

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE
BAZI METALİYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
TÜRENDİRİLMESİ**

Kadriye Özlem SAYGI

Doktora Tezi

Doç. Dr. Mustafa TÜZEN

Kimya Anabilim Dalı

2010

Her hakkı saklıdır

**T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**KATI FAZ EKSTRAKSİYONU VE BİRLİKTE
ÇÖKTÜRME İLE BAZI METALİYONLARININ
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE
TÜRENDİRİLMESİ**

Kadriye Özlem SAYGI

**TOKAT
2010**

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Mustafa TÜZEN danışmanlığında, Kadriye Özlem SAYGI tarafından hazırlanan bu çalışma 13/04/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Hasan CESUR

Üye: Doç. Dr. Mustafa TÜZEN

Üye: Doç. Dr. Hayati SARI

Üye: Doç. Dr. Durali MENDİL

Üye: Yrd.Doç. Dr. İbrahim TÜRKEKUL

İmza:

İmza:

İmza:

İmza:

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

04/08./2010.)



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Kadriye Özlem SAYGI

ÖZET

Doktora Tezi

KATI FAZ EKSTRAKSİYONU VE BİRLİKTE ÇÖKTÜRME İLE BAZI METAL İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TÜRLENDİRMESİ

KADRIYE ÖZLEM SAYGI

Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

KİMYA Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. MUSTAFA TÜZEN

Bu tez çalışmasında, çeşitli çevresel örneklerde eser metal iyonlarının AAS ile tayini için birlikte çöktürme ve katı faz ekstraksiyonuna dayalı üç farklı zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Mikroorganizma tutturulmuş Diaion HP 2MG reçinesinde As(III) ve As(V) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile türlemesi araştırıldı. Mikroorganizma olarak *Alternaria solani* kullanıldı. Yöntem de As(III) iyonları optimize edilen pH'7 de 1 M HCl ile elüe edilip kantitatif olarak geri kazanıldı. Geliştirilen yöntem bazı su ve çevre örneklerine uygulandı. Arsenik iyonları hidrür oluşturmali AAS ile tayin edildi. Yöntemin bağıl standart sapması % 7 ve bağıl hatası % 4' ün altında bulundu. Zenginleştirme faktörü 35 ve As(III) için gözlenebilme sınırı ise 11 ng/L' dir. Diğer yöntemde çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılarak bakır, kurşun, kadmiyum, çinko, nikel ve kobalt iyonları APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) ligandı ile şelatları halinde pH' 2 de kantitatif olarak geri kazanıldı. Elüent olarak asetonda 1 M HNO₃ kullanıldı. Metal iyonları alevli AAS ile tayin edildi. Gözlenebilme sınırı Cu: 0,30 µg/L, Cd: 0,45 µg/L, Pb: 0,60 µg/L, Zn: 0,35 µg/L, Ni: 0,57 µg/L, Co: 0,40 µg/L olarak bulundu. Yöntemin bağıl standart sapması % 5 'in altında bulundu. Zengileştirme faktörü 80' olarak bulundu. Optimize edilen yöntem su, gıda ve bütün örneklerine uygulandı. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak yapılan üçüncü çalışmada ise taşıyıcı element kullanmadan % 0,1' lik 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) ile Cr(III) ve Cr(VI)'nın türlemesi incelendi. Cr(III) iyonları pH'8 de kantitatif olarak geri kazanılırken, Cr(VI) iyonları % 10 geri kazanıldı. Toplam krom konsantrasyonu, Cr(VI) nın 0,5 mL derişik H₂SO₄ ve 0,5 mL etanol eklenerek Cr(III)'e indirgenmesiyle bulundu. Cr(VI) konsantrasyonu, toplam kromdan Cr(III)'ün

ıkarılmasıyla hesaplandı. Cr(III)'ün gözlenebilme sınırı 0,67 µg/L ve zenginleştirme faktörü ise 50' dir. Bağıl standart sapma % 8' in altında bulundu. Krom iyonları alevli AAS ile tayin edildi. Yöntem bazı su ve gıda örneklerine uygulandı.

2010, 120 Sayfa

Anahtar kelimeler: Arsenik, Krom, Eser Element, Türleme, Biosorpsiyon, Katı Faz Ekstraksiyonu, Diaion HP 2MG, ok Duvarlı Karbon Nanotüp, Birlikte  kt rme, AAS, HGAAS.

ABSTRACT**Ph.D. Thesis****ENRICHMENT AND SPECIATION OF SOME METAL IONS BY SOLID PHASE
EXTRACTION AND COPRECIPITATION****KADRIYE ÖZLEM SAYGI****Gaziosmanpasa University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. MUSTAFA TÜZEN**

In this study, three different preconcentration methods were developed based on coprecipitation and solid phase extraction for determination of some trace metal ions in various environmental samples. Speciation of As(III) and As(V) ions on microorganisms immobilized on Diaion HP 2MG were investigated by solid phase extraction. *Alternaria solani* was used as microorganisms. In this technique, As(III) ions were quantitatively retained at pH 7 and then it was eluted with 1 M HCl. Developed method was utilized for determination of some water and environmental samples. Arsenic ions were determined by HGAAS. The method has a relative standard deviation (RSD) of 7 % and relative error (RE) under the 4 %. Enrichment factor (EF) was 35 and the detection limit (DL) for As(III) is 11 ng/L. In the another column technique, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni and Co ions were quantitatively retained as their APDC chelate forms on the multi walled carbon nanotubes at pH 2. It was eluted with 1 M HNO₃ in acetone. Metal ions were determined by FAAS. The detection limits were found Cu: 0,30 µg/L, Cd: 0,45 µg/L, Pb: 0,60 µg/L, Zn: 0,35 µg/L, Ni: 0,57 µg/L, Co: 0,40 µg/L. RSD was found less then 5 %. The EF was found as 80. The optimized method was applied for water, food and tobacco samples. The speciation of Cr(III) and Cr(VI) was investigated using coprecipitation method with 0,1% 4-(2-thiazolylazo) resorcinol(TAR) without carrier element. Cr(VI) metal ion was recovered 10 %, while Cr(III) metal ion was quantitatively recovered at pH 8. The concentration of total chromium was found reducing of Cr(VI) to Cr(III) by 0,5 mL concentrated H₂SO₄ and 0,5 mL ethanol. The concentration of Cr(VI) was calculated by subtracting the total chromium plus Cr(III) concentration. Detection limit of Cr(III) was 0,67 µg/L and the enrichment factor was 50, respectively. Relative standard deviation (RSD) was found

under 8 %. Chromium ions were determined by flame AAS. The method was applied to some water and food samples.

2010, 120 pages

Key Words: Arsenic, Chromium, Trace Element, Speciation, Biosorption, Solid Phase Extraction, Diaion HP 2MG, Multi Walled Carbon Nanotube, Coprecipitation, AAS, HGAAS.

TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarım boyunca benden bilgi ve desteğini esirgemeyen beni bu çalışmalara yönlendiren tez danışmanım Doç. Dr. MUSTAFA TÜZEN'e,
Yardım ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. MUSTAFA SOYLAK'a
Grup arkadaşlarım Dr. ÖZGÜR DOĞAN ULUÖZLÜ, Arş. Gör. DEMİRHAN ÇITAK,
ESRA MELEK'e
Mikroorganizmayı üreten Yrd. Doç. Dr. İSA KARAMAN'a
GOP Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü yöneticileri ve bana manevi destek veren tüm öğretim üyelerine,
Rahmetli anne ve babama, Sevgili kardeşime, ailemin diğer fertlerine,
Bana her zaman güç veren, anlayış gösteren canım kızlarım ELİF SUDE ve ZEYNEP'e
Daima yanımda beni destekleyen sevgili eşim Yrd. Doç. Dr. SALİH SAYGI'ya
Sonsuz içten teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. ESER ELEMENTLERİN AYRILMASI, ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ ..	5
2.1.1.Sıvı-Sıvı Özütleme Yöntemi.....	6
2.1.2. Elektroliz Yöntemi.....	6
2.1.3. İyon Değiştirme Yöntemi	7
2.1.3.1. İyon Değiştiricilerin Yapılarına Göre Sınıflandırılmaları	7
2.1.3.2. İyon Değiştiricilerin Fonksiyonel Gruplara Göre Sınıflandırılmaları	8
2.1.4. Uçuculaştırma Yöntemi	9
2.1.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi	9
2.1.6. Katı Faz Özütlemesi.....	12
2.1.6.1. Çalkalama (Batch) Tekniği.....	15
2.1.6.2. Süzme Tekniği	16
2.1.6.3. Kolon Tekniği	16
2.2. Karbon Nanotüpler	18
2.2.1. Karbon Nanotüple Yapılan Ayırma ve Zenginleştirme Çalışmaları	21
2.3. Türleme ve Önemi	21
2.4. Biyosorpsiyon	23
2.5.1. Biyosorpsiyon İle İlgili Yapılan Çalışmalar	24
2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi ile Yapılan Ayırma-Zenginleştirme Çalışmaları	26
2.6.1. Krom.....	27
2.6.2. Arsenik.....	31
2.6.3. Bakır.....	37
2.6.4. Nikel.....	38
2.6.5. Kobalt.....	39
2.6.6. Kurşun.....	39
2.6.7. Kadmiyum	40
2.6.8. Çinko	41
2.7. Spektroskopik Teknikler.....	42
2.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	42
2.7.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları	42
2.7.3. Atomik Absorpsiyon Cihazının Blok Diyagramı	44
2.7.3.1. Işın Kaynağı.....	44
2.7.3.2. Monokromatörler	46
2.7.3.3. Dedektörler	46
2.7.3.4. Atomlaştırıcılar	46
2.7.4. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Alevli AAS).....	47
2.7.5. Hidrür Oluşturmalı AAS.....	49
2.7.6. Soğuk Buhar AAS	49

2.7.7. Elektrotermal Atomlaştırıcı	49
2.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Nicel Analiz	49
2.8.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	50
2.8.2. Standart Ekleme Yöntemi	50
2.9. AAS'nin Analitik Performansı İle İlgili Terimler	51
2.9.1. Duyarlık	51
2.9.2. Kesinlik	52
2.9.3. Doğruluk	52
2.9.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)	52
2.9.5. Tayin Sınırı (TS)	53
2.9.6. Çalışma Aralığı	53
2.9.7. Varyans	53
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	54
3.1. Cihazlar	54
3.2. Reaktifler	55
3.2.1. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler	55
3.3. Laboratuarda Kullanılan Malzemelerin Temizlenmesi	58
3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu ile Kolon Çalışmaları	58
3.4.1. Kolonun Hazırlanması	58
3.5. Su Örneklerinin Alınması ve Muhafaza Edilmesi	59
3.6. Katı Örneklerin Alınması ve Hazırlanması	60
3.7. Mikrodalga İle Çözme İşlemi	60
3.7.1. Örneklerin Mikrodalga İle Çözülmesi	60
3.8. Kullanılan Yöntemler	61
3.8.1. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Arsenik Türlemesi	61
3.8.1.1. <i>Alternaria Solani</i> 'nin Hazırlanması	61
3.8.1.2. Diaion HP 2MG Reçinesi	61
3.8.1.3. Katı Faz ekstraksiyonu Kolonunun Hazırlanması	62
3.8.1.4. Model Çözeltinin Hazırlanması	62
3.8.1.5. Test Çalışması	62
3.8.2. Türleme Çalışması İçin Deneysel Şartların Belirlenmesi	63
3.8.2.1. pH 'nın Etkisi	65
3.8.2.2. Elüent Türü ve Hacmin Etkisi	66
3.8.2.3. Mikroorganizma Miktarının Etkisi	67
3.8.2.4. Örnek Hacmin Etkisi	68
3.8.2.5. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi	69
3.8.2.6. Yabancı İyonların Etkisi	69
3.8.2.7. Yöntemin Tayin Kapasitesi	71
3.8.2.8. Toplam Arsenik Tayini	71
3.8.2.9. Yöntemin Analitik Performansının Bulunması	71
3.8.2.10. Su Örneklerinin Analizi	72
3.9. Karbon Nanotüp Kullanılarak Yapılan Katı Faz Ekstraksiyonu Çalışması	77
3.9.1. Kolonun Hazırlanması	77
3.9.2. Ligantın Hazırlanması	78
3.9.3 Model çalışmaları	78
3.9.4. Deneysel Değişkenlerin Optimizasyonu	79
3.9.4.1. pH 'nın Etkisi	79
3.9.4.2. Karbon Nanotüp Miktarının Etkisi	80

3.9.4.3. Elüent Tipi ve Hacminin Etkisi	80
3.9.4.4. APDC Miktarının Etkisi	81
3.9.4.5. Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi.....	81
3.9.4.6. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi	82
3.9.4.7. Yabancı İyonların Etkisi	82
3.9.4.8. Yöntemin Analitik Performansının Bulunması	84
3.9.4.9. Adsorpsiyon Kapasitesi	84
3.9.4.10. Yöntemin Analitik Uygulamaları	85
3.9.4.11. Yöntemin SRM'lere ve Bazı Gerçek Numunelere Uygulanması.....	88
3.10. Birlikte Çöktürme ile Krom Türlemesi.....	91
3.10.1. Model Çözeltilerin Hazırlanması	91
3.10.2. 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol (TAR)	91
3.10.3. Test Çalışması.....	91
3.10.3.1. pH 'nın Etkisi	92
3.10.3.2. Ligant Miktarının Etkisi.....	93
3.10.3.3. Örnek Hacminin Etkisi	94
3.10.3.4. Yabancı İyonların Etkisi	94
3.10.3.5. Cr(VI) İyonunun Cr(III)'e İndirgenmesi ve Toplam Krom Tayini.....	97
3.10.3.6. Yöntemin Analitik Performansı.....	97
3.10.3.7. Yöntemin Standart Referans Maddelere ve Gıda Örneklerine Uygulanması	100
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	102
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	121

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	:Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	:Atomik Emisyon Spektroskopisi
APDC	:Amonyum Prolidin Ditiyokarbamat
EBL	:Elektrotsuz Boşalım Lambası
FAAS	:Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GFAAS	:Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
HPLC	:Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP-MS	:İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	:İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
OKL	:Oyuk Katot Lambası
SRM	:Standart Referans Madde
UV-VIS	:Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi
M	:Molarite
L	:Litre
g	:Gram
µg	:Mikrogram
µm	:Mikrometre
ng	:Nanogram
µL	:Mikrolitre
°C	:Santigrat derece

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Katyonik iyon değiştirici reçine örneği	8
Şekil 2.2. Elektron mikroskobu ile çekilmiş karbon nano tüp görüntüsü.....	18
Şekil 2.3. Karbon nanotüp	19
Şekil 2.4. Karbon nanotüp a) çok duvarlı b) tek duvarlı	20
Şekil 2.5. Asidik çözeltilerdeki krom türlerinin Frost diyagramları.....	28
Şekil 2.6. Son yıllarda Cr(VI) ve/veya Cr(III) ‘ ün tayini için başvuru teknikler ve yüzdeleri.....	30
Şekil 2.7. Biyometilleme yoluyla İnorganik arseniğin organik arseniğe yükseltgenme ve indirgenme basamakları.....	34
Şekil 2.8. pH nın fonksiyonu olarak As(III) türleri.	35
Şekil 2.9. pH nın fonksiyonu olarak As(VI).....	36
Şekil 2.10. AAS blok diyagramı.....	44
Şekil 2.11. Oyuk katot lambası.....	45
Şekil 2.12. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti.....	45
Şekil 2.13. Alevli AAS cihazının gösterimi.	47
Şekil 2.14. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	48
Şekil 2.15. Standart ekleme yöntemi	51
Şekil 3.1. Kolon çalışmalarında kullanılan mini kolon	59
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan mikrodalga sistemi.....	60
Şekil 3.3. Diaion HP 2MG reçinesi	62
Şekil 3.4. Arsenik türleme işlem sırası	64
Şekil 3.5. pH nın arsenik türlerine etkisi	65
Şekil 3.6. Elüent türünün geri kazanma verimine etkisi	66
Şekil 3.7. Elüent hacminin geri kazanma verimine etkisi	67
Şekil 3.8. Mikroorganizma miktarının geri kazanma verimine etkisi	68
Şekil 3.9. Geri kazanıma örnek hacminin etkisi	69
Şekil 3.10. Metallerin karbon nanotüplere tutunma görüntüsü	77
Şekil 3.11. Amonyum pirolidin ditiyokarbamat(APDC) molekülü.....	78
Şekil 3.12. pH’nın geri kazanıma etkisi.....	79
Şekil 3.13. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi.....	81
Şekil 3.14. TAR molekülü	91
Şekil 3.15. pH’nın geri kazanıma etkisi.....	92
Şekil 3.16. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi.....	93
Şekil 3.17. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi	94

TABLOLAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Arsenik türleri için pKa değerleri.....	35
Tablo 3.1. Elementlerin AAS' de çalışma şartları	55
Tablo 3.2. As(III)'ün geri kazanımına yabancı iyonların etkisi.....	70
Tablo 3.3. Test çözeltisindeki toplam arsenik tayini (hacim:50 mL, N=4).....	73
Tablo 3.4. Bazı doğal su örneklerindeki As(III), As(V) türleri ve toplam arsenik miktarlarına (örnek hacmi: 250 mL, son hacim: 10 mL, N=4).....	74
Tablo 3.5. Standart referans madde ve çeşitli örneklerdeki toplam arsenik miktarı (N=4).....	75
Tablo 3.6. Son yıllarda arsenik türlemesi ile ilgili çalışmalarla mevcut çalışmanın karşılaştırılması.....	76
Tablo 3.7. Çeşitli elüentlerin geri kazanıma etkisi.....	80
Tablo 3.8. Yabancı iyonların geri kazanım değerlerine etkisi (N=3).....	83
Tablo 3.9. Çalışmada yer alan analitlerin analitiksel karakteristikleri.....	84
Tablo 3.10. Yöntemin çeşitli su örneklerine ekleme yapılarak uygulanması (N=4).....	86
Tablo 3.11. Yöntemin standart referans maddelere uygulanması (N=4).....	88
Tablo 3.12. Yöntemin çeşitli örneklere uygulanması (N=4).....	89
Tablo 3.13. Literatürdeki benzer çalışmalar ile bu çalışmanın karşılaştırılması.....	90
Tablo 3.14. Cr(III)'ün geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi (N=3).....	96
Tablo 3.15. Toplam krom tayini (hacim: 50 mL, N=4)	97
Tablo 3.16. Çeşitli su örneklerindeki C(III) ve Cr(VI) türlerinin tayini (örnek hacmi:100 mL, N=4).....	99
Tablo 3.17. Referans maddeler ve gıda örneklerindeki toplam krom miktarı (N=4).....	100
Tablo 3.18. Son zamanlarda bu konuyla ilgili yapılmış olan çalışmalar.....	101

1. GİRİŞ

Ağır metallerin ticari ve endüstriyel kullanımının her geçen gün artmasına bağlı olarak canlı dokusunda birikmesi endişeye sebep olmaktadır. Çevre kirliliğinin de esas sebeplerinden biri olan ağır metaller, doğal olarak (erozyon, sel, volkanik patlamalar) yada insan aktivitelerinden (madencilik, döküm sanayi, fosil yakıtların yanması, metallerin endüstride kullanımı, elektronik sanayi) kaynaklanmaktadır. Doğada çeşitli formlarda bulunan ağır metaller yüksek konsantrasyonda alındığı zaman canlıların biyolojik yapısı üzerinde ciddi şekilde tahribatlara neden olabilmektedir. Bazı ağır metallere uzun süre maruz kalınması halinde kanser vakaları görülebilir hatta yüksek dozda alınması durumunda ölümlerle sonuçlanabilir. Normal insan dokularında 40'tan fazla element vardır. Bunlardan organizmada metabolik role sahip olanlarına gerekli elementler denir. İnsan dokusunda temel düzeyde bulunan elementler kalsiyum, fosfor, sodyum, klor, kükürt ve magnezyumdur (Anonim, 2010; Altundağ, 2007).

Eser elementler canlı organizma açısından üç esas sınıfa ayrılabilirler Gerekli eser elementler bakır, mangan, krom, kobalt, vanadyum, selenyum, demir ve çinkodur. Gerekli olmayan, tedavi amacıyla kullanılan eser elementler alüminyum, altın, bizmut, lityum, galyum ve platindir. Gerekli olmayan toksik elementler ise kurşun, kadmiyum, gümüş, nikel, arsenik, civa, antimon, tellür ve titandır (İnce, 2005).

Bütün eser elementlerin hem gerekli hem de organizmada izin verilen konsantrasyonun üzerinde toksik ve kanserojen etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Gerekli eser elementler enzim metal komplekslerinde aktivatör olarak veya metallo enzimlerin gerekli bileşeni olarak görev yaparlar. Gerekli olmayan veya canlı organizma tarafından alındığında toksik etki gösteren eser elementler, canlı organizma için gerekli elementlerin enzim sistemindeki fonksiyonel işleyişini etkilemektedir. İnsan vücudundaki eser element miktarı bireyin yaşadığı bölgenin şartlarına, günlük alınan gıdalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Duran ve ark., 2009).

Enstrümantal analizde kullanılan cihazlarda büyük gelişmeler olmasına rağmen çok düşük konsantrasyonlarda bulunan eser elementlerin doğrudan tayinlerinde oldukça zorluklar yaşanmaktadır. Çeşitli atıklar, su, çevre ve gıda örneklerinde eser element

tayinlerinin matriks etkisi ve analitin derişiminin çok düşük olmasından dolayı hassas ve doğru olarak yapılmasında bazı zorluklar bulunmaktadır. Enstrümantal olarak yapılan bir analiz işleminde alınan eser element sinyalinin matriks etkisinden dolayı artması yada azalması mümkün olabilmektedir. Bu problemin çözülebilmesi için eser elementin matriks ortamından daha basit bir ortama alınarak, derişimi artırılmalıdır. Eser elementlerin matriks ortamından alınmasına ayırma, derişimin artırılması işlemine de zenginleştirme denir (Aydın, 2008).

Eser elementlerin analizinde ön derişirme ve ön ayırma işlemleri arasında sıvı-sıvı özütleme (El-Shahawi ve ark., 2007; Ghiasvand ve ark., 2005), katı-sıvı özütleme (Duan ve ark., 2005; Saraçoğlu ve Elçi 2002), birlikte çöktürme (Peker ve ark., 2007; Duran ve ark., 2009; Karatepe ve ark., 2010), elektro biriktirme, iyon değıştirme, uçuculaştırma gibi yöntemler literatür çalışmalarında yaygın olarak bulunmaktadır. Bu yöntemlerden birlikte çöktürme ve katı faz özütleme, eser elementlerin ayırma ve zenginleştirmelerinde yaygın uygulama alanı olan teknikler arasındadır (Baytak 2003).

Eser elementlerin zenginleştirmesinde kullanılan katı faz özütleme yöntemi, basit, ucuz ve hızlı olması, daha az organik madde kullanılması, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesi ve büyük örnek hacimleri ile çalışılabilme avantajı sağladığından dolayı, çok kullanılan teknikler arasındadır (Zhang ve ark., 2007; Matúš ve ark., 2009; Chwastowska ve ark., 2005; Soylak ve Tüzen, 2006). Bu yöntemde, bir kolon içerisinde sabit faz olarak kullanılan katı fazın üzerinden örnek çözeltisi geçirilerek kolon dolgu maddesi üzerinde tutunması sağlanır. Katı faz tarafından adsorplanan maddeler, elüent diye adlandırılan uygun bir çözücünün kolondan geçirilmesi ile geri alınır. Genel olarak katı faz özütleme yönteminin esası, iyon değıştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanmaktadır.

Eser elementlerin ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında çöktürücü bir reaktif ve taşıyıcı iyon ile birlikte çöktürme yöntemi de yaygın olarak uygulanmaktadır. Çok küçük miktarlardaki eser elementler bilinen çöktürme yöntemleri kullanılarak kantitatif olarak çöktürülemez. Bunun için çöktürücü bir reaktife ihtiyaç vardır. (Çıtak ve ark., 2009; Baysal ve ark., 2008; Soylak ve Önal, 2006). Bu çöktürme işlemi sırasında

kantitatif sonuçlar elde edebilmek için bazı taşıyıcı elementler de çöktürücü reaktifin yanında zaman zaman kullanılır. Bu yöntem oluşturulan çökelek üzerindeki analitin toplanması ve daha sonrada dekantasyonla ayrılan çökeleğin çözülerek uygun bir analiz tekniği ile tayin edilmesine dayanmaktadır. Eser elementlerin çökelek oluşturularak toplanması karışık kristal oluşumu, hapsetme ve yüzey adsorpsiyonu olmak üzere üç farklı yöntemle sağlanabilir.

Birlikte çöktürme yöntemi basit, hızlı ve birden fazla analitin bir arada zenginleştirilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntemde çökeleklerin ayrılması süzme, santrifüjleme ve membran filtrelerle süzme şeklinde yapılmaktadır.

Eser elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşlenmiş plazmalı–atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşlenmiş plazmalı-kütle spektrometresi (ICP-MS), x-ışınları floresans (XRF) spektrometresi, UV-görünür spektrofotometresi ve florimetre gibi spektral aletlerin yanı sıra voltametri ve potansiyometri gibi elektroanalitik yöntemler de kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, özellikle eser miktarlardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde analizi yapılacak elementler, bilinen derişimde çözelti olarak kullanılarak, kalibrasyon doğrusu veya standart ekleme doğrusu oluşturularak tayin edilebilmektedir. Çevre sağlığı ve kalite kontrol amacıyla içme, kaynak, nehir, göl, deniz, fabrika atık sularında ve gıda örneklerinde eser element analizleri oldukça fazla kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, bulundukları ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi amaçlanarak iki farklı yöntem esas alındı. Bu zenginleştirme çalışmalarından birincisi katı faz ekstraksiyonu yöntemidir. Bu yöntemle iki farklı çalışma yapıldı. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile yapılan çalışmanın birincisinde *Alternaria solani* yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi dolgulu kolonda arsenik türlemesi, diğerinde ise karbon nanotüp dolgulu mini kolonda amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC)' in ligant olarak kullanılmasıyla Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II),

Ni(II) ve Co(II) iyonları tayin edildi. İkinci zenginleştirme çalışmasında ise krom iyonlarının taşıyıcı element kullanmadan % 0,1' lik 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) ligantı ile birlikte çöktürülerek türlemesi yapıldı. Bu çalışmalarda arsenik türlemesi hidrür oluşturmali AAS ile diğerleri ise alevli AAS ile tayin edildi. Geliştirilen ve optimize edilen bu yöntemler çeşitli su, gıda örneklerine ve diğer bazı örneklerin dışında sertifikalı standart referans maddelere de uygulandı.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Eser Elementlerin Ayrılması, Zenginleştirilmesi ve Tayini

Genel olarak % 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığında eser, % 10^{-6} dan daha küçük derişimlerde ultra eser olarak tanımlanan eser elementler fizik, kimya, biyoloji, tıp, ilaç, çevre ve ileri teknolojik alanlarda oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca bu alanlarda kalitatif ve kantitatif miktar tayinleri ile ilgili çalışmalar Analitik Kimya açısından da son yıllarda büyük kabul görmektedir (Baytak, 2003).

Analitik kimyada eser elementlerin tayini için elektroanalitik, kromatografik ve çok yaygın olarak da spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, eser metaller; gıda örneklerinde, atmosfere ait maddelerde, su ve toprak gibi çevre örneklerinde tayin edilmektedir (Soylak ve ark., 2010). FAAS, ETAAS, ICP-OES ve ICP-MS teknikleri gibi analitik tekniklerin hassaslığı ve seçiciliğine rağmen, eser metallerin ayırma ve zenginleştirilmesi, düşük konsantrasyonlu çevre örneklerinde ve yüksek matriks girişimlerinde önemli bir gereksinimdir (Chen ve ark., 2007).

Analiz öncesi yapılan ön işlemler; numunenin çözülmesi, bileşenlerin ayrılması, eser elementlerin deriştirilmesi ve uygun ortama alınmasıdır. Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanması zenginleştirme yöntemleri olarak tanımlanmaktadır (Aydın, 2008).

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve zenginleştirme işlemlerinin avantajları şunlardır: Eser element konsantrasyonu artırılarak yöntemin tayin kapasitesinin artırılması sağlanır. Eser elementler daha uygun ortama alındığından ortamdan gelebilecek girişimler giderilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir. Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortama (matriks içinden) alındığından

standart ve numune ortamını benzetmek kolaylaştırır. Bozucu etki gösteren ortam uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır ve seçimlilik artar (İnce, 2005).

Eser elementlerin analizlerinde kullanılan başlıca ayırma ve zenginleştirme yöntemleri aşağıda verilmiştir.

2.1.1.Sıvı-Sıvı ztleme Yöntemi

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi basit ve hızlı bir yöntem olması nedeniyle n deriştirme ve ayırma işlemlerinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntemde, sulu fazda bulunan eser metaller şelatları ya da iyon çifti komplekslerine çevrilerek organik faza alınır.

Bu yöntem iki ayrı uygulama ile yapılır. Birincisinde ana bileşen organik faza alınırken eser elementler sulu fazda kalır. İkinci yöntemde ise eser elementler şelatları ya da değişik kompleksleri halinde organik faza alınır. Genellikle daha çok ikinci yol tercih edilir. Organik faza alınan eser elementlerin analiz edilmeden önce yeniden sulu faza alınmaları gerekir ve bu işleme geri özütleme denir. Bu yöntem de seçimlilik; pH, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerle sağlanır (El-Shahawi ve ark., 2007; Ghiasvand ve ark., 2005).

2.1.2. Elektroliz Yöntemi

Bu yöntemde örnek içinde bulunan eser miktardaki metaller uygun şartlarda katı bir çalışma elektrodu üzerinde elektroliz yoluyla toplanır ve daha sonra küçük bir hacim içine sıyrılarak zenginleştirme sağlanır. Genellikle alışma elektrodu olarak Pt, Pt alaşımları ve karbon çubuk kullanılır. Elektrolit türü, örnek bileşimi, elektrot türü ve elektroliz hcreti ve diğer bazı deneysel parametreler tayin edilecek elementin elektrolizle toplanmasına etki eder. Elektroliz 1-2 A'lık akım ve 5-20 V'luk gerilimle gerçekleştirilir.

Elektrot üzerinde toplanmış olan metaller anodik sıyırma ya da fiziksel ve kimyasal işlemlerle çözülerek ayrılır (El Mhammedi ve ark., 2009).

2.1.3. İyon Değiştirme Yöntemi

Bu yöntem çözelti içinde bulunan iyonların, temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirerek dengeye gelmesi esasına dayanır. Örnek çözeltisi iyon değiştirici reçineden geçirilirken analit iyonları reçinede tutunmalı, matriks tutunmamalıdır. Böylece seçimli olarak bir ayırma sağlanır.

Genellikle iyon değiştirici reçineler toz halinde, gözenekli, çözünmeyen, polimerik bileşiklerdir. Bu bileşikler sağlam bağlı organik fonksiyonel guruplar içerirler. Katyon değiştiren reçinelere katyonik reçine, anyon değiştiren reçinelere de anyonik reçine denir.

İyon değiştiriciler aynı zamanda adsorban madde olarak tanımlanırken yapılarına, fonksiyonel gruplarına ve şekillerine göre sınıflandırılırlar (Wang ve Hansen, 2000; Sabarudin ve ark., 2007; Aydın, 2008).

2.1.3.1 İyon Değiştiricilerin Yapılarına Göre Sınıflandırılmaları

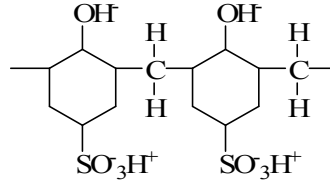
1) Doğal İyon Değiştiriciler: İnorganik iyon değiştiriciler olarak adlandırılırlar. Doğada iyon değişimi yapma yeteneğine sahip birçok madde yer alır. Bunları silikat (kil) mineralleri ve zeolitler oluşturur. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri silikat minerallerine göre çok daha fazladır (Şeren, 2000).

2) Sentetik İyon Değiştiriciler: Organik iyon değiştiricilerdir. Bunlar suda ve birçok organik çözücüde hiç çözünmeyen, yapılarında sayılamayacak kadar çok anyon veya katyon taşıyan büyük moleküllü maddelerdir. Daha çok polimerler şeklindedir. Bunlar hem katyon, hem anyon hem de seçici iyon değiştirmede kullanılır. Yapılarında bulunan gruplar genel olarak R-COOH ve R-SO₃H' dir.

Organik esaslı adsorbanlar, polimerik olanlar ve polimerik olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Polimerik olanlar, bütün pH aralıklarında kullanım imkânına sahiptirler.

2.1.3.2 İyon Değiştiricilerin Fonksiyonel Gruplara Göre Sınıflandırılmaları

a. Katyonik İyon Değiştiriciler: Katyonik iyon değiştiriciler kuvvetli asit katyon değiştirici ve zayıf asit katyon değiştirici olmak üzere iki sınıfta incelenir. Bunlar $-\text{SO}_3^-$, COO^- , $-\text{PO}_3^-$, $-\text{HPO}_2^-$, $-\text{AsO}_3^{2-}$ gibi grupları taşıyan reçinelerdir (Karatepe, 2006; İnce, 2005) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Katyonik iyon değiştirici reçine örneği

b. Anyonik İyon Değiştiriciler: Bu tip reçinelerde fonksiyonel iyon grupları bazik yapıdadır ve etraflarında pozitif yüklü bir alana sahiptirler. $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ gibi zayıf baz amino gruplarına ve $=\text{N}^+$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $=\text{P}^+$, $=\text{S}^+$ gibi kuvvetli baz gruplarına sahip olan reçinelerdir

c. Amfoter İyon Değiştiriciler: Hem kuvvetli asidik hem de kuvvetli bazik fonksiyonel grupları birlikte içeren reçinelerdir.

d. Özel İyon Değiştiriciler: Sulu çözeltilerden belli bir iyonu diğer iyonlara göre daha iyi tutan veya onlara öncelik tanıyan özel reçinelerdir. Bunlara seçici veya spesifik iyon değiştiriciler de denir.

Reçine üzerinde tutunan eser elementler daha küçük hacimli ikinci bir faza alınarak deriştirilmiş olur. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirme yöntemi kullanılacaksa; iyon değiştirici, analit için seçimlilik göstermeli, iyon değiştirme kapasitesi yüksek olmalı, iyon değiştirme hızlı gerçekleşmeli ve dengeye çabuk ulaşmalıdır. İyon değiştirme dengesi tersinir olmalı, reçine inert özellik taşımalıdır. Isı ile bozulmamalı, su ile şişme göstermemelidir (Karatepe, 2006; Sabarudin ve ark., 2007).

2.1.4. Uçuculaştırma Yöntemi

Bilinen en eski analitik zenginleştirme yöntemlerinden birisidir. Bu yöntemin uygulanabilir olması için matriksle eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Yöntem ya matriksin uçuculaştırılması ya da eser elementin uçuculaştırılmasıyla gerçekleştirilir. Prensip olarak hangisinin uçuculuğu fazla ise o uçuculaştırılır.

Genelde metalik özellik göstermeyen elementlere ve yüksek buhar basıncı gösteren element veya halojenin, hidrojen ve oksijenle yapmış oldukları komplekslere uygulanır. Ana bileşenin uçuculaştırılması yönteminde eser elementlerin deriştirilmesi için fazla kimyasal reaktife ihtiyaç duyulmaz (Baytak, 2003).

2.1.5. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yönteminin esası, organik veya inorganik karakterli, büyük yüzey alanına sahip çökelek oluşturulup, oluşturulan çökelek üzerinde analitin adsorplanmasıdır. Genellikle kullanılan inorganik çökelekler şelat kompleksleridir (Baytak 2003).

Örnek çözeltisine santrifüjle ya da süzme ile kolaylıkla ayrılabilen miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeterli oranda çöktürücü reaktiften eklenmesi gerekir. Çöktürücü reaktif olarak daha çok suda zor çözünen metal şelatları oluşturan organik karakterli çöktürücüler kullanılmaktadır (Aydın, 2008).

Birlikte çöktürme, normal koşullarda katı faz oluşturmeyen bir maddenin başka bileşiğin çökeleğinin içine taşınması ile gerçekleşir. Eser haldeki bileşenlerin toplayıcı yüzeyinde birikmesi, hapsolma, adsorpsiyon, karışık kristalleşme ve kimyasal bileşik oluşturma gibi durumlardan herhangi birisi ya da bir kaçını aynı anda gerçekleştirebilir. Bu işlemde bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, birlikte çöken elementin durumu, eklenen çöktürücü reaktifin hızı ve sırası, çökeleği oluşturma işlemi, asitlik durumu, zaman ve sıcaklık gibi özellikler etkilidir (Çıtak ve ark., 2009; Baysal ve ark., 2008; Aydın, 2008).

Birlikte çöktürme ile ilgili literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir. Saraçoğlu ve ark., (2002), bazı sediment, idrar ve diyaliz örneklerindeki kadmiyum, demir, kobalt, krom, bakır, mangan, nikel ve kurşunu samaryum hidroksitle çöktürmüşler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir.

Duan ve ark., (2003), çoklu element zenginleştirilmesi için iyi bir seçim olan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile TeO_2 'i beraber kullanarak Bi, Sn, Pb, In, Tl, Cd, Cu, Co, Ni, Zn, Ti, Be ve Zr elementlerini birlikte çöktürmüş ve ICP-MS cihazı ile tayin yapmışlardır. Elementlerin çoğu için gözlenebilme sınırı yaklaşık olarak $0.15 \mu\text{g/L}$ bulunmuştur.

Elçi ve ark., (2003), hegzametilenamonyum tuzu –hegzametilenamonyum tuzu (HMDTC–HMA) ile Cr(III), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Bi(III), Au(III), Co(II) ve Zn(II) elementlerini taşıyıcı element kullanmadan birlikte çöktürerek alevli AAS ile tayin yapmışlardır. Yöntemi tekstil fabrikası atık sularına, sediment örneklerine ve metalik çinko parçalarına uygulamışlardır.

Krishna ve ark., (2004), krom(III) türlerini naftalinle kompleks oluşturmuş olan potasyum etil ksantat ile pH 2,5' ta çöktürerek alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırı $0.5 \mu\text{g/L}$, zenginleştirme faktörü de 100 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem atık sulardaki kromu türlendirerek tayin etmeyi hedeflemiştir.

Soylak ve ark., (2005), idrar , toprak ve su örneklerinde bulunan bakır, mangan, kobalt, krom, demir ve kurşunu erbiyum hidroksitle çöktürerek alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Zenginleştirme faktörü 25-50 arasında bulunmuştur.

Soylak ve Erdoğan (2006), rubenik asitle birlikte taşıyıcı element olarak Cu(II) kullanılarak Pb(II), Fe(III), Cd(II), Au(III), Pd(II) and Ni(II) elementlerini pH 7' de çöktürerek alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Ni(II), Cd(II), Fe(III) and Pd(II)için zenginleştirme faktörü 25, Au(III) ve Fe(III) için ise 75 değerleri bulunmuş ve geliştirilen yöntem çeşitli toprak ve su örneklerine uygulanmıştır.

Peker ve ark., (2007), disporsiyum hidroksitle birlikte çöktürme yöntemiyle bazı elementleri zenginleştirmişlerdir. En yüksek geri kazanımı pH 11' de elde ettikleri için çalışmanın pH 'sını 11 olarak seçmişlerdir. Doğal su ve sofr tuzlarındaki Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ve Mn(II)' ı disporsiyum hidroksitle çöktürerek grafit fırınlı AAS ile tayin yapmışlardır. Bu çalışmanın zenginleştirme faktörü 250 bulunmuştur.

Kagaya ve ark., (2007), tuzlu sularda yer alan Be(II), Ti(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını Yitiriyum hidroksitle çöktürerek ICP-AES ile tayin etmişlerdir.

Bulut ve ark., (2008), Fe, Cu, Cr, Zn ve Pb iyonlarını organik bir çöktürücü olan 3-benzil-4-p-nitrobenzilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on(BPNBAT) ile taşıyıcı element kullanmadan birlikte çöktürmüşlerdir. Bu çalışmada zenginleştirme faktörü Fe ve Cu için 150, Cr ve Zn için 100, Pb için ise 50 olarak bulunmuştur.

Tüzen ve ark., (2008), çeşitli çevre örneklerindeki kurşun ve kromu 5-kloro-2-hidroksi-bakır(II) ile pH 8' de birlikte çöktürerek alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Optimize edilen yöntemin doğruluğu GBW 07309 nehir sedimenti ve NIST SRM 1633b uçucu kömür külleri standart referans maddelerine uygulanarak sağlanmıştır.

Uluözlü ve ark., (2009), çeşitli su ve gıda örneklerinde bulunan krom türlerini yeni bir reaktif olan 2-Nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit ile çöktürerek ayırmışlardır. Taşıyıcı

element olarak nikel kullanılmıştır. Çalışma pH' sı 8 olarak seçilmiştir. Krom içeriklerinin alevli AAS ile ölçüldüğü bu yöntemde zenginleştirme faktörü 50 olarak bulunmuştur.

Duran ve ark., (2009), krom, demir, kurşun ve çinkoyu taşıyıcı element kullanılmadan organik 3-fenil-4-o-hidroksibenzenilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-one(POHBAT) ile pH 7 de birlikte çöktürüp alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Bu çalışmada gözlenebilirlik sınırı 0.3–2.0 µg/L aralığında bulunmuştur.

Kagaya ve ark., (2009), sofratuzlarında yaptıkları çalışmalarında 27 eser elementi (Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu) indiyum fosfat ile birlikte çöktürdükten sonra ICP-AES ile tayin etmişlerdir.

2.1.6. Katı Faz Özütlemesi

Katı faz ekstraksiyonu olarakta adlandırılan bu yöntem bir sıvı (numune ve matriks) ve bir katı (sorbent) fazdan meydana gelmektedir. Bu teknik, katı bir adsorban madde ile çözelti içindeki analitin saflaştırılmasını ve konsantre edilmesini mümkün kılmaktadır. Bu yöntem için esas yaklaşım sıvı halde bulunan analiti tutan adsorban madde içeren bir kolon, bir kartuş veya disk içinden geçirilmesidir. Tüm numune sorbent içinden geçtikten sonra, tutulmuş olan analit uygun bir çözücü ile elüe edilir ve tayini yapılır (Altundağ, 2007).

Katı faz ekstraksiyonu metodu daima dört adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar sırasıyla

- a) Şartlandırma,
- b) Yükleme veya sorpsiyon,
- c) Yıkama,
- d) Elüasyon basamaklarından oluşmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu, numune hazırlama zamanı, çözücü kullanımını, çözücüye maruz kalmayı ve atık maliyetini oldukça azaltır. Bu avantajlarından dolayı, özellikle su

numunelerinde katı faz ekstraksiyonu metal iyonlarının ayrılmasında ve hassas olarak tayininde, başarılı ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tunçeli, 1998).

Katı faz ekstraksiyonu kimya, çevre, klinik, gıda ve endüstriyel kimya alanlarında ayırma ve zenginleştirme amacıyla kullanılabilir. Katı faz ekstraksiyonu için mekanizmalar; adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi ile gerçekleştirilebilir.

a) Adsorpsiyon: Adsorpsiyon, analitin yer aldığı sıvı örnek içindeki bileşenlerin bir katı adsorbanın yüzeyine tutunması olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve bu şekilde yüzeydeki kuvvetler dengelenmiş olur (Van der Waals kuvvetleri). Böylece çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu da meydana gelmiş olur (Baytak, 2003). Burada gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanabilir.

1) Fiziksel adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde tanecikleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır.

2) Kimyasal adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır.

3) İyonik adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetleri etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır.

Çoğu zaman adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte ya da peş peşe görülür.

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlem açısından önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi, atık sularındaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutularak giderilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır.

b) Şelat oluşturma: Bazı organik gruplar eser elementle şelat oluşturmaktadır. Bu gruplar; amin, azo, amid, nitril, karboksil, hidroksil, eter, karbonil, fosforil, tiyol, tiyokarbamat gruplarıdır.

c) İyon eşleşmesi: Polar olmayan adsorban kullanıldığı zaman iyon eşleşmiş kimyasallar adsorban maddeye bağlanır. Tipik polar olmayan kısım adsorban maddenin polar olmayan kısmı ile etkileşirken polar olan kısım ile matriksteki bulunan iyonik türler arasında iyon eşleşmesi yapmaktadır.

d) İyon değiştirme: İyon değişim adsorban maddeleri katyonik ve anyonik fonksiyonel gruplar içerir. Genellikle sülfonik asit grubu içerenler katyon değiştirici, amin grubu içerenler ise anyon değiştirici olarak adlandırılır.

Bu uygulama yöntemi, örnek içinde bulunan analit iyonlarının katı faz üzerinde tutunması ile saflaştırma ve deriştirme sağlar. Yöntem, genellikle sıvı haldeki örneğin analitlerini tutan katı içeren bir kolon, kartuş yada diskten geçirilerek uygulanır. Örneğin tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü kullanılarak elue edilir (Bakırcıoğlu, 2000).

Katı faz özütleme, sıvı-sıvı özütleme ile karşılaştırıldığında daha az çözücü kullanılması, daha az zaman alması, kolay ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı pek çok eser elementin ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanılmıştır.

Katı faz özütlemenin ilk uygulamaları elli yıl önce yapılmıştır. Günümüzde de etkili bir örnek hazırlama yöntemi olarak birçok laboratuarda kullanılmaktadır. Katı faz özütleme yöntemi sadece sıvı örneklerle sınırlı olmayıp, gaz örneklere de uygulanabilmektedir (Camel, 2003; Aydın, 2008).

Katı faz özütleme yöntemi bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

-Hızlıdır. Örnek kolondan hızla geçer ve katı faz üzerinde tutunan analitler uygun bir eluent ile kolondan hızlı bir şekilde alınır.

-Eluent olarak çok küçük miktarlarda organik çözeltilerin kullanılması genellikle yeterli olur.

-Yüksek zenginleştirme faktörü sağlar.

-Akışa enjeksiyon yöntemlerinde katı faz özütleme tekniği kolaylıkla uygulanabilmektedir (Aydın, 2008).

Katı faz ekstraksiyon yöntemi örneğe ve amaca bağlı olarak üç ayrı şekilde uygulanır. Bunlar; çalkalama (batch) yöntemi, kolon yöntemi ve süzme yöntemi (membran) olarak sınıflandırılabilir (Mihaljević ve ark., 2004).

2.1.6.1. Çalkalama (Batch) Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi konarak, belirli bir süre hızlı bir şekilde sorpsiyon dengesine ulaşmak için birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik sistemlerle yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra çözeltiden katı faz süzme veya dekantasyon ile ayrılır. Katı fazdaki metal iyonları adsorban madde üzerinde tutulur ve az miktarda organik yada inorganik çözücü ile geri alınarak tayin yapılır (Karatepe, 2006).

Katı faz özütleme çalışmalarında Tüzen ve ark., (2006), Çeltik kilini kullanarak bakır, kadmiyum, krom, nikel ve kobalt tayini için çalkalama tekniğini kullanmışlardır. Zenginleştirilen metal içeriklerinin tayini için alevli AAS cihazı kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı sırası ile 0,25, 0,32, 0,73, 0,45, 0,50 ve 0,41 µg/L olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem çeşitli doğal sulara, buğday ve insan saçına uygulanmıştır. Yöntem çeşitli standart referans maddelere de uygulanarak doğruluğu test edilmiştir.

Marahel ve ark., (2009), kadmiyum, krom, kobalt, bakır, kurşun ve çinko iyonlarını sodyum dodesilsülfat (SDS) yüklenmiş vinil klorür (PVC) katı fazında bis(2-hidroksiasetofenon)-1,4-bütandiimin (BEHABDI) ligantı ile çalkalamalı katı faz yöntemi kullanılarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin etmişlerdir.

Elüent olarak 10 mL 3M HNO₃ kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem bazı gerçek örneklerle uygulanmıştır.

2.1.6.2.Süzme Tekniği

Büyük dağılma katsayısına ve büyük tutunma hızına sahip elementlerde uygulanabilen bu metotta analit çözeltisi tutucu özelliği olan bir diskten süzülür ve daha sonra diskte tutunmuş olan elementler uygun bir elüent ile alınarak tayin yapılır (Soylak ve ark., 2010).

2.1.6.3.Kolon Tekniği

Katı faz özütleme yönteminde en çok kolon tekniği kullanılır. Bu teknikte katı faz maddesi olarak adsorpsiyon ile tutma kuvvetlerine sahip çeşitli polimerik maddeler, inorganik ve organik katılar kullanılır. Adsorbanların çoğu polimerik maddelerdir. Adsorbanlar eser elementleri şelat veya inorganik kompleksleri şeklinde tutabilmektedir.

Sulu çözeltideki metal iyonları kolonda bulunan katı adsorbanlarla bir araya getirilir. Diske doğru pompalanır yada çekilerek kolonda bir arada tutulur. Örnekler adsorban maddedeki fonksiyonel gruplarla etkileşime girer ve örnekten etkili bir şekilde ekstrakte edilir.

Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi ile gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum yardımıyla da yapılabilir. Katı faz ekstraksiyonu metodunda kolondan geçirilme sırasında örnek tanecikleri ile tutucu madde arasında kimyasal yada fiziksel bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanan maddelerin ayrılma işleminin ilk aşamasında, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler ve kolondan akıp giderek uzaklaşırlar. Daha

sonra analiz edilecek bileşen tutucu maddeden elüent adı verilen uygun bir çözelti yardımıyla geri alınır (Baytak, 2003).

Yaygın kullanılan elüentlere

Aseton

Etil Alkol

Asetonda 1 M HNO_3

Asetonda 1 M HCl

0.1-2 M HNO_3 ve

0,1-2 M HCl örnek verilebilir.

Katı faz özütleme tekniğinde eser metaller, zenginleştirme işleminin seçiciliğini, hassasiyetini ve yeterliliğini artırmak için yüklü ligantlarla yada şelat reçinelerle kompleks oluştururlar ve poliüretan, aktif karbon, polimerik materyaller ve silika jel gibi adsorbanlar üzerine alınırlar (Aydın, 2008).

Son zamanlarda metal iyonlarının zenginleştirilmesinde metal oksitleri, ponza taşı, kil, silika-jel, silika ve zeolit tipi inorganik reçineler kullanılmaktadır. Fonksiyonel grup (COO^- , $-\text{PO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$) bulunduran silika-jel, metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için katı faz şelatlaştırıcısı olarak çok geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan maddeler;

Geniş yüzey alanı

Asit ve bazlara karşı dayanıklılığı

Geniş bir pH aralığında ekstraksiyon sağlaması

Hızlı ve kantitatif adsorpsiyon imkanı vermesi

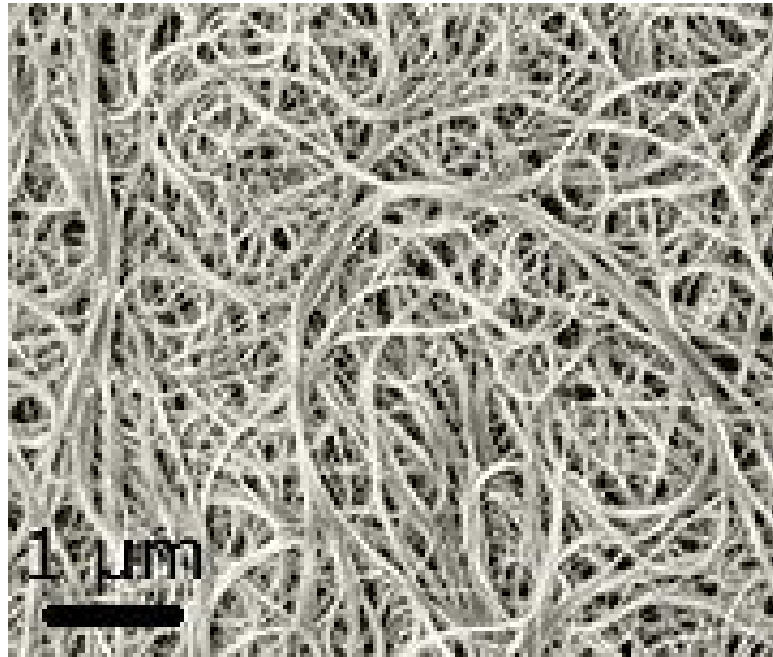
Hızlı ve kantitatif elüasyon

Yüksek kapasite

Tekrar tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmaları nedeniyle bu çalışmalarda yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Aydın, 2008; Karatepe, 2006).

2.2. Karbon Nanotüpler

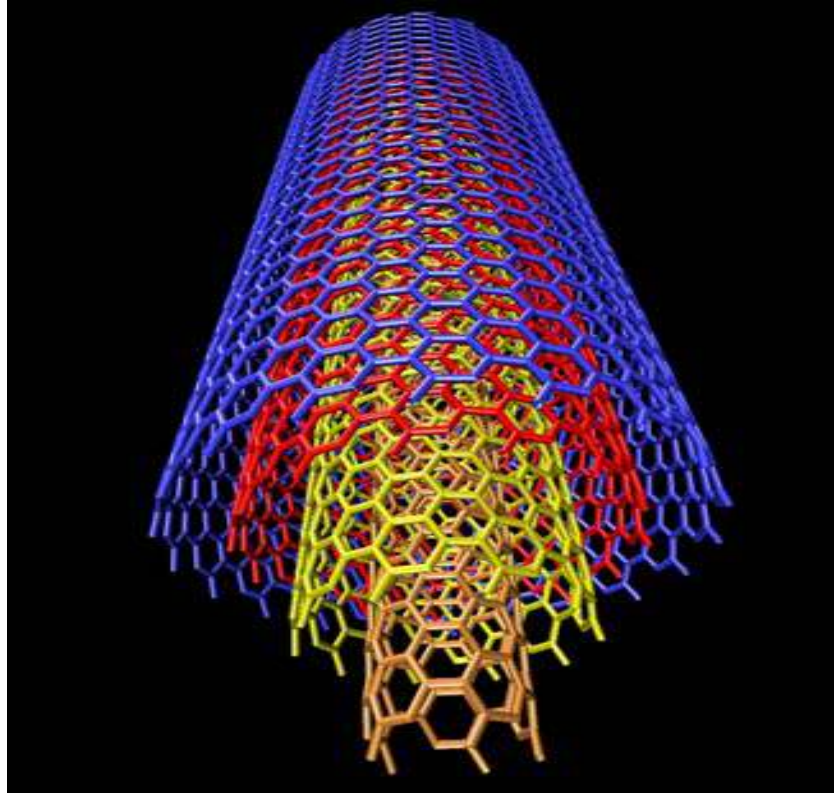
Son zamanlarda nano boyutlu materyaller, eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni ve seçici katı faz olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu materyallerden birisi de çok duvarlı karbon nanot plerdir. Ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında kolon dolgu maddesi olarak kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpler, insan sa ından 10.000 kez daha ince ve son derece geniş yüzey alanına sahiptir (şekil 2.2). Bu çok duvarlı karbon nanotüpler metal iyonlarını adsorplamaları açısından büyük analitik performansa sahiptirler (şekil 2.3). şekil 2.4 da çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüplerin detaylı görüntüleri bulunmaktadır.



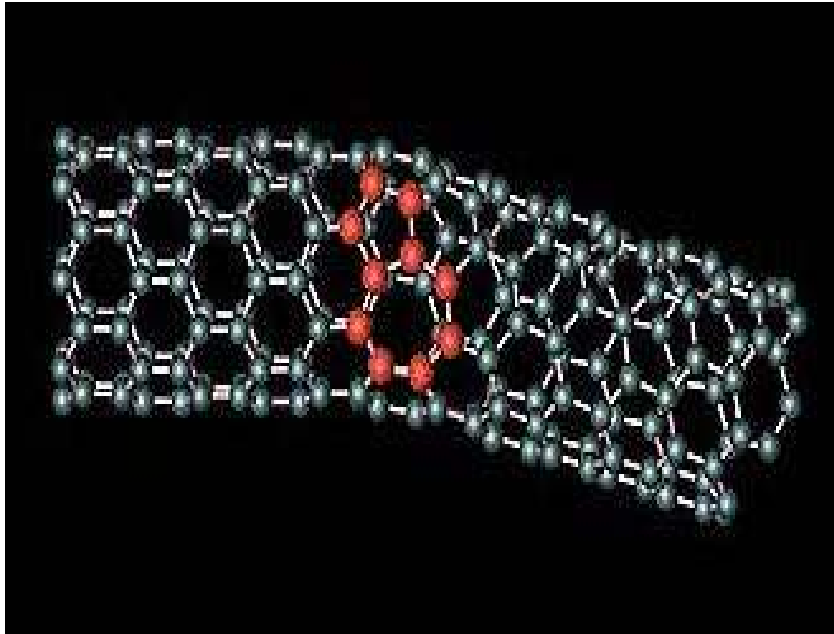
şekil 2.2. Elektron mikroskobu ile çekilmiş karbon nano tüp görüntüsü



Şekil 2.3. Karbon nanotüp



a)



b)

Şekil 2.4. Karbon nanotüp a) çok duvarlı b) tek duvarlı

2.2.1. Karbon Nanotüple Yapılan Ayırma ve Zenginleştirme Çalışmaları

Katı faz olarak karbon nanotüpler literatürde elementlerin ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinde son zamanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Tüzen ve Soylak, (2007), nehir ve çeşitli atık sularda bulunan krom türlerini çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolonda amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ligantı ile ayırarak FAAS ile tayin etmişlerdir. Yöntemde adsorpsiyon pH' sı 2 olarak belirlenmiş elüent ise asetonda 1M HNO₃ seçilmiştir.

Çalışmalarında çok duvarlı karbon nanotüpu kullanan El-Sheikh ve ark., (2007), çeşitli su örneklerindeki Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) ve MnO₄⁻ iyonlarını geliştirdikleri katı faz ekstraksiyonu metoduyla zenginleştirme çalışması yapılmış ve yalnızca kadmiyum için iyi sonuç alınamamıştır.

2.3. Türleme ve Önemi

Türleme, numune içinde bulunan bir elementin toplam miktarının bulunabilmesi için elementin farklı fizikokimyasal yapılarının tayin edilmesidir. IUPAC'ın tanımlamasına göre türleme, analitin atomik ya da moleküler formlarının belirlenmesi işlemidir.

Biyolojide türler kalıtsal karakterlere sahip olan organizma topluluğu anlamına gelir. Türlemenin orijinal anlamı organizmadaki gelişim sürecini belirler. Kimyada ise bu terim, bir örnekte eser elementin reaksiyona girmesi ve dönüşümü için bilim adamları tarafından kullanılmıştır.

Eser elementlerin etkisini anlayabilmek için biyolojik sistemler, çevre örnekleri ve endüstriyel işlemlerde toplam element derişiminin tayin edilmesi yeterli olmamaktadır. Bir elementin farklı türleri farklı toksik etki ya da biyo-yararlılık gösterebilir. Bu nedenle her bir türün derişiminin ayrı tayin edilmesi gerekir.

Kimyasal bileşikler, farklı izotop yapılarına, oksidasyon basamaklarına, elektronik düzeylerine veya kompleks yapısına bağlı olarak ayrı kimyasal türler olarak kabul edilir. Başka bir tanımla kimyasal tür; bir elementin izotop yapısı, elektronik ya da oksidasyon basamağı ya da kompleks veya moleküler yapısı olarak bilinen özel şeklidir. Analitik kimyada türleme analizi ise bir örnekte bulunan analite ait bir ya da birden fazla türün belirlenmesi veya miktarının tayin edilmesi için uygulanan analitiksel işlemlerdir. Element türlemesi; bir sistemde tanımlanmış kimyasal türler içinde bir elementin dağılımıdır (Liang ve ark., 2003; Karatepe, 2006).

İlk türleme çalışması 1954 yılında deniz suyunda bulunan eser elementlerin biyokimyasal çevrimini incelemek amacıyla yapılmıştır. Çevre örneklerindeki organo-metal bileşiklerinin tayiniyle türleme çalışmaları yaygınlaşmıştır. 1966 yılında benzinde bulunan kursun-alkil bileşiğinin tayini için gaz kromatografisi ve AAS birlikte kullanılmıştır (Aydın, 2008).

Günümüzde türleme, analitik kimyacıların, biyologların, fizikçilerin, besin ve ilaç uzmanlarının ilgi duyduğu bir çalışma alanıdır. Ayrıca toprak ve sedimentler de türleme yönünden çeşitli araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Narin ve ark., 2008; Tüzen ve Soylak, 2007; Karatepe ve ark., 2010).

Türleme çalışmalarında türlemesi yapılacak kimyasal bileşenlerin yapılarının değiştirilmeden tayin edilmesinin gerekliliği, toplama göre oldukça düşük derişimde bulunan türlerin tayini, kalibrasyon standartlarının nasıl hazırlanacağı gibi bazı problemlerle karşılaşılır. Toplam element derişimi sabit kalırken türlerin derişimi çevresel etkenlere, pH ve çevrede bulunan kompleks yapıcı maddelere bağlı olarak sürekli değişmektedir. Bu durumda türlerin kinetik ve termodinamik kararlılıklarının dikkate alınması gerekir.

Eser elementlerin farklı fizikokimyasal türlerinin canlılar üzerindeki etkileri farklıdır. Örneğin Cr(III) canlılar için temel bir element olmasına karşın Cr(VI) oldukça zehirlidir. Bu nedenle eser elementlerin bulundukları ortamdaki oksidasyon basamaklarının ve türlerinin belirlenmesi çok önemlidir.

Doğal ve insan kaynaklı aktiviteler sonucunda çevreye yayılan metal iyonlarının çok küçük bir bölümü serbest iyon halinde bulunur. Birçoğu inorganik ya da organik ligantlarla birleşir. Metal iyonlarının doğal ortamda metil bileşiklerine dönüşmesi bilinen bir durumdur. Yeni oluşan tür, metil-civa bileşiğinde olduğu gibi oldukça zehirli olabilmektedir.

Modern enstrümantal tekniklerin geliştirilmesi ile birçok cihazlar eser seviyedeki türlerin belirlenmesine olanak sağlamıştır. Bu aletsel metotların bir kaçı her bir türün doğrudan miktarının belirlenmesi için uygundur. AAS ve ICP-MS gibi hassas teknikler bir örnekte yalnızca elementin toplam konsantrasyonunu belirler. Fakat elementin her bir türünü belirlemede bu teknikler için sisteme bazen bir ayırma tekniği ilave edilmelidir (Yang ve ark., 2009; Kiptoo ve ark., 2009; Fernández Álvarez ve ark., 2004).

2.4. Biyosorpsiyon

Mikroorganizmalar, hücre duvarı ve bir çekirdekten oluşan tek hücreli yapılardır. Yaşayan (canlı) veya yaşamayan (cansız) mikroorganizmalar seçici olarak atık sulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir. Metal iyonlarının sulu çözeltilerden mikroorganizmalar ile tutulmasına biyosorpsiyon denir. Mikroorganizmaların üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması, ayrıca metal derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının mikroorganizma tarafından adsorbe (ve az miktarda absorbe) edildiği zaman, mikroorganizma üremesinin yavaşlaması, canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu sebeplerle ölü mikroorganizmaların metal adsorpsiyonunda kullanımı düşünülmüş, yaşamayan biyokütlenin yaşayan hücrelerinden daha fazla miktarda metali adsorpladığı gözlenmiştir. Hemen bütün organizmaların yüzeyi negatif yüklü olduğundan pozitif yüklü metal iyonlarını (Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Ni(II), Hg(II), Cr(III)/Cr(VI), Fe(II)/Fe(III) vs.) adsorbe etme yeteneğine sahiptirler. Metallerin biyosorpsiyonunda kullanılan organizmaların yüzey alanı büyük ve negatif yüklü olmalıdır (Chojnacka ve ark., 2005; Baytak; 2003; Liu ve ark., 2009; Mata ve ark., 2009) .

Biyosorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak canlı olmayan biyokütle (ağaç kabuğu, lignin ve fıstık kabuğu) ve canlı olan biyokütle (mantar, bakteri, maya, yosun, su bitkileri ve algler) kullanılmaktadır.

Mikroorganizmaları kullanarak ağır metallerin giderilmesi sadece bilimsel yenilik açısından değil, sanayideki uygulamaları açısından da son yıllarda büyük ilgi görmeye başlamıştır. Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan çöktürme, çamur ayırma, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, ters ozmoz, elektrokimyasal uygulama ve buharlaşma gibi klasik metotlar genelde ekonomik değildir. Mikroorganizmaların kullanılmasıyla, radyoaktif elementlerin sulu ortamdan kolaylıkla giderilebildiği tespit edilmiştir.

Ölü veya canlı hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırıldığında, çoğu kez ölü biyokütlelerin daha yüksek kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Biyosorpsiyon yöntemi, ağır metal giderimi için uygun alternatiflerden birisidir. (Liu ve ark., 2009).

2.5.1. Biyosorpsiyon İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda çözeltilerdeki iyonları adsorplama özelliğinden dolayı dikkatler ağır metal iyonlarını zenginleştirme ve türleme amacıyla çeşitli biyolojik organizmaların kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır.

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda biyosorpsiyonun ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin bir işlem olduğu belirlenmiştir. Bu konudaki literatür çalışmalarına bakıldığında genellikle model çözeltilerinden, çeşitli biyosorbent maddeler kullanılarak metal iyonlarının giderim mekanizmaları araştırılmıştır (Baytak ve ark., 2008).

Mikroorganizmalar serbest halde kullanıldıkları gibi immobilize edilerek de kullanılmaktadırlar. İmmobilizasyonda silika jel, sepiolit, gözenekli cam, poliüretan köpük gibi destek maddeleri kullanılmaktadır. İmmobilize mikroorganizmaların, serbest

mikroorganizmalara göre kullanım süresi, mekanik dayanıklılık ve çözelti ortamından kolay ayrılması gibi üstünlükleri vardır.

Çözeltideki metal iyonları, mikroorganizmalardaki hücre duvarlarında biyopolimerlerde bulunan kimyasal fonksiyonel gruplara tutulurlar. Yüzeydeki bu bağlanmalar amin, amid, imidazol, hidroksil, karboksil, fosfat, tiyoeter ve diğer fonksiyonel gruplarla gerçekleşir (Baytak; 2003).

Madrid ve ark.,(1995), *Saccharomyces cerevisiae* kullanarak metil civa ve civa (II) iyonlarının türleme çalışmasını yapmışlardır. Çalışmalarında bu iki iyonun adsorpsiyonuna pH'nın, sıcaklığın, inkübasyon zamanının, civa derişiminin, maya miktarının ve ortamda bulunan diğer iyonların etkisini incelemişlerdir. Metil civanın, civa(II) iyonundan daha toksik olduğunu belirtmişlerdir.

Bassari ve ark., (1996), ponza taşı kullanarak stronsiyum, sezyum ve toryum iyonlarının sulu çözeltiden ayrılmasını incelemişlerdir. İyonların çözeltiden uzaklaştırılmasında çözelti pH sınırn etkili olduğunu ve toryum iyonlarının tutunma miktarının daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma, öğütölmüş ponza taşına ölü mikroorganizma immobilize edilerek hazırlanan adsorban ile gerçekleştirilmiştir.

Baytak ve Türker (2005), *Agrobacterium tumefaciens* yüklenilmiş Amberlit XAD-4 reçinesi ile yaptıkları kolon çalışmasında demir, kobalt, mangan ve kromu tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırları sırasıyla 3.6, 3.0, 2.8 ve 3.6 ng/mL olarak bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü ise 25 olarak bulunmuştur. Yöntem su örnekleri, bebek mamaları ve standart referans maddelere uygulanmıştır.

Lale ve ark., (2005), ponza taşına yükledikleri ölü biyokütle *Saccharomyces cerevisiae* ile 10 µg/mL Fe(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH' nın etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada metabolizmadan bağımsız olarak gerçekleşen biyosorpsiyonun pH'nın bir fonksiyonu olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Düşük pH değerlerinde metal iyonlarının bağlandığı uçlar protonlar tarafından doldurulmaktadır. Ortamın pH'sı arttıkça metal iyonlarının adsorpsiyonu da artmaktadır. Bu değer pH 5'te maksimuma ulaşmaktadır.

Bu yöntemde UV-visible spektrofotometresi ile Fe(II) iyonlarının 1,10 Fenantrolin ile verdiği renkli kompleksten faydalanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, adsorbanın Fe(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

Polisilikat üzerine *Funaria hygrometrica* yükleyerek su örneklerindeki krom(III) türlerini ayırmak için Krishna ve ark., (2005), pH 4-8 aralığında çalışma yapmışlardır. En yüksek geri kazanımı elde ettikleri pH 4'te 2.0 mol/L HNO₃'i elüent olarak kullanmışlardır. Zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur. Optimize ettikleri yöntemi çeşitli su örneklerine uygulamışlardır.

Soylak ve ark., (2006), Diaion HP-2MG' yi *Aspergillus fumigatus* ile yükleyerek bakır, kurşun, çinko, demir, nikel ve kobaltı AAS ile tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırı bakır için 0.30µg/L, demir için 0.32 µg/L, çinko için 0.41 µg/L , kurşun için 0.52 µg/L, nikel için 0.59 µg/L ve kobalt için ise 0.72 µg/L bulunmuştur. Yöntem standart referans maddelere (NRCC-SLRS 4 nehir suyu, SRM 1515 elma yaprakları ve GBW 07605 çay) ve çeşitli örneklerle uygulanmıştır.

Hawari ve Mulligan, (2006), kalsiyum bağlı anaerobik biyo-kütle kullanarak yaptıkları çalışmalarında sulu çözeltilerdeki kurşun, bakır, kadmiyum ve nikel iyonlarını zenginleştirmişler ve alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Bu yöntemde biyokütle tutunma sıralamasının Pb > Cu > Ni > Cd şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Yang ve ark., (2009), Al, Fe, Pb ve Zn elementlerinin tutunmasını uçucu küllere *Aspergillus niger* yükleyerek pH 6.5' ta biosorpsiyon kinetiklerini ve izoterm modellerini çıkararak incelemişlerdir.

2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi ile Yapılan Ayırma-Zenginleştirme Çalışmaları

Literatürlerde yer alan çalışmaların çoğunda krom, arsenik ve diğer bazı elementler komplekslerine dönüştürüldükten sonra katı faz yüzeyinde veya şelatlaştırıcı reaktif

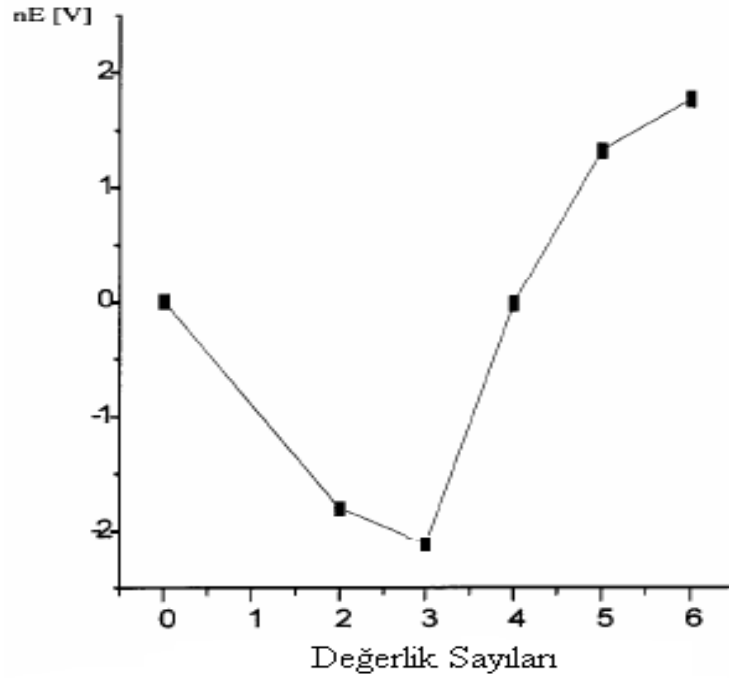
tutturulmuş katı faz üzerine alınarak zenginleştirilmişlerdir. Bunların bazılarında türleştirme çalışmaları göze çarpmaktadır.

2.6.1. Krom

1797 yılında Nicolas-Louis Vauquelin kurşunlu kromat cevherinin HCl ile reaksiyonu sonucunda krom oksit (CrO_3) elde etti. 1778 yılında ise kömür fırınında krom oksidin ısıtılması ile saf krom metalini izole etti. Elementin ismi, krom bileşiklerinin çoğunun renkli olması dolayısıyla Yunanca renkli manasına gelen chroma kelimesinden türetilmiştir.

Atom numarası 24 ve atom ağırlığı 51,996, yoğunluğu (g/cm^3) : 7.14, Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$): 1550 ve kaynama noktası ($^{\circ}\text{C}$): 2482, Elektrik iletkenliği mikroohm^{-1} : 12, Elektron dağılımı : $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ şeklindedir. Krom doğal olarak 4 temel izotopa sahiptir. Bunların kütle numaraları ve bulunma yüzdeleri şu şekildedir: 50 (% 4.35), 52 (% 83.79), 53 (% 9.50), 54 (% 2.36).

Kimyasal reaksiyonlara katılan 3d ve 4s seviyesindeki elektronlar olduğu için, kromun yükseltgeme hali (0) dan (6+) ya kadar değişir. En çok bulunan yükseltgenme basamakları 2+, 3+ ve 6+ olsa da asidik çözeltilerdeki enerji oksidasyon basamakları grafiğine baktığımızda en düşük ve en yüksek enerji basamağında bulunmayı tercih edeceği için 3+ ve 6+ daha yaygındır (Kumral, 2007) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Asidik çözeltilerdeki krom türlerinin Frost diyagramları

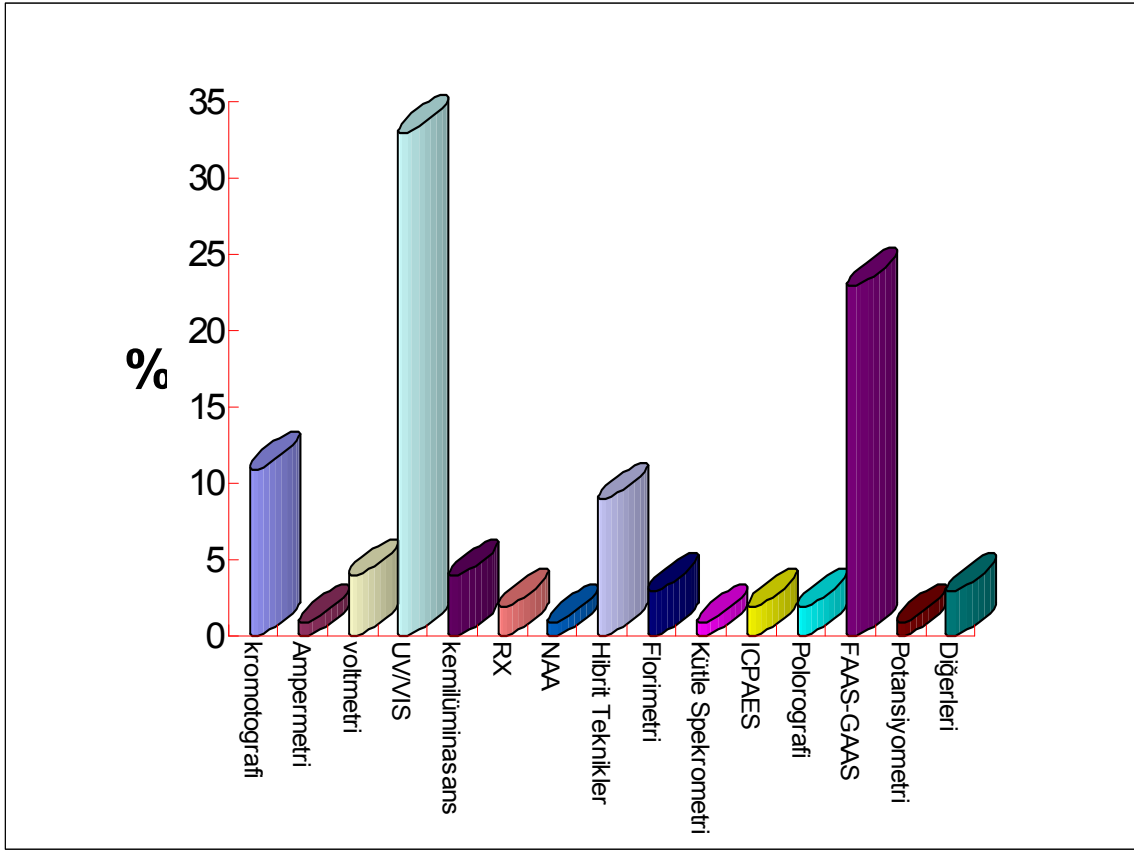
Krom, yerkabuğundaki volkanik kayaların yaklaşık % 0,037'sini teşkil eder. Aktif bir metal olduğundan tabiatta serbest halde bulunmaz. Kromun en önemli ticarî kaynağı 2 değerli demir ve 3 değerli krom ihtiva eden demir kromit mineralidir. Cevherin kimyasal formülü FeCr_2O_4 veya $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ olup, her iki halde de % 68 Cr_2O_3 ve % 32 FeO vardır. Kromun en önemli cevheri olan kromitin dünyadaki toplam miktarının % 90'ı Türkiye, Güney Afrika, Rodezya, Filipinler, Rusya ve Arnavutluk topraklarında bulunmaktadır.

Çevredeki doğal konsantrasyonun üzerindeki krom endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Krom, modern endüstrinin gelişmesiyle birlikte demir çelik, deri, metal kaplama, tekstil sanayileri, elektrik güç istasyonları, bobin kaplama, elektrik, elektronik, pil ve akü üretim endüstrisi olmak üzere çok fazla kullanım alanı bulmuş bir elementtir. Böyle geniş kullanım alanı dolayısıyla doğal çevreye atılımı da yüksek oranda kirlilik yaratmaktadır.

Krom sulu ortamlarda Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere farklı oksidasyon basamağında bulunur. Canlı organizmalarda gerekli eser element olan Cr(III) insan organizmasında karbonhidrat metabolizması için önemlidir. Kolesterol, yağ ve protein sentezi için hayati bir mineral olan krom, kan şekeri düzeyinin sabit kalmasını sağlar. Kromun osteoporozla savaşta ve yaşlanmayı geciktirmede etkili olduğu, ayrıca kas oluşumunu da desteklediği bilinmektedir (Ghaedi ve ark.,2006).

Buna karşın Cr(VI) toksik ve kanserojendir. Bu farklılık metal türlerinin kalitatif ve kantitatif tayinin analitik kimyadaki önemini arttırmıştır. WHO, EPA ve Avrupa standartları doğal sularda maksimum 50 µg/L Cr(VI)'ya izin vermişlerdir (Anonim, 2010).

Aşağıda yer alan Şekil 2.6'ya bakıldığında son zamanlarda krom türlemesi çalışmalarında kullanılan cihaz ve yöntemlerin yüzde oranları görülmektedir. Çalışmaların büyük bir kısmı alevli atomik absorpsiyon ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılmıştır (Marqués ve ark., 2001).



Şekil 2.6. Son yıllarda Cr(VI) ve/veya Cr(III) ' ün tayini için başvuru teknikler ve yüzdeleri

Krom türlemesi ile yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Demirata (2001) kendisinin hazırladığı melamin üre formaldehit reçinesi üzerine krom(VI) yı tutturarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresini kullanarak tayin etmiştir. Yöntem krom kaplama banyosundan alınan örneğe, göl ve çeşme sularına uygulanmıştır.

Krishna ve ark., (2004), katı faz olarak yosun kullanarak krom(III) iyonlarını türlemeyi başarmışlardır. Elüent olarak 10 mL 2M HNO₃ kullanılmıştır. Yöntemi çeşitli atık, şişe, göl ve yeraltı sularına uygulamışlardır.

Panichev ve ark., (2005), çeşitli bitki örneklerindeki krom(VI)' yı sodyum karbonatla ekstrakte ettikten sonra elektrotermal AAS ile tayin etmişlerdir.

Gözlenebilme sınırı 0,024 µg/L bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu BCR CRM 545 standart referans madde ile test edilmiştir.

Chawastowska ve ark., (2005), doğal su örneklerinde bulunan kromu Diaion HP-2MG reçinesi dolgulu kolonda, amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ile kompleks oluşturularak Cr(VI) ve Cr(III) şeklinde ayırıp grafit fırınlı AAS ile tayin etmişlerdir. Gözlenebilme sınırı Cr(VI) için 0,03 µg/L toplam krom için ise 0,3 µg/L bulunmuştur.

Narin ve ark., (2008), Amberlite XAD-1180 reçinesi dolgulu kolonda Cr(III)' ü difenil karbazon ile kompleks oluşturularak katı faza almış sonra asetonda 1 mol/L HNO₃ ile elüe ederek yüksek geri kazanım değerine ulaşmışlardır. Yöntem bazı su, ilaç ve gıda örneklerine uygulanmıştır.

Bulut ve ark., (2007), krom(VI)' yı Amberlit XAD-2010 dolgulu mini kolonda dietilditiyokarbamatla şelatlaştırarak pH 2,5 da zenginleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınırı 1,28 µg/L ve zenginleştirme faktörü de 25 bulunmuştur. Geliştirilen yöntem standart referans maddelere ve çeşitli çevre örneklerine uygulanmıştır.

Monasterio ve ark., (2009) içme sularındaki krom(VI) Llama (lama glama) fiberleri doldurulmuş kolonda zenginleştirerek AAS ile tayin etmişlerdir. Bu yöntemde elüent olarak 1mol/L NaOH kullanılmış, zenginleştirme faktörü 32 ve gözlenebilme sınırı 0.3 µg/L olarak bulunmuştur.

2.6.2. Arsenik

Arsenik kimyada As sembolü ile gösterilen ve metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip elementtir. Periyodik cetvelin 5A grubunda, fosfor ile antimon arasında olup, ikisinin arasında özellikler gösterir. Atom numarası: 33, Kütle numarası: 74.992 dir.

On üçüncü yüzyılda element olarak elde edildi ve özellikleri aydınlatıldı. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini taş

kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir. Arsenikli bileşikler, böcek ve tarım ilaçları, fare zehiri, bazı kanser ilaçları, boya, duvar kâğıdı, seramik gibi çeşitli ürünlerin imalatında kullanılır.

Yer kabuğunda çok az bulunan, geniş olarak dağılmış bir elementtir. Bazı elementel arsenik yatakları biliniyorsa da, arseniği, arsenit ve arsenat gibi filizleri şeklinde bulunduran mineraller daha yaygındır. En çok bulunan mineral arsenopirit, $\text{FeS}_2\text{FeAs}_2$ 'dir. Tabiatta bulunan diğer bileşikleri realgar, As_4S_4 , orpiment As_2S_3 ve arsenikli nikel sülfür, NiAsS 'dir.

Arseniğin zehirli etkilerinin, vücuttaki bazı enzimlerle birleşerek hücre metabolizmasına bozucu etkide bulunmasından ileri geldiği zannedilmektedir. Arsenik zehirlenmesi, ya bir kerede alınan yüksek dozda arsenikten (akut zehirlenme) veya küçük dozlarda ard arda alınmaktan (kronik zehirlenme) kaynaklanır. Akut zehirlenmenin başlıca belirtileri mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu takiben dolaşım bozukluğu ve kalp yetersizliği başlar ve birkaç saat içinde zehirlenme ölümle neticelenebilir (Anonim, 2010).

As(III) ve As(V) su örneklerinde, toprakta ve sedimentlerde çok sıklıkla tayin edilen türlerdir. Yukarıda verilen bilgilere göre su örneklerinde arsenik tayini ve türlemesinin çok önemli olduğu anlaşılmaktadır (Bednar ve ark., 2004). Arsenit, arsenata göre 60 kez daha toksik özellikte olup, inorganik arsenik bileşikleri de organik bileşiklerine göre 100 kez daha toksiktir.

Su örneklerinde toksisite yönünden önemli olan monometil arsonik asit (MMAA) ve dimetil arsinik asit (DMMA) pratikçe doğal sularda hemen hemen hiç yoktur. Bu yüzden sularda inorganik arsenik analizi ve türlemesi yeterlidir.

Arsenik -3 (arsin), 0 (elementel arsenik), +3 (arsenit) ve +5 (arsenat) değerlikli olarak bulunabilir. Çevrede bulunan formları ise arsenöz asitler (H_3AsO_3), arsenik asitler (H_3AsO_4), arsenit, arsenat, metilarsenik asit, dimetil arsinik asit ve arsindir. Arsenit ve arsenat doğal sularda en yaygın bulunan arsenik formlarıdır.

Arsenik tüm dünyada bulunur, fakat bazı coğrafik bölgelerde konsantre olmuştur. Doğal arsenik genellikle, deniz orijinli sedimenter kayalarda, volkanik kayalarda, fosil yakıtların ve jeotermal kaynakların olduğu alanlarda bulunur. İçme sularında arsenik kirlenmesi, ABD, Çin, Şili, Bangladeş, Tayvan, Meksika, Arjantin, Polonya, Kanada, Macaristan, Yeni Zelanda, Japonya, Hindistan gibi pek çok gelişmiş ve gelişmekte olan 21 ülkede rapor edilmiştir. Özellikle sülfür mineralizasyonunun olduğu bölgelerde yer altı ve yüzey sularında 100–5000 ppb (0.1-5 mg/l) arsenik derişimleri bilinmektedir. Tayvan, Batı Bengal (Hindistan) ve Bengladeş'in pek çok bölgesinde içme suyu kuyularında 1 mg/l (1000 ppb) arsenik derişimleri ölçülmüştür.

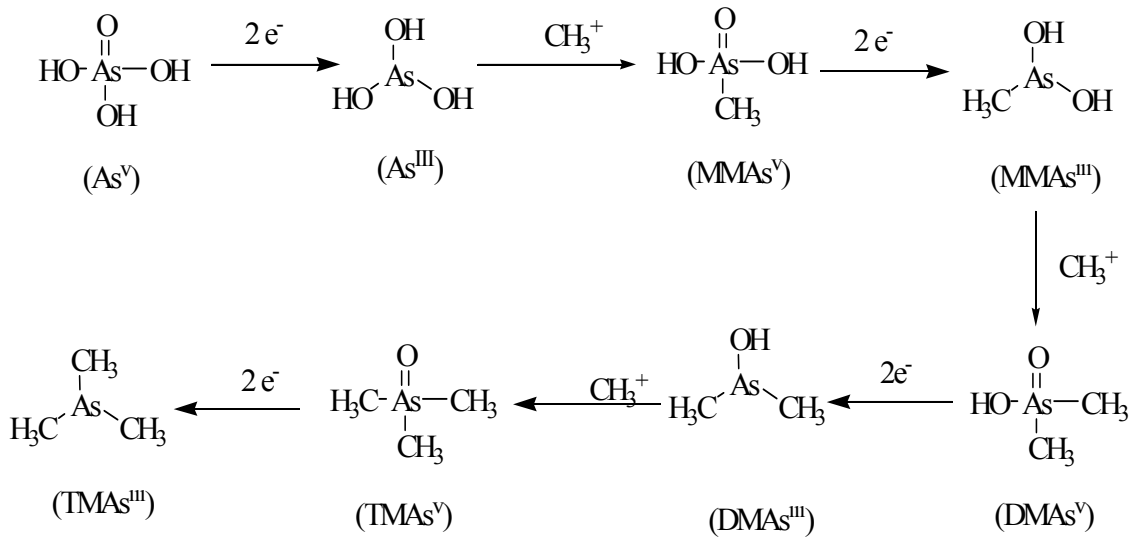
Ayrıca, hidrotermal bölgelerde (kaplıcalarda) 35 mg/l (35 000 ppb) ve 25.7 mg/l (25.700 ppb) derişiminde arsenik bulunmuştur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1963 yılında içme sularında zorunlu arsenik limiti değeri 50 ppb olarak belirlenmiştir. WHO, 1993 yılında ise kılavuz değeri olarak arsenik limitini 10 ppb olarak düşürmüştür. ABD de EPA, 2001 de bu değeri standart olarak kabul etmiş fakat uygulamaya Ocak 2006'da başlanmıştır. AB de ise 1.1.2007'de uygulamaya başlanmıştır. Çin, Nepal, Bangladeş gibi Asya Ülkeleri ile Şili, Arjantin, Meksika ise 50 ppb arsenik limitini düşürmemiştir. EPA, sularda arsenik limitinin 5 ppb olmasını önermektedir.

Arsenik; doğal atmosferik ve jeokimyasal tepkimelerle, biyolojik etkinlikler, volkanik emisyonlarla taşınır. Çevresel arsenik problemlerinin çoğu, doğal koşullarda taşınmasının sonucunda oluşur. Bunun yanında madencilik etkinlikleri, fosil yakıtların yakılması, arsenikli tarım ilaçlarının kullanımı da arsenik kirliliğine etki etmektedir.

Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından arsenik 1. grup kanser yapıcı bileşikler arasında gösterilmiştir. Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değışimlere neden olmaktadır. Doğal olarak yeryüzünde ve yiyeceklerde bulunan arsenatlar şeklindeki organik arsenik bileşikleri çok zehirli değillerdir. Vücut tarafından böbreklerde kolaylıkla giderilirler. Arsenik trioksitler gibi, inorganik arsenik bileşikleri endüstriyel olarak özellikle insektisid olarak kullanılırlar ve toprağı, dolayısıyla yiyecek maddelerini kirleterek esas problemi teşkil ederler. Çözünebilen inorganik arsenik bileşikleri kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi

fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. Besin maddelerinden alınan günlük toplam arsenik, çoğunlukla 20 ile 300 µg/gün'dür. Besinlerin içindeki arseniğin yaklaşık % 25'i inorganik olup, bu durum besinin emilim şekline yüksek oranla bağlıdır. Arseniğin akciğerlere etkisi sigara içenlerde yaklaşık 10 µg/ gün iken, sigara kullanmayanlarda 1 µg/gün düzeyindedir.

Arseniğin inorganik formları toprakta suda ve sedimentte bulunan mikroorganizmalar tarafından biyo metillenerek organik arsenik formlarına dönüşmektedirler. Bu metillenme olaylarının indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları aşağıda Şekil 2.7'de verilmiştir (Jones, 2007).

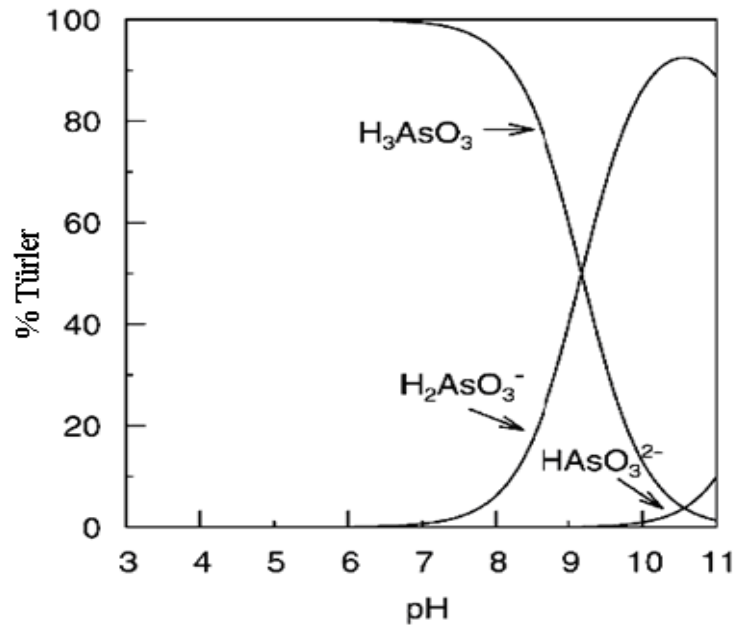


Şekil 2.7. Biyometilleme yoluyla inorganik arseniğin organik arseniğe yükseltgenme ve indirgenme basamakları

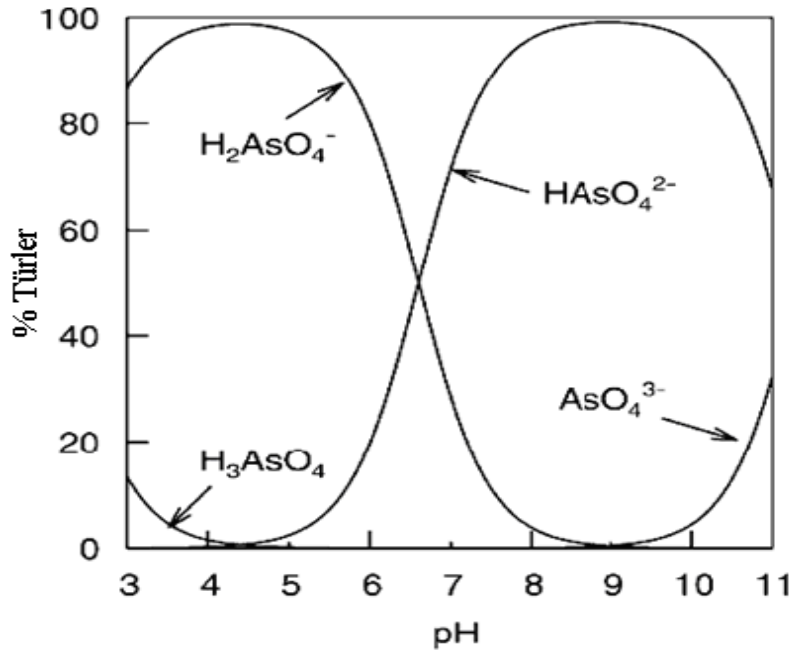
Tablo 2.1. Arsenik türleri için pKa değerleri.

Tür	Denklemler	pKa
As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	2.24
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	6.69
	$\text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	11.5
As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	9.20
	$\text{H}_2\text{AsO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HAsO}_3^{2-}$	12.1
	$\text{HAsO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_3^{3-}$	13.4

Arsenik türleri için çeşitli pKa değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir. Bu değerlerle bağlantılı olarak aşağıdaki Şekil 2.8 ve Şekil 2.9’daki grafikler elde edilmiştir (Smedley ve Kinniburgh, 2002) .



Şekil 2.8. pH'nın fonksiyonu olarak As(III) türleri



Şekil 2.9. pH'nın fonksiyonu olarak As(V)

Arsenik türlemesi ile yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir

Metilenmiş kuru maya ile Seki ve ark., (2005), As(V) ve Cr(VI)'nın potansiyometrik yöntemle adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir.

Biswas ve ark., (2008), katı faz olarak zirkonyum yüklenmiş portakal atığı jelleri kullanarak maden atığı ve içme suyunda arsenik tayini çalışmalarında katı faz ekstraksiyonu ile As türlemesi yapmışlardır.

Rahaman ve ark., (2008), sulu çözeltilerdeki As(III) ve As(V)'i türlerinin incelendiği çalışmalarında adsorban olarak Hindistan cevizi lifleri, mangal kömürü, balık pulları ve tavuk yağını kullanmışlar ve en iyi sonucu da balık pullarında elde etmişlerdir. Çalışmalarında pH taramasını 2-7 aralığında yapmışlardır. Maksimum adsorpsiyonda pH 4'te olduğunu gözlemlemişlerdir.

Boddu ve ark., (2008), çitosana yüklenmiş biyokütle ile As(III) ve As(V) türlerini incelemek için kolon ve çalkalamalı yöntemle pH 4'te katı faz ekstraksiyonu yapmışlar

ve metal içeriklerini ICP-MS te belirlemişlerdir. Yöntemin kinetik çalışmalarında yapılmış ve izoterm eğrilerini hazırlanmıştır.

2.6.3. Bakır

1B geçiş grubu elementi olan bakırın atom numarası 29, atom ağırlığı 63,546(3) g/mol, yoğunluğu 8,96 g/cm³, erime noktası 1084,62 °C, kaynama noktası 2562 °C, ısı kapasitesi 24,440 (25 °C) J/(mol.K) dir.

Bakır Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada yer alan bir elementtir. Önemi elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olmasından ileri gelmektedir. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır.

Bilinen tüm canlılar için esansiyel (olmazsa olmaz) bir elementtir. Ancak çok yüksek dozda uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur.

Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genelde diğer elementlerle birlikte. Bakırın sağlık açısından risk taşımasının nedeni, su tesisatında kullanılan çeşitli malzemelerde bakır kullanılması ve bakır veya bakır kaplı kapların bazı toplumlarda yemek pişirme amacıyla kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri daima toz parçacıklarına bağlı olarak bulunur; dolayısı ile solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar. Toz veya zerreciklere bağlı olmayan bakır ise suda çözünmeyen biçimdedir. Bu tür sağlığa daha çok etki etmektedir.

Genel olarak doğada bulunan sulardaki bakır miktarı litrede 4 mikrogramı (4 ug/1) geçmez. Ancak bazı sularda daha yüksek oranlarda gözlendiği olmuştur. Suda maksimum bakır seviyesi: 1.3 ppm in üzerinde olmamalıdır. Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Normalde yetişkin bir insan günde 1.000 mikrogram bakır

alabilir. İçtiğimiz sularla günde yaklaşık 150 mikrogram bakır alırsınız. Bir kerede yüksek dozda bakır alınması durumunda; bulantı, ishal, mide krampları ve kusma meydana gelir. Alınan miktara bağlı olarak bu şikâyetlerin derecesi de artar. Nadir olmakla birlikte bakır madeninin çıkarıldığı yerlerden geçen sulara ve bakırın işlendiği fabrikaların yakınından geçen sulara bakır miktarı yüksek olabilir. Sulara bakır karışma riski bulunan diğer bir durum da, işlenmiş bakırlı bileşiklerin atıldığı topraklardır. Yağmur suları bu bakır atıklarını taşıyarak yeraltı sularına ve içme suyu sağlanan göl ve ırmaklara ulaşabilmektedir (Anonim, 2010; Rekha ve ark., 2007).

2.6.4. Nikel

Oldukça sert olan nikelin atom numarası: 28, atom ağırlığı: 58.6934 g/mol, yoğunluğu: 8,908 g/cm³, erime noktası 1455 °C, kaynama noktası: 2913 °C, ısı kapasitesi: 26,07 (25 °C) J/(mol·K) dir.

Nikelin havaya karşı gösterdiği oksitlenme direnci sayesinde; bozuk para üretiminde, kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman Gümüşü gibi birçok alaşımın üretiminde kullanılır.

Nikel doğada genel olarak kobalt ile birlikte bulunur. Nikel alaşımlar (özellikle süper alaşımlar) ve paslanmaz çelik üretiminde oldukça önemlidir. Ayrıca nikel doğal bir özelliği sayesinde manyetik bir alan içinde bir miktar boyut değiştirme kabiliyetine sahiptir. Nikelde bu değişim negatif yönde olmaktadır.

Bu elementin eser olduğuna dair kanıtlar 1975'den sonra bulunmuştur. Yemekle birlikte alınan nikelin %10'undan azı emilir. Fakat bir gecelik açlık sonrası su ile beraber alımında emilim %50 olmaktadır. Emilim ve taşınma mekanizması tam bilinmemekle birlikte esas taşıyıcı proteinin albumin olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca B12 vitamini nikel işlevi için gereklidir. Eksikliği deney hayvanlarında büyüme ve hematopoez baskılanmasına yol açar. Demir ve kalsiyum kullanımında bozukluklara neden olur. İnsanda önerilen günlük doz saptanmamıştır. Ancak bunun <150 mg/gün olduğu tahmin edilmektedir. Yemekle alınan miktar yaklaşık bu düzeydedir.

Nikel toksisitesi etkisini gastrointestinal sistem irritasyonu ile gösterdiğinden dolayı ağızdan alımda hayatı tehdit eden zehirlilik gelişmesi çok nadirdir (Anonim, 2010; Rekha ve ark., 2007).

2.6.5. Kobalt

Atom numarası: 27, atom ağırlığı: 58.9332 g/mol, yoğunluğu: 8,90 g/cm³, erime noktası: 1495 °C, kaynama noktası: 2927 °C, ısı kapasitesi: 24,81 (25 °C) J/(mol·K) dir.

Cam, seramik, mürekkep, boya gibi malzemelere koyu mavi renk vermek için kullanılır. Kobalt çok hücreli canlılar için gerekli olan elementlerden birisidir. Kobalamin diye adlandırılan koenzimlerin aktif merkezlerini oluştururlar. Memeliler için gerekli olan B-12 vitaminlerini de bu kobalaminler içermektedir (Anonim, 2010).

2.6.6. Kurşun

Atom numarası: 82 ve atom kütlesi: 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Yoğunluğu 11,34 g/cm³'tir.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere birlikte biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır.

Çocuklarda 10 µg/dL gibi düşük düzeylerin bile, işitme ve büyüme fonksiyonlarında gerilemeye yol açtığı gösterilmiştir. Kurşun zehirlenmesi hiçbir belirti vermeden seyredebilir. Çoğunlukla tanı konulamaz ve çeşitli hastalıklar ile karışabilir. Bu yüzden kansızlık (anemi), bayılma nöbetleri (konvülziyon), zihinsel gelişme geriliği (mental

retardasyon), belirgin davranış bozuklukları, karın ağrısı gibi semptomların görüldüğü durumlarda kurşun zehirlenmesi akla gelmelidir.

Kurşun zehirlenmesinde sinir sistemi ile ilgili belirtiler de olur. Kurşun kan-beyin bariyerini aştığı için beyin-omurilik sıvısına geçer ve beyin ödeme yol açar. Baş ağrısı, bulantı, kusma, ileri derecede olduğunda şuur bulanıklığı, koma ve ölüme kadar ilerleyebilen tablo kurşun ensefalopatisi olarak adlandırılır. Merkezi sinir sistemi belirtileri çocuklarda daha sık görülür ve daha ağır seyreder.

Kurşun doğada bol olarak bulunan bir metaldir. Yumuşak olması nedeniyle işleme kolaylığı vardır ve insanlar kurşunu çok eski yıllardan beri (mutfak araç-gereçleri, su boruları yapımı vb.) çeşitli amaçlarla kullanmışlardır. Bu yüzden kurşun zehirlenmesi de çok eski yıllardan beri bilinmektedir. Hipokrat kurşun zehirlenmesine ait klinik tablolar tanımlamıştır (Anonim, 2010; Karve ve ark., 2007; Hawari ve ark., 2006).

2.6.7. Kadmiyum

Kadmiyum, yumuşak, mavimsi bir metaldir. Atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40'tır. Kadmiyum 321°C'de erir, 767°C'de kaynar. Erime gizli ısısı 13.2 cal/gr'dır. Gizli buharlaşma ısısı ise yaklaşık 286,4 cal/gr'dır. Yoğunluğu 8,65 g/cm³tür. Birçok bakımdan çinkoya benzerlik gösterir. Kalevilerde (bazlarda) çözünmez

Kadmiyumun atom yarıçapı kalsiyuma yakın olduğu için bağırsaklardaki kalsiyum pompalarında emilip kana karışır. Ayrıca ağır metal olduğu için vücuttan atılamaz. Kemiklerde kalsiyum yerine stoklanır. Böbrekte üretilen ve kemikler için elzem D vitamini sentez proteinlerinden birini inhibe ederek kemik dokularında yenilenme sürecini yavaşlatır.

Kadmiyumun insanlardaki yarı ömrü 16-33 yıl olarak belirlenmiş ve esas birikim yerlerinin böbrekler ve karaciğer olduğu gösterilmiştir. Kadmiyum zehirlenmesi olan kişilerde adrenal bezinin etkilendiği, üreme sistemi nekrozları ve hemoglobin seviyesinde düşmeler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kadmiyumun kanserojen bir madde olduğu hakkında da birçok bulgular vardır. Alkali akümülatör üreten fabrikalarda ve bakır-kadmiyum alaşımı yapan dökümhanelerde çalışanlarda sürekli kadmiyumlu buharlara maruz kalma

sonucu akciğer anfizemi gelişir. Tansiyonu yüksek kişilerde, kandaki kadmiyumun yüksek olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur. Günde 20 sigara içen bir insanda günlük kadmiyum alımı 20 μg artabilmektedir (Çıtak ve ark., 2009; Melek ve ark., 2006).

2.6.8. Çinko

Mavimsi açık gri renkte, kırılgan bir metal olan çinkonun atom numarası 30, atom ağırlığı 65,38 g/mol, yoğunluğu 7,14 g/cm³, erime noktası 419,53 °C, kaynama noktası 907 °C, ısı kapasitesi 25,390 (25 °C) J/(mol·K) dir.

Birçok besinde fazlasıyla bulunan çinko minerali bağışıklık sisteminde anahtar rolü oynar ve zindelik yapar. Akyuvarların, antikorların oluşmasında payı vardır. Bağışıklık sisteminin düzenli çalışabilmesi için vücutta bol miktarda çinko bulunması gerekiyor. Yaraların iyileşmesi, görme duyusunun güçlenmesi diyabet hastalığı, böbrek hastaları, çinko eksikliği tehlikesiyle karşı karşıyadırlar. Kırmızı et, karaciğer yumurta, deniz ürünleri, fasulye, bezelye ve fındık bol miktarda çinko içerir.

Çinkonun vücudumuzda çok önemli görevleri vardır. 200 civarında enzim ve birçok hormonun üretiminde (testosteron gibi) rol alır. Başlıca işlevleri arasında: RNA, DNA, protein sentezi, insülinin aktivasyonu, vitamin-A'nın hücrelere taşınması ve kullanımı, yaraların iyileşmesi, hücrelerin bölünerek çoğalabilmesi, tad alma (özellikle tuzlu tadın farkına varabilme), sperm yapımı, bağışıklık sisteminin güçlendirilmesi, davranış ve öğrenme performansının artışı, anne karnındaki ve doğmuş bebek ve çocukların büyüme ve gelişimi, kanda yağların taşınması gibi birçok olayla ilişkilendirilmektedirler. Çinko eksikliği, Türkiye ve Dünya da en sık gözlenen mineral eksikliklerinden biri olmakla birlikte üzerinde en az durulanlardan birisidir (Anonim, 2010; Duran ve ark., 2009).

2.7. Spektroskopik Teknikler

Bu kısımda, atomik absorpsiyon spektroskopisine (AAS) giriş, alevli AAS'nin analitik performansı, AAS ile nicel ve nitel analiz, AAS' deki ışın kaynakları ve AAS hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.7.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Spektroskopi, çeşitli şekillerdeki ışınların maddeyle etkileşimini araştıran bilim dalıdır. Spektrometre ise, numunedeki analit miktarıyla orantılı olarak elektromanyetik ışının absorpsiyonu, emisyonunu ve floresansını ölçebilen cihazlar olarak adlandırılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ve spektrometrelerinin gelişmesi ve analitik amaçla kullanılması 1955'li yıllara dayanmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması esası üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir.

2.7.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Kuantum teorisine göre, $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki elektronları, enerjisi daha büyük olan bir üst enerji seviyesine geçer. Bu şekilde atom uyarılmış olur. E_0 ' dan E_1 seviyesine geçmiş ise bu geçişe karşılık enerji, iki seviyedeki enerjilerinin farkına eşittir ve Planck eşitliği ile verilir (2.1)

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = hc / \lambda \quad (2.1)$$

Burada;

E : Geçiş enerjisi,

E_1 : Uyarılmış hal enerjisi,

E_0 : Temel hal enerjisi,

h : Planck sabiti (6.62×10^{-34})

c : Işık hızı (3×10^{10} cm/s)

ν : Absorplanan ışığın frekansı

λ : Absorplanan ışığın dalga boyudur.

Toplam absorpsiyon mevcut olan serbest atomların sayısına ve bu atomların ışını absorplama derecesine bağlıdır.

Temel seviyedeki atomlar ile uyarılmış seviyedeki atomlar arasındaki denge, atomları uyarmak için gerekli enerjiye ve sistemin sıcaklığına bağlıdır. Gerekli enerji büyük ise uyarılmış atom sayısı azdır. Sistemin sıcaklığı yüksek olursa uyarılmış seviyedeki atomların sayısı fazla olur.

AAS ile nicel analiz Lambert- Beer kanununa dayanır. Absorbans ile numunenin konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki vardır. Bu ilişki Lambert- Beer eşitliği (2.2.) ile verilir ve şöyle yazılabilir.

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon lc} \quad (2.2)$$

Burada;

I : Çıkan ışığın şiddeti

I_0 : Gelen ışığın şiddeti

ϵ : Absorplama katsayısı

l : Işığın geçtiği yol uzunluğu

C : Konsantrasyon'dur

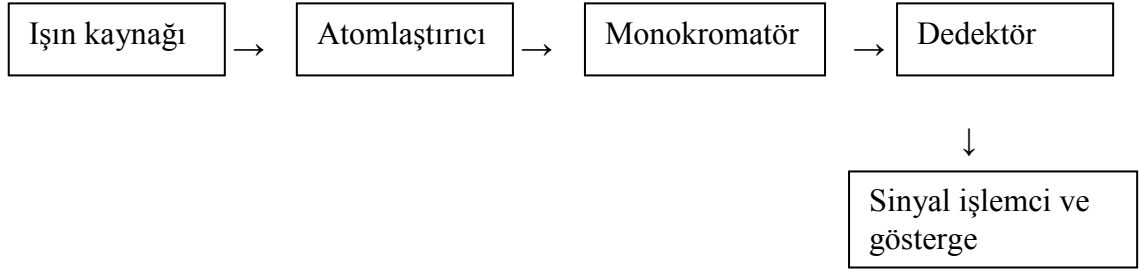
Bir önceki eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

$$\log I_0 / I = \epsilon l C \quad (2.3)$$

(2.3.) elde edilir. $\log I_0/I$ 'ya absorbans denir ve A ile gösterilir. Bu durumda kanun bu günkü kullanımına göre (2.4.) eşitliği ile aşağıdaki gibi yazılır

$$A = \epsilon l C \quad (2.4)$$

2.7.3. Atomik Absorpsiyon Cihazının Blok Diyagramı



Şekil 2.10. AAS Blok Diyagramı

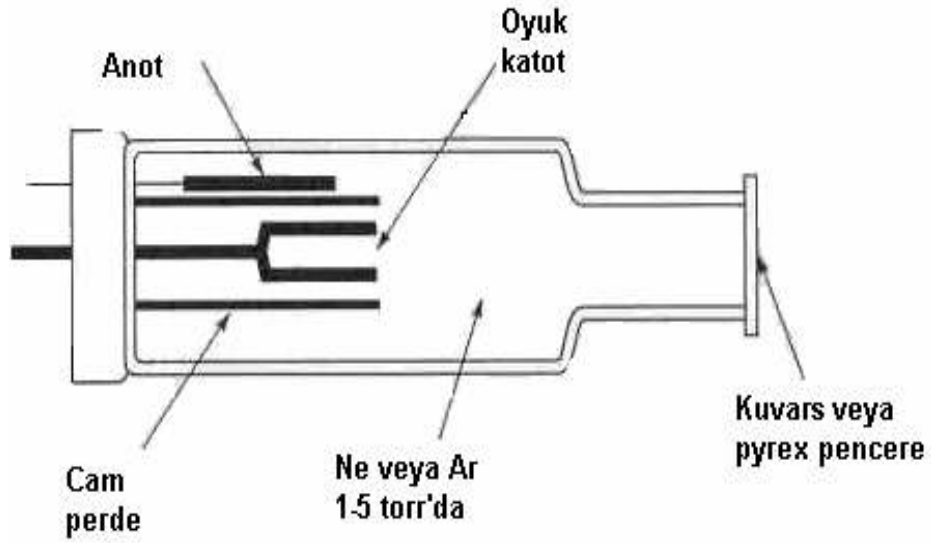
Bir atomik absorpsiyon cihazı; ışın kaynağı, monokromatör, atomlaştırıcı, dedektör ve kaydediciden oluşur (Şekil 2.10).

2.7.3.1. Işın Kaynağı

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan ışın kaynağı, tayini istenilen elementin çizgi spektrumunu yeteri şiddette yaymalıdır. Ayrıca ışın şiddeti de kararlı olmalıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en çok oyuk katot lambası ve elektrotsuz boşalım lambası kullanılır.

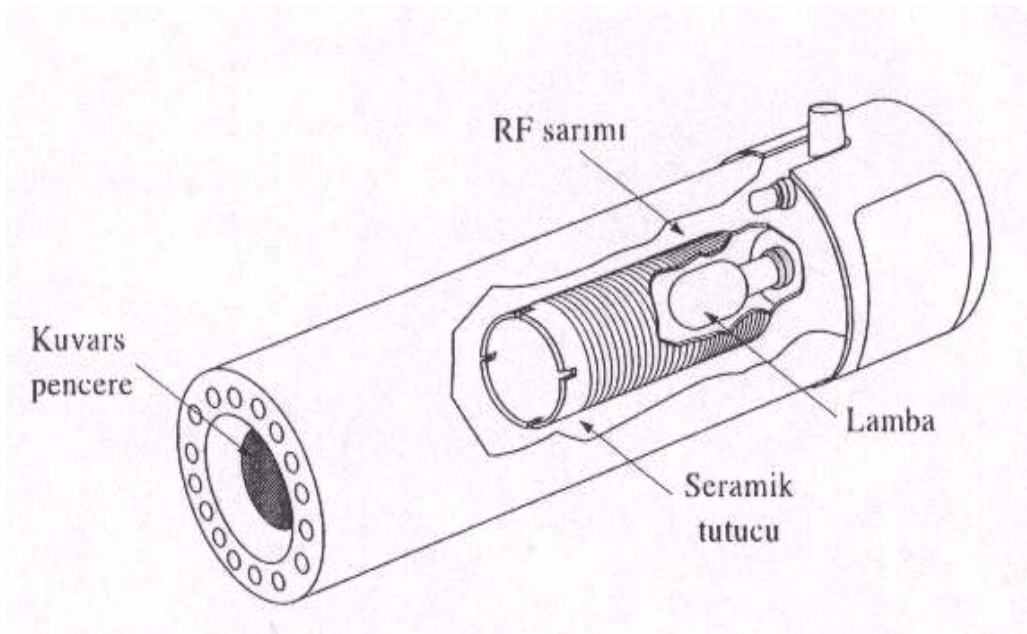
1) En yaygın olarak kullanılan **Oyuk katot** lambasıdır (Şekil 2.11). Düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde cam veya kuartz tüplerdir. Bunlarda kullanılan katot analiz elementinden yapılmıştır. Anot

ise tungsten veya nikeldir. Anot ile katot arasına 100–400 V gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yaparlar (Aydın, 2008).



Şekil 2.11 Oyuk katot lambası

Hangi element analiz edilecekse o analite ait lamba takılır ve tayin yapılır.



Şekil 2.12. Elektrotsuz boşalım lambasının kesiti

2) Elektrotsuz boşalım lambaları; OKL den daha büyük ışık şiddeti oluşturur. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür (Şekil 2.12). Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Ancak bu tür lambaların performansı OKL ler kadar iyi değildir.

2.7.3.2. Monokromatörler

AAS’de monokromatör, analitin rezonans hattını, alevden veya dağınık ışıktan ayırmak amacıyla kullanılır. Genel olarak ışığın girdiği bir yarık, toplayıcı mercek ve aynalar, dalga boylarını ayıran prizma ya da şebekeler (optik ağ), odaklayıcı mercek veya aynalar ve bir çıkış yarığına (odaklama düzlemi) sahiptirler. AAS’de genellikle kullanılan monokromatörler şebekeler ve optik ağ (grating) monokromatörleridir.

2.7.3.3. Dedektörler

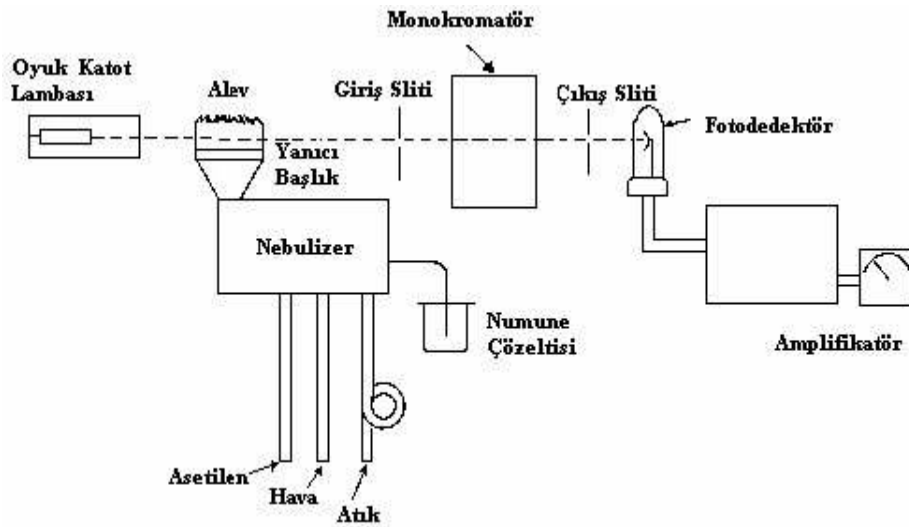
AAS’de ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. Dedektör olarak ışığa duyarlı bir katot, ardı ardına dizilmiş bir seri diyot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelen foto çoğaltıcılar kullanılır.

2.7.3.4. Atomlaştırıcılar

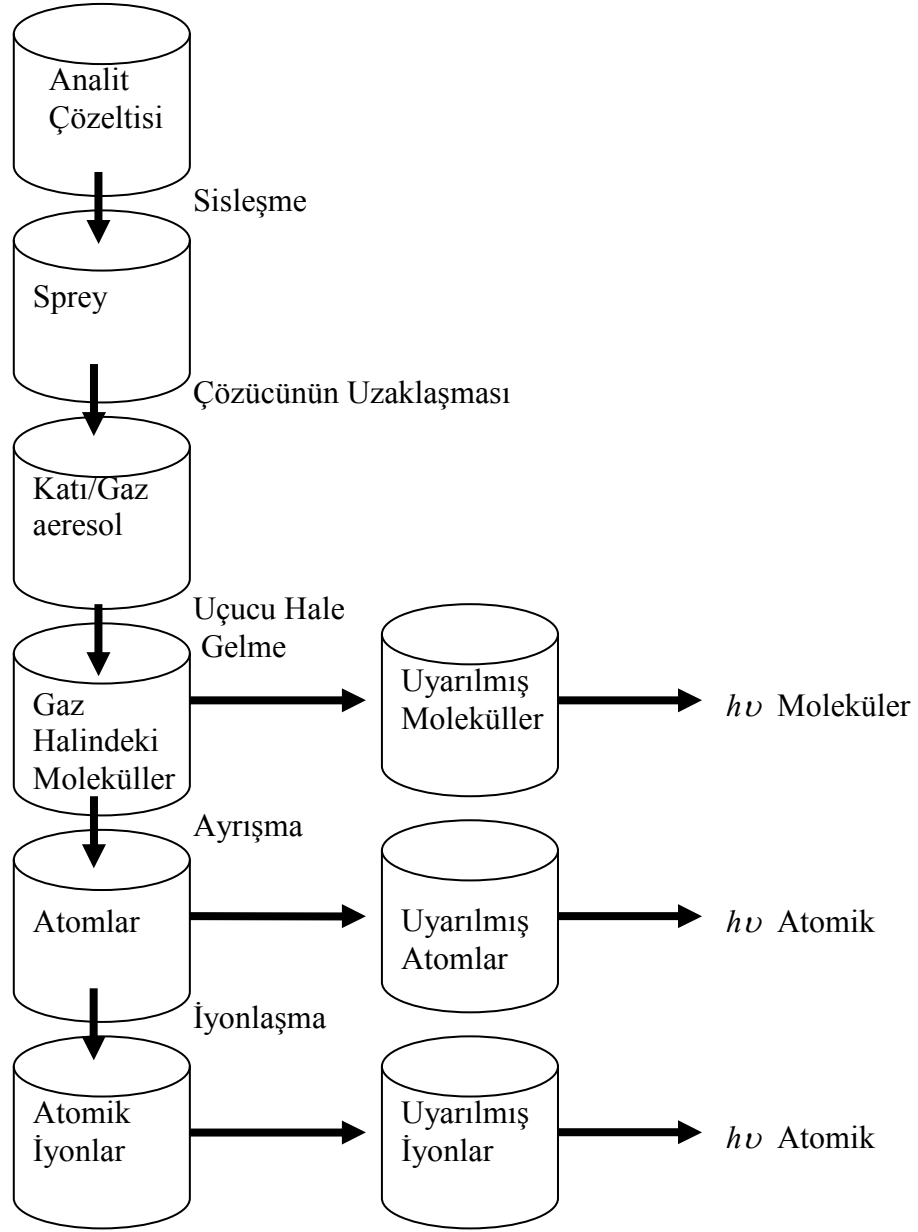
Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

2.7.4. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Alevli AAS)

Şekil 2.13'te atomik spektrometresi görülmektedir. Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Şekil 2.14'de gösterildiği gibi alevde, birbiriyle bağlantılı olarak oluşan karmaşık bir grup süreç söz konusudur. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur (Karatepe, 2006; Baytak, 2003; Aydın, 2008).



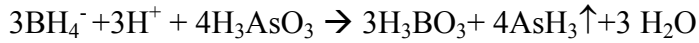
Şekil 2.13. Alevli AAS cihazının gösterimi



Şekil 2.14. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

2.7.5. Hidrür Oluşturmalı AAS

As, Sb, Sn, Se, Bi ve Pb gibi elementlerin hidrürlerini oluşturarak analiz etmek gözlenebilme sınırını 10 kattan daha çok azaltır. Bu element çözeltileri, asidik ortamda NaBH_4 ilavesiyle uçucu hidrürlerine dönüştürülür. Ve bu şekilde atomlaştırıcıya gönderilir.



2.7.6. Soğuk Buhar AAS

Civa oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaşması için atomlaştırıcıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesi gerekmez. Bu nedenle özellikle civa analizi için soğuk buhar yöntemi olarak bilinen bir atomlaştırma yöntemi geliştirilmiştir. Civa analizi yapılacak çözeltiye Sn(II) eklenerek metalik hale indirgenir. Civa gaz akımıyla absorpsiyon hücresine gönderilir.

2.7.7. Elektrotermal Atomlaştırıcı

Elektrotermal atomlaştırıcı olarak grafit fırın adı verilen 2-3 cm uzunluğunda 1 cm iç çapındaki tüp kullanılır. Bu tüpün her iki yanına bağlanmış elektrik akımı ile ısıtma yapılır. Elektrotermal atomlaştırıcılar düşük miktardaki numunelerde bile yüksek gözlenebilme sınırlarına sahiptir.

2.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Nicel Analiz

Nicel analiz yapmak amacı ile bir dizi standart çözelti aleve püskürtülerek adsorbansları ölçülür. Bulunan değerler derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneklerin aynı koşullarda adsorbansları ölçülür ve bu adsorbanslara karşı gelen derişimler grafikten bulunur. AAS’de elementlerin nicel analizleri yapılırken kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır (Skoog ve West, 1976; Baytak, 2003; Karatepe, 2006).

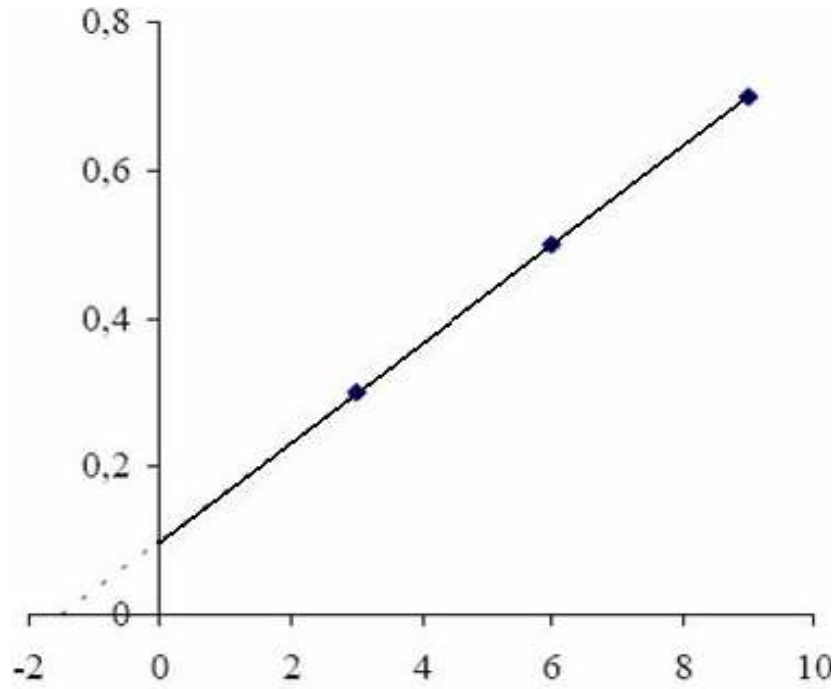
2.8.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

Çalışma koşulları uygun hale getirildikten sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbens değeri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon grafiği elde edilir. Sonra örneğin absorbens okunarak kalibrasyon grafiği yardımı ile tayin edilecek elementin derişimi bulunur (Skoog ve West, 1976).

Standart çözeltiler çoğunlukla 1000 mg/L' lik standart stok çözeltilerden seyreltme yoluyla numune matriksine uygun olarak hazırlanır. Numune derişimi kalibrasyon grafiğinde derişim ile absorbens arasındaki doğrusal ilişkinin olduğu sınırlar içinde olmalıdır. Aksi durumlarda numunede seyreltme işlemi yapılır.

2.8.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örnek çözeltisinden alınan eşit hacimlerden bir tanesi dışında diğerlerine tayin edilecek elementin standart çözeltisinden artan derişimlerde ilave edilir. Daha sonra bütün çözeltiler eşit hacimlere getirildikten sonra atomik spektroskopik yöntem ile absorbensları belirlenir. İlave edilen standart konsantrasyonlarına karşı çizilen grafiğin x- eksenini kestiği nokta örnekteki derişimi gösterir veya grafiğe sıfır noktasından paralel olarak çizilen doğru ile derişimi tayin edilebilir (Şekil 2.15) (Skoog ve West, 1976).



Şekil 2.15. Standart ekleme yöntemi

2.9. AAS'nin Analitik Performansı İle İlgili Terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metotlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan analitin performansı ile ilgili terimler maddeler halinde kısaca açıklanmıştır.

2.9.1. Duyarlılık

Bir analitin derişimindeki küçük farkları ayırt edebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Ölçülen sinyal ($X_{\text{ölçülen}}$) ile izlenen türün derişimi arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı, kör çözeltiye ait sinyali ($X_{\text{kör}}$)' de içerecek şekilde aşağıdaki 2.5. eşitliği ile gösterilebilir.

$$X_{\text{ölçülen}} = X_{\text{kör}} + m C \quad (2.5)$$

Buradaki eğim değeri m , IUPAC tarafından kabul edilen kalibrasyon duyarlılığı olup, derişime karşı sinyaldeki değışimi gösterir. AAS’ de duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1’lik absorpsiyonuna veya 0,0044’lük absorbansına karşılık gelen derişim olarak ifade edilir. Bu değere karakteristik derişim de denir.

2.9.2. Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin tekrarlanabilirliğinin ölçüsüdür. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir.

2.9.3. Doğruluk

Elde edilen sonuçlar doğal olarak “gerçek” kabul edilen değerle aynı olmalıdır. Fakat, analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle, gerçek kabul edilen değere ulaşmak çok zordur. Doğruluk, ölçülen bir değer gerçek kabul edilen değere olan yakınlığı ile belirtilir ve analitik işlemin, fazla sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer, gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Bu hata mutlak ve bağıl hata olarak doğruluğun tanımında kullanılır (2.6, 2.7).

$$\text{Mutlak Hata} = X_{\text{ölçülen}} - X_{\text{gerçek}} \quad (2.6)$$

$$\text{Bağıl Hata} = \frac{(X_{\text{ölçülen}} - X_{\text{gerçek}})}{X_{\text{gerçek}}} \cdot 100 \quad (2.7)$$

2.9.4. Gözlenebilme Sınırı (GS)

Bir analitik tekniğin en önemli özelliği gözlenebilme sınırıdır. Genel olarak çözeltideki bir elementin tayin edilebileceği en düşük konsantrasyon gözlenebilme sınırı olarak tanımlanabilir ve atomik absorpsiyon spektrometresinde tanık numunenin sinyaline

oranla analitik sinyalin büyüklüğü ile ilgilidir. Belirli bir güven seviyesinde gözlenen en küçük derişim veya kütle olarak tanımlanan gözlenebilme sınırı, aşağıdaki (2.8) eşitlik ile verilir.

$$C_L = lm k.s \quad (2.8)$$

Burada, (m1) metodun duyarlılığının tersini; s, tanık deney ölçülerinden elde edilen absorbens değerlerinin mutlak standart sapmasını; k, bir faktörü ifade eder. K, genellikle istatistiksel kesinliğe bağlı olarak % 95 veya % 99 güvenle sırasıyla 2 veya 3 olarak alınır.

2.9.5. Tayin Sınırı (TS)

Bir sistem veya bir metodun ölçebileceği en küçük analit miktarıdır. Son yıllarda gözlenebilme sınırından başka önem kazanan bir tanımda tayin sınırıdır. Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim GS değerinin 3 ile 5 katıdır, bu değere tayin sınırı denir.

2.9.6. Çalışma Aralığı

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

2.9.7. Varyans

Varyans basit olarak standart sapmanın karesi olarak tanımlanmaktadır (S^2) (Skoog ve West, 1976).

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Doktora tez projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olan tüm çalışmalar Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında, çalışmada kullanılan biyokütlenin hazırlanması da Gaziosmanpaşa Üniversitesi Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

3.1. Cihazlar

Analizler için Perkin Elmer Analiz 700 model döteryum zemin düzeltmeli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Alevli atomlaştırma işlemi hava-asetilen ortamında yapıldı. Işık kaynağı olarak oyuk katot lambaları kullanıldı. Arsenik MHS-15 (HG-AAS) hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Çalışmalarda yüksek saflıkta argon gazı kullanıldı.

Standart referans materyalleri ve örnekleri çözmek için Mileston Ethos D model kapalı sistem mikrodalga (maksimum sıcaklık 300 °C, maksimum basınç 1450 psi) cihazı kullanıldı. Model çözeltiler için 100 ile 1000 mikrolitre arasında ayarlanabilen mikropipet kullanıldı.

Sulu çözeltilerin pH ayarlamaları için Sartorius pp-15 model cam elektrotlu pH metre kullanıldı.

Birlikte çöktürme yöntemi çalışmaları için Nüve marka NF 800 santrifüj cihazı kullanıldı.

Bütün çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki kimyasallar ve çift destile su (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ/cm) kullanıldı. Çalışmalarda kullanılan cam ve plastik malzemeler kullanılmadan önce seyreltik nitrik asitte (1+9) bekletildi ve destile su ile yıkandı. Kalibrasyon işleminde kullanılan analitlerin standart çözeltileri incelenen elementlerin 1000 mg/L'lik stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlandı. Tez çalışmasında yer alan elementlerin AAS de çalışma şartları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Elementlerin AAS' de çalışma şartları

Element	Dalga boyu (nm)	Asetilen (L/dak)	Hava (L/dak)	Slit aralığı (nm)
Cu	324,8	2,0	17,0	0,7
Cd	326,1	2,0	17,0	0,2
Pb	283,3	2,0	17,0	0,7
Zn	213,9	2,0	17,0	0,7
Ni	341,5	2,0	17,0	0,2
Co	345,4	2,0	17,0	0,2
Cr	357,9	2,0	17,0	0,7
As	193,7	2,0	17,0	0,7

3.2. Reaktifler

3.2.1. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Tez çalışmalarında aksi belirtilmedikçe analitik saflıkta kimyasal maddeler ticari olarak piyasadan alınmış ve ileri saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında çift destile deiyonize su kullanıldı.

1 M HNO₃ : 35 mL analitik saflıktaki HNO₃'in (d:1,4 g/mL, % 65) su ile 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

1 M HCl : 41 mL analitik saflıktaki HCl'in (d:1,19 g/mL, % 37) su ile 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

1 M NH₃ : 37.2 mL analitik saflıktaki NH₃'ün (d:0.91 g/mL. % 25) saf su ile 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

2 M HCl : 83 mL analitik saflıktaki HCl'ten (d:1.19 g/mL. % 37, w/w) alınarak saf su ile 500 mL'ye tamamlandı.

1 M NaOH : Analitik saflıktaki katı NaOH'ten (Merck) 10 g alınarak saf su ile çözüldü ve 250 mL'ye seyrelterek tamamlandı.

1 M HCl (asetonda) : 20,75 mL analitik saflıktaki HCl'ten (d:1.19 g/mL, % 37, w/w) alınarak aseton ile 250 mL'ye tamamlandı.

1 M HNO₃ (asetonda) : 17,25 mL analitik saflıktaki HNO₃'ün (d:1,4 g/mL, % 65) su ile 250 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

4 M NH₃ : 29,89 mL analitik saflıktaki NH₃'ün (d:0,91 g/mL, % 25) su ile 100 mL' ye tamamlanması ile hazırlandı.

Stok krom(III) çözeltisi, 1000 ppm : 0,77 g Cr(NO₃)₃.9H₂O dan alınıp bir miktar suda çözüldükten sonra su ile 100 mL' ye tamamlandı.

Stok krom(VI) çözeltisi, 1000 ppm : 0,283 g K₂Cr₂O₇' den alınarak bir miktar suda çözüldükten sonra su ile 100 mL' ye tamamlandı.

Stok arsenik(III) çözeltisi, 1000 ppm : 0,132 g As₂O₃' ten alınarak bir miktar suda çözüldükten sonra su ile 100 mL' ye tamamlandı.

Stok arsenik(V) çözeltisi, 1000 ppm : 0,24 g KH₂AsO₄' ten alınarak bir miktar suda çözüldükten sonra su ile 100 mL' ye tamamlandı.

Arsenik türlemesi çalışmalarında Diaion HP 2MG (Aldrich) reçinesi kullanıldı.

Krom türlemesi birlikte çöktürme çöktürme yönteminde taşıyıcı element olmadan 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) (Aldrich, St. Louis, MO, USA) kullanıldı.

Karbon nanotüp (Aldrich, Milwaukee, WI, USA) çalışmalarında çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldı.

pH 2 Tamponu : 23,98 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra üzerine % 85'lik H_3PO_4 çözeltisinden 2,45 mL ilave edildi. Son hacim su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 3 Tamponu : 23,98 g NaH_2PO_4 tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra üzerine % 85'lik H_3PO_4 çözeltisinden 1,35 mL ilave edildi. Son hacim su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 4 Tamponu : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzundan 154 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Üzerine 17,3 M CH_3COOH çözeltisinden 576 mL ilave edilerek hacmi su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 5 Tamponu : NaH_2PO_4 tuzundan 22,79 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Na_2HPO_4 tuzundan 0,43 g tartılarak az miktar suda çözüldü. Her iki çözelti karıştırılarak hacmi su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 6 Tamponu : $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzundan 117 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Üzerine 17,3 M CH_3COOH çözeltisinden 5 mL ilave edilerek hacmi su ile 10000 mL'ye tamamlandı

pH 7 Tamponu : NaH_2PO_4 tuzundan 9,57 g tartılarak az miktarda suda çözüldü. Na_2HPO_4 tuzundan 5,65 g tartılarak az miktar suda çözüldü. Her iki çözelti karıştırılarak hacmi su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 8 Tamponu : 107 g NH_4Cl tartılarak az miktarda su ile çözüldü ve üzerine 8 mL 14,3 M NH_3 çözeltisi ilave edilerek su ile hacmi 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 9 Tamponu : Na_2HPO_4 tuzundan 8,47 g tartılarak az miktar suda çözüldü. Son hacim 1000 mL'ye tamamlandı.

pH 10 Tamponu : 70 g NH_4Cl tartılarak az miktarda su ile çözüldükten sonra 14,3 M 570 mL NH_3 çözeltisi ilave edilerek son hacim su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

Analit ve yabancı iyonlar için kullanılan stok çözeltilerin çoğu elementlerin çeşitli tuzlarından 1000 mg/L olacak şekilde %1'lik HNO₃ ortamında hazırlandı. Farklı derişimdeki çözeltiler gerektiğinde bu stok çözeltilerden seyreltme yapılarak kullanılmıştır.

3.3. Laboratuarda Kullanılan Malzemelerin Temizlenmesi

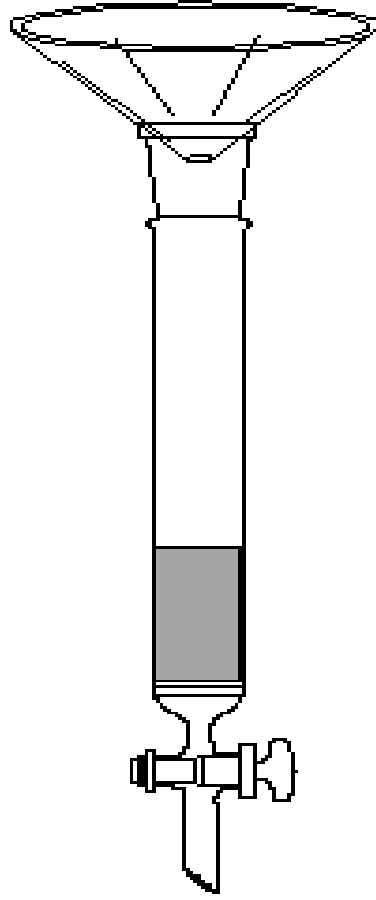
Kullanılan laboratuvar malzemelerinden kaynaklanabilecek kimyasal kirlenmeleri ve analit kayıplarını önlemek amacıyla temizleme işlemi yapıldı. Temizleme işlemine önce deterjanlı sıcak su ve çeşme suyuyla yıkanarak başlandı. Saf sudan geçirildi ve ardından 10% (v/v) HNO₃ çözeltisinde 1 gün bekletildikten sonra kurutulup kullanıldı.

3.4. Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu ile Kolon Çalışmaları

Tezin bu yöntemle ilgili çalışmalarında kullanılan kolon camdan yapılmış olup teflon musluklu iç çapı 1 cm, uzunluğu 10 cm olan kolonlar kullanılmıştır (Şekil 3.1).

3.4.1. Kolonun Hazırlanması

Reçineden bir miktar alınarak 110 °C'de 1 saat kurutma işlemi uygulandı. Bir miktar cam pamuğu alınarak asit ve su ile yıkandıktan sonra kolondaki gözenekli diskin üzerine yerleştirildi. Her bir kolona 500 mg konulacak şekilde hazırlanan reçine metanol, su, asetonda 1mol/L nitrik asit, 1mol/L NaOH' le yıkanıp yerleştirildi. Reçinenin tamamen kolona yerleşmesi ve kolonun yıkanması için bol miktarda saf su kolondan geçirildi. Reçinenin kurumaması için her çalışma sonunda kolonda bir miktar su bırakıldı.



Şekil 3.1. Kolon çalışmalarında kullanılan mini kolon

3.5. Su Örneklerinin Alınması ve Muhafaza Edilmesi

Çeşme suyu örnekleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü AAS hazırlık odasında bulunan musluklardan direkt alınarak kullanıldı. Kaplıca ve deniz suları (Karadeniz ve çeşitli kaplıcalardan) önceden temizlenip asitle yıkanmış polietilen kaplara alınarak laboratuara getirildi. Örnekler 0.45 μm 'lik selüloz nitrat membran filtre (Sartorius GmbH, Almanya) ile süzüldü. Örneklerin analizinin suların alındıktan kısa zaman içinde gerçekleştirilmesine dikkat edildi. Analizi hemen yapılmayan su örnekleri ise asitlendirildikten sonra buzdolabında 4°C'de saklandı.

3.6. Katı Örneklerin Alınması ve Hazırlanması

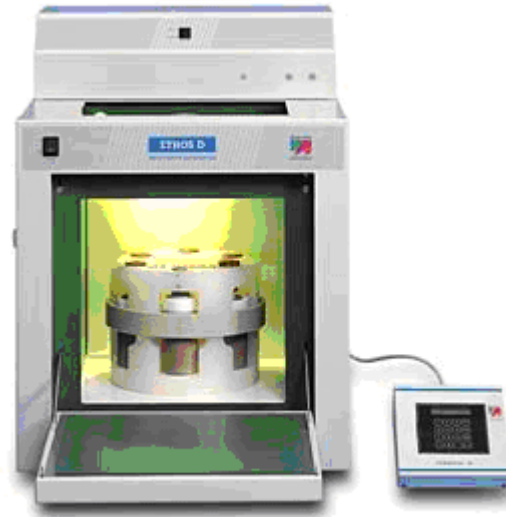
Gıda örnekleri çeşitli marketlerden alınarak kullanıldı. Tez çalışmasında kullanılan tüm katı örnekler, mikrodalga ile çözme işlemi yapıldıktan sonra (HCl, H₂O₂, HNO₃ ile) optimize edilen şartlarda yöntem uygulandı.

3.7. Mikrodalga İle Çözme İşlemi

Çalışmalar sırasında kullanılan mikrodalga sistemi Şekil 3.2’de gösterildiği gibidir.

3.7.1. Örneklerin Mikrodalga İle Çözülmesi

Mikrodalga sisteminde çözmek için standart referans maddelerden 0.1 mg ve katı örneklerden 1,00 g tartıldı ve örnekler 100 mL’lik teflon kaplara konuldu. Örnekler 6 mL derişik HNO₃ (% 65) ve 2 mL derişik H₂O₂ (% 30) karışımı ile çözüldü. Çözünürleştirme işleminde şu program kullanıldı. 2 dak, 250 W; 2 dak, 0 W; 6 dak, 250 W; 5 dak, 400 W; 8 dak, 550 W; bekleme: 8 dak.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan mikrodalga sistemi

3.8. Kullanılan Yöntemler

Eser elementlerin AAS yöntemi ile tayininden önce katı faz ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme yöntemi ile zenginleştirilmesi ve ayrılması amacıyla üç farklı yöntem kullanıldı.

3.8.1. Katı Faz Ekstraksiyonu İle Arsenik Türlemesi

Üç kısımdan oluşan tezin birinci kısmında biyosorpsiyon yöntemi ile katı faz üzerine arsenik türlerinin tutturulması için yeni bir yöntem geliştirildi. Katı faz olarak *Alternaria solani* yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi dolgulu mini kolon kullanıldı. Kolonda As(III) ve As(V) türlemesi için ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu yöntem As(III) türleri hazırlanan kolonda tutunurken As(V) türlerinin tutunmaması ilkesine dayanmaktadır. Tayinler MHS 15 hidrür oluşturmali Perkin Elmer Analiz 700 model AAS cihazı ile gerçekleştirildi.

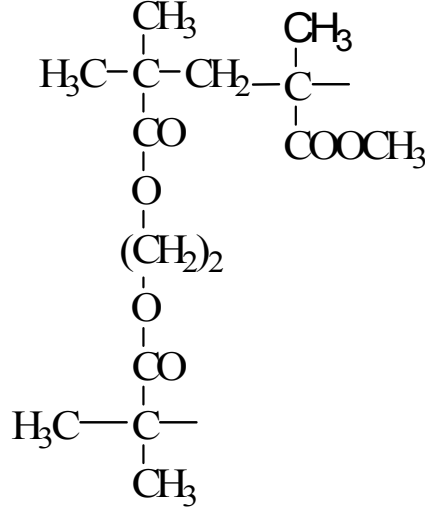
3.8.1.1. *Alternaria Solani*'nin Hazırlanması

Alternaria solani biyo kütleini üretmek için patates dekstrozu agar kullanıldı. 40 mL sıvı ortam içeren cam erlen 121 °C' de 15 dakika steril edildi. Stoktan alınarak kullanılan biyo kütle, katı besiyerinde, patates dekstrozu agarda 24 saat büyümeye bırakıldı. Katı besiyerde fungus geliştikten sonra iğne özü ile aşılama yapıldı. Saboroud dekstrozu broth sıvı besiyerine alındıktan sonra erlen 120 rpm de 72 saat çalkalanarak inkübasyon işlemi yapıldı. Sıvı ortamda gelişen biyo kütle whatman filtre kâğıttan süzülerek izole edildi. İzole edilen biyo kütle iki defa destile su ile yıkandı ve 60 °C' da 4 saat kurutuldu. Kurutulan biyo kütle birkaç kez 0,1 mol/L HCl ile yıkanıp kurutuldu.

3.8.1.2. Diaion HP 2MG Reçinesi

Kurutulan ve toz haline getirilen biyo kütle tozlarından 150 mg alınıp 0,5 g Diaion HP 2MG ile karıştırıldı. Karışım 2 mL deiyonize su ile ıslatılarak karıştırıldı. Daha sonra karışım 105 °C te 1 saat kurutuldu. Islatma ve kurutma esnasında *Alternaria Solani* Diaion HP 2MG reçinesine (immobilize edildi) yüklendi.

Mikroorganizma reçineye tutturularak katı faz oluşturulup kolona konuldu. Burada bakteri ligant gibi davrandı. Diaion HP 2MG reçinesi sentetik organik polimerik reçinelerdendir. Diaion HP 2MG reçinesinin kimyasal yapısı şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Diaion HP 2MG reçinesi

Polimetakrilat zincirlerinin yinelenmesinden oluşan bir polimerdir. Gözenek hacmi yaklaşık olarak 500 mL/g, yoğunluğu 1.09 g/mL (25 C de), yüzey alanı 1.2 m²/g özelliklerine sahiptir.

3.8.1.3. Katı Faz Ekstraksiyonu Kolonunun Hazırlanması

Çalışmalarda Şekil 3.1’de gösterilen kolonlar kullanıldı. Kolonlar yıkayıp kurutulduktan sonra alt kısma bir parça cam pamuğu yerleştirildi. Cam pamuğun üzerine 150 mg *Alternaria solani* tutturulmuş 500 mg Diaion HP 2MG konuldu. Kolon deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Aynı şekilde paralel çalışma için 3 ayrı kolon hazırlandı. Her çalışmadan önce kolon tampon çözelti geçirilerek şartlandırıldı.

3.8.1.4. Model Çözeltinin Hazırlanması

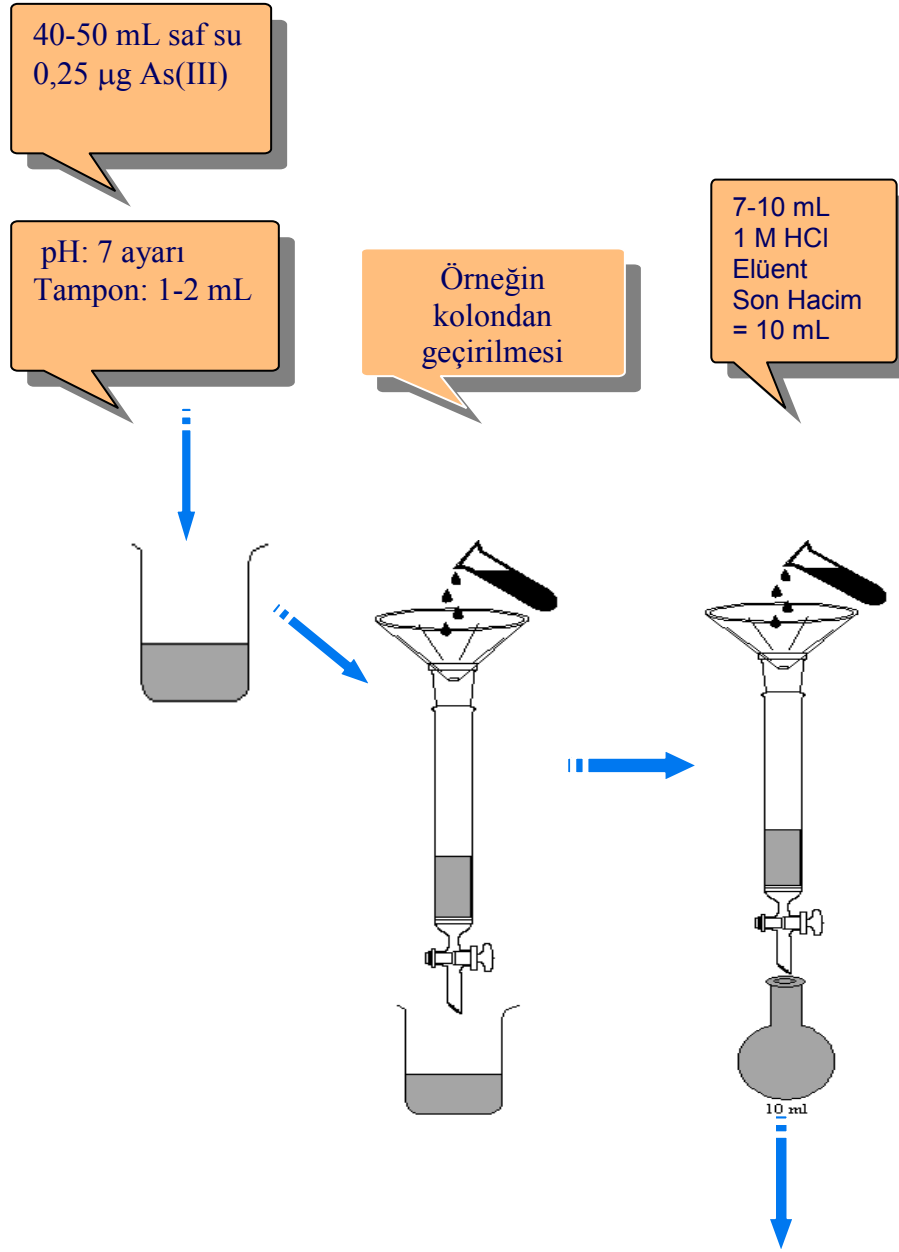
As(III) ve As(V) çözeltileri 1000 mg/L lik stok çözeltilerinden seyreltmeler yapılarak 0.25 µg arsenik içeren model çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı.

3.8.1.5. Test Çalışması

0,25 µg As(III) ve As(V) iyonlarını içeren 40-50 mL örnek çözeltisi pH 7 olacak şekilde tamponlanarak (pH metre ile ayarlanarak) hazırlandı. *Alternaria solani* yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi dolgulu kolon 1-2 mL ilgili tampon çözelti ile şartlandırıldı. Örnek çözelti kolondan hızı 5 mL/dak olacak şekilde geçirildi. Biyo-kütleyle tutunan As(III) iyonları 10 mL 1 mol/L HCl ile elüe edilerek geri kazanıldı. Hidrür oluşturmak için cihazın sisteminde % 0,3 NaBH₄ ve % 0,1 NaOH (a/h) konuldu ve tayinler hidrür oluşturmali AAS ile gerçekleştirildi (Şekil 3.4). Ölçümlerde pik yüksekliği esas alındı ve okuma zamanı 20 saniye olarak belirlendi. As(V) ve toplam arsenik miktarlarının belirlenebilmesi için As(V) iyonlarının As(III)'e indirgenmesi sağlandı. İndirgenme çözeltisi 75 mg KI ve 125 mg L(+) askorbik asitin 100 mL suda çözülmesi ile günlük olarak hazırlandı (Monasterio ve ark., 2009). 0,25 µg As(V) ve 0,25 µg As(III) içeren her örnek çözeltisine 1 mL olacak şekilde indirgeyici çözelti olan 5 mol/L HCl' çözeltisinden eklenildikten sonra 1 saat beklenildi ve As(V) türleri As(III) türlerine dönüştürüldü. Toplam arsenik ve As(III) arasındaki farktan As(V) derişimi hesaplandı. Tayinler sırasında argon gazının akış hızı 70.0 mL/dak olarak ayarlandı.

3.8.2. Türleme Çalışması İçin Deneysel Şartların Belirlenmesi

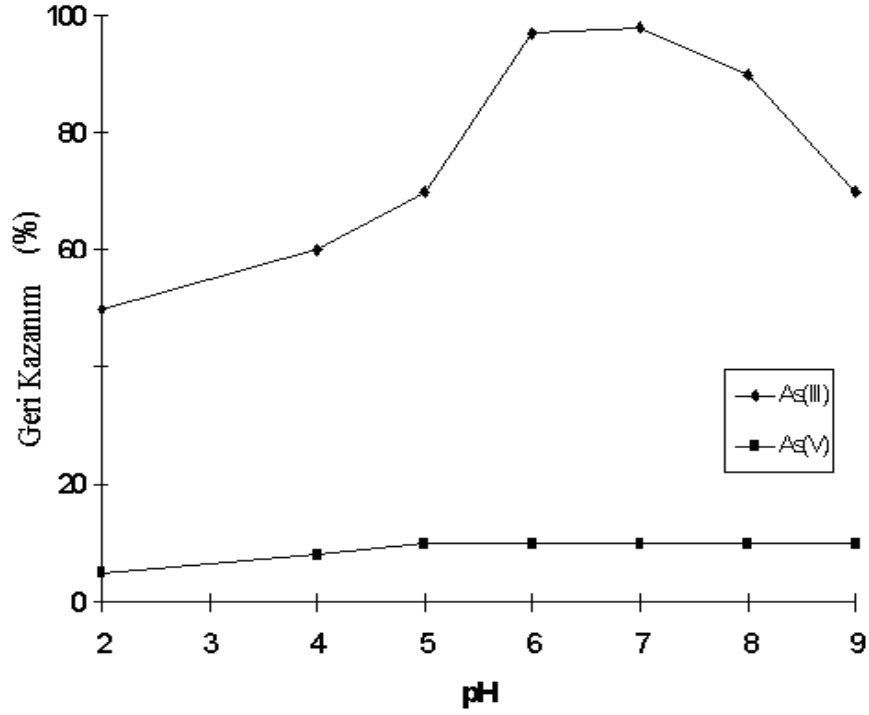
Çalışmalar model çözeltiler kullanılarak gerçekleştirildi. Geri kazanma verimi yöntemin optimize edilmesi için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanıldı. Yöntemin optimizasyon şartları belirlendikten sonra elde edilen sonuçlar altında çeşitli su ve bazı katı örneklerdeki arsenik türleri tayin edildi. Yöntemin doğruluğu da çeşitli sertifikalı standart referans maddelere uygulanarak test edildi.



Şekil 3.4. Arsenik türleme işlem sırası

3.8.2.1. pH' nın Etkisi

Alternaria solani tutturulmuş Diaion HP 2MG üzerinde arsenik türleri için en fazla geri kazanma değerlerinin sağlandığı pH değerlerinin bulunması amacıyla As(III) ve As(V) için model çözeltiler kullanıldı. pH 2–9 aralığında tarama yapıldı. pH ayarlaması ilgili tamponlarla pH metre kullanılarak yapıldı. Kolonda tutunan türleri geri almak için (elüasyon için) 1M HCl çözeltisi kullanıldı. Elde edilen geri kazanım değerlerine karşılık pH grafiği çizildiğinde Şekil 3.5 elde edildi.

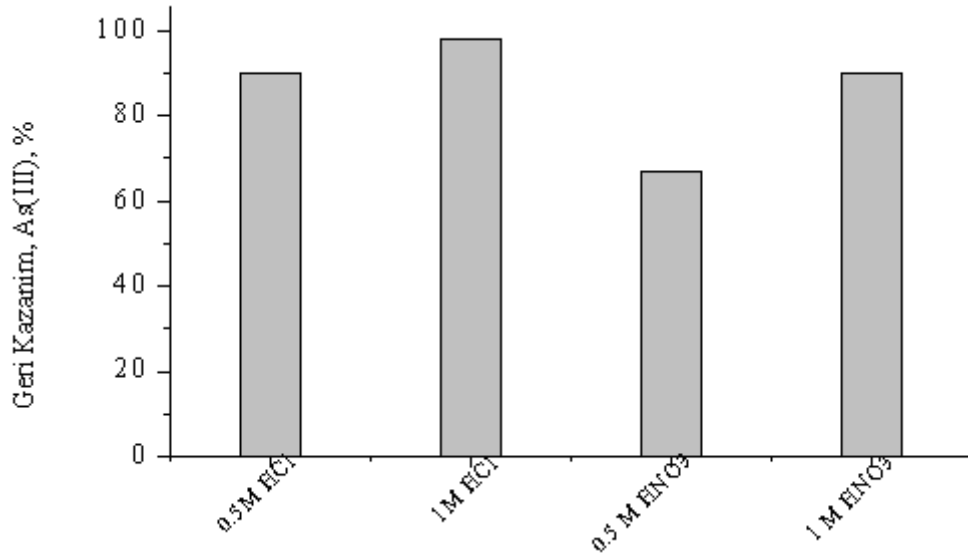


Şekil 3.5. pH'nın arsenik türlerine etkisi

As(V) türleri için kantitatif değer elde edilemedi. As(III) için ise pH 6-7 aralığında kantitatif geri kazanım değerleri elde edildi. Çalışmanın pH sı 7 olarak seçildi. Aynı denemeler *Alternaria solani* tutturulmamış Diaion HP 2MG ile ve reçine kullanılmadan sadece *Alternaria solani* ile yapıldı. Sonuçlar pH 7' de %60- %70 geri kazanım değerlerinde kalmıştır.

3.8.2.2. Elüent Türü ve Hacminin Etkisi

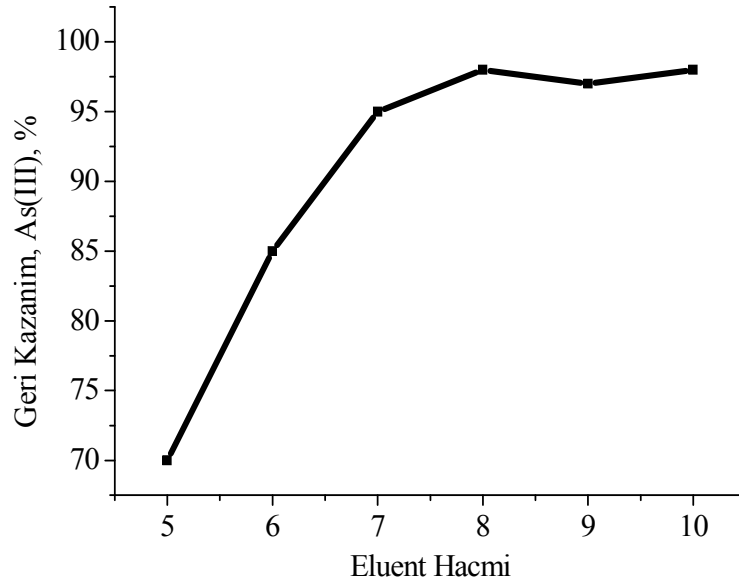
30–40 mL 0,25 µg As(III) içeren model çözelti pH sı 7' ye ayarlanarak kolondan geçirildi. Geri kazanma verimine elüent türü ve hacminin etkisi araştırıldı. Bu amaçla kolonda adsorplanan As(III)'ü geri almak için 0.5M HCl, 1M HCl, 0.5 M HNO₃, 1 M HNO₃ çözeltileri denendi. Bulunan sonuçlar Şekil 3.6'da verildi.



Şekil 3.6. Elüent türünün geri kazanma verimine etkisi

1M HCl ile elüe edilmesinden elde edilen geri kazanım değeri kantitatif bulunduğu için 1M HCl elüent olarak seçildi.

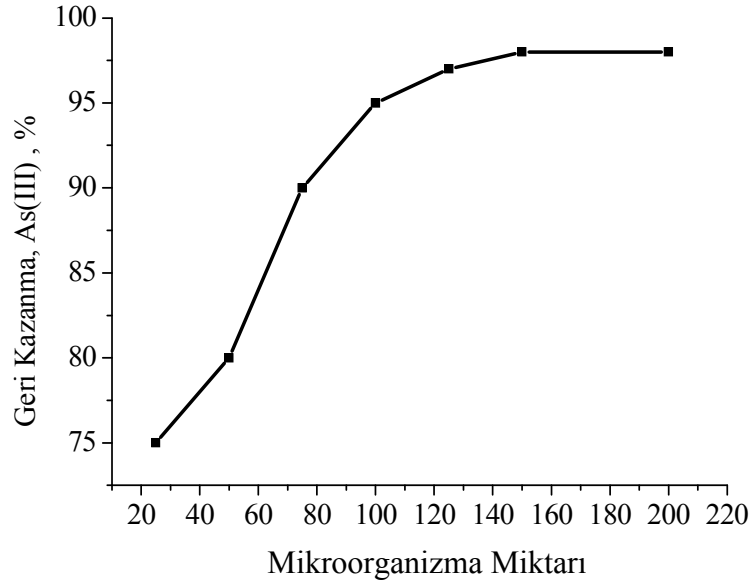
Elüent hacmi 5–10 mL aralığında incelendi. 7–10 mL 1 M HCl ile geri kazanım değerleri kantitatif olarak elde edildi (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Elüent hacminin geri kazanma verimine etkisi

3.8.2.3. Mikroorganizma Miktarının Etkisi

Alternaria solani miktarının As(III)' in geri kazanımına etkisini araştırmak amacıyla üç ayrı behere 500 mg Diaion HP 2MG reçinesinden konuldu. Daha sonra bu reçinenin üzerine 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 mg ölü mikroorganizma katılıp 1-2 mL su ile karıştırıldı. Bu karışımlar etüvde 105⁰C de 1 saat kurumaya bırakıldı. Islatma ve kurutma işlemi birkaç defa tekrarlandı. Bu katı fazlar tek tek kolona yerleştirildi. Farklı miktarlarda mikroorganizma içeren kolonlardan elde edilen geri kazanım değerlerine bakıldığında Şekil 3.8'de verilen grafik elde edilmiştir.

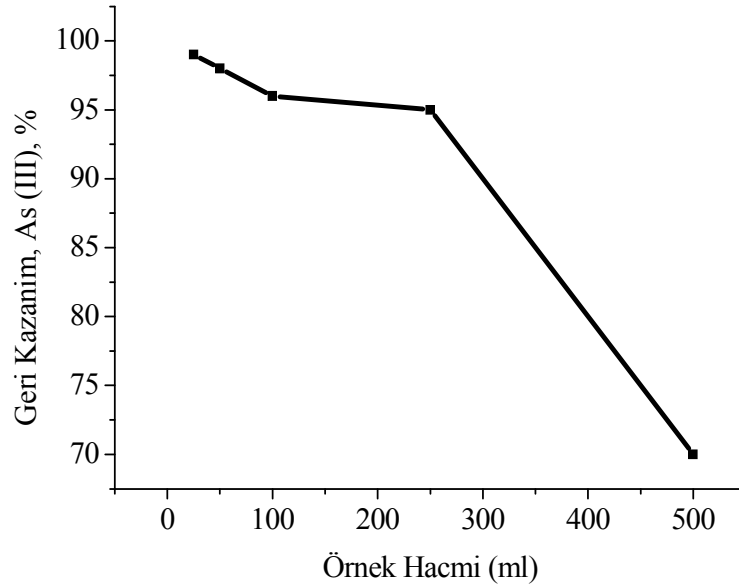


Şekil 3.8. Mikroorganizma miktarının geri kazanma verimine etkisi

Mikroorganizmanın 150 mg ve 200 mg miktarlarında kullanılmasıyla kantitatif geri kazanım değerleri elde edildi. Yöntemin daha ileri aşamalarında 150 mg mikroorganizma 500 mg reçineye immobilize edilerek kullanılmaya devam edildi.

3.8.2.4. Örnek Hacminin Etkisi

Örnek çözeltisi hacminin geri kazanma değerine etkisini araştırmak amacıyla 0,25 µg As(III) içeren 25, 50, 100, 250, 500 mL'lik örnek çözeltiler hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen optimum şartlarda geçirilmiştir. Kolonda tutulan As(III) 7 mL 1 mol/L HCl ile geri alındı. Alınan çözelti hidrür oluşturmali AAS ile tayin edildi. Çözelti hacminin 250 mL den sonraki miktarlarında kantitatif değerler elde edilemedi (Şekil 3.9). Son hacmin yaklaşık 7 mL olması nedeniyle de zenginleştirme faktörü (250/7) 35 olarak bulundu.



Şekil 3.9. Geri kazanıma örnek hacminin etkisi

3.8.2.5. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi

Örnek ve elüentin akış hızları, analitin kolonda tutunması üzerine etkisi olan parametrelerden birisidir. Akış hızları yer çekimi etkisinden faydalanılarak kolon musluğun açılıp kapanmasıyla ayarlandı. Bu nedenle yapılan çalışmada, örnek ve elüent akış hızları 1,0–10,0 mL/dak aralığında incelendi. Örneğin ve elüentin 1-5 ml/dak akış hızında As(III) iyonları kantitatif olarak geri kazanıldı.

3.8.2.6. Yabancı İyonların Etkisi

Çeşitli ortamlarda bulunabilecek ve As(III)'ün geri kazanımına bozucu etki yapabilecek iyonların etkileri araştırıldı. Bu iyonların farklı derişimlerde bulunan model çözeltileri pH 7'ye ayarlandıktan sonra geri kazanıma etkilerine bakıldı. Sonuçlar Tablo 3.2'de verildi. Araştırılan metal iyonlarının As(III)'ün geri kazanımını önemli şekilde etkilemediği gözlemlendi.

Tablo 3.2. As(III)'ün geri kazanımına yabancı iyonların etkisi

İyon	Eklenen Tuzu	Derişim (mg/L)	Geri Kazanım, %
Na ⁺	NaCl	10000	97±3 ^a
K ⁺	KCl	5000	95±2
Ca ²⁺	CaCl ₂	3000	99±3
Mg ²⁺	MgCl ₂	3000	96±3
Cl ⁻	NaCl	25000	95±3
F ⁻	NaF	500	95±2
NO ₃ ⁻	KNO ₃	2000	95±3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2000	98±4
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	2000	95±3
Mn ²⁺	MnSO ₄	50	95±2
Fe ³⁺	FeCl ₃	50	96±2
Cu ²⁺	CuSO ₄	50	95±3
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	50	99±2
Zn ²⁺	ZnSO ₄	50	98±2
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	50	95±2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	50	96±4
As ⁵⁺	KH ₂ AsO ₄	500	95±3

^a ortalama ±standart sapma

3.8.2.7. Yöntemin Tayin Kapasitesi

Tayin kapasitesini ölçmek için 0,1 g *Alternaria solani* yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi 1,0 mg As(III) iyonu içeren 50 mL çözeltinin pH'sı 7 ye ayarlandı. Çözelti 30 dakika karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Süzüntü hidrür oluşturmali AAS ile tayin edildi. Tayin kapasitesi 8,5 mg/g olarak bulundu.

3.8.2.8. Toplam Arsenik Tayini

Geliştirilen yöntemde optimize edilen şartlarda As(III) türleri kantitatif olarak kolonda tutulurken As(V) türlerinin tutunmadığı gözlemlendi. As(V) ve toplam arsenik miktarlarının belirlenebilmesi için As(V) iyonlarının As(III)'e indirgenmesi sağlandı. İndirgenme işlemi için 100 mL suda çözülerek günlük olarak hazırlanan 0,75 g KI ve 1,25 g L(+) askorbik asit çözeltisi kullanıldı. 0,25 µg As(V) ve 0,25 µg As(III) içeren her 10 mL örnek çözeltisine 1 mL olacak şekilde indirgeyici çözeltiden eklenildi. As(V) türlerinin As(III) türlerine dönüştürülmesi için 1 saat beklenildikten sonra yöntem uygulanıldı. As(V) miktarı toplam arsenik miktarından As(III) değerinin çıkarılmasıyla elde edildi.

3.8.2.9. Yöntemin Analitik Performansının Bulunması

Optimize edilen deney şartlarında (pH: 7, örnek hacmi: 250, elüent hacmi: 7 mL) 20 tanık çözeltiye uygulama yapıldı. (GS=x+3s olarak hesaplandı, x=blank, s=standart sapma) Bunun sonucunda gözlenebilme sınırı 0,011 µg/L olarak belirlendi. Kalibrasyon eğrisi 0-25 µg/L aralığında doğrusal bulundu. Regrasyon eşitliği $A=0,0094C+0,00004$ ve (A =Absorbans, C =Konsantrasyon), $r^2=0,9960$ olarak bulundu.

Çeşme suyu örneklerinin 20–30 mL'sine As(V) ve As(III) türlerinden toplam 0,25 µg olacak şekilde ekleme yapıldı. Eklenmiş örneklerde As(V) türleri As(III) türlerine dönüştürüldü ve MHS 15 Hidrür oluşturmali AAS ile tayin yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.3'te verildi.

3.8.2.10. Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntemin uygulanabilir olup olmadığını incelemek için As(III) ve toplam arsenik miktarlarının tayini için çeşitli su örnekleri kullanıldı. Çeşme suyuna, kaplıca suyuna ve deniz suyuna geliştirilen ve optimize edilen yöntem uygulandı. Su örnekleri kullanılmadan önce selüloz nitrat membran filtreden süzüldü. Örneklerin arsenik içerikleri Tablo 3.4. de özetlendi.

Tablo 3.3. Test çözeltisindeki toplam arsenik tayini (hacim:50 mL, N=4)

Eklenen($\mu\text{g/L}$)		Bulunan ($\mu\text{g/L}$)			Geri kazanım ($\mu\text{g/L}$)			Bağıl hata (%)		Bağıl standart sapma(%)	
As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	Toplam As	As(III)	As(V)	Toplam As	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
0	25	-	24.1 $\pm$ 1.1 ^a	24.1 $\pm$ 1.1	-	96 $\pm$ 2	96 $\pm$ 2	-	-3.7	-	4.6
10	15	9.7 $\pm$ 0.4	14.4 $\pm$ 0.7	24.1 $\pm$ 0.9	97 $\pm$ 3	96 $\pm$ 2	96 $\pm$ 2	-3.1	-4.2	4.1	4.9
15	10	14.7 $\pm$ 0.6	9.9 $\pm$ 0.3	24.6 $\pm$ 0.8	98 $\pm$ 3	99 $\pm$ 2	98 $\pm$ 2	-2.0	-1.0	4.1	3.0
25	0	24.5 $\pm$ 0.9	-	24.5 $\pm$ 0.9	98 $\pm$ 2	-	98 $\pm$ 2	-2.0	-	3.7	-

^a ortalama $\pm$ standart sapma

Tablo 3.4. Bazı doğal su örneklerindeki As(III), As(V) türleri ve toplam arsenik miktarları^a (örnek hacmi: 250 mL, son hacim: 10 mL, N=4)

Örnekler	Eklenen (µg/L)		Bulunan (µg/L)			Geri kazanım (%)			Bağıl hata (%)		Bağıl standart sapma (%)	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	Toplam As	As(III)	As(V)	Toplam As	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Çeşme Suyu	-	-	0.31±0.01 ^a	0.42±0.02	0.73±0.03	-	-	-	-	-	3.2	4.8
	1.0	1.0	1.28±0.05	1.39±0.09	2.65±0.13	98±2	98±2	97±2	-2.3	-2.2	3.9	6.5
	5.0	5.0	5.33±0.15	5.40±0.22	10.7±0.6	100±2	100±2	100±2	+0.4	-0.4	2.8	4.1
Kaplıca Suyu	-	-	0.85±0.03	1.45±0.10	2.30±0.15	-	-	-	-	-	3.5	6.9
	3.0	3.0	3.78±0.12	4.50±0.08	8.28±0.12	98±2	101±2	100±2	-1.9	+1.1	3.2	1.8
	5.0	5.0	5.80±0.15	6.38±0.25	12.2±0.8	99±2	99±2	99±2	-0.9	-1.1	2.6	3.9
Deniz Suyu	-	-	0.38±0.02	1.15±0.07	1.53±0.09	-	-	-	-	-	5.3	6.1
	3.0	3.0	3.30±0.10	4.02±0.15	7.32±0.28	98±2	97±2	97±2	-3.7	-3.2	3.0	3.7
	5.0	5.0	5.40±0.13	6.12±0.22	11.5±0.5	100±2	100±2	100±2	+0.4	-0.5	2.4	3.6

^aortalama ± standart sapma

Alternaria solani yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu ile arsenik türlemesi yönteminin doğruluğunu test etmek için optimize edilen yöntem NIST SRM 1515 elma yaprakları ve GBW 07605 çay sertifikalı maddelerine uygulandı. MHS 15 Hidrür oluşturmali AAS ile tayin yapıldı. Ayrıca tırnak, insan saçı, siyah çay ve sigarada bulunan arsenik miktarları da aynı yöntem uygulanarak tayin yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.5’de verildi.

Tablo 3.5. Standart referans madde ve çeşitli örneklerdeki toplam arsenik miktarı (N=4)

Örnek	Sertifika değeri (µg/g)	Deneysel değer (µg/g)	Bağıl hata (%)
NIST SRM 1515 Elma yaprakları	0.038	0.037±0.002	-2.7
GBW 07605 Çay	0.28	0.27±0.10	-3.7
Tırnak	-	0.28±0.02	-
Siyah Çay	-	0.13±0.01	-
Kömür	-	0.35±0.02	-
Sigara	-	0.26±0.01	-
İnsan saçı	-	0.15±0.01	-

Arsenik türlerini belirlemek için geliştirilen bu yöntemin son yıllarda yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 3.6’da verildi. Bizim yöntemimiz gözlenebilme sınırı ve zenginleştirme faktörü yönünden literatürdeki yöntemlere göre üstünlük sağlamıştır.

Tablo 3.6. Son yıllarda arsenik türlemesi ile ilgili çalışmalarla mevcut çalışmanın karşılaştırılması

Analitler	Ortam	Analiz sistemi	ZF	GS (µg/L)	BSS (%)	Kaynaklar
As(III), As(V)	Molibdat-Triton X-114	ETAAS	52.5	0.01	5	Shemirani ve ark., 2008
As(III, V) Se(IV, VI), Sb(III, V)	Pb-pirolidin ditiyokarbamat	NAA	–	1 ng/L	–	Sun ve yang, 1999
Total As	La(III)-etil vinilasetat mini kolonda	HG-ICP-OES	28–45	0.007–0.013	0.9–1.3	Gil ve ark., 2007
As(III)	Amberlit IRA-410	HGAFS	–	30 ng/L	4.8	Leal ve ark., 2004
As(III), As(V)	Hidroksit şeklinde anyon değiştirici mikro kolonda	HGAAS	–	0.07–0.5	–	Narcise ve ark., 2005
As(III), As(V)	Aluminum hydroxide	HGAAS	25	0.012	<8	Tüzen ve ark., 2009
As(III), As(V)	-----	EcHG–AAS	-	0.2ve0.5 ng/mL	2.1% ve 2.5%	Li ve ark., 2006
As(III), As(V)	Alternaria Solani tutturulmuş Diaion HP 2MG dolgulu kolonda	HGAAS	35	As(III) için 0,011	<7	Bu çalışma

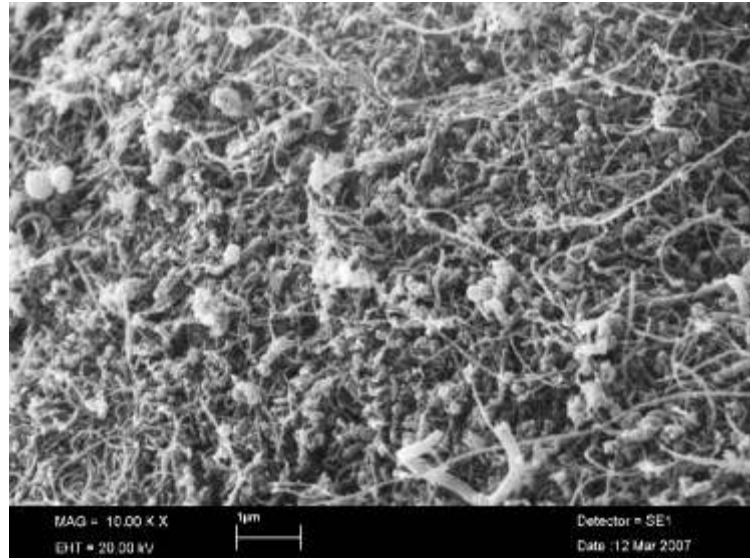
ZF: zenginleştirme faktörü, GS: gözlenebilme sınırı, BSS: bağıl standart sapma.

3.9. Karbon Nanotüp Kullanılarak Yapılan Katı Faz Ekstraksiyonu Çalışması

Tez çalışmamızın ikinci kısmında, kolon tekniği ve karbon nanotüp kullanılarak Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları için katı faz ekstraksiyonuna dayanan zenginleştirme yöntemi geliştirildi.

3.9.1. Kolonun Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kolonlar camdan yapılmış olup iç çapları 1 cm, uzunlukları 10 cm'dir. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tayin edildiği çalışmada adsorban madde olarak karbon nanotüp (Aldrich, Milwaukee, WI, USA) kullanıldı. Karbon nanotüplerin yüzey alanı 600 m²/g, yoğunluğu da 2,1 g/L dir. Karbon nanotüplerden bir miktar alınarak 110 °C'de 1 saat kurutma işlemi uygulandı. Bir miktar cam pamuğu alınarak asit ve su ile yıkandıktan sonra kolondaki gözenekli diskin üzerine yerleştirildi. Adsorbanın tamamen kolona yerleşmesi ve kolonun yıkanması için bol miktarda saf su kolondan geçirildi. Reçinenin kurumaması için her çalışma sonunda kolonda bir miktar su bırakıldı. Geliştirilen yöntemde yer alan iyonların karbon nanotüplere tutunma halleri Şekil 3.10'da bulunan SEM görüntüsü ile verildi.

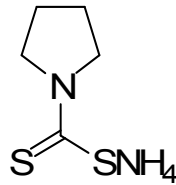


Şekil 3.10. Metallerin karbon nanotüplere tutunma görüntüsü

Bu çalışmanın amacı karbon nanotüp ile eser element zenginleştirilmesinde kullanılmak üzere Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tayini için bir yöntem geliştirilmesidir. Bunun için gerekli değişkenlerin optimizasyonunda 5-20 µg tayin edilmek istenen metalleri içeren model çözelti hazırlandı. Model çözelti elementlerin 1000 mg/L lik stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlandı.

3.9.2. Ligantın Hazırlanması

Yöntemde ligant olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamatın (APDC) (Şekil 3.11)' nin % 0,1 (a/h) çözeltisi etanol/ su karışımı ile hazırlandı.



Şekil 3.11. Amonyum pirolidin ditiyokarbamat(APDC) molekülü

3.9.3 Model çalışmaları

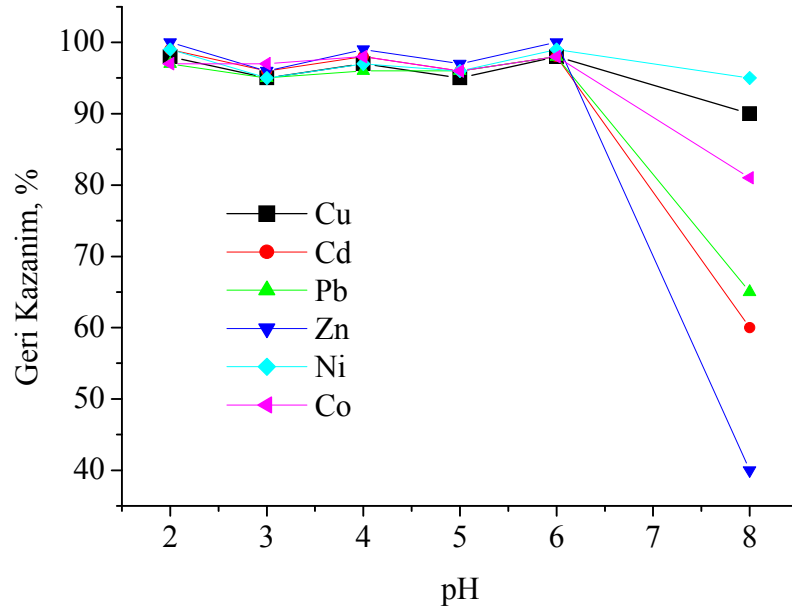
5-20 µg Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarını içeren 40-50 mL model çözelti hazırlandı. İlgili tampon çözelti ile pH 2' ye ayarlandı. % 0,1 lik APDC çözeltisinden 1 mL eklendi. Bu karışım 300 mg çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolondan hızı 5 mL/dak olacak şekilde geçirildi. Kolonda tutunan metal iyonları 10 mL aseton 1M HNO₃ ile elüe edildi. Aseton 30-40 °C' de uçuruldu. Tayinler alevli AAS ile yapıldı. Geliştirilen yöntem standart referans maddelere ve gerçek örneklerle uygulandı.

3.9.4. Deneysel Değişkenlerin Optimizasyonu

Geliştirilen yöntem örnek çözeltisinin pH'sı, reçine miktarı, ligant miktarı, elüent türü ve hacmi, örnek ve elüent akış hızları, örnek hacmi ve matriks iyonlarının etkisi açısından incelendi.

3.9.4.1. pH'nın Etkisi

Karbon nanotüp/APDC sisteminde metal şelatlarının oluşarak tutunmalarına pH'nın etkisi incelendi (Şekil 3.12). Bu amaçla 2–8 arasındaki pH'larda tampon çözeltiler kullanılarak hazırlanan model çözeltilerin pH'sı ayarlandı. 1 mL % 0,1 (a/h) APDC çözeltisinden ilave edilerek metal şelatları oluşturuldu. 25 mL hacimli model çözelti 5 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. 10 mL asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edildi. pH' 2-6 aralığında bakır, kadmiyum, kurşun, çinko, nikel ve bakır için kantitatif geri kazanım değerleri elde edilirken pH' 7 den sonra kantitatif değer elde edilemedi. Bu nedenle çalışmanın pH' sı 2 olarak seçildi.



Şekil 3.12. pH'nın geri kazanıma etkisi

3.9.4.2. Karbon Nanotüp Miktarının Etkisi

Analit iyonlarının karbon nanotüplere tutunmalarına karbon nanotüp miktarının etkisi incelendi. Bu amaçla kolon 200–400 mg aralığında karbon nanotüp kullanılarak hazırlandı. 300 mg karbon nanotüp kullanılmasıyla kantitatif sonuçlar elde edildi. Elde edilen sonuçlara göre daha sonraki çalışmalara 300 mg karbon nanotüp ile devam edildi.

3.9.4.3. Elüent Tipi ve Hacminin Etkisi

Karbon nanotüp dolgulu kolonda analitlerin tutunmasına elüent türünün etkisi incelendi. Bu maksatla model çözeltiler kolondan geçirildi. Tablo 3.7’de yer alan elüentlerden değişik hacimlerde kullanılarak analitler için geri kazanım değerleri hesaplandı. Tablodan görüldüğü gibi bütün analit iyonları 8-10 mL asetonda 1 M HNO₃ ile kantitatif olarak geri kazanıldı. Kullanılan diğer elüent sonuçlarının kantitatif değerlerde olmadığı gözlemlendi. Bu nedenle 10 mL asetonda 1 M HNO₃ elüent çözeltisi olarak seçildi. Zenginleştirme faktörünün yüksek olması elüentin hacminin az olması ile sağlanır.

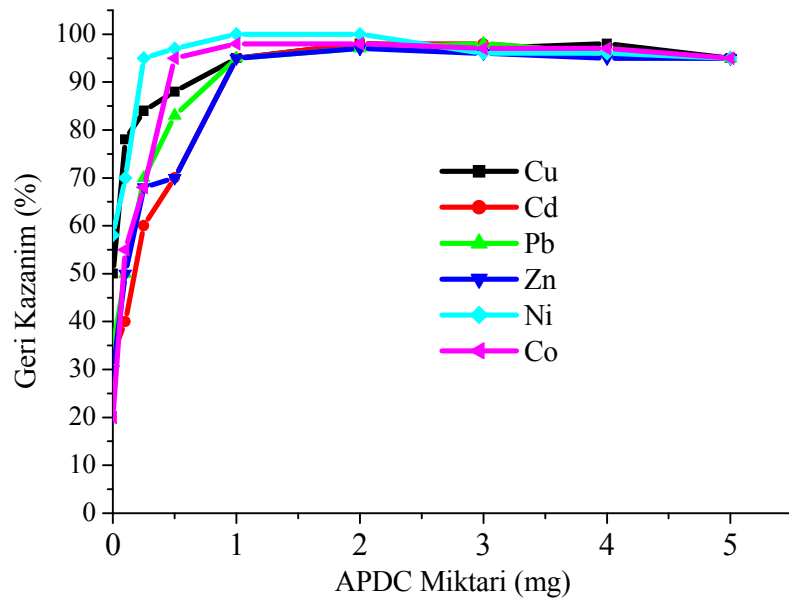
Tablo 3.7. Çeşitli elüentlerin geri kazanıma etkisi (N=3)

	Geri Kazanım, %					
Eluent Tipi	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni	Co
0.5 mol/L HCl	20±2*	30±2	25±2	80±2	55±2	15±1
1 mol/L HCl	25±2	37±1	30±3	83±3	62±2	20±1
1 mol/L HNO ₃	60±2	50±3	97±2	92±3	98±3	40±2
Asetonda 1 mol/L HNO ₃	98±2	98±3	98±3	100±3	99±3	98±3

* ortalama±standart sapma

3.9.4.4. APDC Miktarının Etkisi

Gerekli ligant miktarını belirlemek amacıyla 0–5 mg aralığında APDC alınarak yöntem uygulandı (Şekil 3.13). APDC’ nin 1–5 mg aralığında olduğu değerlerde elde edilen geri kazanım değerleri % 95’ in üstünde bulundu. Daha sonraki çalışmalarda APDC miktarı 1 mg olarak alındı.



Şekil 3.13. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi

3.9.4.5. Analitlerin Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi

Örnek hacmi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edebilmek için önemli bir optimizasyon basamağıdır. Geliştirilen yöntemin çeşitli su örneklerine uygulanması amaçlandığından ve analitlerin de su örneklerinde çok düşük miktarlarda olması sebebiyle büyük hacimlerle çalışabilmek gerekmektedir. Bu nedenle analitlerin geri kazanılmasına örnek hacminin etkisi incelendi. 25–500 mL arasında çeşitli hacimdeki

model çözeltiler kolondan geçirildi ve elüe edildi. Elde edilen sonuçlara göre bakır ve nikel 25–500 mL arasında kantitatif olarak geri kazanılırken, kadmiyum, kurşun, çinko ve kobalt 25–400 mL arasında kantitatif olarak geri kazanıldı. Bu çalışma için örnek hacmi 400 mL olarak belirlendi. Bu sonuca göre son hacimde en düşük elüent hacmi olan 5 mL olduğu için ($400/5=80$), zenginleştirme faktörü 80 olarak hesaplandı.

3.9.4.6. Örnek ve Elüent Akış Hızlarının Etkisi

Örnek ve elüentin akış hızları, analitlerin kolonda tutunması üzerine etkisi olan parametrelerden birisidir. Akış hızları yer çekimi etkisinden faydalanılarak musluğun açılıp kapanmasıyla ayarlandı. Bu nedenle yapılan çalışmada, örnek ve elüent akış hızları 1,0–10,0 mL/dak aralığında incelendi. Örneğin 1–6 mL/dak akış hızında, elüentinde 1–7 mL/dak akış hızında analitler kantitatif olarak geri kazanıldı. Elde edilen sonuçların ışığında elüent ve örnek akış hızı 5 mL/dak olarak seçildi.

3.9.4.7. Yabancı İyon Etkisi

Doğal su örneklerinin esas bileşenlerinden olan bazı iyonların bu çalışmada yer alan elementlerin geri kazanma değerlerine etkisi incelendi. Tablo 3.8’de yer alan anyon ve katyonlardan belirtilen derişimlerde hazırlanan yaklaşık 50 mL’lik çözeltilere model çözelti eklendi ve pH 2’ ye ayarlandı. 1 mL % 0,1 APDC çözeltisinden eklendi ve kolondan geçirilerek 5 mL asetonda 1 M HNO₃ ile elüe edildi.

Elde edilen sonuçlara göre zenginleştirme çalışmaları yapılan elementlerin üzerinde etkisi incelenen iyonların geri kazanma değerleri kantitatif olarak elde edildi ve sonuçlar Tablo 3.8. de özetlendi.

Tablo 3.8. Yabancı iyonların geri kazanım değerlerine etkisi (N=3)

İyon	Eklenen Tuzu	Derişim (mg/L)	Geri kazanma (%)					
			Cu	Cd	Pb	Zn	Ni	Co
Na ⁺	NaCl	20000	97 ± 3 ^a	96 ± 3	95 ± 3	96 ± 3	97 ± 3	96 ± 3
K ⁺	KCl	5000	98 ± 2	97 ± 3	97 ± 3	96 ± 2	95 ± 2	95 ± 2
Ca ²⁺	CaCl ₂	5000	97 ± 3	95 ± 3	96 ± 3	98 ± 3	96 ± 3	98 ± 3
Mg ²⁺	MgCl ₂	5000	95 ± 3	96 ± 3	97 ± 3	96 ± 3	97 ± 2	95 ± 3
Cl ⁻	NaCl	30000	96 ± 3	96 ± 2	95 ± 2	96 ± 2	95 ± 2	96 ± 3
F ⁻	NaF	1000	97 ± 3	98 ± 3	98 ± 3	96 ± 3	97 ± 2	98 ± 2
NO ₃ ⁻	KNO ₃	3000	95 ± 2	97 ± 3	97 ± 3	97 ± 3	97 ± 3	96 ± 3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	3000	97 ± 3	97 ± 3	96 ± 2	95 ± 2	96 ± 2	95 ± 3
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	3000	96 ± 3	96 ± 3	97 ± 3	96 ± 2	97 ± 3	98 ± 3
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa	1000	96 ± 2	97 ± 3	96 ± 3	95 ± 3	97 ± 3	96 ± 3
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	1000	97 ± 3	96 ± 3	96 ± 2	95 ± 2	96 ± 2	95 ± 2
Al ³⁺	Al ₂ (SO ₄) ₃	50	98 ± 3	95 ± 2	96 ± 3	97 ± 2	95 ± 3	96 ± 3
Fe ³⁺	FeCl ₃	50	97 ± 2	96 ± 3	97 ± 3	96 ± 3	95 ± 3	96 ± 3
Mn ²⁺	MnSO ₄	50	96 ± 3	97 ± 3	95 ± 3	96 ± 3	95 ± 3	97 ± 3
Ag ⁺	AgNO ₃	50	95 ± 3	96 ± 2	95 ± 3	96 ± 2	96 ± 3	95 ± 2

^a Ortalama±standart sapma.

3.9.4.8. Yöntemin Analitik Performansının Bulunması

Optimize edilen deney şartlarında (10-20 tekrarda) tanık çözeltiye uygulama yapıldı. (GS= $x+3s$ olarak hesaplandı. x =tanık, s =standart sapma). Ortalama değerlerin standart sapmasının 3 katı olan gözlenebilme sınırları sırasıyla Cu: 0,30 µg/L, Cd: 0,45 µg/L, Pb: 0,60 µg/L, Zn: 0,35 µg/L, Ni: 0,57 µg/L ve Co: 0,40 µg/L olarak bulundu.

Yöntemde tayini yapılan elementler için analitiksel karakteristikleri Tablo 3.9'da verildi.

Tablo 3.9. Çalışmada yer alan analitlerin analitiksel karakteristikleri

Analit	Korelasyon katsayısı	Lineer aralık (mg/L)	Regrasyon eşitliği	BSS %
Co	0,9999	0,25-5,0	$A=0.0383C+ 0,0013$	5,5
Pb	0,9999	0,15-10	$A=0,0048C+ 0,0005$	4,5
Ni	0,9996	0,25-5,0	$A=0,0219C+ 0,00002$	3,9
Cu	0,9999	0,25-5,0	$A=0,02667C- 0,0006$	6,4
Cd	0,9995	0,02-2,0	$A=0,1405C+ 0,0076$	7,2
Zn	0,9996	0,02-1,0	$A=0,2831C+ 0,0029$	6,5

A: absorbans, C: konsantrasyon, BSS: bağıl standart sapma.

3.9.4.9. Adsorpsiyon Kapasitesi

Çok duvarlı karbon nanotüplerin adsorpsiyon kapasitelerini ölçmek için 0,1 g karbon nanotüp 1,0 mg metal iyonu içeren 50 mL çözeltinin pH'sı 2 ye ayarlandı. 1 mL % 0.1' lik APDC ilave edildi. Çözelti 30 dakika karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süzüldü. Sonra süzüntüde tayin yapıldı. Tayin kapasitesi sırasıyla Cu: 8.4 mg/g, Cd: 9.5 mg/g, Pb: 10.3 mg/g, Zn: 14.2 mg/g, Ni: 8.9 mg/g ve Co: 7.3 mg/g olarak bulundu.

3.9.4.10. Yöntemin Analitik Uygulamaları

Karbon nanotüp dolgulu kolonda zenginleştirme yapılan çalışmada yöntemin optimize edildiği şartlarda bakır, kadmiyum, kurşun, çinko, nikel, kobalt tayini için bazı su örneklerine analit ilavesi yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.10'da verildi. Tablo 3.10'dan da görüldüğü gibi eklenen analit ile elde edilen geri kazanma değerleri kantitatifdir.

Tablo 3.10. Yöntemin çeşitli su örneklerine ekleme yapılarak uygulanması (N=4)

Element	Eklenen (µg/L)	Çeşme Suyu		Kaynak Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)
Cu	–	4.6 ± 0.3 ^a	–	1.6 ± 0.1	–	1.7 ± 0.1	–
	5	9.3 ± 0.5	97	6.3 ± 0.4	95	6.4 ± 0.5	96
	10	14.2 ± 0.9	97	11.1 ± 0.8	96	11.3 ± 0.4	97
Cd	–	1.5 ± 0.1	–	2.4 ± 0.2	–	1.2 ± 0.1	–
	5	6.2 ± 0.3	95	7.1 ± 0.4	96	5.9 ± 0.3	95
	10	11.2 ± 0.7	97	16.8 ± 0.6	98	10.8 ± 0.5	96
Pb	–	9.9 ± 0.5	–	13.3 ± 0.7	–	3.3 ± 0.2	–
	5	14.2 ± 0.9	95	17.9 ± 0.6	98	8.1 ± 0.5	98
	10	19.4 ± 0.8	97	22.7 ± 0.9	97	12.9 ± 0.7	97
Zn	–	8.4 ± 0.8	–	9.3 ± 0.6	–	4.9 ± 0.2	–
	5	13.1 ± 0.9	98	13.9 ± 0.5	97	9.5 ± 0.5	96
	10	17.9 ± 0.8	97	18.8 ± 0.8	97	14.4 ± 0.7	97

Tablonun devamı diğer sayfadadır

Element	Eklenen (µg/L)	Çeşme Suyu		Kaynak Suyu		Deniz Suyu	
		Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)	Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)
Ni	–	6.6 ± 0.3	–	5.9 ± 0.4	–	12.1 ± 1.2	–
	5	11.2 ± 0.5	97	10.4 ± 0.6	95	16.7 ± 1.1	98
	10	16.1 ± 0.4	97	15.3 ± 0.5	96	21.6 ± 1.4	98
Co	–	2.4 ± 0.2	–	5.1 ± 0.3	–	6.5 ± 0.4	–
	5	7.1 ± 0.3	96	9.9 ± 0.4	98	11.1 ± 0.6	97
	10	12.1 ± 0.5	98	14.7 ± 0.8	97	16.2 ± 0.8	98

^a ortalama ± standard sapma

3.9.4.11. Yöntemin SRM'lere ve Bazı Gerçek Numunelere Uygulanması

Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu metodu ile zenginleştirme yönteminin doğruluğunu test etmek için yöntem LGC 6010 sert içme suyu, NIST SRM 1515 elma yaprağı, NIST SRM 8418 mısır gulüteni gibi sertifikalı standart referans maddelere uygulandı. Bu amaçla katı SRM' den 0,1 g, gerçek örneklerden 1,0 g tartılıp bölüm 3.7.1.' de belirtildiği şekilde mikrodalgada çözüldü. Elde edilen çözeltiye geliştirilmiş olan yöntem uygulandı. Sıvı olan SRM' den 20–25 mL kadar alınarak yöntem uygulandı. Son çözelti hacmi 10 mL ' ye tamamlanarak FAAS ile tayin yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.11 ve 3.12'de verilmiştir.

Tablo 3.11. Yöntemin standart referans maddelere uygulanması (N=4)

	LGC 6010		NIST SRM 1515		NIST RM 8418	
	Sert içme suyu (µg/L)		Elma yaprağı (µg/g)		Mısır gluteni (µg/g)	
Element	Sertifika değeri	Deneysel değerler	Sertifika değeri	Deneysel değerler	Sertifika değeri	Deneysel değerler
Cu	-	GSA	5.64	5.80±1.2 ^a	5.94	5.98±0.45
Cd	-	GSA	(0.013) ^b	0.015±0.001	0.064	0.062±0.005
Pb	97	93.5±4.2	0.47	0.45±0.04	0.1	0.15±0.01
Zn	590	570±20	12.5	12.8±0.9	53.8	57.5±2.7
Ni	51	49.6±2.5	0.91	0.89±0.05	0.13	0.16±0.01
Co	-	GSA	(0.09) ^b	0.10±0.01	0.01	GSA

^a :ortalama±standard sapma.

^b :parantez içindeki değerler sertifika değeri değildir.

GSA: Gözlenebilme sınırının altında.

Standart referans maddelerle yöntem test edildikten sonra çeşitli katı gıda örneklerinde çalışılan metal tayinleri de yapıldı.

Tablo 3.12. Yöntemin çeşitli örneklere uygulanması (N=4)

Element	Domates Salçası (µg/g)	Konserve Balık (µg/g)	Tütün (µg/g)	Nohut (µg/g)
Cu	3.4±0.2 ^a	0.95±0.06	6.1±0.5	3.4±0.2
Cd	0.35±0.03	0.19±0.02	0.49±0.03	0.20±0.02
Pb	0.36±0.02	0.56±0.04	1.9±0.1	1.2±0.1
Zn	35.8±2.2	25.1±1.5	18.9±1.4	19.5±1.3
Ni	1.9±0.2	2.6±0.2	3.9±0.2	1.1±0.1
Co	1.8±0.1	0.87±0.06	0.95±0.08	0.36±0.03

^a ortalama±standard sapma

Kolon dolgu maddesi olarak karbon nanotüp kullanılan bu çalışmanın benzer çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 3.13’de verildi. Zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma yönünden bizim çalışmamız literatürdeki çalışmalara göre bazı üstünlükler sağlamaktadır.

Tablo 3.13. Literatürdeki benzer çalışmalar ile bu çalışmanın karşılaştırılması

Analitler	Sistem	Elüent	Zenginleştirme Faktörü	Gözelenebilme Sınırı($\mu\text{g/L}$)	BSS (%)	Referans
Pb	Cyanex302 tuturulmuş oktaedasil bağlı silika membran diskle	1 mol/L HNO_3	400	1.0	0.4	Karve ve Rajgor, 2007
Pb, Ni, Cu, Mn	Amberlite XAD 7/sodyum bispiperdin-1,1'-karbotetratioat (Na-BPCTT)	1 mol/L HNO_3	50	2.8×10^{-6} – 3.6×10^{-6} g/ml	<3	Rekha ve ark., 2007
Cu, Cd, Pb, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, Co	Chromosorb 108/bathocuproinedisülfonik asit	2 mol/L HNO_3	80	0.16–0.60	1–17	Tüzen ve ark., 2005
Cd, Cu	Amberlite XAD-2/ 2-aminotiyofenol	0.5 mol/L HCl	14–28	0.14–0.54	<5	Lemos ve Baliza, 2005
Cd, Cu, Co, Fe, Pb, Ni, Zn	Diaion HP-2MG/ditizon	Asetonda 2 mol/L HNO_3	375	0.08–0.25	<9	Tüzen ve Soylak, 2004
Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Co	Çok duvarlı karbon nanotüpler/ APDC	Asetonda 1 mol/L HNO_3	80	0.30–0.60	<5	Bu çalışma

BSS:Bağıl standart sapma.

3.10. Birlikte Çöktürme ile Krom Türlemesi

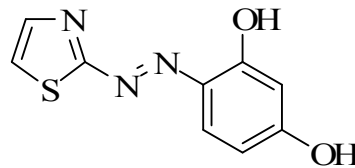
Tez çalışmasının üçüncü bölümünde Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrılması için taşıyıcı element kullanmadan % 0,1' lik 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) ligantı ile birlikte çöktürme tekniği geliştirildi. Analit iyonunu içeren model çözelti ile metal iyonlarının geri kazanımlarında etkili olan çeşitli deneysel parametrelerin optimum şartları belirlendi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi çeşitli su ve gıda örneklerine uygulandı.

3.10.1. Model Çözeltinin Hazırlanması

4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) ile birlikte çöktürme yöntemi parametrelerini optimize etmek için 30 µg Cr(III) ve Cr(VI) içeren model çözelti kullanıldı. Bu amaçla 1000 mg/L'lik Cr(III) stok çözeltisi $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ' dan, 1000 mg/L'lik Cr(VI) stok çözeltisi de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ' dan hazırlandı. Bu çözeltiden uygun seyreltme işlemlerinden sonra 30 µg metal içeren çözeltileri hazırlandı.

3.10.2. 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol (TAR)

Birlikte çöktürme yöntemiyle yapılan krom türlemesi yönteminde ligant olarak 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol (TAR) kullanıldı. TAR' ın açık formülü Şekil 3.14'te verildi.



Şekil 3.14. TAR molekülü

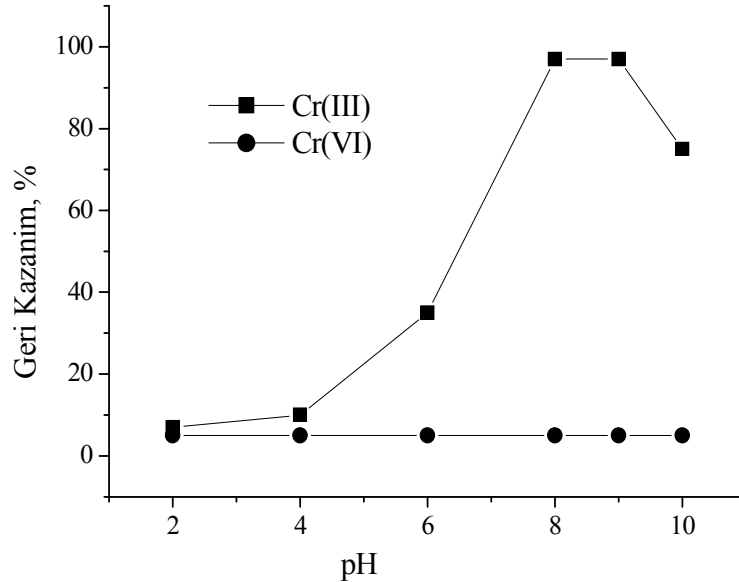
3.10.3. Test Çalışması

25 mL' lik santrifüj tüplerine 30 µg Cr(III) çözeltisi ve 1000µL % 0,1 (w/v) 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol (TAR) çözeltisi eklendi. 1 M NaOH çözeltisi ve $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu ile pH 8' e ayarlanarak Cr(III)'ün çökmesi sağlandı. 15–20 dakika bekletildikten sonra, çözelti 3500 rpm hızında 15 dakika santrifüjlendi. Dekantasyon işlemi ile üstteki çözelti atıldı. Geride kalan çökelek 0,5 mL derişik HNO_3 eklenerek

çözüldü. Çözelti son hacmi saf su ile 10 mL' ye tamamlandı. Son çözeltide yer alan Cr(III) tayini alevli AAS ile yapıldı. Cr(VI) çözeltisine 0,5 mL derişik H_2SO_4 ve 0,5 mL etanol eklenerek Cr(III)'e indirgenmesi sağlandı. Daha sonra çözelti pH 8' e ayarlanarak yöntem uygulandı ve krom içeriğı AAS ile tayin edildi. Toplam krom ve Cr(III) farkından Cr(VI)' nın derişimi hesaplandı. Geliştirilen yöntem standart referans maddelere ve gerçek örneklere uygulandı.

3.10.3.1. pH'nın Etkisi

Cr(III)' ün 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol (TAR) sisteminde geri kazanma değerine pH' nın etkisi pH 2–10 aralığında incelendi. Cr(III) metal iyonunu içeren çözeltinin pH ayarlamasını yapmak için 1 M NaOH ve yeterli hacimlerde tampon çözeltiiler kullanıldı. Daha sonra 1 mL % 0,1 (a/h) 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) çözeltisi eklenerek çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Çökelek süzüldükten sonra derişik HNO_3 ile çözölüp son hacim 2 mL' ye tamamlanarak krom içerikleri alevli AAS ile ölçüldü. Aynı işlemler Cr(VI) iyonları içeren çözelti için de tekrarlandı (Şekil 3.15).

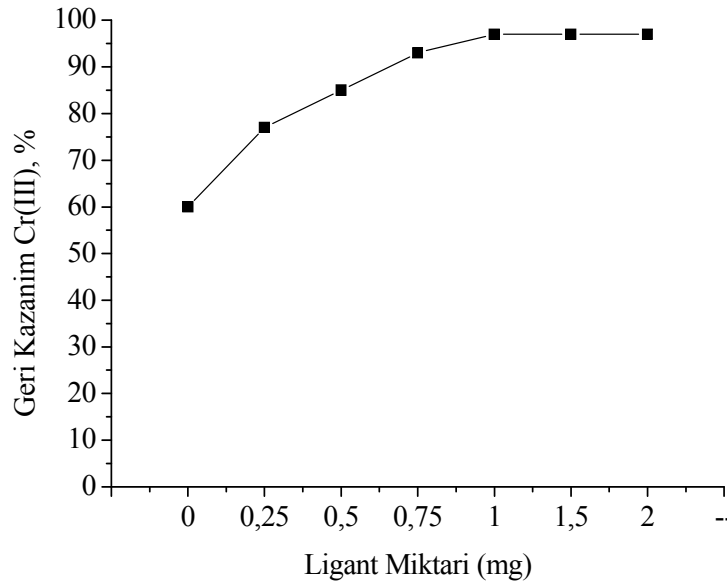


Şekil 3.15. pH'nın geri kazanıma etkisi

Buna göre Cr(III) iyonları pH 8-9 aralığında kantitatif olarak geri kazanılırken Cr(VI) iyonları için kantitatif değerler elde edilemedi. Daha sonraki çalışmalar için Cr(III) içeren model çözelti ile pH 8 optimum pH seçildi.

3.10.3.2. Ligant Miktarının Etkisi

Birlikte çöktürme işleminde çöktürücü reaktif olarak 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol (TAR)'ün krom iyonlarının geri kazanım verimlerine etkisi incelenildi. Bu maksatla pH 8' de % 0–2,0 mg aralığında 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) içeren model çözeltileri hazırlanıp birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.16'da grafik şeklinde verildi.

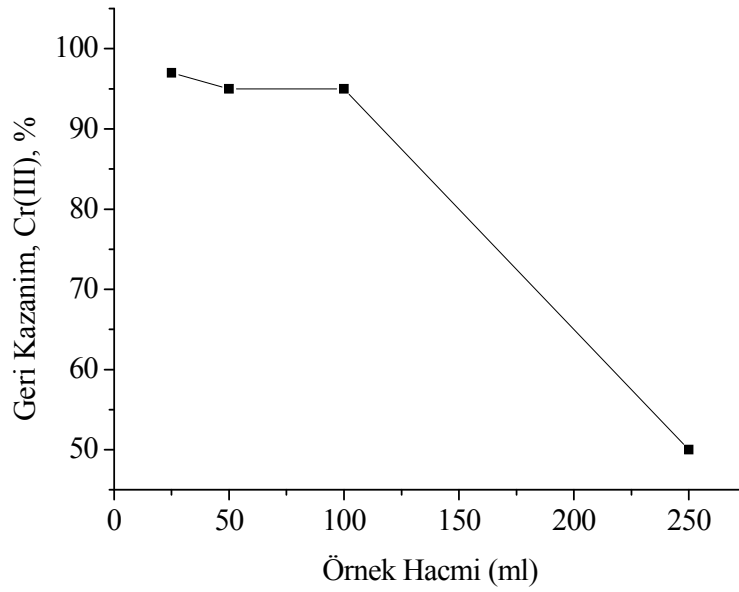


Şekil 3.16. Ligant miktarının geri kazanıma etkisi

0,0, 0,25, 0,50, 0,75, 1, 1,5 ve 2 mL ligant içeren örneklerin sonuçlarına baktığımızda 1 mL eklenmesinden sonraki değerler Cr(III)' ün kantitatif olarak tutunduğunu göstermektedir (Şekil 3.16). Daha sonraki çalışmalarda ligant miktarı % 0,1 (w/v) 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol (TAR) çözeltisinden 1 mL olarak ayarlandı.

3.10.3.3. Örnek Hacminin Etkisi

Büyük hacimli örneklerden küçük derişimli analitlerin tayini ayırma zenginleştirme çalışmalarında önemli bir faktör olduğu için çözelti hacminin de olabildiğince yüksek olması beklenir. Çözelti hacmi ve son hacim arasındaki oran ne kadar büyük olursa zenginleştirme faktörü de o kadar büyük olacaktır. Fakat çok yüksek hacimlerde de analitlerin geri kazanım değerlerinde azalmalar söz konusu olmaktadır. Çözelti hacminin geri kazanım değerlerine etkisi 25–250 mL arasında model çözeltiler hazırlanarak incelendi (Şekil 3.17). pH 8’ de Cr(III) iyonlarını içeren model çözeltide 100 mL den sonra Cr(III) tutunmasının azaldığı görüldü.



Şekil 3.17. Örnek hacminin geri kazanıma etkisi

Son hacmin 2 mL numune hacminin de 100 olması sebebiyle zenginleştirme faktörü 50 (100/2) olarak hesaplandı.

3.10.3.4. Yabancı İyonların Etkisi

Gerçek örneklerde eser metallerin tayin edilmesi yabancı iyonların matriks etkisi yapmasından dolayı zorlaşmaktadır. Matriks etkisini incelemek için su örneklerinde yer

alan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} iyonlarının Cr(III) analit iyonlarının geri kazanım değerlerine etkisi incelendi. Farklı derişimlerde bu iyonların yer aldığı model çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanıp geri kazanım değerleri incelendi. Sonuçlara bakıldığında matriks iyonlarının incelenen derişim aralıklarında Cr(III) iyonlarının geri kazanımını çok fazla etkilemediği görüldü (Tablo 3.14).

Tablo 3.14. Cr(III)'ün geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi (N=3)

İyon	Eklenen Tuzu	Derişim (mg/L)	Geri Kazanım (%)
Na ⁺	NaCl	20000	95±2 ^a
K ⁺	KCl	3000	95±2
Ca ²⁺	CaCl ₂	3000	95±2
Mg ²⁺	MgCl ₂	3000	95±2
Cl ⁻	NaCl	25000	95±3
F ⁻	NaF	500	95±2
NO ₃ ⁻	KNO ₃	2000	96±3
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2000	96±2
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	3000	95±3
Mn ²⁺	MnSO ₄	50	96±3
Fe ³⁺	FeCl ₃	50	96±2
Cu ²⁺	CuSO ₄	50	97±2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	50	96±2
Zn ²⁺	ZnSO ₄	50	97±3
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	50	96±3
Ni ²⁺	NiSO ₄	50	95±2
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	50	96±2

^a ortalama±standart sapma

3.10.3.5. Cr(VI) İyonunun Cr(III)' e İndirgenmesi ve Toplam Krom Tayini

İndirgenme işleminde Bağ ve ark., (2000), yılında kullandıkları indirgenme prosedürü uygulandı. Geliştirilmiş olan yöntemde optimum şartlarda Cr(III) geri kazanıldığı halde Cr(VI) geri kazanılamadı. Cr(VI) ve toplam krom miktarının bulunabilmesi sebebiyle Cr(VI) iyonu Cr(III)'e indirgendi. Bunun için Cr(VI) miktarı 30µg olacak şekilde model çözeltilerden kullanıldı. 30µg Cr(VI) çözeltilisine 0,5 mL derişik H₂SO₄ ve 0,5 mL etanol eklenerek Cr(III)'e indirgenmesi sağlandı. Daha sonra pH 8' e ayarlanarak yöntem uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.15'de verilmiştir. Toplam krom ve Cr(III) farkından Cr(VI) miktarı hesaplandı.

Tablo 3.15. Toplam krom tayini (hacim: 50 mL, N=4)

Eklenen(µg)		Bulunan (µg)			Geri kazanım (%) ^a		
Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Total Cr	Cr(III)	Cr(VI)	Total Cr
0	30	-	28.5±0.9	28.5±0.9	-	95±2	95±2
10	20	9.7±0.6	19.4±0.8	29.1±0.8	97±2	97±2	97±2
20	10	19.3±0.7	9.7±0.5	29.0±0.9	97±3	97±2	97±2
30	0	29.4±0.8	-	29.4±0.8	98±2	-	98±2

^a ortalama±standart sapma

3.10.3.6. Yöntemin Analitik Performansı

Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine ilave edilen analitlerin geri kazanma değerlerine bakılarak kontrol edildi. 100 mL su örneklerine toplam krom miktarı 30 µg olacak şekilde krom türleri eklendi. Buradan indirgenme işlemi uygulanarak toplam krom miktarları bulundu. Geliştirilmiş olan birlikte çöktürme yöntemiyle Cr(III) değerleri ve toplam krom hesaplandıktan sonra aradaki farktan Cr(VI) değerleri

bulundu. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.16’da verildi. Yöntemin gözlenebilirlik sınırı Cr(III) için 0,67 µg/L olarak bulundu. Kalibrasyon eğrisinin 0,5- 10 mg/L aralığında doğrusal olduğu görüldü. Krom(III) için regresyon eşitliği $A=0,0245C+0,0011$ (A: absorbans, C: konsantrasyon), $r^2=0,9960$ bulundu. Bağıl standart sapma %8’ den küçük bulundu.

Tablo 3.16. Çeşitli su örneklerindeki Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin tayini (örnek hacmi:100 mL, N=4)

Örnekler	Eklenen (μg)		Bulunan (μg)			Geri kazanım (%)		
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Toplam Cr	Cr(III)	Cr(VI)	Toplam Cr
Çeşme Suyu	-	-	1.0 $\pm$ 0.1 ^a	GSA	1.0 $\pm$ 0.1	-	-	-
	1.0	1.0	1.9 $\pm$ 0.2	1.0 $\pm$ 0.2	2.9 $\pm$ 0.2	95 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2
	3.0	3.0	3.8 $\pm$ 0.2	2.9 $\pm$ 0.2	6.7 $\pm$ 0.4	95 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2	96 $\pm$ 2
Kaplıca Suyu	-	-	1.2 $\pm$ 0.1	GSA	1.2 $\pm$ 0.1	-	-	-
	1.0	1.0	2.1 $\pm$ 0.2	1.0 $\pm$ 0.1	3.1 $\pm$ 0.2	95 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2
	3.0	3.0	4.3 $\pm$ 0.3	3.1 $\pm$ 0.3	7.4 $\pm$ 0.4	102 $\pm$ 1	103 $\pm$ 1	103 $\pm$ 1
Deniz Suyu	-	-	1.3 $\pm$ 0.1	GSA	1.3 $\pm$ 0.1	-	-	-
	1.0	1.0	2.2 $\pm$ 0.2	1.0 $\pm$ 0.1	3.2 $\pm$ 0.3	96 $\pm$ 2	100 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2
	3.0	3.0	4.1 $\pm$ 0.3	2.9 $\pm$ 0.2	7.0 $\pm$ 0.5	95 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2	96 $\pm$ 2

GSA: Gözlenebilme sınırının altında, ^a: ortalama $\pm$ standart sapma.

3.10.3.7. Yöntemin Standart Referans Maddelere ve Gıda Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen birlikte çöktürme yönteminin uygulanabilmesini araştırmak ve incelemek için ilk önce GBW 07605 çay ve GBW 0703 çalı dalı ve yaprakları gibi standart referans maddelerinden 0,1 g alınarak mikrodalga ile çözme gerçekleştirildi. Çözme işleminde Bölüm 3.7.1’ deki metot kullanıldı. Çözülen örneklerle yöntem uygulanarak Cr(III) miktarları tayin edildi. Daha sonra pirinç, siyah çay, ekmekten 1,0 ‘er gram alınarak aynı şekilde çözüldü ve yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.17’de verildi.

Tablo 3.17. Referans maddeler ve gıda örneklerindeki toplam krom miktarı (N=4)

Örnekler	Sertifika Değeri (µg/g)	Deneyisel Değer (µg/g)	Bağlı Hata %
GBW 07605 çay	0.8	0.78±0.07 ^a	-2.5
GBW 0703 çalı dalı ve yaprakları	2.6	2.55±0.19	-1.9
Pirinç	-	1.12±0.11	-
Siyah çay	-	1.67±0.14	-
Ekmek	-	1.05±0.10	-

^aortalama±standart sapma

TAR çöktürücü reaktifi ile krom türlemesinin yapıldığı bu çalışmanın literatürlerde yer alan diğer çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 3.18’de verildi. Zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağlı standart sapma yönünden mevcut çalışma literatürdeki benzer çalışmalara göre bazı üstünlükler sağlamaktadır.

Tablo 3.18. Son zamanlarda bu konuyla ilgili yapılmış olan çalışmalar

Teknik	Ortam	Analiz Sistemi	ZF	GS $\mu\text{g/L}$	BSS %	Kaynaklar
Katı faz ekstraksiyonu	Funaria hygrometrica tutturulmuş polisilikat	ICP-MS, FAAS	20	0.15 ICP-MS 145 FAAS	<10	Krishna ve ark., 2005
Birlikte çöktürme	Naftalinle Etil ksantat kompleksi,	FAAS	100	0.5	3.1	Gopi Krishna ve ark., 2004
Birlikte çöktürme	3-etil -4-(p-klorobenzilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on	FAAS	50	1.0	<8	Uluozlu ve ark., 2009
Birlikte çöktürme	5-kloro-3-[4-(triflorometoksi)fenilimino]indolin-2-on	FAAS	40	0.7	<5	Bulut ve ark., 2009
Birlikte çöktürme	2-Nitrozo-1-naftol-4-sülfonik asit	FAAS	50	1.33	<7	Uluozlu ve ark., 2009
Birlikte çöktürme	5-kloro-2-hidroksi anilin	FAAS	50	1.2	<5	Tüzen ve ark., 2008
Birlikte çöktürme	4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR)	FAAS	50	0.67	<8	Bu çalışma

ZF: zenginleştirme faktörü, GS: gözlenebilme sınırı, BSS: bağlı standart sapma

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, bulundukları ortamda doğrudan tayini yapılamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi için iki farklı yöntem esas alındı. Bu zenginleştirme çalışmalarından birincisi katı faz ekstraksiyonu yöntemidir. Bu yöntemin esas alındığı iki farklı çalışma yapıldı. Katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile yapılan çalışmanın birincisinde *Alternaria solani* yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi dolgulu kolonda arsenik türlemesi, diğerinde ise karbon nanotüp dolgulu mini kolonda amonyum pirolidin ditiyokarbamat(APDC)' ın ligant olarak kullanılmasıyla Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları tayin edildi. İkinci zenginleştirme çalışmasında ise krom iyonlarının taşıyıcı element kullanmadan % 0,1' lik 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) ligantı ile birlikte çöktürülerek türlemesi yapıldı. Bu çalışmalarda arsenik türlemesi hidrür oluşturmali AAS ile diğerleri ise alevli AAS ile tayin edildi. Geliştirilen ve optimize edilen bu yöntemler çeşitli su, gıda örneklerine ve diğer bazı örneklerin dışında sertifikalı standart referans maddelere de uygulandı. Bu bölümün ilerleyen kısımlarında geliştirilen yöntemlerin optimize edilen şartlarının belirlenerek gerçek örneklere uygulanması ile ilgili elde edilen deneysel sonuçlar incelenerek tartışıldı.

Tezin birinci kısmında *Alternaria solani* yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi dolgulu mini kolonda arsenik iyonlarının türlemesi katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile gerçekleştirildi. Bu çalışmada kullanılan mikroorganizma ligant görevi yaparak metal iyonlarının adsorbanın üzerinde tutunarak geri kazanmasını sağladı. Eser elementlerin ayırma zenginleştirme çalışmalarının optimize edilmesi gereken parametreleri olan örnek çözeltinin pH' sı, zenginleştirme kolonunda kullanılması gereken reçine miktarı, ligant miktarı, elüent türü ve hacmi, örnek ve elüentin kolondan akış hızları, örnek hacmi ve analizi yapılacak olan örnek ortamlarında yer alabilecek yabancı iyonların etkisine bakıldı.

As(III) ve As(V) iyonlarının geri kazanma verimlerinin pH 2-9 aralığındaki değişimleri incelendi. pH lar Bölüm 3.2.1' de verildiği şekilde hazırlanan tampon çözelti ile ayarlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5 de verildi. Mikroorganizmalarda birçok ortak

fonksiyonel grup bulunmaktadır. Bunlardan bazıları amin, amid, imidazol, hidroksil, fosfat, tiol ve tiyoeter olarak sayılabilir. Metal iyonları bu fonksiyonel gruplarla genellikle nötrale yakın pH 'larda (6-8 pH aralığında) daha fazla adsorplanır. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen değerler de literatüre uygun olarak bulundu (Baytak ve Türker 2005). pH' 6-7' de As(III) kantitatif olarak geri kazanılırken As(V) iyonları kantitatif olarak geri kazanılmamıştır. Daha düşük ve daha yüksek pH' larda geri kazanım azalmaktadır. Düşük pH 'larda adsorpsiyonun az olmasının sebebi, mikroorganizma yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonlar tarafından doldurulmasıdır. Metaller mikroorganizma yüzeyine fonksiyonel gruptaki protonlarla yer değiştirerek bağlanır. Geri kazanma veriminin yüksek pH 'larda düşük olmasının sebebi iyonik olmayan hidroksit komplekslerinin oluşması ve ayrıca metal iyonlarının hidroksil iyonlarına bağlanmasıyla açıklanabilir. çalışma pH' sı 7 olarak seçildi. Arsenik türlerinin bu şekilde birbirinden ayrılması hedeflendi.

Yöntemin optimize edildiği diğer bir basamakta ise mikroorganizma miktarının etkisine bakıldı. Katı fazın miktarı artırıldığında, geri kazanma veriminin arttığı ancak belli bir miktardan sonra çok az değiştiği görüldü. Kolon çapı sabitken katı faz miktarının artması kolonda bulunduğu yerin artması anlamına da gelmektedir. Bu durumda tutunma da artmaktadır. Belli bir yükseklikten sonra hem süzme hızı azalmakta hem de geri alma çözeltisinin miktarı da artmaktadır. *Alternaria solani* yüklenmemiş Diaion HP 2MG reçinesi dolgulu mini kolonda pH 7' de elde edilen geri kazanma değeri % 70' in altında kaldı. As(III) iyonlarının geri kazanma değerleri mikroorganizmanın Diaion HP 2MG reçinesi üstüne tutturulma miktarının artmasıyla yükseldi. 150 mg mikroorganizma tutturulması ile kantitatif sonuçlar elde edildi. Sonuçlar Şekil 3.8'de verildi.

Alternaria solani yüklenmiş Diaion HP 2MG reçinesi dolgulu mini kolonda pH 7' de As(III) iyonlarının elüasyonu için çeşitli elüentlerin etkisine bakıldı. Elüent olarak 0.5M HCl, 1M HCl, 0.5 M HNO₃, 1 M HNO₃'in etkileri incelendi. Sonuçlar Şekil 3.7'de görülmektedir. Kantitatif geri kazanma 7-10 mL 1M HCl' in kullanılmasıyla elde edildi.

Kolonlarda örnek çözeltilerinin akış hızı elementlerin mikroorganizmaya tutunmalarını etkileyen en önemli etkenlerdendir. Çünkü çözelti akış hızı, metal iyonlarının mikroorganizmanın bağlanma uçlarına kütle aktarımını etkilemektedir. Analizlerde akış hızı için istenilen özellik, geri kazanmada önemli bir azalma olmadan akış hızının mümkün olduğunca yüksek olmasıdır. Böyle bir durumda analiz süresi kısılır ve bu sayede çok büyük hacimli örneklerden zenginleştirmede kısa zaman içinde tamamlanabilir. Akış hızları 1-10 mL/dak aralığında incelendi. Akış hızlarının kontrolü mini kolon üzerinde bulunan muslukla ve yer çekimi etkisi ile ayarlandı. As(III) iyonları 1-5 mL/dak akış hızı aralığında geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu gözlemlendi. Daha sonraki çalışmalarda örnek ve elüentin akış hızları 5 mL/dak olarak seçildi.

Çözelti akış hızı yapılan analiz için harcanan süre açısından önemlidir. Analiz ne kadar kısa zaman içinde yapılırsa o kadar üstün olur. Fakat yüksek hızlarda element ile katı faz arasındaki etkileşim süreci kısa olduğu için kütle aktarımını da azaltır. Buda geri kazanma veriminin düşmesine sebep olur.

Örnek çözelti hacminin geri kazanma verimine etkisine bakıldığında çözeltilerdeki element miktarları aynı olduğundan çözelti hacmi arttıkça element derişimi de azalmaktadır. 0,25 µg As(III) içeren 25, 50, 100, 250, 500 mL' lik örnek çözeltiler hazırlanarak kolonlardan daha önce belirlenen optimum şartlarda geçirildi. Çalışılan metalin geri kazanma değerlerine örnek hacminin etkisi incelendi. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi 25–250 mL aralığında kantitatif sonuçlar elde edildi. 250 mL' den sonra geri kazanım değeri düştü. 250 mL'den sonra örnek hacminin fazla gelerek As(III) iyonlarının kolonda tutunamamış olabileceği düşünüldü. Çalışma için optimum örnek hacmi 250 mL son hacimde 7 mL olarak belirlendi. Zenginleştirme faktörü de 35 olarak elde edildi.

Yabancı iyonlar eser element analizlerinde girişim yaparak yöntemin doğruluğunu değiştirebilir. Bu sebepten dolayı katı fazın ortamda bulunan diğer elementlerin etkisini azaltması yada yok etmesi istenir. Ortamda yer alan her bir iyon mikroorganizmanın farklı bağlanma uçlarına farklı şartlarda tutunabilir. Dolayısıyla bu elementlerin geri alınma şartları da farklı olur. Mikroorganizmalardaki metal bağlanma uçlarının

metalleri tutma kapasiteleri de sınırlıdır. Bu çalışmada daha çok su örneklerinin esas bileşenlerinde ve diğer örneklerde bulunabilecek bazı iyonların geri kazanma değerlerine etkisi incelendi. Diğer elementlerin derişimi tayin edilen elementin derişimine göre çok yüksektir. Tablo 3.2'ye bakıldığında As(III) iyonlarına girişim yapabilecek iyonların geri kazanıma ciddi bir etki göstermediği görüldü.

Kolonla yapılan ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında kullanılan katı fazın tekrar tekrar kullanılması kolaylık ve ucuzluk açısından önemlidir. Bu çalışmamızda hazırladığımız katı fazın en az 50 defa kullanıldığı halde özelliğini kaybetmediği gözlemlendi.

As(III) iyonları için optimum şartlar belirlendikten sonra bu şartlar göz önünde bulundurularak ortalama geri kazanma değerleri % 95, BSS % 7'nin ve bağıl hata % 4'ün altında, gözlenebilme sınırı ise 11 ng/L olarak belirlendi.

Elde edilen sonuçlar ışığında geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yönteminin doğruluğunu test etmek için 50 mL su örneğine toplam 0,25 µg As(III) ve As(V) olacak şekilde eklendi. As(V) iyonunu As(III) iyonuna indirgeyerek toplam arsenik miktarının belirlenebilmesi için As(V) iyonu içeren çözeltiye KI ve L(+) askorbik asit eklenerek indirgenmesi sağlandı. Geliştirilen yöntem uygulandıktan sonra toplam arsenik miktarı HGAAS ile tayin edildi. Aradaki farktan As(V) miktarı bulundu. Hazırlanan çeşitli su örneklerindeki eklenen arsenik türlerinin miktarı geliştirilen yöntem uygulandıktan sonraki elde edilen arsenik türlerinin sonuçlarıyla uyumlu olduğu gözlemlendi. Sonuçlar Tablo 3.3'de verildi. Yapılan standart ekleme sonuçları % 95 in üstünde bulundu. Optimize edilen şartlar altında geliştirilen bu yöntem laboratuvar çeşme suyu, Karadeniz den alınan deniz suyu ve Nevşehir-Kozaklı kaplıcalarından alınan kaplıca suyuna uygulandı. Su örneklerinden 250 mL alınarak geliştirilen yöntem uygulandı. Sonuçlar Tablo 3.4'te verildi.

NIST SRM 1515 elma yaprakları ve GBW 07605 çay sertifikalı maddeleri mikrodalga sistemi ile çözüldükten sonra optimize edilen şartlarda yöntem uygulandı. SRM' deki toplam arsenik miktarları 0,038 ve 0,28 geliştirilen yöntemin uygulanmasıyla elde

edilen toplam arsenik miktarı 0,037 ve 0,27 olarak bulundu. Bağıl hata ise % -2,7 ve % -3,7 olarak bulundu.

Çay, sigara, insan saçı ve tırnağı örneklerindeki arsenik miktarları mikrodalga sistemi ile çözülerek yöntemin uygulanmasıyla incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.5’te verildi.

Arsenik türlemesi için geliştirilen yöntemi literatürde yer alan diğer çalışmalarla karşılaştırdığımızda zenginleştirme faktörü, gözlenebilme sınırı ve bağıl standart sapma açısından oldukça iyi sonuçlar elde edildiği gözlemlendi (Tablo 3.6).

Katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle gerçekleştirilen tezin ikinci kısmını oluşturan diğer çalışmada ise literatürde kolon dolgu maddesi olarak fazla kullanılmamış yüzey alanı büyük olan karbon nanotüpler adsorban olarak kullanıldı. Karbon nanotüp doldurulmuş mini kolonda APDC’ yi ligant olarak kullanarak Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonları FAAS ile tayin edildi

Çalışmaya ilk önce pH 2–8 aralığında 5–20 µg aralığındaki miktarlarda Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının bulunduğu model çözeltinin karbon nanotüplere APDC ligantıyla tutunmaları incelendi. pH 2-6 aralığında kantitatif geri kazanım değerleri elde edildi. Fosfat tamponunun da kullanıldığı pH 2, çalışmanın pH sı olarak seçildi (Şekil 3.12).

Yöntem geliştirilmesinde optimize edilmesi gereken diğer bir parametre olan ligant miktarı 0-5 mg APDC alınarak incelendi. 1–5 mg aralığında ligantla metaller için geri kazanım değerleri kantitatif bulundu (Şekil 3.13.). Çalışmaya 1 mg APDC kullanarak devam edildi.

Kolon çalışmalarının en önemli parametrelerinden olan elüent türü ve miktarının belirlenebilmesi için 0.5 mol/L HCl, 1 mol/L HCl, 1 mol/L HNO₃, Asetonda 1 mol/L HNO₃ gibi elüentler denenerek çalışma için uygun elüent bulunmaya çalışıldı (Tablo 3.7). En uygun elüentinde asetonda 1 mol/L HNO₃ olduğu gözlemlendi. Bu nedenle

çalışmalarda elüent olarak 5 mL asetonda 1 mol/L HNO₃ kullanıldı.

Optimize edilecek diğerk bir basamak olan analit iyonlarının karbon nanotüplere tutunmalarına mini kolonda bulunan karbon nanotüp miktarının etkisi incelendi. Bu amaçla kolon 200–400 mg aralığında karbon nanotüp kullanılarak hazırlandı. Elde edilen sonuçlara göre daha sonraki çalışmalara 300 mg karbon nanotüp ile devam edildi.

Örneğın ve elüentin akış hızlarının optimize edilmesi için 1-10 mL/dak aralığında yöntem optimize edilen şartlar altında incelendi. 1-6 mL/dak akış hızı aralığında kantitatif geri kazanım elde edildi. Çalışmada örnek ve elüentin akış hızları 5 mL/dak olarak seçildi.

Eser elementlerin ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında büyük hacimli örneklerde çok küçük derişimli analitlerin tayin edilmesi önemli olduğundan optimize edilen çözelti hacminin oldukça büyük olması beklenir. Yüksek zenginleştirme faktörü de ancak büyük hacimli örneklerdeki iyonların kantitatif olarak geri kazanılması ile mümkündür. Bu amaçla çözelti hacminin çalışılan elementlerin geri kazanma değerklerine etkisi incelendi. 25–500 mL arasında çeşitli hacimdeki model çözeltiler kolondan geçirildi ve elüe edildi. Elde edilen sonuçlara göre bakır ve nikel 25–500 mL arasında kantitatif olarak geri kazanılırken, kadmiyum, kurşun, çinko ve kobalt 25–400 mL arasında kantitatif olarak geri kazanılabildi. Bu sonuçlardan örnek hacmi 400 mL olarak belirlendi. Bu sonuca göre son hacimde en düşük elüent hacmi olan 5 mL olduğuk için ($400/5=80$), zenginleştirme faktörü 80 olarak hesaplandı.

Gerçek örneklerdeki eser elementlerin tayin edilmesi için tayini yapılacak örnekte bulunabilecek ve girişim yapabilecek muhtemel iyonların etkisi incelendi. İnceleme için model çözeltilere yabancı iyonları eklenerek yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlara göre yabancı iyonların geri kazanma değerklerine çok fazla etki etmediğik görüldü.

Analit iyonları için gözlenebilme sınırı 50 mL örnekte 10-20 ayrı paralel tanık numunelerle çalışılarak FAAS ile tayin yapıldı ve şöyle bulundu. Cu: 0,30 µg/L, Cd: 0,45 µg/L, Pb: 0,60 µg/L, Zn: 0,35 µg/L, Ni: 0,57 µg/L, Co: 0,40 µg/L.

Geliştirilen yöntemin optimizasyonu yapıldıktan sonra doğruluğunu test edebilmek için çeşme, kaynak ve deniz suyu örneklerine analit ilavesi yapıldı ve metal içerikleri alevli AAS ile tayin edildi. Tablo 3.10'dan da görüldüğü gibi tüm örneklerde geri kazanma verimlerinin kantitatif olarak gerçekleştiği gözlemlendi.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu çeşitli sertifikalı standart referans maddelere uygulandı (LGC 6010 sert içme suyu, NIST SRM 1515 elma yaprağı, NIST RM 8418 buğday gluteni). Bulunan sonuçlar Tablo 3.11'de verildi.

En son olarakta optimize edilerek geliştirilen yöntemin domates salçası, konserve balık, tütün ve nohutun mikrodalga sistemi ile çözülmesinden sonra uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar Tablo 3.12'de verildi.

Geliştirilen yöntemde elde edilen zenginleştirme faktörü literatürde bulunan birçok çalışmadan daha büyük bulundu. Zenginleştirme faktörünün büyük olması demek gerçek örneklerde kullanabileceğimiz örnek hacmi miktarının da büyük olmasını sağlayacaktır. Çalışmada yer alan metaller için gözlenebilme sınırı 0,30-0,60 µg/L aralığında olması literatürle paralellik taşımaktadır (Tablo 3.13).

Tez çalışmasının üçüncü kısmında geliştirilen birlikte çöktürme yöntemi ile krom türlemesi yapıldı. Geliştirilen bu yöntem de 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) çöktürücü reaktif olarak taşıyıcı element olmadan ilk defa bu çalışmada kullanıldı.

Çalışmada önce 30 µg Cr(III) ve 30 µg Cr(VI) iyonları içerecek şekilde model çözeltiler hazırlandı. pH 2-10 aralığında geri kazanma değerine pH'ın etkisi incelendi (Şekil 3.15). Çözelti pH ları 1 M NaOH ve 1 M HCl ile ayarlanarak ilgili tamponların ilave edilmesi ile yapıldı. Cr(III) metal iyonu pH 8–9 aralığında kantitatif olarak birlikte çöktürülürken Cr(VI) türlerinin çökmediği gözlemlendi. Daha sonraki çalışmalar için Cr(III) içeren model çözelti ile optimum pH 8 olarak seçildi. Sonuçlardan krom türlerinin bu yöntemle kantitatif olarak ayrılabilmesi kanısına varıldı.

Yöntem optimizasyonunun diğer basamağında ligant miktarının etkisine bakıldı. % 0-2,0 mg aralığında 4-(2-tiyazoilazo) rezorkinol(TAR) içeren model çözeltiler hazırlanıp birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirildi (Şekil 3.16). Elde edilen geri kazanma değerlerine bakıldığında 1 mg ligantın kullanılmasından sonra elde edilen geri kazanma değerleri kantitatif olarak bulundu. Bundan sonra da ligant miktarı 1 mg olarak kullanıldı.

Krom türleme çalışmasının birlikte çöktürme yöntemine örnek hacminin etkisi incelendi. Çözelti hacmi ve son hacim arasındaki oran ne kadar büyük olursa zenginleştirme faktöründe o kadar büyük olacaktır. Fakat çok yüksek hacimlerde de analitlerin geri kazanım değerlerinde azalmalar söz konusu olmaktadır ve kantitatif geri kazanma değerleri elde edilememektedir. Çözelti hacminin geri kazanım değerlerine etkisi 25–250 mL arasında model çözeltiler hazırlanarak incelendi (Şekil 3.17). pH 8’ de Cr(III) iyonlarını içeren model çözelti miktarına 100 mL den sonra kantitatif değerler elde edilemedi. Son hacmin 2 mL numune hacminde 100 olması sebebiyle zenginleştirme faktörü 50 (100/2) olarak hesaplandı.

pH 8’ de Cr(III)’ün geri kazanımına gerçek örneklerde bulunabilecek ve bozucu etki yapabilecek bazı iyonların etkisi incelendi. Bu iyonlardan Tablo 3.14’de verilen miktarlarda optimize edilen şartlarda çalışıldı. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Cr(III)’ün geri kazanımına yabancı iyonların dikkate değer girişim yapmadığı görüldü.

Geliştirilen yöntemde optimum şartlarda Cr(III) geri kazanıldığı halde Cr(VI)’nın çözeltilde kaldığı gözlemlendi. Cr(VI) ve toplam krom miktarının bulunabilmesi sebebiyle Cr(VI) iyonu Cr(III)’e indirgendi. Bunun için Cr(VI) miktarı 30µg olacak şekilde model çözeltilerden kullanıldı. Bu çözeltiliye 0,5 mL derişik H₂SO₄ ve 0,5 mL etil alkol eklenerek Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgenmesi sağlandı. Daha sonra çözeltinin pH sı 8’ e ayarlanarak yöntem uygulandı ve toplam krom miktarı bulundu.

Geliştirilen TAR ile birlikte çöktürme yönteminin doğruluğunun test edilmesi amacıyla analit ilavesi yapılan çeşitli su örnekleri kullanıldı. Bu çözeltilerdeki toplam krom miktarı 30 µg olacak şekilde Cr(III) ve Cr(VI) türleri eklendi. Cr(VI) türleri Cr(III) türlerine

indirgenme işlemi uygulanarak toplam krom miktarı bulunmuş oldu. Aradaki farktan da Cr(VI) miktarı hesaplandı. Tablo 3.15’de verilen sonuçlarda geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu gözlemlendi.

Geliştirilen birlikte çöktürme ile krom türleme yönteminin uygulanabilmesini ve doğruluğunu araştırmak ve incelemek için ilk önce GBW 07605 çay ve GBW 0703 çalı yapraklar standart referans maddelerinden 0,1 g alınarak mikrodalga ile çözme gerçekleştirildi. Çözülen örneklerle yöntem uygulanarak Cr(III) miktarları tayin edildi. Daha sonra pirinç, siyah çay, ekmekten 1,0 ‘er gram alınarak aynı şekilde çözüldü ve yöntem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.17’de verildi.

Birlikte çöktürme yöntemi Tablo 3.18’de verilen diğer birçok birlikte çöktürme yöntemiyle krom türlemesi çalışmalarıyla karşılaştırıldığında gözlenebilme sınırı bakımından iyi sonuç elde edilmiştir. Ayrıca taşıyıcı element kullanılmadan da yapıldığı için ekonomiktir ve az kimyasal kullanılması çevre açısından da önemlidir.

Çalışmalarımız sırasında en büyük hedefimiz analizlerimizi daha kısa zamanda ve en az masrafla hazırlamak olduğu için örnek hazırlama basamağımız en önemli kısımdır. Çünkü bu aşama iyi sonuçların elde edilmesinin amaçlandığı, organik çözücü kullanımının en az olmasının istendiği ve ölçümler için berrak çözeltilerin hazırlanmasının sağlandığı yerdir. Bir analiz sırasında en çok zaman alan adımda örnek hazırlama kısmıdır. Örnek hazırlama yöntemleri arasında yer alan katı faz ekstraksiyonu ve birlikte çöktürme yöntemlerinin kullanımı gittikçe artmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasının bu alandaki çalışmalara katkı sağlayacağı umut edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Altundağ, H., 2007. Katı faz ekstraksiyon tekniği ile talyum türlendirme çalışması. (Doktora tezi), Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü, Sakarya.
- Anonim 2010. http://tr.wikipedia.org/wiki/Kadmiyum_zehirlenmesi (05.02.2010).
- Anonim 2010. <http://www.hekimce.com/index.php?kiid=64> (10.02.2010).
- Anonim 2010. <http://www.turkcebilgi.com/kadmiyum/ansiklopedi> (12.02. 2010)
- Anonim 2010. <http://www.speciation.net/Public/Links/DB/Links/chromium.html>
- Aydın, F. A., 2008. Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri (Doktora Tezi), Erciyes üniversitesi, Kimya bölümü ,Kayseri.
- Bag, H., Turker, A.R., Lale, M., Tunceli, A. 2000. Separation and speciation of Cr(III) and Cr(VI) with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS. Talanta, 51, 895-902.
- Bakırcıoğlu, Y., 2000. Bazı eser elementlerin DETA polimeri üzerinde zenginleştirilerek alevli AAS ile tayini. (Doktora tezi), Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Edirne.
- Bassari, A., Akyüz, T., Kurtcebe, T., 1996. The removal of Th, Cs and Sr ions from solutions using granulated pumice stone. J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 26, 83-88.
- Baysal, A., Akman, S., Calisir, F., 2008. A novel slurry sampling analysis of lead in different water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitated with cobalt/pyrrolidine dithiocarbamate complex. Journal of Hazardous Materials, 158, 454-459.
- Baytak, S., 2003. Mn(II), Co(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının mikroorganizma tutturulmuş Amberlit XAD-4 kullanılarak katı faz özütleme tekniği ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayini. (Doktora Tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Baytak, S., Kendüzler, K., Türker, A.R., Gök, N., 2008. *Penicillium digitatum* immobilized on pumice stone as a new solid phase extractor for preconcentration and/or separation of trace metals in environmental samples. Journal of Hazardous Materials, 153- 3, 975-983.
- Baytak, S., Türker, A.R., 2005. The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III). Talanta, 65- 4, 938-945

- Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Burkhardt, M.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R., 2004. Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis. *Water Research* 38, 355–364.
- Biswas, B. K., Inoue, J., Inoue, K., Ghimire, K. N., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H., 2008. Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel. *Journal of Hazardous Materials* 154, 1066–1074.
- Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, D.E., Haasch, R., 2008. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research* 42, 633–642.
- Bulut, V. N., Duran, C., Tüfekçi, M., Elçi, L., Soylak, M., 2007. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) after column solid phase extraction on Amberlite XAD-2010. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 1–2, 112–117.
- Bulut, V. N., Duran, C., Gundogdu, A., Soylak, M., Yildirim, N., Elci, L., 2008. A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with co-precipitation method using a triazole. *Talanta*, 76, 469–474.
- Bulut, V. N., Ozdes, D., Bekircan, O., Gundogdu, A., Duran, C., Soylak, M., 2009. Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for the separation, preconcentration and speciation of chromium using an isatin derivative. *Analytica Chimica Acta*, 632, 35–41.
- Camel, V., 2003. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58, 1177–1233.
- Chen, Z., Khan, N. I., Owens, G., Naidu, R., 2007. Elimination of chloride interference on arsenic speciation in ion chromatography inductively coupled mass spectrometry using an octopole collision/reaction system. *Microchemical Journal*, 87 (1), 87–90.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H., 2005. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, 59(1), 75–84.
- Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlińska, E., Pszonicki, L., 2005. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 66(5), 1345–1349.
- Citak, D., Tuzen, M., Soylak, M., 2009. Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. *Food and Chemical Toxicology*, 47(9), 2302–2307.

- Demirata, B., 2001. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Means of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin and FAAS. *Mikrochim. Acta* 136, 143±146.
- Duan, T., Kang, J., Chen, H., Zeng, X., 2003. Determination of ultra-trace concentrations of elements in high purity tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry after Fe(OH)₃ coprecipitation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(9), 1679-1685.
- Duran, C., Bulut, V. N., Gundogdu, A., Ozdes, D., Yildirim, N., Soylak, M., Senturk, H. B., Elci, L., 2009. Carrier element-free coprecipitation with 3-phenyl-4-o-hydroxybenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-one for separation / preconcentration of Cr(III), Fe(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 294-299.
- El Mhammedi, M.A., Achak, M., Hbid, M., Bakasse, M., Hbid, T., Chtaini, A., 2009. Electrochemical determination of cadmium(II) at platinum electrode modified with kaolin by square wave voltammetry. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 590-594.
- Elçi, L., Soylak, M., Özcan, B., 2003. Coprecipitation of Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II), and Co(II) in wastewater, sediment and metallic zinc samples with HMDTC–HMA for flame atomic absorption spectrometric determination. *Analytical Letters*, 36, 987-999.
- El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S., Bahaffi, S.O., 2007. Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid–liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. *Talanta*, 72(4), 1494-1499.
- El-Sheikh, A., Sweileh, J. A., Al-Degs, Y.S., 2007. Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters. *Analytica Chimica Acta*, 604, 119-126
- Fernández Álvarez, F., Ternero Rodríguez, M., Fernández Espinosa, A.J., Gutiérrez Dabán, A., 2004. Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles. *Analytica Chimica Acta*, 524(1-2), 33-40.
- Ghaedi, M., Asadpour, E., Vafaie, A., 2006. Sensitized spectrophotometric determination of Cr(III) ion for speciation of chromium ion in surfactant media using α -benzoin oxime. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63, 182-188.
- Ghiasvand, A.R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E., Hashemi, P., 2005. Homogeneous liquid–liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum. *Talanta*, 66(4), 912-916.

- Gil, R.A., Ferrua, N., Salonia, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D., 2007. On-line arsenic co-precipitation on ethyl vinyl acetate turning-packed mini-column followed by hydride generation-ICP OES determination. *J. Hazard. Mater.*, 143, 431–436.
- Gopi Krishna, P., Mary Gladis, J., Rambabu, U., Prasada Rao, T., Naidu, G. R. K., 2004. Preconcentrative separation of chromium(VI) species from chromium(III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene. *Talanta*, 63(3), 541-546.
- Hawari, A. H., Mulligan, C. N., 2006. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Bioresource Technology*, 97 (4), March, 692-700.
- Hu, W., Zheng, F., Hu, B., 2008. Simultaneous separation and speciation of inorganic As(III)/As(V) and Cr(III)/Cr(VI) in natural waters utilizing capillary microextraction on ordered mesoporous Al₂O₃ prior to their on-line determination by ICP-MS. *Journal of Hazardous Materials* 151, 58–64.
- İnce, M., 2005. Ultra eser düzeydeki ağır metallerin Amberlite-XAD ile önderiştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle tayini. (Yüksek Lisans Tezi), Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümü. Elazığ.
- Jones, R. G., 2007. Adsorption of As(V), As(III) and methyl arsenic by calcite and the impact of some ground water species. (Yüksek Lisans Tezi), Texas A&M Üniversitesi, Texas.
- Peker, K. D. S., Turkoglu, O., Soylak, M., 2007. Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1-2), 555-560.
- Kagaya, S., Maeba, E., Inoue, Y., Kamichatani, W., Kajiwar, T., Yanai, H., Saito, M., Tohda, K., 2009. A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenehexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples. *Talanta*, 79, 146-152.
- Kagaya, S., Mizuno, T., Tohda, K., 2009. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of 27 trace elements in table salts after coprecipitation with indium phosphate, *Talanta*, 79, 512–516.
- Karatepe, A. U., 2006. Kromosorb 105 dolgulu kolonda ve membran filtrede bazı eser elementlerin katı faz özütlemesi (Doktora Tezi), Pamukkale üniversitesi, Denizli.
- Karatepe, A., Korkmaz, E., Soylak, M., Elci, L., 2010. Development of a coprecipitation system for the speciation/preconcentration of chromium in tap waters. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 433-437.

- Karve, M., Rajgor, R.V., 2007. Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry. *J. Hazard. Mater.*, 141, 607–613.
- Kiptoo, J. K., Catherine Ngila, J., Silavwe, N. D., 2009. Evaluation of copper speciation in model solutions of humic acid by mini-columns packed with Chelex-100 and new chelating agents: Application to speciation of selected heavy metals in environmental water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1163-1167.
- Krishna, G.P., J. Mary Gladis, M. J., Rambabu, U., Raob, P.T., Naidu, G.R.K., 2004. Preconcentrative separation of chromium(VI) species from chromium(III) by coprecipitation of its ethyl xanthate complex onto naphthalene. *Talanta*, 63, 541-546.
- Krishna, M. V. B., Chandrasekaran, K. Rao, Sarva V., Karunasagar, D., Arunachalam, J., 2005. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in waters using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS. *Talanta*, 65, 135-143
- Kumral, E., 2007. Speciation of chromium in waters via sol gel preconcentration prior to atomic spektrometric determination . (Yüksek Lisans Tezi), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Lale, M., Sahin, N., Temocin, Z., 2005. Adsorption of Fe^{2+} ions with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized pumice stone. *G.U. Journal of Science*, 18(3):365-373.
- Leal, L.O., Semenova, N.V., Forteza, R., Cerda, V., 2004. Preconcentration and determination of inorganic arsenic using a multisyringe flow injection system and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 64, 1335–1342.
- Lemos, V.A., Baliza, P.X., 2005. Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*, 67, 564–570.
- Li, X., Jia, J., Wang, Z., 2006. Speciation of inorganic arsenic by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 560 (1-2), 153-158.
- Liang, P., Shi, T., Lu, H., Jiang, Z., Hu, B., 2003. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by nanometer titanium dioxide micro-column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(9), 1709-1714.
- Liu, Y., Cao, Q., Luo, F., Chen, J., 2009. Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 931-938.

- Madrid, Y., Cabrera, C., Corona, T. P., and Camara, C., 1995. Speciation of methyl mercury and Hg(II) using *Saccharomyces cerevisiae*, determination by continuous flow Mercury cold vapor generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 67, 750-754.
- Marahel, F., Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Montazerzohori, M., Davoodi, S., 2009. Sodium dodecyl sulfate coated poly (vinyl) chloride: An alternative support for solid phase extraction of some transition and heavy metals. *Chemosphere*, 74, 4, 583-589.
- Marqués, M. J., Morales-Rubio, A., Salvador, A., Guardia, M. de la. 2001. Chromium speciation using activated alumina microcolumns and sequential injection analysis-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 53, 1229-1239.
- Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Ballester, A., González, F., Muñoz, J.A., 2009. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 555-562.
- Matúš, P., Hagarová, I., Bujdoš, M., Diviš, P., Kubová, J., 2009. Determination of trace amounts of total dissolved cationic aluminium species in environmental samples by solid phase extraction using nanometer-sized titanium dioxide and atomic spectrometry techniques. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103(11), 1473-1479.
- Melek, E., Tuzen, M., Soylak, M., 2006. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493. *Analytica Chimica Acta*, 578- 2, 213-219.
- Mihaljevič, M., Sisr, L., Etler, V., Šebek, O., Průša, J., 2004. Oxidation of As-bearing gold ore—a comparison of batch and column experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 81, 59-70.
- Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R., 1982. Separation and preconcentration methods in inorganic analysis. Ellis Horwood, Chichester.
- Monasterio, R.P., Altamirano, J.C., Martínez, L.D., Wuilloud, R.G., 2009. A novel fiber-packed column for on-line preconcentration and speciation analysis of chromium in drinking water with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 77- 4, 1290-1294
- Narcise, C.I.S., Co, L.C., Del Mundo, F.R., 2005. On-line preconcentration and speciation of arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Talanta*, 68, 298–304.
- Narin, I., Kars, A., Soylak, M., 2008. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in

- environmental and pharmaceutical samples. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 453-458.
- Panichev, N., Mandiwana, K., Kataeva, M., Siebert, S., 2005. Determination of Cr(VI) in plants by electrothermal atomic absorption spectrometry after leaching with sodium carbonate. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60-5, 699-703.
- Rahaman, M.S., Basu, A., Islam, M.R., 2008. The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource Technology*, 99, 2815-2823.
- Rekha, D., Suvardhan, K., Kumar, J.D., Subramanyam, P., Prasad, P.R., Lingappa, Y., Chiranjeevi, P., 2007. Solid phase extraction method for the determination of lead, nickel, copper and manganese by flame atomic absorption spectrometry using sodium bispiperdine-1,1'-carbotetrathioate(Na-BPCTT) in water. *J. Hazard. Mater.* 146, 131-136.
- Sabarudin, A., Lenghor, N., Oshima, M., Hakim, L., Takayanagi, T., Gao, Y., Motomizu, S., 2007. Sequential-injection on-line preconcentration using chitosan resin functionalized with 2-amino-5-hydroxy benzoic acid for the determination of trace elements in environmental water samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*, 72, 1609-1617.
- Saracoglu, S., Soylak, M., Elci, L., 2003. Separation/preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 59(2), 287-293.
- Saraçoğlu, S., Elçi, L., 2002. Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 452(1), 77-83.
- Seki, H., Suzuki, A., Maruyama, H., 2005. Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281-2, 261-266.
- Shemirani, F., Baghdadi, M., Ramezani, M., 2005. Preconcentration and determination of ultra trace amounts of arsenic(III) and arsenic(V) in tap water and total arsenic in biological samples by cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry *Talanta*, 65, 882-887.
- Skoog, D.A. and West, D.M., 1976. *Fundamentals of Analytical Chemistry* 3nded. Holt Rinehart and Winston, USA, 790-791.
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.

- Soylak, M., D. Erdogan N., 2006. Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1035-1041.
- Soylak, M., Onal, G., 2006. Determination of trace metals by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with europium hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1130-1134.
- Soylak, M., Saracoglu, S., Divrikli, U., Elci, L., 2005. Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determinations in environmental samples. *Talanta*, 66(5), 1098-1102.
- Soylak, M., Tuzen, M., 2006. Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1496-1501.
- Soylak, M., Tuzen, M., Mendil, D., Turkekul, I., 2006. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations. *Talanta*, 70- 5, 1129-1135.
- Soylak, M., Türkoğlu, O., 2000. Spectrophotometric determination of samarium(III) with chrome azurol S in the presence of cetylpyridinium chloride. *Talanta*, 53(1), 125-129.
- Soylak, M., Unsal, Y. E., Kizil, N., Aydin, A., 2010. Utilization of membrane filtration for preconcentration and determination of Cu(II) and Pb(II) in food, water and geological samples by atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*, 48(2), 517-521.
- Sun, Y.C., Yang, J.Y., 1999. Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI), and antimony(III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, 395, 293–300.
- Şeren, G., 2000. Bazı eser elementlerin Bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli AAS ile tayini. (Doktora tezi), Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Edirne.
- Tunçeli, A. 1998. Altın, gümüş ve palladyumun Amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli AAS ile tayini. (Doktora Tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tuzen, M., Cıtak, D., Mendil, D., Soylak, M., 2009. Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination. *Talanta*, 78 (1), 52-56.
- Tuzen, M., Cıtak, D., Soylak, M., 2008. 5-Chloro-2-hydroxyaniline–copper(II) coprecipitation system for preconcentration and separation of lead(II) and chromium(III) at trace levels. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 137-141.

- Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M., 2008. 5-Chloro-2-hydroxyaniline–copper(II) coprecipitation system for preconcentration and separation of lead(II) and chromium(III) at trace levels. *Journal of Hazardous Materials*, 158- 1, 137-141.
- Tuzen, M., Melek, E., Soylak, M., 2006. Celtek clay as sorbent for separation–preconcentration of metal ions from environmental samples *Journal of Hazardous Materials*, 136, 597-603.
- Tuzen, M., Soylak, M., 2004. A column system using Diaion HP-2MG for determination of some metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 504, 325–334.
- Tuzen, M., Soylak, M., 2007. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 219-225.
- Tuzen, M., Soylak, M., 2007. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 219-225
- Tuzen, M., Soylak, M., Elci, L., 2005. Multi-element preconcentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. *Anal. Chim. Acta*, 548, 101–108.
- Tüzen, M., Soylak, M., 2004. A column system using Diaion HP-2MG for determination of some metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 504, 325–334.
- Uluozlu, O. D., Tuzen, M., Mendil, D., Kahveci, B., Soylak, M., 2009. 3-Ethyl-4-(*p*-chlorobenzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one (EPHBAT) as precipitant for carrier element free coprecipitation and speciation of chromium(III) and chromium(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 172, 395-399
- Uluozlu, O.D., Tuzen, M., Soylak, M., 2009. Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni^{2+} /2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2601-2605.
- Uluozlu, O.D., Tuzen, Mendil, D., M., Soylak, M., 2010. Coprecipitation of trace elements with Ni^{2+} /2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 1032-1037.
- Wang, J., Hansen E. H., 2000. Coupling on-line preconcentration by ion-exchange with ETAAS: A novel flow injection approach based on the use of a renewable

microcolumn as demonstrated for the determination of nickel in environmental and biological samples. *Analytica Chimica Acta*, 424, 223-232.

Yang, J., Wang, Q., Luo, Q., Wang, Q., Wu, T., 2009. Biosorption behavior of heavy metals in bioleaching process of MSWI fly ash by *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal*, 46, 294-299.

Yang, Z., Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., Tang, Z., 2009. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan. *China Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1186-1194.

Zhang, L., Morita, Y., Sakuragawa, A., Isozaki, A., 2007. Inorganic speciation of As(III, V), Se(IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology. *Talanta*, 72(2), 723-729.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	:KADRIYE ÖZLEM SAYGI
Doğum Tarihi	:15.12.1970/ TOKAT
Medeni Hali	:Evli
Yabancı Dili	:İngilizce
Telefon	:0 356 252 16 16/3093
Faks	:0 356 252 15 85
e-mail	kadriyeozlem@hotmail.com/ksaygi@gop.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2005-
Y. Lisans	Ankara Üniversitesi	2000
Lisans	Ankara Üniversitesi	1995
Lise	Gaziosmanpaşa Lisesi (TOKAT)	1987

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1996-	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	Uzman

Projelerde Yaptığı Görevler:

TÜBİTAK Projeleri

M. Tüzen, M. Soylak, E. Esener, K.Ö. Saygı, Selenyumun Kati Faz Ekstraksiyonu ile Türlemesi ve Çeşitli Matriks Ortamlarında Tayini, TÜBİTAK (104T448) (2005–2006).

ESERLER

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

1.Sınağ A., **Sinek K.**, Tekes A. T., Mısırlıoğlu Z., Canel, M. and Wang L. “Study on CO₂ gasification reactivity of chars obtained from Soma - Isiklar Lignite (Turkey) at various coking temperatures”, Chemical Engineering and Processing,42, 1027 – 1031 (2003).

2.M. Tuzen, **K.O. Saygi**, M. Soylak, Separation and Speciation of Selenium in Food and Water Samples by the Combination of Magnesium Hydroxide Coprecipitation-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination, Talanta, 71, 424-429 (2007).

3.**K.O. Saygi**, E. Melek, M. Tuzen, M. Soylak, Speciation of Selenium(IV) and Selenium(VI) in Environmental Samples by the Combination of Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination and Solid Phase Extraction on Diaion HP-2MG, Talanta, 71, 1375-1381 (2007).

4.S. Saracoglu, **K.O. Saygi**, O.D. Uluozlu, M. Tuzen, M. Soylak, Determination of Trace Element Contents of Baby Foods from Turkey, Food Chemistry, 105, 280-285 (2007).

5.M. Tuzen, **K.O. Saygi**, C. Usta, M. Soylak, Pseudomonas aureginosa Immobilized Multiwalled Carbon Nanotubes as Biosorbent for Heavy Metal Ions, Bioresource Technology, 99, 1563-1570 (2008).

6.M. Tuzen, **K.O. Saygi**, M. Soylak, Solid Phase Extraction of Heavy Metal Ions in Environmental Samples on Multiwalled Carbon Nanotubes, Journal of Hazardous Materials, 152, 632-639 (2008).

7.**K.O. Saygi**, M. Tuzen, M. Soylak, L. Elçi, Chromium Speciation by Solid Phase Extraction on Dowex M 4195 Chelating Resin and Determination by Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 153, 1009-1014 (2008).

8.M. Tuzen, **K.O. Saygi**, M. Soylak, Novel Solid Phase Extraction Procedure for Gold(III) on Dowex M 4195 prior to its Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, Journal of Hazardous Materials, 156, 591-595 (2008).

9.M. Tuzen, **K.O. Saygi**, I. Karaman, M. Soylak, Selective Speciation and Determination of Inorganic Arsenic in Water, Food and Biological Samples, *Food and Chemical Toxicology*, 48,41-46 (2010).

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

1.K.O. Saygi, M. Tuzen, M. Soylak, L. Elci, Chromium speciation in environmental samples using Dowex M 4195 chelating resin, 11th Workshop on Progress in Analytical Methodologies for Trace Metal Speciation, p94, Munster-Germany (2007).

2.M. Tuzen, K.O. Saygi, M. Soylak, Arsenic Speciation on Alternaria Solani Loaded Diaion HP-2MG by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric, 6nd Aegean Analytical Chemistry Days, Karahayit-Denizli, p174 (2008).

C. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1.Sinek K., Sınağ A., Mısırlıoğlu Z. and Canel, M. “ Katı Yakıtların Đki Ayrı Yontemle Bulunan Reaktifliklerinin Karsılaştırılması“ 12. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Kitabı, 736, Edirne. 1998.

2.Sınağ A., Sinek K., Mısırlıoğlu Z., Tekes, A. and Canel, M. “ Kokların Su Buharı ve CO2 ile Gazlaştırılması“ 12. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Kitabı, 517, Samsun. 1999.

3.S. Saraçoğlu, K.O. Saygi, O.D. Uluozlu, M. Tuzen, M. Soylak, Hazır Bebek Mamalarında Eser Metal Tayini İçin Uc Farklı Çözünürleştirme Yönteminin Karsılaştırılması, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 96, Canakkale (2006).

4. M. Tuzen, K.O. Saygi, E. Melek, M. Soylak, Selenyumun Kati Faz Ekstraksiyonu ile Turlemesi ve GFAAS ile Tayini, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 169, Canakkale (2006).

5. M. Tuzen, K.O. Saygi, M. Soylak, Selenyumun Birlikte Çöktürme ile Türlendirilmesi ve GFAAS ile Tayini, KIMYA 2006, AKP-14, Kayseri (2006).

6.K.O. Saygi, E. Melek, M. Tuzen, S. Saracoglu, M. Soylak, Kayseri Yöresinden Toplanan Kuru Kayısı Örneklerinde Eser Metal Tayini İçin Yas Yakma ve Mikrodalga Çözünürleştirme Yöntemlerinin Karsılaştırılması, KIMYA 2006, AKP-49, Kayseri (2006).

7.M. Tuzen, K.O. Saygi, M. Soylak, Karbon Nanotup Kullanılarak Eser Metallerin Ayırılması ve Zenginleştirilmesi, X. Ulusal Spektroskopi Kongresi, **110**, İzmir (2007).