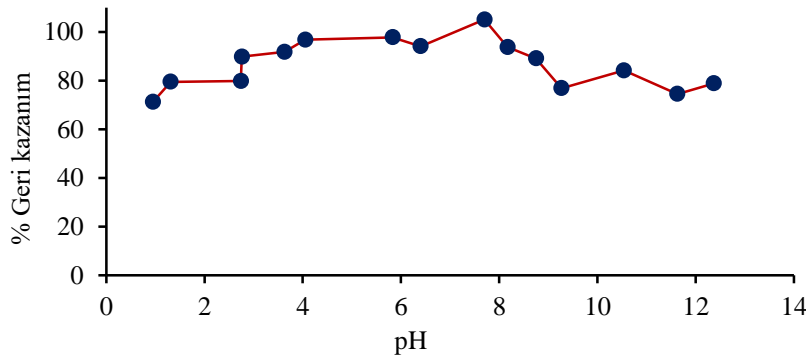
İstatistiksel analizde optimum değerlerin hassas bir şekilde saptanabilmesi için, 20 µg Co(II) için üç tekrarlı ön denemeler gerçekleştirilmiş ve bulunan sonuçlar temel alınarak kullanılan bağımsız değişken değer aralıkları belirlenmiştir (Tablo 1).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. pH Etkisi

Co(II) iyonunun XAD-4/SCHD reçinesi üzerinde sorpsiyonu, sulu numune çözeltisinin pH'sına yüksek oranda bağlıdır. Co(II)'nin sorpsiyon davranışı pH 1–12 aralığında test edilmiştir. 20 µg

Co(II) içeren numune çözeltilerinin pH'sı HNO₃ ve NH₃ çözeltileri ile 1–12 aralığına ayarlanarak kolon metodu ile bölüm 2.5'de verilen yöntem uygulanmıştır. Şekil 2'de verilen sonuçlara göre düşük pH değerlerinde ekstraksiyon verimi, XAD-4/SCHD reçinesinin aktif bölgelerinde protonlanmadan dolayı azalmıştır. Yüksek sorpsiyon verimi, protonlanmamış reçine yüzeyinden dolayı pH 2.7 üzerinde elde edilmiştir. pH'nın 8'den yüksek olduğu değerlerde Co(II) iyonunun pH ayarlamalarında kullanılan NH₃ ile Co(NH₃)₆²⁺ kompleksi oluşturma eğiliminden dolayı ekstraksiyon verimi düşmüştür. Bu nedenle pH değişkeninin optimizasyon dizaynında kullanılması için 2.7-5.7 aralığı kullanılmıştır.



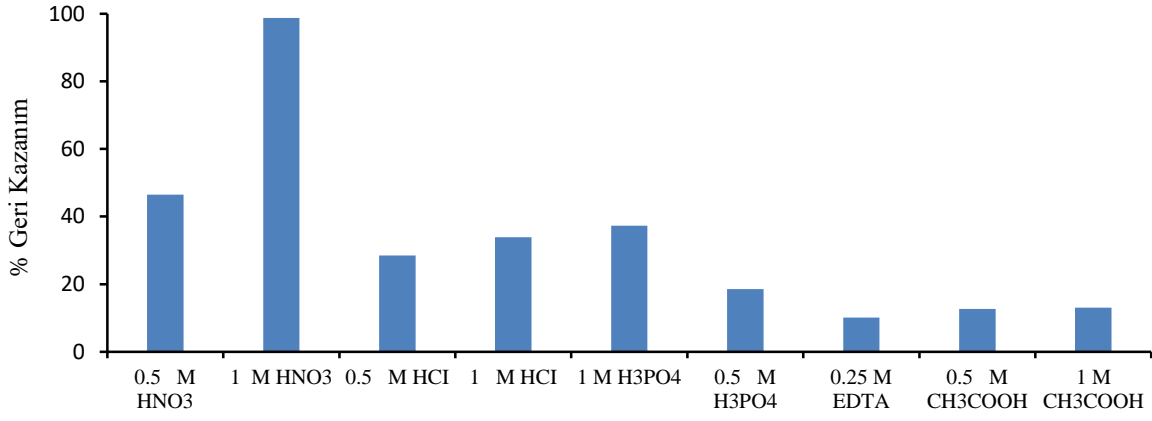
Şekil 2. Numune çözeltisinin pH'sının Co(II) iyonunun XAD-4/SCHD üzerine sorpsiyonuna etkisi.

3.2. Elüentin Türü ve Konsantrasyonu Etkisi

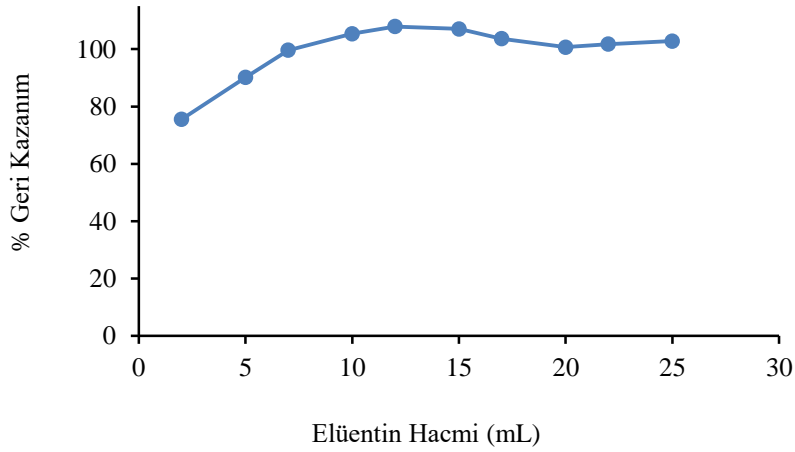
XAD-4/SCHD üzerinde sorplanan Co(II) iyonu miktarı, farklı konsantrasyonlardaki HNO₃, HCl, EDTA, H₃PO₄ ve CH₃COOH çözeltileri ile kolondan geri kazanılarak Bölüm 2.5'de verilen UV-VIS spektrofotometrik metot ile tayin edildi. Şekil 3'de verilen sonuçlardan, Co(II) iyonunun desorpsiyonu için 1 molL⁻¹ HNO₃ çözeltisinin %99 geri kazanımla en uygun elüsyon çözeltisi olduğu belirlendi.

3.3. Elüent Çözeltisi Hacminin Etkisi

Reçinede tutunan Co(II) iyonunun geri kazanımı için 1molL⁻¹ HNO₃ çözeltisinin 2–25 mL hacim aralığındaki hacimler kullanılarak ölçülen Co(II) konsantrasyonundan % geri kazanım değerleri belirlenmiştir. Şekil 4'de elde edilen sonuçlardan elüent hacminin 5 ml ve üzerinde en az %90 geri kazanım değeri elde edildiği belirlenmiştir.



Şekil 3. Co(II)'nin elüasyonuna geri kazanım çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi.



Şekil 4. Co(II)'nin elüasyonuna elüent hacminin etkisi.

3.4. Sorpsiyon ve Elüasyona Akış Hızının Etkisi

20 µg Co(II) içeren ve pH'sı 4–6'ya ayarlanan 50 mL hacimli model numune çözeltileri, 0.7–8.0 mL dak⁻¹ akış hızında XAD-4/SCHD kolonundan geçirildi ve elüe edildikten sonra Co(II) iyon içerikleri UV-VIS spektrofotometri ile tayin edildi. Şekil 5'de gösterilen sonuçlardan, 3 mL dak⁻¹ üzerindeki numune akış hızında Co(II)'nin sorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu yüzden % 98 geri kazanımla 3 mL dak⁻¹ sorpsiyon akış hızı optimum olarak seçilmiştir. Benzer şekilde, 0.5–7 mL dak⁻¹ elüent akış hızı aralığında, elüasyon verimi de 2 mL dak⁻¹'dan sonra azaldığı gözlenmiştir.

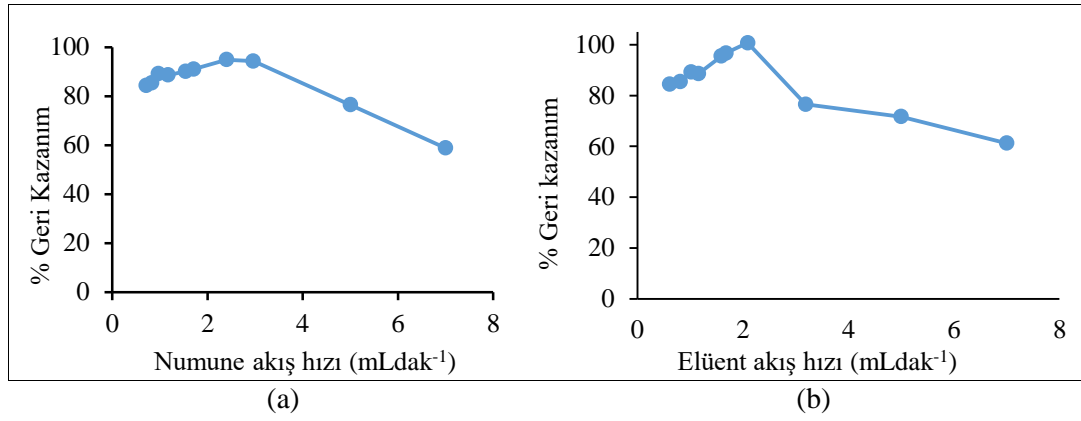
3.5. Numune Hacminin Etkisi

Yüksek önderiştirme faktörü elde etmek için numune hacminin de yüksek olması istenir. Co(II) iyonunun XAD-4/SCHD reçinesi üzerinde

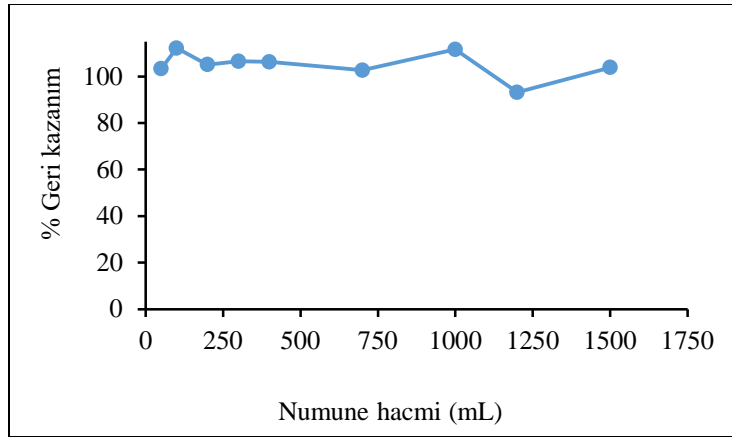
sorpsiyonuna 25–1600 mL aralığında numune hacminin etkisi araştırıldı. Şekil 6'da verilen sonuçlara göre, 1000 mL'ye kadar numune hacminde %100-110 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Buna göre 10 mL ölçüm çözeltilisiyle önderiştirme faktörünün 100 olduğu görülmektedir.

3.6. Yabancı İyon Etkisi

20 µg Co(II) içeren 50 mL hacimli model çözeltilerin önerilen yöntemle geri kazanımına ayrı ayrı alkali, toprak alkali, bazı anyon ve geçiş metallerinin yabancı iyon olarak etkileri araştırıldı. %95 ve %105 sınırdaki geri kazanım değerleri tolerans limit sınırları olarak belirlendi. Tablo 2'de verilen sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, araştırılan anyon ve katyonların belirlenen miktarlarında önemsenmeyecek oranda girişimin olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Co(II)'nin sorpsiyon(a) ve elüasyonuna (b) akış hızının etkisi.



Şekil 6. Co(II) iyonunun XAD-4/SCHD reçinesi üzerinde sorpsiyonuna numune hacminin etkisi.

Tablo 2. Co(II)'nin önderiştirilmesine yabancı iyon etkisi.

İyon	Miktar (µg)	Eklenen	Co(II) için % Geri Kazanım
Cl ⁻	20000	NaCl	98.2
NO ₃ ⁻	20000	KNO ₃	95.4
K ⁺	20000	KCl	90.4
CO ₃ ²⁻	20000	Na ₂ CO ₃	102.6
SO ₄ ²⁻	20000	Na ₂ SO ₄	96.8
I ⁻	20000	KI	98.2
Ca ²⁺	20000	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	103.2
Mg ²⁺	20000	MgCl ₂	101.5
Na ⁺	20000	NaF	94.3
Mn ²⁺	500	MnCl ₂ ·2H ₂ O	101.2
Cu ²⁺	500	Cu(NO ₃) ₂	122.9
	250		104.3
Ni ²⁺	500	Ni(NO ₃) ₂	103.5
Cd ²⁺	500	Cd(NO ₃) ₂	73.43
	250		104.3
Fe ³⁺	500	Fe(NO ₃) ₃	101.2
	250		92.05

3.7. Metodun Geçerliliği ve Uygulamaları

Tablo 3’de yöntemin kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı (r^2) değeri, gözlenebilme ve tayin sınırı verilmiştir. Co(II) iyonu için gözlenebilme sınırı ve tayin limiti (sınırı) değerleri için, 20 adet kör çözeltiye Bölüm 2.5’de verilen yöntem uygulanarak 342 nm dalga boyundaki absorbans değerlerinin standart sapması hesaplandı. Standart sapmanın, gözlenebilme sınırı değeri için 3 katına, tayin sınırı için 10 katına karşılık gelen Co(II) iyon konsantrasyonu hesaplandı. Bu konsantrasyonlar zenginleştirme faktörü olan 100 rakamına bölünerek zenginleştirmeden önceki konsantrasyonlar hesaplandı. Ayrıca 10 µg Co(II) içeren çözeltilere (n=4) önerilen yöntemin uygulanması sonucunda % BSS değeri 1.9 olarak bulunmuştur. %5’den küçük BSS değeri yöntemin tekrarlanabilirliğini göstermektedir.

Tablo 3. Metodun analitiksel özellikleri

Korelasyon katsayısı(r^2)	0.9980
Gözlenebilme sınırı (mgL ⁻¹)	0.0084
Tayin sınırı (mgL ⁻¹)	0.0638
Doğrusal aralık (µgmL ⁻¹)	0.06–3
%BSS* (n=4)	1.9
Geri Kazanım Faktörü	100

*BSS: Bağıl standart sapma

Tablo 4. Sertifikalı standart madde analiz sonucu

Sertifikalı standart su numunesi	Sertifikalı Co(II) değeri(µgL ⁻¹)	Bulunan Co(II)değeri(µgL ⁻¹)	(%) Geri Kazanım
NW-TMDA-70.2	290±21*	310±6	% 106.8

* %95 güven seviyesinde dört ölçümün ortalaması ($\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$)

Tablo 5. Farklı su numunelerinin önerilen metot ve ICP-MS metodu ile bulunan Co(II) içeriklerinin karşılaştırılması

Metot	Doğancı Mudurnu Çayı(µgL ⁻¹)	Musluk suyu(µgL ⁻¹)	Sızıntı suyu(µgL ⁻¹)
ICP-MS	0.23±0.06*	0.15±0.25	66.8±3.35
Önerilen	0.35±0.09	0.17±0.10	71.4±1.8

* %95 güven seviyesinde dört ölçümün ortalaması ($\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$)

Önerilen yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla sertifikalı standart su numunesi (NW-TMDA-70.2), Bölüm 2.5’de verilen yöntemle göre analiz edilmiş ve hesaplanan sonuçlarının sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 4). Yöntemin doğruluğu kanıtlandıktan sonra geliştirilen yöntem son olarak farklı çevresel su numunelerine, içerdikleri Co(II) miktarlarının tayini için uygulanmış ve sonuçlar ICP-MS yöntemi ile karşılaştırılmıştır. (Tablo 5).

Bu çalışmada çevresel su numunesi olarak Ankara Mogan Gölü ve Bolu ve çevresinden, Gököy bölgesi göl ve kaynak suyu, katı atık depolama sahası sızıntı suyu, organize sanayi bölgesi (metal sanayi) atıksuyu, Karaköy büyüksu deresi, doğancı mudurnu çayı ve araştırma laboratuvarı musluk suyu kullanılmıştır. Önerilen metot ile analiz edilecek çevresel su numuneleri 0.45 µm gözenek genişliğindeki selüloz-nitrat filtreden vakumla süzümüştür. Süzüntü asit ve deiyonize suyla yıkanmış şişelere alınarak birkaç gün içerisinde geliştirilen yöntemle analiz edilmiştir. Çeşme suyu numuneleri ise hiçbir ön işlem yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. 100-1000 mL hacimli su numunelerine farklı derişimlerde Co(II) iyonu ayrı ayrı eklenerek (Ekleme / geri kazanım) ve eklenmeden metal içerikleri Bölüm 2.5’de verilen yöntemle göre belirlenmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. Farklı çevresel su numunelerinin önerilen metot ile bulunan Co(II) analiz sonuçları

Numune	Co(II) (μgL^{-1})		Geri Kazanım (%)
	Eklenen	Bulunan	
Mogan Gölü (Ankara)	-	9 \pm 5.0*	
	20	27.90 \pm 2.50	96.2
Karaköy Büyüksu Deresi (Bolu)	-	25.90 \pm 0.84	
	20	46.80 \pm 0.42	102.1
Gölköy Kaynak Çeşmesi (Bolu)	-	16.80 \pm 0.81	
	40	56.70 \pm 0.55	96.5
Gölköy Gölü (Bolu)	-	< T.S.	
	100	101.8 \pm 1.8	102.0
Arçelik Atıksuyu (Bolu)	-	244.7 \pm 2.7	
	100	342.9 \pm 4.4	99.4

* %95 güven seviyesinde dört ölçümün ortalaması ($\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$), T.S.: Tayin Sınırı

3.6. Değişkenlerin Optimizasyonu

Yanıt yüzey yönteminde örnekleme yöntemi olarak tanımlanan Box-Behnken tasarımı “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box and Wilson tarafından geliştirilmiş ve genel olarak “Proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem” olarak tanımlanmıştır.

Çalışmada öncelikle Box-Behnken istatistiksel analizine uygun olarak bağımsız değişken aralıkları belirlenmiş ve istatistiksel olarak oluşturulan 15 etaplık deneysel çalışma prosedürüne göre deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar

sonucunda elde edilen bağımlı değişken sonuçları Minitab17.1 programı vasıtasıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucunda oluşturulan bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemler elde edilmiştir (Denklem 1 ve 2). Deneysel olarak bulunan değerlerin istatistiksel değerler ile uyumluluğu (R^2 sorpsiyon: 0,95 ve R^2 elüsyon: 0,99) ve istatistiksel analiz metodu seçimi (R^2 sorpsiyon(adj): 0,86 ve R^2 elüsyon(adj): 0,97) denetlenerek istatistiksel olarak optimum değerler tespit edilmiştir. Bu sonuçlar deneysel çalışmaların istatistiksel olarak da ifade edilebileceğini göstermiştir. Aynı zamanda istatistiksel analiz vasıtasıyla, parametreler arasındaki ilişki de 3 boyutlu yanıt-yüzey grafiklerle ifade edilmiştir.

$$y = -51,7 + 44,77 pH + 7,27 NA - 0,0258 NH - 3,001 pH^2 - 0,895 NA^2 - 0,000005 NH^2 - 0,776 pH * NA - 0,00048 pH * NH + 0,00649 NA * NH \quad (2)$$

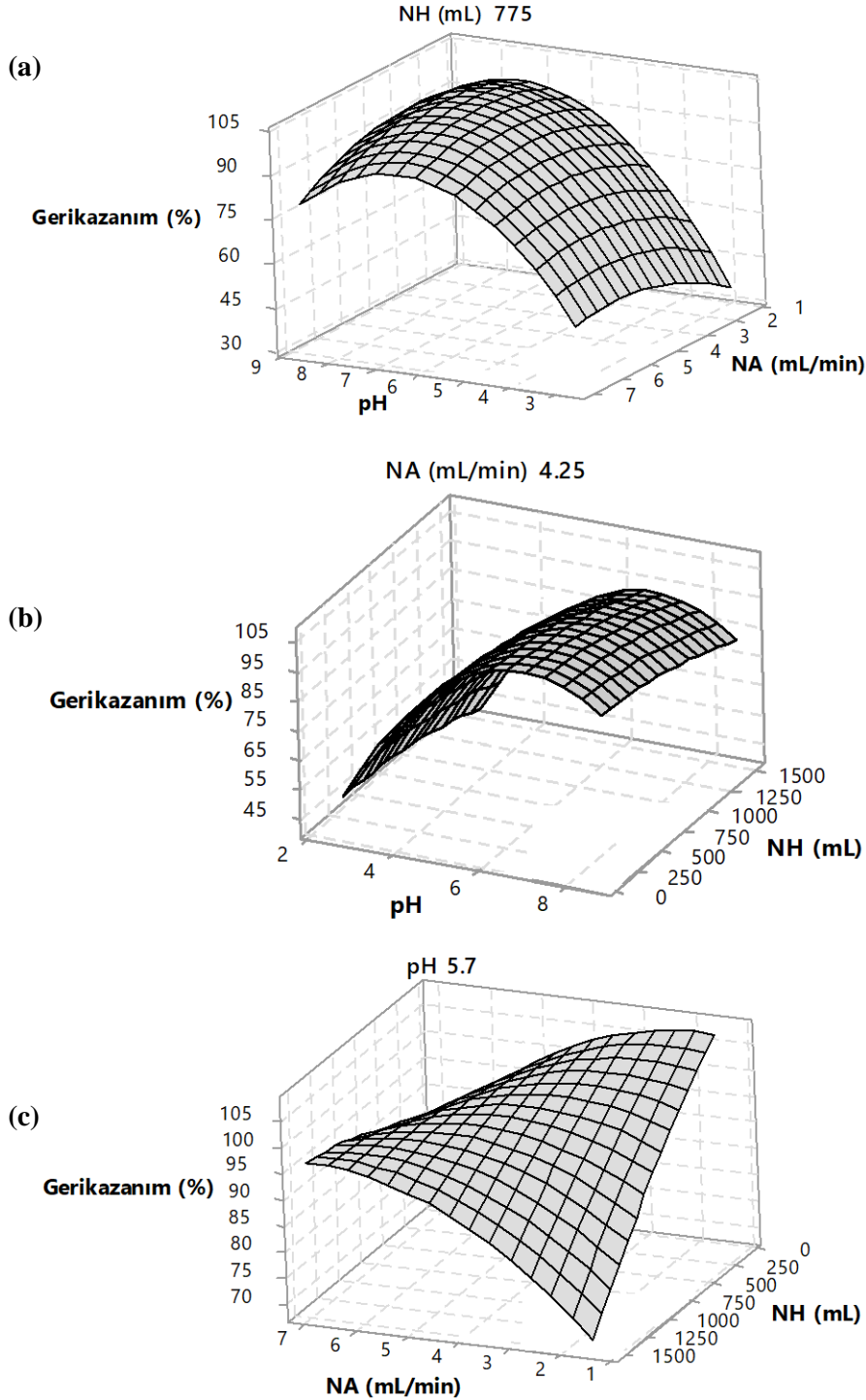
$$y = -73,3 + 47,62 EA + 9,165 EH + 22,07 EK - 9,76 EA^2 - 0,3192 EH^2 - 3,077 EK^2 - 0,293 EA * EH + 0,48 EA * EK + 0,621 EH * EK \quad (3)$$

SPE değişkenleri için tahmini yanıt yüzey çalışması olarak sorpsiyon için $[NA]/[pH]$, $[NH]/[pH]$, $[NH]/[NA]$ elüsyon için $[EK]/[EH]$, $[EK]/[EA]$, $[EA]/[EH]$ Şekil 7 ve 8’de gösterilmiştir. Sorpsiyon ve elüsyon değişkenleri arasında üç boyutlu (3D) yanıt yüzey çizildikten sonra %100’e yakın geri kazanım elde edilebilen değişkenlerin teorik değerlerini hesaplamak için kuadratik eşitlik kullanıldı. Şekil 7’de sorpsiyon

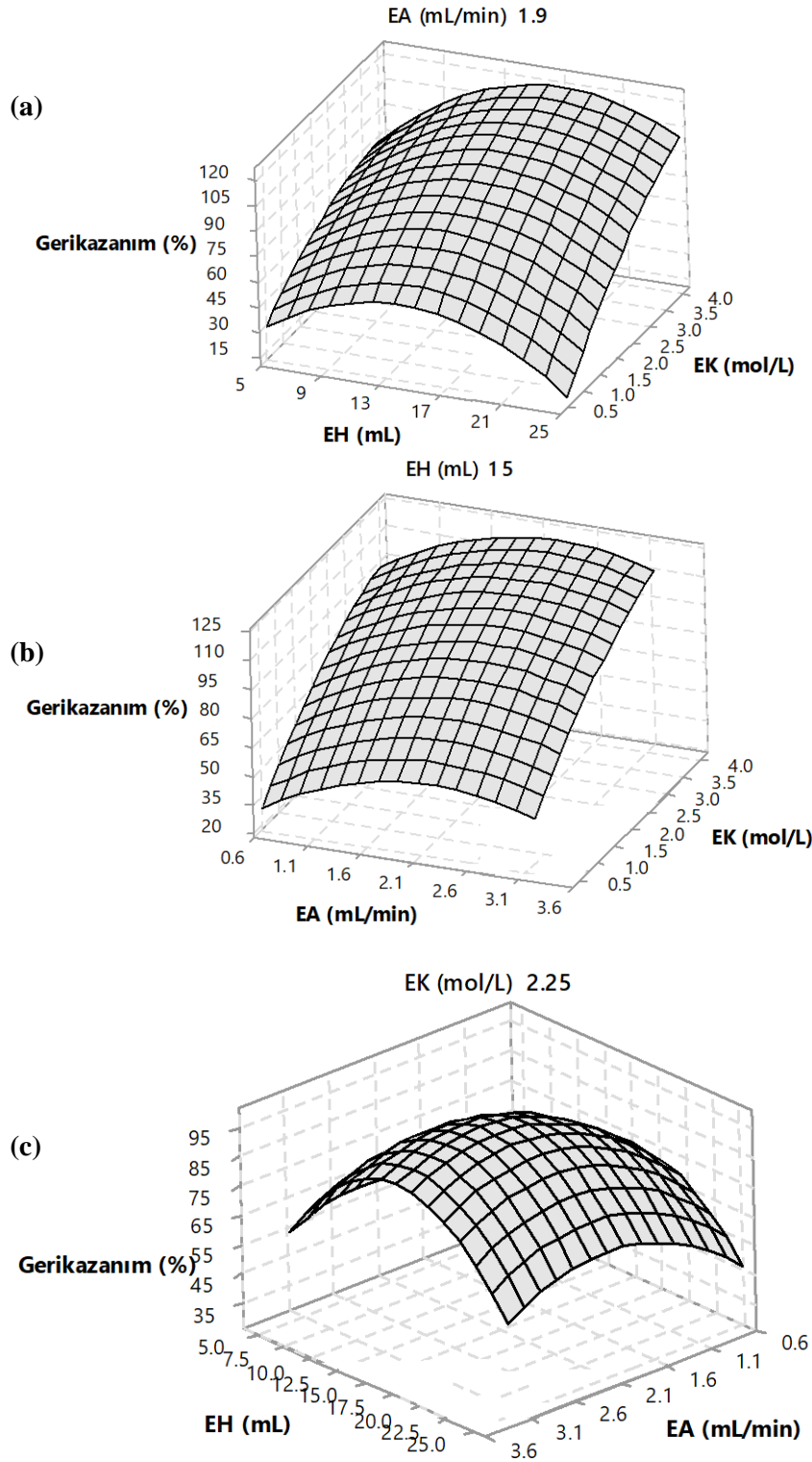
için NH, NA ve pH bağımsız değişkenlerinin geri kazanım üzerine etkisi gösterilmiştir. NH ortalama değeri olan 775 mL sabit tutularak pH ve NA değerlendirildiğinde pH değerinin çok etkili olduğu görülmektedir. Özellikle nötral değerlerde geri kazanım değerinin %95’e kadar yükseldiği belirlenmiştir (Şekil 7a). NA 4.25 mldk⁻¹’da sabit tutulduğunda ise yine pH değerinin nötral seviyelerde gerikazanım değerlerinin maksimum

seviyeye ulaştırdığı gözlenmiştir. NH parametresinin pH kadar etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 7b). Her iki grafik incelendiğinde pH bağımsız değişkeninin işlemin kontrolü üzerinde çok etkili olduğu belirlenerek nötr pH değerlerinde geri kazanım değerini maksimize ettiği dikkate alınarak pH orta değer olan 5.7 de sabit tutulmuş NH ve NA etkisi incelenmiştir (Şekil 7c). NH değişkenini düşük, NA değişkeni ise daha yüksek tutulduğunda geri

kazanımın en yüksek değerde başarılabilceği tespit edilmiştir. Sonuç olarak üç bağımsız değişken değerlendirildiğinde gerikazanım değerini sorpsiyon için maksimize etmek için pH değişkeninin en önemli parametre olduğu görülmüş ve aynı zamanda yapılan istatistiksel analiz sonucunda en etkili % geri kazanım değerini sağlamak amacıyla optimum pH: 7.2, NH:50 mL ve NA: 1.5 mLdk⁻¹ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7. Sorpsiyon için geri kazanım üzerinde (a) pH ve NA (NH=775 ml için), (b) pH ve NH (NA=4.25 mLdk⁻¹ için), (c) NA ve NH (pH= 5.7 için) etkisi.



Şekil 8. Elüasyon için geri kazanım üzerinde (a) EH ve EK ($EA=1.9 \text{ mLdak}^{-1}$ için), (b) EA ve EK ($EH=15 \text{ mL}$ için), (c) EH ve EA ($EK=2.25 \text{ molL}^{-1}$ için) etkisi.

Elüasyon için yapılan geri kazanım testlerinde sorpsiyon değerlerinde olduğu gibi 3 bağımsız değişkenin (EH, EK ve EA) etkileri araştırılmıştır. EA 1.9 mLdk^{-1} 'da sabit tutulduğunda EH'ye nispetle EK bağımsız değişkeninin daha etkili olduğu sistemin performansını artırmak için EK değerinin yükseltilmesi gerektiği görülmüştür

(Şekil 8a). Benzer şekilde EH: 15 mL 'de sabit tutulduğunda yine EA'dan daha fazla EK'nın etkili olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8b). EK'nın geri kazanım üzerindeki önemli etkisi görüldüğünden EK bağımsız değişkeni 2.25 molL^{-1} ortalama değerinde sabitlenerek EH ve EA parametrelerinin ortalama değerlerinde geri

kazanım değerini maksimize ettiği görülmüştür (Şekil 8c). Şekil 7'de verilen grafikler topluca değerlendirildiğinde geri kazanım bağımlı değişkeni üzerinde en etkili olanın EK bağımsız değişkeni olduğu, EA ve EH değişkenlerinin EK kadar olmasa da gerikazanım değerini bir miktar

değiştirdikleri belirlenmiştir. İstatistiksel olarak yapılan değerlendirmede ise yüksek % geri kazanım değeri sağlamak amacıyla optimum EA: 2.3 mLdk⁻¹ EH:17.1 mL ve EK: 4 mLdk⁻¹ olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7. UV-VIS Spektrofotometre, ICP-AES ve FAAS ile kobalt(II) tayini için farklı katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin karşılaştırılması.

ADSORBAN	pH	ELÜENT	CİHAZ	ZF	LOD (µgL ⁻¹)	REFERANS
Amberlite XAD-2-pyrocatechol	7.0-8.0	HCl/HNO ₃	FAAS	23	0.59	Lemos vd., 2006
Amberlite XAD-1180	9.0	1 M HNO ₃ (Aseton içinde)	FAAS	100	110	Soylak vd., 2003
Amberlite XAD-2-Nitroso R-tuzu	6.5-8.0	HCl	FAAS	79	1.25	Lemos vd., 2003
XAD-2-2-(2-Thioazolylazo)-p-kresol	8.0	HCl	ICP-AES	100	12	Ferreira ve De Brito, 1999
Politetrafloroetilen	5.5	Kloroform	UV-VIS Spektrofotometre	100	1.2	Hejazi vd., 2004
Yüklü silika jel	9.2	6 M HNO ₃	UV-VIS Spektrofotometre	7.21	0.51	Teixeira Tarley vd., 2011
Amberlit-XAD-4/SCHD	5	1 M HNO ₃	UV-VIS Spektrofotometre	100	8.4	Bu çalışma

ZF: Zenginleştirme Faktörü; ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi; FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

4. Sonuç

Bu çalışmada. SCHD ile modifiye edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak çevresel su numunelerinden Co(II)'nin ayrılması ve önderleştirilmesi ve akabinde önerilen DMMDTC ligantıyla kullanımı kolay, ucuz ve ek bir teknik bilgi gerektirmeyen UV-VIS spektrofotometrik yöntemle Co(II) iyonunun analizi gerçekleştirilmiştir. Son yıllardaki metal zenginleştirme çalışmalarında ligand ile modifiye edilmiş reçinelerin kullanımı ile kolon kapasitesinin ve zenginleştirme faktörünün daha yüksek, tayin sınırının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Co(II) iyonunun önerilen SPE yöntemiyle elde edilen 100 kat zenginleştirilmesi ve sudaki matriks iyonlarından etkili bir şekilde ayrılması sağlanmıştır. Ayrıca, önerilen yöntemin düşük tayin sınırı sayesinde standart su numunesinde %95'in üzerinde geri kazanım sağlanmış ve ICP-MS yönteminden elde edilen sonuçlarla da uyum içerisinde olduğu tespit edilmiş doğruluğu, kesinliği ve hassasiyeti yüksek bir yöntemin geliştirilmiş olduğu kanıtlanmıştır.

Yapılan deneysel ve istatistiksel çalışmaların sonucunda geri kazanım değeri üzerinde en etkili bağımsız değişken parametresinin; sorpsiyon işleminde pH, elüasyon işleminde EK olduğu tespit edilmiştir. Buna göre maksimum geri kazanım değerinin sorpsiyon işleminde pH: 7.2, NH:50 mL ve NA: 1.5 mLdk⁻¹. elüasyon işleminde ise EA: 2.3 mLdk⁻¹, EH:17.1 mL ve EK: 4 molL⁻¹ olduğu, bu bağımsız değişken değerlerinin uygulanması ile %100 geri kazanım değerleri sağlanabileceği tespit edilmiştir. Tablo 7'de farklı enstrümental cihazlarla tayin edilen Co(II) iyonu için katı faz ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırılmış ve önerilen yöntemin zenginleştirme faktörü ve tayin limiti ile diğer çalışmalara göre avantajlı olduğu gözlemlenmiştir.

Kaynaklar

Alpdoğan, G., 2016. Solid phase extraction of Cu (II), Ni (II), Co (II) and Fe (III) ions in water samples using salicylaldehyde-benzoylhydrazone on Amberlite XAD-4 and their determinations by flame atomic

- absorption spectrometry, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 98(2), 179-188.
- Baliza, P.X., Teixeira L.S.G., ve Lemos.V. A., 2009. A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction, *Microchemical Journal*, 93(2), 220-224.
- Box, G.E.P., ve Behnken, D.W., 1960. Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics*, 2, 455-475.
- Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(7), 1177-1233.
- Citak, D., ve Tuzen, M., 2010. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry, *Food and Chemical Toxicology*, 48(5), 1399-1404.
- Ferreira, S.L.C., ve De Brito, C.F., 1999. Separation and preconcentration of cobalt after sorption onto Amberlite XAD-2 loaded with 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol, *Analytical Sciences*, 15(2), 189-191.
- Hejazi, L., Mohammadi, D.E., Yamini, Y., ve Brereton, R.G., 2004. Solid-phase extraction and simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Co, Ni and Cu using partial least squares regression, *Talanta*, 62(1), 183-189.
- Jamali, M.R., Soleimani, B., ve Rahnama, R., 2017. A novel separation/preconcentration procedure using in situ sorbent formation microextraction for the determination of cobalt (II) in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3150-3155.
- Khoddami, N., ve Shemirani, F., 2016. A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples, *Talanta*, 146, 244-252.
- Lemos, V.A., Gama, E.M., ve Da Silva Lima, A., 2006. On-line preconcentration and determination of cadmium, cobalt and nickel in food samples by flame atomic absorption spectrometry using a new functionalized resin, *Microchimica Acta*, 153(3-4), 179-186.
- Lemos, V.A., Santos, J.S., Nunes, L.S., De Carvalho, M.B., Baliza, P.X., ve Yamaki, R.T., 2003. Amberlite XAD-2 functionalized with Nitroso R salt: synthesis and application in an online system for preconcentration of cobalt, *Analytica Chimica Acta*, 494(1-2), 87-95.
- Montgomery, D.C., 1991. *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley Sons Inc., Singapore.
- Safavi, A., Iranpoor, N., Saghir, N., ve Momeni, S., 2006. Glycerol-silica gel: a new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt (II) ion, *Analytica Chimica Acta*, 569(1), 139-144.
- Sivrikaya, S., Imamoglu, M., Yıldız, S.Z., ve Kara, D., 2016. Novel Functionalized Silica Gel for On-line Preconcentration of Cadmium (II), Copper (II) and Cobalt (II) with Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Letters*, 49(7), 943-957.
- Soylak, M., Karatepe, A.U., Elçi, L., ve Doğan, M., 2003. Column preconcentration / separation and atomic absorption spectrometric determinations of some heavy metals in table salt samples using amberlite XAD-1180, *Turkish Journal of Chemistry*, 27(2), 235-242.
- Soylak, M., Kaya, B. ve Tuzen, M., 2007. Copper (II)-8-hydroxquinoline coprecipitation system for preconcentration and separation of cobalt (II) and manganese (II) in real samples, *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 832-837.
- Teixeira Tarley, C.R., Fernandes, F.F., Lucas, P.O., ve Segatelli, M.G., 2011. Enhanced Selectivity and Sensitivity for Flow Injection Spectrophotometric Determination of Cobalt Using Solid Phase Extraction with a 2D Ion-Imprinted Adsorbent, *Analytical Letters*, 44(1-3), 216-231.
- Topuz, B., 2004. Potasyum 2,6-dimetilmorfolin-ditiyokarbamat sentezi ve bazı içeceklerde bakır ve kurşunun FAAS ile tayininde

kullanılması, Yüksek lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 85s.

Topuz, B., ve Macit. M., 2011. Solid phase extraction and preconcentration of Cu (II), Pb (II) and Ni (II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiffbase, *Environmental Monitoring and Assessment*, 173(1), 709-722.

Wang, L., Zhou, J.B., Wang, X., Wang, Z.H., ve Zhao, R.S., 2016. Simultaneous determination of copper, cobalt and mercury ions in water samples by solid-phase extraction using carbon nanotubesponges as adsorbent after chelating with sodiumdiethyldithiocarbamate prior to high performance liquid chromatography, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408 (16), 4445-4453.