

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE Cu (II) TAYİNİ İÇİN
AKIŞA ENJEKSİYON SİSTEMİNE DAYALI ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMİ
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Gamze ÇOLAK

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Analitik Kimya

MANİSA 2013

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ İLE Cu (II)
TAYİNİ İÇİN AKIŞA ENJEKSİYON SİSTEMİNE DAYALI
ÖNDERİŞTİRME YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Gamze ÇOLAK

Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümünce Kabul Edilen
Yüksek Lisans Tezidir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.07.2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 09.09.2013

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. V. Nüket TİRTOM

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ali ÇELİK

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Nur AKSUNER

Jüri Üyesi :Yrd. Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM

MANİSA 2013

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	
ÇİZELGE LİSTESİ	
KISALTMA LİSTESİ	
TEŞEKKÜR	
TÜRKÇE ÖZET	
YABANCI DİLDE ÖZET	
1.0. GİRİŞ	1
1.1. Eser Analiz ve Önemi	1
1.2. Bakır	2
1.2.1. Bakırın Doğadaki Önemi	2
1.2.2. Bakıra Maruz Kalma ve İnsan Sağlığına Etkisi	2
1.2.3. Bakırın Diğer Canlılar Üzerindeki Etkisi	3
1.2.4. Bakır Eksikliği	3
1.2.5. Bakır için Limit Değerler	4
1.2.6. Bakır Zehirlenmesi	4
1.3. Akışa Enjeksiyon Analizi	5
1.3.1. Günümüz Akışa Enjeksiyon Sistemleri	6
1.3.2. Akışa Enjeksiyona Etki Eden Faktörler	7
1.3.2.1. Numune hacmi	8
1.3.2.2. Akış hızı	8
1.3.2.3. Akış yolu uzunluğu ve iç çapı	9
1.3.2.4. Reaksiyon hücresi geometrisi	10
1.3.2.5. Reaksiyon hızı	11
1.3.2.6. Tekrarlanabilirlik	11
1.3.3. Akış Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları	12
1.3.3.1. Çok kanallı pompa	12
1.3.3.2. Enjeksiyon valfi	12
1.3.3.3. Reaksiyon hücresi	13
1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	14
1.4.1. Tarihçe	14
1.4.2. Atomik Absorpsiyon Temel Kuralları	14
1.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları	16
1.4.3.1. Işık kaynağı	17
1.4.3.2. Atomlaştırıcılar	20
1.4.3.3. Monokromatör	23

1.4.3.4. Alıcı	23
1.4.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler	23
1.4.4.1. Spektral girişimler	23
1.4.4.2. Fiziksel girişimler	24
1.4.4.3. Kimyasal girişimler	24
1.4.4.4. İyonlaşma girişimleri	25
1.4.4.5. Zemin absorpsiyon girişimleri	25
1.5. Özenleştirme	26
1.5.1. Zenginleştirme (Ön Deriştirme) ve Uygulama Alanları	26
1.5.2. Zenginleştirme Çeşitleri	27
1.5.3. Zenginleştirme İşleminin Kantitatif Özellikleri	27
1.5.4. Zenginleştirme Yöntemleri	29
1.5.4.1. Ekstraksiyon ile zenginleştirme	30
1.5.4.2. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme	31
1.5.4.3. Elektrolitik zenginleştirme	31
1.5.4.4. İyon değiştirme ile zenginleştirme	31
1.5.4.5. Uçurma ile zenginleştirme	32
1.5.4.6. Flotasyon ile zenginleştirme	32
1.5.4.7. Sorpsiyon ile zenginleştirme	32
1.6. Bakırın Önderiştirilmesinde Kullanılan Adsorbanlar	34
1.6.1. Silika Jel	35
1.6.1.1. Silisyum ve silika jel	35
1.6.1.2. Silika jelin modifiye edilmesi	37
1.6.2. Karbon Nanotüp	39
1.6.3. Kitosan	40
1.7. Kaynak Araştırma	41
2.0. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
2.1. Gereç	42
2.1.1. Kullanılan Cihazlar	42
2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
2.1.3. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı	43
2.1.4. Akışa Enjeksiyon Analizinde Mini Kolon Dolgu Materyali Olan Adsorbanın Hazırlanışı (Boncuk Sentezi)	45
2.1.5. Akış Enjeksiyon Analizinde Kullanılan Mini Kolonun Hazırlanışı	45
2.2. Yöntem	46
2.2.1. Kesikli Yöntem Çalışmaları	46

2.2.1.1. Adsorpsiyon çalışmaları	46
2.2.1.2. Desorpsiyon çalışmaları	46
2.2.2. Akışa Enjeksiyon Sistem Çalışmaları	48
2.2.2.1. Örnek Yükleme Zamanı Optimizasyonu	49
2.2.2.2. Elüent Yükleme Zamanı Optimizasyonu	49
2.2.2.3. Elüent Türü ve Konsantrasyonun Optimizasyonu	50
2.2.2.4. Örnek Akış Hızının Optimizasyonu	50
2.2.2.5. Elüent Akış Hızının Optimizasyonu	50
2.2.2.6. pH Etkisi	51
2.2.2.7. Matris İyonlarının Etkisi	51
2.2.2.8. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi	51
2.2.2.9. Doğal Su Örneğinde Bakır (II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini	52
2.2.2.10. Standart Referans Madde (EnviroMat EP-L-2 CRM) Analizi	53
3.0. BULGULAR	53
3.1. Kitosan- Silika Jel Dolgulu Mini Kolon ile Gerçekleştirilen Denemelerde Elde Edilen Sonuçlar	53
3.1.1. Örnek Yükleme Zamanı Etkisi	53
3.1.2. Elüent Yükleme Zamanı Etkisi	54
3.1.3. Elüent Türü ve Konsantrasyonun Etkisi	54
3.1.4. Örnek Akış Hızının Etkisi	55
3.1.5. Elüent Akış Hızının Etkisi	56
3.1.6. pH Etkisi	57
3.1.7. Matris İyonlarının Etkisi	57
3.1.8. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi	58
3.1.9. Doğa Su Örneğinde Bakır (II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini	59
3.1.10. Standart Referans Madde (EnviroMat EP-L-2 CRM) Analizi	59
3.2. Kitosan- Karbon Nanotüp Dolgulu Mini Kolon ile Gerçekleştirilen Denemelerde Elde Edilen Sonuçlar	60
3.2.1. Örnek Yükleme Zamanı Etkisi	60
3.2.2. Elüent Yükleme Zamanı Etkisi	60
3.2.3. Elüent Türü ve Konsantrasyonun Etkisi	61
3.2.4. Örnek Akış Hızının Etkisi	62
3.2.5. Elüent Akış Hızının Etkisi	63

3.2.6. pH Etkisi	63
3.2.7. Matriks İyonlarının Etkisi	64
3.2.8. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi	65
3.2.9. Doğa Su Örneğinde Bakır (II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini	66
3.2.10. Standart Referans Madde (EnviroMat EP-L-2 CRM) Analizi	66
3.3. SEM ve TGA Analizi	67
4.0. TARTIŞMA VE SONUÇ	71
5.0. KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. İlk akış enjeksiyon sistemi	5
Şekil 1.2. Günümüz akış enjeksiyon sistemi	6
Şekil 1.3. Akış enjeksiyon sistemi	7
Şekil 1.4. Dağılmada numune hacmi	8
Şekil 1.5. Akış hızı	9
Şekil 1.6. Akış yolu uzunluğu	9
Şekil 1.7. Reaksiyon hücresi geometrisi	10
Şekil 1.8. Tekrarlanabilirlik	11
Şekil 1.9. Enjeksiyon valfi	12
Şekil 1.10. Reaksiyon hücreler	13
Şekil 1.11. AAS'nin blok şeması	16
Şekil 1.12. Oyuk katot lambası	18
Şekil 1.13. Elektrotsuz boşalım lambası (EDL)	19
Şekil 1.14. Laminer akışlı bek	21
Şekil 1.15. Ayırma (a) ve deriştirme (b)	29
Şekil 1.16. SiO ₂ nin kristal yapısı	35
Şekil 1.17. Silika jel'in yüzeyindeki hidroksil grupları	36
Şekil 1.18. Silika jel'in suyu çok tabakalı olarak adsorplaması	37
Şekil 1.19. Silika jel'in dehidrasyon ve dehidroksilasyonu	37
Şekil 1.20. Nanotüp'te karbon atom ağı	39
Şekil 1.21. Kitosan polimeri	40
Şekil 2.1. (a) Yaş kitosan boncuklar, (b) Kuru kitosan boncuklar	45
Şekil 2.2. Akış enjeksiyon sistemi akış şeması	48
Şekil 2.3. (a) altı yollu valfin yükleme pozisyonu, (b) altı yollu valfin enjeksiyon pozisyonu	49
Şekil 3.1. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına örnek yükleme zamanının etkisi	53
Şekil 3.2. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent yükleme zamanının etkisi	54
Şekil 3.3. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent türünün etkisi	55
Şekil 3.4. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent konsantrasyonunun etkisi	55
Şekil 3.5. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına örnek akış hızının etkisi	56

Şekil 3.6. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent akış hızının etkisi	56
Şekil 3.7. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına pH etkisi	57
Şekil 3.8. Kitosan-silika jel dolgulu kolondo bakır (II) için kalibrasyon grafiği	58
Şekil 3.9. Kitosan-silika jel dolgulu kolonun sızdırma kapasitesi	59
Şekil 3.10. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına örnek yükleme zamanının etkisi	60
Şekil 3.11. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent yükleme zamanının etkisi	61
Şekil 3.12. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent türünün etkisi	61
Şekil 3.13. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent konsantrasyonunun etkisi	62
Şekil 3.14. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına örnek akış hızının etkisi	62
Şekil 3.15. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına elüent akış hızının etkisi	63
Şekil 3.16. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına pH etkisi	64
Şekil 3.17. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakır (II) için kalibrasyon grafiği	65
Şekil 3.18. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonun sızdırma kapasitesi	66
Şekil 3.19. İşlem görmemiş kitosan-silika jel boncukları SEM görüntüsü	67
Şekil 3.20. Bakır adsorplanmış kitosan-silika jel boncukları SEM görüntüsü	68
Şekil 3.21. Desorbe edilmiş kitosan-silika jel boncukları SEM görüntüsü	68
Şekil 3.22. İşlem görmemiş kitosan-karbon nanotüp boncukları SEM görüntüsü	68
Şekil 3.23. Bakır adsorplanmış kitosan-karbon nanotüp boncukları SEM görüntüsü	69
Şekil 3.24. Desorbe edilmiş kitosan-karbon nanotüp boncukları SEM görüntüsü	69

Şekil 3.25. Kitosan-silika jel boncukları için TGA analizi	70
Şekil 3.26. Kitosan-karbon nanotüp boncukları için TGA analizi	70

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. AAS'de kullanılan bazı yakıcı gaz-yanıcı gaz karışımlarının sıcaklık değerler	22
Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri	43
Çizelge 2.2. Kitosan-silika jel-ECH boncukları için elde edilen sonuçlar	47
Çizelge 2.3. Kitosan-aktive edilmiş karbon nanotüp-ECH boncukları için elde edilen sonuçlar	47
Çizelge 3.1. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına matriks iyonlarının etkisi	57
Çizelge 3.2. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda Gediz Nehrindeki bakır (II) iyonlarının geri kazanılması	59
Çizelge 3.3. Kitosan-silika jel dolgulu kolonda standart referans madde analiz sonuçları	60
Çizelge 3.4. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda bakırın geri kazanılmasına matriks iyonlarının etkisi	64
Çizelge 3.5. Kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolonda Gediz Nehrindeki bakır (II) iyonlarının geri kazanılması	66
Çizelge 3.6. Kitosan- karbon nanotüp dolgulu kolonda standart referans madde analiz sonuçları	67

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lambası
GS	Gözlenebilme Sınırı
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP – AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma – Atomik Emisyon Spektrometrisi
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
R	Geri Kazanım
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SG	Silika jel
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Celal Bayar Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM danışmanlığında tamamlanarak, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2012-092).

Tez danışmanlığımı üstlenen, bana bu konu üzerinde çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen, sadece çalışmalarına değil hayatıma ışık tutan Celal Bayar Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Madden ve manen beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak, bana olan güven ve inançlarını sonsuz hissettiren, varlıklarıyla her zaman güç veren canım annem Yurdanur ÇOLAK ve babam Mustafa ÇOLAK 'a en büyük teşekkürlerimi sunarım.

Gamze ÇOLAK

ÖZET

Bu çalışmada, bakır (II) iyonlarının yeni geliştirilen önderiştirme yöntemiyle zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Bakır (II) iyonları silika jel ve çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu kolon kullanılarak bazı su örneklerinden zenginleştirilmiştir.

Metal iyonları kolonda silika jel ve çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde tutunduktan sonra pH 4,0 ve pH 5,0'de 0,1 M EDTA ve HNO₃ ile elüe edildi ve kantitatif olarak adsorpsiyon sağlandı. Tayinler alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirildi.

Yöntemin optimizasyonu için, çözelti pH'sı, elüent tipi, örnek hacmi, elüent ve çözelti akış hızları ve matriks iyonları gibi analitik parametrelerin yöntem etkisi araştırılmıştır. Alevli AAS ile tayinlerde bakır (II) için gözlenebilme sınırı 2 µg/L ve 1 µg/L olarak bulunmuştur. Metod doğal sularda bakırın tayinine uygulandı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edildi. Yöntemin doğruluğu standart referans maddelerin tayini yapılarak saptanmıştır. Boncukların karakterizasyonu SEM ve TGA analizi ile yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Önderiştirme, Akışa Enjeksiyon Analizi, Bakır, Kitosan, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.

ABSTRACT

In this study, developed a new method for preconcentration of copper (II) ions prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations has been investigated. A procedure for the preconcentration of copper (II) ions from some water samples using a column filled with silica gel (SG) and multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) has been presented in this work.

Adsorption is achieved quantitatively on SG and MWNTs at pH 4.0 and pH 5.0, then metal retained on the column were quantitatively eluted with 0.1 M EDTA and HNO₃. Flame Atomic Absorption Spectrometry is used for the determinations.

For optimization of the method, the effects of some analytical parameters including pH of the solution, eluent type, sample volume, flow rates of solution and eluent, matrix ions etc. were investigated. The detection limit for copper (II) was found as 2 µg/L and 1 µg/L. The method was applied to the determination of copper in natural water samples and reproducible results were obtained. The accuracy of the method was examined by the analysis of standard reference material. Characterizations of the beads were done by SEM and TGA analysis.

Keywords: Preconcentration, Flow Injection Analysis, Copper, Chitosan, Atomic Absorption Spectrometry.

1. GİRİŞ

Ağır metaller, tüm canlılarda belirli konsantrasyonlarda olması gereken, metabolizmanın çeşitli faaliyetlerini düzenleyen hayati kimyasal malzemelerdir. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır.

Endüstriyel atık sular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Atık suların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atık sularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atık suların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir [1].

1.1. Eser Analiz ve Önemi

Kimyasal eser analiz deyimi eser ya da çok küçük düzeydeki maddelerin saptanmasını açıklamaktadır. Eser madde, örnek olarak ele alınan karışım içerisinde çok küçük düzeydedir. Ancak çoğu kez bu karışımın özelliğinde büyük etkinliğe sahiptir ve derişim düzeyini ya da karışımındaki çok düşük miktardaki bileşeni belirtmektedir. Bu terim kimi zaman mikro ya da ultra mikro analiz terimleri ile karıştırılmaktadır. Örnek miktarına ya da hacmine bağımlı analiz teknikleri; makro (0,1g ve daha fazla), yarı-mikro (0,1-0,01g), mikro (0,01-0,001g), sub-mikro (1-0,1mg) ve ultra mikro (0,1 mg dan az) olarak sınıflandırılır.

Eser analizle karıştırılan mikro analiz, sub-mikro analiz ve ultramikroanaliz, analizlenecek karışım ya da maddenin miktar veya hacminin çok küçük olduğu anlamını taşımaktadır. Eser bileşen analizleri ise derişime göre eser (0,1-100 ppm), mikroeser (10^{-7} – 10^{-4} ppm) ve nanoeser (10^{-10} – 10^{-7} ppm) olarak sınıflandırılır [2].

Karışım içindeki eser düzeyin önemi gün geçtikçe daha etkin biçimde fark edilmekte, teknolojik ürün kaliteleri ve yeniliklerin bulunması, biyolojik davranış, çevresel olayların açıklanması yeni boyutlar kazanmaktadır. Günümüzde organik, inorganik ve organometalik maddelerin eser düzeylerinin çevre ve klinik örneklerde, sanayi ürünlerinde izlenmesi önem kazanmıştır. Bunun yanı sıra ürün kalitesinin artırılmasında ve ürün alım ve satımında denetim mekanizmalarında da eser analiz önemli bir rol oynamaktadır.

Eser madde kimi zaman safsızlık niteliğinde kimi zaman kirlilik kimi zaman etkin madde anlamında alınır. Kirlilik, ABD Ulusal Birimler Akademisi'nin kirlilik raporuna göre; " İnsan ya da

yararlı canlıların yaşamını, endüstriyel düzeni, yaşam koşullarını ve kültürel değerleri zararlı biçimde etkileyen, hammadde kaynaklarını azaltan ya da değerden düşüren, hava, su ve toprağın fiziksel kimyasal ve biyolojik özelliklerindeki istenmeyen değişiklikleri oluşturmaktadır.” [3].

Eser elementler, eser maddenin ve analizin büyük bir kesimini oluşturmaktadır. Bunlar toksik ve temel elementler (essential) olarak biyolojik ve çevre örneklerinde izlenme gereği olanlardır. Genel olarak eser elementler doğal ve bozulan sistemlerde çok düşük derişimler de bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmalara zehirli etkisi olan elementler olarak da tanımlanır. Bunlardan ağır metaller hem doğal hem de insan kaynaklıdır.

Ağır metal doğal sistemlerde ortaya çıkan bir grup elementi ifade edebildiği gibi, organizmalar tarafından az miktarda alınan fakat onların beslenmesi için önemli olan elementler olarak da tanımlanmaktadır. Doğal kökenli kaynaklarının başında toprak ana maddesi gelir. Önemli bir diğer kaynak ise metal sanayidir. Çeşitli madenlerin çıkarılmasından işletilmesine kadar olan tüm kademelerde atmosfere ve çevreye belli oranlarda Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Mn verilmektedir [4].

1.2. Bakır

1.2.1. Bakırın Doğadaki Önemi

Bakır çok yaygın bir maddedir ve doğada doğal olarak bulunur ve doğal olaylar yoluyla ile doğada yayılır. İnsanlar bakırı yaygın bir şekilde kullanırlar. Örneğin endüstride ve tarımda kullanılır. Bakır üretimi son on yılda çok gelişmiştir ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır [5].

Bakır, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için yaşamsal önemi eser elementlerin ilk sıralarında yer alır. Biyolojik önemi demire yakındır. Bitkiler fotosentez ve oksidatif solunum için, hayvanlar ise oksidasyon olaylarında enzimlerin kontrollü çalışması için bakıra ihtiyaç duyarlar. Bakır içeren hemosiyanin birçok ilkel deniz canlısına kanın rengini verir. Az miktarda bakır özellikle bakır-protein bileşikler halinde enzim etkisini yükseltir. Enzim bileşeni olarak çeşitli madde dönüşüm işlemlerinde görev alır. Süper oksidismutaz, sitoksidaz, monoamin oksidaz, tirozinaz dopamin B hidroksilaz, seruloplasmin, S-amino levulinat dehidrataz gibi enzimlerin bileşimidir [6].

1.2.2. Bakıra Maruz Kalma ve İnsan Sağlığına Etkisi

Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorpsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir eser elementtir.

İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak tolere edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık problemlerine yol açabilir.

Havadaki bakır konsantrasyonu genellikle oldukça düşüktür, bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen dökümcülerin yakınlarında yaşayan kişiler bu tür bir maruz kalmayı yaşamaktadırlar. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir. Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır. Bu durum iki gün sonra geçer ve bu aşırı hassasiyetten olur [5,6].

Uzun süreli yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekânın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır. Böyle bir şey olup olmadığı gelecek araştırmalar için konu olmalıdır. Bakır dumanına, tozuna veya sisine endüstriyel olarak maruz kalma metal dumanı ateşi ile burunda mukoza membrandaki atrofik değişikliklerle sonuçlanmaktadır. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin hasarı, demiyelinizasyon, böbrek hastalığı ve korneada bakır birakma ile karakterize edilmektedir.

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve bas ağrılarına, karın ağrılarına, bas dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve bakır hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır [7].

1.2.3. Bakırın Diğer Canlılar Üzerindeki Etkisi

Bitkiler ve hayvanlara etkisi çok değişiktir. Örnek olarak bakır klorürden hazırlanan “Bordo Bulamacı” yosun ve mantarları öldürürken ve bazı bakterilere karşı mücadelede kullanılırken, gelişmiş bitkilere bir zarar vermez.

1.2.4. Bakır Eksikliği

Bakır eksikliği sadece kötü ve az beslenmede görülür. Wilson ve Menkers hastalığında ise bakır metabolizması zarar görür. Yeni doğanlar karaciğerlerinde metalloenzim şeklinde depolanmış bakırla yasama başlarlar. Anne sütü yerine inek sütü ile beslenmede bakır seviyesi düşer. Ayrıca askorbik asit ve molibden bakır emilişini azalttığı için bu maddeler alındığında da bakır eksikliği görülür [5,7].

Bakır eksikliğine bağlı olarak hayvanlarda ve insanlarda büyümede gecikme, solunum sisteminde enfeksiyonlar, kemik erimesi, anemi, saç ve deride renk kaybı gibi rahatsızlıklar kendini gösterirken, bakır bilezikler eklemlerin kireçlenmesine ve romatizmaya karşı kullanılır [6].

Bakır eksikliğinde demir hareketi azalacağı için kan formülü bozulur, anemi görülür. Ayrıca bağ dokusu hasarıyla osteoporoz olur, saç ve deride renk kaybı gözlenir. Başta karaciğer olmak üzere sakatat, balıklar ve deniz ürünleri bakırca zengindir [7].

1.2.5. Bakır İçin Limit Değerler

Bakır doğada pek çok sebze ve meyvede bulunur. Örneğin elmada ortalama 0,1–2,3 mg/kg bakır mevcutken, kuru erikte bu değer 3,7–5,0 mg/kg' a çıkar, ay çekirdeğinde ise 14,3–19 mg/kg bakır bulunur. Anne sütü ortalama 200–400 µg/L bakır içerir ve bebek ağırlığı başına 50 µg bakır alır. Fındık, fıstık, kakao ve birçok sebzelerde yeterli bakır içerir.

Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gündür [6]. Kanda 0,9 mg/L düzeyini geçmemelidir. İçme sularında 0,05–1,5 mg/L WHO'nda belirlendiği sınır değeri olup, bazı ülkelerde sınırlama yoktur. Tozlu havada sınır değeri 1 mg/m³ olup, normal havada 0,2 mg/m³ dür. Doğal toprak, yapısına göre ton başına 0,5-80 g arası bakır içerir. En az kumda en çok da verimli humuslu toprakta bulunur. Deniz suları 5-34 mg/L bakır içerir. Bu miktar deniz derinliklerinde artabilir [5,7].

1.2.6. Bakır Zehirlenmesi

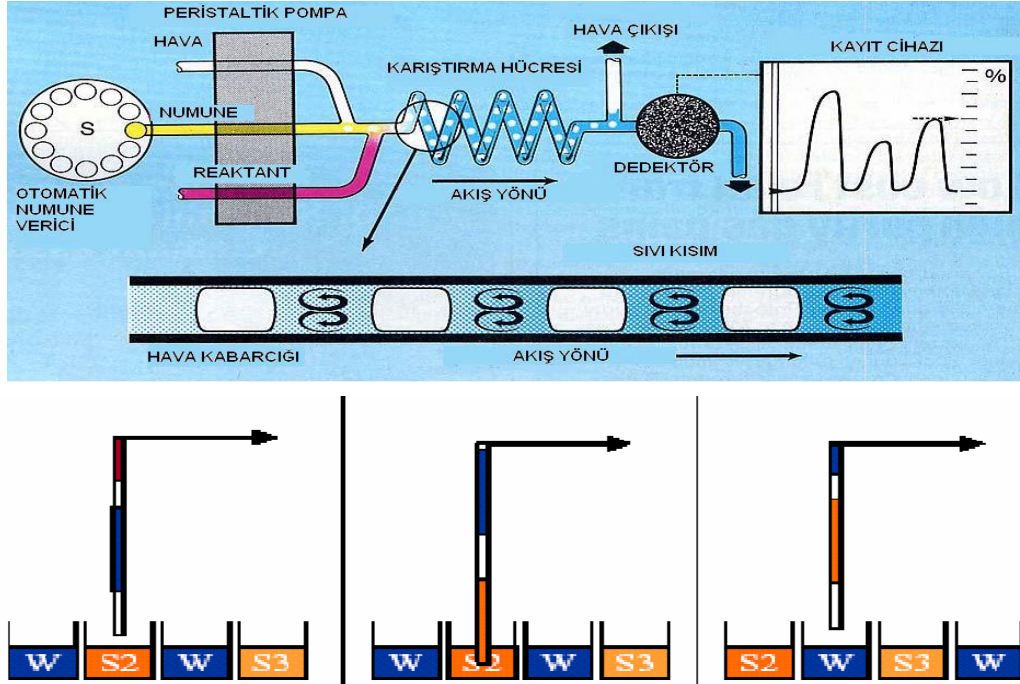
Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve bakır çalığı olarak bilinir. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LDLo, 100 mg/kg'dır, ancak 600 mg/kg' a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için MAK ve TLV değerleri 1 mg/m³'dür. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir [6].

Kusturucu olarak yüksek miktarda bakır alınırsa öldürücü olur. Bu durumda tiksintili bir tat, kusma, ishal izler. Kanlı idrar ve koma durumu hatta 24 saat içinde ölüm olur. Ayrıca kan diyalizi yaptıranların eser bakırdan bile korunması gerekir [5,7].

1.3. Akışa Enjeksiyon Analizi

Sürekli akış analizlerinden biri olan Akış enjeksiyon analiz yöntemi ilk olarak 1970'li yılların ortalarında Danimarka'dan Hansen ve Ruzicka, Amerika Birleşik Devletleri'nden ise Stewart tarafından geliştirilmiş (Stewart, Beecker, ve Hinne, 1976, Ruzicka ve Hansen, 1975), numunelerin ve reaktantların mikro seviyede akışlarıyla yapılan bir analitik metoddur.

Akış enjeksiyon yöntemleri, 1960 ve 1970 yıllarında tıbbi teşhis amacıyla kan ve idrardaki türlerin otomatik ve rutin tayinleri için klinik laboratuvarlarda yaygın bir şekilde kullanılan, kesikli akış sistemlerinden yararlanılarak geliştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde tek bir firma tarafından üretilen sürekli akış sistemlerinde, numuneler sistem içinden bir dedektöre birbirine yakın hava kabarcıkları içeren akan sulu bir çözelti ile taşınmaktaydı. Şekil 1.1 'de ilk akış enjeksiyon sistemi gösterilmektedir.

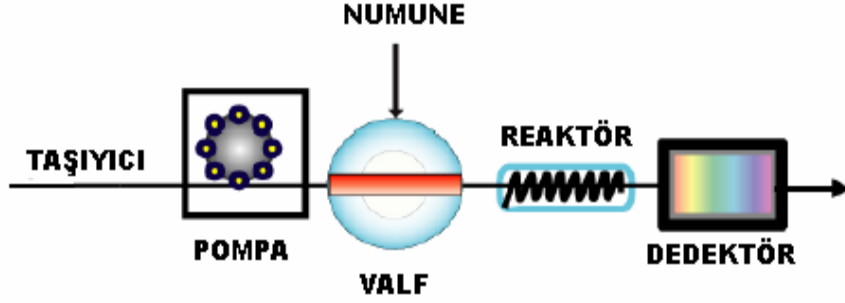


Şekil 1.1 ilk akış enjeksiyon sistemi

Hava kabarcıklarının amacı, aşırı dağılımı önlemek, numune ve reaktiflerin türbülent akımla karışma derecesini artırmak ve numuneler arasındaki karşılıklı kirlenmenin önüne geçmek amacıyla akış yollarının çeperlerini önlemektir. Ancak şu andaki akış analiz sistemini geliştirenler, aşırı dağılmayı ve karşılıklı kirlenmeyi neredeyse tamamen ortadan kaldıracak şekilde, hava kabarcığı içermeyen ve numune ile reaktiflerin birbiriyle kolayca karışmasını temin eden uygun şekilde tasarlanmış sistemleri bulmuşlardır [8].

1.3.1. Günümüz Akış Enjeksiyon Sistemleri

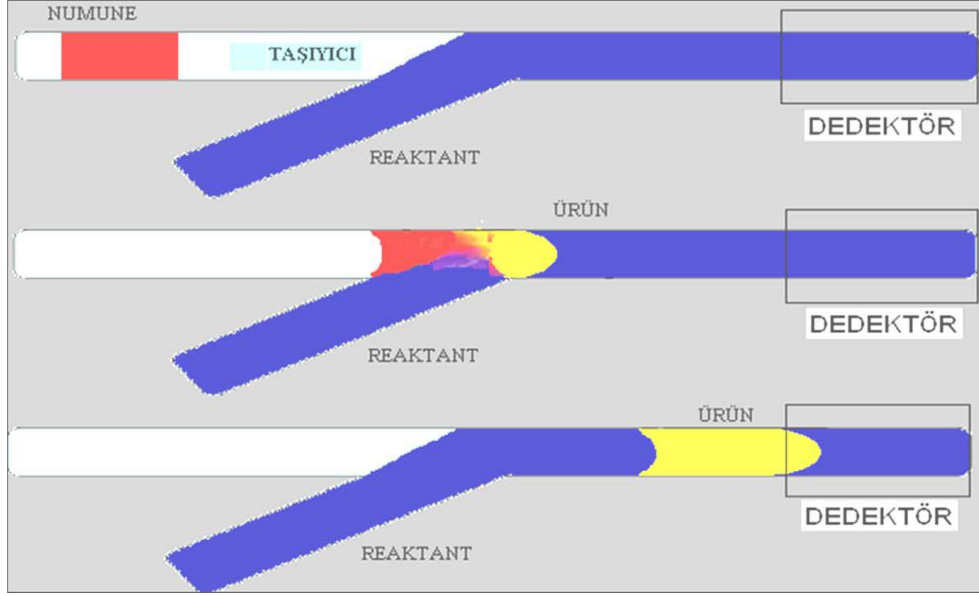
Günümüzde kullanılan en basit akış enjeksiyon analiz sistemini Şekil 1.2 'de gösterilmiştir;



Şekil 1.2 Günümüz akış enjeksiyon sistemi

- Bir taşıyıcı faz içine numune enjekte edilir.
- Numune akış yönünde ilerleyerek taşıyıcı içinde dağılır. Dağılan numune taşıyıcı faz yardımıyla dedektöre iletilir.
- Dedektör analitin içeriğine bağlı olarak kolorimetrik absorbans ya da floresans gibi fiziksel parametre değişimlerini kaydeder.

Eğer analitimiz dedektör tarafından dedekte edilebilir bir formda değilse;



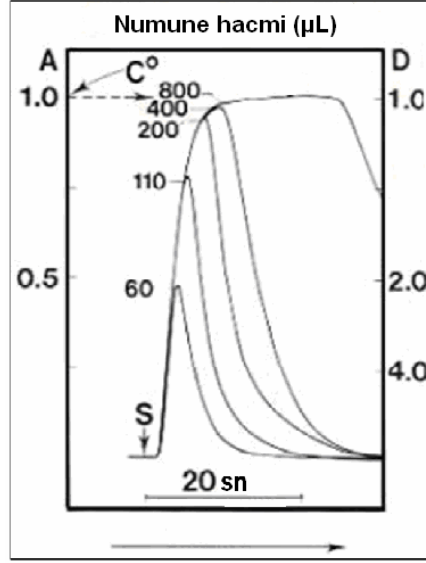
Şekil 1.3 Akış enjeksiyon sistemi

- Bir taşıyıcı içine numune enjekte edilir.
- Numune akış yönünde ilerleyerek reaktantla birleşerek reaktant içinde dağılır ve istenen ürün reaktantla numune arasındaki ara yüzeyde oluşmaya başlar. Oluşan ürün reaktif yardımıyla dedektöre iletilir.
- Dedektör analitin içeriğine bağlı olarak kolorimetrik absorbans ya da floresans gibi fiziksel parametre değişimlerini kaydeder.

1.3.2. Akış Enjeksiyona Etki Eden Faktörler

1. Numune hacmi
2. Akış hızı
3. Akış yolu uzunluğu ve iç çapı
4. Reaksiyon hücresi geometrisi
5. Reaksiyon hızı
6. Viskozite

1.3.2.1. Numune hacmi



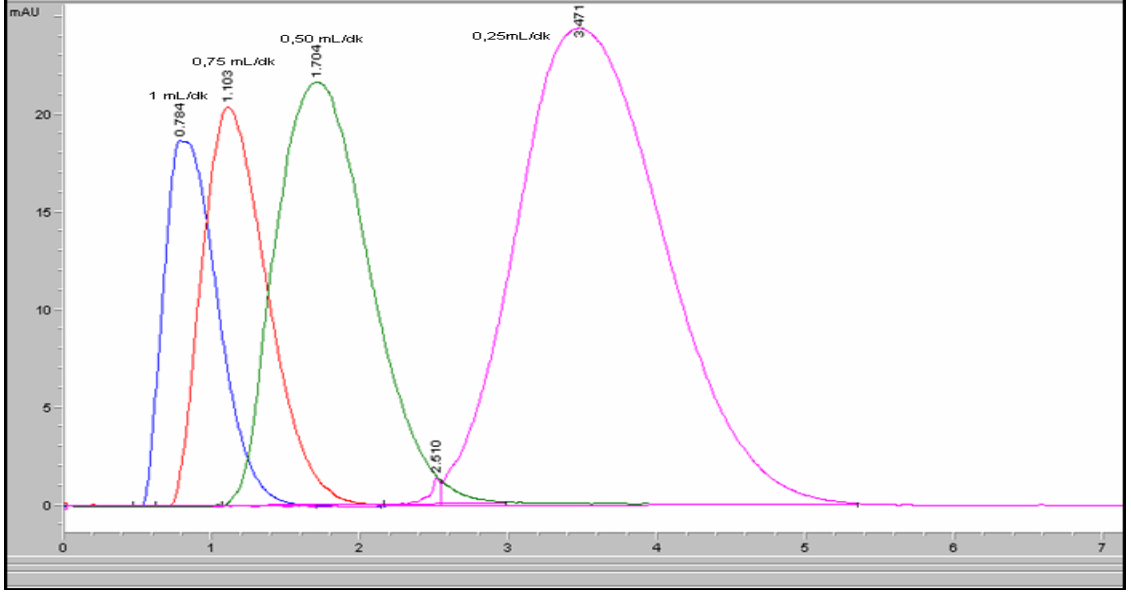
Şekil 1.4 Dağılmada numune hacmi

Enjekte edilen numune hacmi çok önemlidir. Çünkü enjekte edilen numune hacmi dağılma katsayısını önemli ölçüde değiştirmektedir. Cevap eğrisi enjekte edilen numune hacminin bir fonksiyonu gibidir. Şekil 1.4' de görüldüğü gibi 60 µL' lik enjeksiyonda dağılma katsayısı 2 iken 800 µL' lik enjeksiyonda dağılma bire eşit olmaktadır ki buda enjekte edilen numune hacmi arttıkça dağılmanın azaldığını gösterir.

Bu şartla numune ve taşıyıcı fazın etkileşmesi hissedilir ölçüde meydana gelmez ve bu yüzden numunede seyrelme olmaz. Ancak, akış enjeksiyon analizlerinin pek çoğunda numunenin taşıyıcı veya enjekte edilen reaktiflerle etkileşmesi söz konusudur [9] .

1.3.2.2. Akış hızı

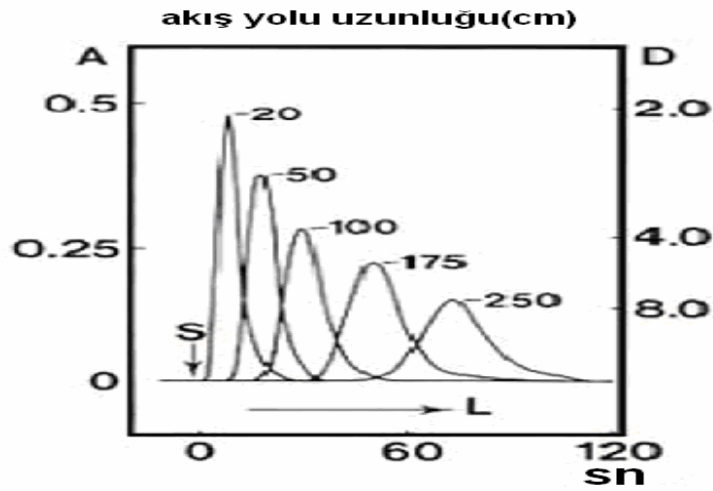
Numune bandının dağılması akış hızının düşmesiyle artar. Eğer dağılma ve alıkonma süresi arttırılacaksa pompalama hızı düşürülmelidir. Alıkonma süresini attırmak ve daha fazla dağılmayı önlemek için yapılacak en etkili yol; akışkanın ileri yöndeki hareketini durdurmak ve reaksiyon tamamlandıktan sonra tekrar hareketi devam ettirmektir. Şekil 1.5' de farklı akış hızlarını göstermektedir.



Şekil 1.5 Akış hızı

1.3.2.3. Akış yolu uzunluğu ve iç çapı

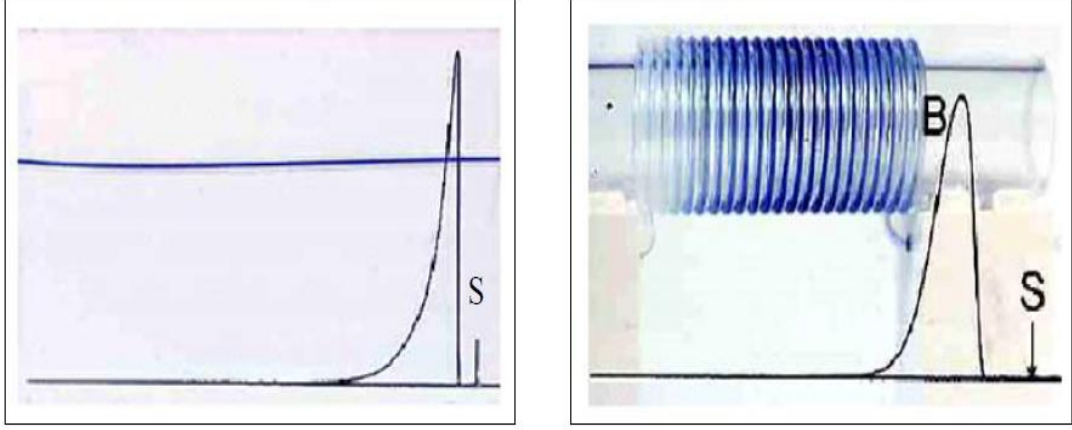
Numune bandının dağılması akış yolunun uzunluğu ile artar. Şekil 1.6' da görüldüğü gibi 250 cm uzunluğundaki bir akış yolunun dağılması 8 civarında iken 20 cm uzunluğundaki bir akış yolunun ise dağılması 2 civarındadır. Kullanılan borsal hattın iç çapı da çok önemlidir. Kullanılan borsal hattın iç çapı küçük olduğunda kullanılan numune hacminde ve reaktant miktarında bir azalma olur. Buna rağmen dar borsal yollar akış direncini artırır. Ayrıca akış yolu uzadıkça deney süresinde de bir artış olur [9].



Şekil 1.6 Akış yolu uzunluğu

1.3.2.4. Reaksiyon hücresi geometrisi

Akış enjeksiyon analizde zaman zaman bir numune dedektör tarafından dedekte edilemeyebilir. Bu gibi bir durumda numunemiz dedektör tarafından dedekte edilebilir bir türe dönüştürülmelidir. Yeni oluşturulacak bu tür için akış sırasında numune ve reaktant reaksiyona sokulur. Reaksiyona sokulan numune ve reaktant akış süresinde ya tamamen reaksiyona girmez ya da reaksiyon sırasında numune ve reaktant tam olarak düzgün bir dağılım oluşturmaz. Bu gibi durumlarda reaksiyon hücreleri kullanılır. Kullanılan reaksiyon hücrelerinin geometrisi reaksiyonun hızına bağlı olarak ve düzgün bir dağılıma oluşması için çok önemlidir [9].



Şekil 1.7 Reaksiyon hücresi geometrisi

0.5 mm iç çapa sahip şeffaf bir tüp içinden akan renksiz bir taşıyıcı faz içine enjekte edilen mavi renkli boya bant dağılımı üzerine akış geometrisinin etkisini göstermektedir. Pik profilleri, 500 cm uzunluğunda olan bir tüpün sonuna yerleştirilen bir kolorimetrik akış hücresi tarafından kaydedilir [9]. Dedeksiyon sonunda Şekil 1.7' den de görüldüğü gibi pik geometrilerinde farklılık olmaktadır. Soldaki şekilde mavi renkli boya numunesi düz bir yolda ilerlediğinde pik hızlı bir çıkış yapmış maksimum pik yüksekliğinden sonra yavaş bir inişle yayvanlaşmıştır. Bu numunenin simetrik bir dağılmaya uğramadığını gösterir. Şeklin sağındaki akış hücresi ise helezon bir şekil aldırılarak sarılmıştır. Numunenin dedeksiyonunun sonunda çıkan pik simetriğe yakın bir şekil almıştır.

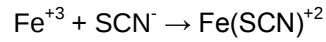
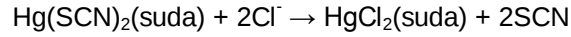
Bu numunenin reaksiyon hücresinde simetrik bir dağılmaya uğradığını gösterir. Bu helezon şeklindeki reaksiyon hücresinde radyal düz akış hücresinde ise konveksiyonel bir dağılıma olduğunu gösterir.

1.3.2.5. Reaksiyon hızı

Akış enjeksiyon sistemleri çok hızlı ve çok kısa zamanda analiz yapan sistemlerdir. Sistemin hızlı olması sebebiyle herhangi bir numunenin analizi yapılacağı zaman numune ile etkileştirilecek olan reaktantın numune ile yapacağı reaksiyonun hızı çok önemlidir. Reaksiyon hızı yüksek olan bir analizde dağılma çok fazla olmaz. Ayrıca böyle bir analizde kullanılan reaksiyon hücresi ve akış yolu uzunluğu kısa olur. Fakat reaksiyon hızı yavaş olan bir analizde dağılma artar. Çünkü kullanılan akış yolu ve reaksiyon hücresi uzunluğunda bir artış olur. Bu da dağılmanın artmasına sebep olur.

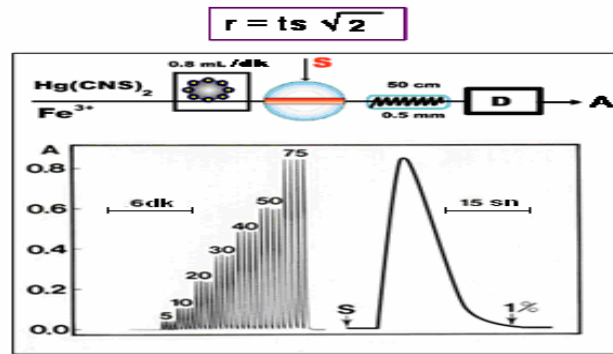
1.3.2.6. Tekrarlanabilirlik

Akış enjeksiyon analiz metodunun diğer metodlardan ayıran belki de en önemli özelliği tekrarlanabilirliğidir. Çünkü akış enjeksiyon analizi % 100 e yakın bir tekrarlanabilirliğe sahiptir. Şekil 1.18' de klorür analizine ait bir akış enjeksiyon sistemi görülmektedir. Sistemde taşıyıcı faz olarak Fe (III) iyonlarını ihtiva eden civa tiyo siyanat çözeltisi kullanılmıştır. Taşıyıcı fazın akış hızı dakikada 0,5 mL' dir. Klorür numunesi hareket halindeki taşıyıcı çözelti içine enjekte edilir. Numune ve reaktif 50 cm uzunluğundaki helezon olan bir reaksiyon hücresi içinden geçirilmektedir; reaktif, burada numune içine difüzyon ve aşağıdaki reaksiyona göre renkli bir ürün oluşturur [9].



Kırmızı

Kullanılan numune miktarları 5 ile 75 ppm arasındadır. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini göstermek için, her bir numune dörder defa enjekte edilmiştir. Enjeksiyon hacmi 30 µL dir. Saatte yaklaşık olarak 120 tane numune enjekte edilebilir [9].



Şekil 1.8 Tekrarlanabilirlik

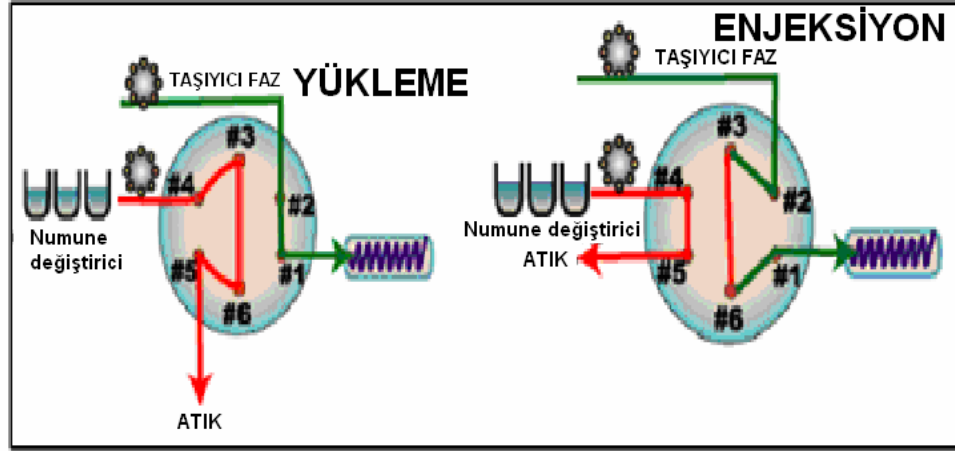
1.3.3. Akış Enjeksiyon Analiz Cihazının Parçaları

1. Çok kanallı pompa
2. Enjeksiyon valfi
3. Valfler
4. Reaksiyon hücresi
5. Fotometrik akış hücresi
6. Dedektör

1.3.3.1. Çok kanallı pompa

Akış enjeksiyon sistemlerinde günümüzde kullanılan çok kanallı peristaltik pompalar ve kromatografide kullanılan pompalar kullanılmaktadır. Akış enjeksiyon sistemine eklenebilen çok kanallı ve işlevsel pompalarda kullanılmadığıdır.

1.3.3.2. Enjeksiyon valfi



Şekil 1.9 Enjeksiyon valfi

Akış enjeksiyon analiz valfleri HPLC de kullanılan valflere benzer valflerdir. Kullanılan valfler genel de 6 portlu ve iki yolludur. Üstteki şekilde 6 portlu bir valf görülmektedir. Valf yükleme ve enjeksiyon olmak üzere iki şekilde gösterilmiştir.

Yükleme kısmında numune çözeltisi enjeksiyon valfinin loop kısmına doldurulur. Bu sırada taşıyıcı faz valfin 2 yolundan girip 1 kısmından çıkıp reaksiyon hücresine gitmektedir.

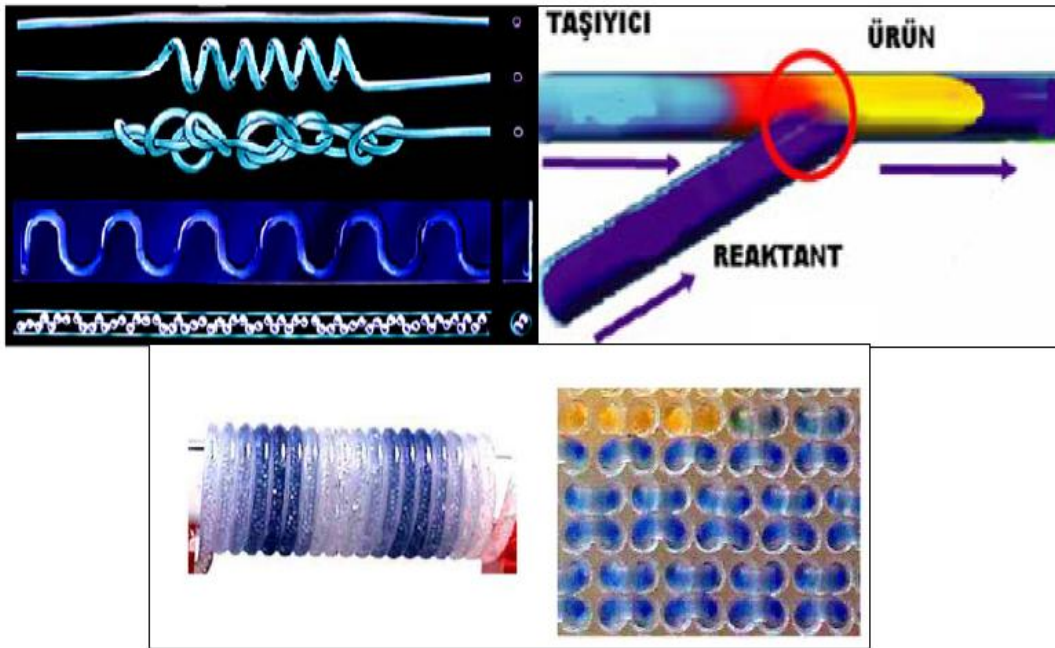
Enjeksiyon kısmında ise enjeksiyon valfinin çevrilmesiyle taşıyıcı faz valfin 2 kısmından girip 3 kısmına gelir. Valfin 3 ve 6 kısmında dolu halde bulunan numune çözeltisi taşıyıcı faz tarafından alınıp valfin 6 kısmına oradan da 1 kısmına gelerek reaksiyon hücresine gönderilir.

Bu valf 4 portlu ve 2 yolludur. Burada valf önce numune çözeltisi tarafından yüklenerek loopu doldurulur. Bu sırada pompadan gelen taşıyıcı faz numuneyi almadan reaksiyon hücresine gider. Valfin çevrilmesi sonucu pompadan gelen taşıyıcı faz lopta bulunan çözeltiyi alarak numuneyi reaksiyon hücresine gönderir.

1.3.3.3. Reaksiyon hücresi

Akış enjeksiyon sistemlerinde numunelerin reaktant ile tam olarak reaksiyona girmesi ve akış içinde simetrik bir dağılım oluşturmaları için çok çeşitli reaksiyon hücreleri kullanılmaktadır. Bu reaksiyon hücreleri düz, helezon şeklinde sarılmış, örülmüş, dalgalanmış ve içine küçük cam parçacıkları konulmuş şekilde olabilmektedir.

Reaksiyon hücresinin şekli farklılaştıkça simetrik bir dağılım elde edilir. Bazı durumlarda ise bir noktada karıştırma denilen ve reaktant ile numune çözeltisinin reaksiyon hücresinde değil de akış yolu üzerinde reaksiyona sokulduğu sistemlerde geliştirilmiştir [9].



Şekil 1.10 Reaksiyon hücreleri

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

1.4.1. Tarihçe

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin gelişmesi ve analitik amaçlarla kullanılması 1955 yılında Walsh'ın ve aynı yıllarda Alkemada ve de Milatz'ın çalışmalarıyla olmuştur [10]. Walsh çalışmasında Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin kimyasal analize uygun bir yöntem olduğunu göstermiştir. İlk ticari AAS cihazı, 1960 yılında piyasaya çıkarılmış ve günümüze kadar değişik markalarda birçok modeli geliştirilmiştir.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrelerinin tayin sınırlarının eser elementlerin tayini için yeterli olmaması ve alevli atomlaştırıcıların bazı yetersizliklerinin olması üzerine L'vov ve Massmann'ın çalışmaları sonucu grafit fırınlı atomlaştırıcılar geliştirilmiştir.

Günümüzde kullanılan cihazların çoğunda alevli ve grafit fırınlı atomlaştırıcılar birlikte bulunmakta ve analiz edilecek örneğin özelliklerine ve analiz elementinin derişimine bağılı olarak atomlaştırıcı seçilmektedir. Dünyada bugün 40000'in üzerinde AAS cihazı vardır. Analiz suresinin kısalığı, kullanım kolaylığı, çok sayıda element için iyi bir tayin sınırının olması nedeniyle AAS yöntemi, eser element analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.4.2. Atomik Absorpsiyonun Temel Kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz fazındaki serbest atomların üzerlerine düşen ışınları absorplamasına dayanır. Kuantum teorisine göre, bu enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronu daha yüksek enerjili seviyeye geçer. Bu durumda atom uyarılmış olur. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı veya geçiş enerjisi Plank eşitliği ile verilir.

$$E_i - E_0 = hu = h c/\lambda \quad (1.1)$$

Burada;

E_i ve E_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin enerjisi,

h : Plank sabiti, $6,626.10^{-34}$ Js

c : Işık hızı, m/s

u : Absorplanan ışının frekansı, s^{-1}

λ : Absorplanan ışının dalga boyu, m'dir.

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması için, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması gerekir.

Diğer taraftan 1960 yılında Lambert, homojen bir ortamdan geçen ışın şiddetinin, ışınların geçtiği yöndeki ortamın kalınlığıyla üstel bir şekilde azaldığını, fakat ortama gelen ve geçen ışınların şiddetlerinin birbirine oranının gelen ışınların şiddetinden bağımsız olduğunu bulmuştur [11].

$$I: I_0 e^{-k' d} \quad (1.2)$$

Burada ;

I_0 ve I : Sırasıyla gelen ve geçen ışığın şiddetleri,

d : Ortamın kalınlığı (ışının ortamdan geçtiği yol),

k' : Absorpsiyon katsayısı, dalga boyuna ve ortama bağlı bir katsayıdır.

Üzerine ışının düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C \quad (1.3)$$

Lambert kanunu, Beer tarafından bugün kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log (I_0 / I) = k.b.C \quad (1.4)$$

Burada;

A : Absorbans,

C : Absorpsiyon yapan türün derişimi,

b : Işın yolu (cm)

k : Molar absorpsiyon katsayısı (absorptivite) (derişim molarite olarak alındığında molar absorptivite katsayısı, ϵ , adını alır)'dır.

Absorbans, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına ve absorplayan maddenin derişimine bağlıdır. Absorptivite katsayısı ise dalga boyuna ve absorplayan maddenin cinsine bağlı bir sabittir. Absorpsiyon miktarı ise belli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır. Belli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu Boltzmann eşitliği ile bulunur.

$$N_i = N_0 (g_i / g_0) e^{-\Delta E / kT} \quad (1.5)$$

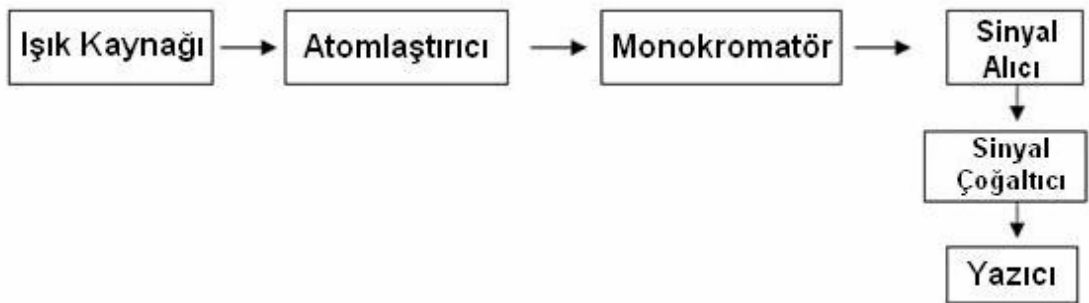
Burada;

N_i ve N_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atomların sayısı,
 g_i ve g_0 : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıkları,
 k : Boltzman sabiti,
 T : Mutlak sıcaklık,
 ΔE : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkıdır.

Bu eşitliğe göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Uyarılmış seviyedeki atom sayısı temel seviyedeki atom sayısından oldukça küçüktür. 3000 K'nin altında 500 nm'den daha küçük dalga boylarında, uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısının yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu sebeple temel seviyedeki atom sayısı, ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir.

1.4.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Kısımları

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analiz elementinin ışığını yayan ışın kaynağı (oyuk katot lambası), örneğin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışın şiddetinin ölçüldüğü bir alıcı ile elektronik devrelerdir. AAS'nin blok şeması ve şematik görünümü Şekil 1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.11 AAS'nin Blok Şeması

AAS ile analizde Beer Yasası geçerlidir. AAS ölçümlerinde, önce örnekteki elementler atomlaştırıcıda buhar haline getirilir. Nötr halde bulunan temel enerji seviyesindeki atomik buhar primer ışık kaynağından gönderilen ışını absorplar. Sinyal olarak absorbans ölçülür [12,13].

1.4.3.1. Işık kaynakları

Absorpsiyon çizgileri çok dardır (yaklaşık $0,02 \text{ \AA}^0$ genişliğinde). Bu hatlar sürekli ışık kaynakları için çok dardır ve bu ışık kaynakları kullanılırsa hatların gözlenmesi çok güç olur. Bu nedenle dar emisyon hatları veren ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır [14].

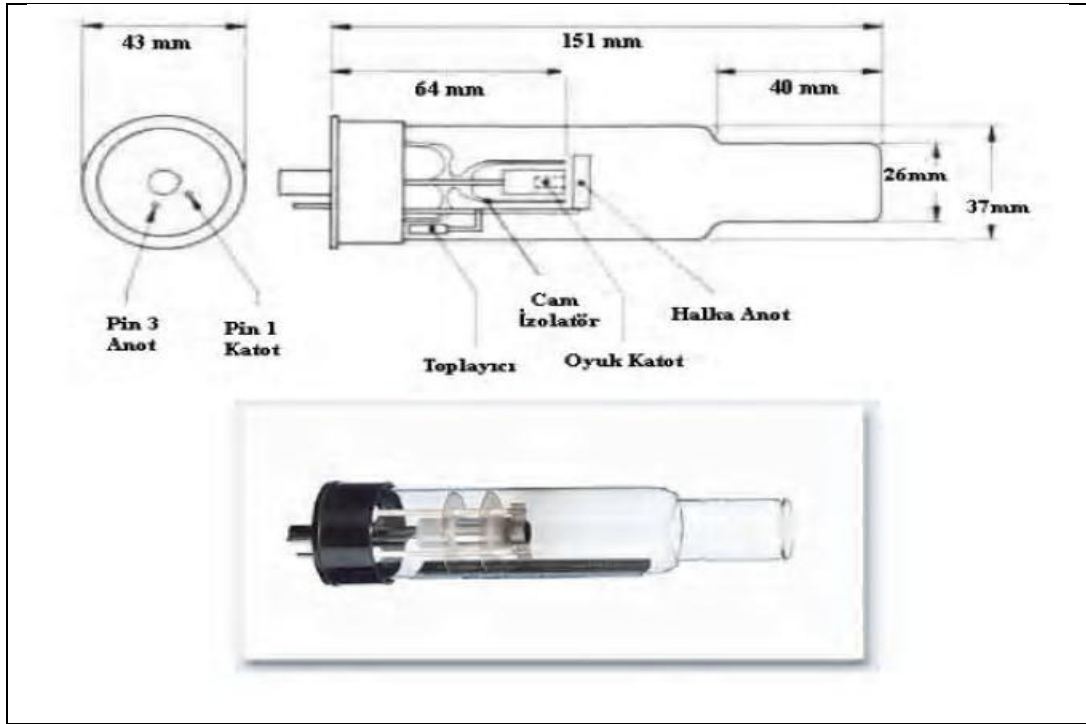
Oyuk Katot Lambaları

En yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı oyuk katot lambasıdır. Oyuk katot lambası, bir metal anot ve silindir şeklinde bir katot içeren cam çeperli lambadır. İçinde düşük basınçlı argon veya neon vardır. Anot, titan, tantal ve tungsten gibi metallerden yapılmıştır (Şekil 1.12) Katot, analiz elementinin çok saf metali veya uygun bir alaşımından yapılmıştır.

Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır.

Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun sonucu lamba uzun süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur.

Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler. Bundan başka doppler genişlemesini de artırır [15].



Şekil 1.12 Oyuk Katot Lambası

Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

1. Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
2. Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir [16].

Yüksek Işımalı Lambalar

Yüksek ışımalı lambalarda standart oyuk katot yanında bir çift de yardımcı elektrot vardır. Yardımcı elektrotlardan ikinci bir akım geçirilerek oluşturulan atom bulutunda ilk boşalımda uyarılmayan atomlar da uyarılır. Böylece ışık şiddetinde artış görülür.

Yüksek ışımalı lambalar, yapılarının karmaşıklığı, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi, emisyonun kararlı hale gelmesi için uzun süre beklenmesi nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

Buhar Boşalım Lambaları

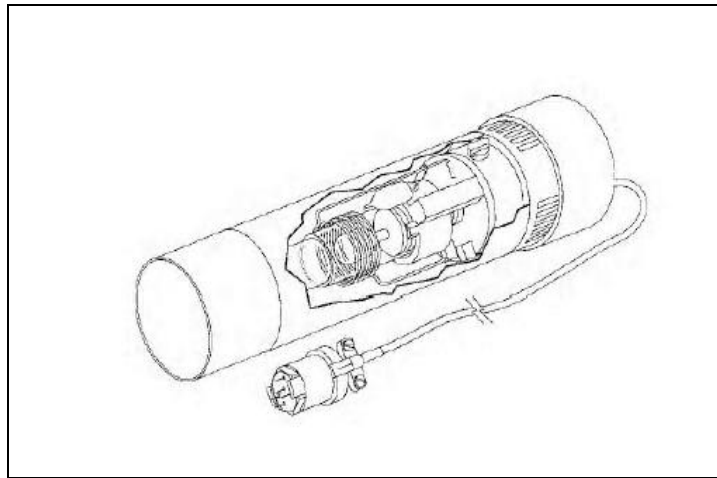
Buhar boşalım lambaları incelenen elementi içeren bir buhardan elektrik akımı geçirilmesiyle emisyon yaparlar.

Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır.

Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekans veya mikro dalga ışınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvars bir tüp içine doldurulmuştur.

Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir [15,17].



Şekil 1.13 Elektrotsuz Boşalım Lambası (EDL)

1.4.3.2. 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. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

Alevli Atomlaştırıcılar

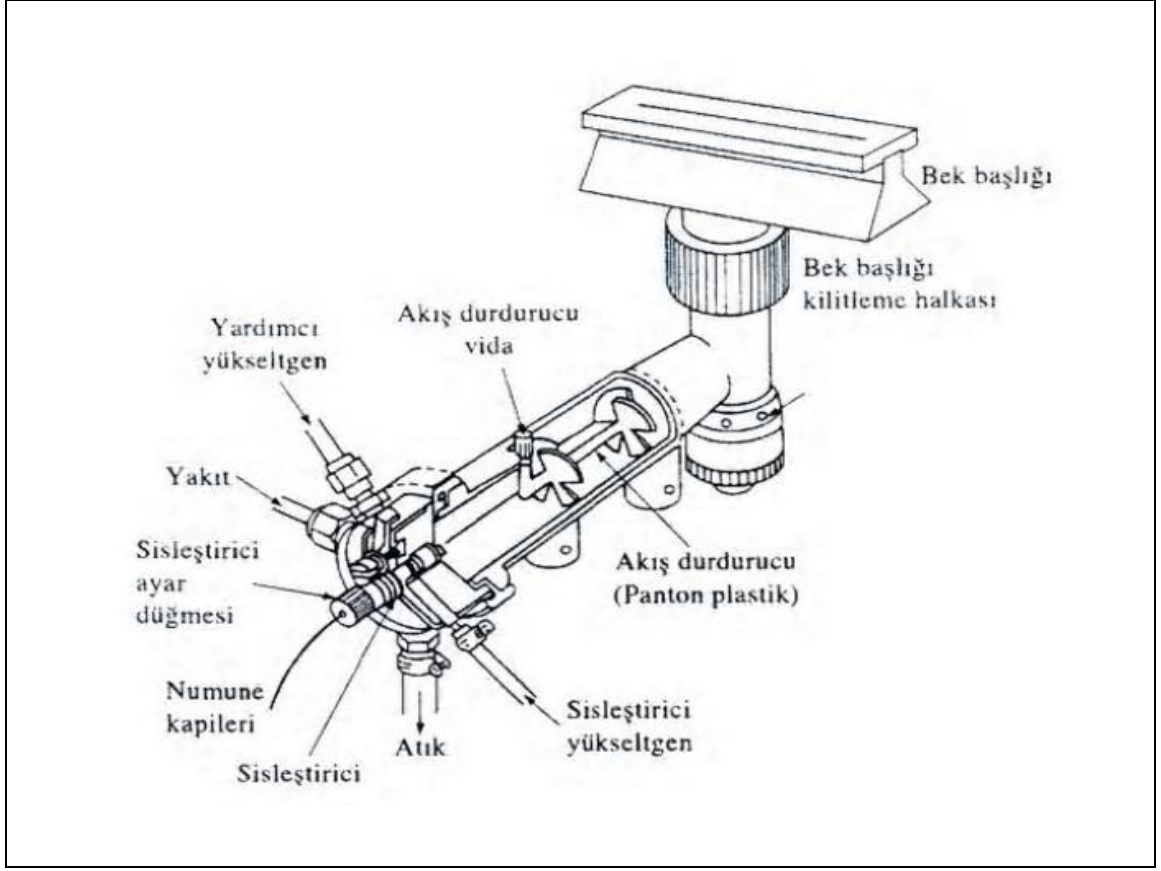
Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirci yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağlıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir [15,18,19,20].

Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

Laminer Yakıcılar: Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölmesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirci ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol aleve girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır [14,15,21,22,23].

Alevli atomlaştırıcılar atomik absorpsiyon, floresans ve emisyon spektroskopide kullanılır. Şekil 1.14'de gösterildiği gibi bir es-merkezli boru sisleştirci kullanılan, tipik ticari laminer akışlı bekin diyagramıdır. Yükseltgen akışı ile oluşan aerosol, yanıcı ile karışır ve çok küçük damlacıklar dışındaki sıvı damlalarını bertaraf etmek için, bir seri yüzeye çarptırılır. Çarpmalar sonucu numunenin büyük çaplı damlaları, karımsa odasının dibinde toplanır ve oradan bir atık kabına gider.

Aerosol, yükseltgen ve yanıcı, genellikle 5-10 cm uzunluğunda bir alev oluşturan yarıklı bir bek içinde yakılır. Laminer akışlı bekler, sakin bir alev ve uzun ışın yolu oluşturur. Bu özellikleri, duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği iyileştirir.



Şekil 1.14 Bir Laminer Akışlı Bek

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Çizelge 1.1’de verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz-hava alevi kullanmak yeterlidir.

Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen-diazotoksit veya asetilen-oksijen alevlerinin kullanılması gerekir.

Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için yaklaşık 0.3-1.0 mL çözelti kullanılır.

Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Çizelge 1.1 AAS'de Kullanılan Bazı Yakıcı Gaz-Yanıcı Gaz Karışımlarının Sıcaklık Değerleri

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Doğal gaz	Hava	1800

Alevsiz Atomlaştırmacılar

Alevsiz atomlaştırmacılar elektrotermal atomlaştırmacılar da denir. Elektrotermal atomlaştırmacılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikro pipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır [14,15,21,22,23].

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100 – 110 °C).
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir (200 – 700 °C).
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyeyle olur (1800–2500°C).
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100- 200°C daha fazladır.

Elektro termal atomlaştırmacıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Alevsiz atomlaştırmacılar da örnek daha uzun bir süre atomlaşma ortamında kalır ve aleve göre daha az örnek gerekir. Buna karşılık aleve göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar:

- a) Çok küçük örnek hacimleri (5,0–50,0 µL) ile çalışabilme imkânı sağlar.
- b) Bunlarla aleve püskürtülmesi zor olan viskozitesi yüksek sıvılarla da çalışılabilir.

- c) Atomik buharın ışın yolunda kalma süresinin daha fazla olması nedeniyle bunlarda duyarlık alevde oranla çok daha fazladır.
- d) Ayrıca rezonans hatları vakum ultraviyole (< 200 nm) bölgeye düşen elementlerin analizleri, oksijenin bu dalga boylarındaki şiddetli absorpsiyonu nedeniyle alevde mümkün değilken, asal gaz atmosferinde çalışan elektrotermal atomlaştırıcıların kullanılması ile gerçekleştirilebilir.
- e) Elektro termal atomlaştırıcılarda, bir küçük kayıkçık içine yerleştirilen katı haldeki örneklerin de analizleri yapılabilir.
- f) Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.

1.4.3.3. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS'de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

1.4.3.4. Alıcı

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere alıcı (dedektör) denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

1.4.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler

AAS ile tayin sırasında hatalara sebebiyet veren etkenlerin tümüne girişim denir ve bunlar; spektral, fiziksel, kimyasal, iyonlaşma ve zemin absorpsiyonu girişimleri olarak sınıflandırılabilir.

1.4.4.1. Spektral girişimler

Spektral girişim, tayin edilecek bir elementin spektral hattının başka bir elementinki ile çakışmasıdır. Alternatif ışıklı bir sistemde iki nedenle spektral girişim olabilir. Eğer katot uygun olmayan bir element bileşiminden yapılmışsa, çok elementli bir lamba kullanılırsa veya çok elementli lambalarda tavsiye edilen yarık genişlikleri kullanılmazsa, incelenen element ile beraber başka bir elementin rezonans hattı da alıcıya düşebilir.

İkinci nedeni ise analiz elementi absorpsiyon hattının örnekteki başka bir elementin rezonans hattı ile çakışmasıdır [24].

1.4.4.2. Fiziksel girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi, yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellikler damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulasan örnek miktarı azalır. Organik çözücüler kullanıldığında ise sinyalde artma görülür. Birçok organik çözücünün viskozite ve özgül ağırlığı sudan az olduğu için daha kolaylıkla püskürtülürler. Daha düşük olan yüzey gerilimi sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını sağlar [24].

Fiziksel girişimler, örnek ve standardın fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır.

Bu tür fiziksel girişimler sisleştirme işlemi esnasında olduğundan, bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işlemi tekrarlanabilirliği etkiler. Matriksin, incelenen elementin grafit yüzeyi ile temasını önlemesi, atomlaşmayı geciktirebilir. Bu durumda atomlaşma süresi uzar ve örnek atomlaşmadan ortamdan uzaklaşır, sonuç olarak duyarlık azalır. Bu durum katılar ve derişik çözeltilerde de görülebilir. Tuzların ve karbon zerreciklerinin ısı iletkenlikleri çok zayıftır ve fırın sıcaklığı incelenen elemente çok yavaş aktarılır.

1.4.4.3. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Ya zor eriyen veya buharlasan tuz oluşur ve moleküller tam olarak ayrışamaz ya da serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikaller ile tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler, hidroksitler, karbürler ve nitrürler oluşur.

Örnek matriksinin oluşturduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa incelenen elementin derişimi düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa sinyal artar ve pozitif bir hata oluşur. Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değıştirilmesi ile giderilebilir. Eğer bu yöntem pratik değil ise kimyasal girişimler kimyasal yolla giderilir. Bunun için, girişim yapan iyon standart çözeltiyeye eklenir veya örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.

Elektro termal atomlaştırıcılarda kimyasal girişimler, uçucu veya kararlı bir bileşiğin oluşumundan kaynaklanır. Analiz elementi, bozunma basamağında iki nedenden dolayı ortamdaki uzaklaşabilir: Ya incelenen element, örnekte kullanılan yakma sıcaklığında uçucu bir bileşiği şeklinde bulunabilir, ya da örnek matriksi tarafından böyle bir bileşiğe dönüştürülebilir [24].

Eğer bir element atomlaşma sıcaklıklarında fırın içinde kolaylıkla ayrılmayan bir bileşiği halinde bulunuyorsa elementin sinyal yüksekliğinde bir azalma olacaktır. Böyle bir bileşiğin varlığı, atom oluşum hızını yavaşlatabileceği gibi tamamen de engelleyebilir. Bu tür girişimin en bilineni karbür oluşumudur. İncelenen element grafit yüzeyi ile karbür oluşturabileceği gibi matriksin ayrışma ürünleri ile de karbür oluşturabilir.

1.4.4.4. İyonlaşma girişimleri

Özellikle sıcak alevlerde birçok element az veya çok iyonlaşır. Bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir: Ya atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevle yapılır ya da ortama kolay iyonlaşabilen potasyum ve sezyum gibi elementlerin bileşikler eklenir. Bu maddeler aşırı elektron oluşturarak iyonlaşma dengesini sola kaydırır.

1.4.4.5. Zemin absorpsiyonu girişimleri

Atomik absorpsiyon analizlerinde, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yaparak spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olması ve atomik buhardaki parçacıkların ışığı saçması da önemli hata kaynaklarındandır. Bu zemin absorpsiyon etkileri absorpsiyon okumalarında gerçek olmayan artmalara neden olarak yanlış analizlere yol açarlar.

Işık saçılması, alevde yanmanın tam olmaması veya buharlaşmadan dolayı olabilir. Elektro termal atomlaştırıcıda ise örneğin enjekte edildiği atomlaştırıcının orta kısmında sıcaklığın hızla artması sonucu oluşan tanecikler veya duman nedeni ile ışık saçılması meydana gelir. Çok yüksek atomlaşma sıcaklıklarında da tanecikler fırın yüzeyinden atılabilirler.

Zemin absorpsiyonu düzeltme yöntemlerinde toplam absorpsiyon değeri ölçülüp girişimden doğan absorpsiyon bundan çıkarılır. Bu amaçla çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanımı ve Zeeman hat yöntemi uygulanmaktadır [24].

1.5. Önzenginleştirme

Spektrofotometri, atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ve ICP-AES (indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi) gibi yöntemler kullanılarak eser metallerin analizi yapılırken karşılaşılan zorluklar, metal konsantrasyonunun az olması ve matriksten gelen girişimler olarak ifade edilebilir. Bu zorlukları gidermek amacıyla zenginleştirme işlemleri yapılır. Ve sonuçta analizin duyarlılığı da artırılmış olur.

Zenginleştirme amacıyla kullanılan teknikler: kimyasal çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, iyon değişimi, ekstraksiyon, kompleks oluşturarak ayırma, biyolojik işlemler, elektrokimyasal işlemler, membran işlemleri, adsorpsiyon olarak sıralanabilir. Günümüzde metallerin zenginleştirilmesinde iyon değiştirme ve adsorpsiyon en çok kullanılan tekniklerdir. Bu tekniklerde kesikli (batch) ve kesiksiz (kolon) uygulamaların ikisi de kullanılmaktadır.

Son yirmi yıldır metallerin özellikle katı-faz ekstraksiyonu yöntemiyle ön zenginleştirilmesi için kelatlayıcı reçinelerin kullanımı dikkate değer ölçüde artmıştır. Bunları avantajları: iyi bir seçicilik, yüksek önderişiklendirme faktörü, bağlanma enerjisi, mekanik stabilite, pek çok sorpsiyon-desorpsiyon zinciri için kolay rejenerasyon ve sorpsiyon karakteristiklerinde iyi bir tekrarlanabilirlik olarak sayılabilir. Ümit vaad eden reçineler Chelex-100, fonsiyonel grup içeren stiren-divinilbenzen kopolimerleri ve polistiren reçineler, poli (ditiokarbamat) reçineler, poli (akrilaminofosfonikditiokarbamat), poliüretan köpük bazlı kelatlayıcılar ve fonksiyonel grup tutturulmuş Amberlit XAD 2 - 4 – 7-16 olarak özetlenebilir.

Katı faz ekstraksiyonunda metallerin uygun ligandlarla kompleks oluşturması iki şekilde sağlanabilir. Birinci yöntem: metalin uygun ligandla kompleks haline dönüştürülüp, katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesidir. İkinci yöntem ise ligandın adsorbana kaplanması ile oluşturulan katı sabit fazın (kelat adsorbantı) üzerinde metalin zenginleştirilmesidir [25].

1.5.1. Zenginleştirme (Ön Deriştirme) ve Uygulama Alanları

Zenginleştirme tayinden önce numuneye uygulanan numune hazırlama işlemlerinden birisidir. Numuneye uygulanan diğer ön işlemler ise, numune birikmesi, tekrar çözme, maskeleme ve bileşenleri basitçe ayırma işlemidir.

Numuneye hangi ön işlemin uygulanacağını belirlemenin, çözülmesi gereken probleme, numunenin yapısına ve tayin metotlarına bağlıdır. Zenginleştirme, eser miktarda bulunan bileşenin konsantrasyonunun (veya miktarının) makro miktardaki bileşenin konsantrasyonuna (veya miktarına) göre oranının artırılmasıdır. Eser veya ultra eser miktardaki elementlerin (ng/L mertebesinde) tayinlerinin direkt olarak yapılabilmesi imkansızdır. Bu yüzden eser element tayinlerinin yapılabilmesi için ön zenginleştirme işlemleri yapılmalıdır.

Zenginleştirme işleminde bileşenlerin konsantrasyonları önemli derecede birbirinden farklıdır. Zenginleştirme işlemlerinde yaygın olarak uygulanan metotlara örnek olarak ekstraksiyon, sorpsiyon, birlikte çökme, çöktürme, kristallenme, elektrokimyasal metotlar, uçuculaştırma metotları, süblimleşme, yüzdürme, yakma tayini gibi işlemler verilebilir. Zenginleştirme işlemi, makro ve eser miktardaki elementlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki farklar esas alınarak yapılır. Bu farklar; sorpsiyon, çözünürlük, elektrokimyasal özellikler, kaynama ve süblimleşme sıcaklıkları, topaklanma (toplanma) durumu ve iyon veya bileşiklerin (yük ve kütle bakımından) büyüklükleridir.

Literatürde çeşitli tayin metotlarının uygulanmasından önce yapılan değişik ön zenginleştirme işlemlerine çok sık rastlanır. Çoğu zamanda bu literatürlerin oluşmasında, tayin yönteminden daha çok, ön zenginleştirme işlemi önemli rol alır.

1.5.2. Zenginleştirme Çeşitleri

Zenginleştirme mutlak ve bağıl olmak üzere iki çeşittir. Mutlak zenginleştirmede eser miktardaki bileşenler büyük hacimli numuneden küçük hacimli numuneye taşınır ve eser bileşenlerin miktarı artırılmış olur. Bağıl zenginleştirmede ise esas girişim yapan makro bileşenlerin yanında eser miktardaki bileşenin oranının artırılmasıdır. Bağıl zenginleştirme, konsantrasyonları önemli derecede farklı bileşenler durumunda ayırmanın özel bir durumu olarak görülebilir.

Burada numunenin başlangıç ve son kütleleri arasındaki oran çok önemli değildir. Bağıl zenginleştirmenin asıl amacı analizde matrisin girişim etkisini önlemek amacıyla matriksi uygun kollektör (genellikle daha düşük kütleli) ile değiştirmektir.

1.5.3. Zenginleştirme İşleminin Kantitatif Özellikleri

Zenginleştirme işlemini tanımlamak için en az 2 tane kantitatif özellik kullanılır. Bunlar geri kazanma (R), zenginleştirme katsayısı (K)'dır. Geri kazanma (R), mevcut olan eser elementin mutlak miktarının fraksiyonunu gösteren boyutsuz bir büyüklüktür ve aşağıdaki gibi gösterilir.

(1.6)

Burada;

q_c = eser elementin ölçülen çözeltideki miktarı(zenginleştirilmiş kısımdaki)

q_s = eser elementin numunedeki toplam miktarı

Geri kazanım genellikle (%) olarak verilir.

(1.7)

Bu özelliğin bilinmesi, tam olmayan ayırmanın sonucu olarak eser elementin kaybı ile birleştirilmiş sistematik bir hata için tayin sonuçların düzeltilmesine imkan vermektedir. Örneğin $R = 0,9$ ise, tayin sonucu elde edilen değerin 0,9'a bölünmesiyle elde edilebilir.

R , genellikle standart referans maddelerin veya özellikle eser element miktarı bilinen sentetik olarak hazırlanmış numunelerin analizi ile tayin edilir. Özellikle eser elementlerin düşük konsantrasyonları ile çalışırken tayin edilecek eser elementlerin kaybı ve kirlenme ihtimalinin, tayin değerlerini önemli derecede değiştireceği dikkate alınmalıdır. Bu nedenle bu tür deneyler gerçek zenginleştirme işlemine tam olarak benzeyen kontrollü şartlarda yapılır. R' ye eşit olan diğer şartlar eser elementin zenginleştirmesine ve onun özelliğine bağlıdır. Bu durumlar ise genellikle bilimsel araştırmalarla tespit edilir.

Zenginleştirme katsayısı (K), eser elementin derişik kısımdaki mutlak miktarlarının derişik kısımdaki matriks miktarına oranının, numunedeki benzer orana bölünmesiyle hesaplanır.

$$K = \frac{\frac{qc}{Qc}}{\frac{qs}{Qs}} = R \frac{Qs}{Qc} \quad (1.8)$$

Burada Qc ve Qs , matriksin sırasıyla zenginleştirilmiş kısımdaki ve numunedeki miktarlarıdır. $qs \ll Qs$ ve $qc \ll Qc$ olduğunda Qs ve Qc genellikle sırasıyla numunenin toplam kütlesine ve zenginleştirilmiş kütleye eşit alınır.

$$R = \%100 \text{ ise, } K = \frac{Qs}{Qc} \text{ olur.} \quad (1.9)$$

Zenginleştirme katsayısı, eser elementlerin kütlesi veya konsantrasyonunu ifade eden analitik sinyale bağlılığı gösteren kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasında göz önünde tutulmalıdır. K için bir düzeltme, aynı zamanda diğer metotlarla yapılan kantitatif analizde uygulanır.

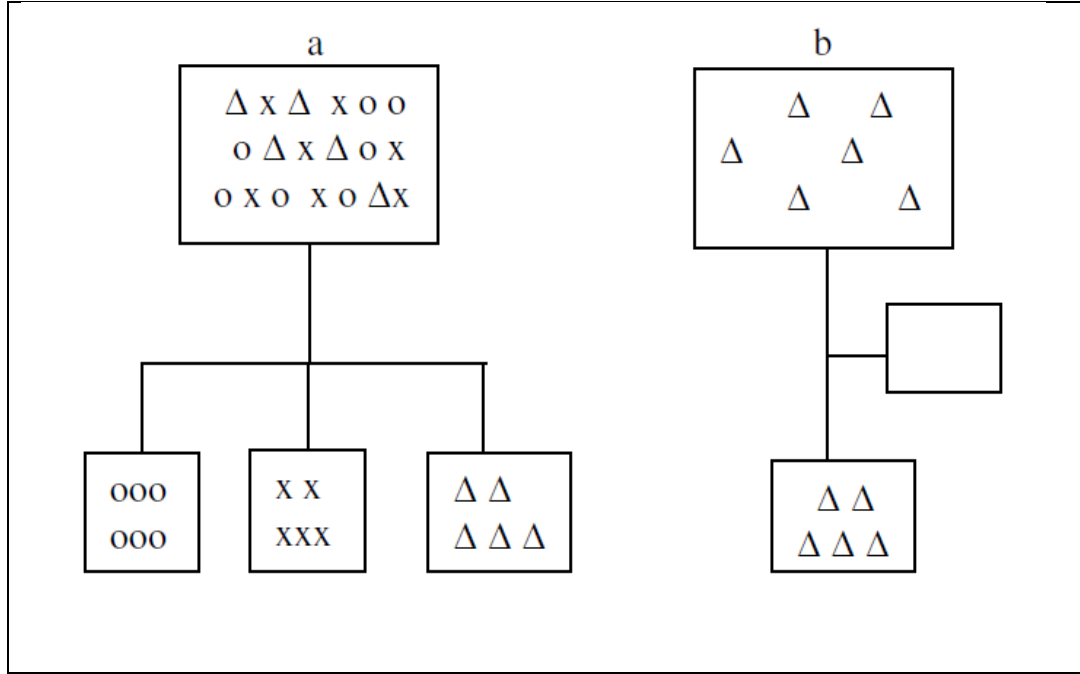
Birçok kademede uygulanan zenginleştirme işlemlerinde, zenginleştirilmiş kütleyi doğrulukla ölçmek zordur. Bu durumda eser elementin numunedeki derişimi aşağıdaki gibi hesaplanır [26].

$$X(\%) = \frac{qc}{R \cdot Qs} \times 100 \quad (1.10)$$

1.5.4. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemlerinde; ayırma, analitin ortamda bulunan türlerden arındırılmasıdır. Deriştirmede, analit daha küçük hacim içerisine alınmasıdır. Şekil 1.15’de görüldüğü gibi ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken deriştirme işlemi ile bileşenin konsantrasyonu artmıştır. Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [27].

- 1- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
- 2- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.



Şekil 1.15 Ayırma (a) ve Deriştirme (b) [28].

Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [27].

- 1- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
- 2- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- 3- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- 4- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır.
- 5- Seçimlilik artar.

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki nokta önemlidir. Bunlardan ilki, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanma verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$\%R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (1.11)$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırma R, %100 olmalıdır. Fakat uygulamada %95'den daha büyük bir geri kazanma verimi yeterlidir [29].

İkinci kriter ise ayırma faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır :

$$(1.12)$$

Burada; M matriksi, T'de söz konusu eser elementi göstermek üzere;

Q_T ve Q_M : Örnekteki T ve M'nin miktarı

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarı

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü

Formülden de anlaşılacağı gibi matriks etkisi ayırma faktörünü etkilemektedir.

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır.

1.5.4.1. Ekstraksiyon ile zenginleştirme

Ekstraksiyon yöntemi kimyanın ayırmada kullanılan en eski yöntemlerinden biridir. Ekstraksiyon bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçme işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Ya da bazen biri polar diğeri polar olmayan bir çözücü seçilir.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: Dağılım katsayısı ve dağılım oranı. Bu iki terimin arasındaki farkın açık bir şekilde anlaşılması önemlidir [30].

1.5.4.2. Birlikte çöktürme ile zenginleştirme

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturarak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması sağlanır. Çöktürme yönteminde eser bileşenler tek basına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökelme pH'sı denetlenerek seçimlilik artırılır [27].

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin ayrılmasında kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltiye yeterli miktarda çökelek oluşumu için gerekli olan taşıyıcı ilave edilmelidir. Çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerine adsorplanır.

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekmektedir. 50- 200 mL örnek için 5-10 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır. Uygun bir analiz tekniği ile elementlerin tayini yapılır.

Her ne kadar birlikte çöktürme tekniği zenginleştirmede uygun bir yöntem olarak görülse de ne yazık ki mekanizması sanıldığı kadar basit yürümektedir. Çünkü analit taşıyıcı ile sadece adsorpsiyon ile tutunmaz çünkü bunun yanında hapsolma, mekanik sürüklenme, gibi olaylarda gerçekleşmektedir.

1.5.4.3. Elektrolitik zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltiilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde sık kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygındır.

Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve sekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır [31].

1.5.4.4. İyon değişirme ile zenginleştirme

İyon değişirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli çözeltiileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir.

İyon değıştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değıştirme kapasitesi, değıştirme hızı, iyon değıştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır [32].

1.5.4.5. Uçurma ile zenginleştirme

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Aynı zamanda eğer uçurma yapılacak örnek bir sıvı ise ve örnek hacmi yüksek değerlerde ise bu teknik hiçte kullanışlı değildir. Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir. Hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir [32].

1.5.4.6. Flotasyon ile zenginleştirme

Flotasyon, çözeltide bulunan katı partikülün, kolloidlerin ve çökeleğin gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyine alınması olarak tarif edilir. Hidrofobik maddeler kolaylıkla gaz kabarcıklarına yapışarak yüzeye çıkarlar, ancak hidrofilik maddelerin ayrılması için bir yüzey aktif madde muamele edilerek hidrofobik özellik kazandırılarak işlem gerçekleştirilir.

Çözeltinin pH'sı, iyonik şiddeti, sıcaklık, gaz akış hızı ve çözeltinin konsantrasyonu flotasyon işleminin verimliliğini etkileyen faktörlerdir. Flotasyon yönteminde $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi inorganik çöktürücüler ile ditizon, 1-nitroso-2-naftol, 2-merkaptobenzimidazol, tiyoanilid gibi organik çöktürücüler ve sodyum dodesil sülfonat, dodesilamin, okta desilamin, sodyumoleat gibi yüzey aktif maddeler kullanılır [33,34].

1.5.4.7. Sorpsiyon ile zenginleştirme

Gaz ya da sıvı fazda bulunan iyon veya moleküllerin bir katı tarafından tutulmasına dayanan sorpsiyon yöntemi üçe ayrılır. Bunlar; adsorpsiyon, absorpsiyon ve kemisorpsiyondur.

Adsorpsiyon, gaz veya çözünmüş maddenin katı veya sıvı materyal yüzeyine tutunmasıdır. Absorpsiyon, gaz veya çözünmüş maddenin katı veya sıvı materyal içine nüfuz etmesi olayıdır. Kemisorpsiyon ise, gaz veya çözünmüş maddenin katı veya sıvı materyal yüzeyine kimyasal bağ oluşturarak tutunmasıdır. Gaz veya çözünmüş maddenin katı veya sıvı yüzeyinde tutunmasına ait bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir. Çözeltideki maddelerin adsorpsiyonu ile ilgili olanlara Freundlich ve Langmuir izotermidir.

Freundlich izotermi;

$$\frac{x}{m} = kC^n \quad \text{eşitliği ile ifade edilir.} \quad (1.13)$$

Burada; m adsorban miktarı, x adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, C konsantrasyon, k ve n ise Freundlich sabitlerini ifade etmektedir.

Langmuir izotermi ise;

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{KX_m} + \frac{1}{X_m} \quad \text{eşitliği ile ifade edilir.} \quad (1.14)$$

Burada; C konsantrasyon, x m gram adsorban tarafından adsorplanan miktar, X_m adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili olan sabit, K adsorbe olan maddenin bağlanması ile ilgili olan sabittir [35,36].

Sorpsiyon yöntemi ile zenginleştirme üç yolla yapılmaktadır. Bunlar; beç, kolon ve filtrasyon yöntemleridir. Beç metodunda belirli miktar çözeltiye belirli miktar sorbent katılarak belirli bir süre çalkalanır. Sorbent çözültiden filtre edilerek ayrılır.

Beç yönteminde maddenin sorpsiyonuna, çözeltinin pH'ı ve sorbent ile temas süresi etki eder. Bu metodun alıkonma veriminin yüksek olmaması, madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğinin az olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Filtrasyon yöntemi ince tabaka halindeki sorbent ya da sorbentle kaplanmış süzgeç kağıdından çözelti geçirilir. Sonra tutulan madde uygun bir çözelti ile desorbe edilir.

Kolon yöntemi analitik uygulamalarda daha çok tercih edilir. Bu yöntemde ise belirli miktardaki sorbent kolona yerleştirilir, çözelti sorbent ile doldurulmuş kolondan geçirilir ve uygun bir çözelti ile elüe edilir. Kolon yönteminin verimliliğini çözeltinin pH'ı, akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü ve matriks iyonları etki eder [33,37].

Sorpsiyon yönteminde kullanılan sorbentlerin başlıcaları aktif kömürler, sentetik iyon değiştiriciler, gözenekli organik polimerler, selüloz ve kitin gibi doğal polimerlerdir. Büyük yüzey alanına sahip olan aktif kömür, karbonca zengin maddelerdir. Bileşimi; % 80-95 karbon, % 1-8 oksijen, % 0,6-3 hidrojen, % 0-0,6 azot ve % 0-0,3 kükürt içerir. Aktif kömür, karbonca zengin maddenin su buharı, çinko klorür veya sodyum fosfat gibi kimyasallar ile muamele edilerek inert atmosferde kalsinasyonu ile elde edilir. Aktif kömür ile zenginleştirme çalışmaları ortama kompleksleştirici katılarak ve katılmaksızın iki şekilde gerçekleştirilir. Kompleksleştirici olarak ditizon, ditiyokarbamat türevleri, 8-hiroksikinolin gibi şelat oluşturan bileşikler kullanılır [38,39].

İyon değiştiriciler toz halinde, gözenekli, tersinir olarak değişebilen iyonları taşıyan ve iyon değişimi esnasında yapısı bozulmayan maddelerdir. İyon değiştiriciler inorganik ve organik esaslı olabilir. İnorganik iyon değiştiriciler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal inorganik iyon değiştiricilere killer ve zeolit mineralleridir. Sentetik iyon değiştiricilere ise metal oksitleri, metal tuzları ve hidropoli asit tuzlarıdır.

Sentetik iyon değiştiriciler ana iskelet yapı ve iyon değişimine uygun fonksiyonel gruplardan meydana gelmektedir. Sentezi polimerizasyon ile iskeletin oluşturulması ve iyon değişimi yapan fonksiyonel grubun bağlanması ile gerçekleşir. Bu tip sorbentler reçine olarak da adlandırılır [40,41].

İyon değiştiriciler içerdikleri fonksiyonel gruplara göre ikiye ayrılır. Katyon değişimi iyon değiştiricideki asidik grup üzerinden gerekleşiorsa bunlara katyonik veya asidik iyon değiştiriciler adı verilir. Fonksiyonel grubun yapısına göre de zayıf ve kuvvetli asit olmak üzere sınıflandırılır. Fenolik ve karboksilik asit türevlerinden oluşan fonksiyonel grupları içeren iyon değiştiriciler zayıf asidi, sülfon(-SO₃H) grubu içeren iyon değiştiriciler kuvvetli asidik iyon değiştiricilerdir.

Anyon değişimi iyon değiştiricideki bazik grup tarafından gerekleşiorsa bunlara anyonik veya bazik iyon değiştiriciler denir. Fonksiyonel grubun yapısına göre de zayıf ve kuvvetli bazik olmak üzere sınıflandırılır. Amin yada türevlerinden oluşan fonksiyonel grup içeren iyon değiştiriciler zayıf bazik, kuvvetli bazikler ise OH⁻ veya Cl formundadır [42].

Sorpsiyon ile zenginleştirmede gözenekli polimerler de sorbent olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Bunlara örnek olarak polistirendivinilbenzen kopolimerleri (Amberlit XAD-1, XAD-2 ve XAD-4), metilmetakrilat esaslı kopolimerler (Amberlit XAD-7, SM-7) ve poliklorotrifloroetilen verilir. XAD reçineleri ile eser elementlerin zenginleştirilmeleri, metallerin sulu fazda kompleksleri oluşturulup adsorplanması ile yapılır.

Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının 8-hidroksikinolin ile kompleks oluşturulduktan sonra XAD-2000 reçinesiyle zenginleştirilmesi örnek verilebilir [43].

1.6. Bakırın Önderiştirilmesinde Kullanılan Adsorbanlar

Çeşitli literatürler de bakırın önderiştirilmesinde; aktif karbon, ponza, alunit, kil, silikajel, karbon nanotüp, kitosan, bentonit, karmosin, amberlit XAD reçinesi ve XAD-16 reçinesi gibi çeşitli adsorban maddeler kullanılmıştır.

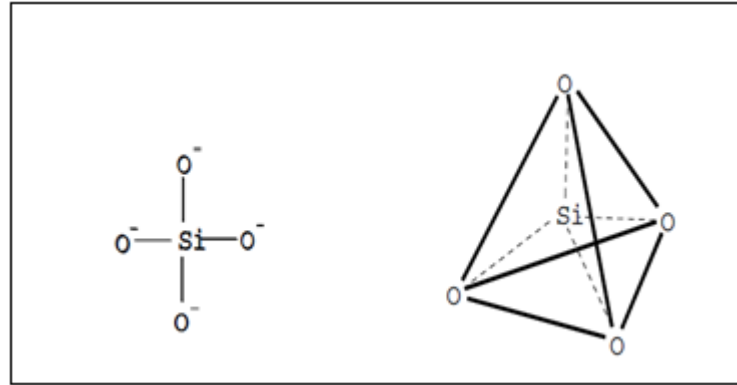
1.6.1. Silika Jel

1.6.1.1. Silisyum ve silika jel

Silisyum elementi, yer kabuğunun yaklaşık % 28 ini oluşturmaktadır. Ayrıca doğada oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir. Silisyum doğada serbest olarak değil de kuvars (SiO_2), çeşitli silikat ve aluminosilikat bileşikleri halinde bulunmaktadır. Elementel silisyum, SiO_2 nin kok kömürü, karpit veya alüminyum ile indirgenmesi ile ya da SiCl_4 ün bir metal ile indirgenmesiyle elde edilir [44].

Silisyumun en çok bilinen kararlı oksidi, formülü SiO_2 şeklinde yazılan silisyum dioksit olup, silis (kuvars) olarak adlandırılır [45]. Kuvars tabiatta nadir olarak beyaz, daha çok demirle kirletilmiş olarak sarı renkte bulunur. Kuvarsın yeryüzü hareketleriyle öğütülmesi ve yağmurlarla yıkanması ile kum oluşur [46].

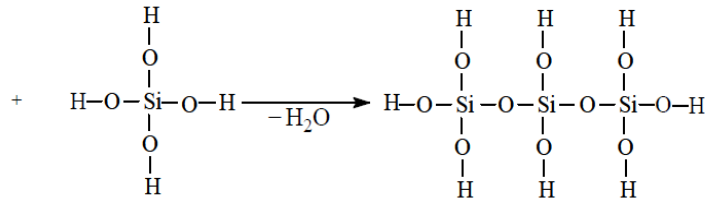
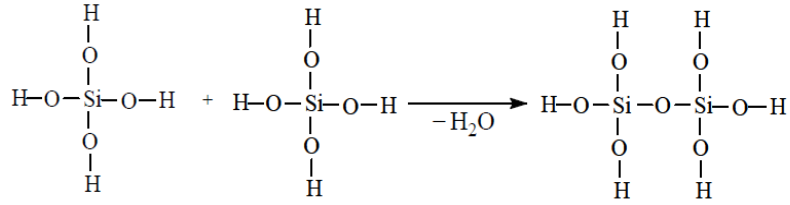
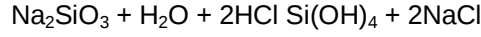
SiO_2 , karbon dioksit (CO_2) gibi yazılmasına rağmen, silisyum karbon gibi ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) çift bağlar yapmaz. SiO_2 deki her bir silisyum dört oksijen atomu ile çevrili olup, her oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer silisyum atomuna bağlıdır [9]. SiO_2 nin Şekil 1.16' da gösterildiği gibi düzgün dörtyüzlü bir kristal yapısı vardır [47].



Şekil 1.16 SiO_2 nin kristal yapısı

Silika jel, 1861 yılında Sir Thomas Graham tarafından keşfedilmiştir. Graham, sodyum silikatın sudaki çözeltisi ile hidroklorik asidi karıştırarak elde ettiği silika solunu diyaliz ederek silika jeli hazırlamıştır [46].

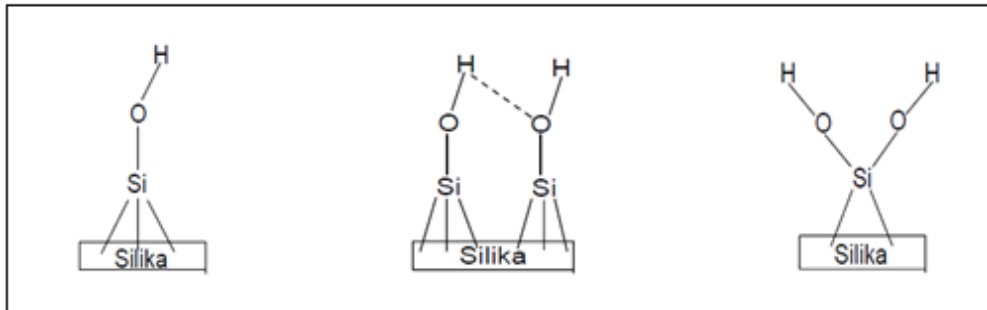
Bugün de silika jel hemen hemen aynı yolla Patrick prosesiyle üretilmektedir. Bu proseste yıkanıp temizlenmiş kum sodyum karbonat ile 700°C sıcaklıkta muamele edilerek sodyum silikat elde edilir. Sodyum silikat çözeltisi ile hidroklorik asit reaksiyona sokulur ve silisik asit oluşur. İki mol silisik asitten bir mol su çıkması şeklinde yürüyen reaksiyonlar sonucu polimerik silisik asit oluşur. Sodyum silikattan itibaren olayın reaksiyonları şöyle yazılabilir.



Belirtilen reaksiyonun devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanır, kurutulur ve istenilen büyüklükte öğütülür. Silika jelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH sı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silika jelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler [46,48].

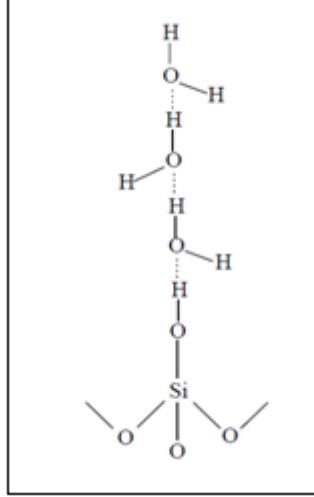
Silika jel, yüzeyinde hidroksil (silanol, Si-OH) grupları içeren, büyük bir yüzey alanına sahip, oldukça gözenekli bir materyaldir. Yüzeydeki hidroksil grupları fiziksel olarak adsorplanmış su molekülleri olmayıp, kimyasal olarak bağlıdır.

Silika jelin yüzey kimyası ve reaktivitesi esas olarak bu yüzey hidroksil gruplarına bağlıdır. Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları Şekil 1.17 'de gösterildiği gibi üç halde bulunabilir [49].



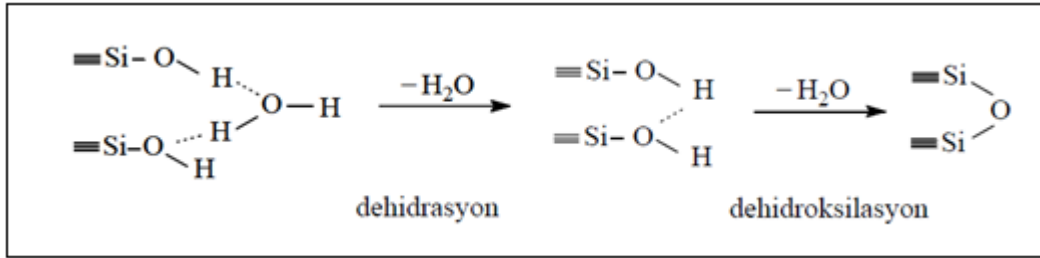
Şekil 1.17 Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları

Silika jelin su adsorplama kapasitesi yüksektir. Suyun silika jele adsorplanması çok tabakalı adsorpsiyon ile açıklanabilir (Şekil 1.18). İkinci ve üçüncü tabakadaki adsorplanmış su zayıf olarak tutunur ve silika jelin 120°C ye ısıtılması ile kopar. Birinci tabakadaki su daha kuvvetli tutunur ve silika jelin ancak 150-200°C ye ısıtılması ile kopar [46,50].



Şekil 1.18 Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması

Silika jelin ısıtılmasıyla adsorplanmış suyun buharlaşmasından (dehidrasyon) sonra –OH grupları kopar ki buna dehidroksilasyon denir. Reaksiyonlar Şekil 1.19 'da gösterildi.



Şekil 1.19 Silika jelin dehidrasyon ve dehidroksilasyonu

1.6.1.2. Silika jelin modifiye edilmesi

Silika jelin ağır metal adsorplama özellikleri zayıftır. Bu nedenle silika jel, metal iyonları ile şelat oluşturabilen organik fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmektedir. Silika jelin modifikasyonu, fonksiyonel grubun

- a. yüzeyde adsorpsiyon, hidrojen bağı oluşumu, elektrostatik ve diğer etkileşimler ile tutunması ya da
- b. yüzeye kovalent olarak bağlanması ile gerçekleştirilmektedir [51].

Fonksiyonel grubun silika jelin yüzeyinde fiziksel olarak tutunmasına (a yöntemi) impegrenasyon da denilmektedir. Bu yöntemde organik fonksiyonel grup içeren bileşik, uygun organik çözücüde çözülür ve silika jel ile bir süre karıştırılır. Sonra organik çözücü uçurulur. Böylece organik fonksiyonel bileşik silika jel üzerinde kalır. Silika jel yıkanır, kurutulur ve böylece kullanıma hazır hale gelir. Bu yöntemde organik fonksiyonel grubun sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir;

- a. suda çözünmemeli,
- b. düşük kaynama noktasına sahip çözücülerde büyük bir çözünürlüğü olmalı,
- c. düşük pH'daki çözeltilerde yapısı bozulmamalı,
- d. metaller ile çözünmeyen kompleksleri hızlı oluşturmali [52].

8-Hidroksikinolin, p-dimetilaminobenzilidinrodanin, 2-merkaptobenzotiyazol, tiyoanilid (2 merkaptο-n-2-naftilasetaμid), 2,5-dimerkaptο-1,3,4-benzotiyazol, 1-nitroso-2-naftol, gibi bir çok değişik fonksiyonel grubun impegrenasyonu ile değişik modifiye silika jeller hazırlanmıştır [52].

Silika jelin modifiye edilmesinde ikinci yöntem olan fonksiyonel grupların silika jelin yüzeyine kovalent olarak bağlanması, silika jelin yüzeyindeki silanol gruplarının reaksiyonu ile yapılmaktadır. Bu amaç için birçok reaksiyon türü olmakla beraber organik fonksiyonel grupların silika jele bağlanması için en uygun reaktifler alkoksisilan bileşikleridir [46,48,50].

Alkoksisilan bileşiklerinin genel formülü $(R_1O)_3-Si-R_2$ şeklindedir. Burada R_1 metil ya da etil grubu, R_2 ise fonksiyonel gruptur [53,54].

Sililasyon reaksiyonu sulu ya da susuz (kuru) ortamda yapılabilir [50,55,56]. Sulu ortamdaki reaksiyona, silika jelin viniltrietoksisilan ile modifiye edilmesi örnek olarak verilebilir. Bu amaçla viniltrietoksisilanın etanol-su karışımında % 2 lik çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin pH sı glasiyel asetik asit ile 5 olarak ayarlanmıştır. Bu şartlar altında viniltrietoksisilan hidrolizlenerek hidroksisilanları oluşturur. Oluşan hidroksisilanlar kondenzasyon polimerleşmesi yaparak polisilanları oluşturur. Bu karışıma silika jel katılarak 15 dak. karıştırılır. Bu durumda silika jelin yüzeyindeki silanol grupları ile polisilanlar arasında hidrojen bağları oluşur. Silan bileşimini tutmuş olan silika jel süzülür ve etanol ile yıkanır. Silika jel 50°C de vakumda kurutulur. Kurutma esnasında kondenzasyon reaksiyonu oluşur ve silan bileşiği silika jele kovalent bağla bağlanır [55,56].

Susuz ortamda yapılan reaksiyonda, sulu ortamda oluşan polisilanlar meydana gelmemektedir. Susuz ortamda kullanılacak olan toluen, ksilen gibi çözücüler ve silika jel önceden kurutulmalıdır. Susuz ortamdaki reaksiyona örnek olarak silika jelin 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil trimetoksisilan ile reaksiyonu verilebilir. Önce silika jel derişik hidroklorik asitte geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır.

Soğutulan silika jel destile su ile klor gelmeyinceye kadar yıkanır ve 150°C de kurutulur. Daha önce kurutulmuş olan toluen içine 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan katılır ve üzerine silika jel ilave edilir. Karışım 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Daha sonra sırasıyla toluen, etanol ve eter ile yıkanarak 60°C kurutulur. Reaksiyon şöyle yazılabilir [57].

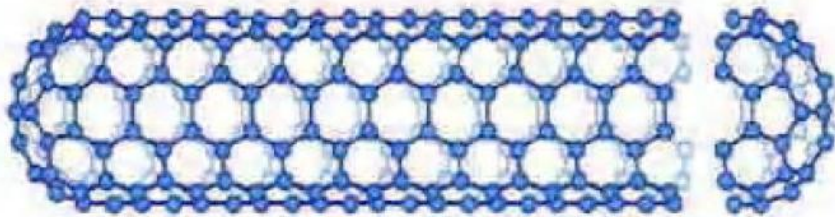
1.6.2. Karbon Nanotüp

Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler, nanoteknolojinin doğmasına yol açtı ve çağımızın en öncelikli konularından biri oldu. Nanoparçacıklar, ince filmler ve nanotüpler olarak elde edilen malzemeler, gösterdikleri çok ilginç fiziksel özellikler ve boyutların çok küçülmesi nedeniyle teknolojiye çok büyük bir kullanım alanı sunmaktadırlar. Nanoteknolojinin en önemli konularından biri karbon nanotüplerdir [58].

Karbon nanotüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılarıdır. Nanotüpler ilk olarak tek boyutlu kuantum teller için prototip olarak düşünüldüğünden çok büyük bir ilgi çekmiştir. Diğer kullanışlı özelliklerin keşfedilmesiyle özellikle dayanıklılığı nedeniyle potansiyel kullanım alanları çoğaldı. Örneğin, karbon nanotüpler nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde ya da kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde kullanılabilir.

İdeal bir nanotüp düzgün silindirik yapmak için yuvarlatılmış hegzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir ve bu durum Şekil 2.20 'de [58] görülmektedir. Nanometrik aralıkta silindir, mikronun onda biri uzunluğunda olabilir ve her uç fulleren molekülünün yarısı ile kapanır.

Tek-katmanlı (tek-duvarlı) nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çok-katmanlı (çok-duvarlı) nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur. Birçok teorik çalışma ile tek-katmanlı nanotüplerin özellikleri tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Nanometrik boyutlardaki ilk karbon teli, 1970'lerde Fransa da Orleans Üniversitesinde doktora tez çalışmasının bir bölümü olarak, Morinobu Endo tarafından hazırlanmıştır [58].

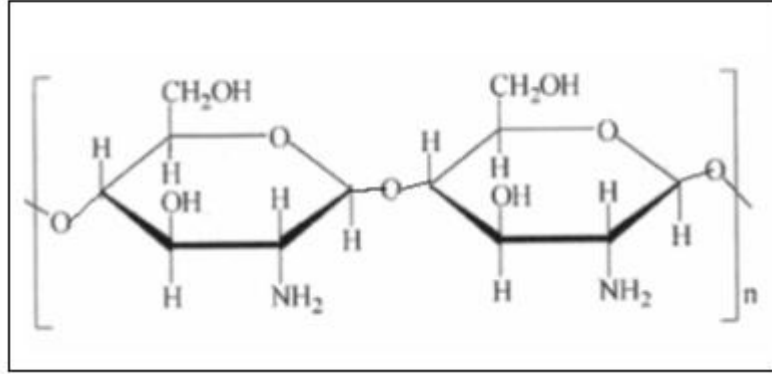


Şekil 1.20 Nanotüp'te Karbon Atom Ağı

Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen dünyanın dört bir yanında yoğun bir şekilde karbon nanotüplerin özelliklerinin araştırılmasına yol açtı. Gerçekten de araştırmacılar karbon nanotüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğunu bulmuşlardır [58].

1.6.3. Kitosan

Kitosan, D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozaminin deasetilasyonu ile β -(1-O-4) şeklinde bağlanmasıyla oluşan bir polisakkarittir. Kitin yengeç, karides ve ıstakozda bulunan doğal bir kaynaktır. Şekil 1.21'de kitosan polimeri görülmektedir.



Şekil 1.21 Kitosan polimeri [59].

Kitosan diğer liflerden farklı olarak pozitif yüklü amino grupları içermektedir. Bu pozitif yük negatif yüklü lipitleri çektiğinden, kitosan bir yağ bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Bu sayede yağ ve kolesterol emilimini bloke eder, toplam kalori alınımını azaltır, yemekten sonraki insülin tepkimesini düzenler, kolesterol seviyelerini düşürür ve doyumluk hissini artırır. Yulaf gibi diğer liflerle beraber kullanıldığında etkisinin daha da arttığı görülmüştür. Ucuz ve doğal bir polimer olması kullanım alanlarını arttırmıştır.

Bitkileri zararlı mikroorganizmalardan korumada, çeşitli filtrasyon işlemlerinde, sudaki yağı ve ağır metalleri giderme işlemlerinde, kanamayı durdurucu bandajlarda ve zayıflama haplarında antiallerjik bir madde olduğu için rahatlıkla kullanılabilir. Asidik ortamda çözünüp, jel haline gelebilir.

1.7. Kaynak Araştırma

Silika jel doğrudan doğruya adsorban olarak kullanılabildiği gibi katı yüzeyine film halinde kaplanabilir. Silikanın çalışma pH aralığı dar olması nedeniyle silikaya alternatif olarak alümina, polimer ve poröz grafit destek maddeleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. pH 1-12 aralığında dayanıklılığa sahip olabildikleri için divinilbenzen (DVB), polistiren divinil benzen (PS-DVB), polivinilalkol (PVA) gibi polimerik destek materyalleri ile ilgili yoğun çalışmalar vardır [60].

Tüzen ve grubu, yiyecek örneklerindeki düşük düzeylerdeki ağır metal tayini için katı faz ekstraksiyonu kullanarak bir önderiştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Katı faz olarak 5-metil-4-(2-thiazolyazo) bağlı Dowex Optipore reçinesi kullanmışlar ve bu yöntemle bakır ve nikel için belirtme sınırlarını sırasıyla 1.03 ve 1.90 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [61].

Chen ve grubu akışa enjeksiyon çalışmalarında kolon dolgu maddesi olarak modifiye TiO_2 türevi thiacalix tetra karboksilat olan yeni bir adsorban geliştirmişlerdir. Adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla V, Cu, Pb ve Cr için 14.0, 11.7, 17.7 ve 14.5 mg g^{-1} olarak bulunmuştur [62].

Kara ve çalışma grubu Schiff bazı reaksiyonu ile fonksiyonilize Amberlite XAD kopolimer reçinesi ile toprak ve sediment örneklerinde ağır metal analizi için bir önderiştirme yöntemi geliştirmiştir. Toprak ve sediment örneklerinde Cd, Co, Cu, Ni ve Pb önderiştirilmiş ve Nitrik asit çözeltisiyle elüsyonu sağlamıştır [63].

Karami tarafından, mini kolonda Oktadesil silika üzerine sodyum dietilditiyokarbamat ile bazı ağır metal iyonları için akışa enjeksiyon önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir.

Metal iyonlarının kolondan elüsyonu metanol ile sağlanmıştır. Örnek ve elüent akış hızı, katı fazın ağırlığı gibi parametreler optimize edilmiştir. Yöntem gerçek su örneklerinde bu metallerin tayini için uygulanmıştır [64].

Mahmoud ve grubu modifiye silika jel N-(1-karboksi-6-hidroksi) benziliden propil amin iyon değiştiricisi ile su örneklerinde bazı ağır metallerin önderiştirilme ile tayini ve giderilmesi çalışmasını yapmışlardır. Karıştırma zamanı, pH ve örnek ve elüent konsantrasyonu parametrelerini optimize etmişlerdir. Giderim ve önderiştirme ile tayin sırasında girişimci iyonların etkisini araştırmışlardır. Yöntemin su örneklerinde basit ve kolay bir şekilde uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir [65].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Gereç

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Bakır tayinleri, Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'nda bulunan Varian 220 FS AAS ile gerçekleştirilmiştir. Alev olarak hava/asetilen alevi kullanıldı.

Akışa Enjeksiyon Sistemi: Önderiştirme denemelerini gerçekleştirmek için Heidolph PD 5201 model akışa enjeksiyon sistemi kullanılmıştır.

Analitik terazi: Kullanılacak kimyasalların tartımları 0,0001 g duyarlılıktaki Sartorius GC803S-OCE tipi analitik terazide yapılmıştır.

pH metre: Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için inolab WTW series model pH metre kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı: Çalışmalar esnasında çözeltilerin homojen karışmasını sağlamak için Sherwood Scientific model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Saf Su Cihazı: Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde MILLIPORE model saf su cihazı kullanılmıştır.

İnkübatör: Uygun sıcaklıkta çözeltilerin karışımını sağlamak için GLF model inkübatör cihazı kullanılmıştır.

Etüv: Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen nüve EN 400 model etüv kullanılmıştır.

Buzdolabı: Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulması işlemlerinde ALTUS AL366 model buzdolabı kullanılmıştır.

Ultrasonik Banyo: Deneysel çalışmalar boyunca çözündürme işlemleri için Elma TRANSSONIC DIGITAL S model ultrasonik banyo kullanılmıştır.

2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar

Kimyasal Maddeler	Firma
Kitosan	SIGMA-ALDRICH
Silika Jel	SIGMA-ALDRICH
EDTA	SIGMA-ALDRICH
Epiklorohidrin (ECH)	SIGMA-ALDRICH
Sodyum Hidroksit	SIGMA-ALDRICH
Sodyum trifosfat pentabazik (TPP)	SIGMA-ALDRICH
Hidroklorikasit (HCl)	Merck
Bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)	Merck
Sodyum Bor Hidrür (NaBH_4)	Merck
Asetik asit (CH_3COOH)	Merck
Nitrik asit (HNO_3)	Merck
Glutaraldehit (GLA)	SIGMA-ALDRICH
Çok Duvarlı Karbonnanotüp	SIGMA-ALDRICH

2.1.3. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı

- % 2'lik Kitosan çözeltisi (a/h): 100 mL %2'lik asetik asit (2mL) çözeltisi hazırlandı, 2 g kitosan tartılıp ilave edildi.
- TPP (sodyum trifosfat pentabazik) çözeltisi: 20 g TPP 900 mL saf suda çözüldü, 1000 mL'ye tamamlandı. pH 8,2 'ye ayarlandı.
- Cu^{2+} çözeltisi (1000 ppm) : $0,366 \pm 0,0002$ g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

- 0,1 M HCl: Yoğunluğu 1.189 g/cm^3 olan %37'lik (a/a) hidroklorik asit çözeltisinin 0,83 mL'si 100 mL'lik balonjojeye alınarak saf su ile hacmine tamamlandı.
- 0,1 M HNO₃: Yoğunluğu 1.39 g/cm^3 olan %65'lik (a/h) nitrik asit çözeltisinden 0,69 mL alınıp 100 mL'lik balonjojede saf su ile tamamlandı.
- 0,1 M EDTA: 3,72 g EDTA hassas olarak tartılarak, bir miktar suda çözüldü ve hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.
- 2 M NaOH: 8 g NaOH hassas olarak tartılarak 100 mL'lik balonjojeye alınarak hacmine tamamlandı.
- ECH çözeltisi: 100 mL 2 M NaOH çözeltisi + 5 mL ECH + 0,266 g NaBH₄ karışımı topaklanma olmaması için ultrasonik banyoda (1-2 saat) çözünerek hazırlandı.
- pH 3,0 tamponu: pH'sı 3,0 olan tampon çözelti hazırlamak için %85'lik o-H₃PO₄ 'den 135,0 µL; 3,118 g NaH₂PO₄.2H₂O'dan alınarak karıştırılmış saf su ile 100,0 mL'ye seyreltilmiştir.
- pH 4,0 tamponu: pH'sı 4,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 57,6 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.
- pH 5,0 tamponu: pH'sı 5,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 15,4 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 8,0 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.
- pH 6,0 tamponu: pH'sı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 11,7 g CH₃COONH₄ suda çözüldü, üzerine 500,0 µL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.
- pH 7,0 tamponu: pH'sı 7,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,244 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 1,067 g Na₂HPO₄.7H₂O suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.
- pH 8,0 tamponu: pH'sı 8,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH₄Cl suda çözüldü, üzerine 78,0 µL 14,7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.
- pH 10,0 tamponu: pH'sı 10,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 1,07 g NH₄Cl suda çözüldü, üzerine 800,0 µL 14,7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100,0 mL'ye tamamlandı.

• AAS'de Kullanılan Standartlar: Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan standartlar analitin artan miktarlarında hazırlanmıştır. Standartlar hazırlanmadan önce analit için ara stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Bakır için 100,0 ppm (mg/L)'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bakır analiti için ara stok çözeltisinden; artan miktarlar alınarak 5-10-15-20-25 ppm'lik bakır standartları hazırlandı. Kalibrasyon için 0,005 – 0,01 – 0,025 – 0,050 – 0,100 – 0,200 – 0,300 – 0,500 ppm'lik bakır çözeltileri hazırlandı. Ara standart çözeltiler günlük olarak taze hazırlanmıştır.

2.1.4. Akışa Enjeksiyon Analizde Mini Kolon Dolgu Materyali Olan Adsorbanın Hazırlanışı (Boncuk Sentezi)

100 ml % 2'lik asetik asit (2mL) çözeltisi içerisinde 2 g kitosan hassas olarak tartılıp ilave edildi. Hazırlanan karışım homojen olana kadar yaklaşık 2-3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

Hazırlanan karışım; aktive edilmiş kil (1g), ponza (1g), çok duvarlı karbon nanotüp (5mg/mL) veya silika jel (20 g SG+ 30 mL saf su) ile modifiye edilerek değişik adsorbanlar elde edildi.

pH' ı 8,2 olarak ayarlanan soğuk TPP çözeltisi içerisinde bir enjektör yardımıyla boncuk şekli verilen doğal adsorbanlar sentezlendi. Sentezlenen boncuklar bol saf su ile yıkandı.

Kitosan boncuklar, 37°C 140 rpm'de 60 dak. GLA veya 37°C 'de, 140 rpm'de 15 saat inkübatörde ECH çözeltisi ile çapraz bağlandı. Saf su ile yıkandı. Son olarak 55°C 'de etüvde kurutuldu. Hazırlanan boncuklar Şekil 2.1 'de gösterilmektedir.



(a)

(b)

Şekil 2.1 (a) Yaş Kitosan Boncuklar, (b) Kuru Kitosan Boncuklar

2.1.5. Akış Enjeksiyon Analizinde Kullanılan Mini Kolonun Hazırlanışı

Bu çalışmada, akışa enjeksiyon sisteminde mini kolon olarak 5 mm çapında ve 5 cm uzunluğunda polipropilen tüp kullanılmıştır. Adsorban dolgu boyu 3 cm uzunluğundadır. Kolon içerisinde adsorbanın alt ve üst yüzeyine cam yünü konularak adsorbanın sabit durması sağlanmıştır.

Oluşturulan mini kolon içerisinde nem kapmaması için desikatörde muhafaza edilen kitosan boncuklardan yaklaşık olarak $0,0070 \pm 0.0002$ g tartılıp, konuldu.

2.2. Yöntem

2.2.1. Kesikli Yöntem Çalışmaları

Akışa enjeksiyon sisteminde mini kolon dolgu maddesi olarak kullanılacak olan adsorbanı belirlemek için önce kesikli yöntem ile çalışmalara başlanmıştır. Kesikli yöntem çalışmaları ile kullanılacak uygun adsorbanın seçimi için adsorpsiyon ve desorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.1. Adsorpsiyon çalışmaları

20 ppm'lik bakır çözeltisi 25 mL'lik transfer pipeti ile içerisinde $0,5000 \pm 0.0002$ g adsorban bulunan 100 mL'lik beherlere alınıp 30 dakika manyetik karıştırıcı üzerinde muamele edildi.

Adsorbsiyon işleminden sonra kullanılan boncuklar arasında kalan bakır'ı uzaklaştırmak için saf su ile yıkandı.

2.2.1.2. Desorpsiyon çalışmaları

Adsorbe edilmiş kitosan- aktive edilmiş kil, kitosan-ponza, kitosan-silikajel ve kitosan– aktive edilmiş multi walled karbon nanotüp boncukları saf suyla iyice yıkandıktan sonra 100 mL'lik beher içerisinde, 25 mL'lik transfer pipeti ile 0,1 M EDTA, 0,1 M HCl ve 0,1 M HNO_3 ilave edilip 10 dakika manyetik karıştırıcı üzerinde muamele edildi.

Desorpsiyon işleminden sonra kolon dolgu materyali arasında kalan fazla elüenti uzaklaştırmak için adsorban saf su ile yıkandı.

Adsorbanın tekrarlanabilirliğini ölçmek için adsorbsiyon ve desorpsiyon işlemleri tekrarlanarak en iyi adsorbana karar verildi.

Sonuç olarak, akışa enjeksiyon analizinde mini kolon dolgu materyali olarak kullanılacak olan adsorban için en iyi sonucu veren kitosan-silikajel-ECH boncukları ve kitosan-aktive edilmiş karbon nanotüp- ECH boncukları seçildi.

Ön denemeler sonucunda seçilen en iyi adsorban için % Adsorpsiyon ve % Desorpsiyon değerleri aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır.

$$\%A = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\%D = \frac{\text{desorplanan metal iyonu miktarı}}{\text{adsorplanan metal iyonu miktarı}} \times 100 \quad (2.2)$$

C_i = Başlangıçtaki Cu Miktarı (mg)

C_e = Çözültide Kalan Cu Miktarı (mg)

Elde edilen sonuçlar kitosan-silika jel- ECH boncukları için Çizelge 2.2’de kitosan-aktive edilmiş karbon nanotüp- ECH boncukları için Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Kitosan – silika jel – ECH boncukları için elde edilen sonuçlar

Kitosan-Silika jel	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon İşleminden Sonraki Derişim (mg/L)	Desorpsiyon İşleminden Sonraki Derişim (mg/L)	%A	%D
1. işlem	20,060	0,177	15,891	99,115	80,164
2. işlem	20,060	2,793	13,663	86,035	79,403
3. işlem	20,060	3,110	13,376	84,450	79,195
4. işlem	20,060	8,681	9,358	56,590	82,675
5. işlem	20,060	15,087	4,112	24,565	83,696

Çizelge 2.3 Kitosan –aktive edilmiş karbon nanotüp – ECH boncukları için elde edilen sonuçlar

Kitosan-MWCNT	Başlangıç derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon İşleminden Sonraki Derişim(mg/L)	Desorpsiyon İşleminden Sonraki Derişim(mg/L)	%A	%D
1. işlem	20,077	6,976	8,532	59,565	71,619
2. işlem	20,077	3,528	10,667	82,360	64,758
3. işlem	20,077	6,621	10,962	66,895	81,934
4. işlem	20,077	5,241	11,984	73,795	81,197

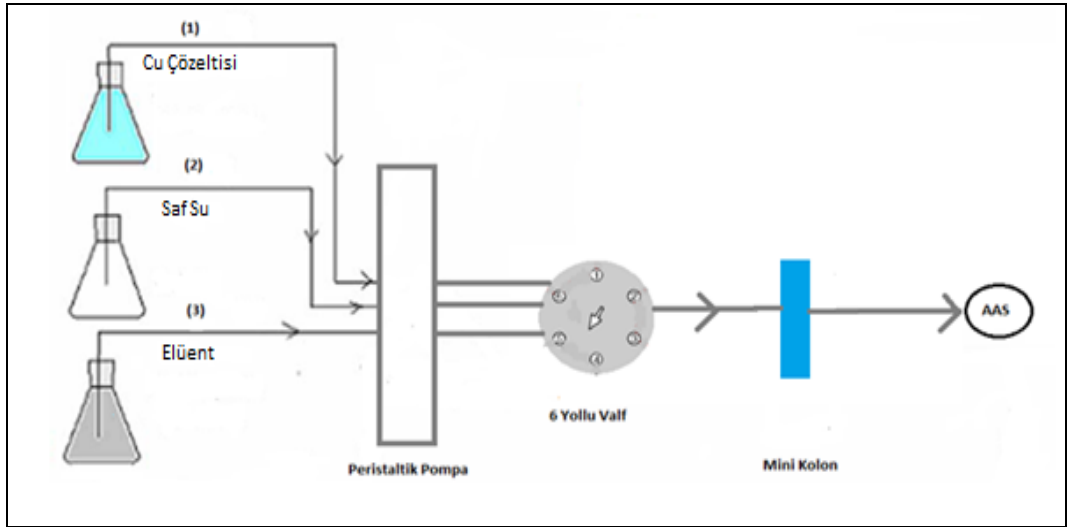
Çalışmamızda; kitosan-silika jel ve kitosan-karbon nanotüp boncuklarını mini kolon dolgu maddesi olarak kullanarak, sulu çözeltilerde eser düzeyde bulunan bakırın alevli AAS ile tayini için akışa enjeksiyon sistemine dayanan bir önderiştirme yöntemi geliştirildi.

Geliştirilen yöntemde pH, elüent türü, elüent akış hızı, elüent konsantrasyonu, örnek akış hızı, örnek yükleme zamanı, elüent yükleme zamanı, yabancı iyon etkisi gibi parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Çeşitli analitik parametreler hesaplanmıştır.

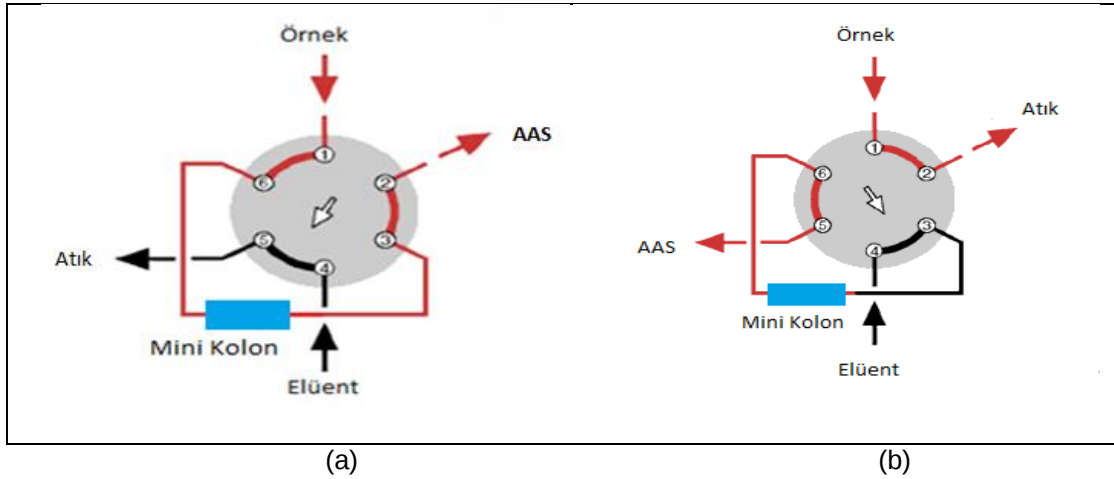
2.2.2. Akışa Enjeksiyon Sistem Çalışmaları

Geliştirilen zenginleştirme yönteminde, bakır çözeltisi peristaltik pompa yardımı ile sisteme verilerek kolondan geçirilmiştir arkasından altı yollu valf yıkama için saf su hattına çevrilerek kolondan 30 sn saf su geçirilmiştir. Yıkama işleminden sonra altı yollu valf bu kez elüentin bulunduğu üçüncü hatta çevrilerek kolon içerisinden çok kısa süre elüent geçişi sağlanmış tekrar saf su hattında iken AAS sinyalleri okunmuştur.

Kullanılan akış enjeksiyon sistemi Şekil 2.2 'de şematik olarak verilmiştir. Şekil 2.3 'de altı yollu valfin pozisyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Akış Enjeksiyon Sistemi Akış Şeması



Şekil 2.3 (a) altı yollu valfin yükleme pozisyonu (b) altı yollu valfin enjeksiyon pozisyonu

2.2.2.1. Örnek Yükleme Zamanı Optimizasyonu

Kitosan - silika jel dolgulu kolon ile gerçekleştirilen çalışmalarda 0,5 mg/L'lik bakır çözeltisi, kitosan- karbon nanotüp dolgulu kolon ile gerçekleştirilen çalışmalarda ise 0,2 mg/L'lik bakır çözeltisi peristaltik pompa yardımı ile valf birinci konumunda iken 0,5-1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-4,5 dakika olmak üzere sisteme verilerek kolondan geçirildi. Altı yollu valf yıkama için saf su hattına çevrilerek kolondan 30 sn saf su geçirildi. Yıkama işleminden sonra altı yollu valf bu kez elüentin bulunduğu üçüncü hatta çevrilerek kolon içerisinden çok kısa süre uygun elüent çözeltisinin geçmesi sağlandı tekrar saf su hattında iken AAS sinyalleri okundu.

Sonuçlar kitosan-silikajel dolgulu kolon için Şekil 3.1 'de, kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolon için Şekil 3.10 'da verilmiştir.

2.2.2.2. Elüent Yükleme Zamanı Optimizasyonu

Uygun derişimde hazırlanan bakır çözeltisi peristaltik pompa yardımı ile valf birinci konumunda iken belirlenen optimum dakikada kolondan geçirildi. Altı yollu valf yıkama için saf su hattına çevrilerek kolondan 30 sn saf su geçirildi. Yıkama işleminden sonra altı yollu valf bu kez elüentin bulunduğu üçüncü hatta çevrilerek kolon içerisinden 1-5-7-10-15-20-25-30 saniye elüent çözeltisinin geçmesi sağlandı tekrar saf su hattında iken AAS sinyalleri okundu.

Optimum elüent yükleme süresi belirlendi. Sonuçlar kitosan-silika jel dolgulu kolon için Şekil 3.2'de, kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolon için Şekil 3.11'de verilmiştir.

2.2.2.3. Elüent Türü ve Konsantrasyonun Optimizasyonu

Adsorban dolgulu kolonda tutunan elementlerin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bu amaçla 0,5 mg/L 'lik bakır çözeltisi kitosan-silika jel dolgulu kolondan geçirildi. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak 0,001 M - 0,005 M - 0,1 M HNO₃, 0,001 M - 0,005 M - 0,1 M HCl ve 0,001 M - 0,005 M - 0,1 M EDTA çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırıldı. Sonuçlar Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 'de verilmiştir. Aynı şekilde 0,2 mg/L 'lik bakır çözeltisi kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirildi. Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak 0,005 M - 0,05 M - 0,1 M HNO₃, 0,005 M - 0,05 M - 0,1 M HCl ve 0,005 M - 0,05 M - 0,1 M EDTA çözeltileri kullanıldı ve geri kazanma değerlerine olan etkileri araştırıldı. Sonuçlar Şekil 3.12 ve Şekil 3.13 'de verilmiştir.

2.2.2.4. Örnek Akış Hızının Optimizasyonu

Çözelti içerisindeki bakır (II) iyonları kitosan -silika jel dolgulu kolon üzerinden geçerken adsorban üzerinde ve adsorban tanecikleri arasındaki boşluklarda tutunur. Örnek akış hızı bakır (II) iyonlarının tutunmasını sağlayacak kadar yavaş ve aynı zamanda aşırı süre kaybından kaçınacak kadar hızlı olmalıdır. Bu nedenle akış hızlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0,5 mg/L 'lik bakır çözeltisi akış hızı dakikada 0,80 - 0,95 - 1,0 - 1,20 - 1,40 - 1,50 ve 1,60 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır (II) iyonları 0,1 M EDTA ile elüe edildi. Sonuçlar Şekil 3.5 'de verilmiştir.

Kitosan- karbon nanotüp dolgulu kolondan ise 0,2 mg/L 'lik bakır çözeltisi akış hızı dakikada 0,80 - 0,95 - 1,1 - 1,21 - 1,35 - 1,48 - 1,62 mL olacak şekilde vakum yardımıyla kolondan geçirildi. Tutunan bakır (II) iyonları 0,1 M HNO₃ ile elüe edildi. Sonuçlar Şekil 3.14 'de verilmiştir.

2.2.2.5. Elüent Akış Hızının Optimizasyonu

Kolonda tutunan bakır (II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabilmesi için elüent akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Bu amaçla 0,5 mg/L 'lik bakır çözeltisi 1,5 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır (II) iyonları 0,1 M EDTA ile akış hızı dakikada 0,80 - 0,95 - 1,0 - 1,20 - 1,40 - 1,50 ve 1,60 mL olacak şekilde elüe edildi. Böylece optimum elüent akış hızı belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.6'da verilmiştir.

Kitosan- silika jel dolgulu kolonda yapılan denemeler aynı şekilde kitosan- karbon nanotüp dolgulu kolonda da gerçekleştirilmiştir. Optimum elüent akış hızı belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.15 'de verilmiştir.

2.2.2.6. pH Etkisi

Bakır (II) iyonunun kolondaki adsorban üzerinde tutunması ortamın pH' ına da bağlı olduğundan, bakır (II) iyonlarının kitosan-silika jel dolgulu kolon ile zenginleştirilmesi ve geri kazanma değerlerine pH' ının etkisi incelendi. Bu nedenle bakır (II) iyonlarını içeren model çözeltilerde pH 3,0–10,0 aralığında pH taraması yapıldı. Bu amaçla çalışılan elementin ara stok çözeltisinden model çözeltilere ilave edilerek 100 mL' ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri hazırlanan tampon çözeltiler ile ayarlandı.

Kolon, örnek çözeltisi geçirilmeden önce çalışılan pH' ının tamponu ile şartlandırıldı. Çözeltiler 1,5 mL/dk ve 1,35 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra 0,1 M EDTA ve 0,1 M HNO₃ ile elüe edildi. Geri kazanma değerleri hesaplandı.

Geri kazanma veriminin pH ile değişimi kitosan-silika jel dolgulu kolon için Şekil 3.7' de kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolon için Şekil 3.16' da verilmiştir.

2.2.2.7. Matris İyonlarının Etkisi

Yöntemin gerçek örneklerle uygulanması aşamasında, alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı eser metallerin, geliştirilen önderiştirme yöntemiyle zenginleştirilen analit iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve uygun pH' a ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. Elüe edilen bakır (II) iyonları alevli AAS ile tayin edilmiştir. Sonuçlar kitosan-silikajel dolgulu kolon için Çizelge 3.1' de kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolon için Çizelge 3.4' de verilmiştir.

2.2.2.8. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

Hazırlanan 0,005 ppm, 0,010 ppm, 0,25 ppm, 0,050 ppm, 0,100 ppm, 0,200 ppm, 0,300 ppm'lik standart bakır (II) çözeltilerin geliştirilen yeni önderiştirme yöntemi ile absorbanları ölçülerek, kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Numunedeki bakır iyonlarının absorbanı ölçülmüş, elde edilen absorbansa karşılık gelen bakır iyonu konsantrasyonu kalibrasyon eğrisi yardımıyla tayin edilmiştir. Farklı zamanlarda yapılan deneylerde her bir deneyden önce ayrı bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon grafiklerine örnek olarak Şekil 3.8 ve Şekil 3.17 verilmiştir.

Gözlenebilme sınırının (G.S.) tayini için 5 paralel kör örneğe geliştirilen yöntem uygulandı. Standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Sonuçlar aşağıda verilen formüllere göre hesaplanmıştır.

$$LOD = \frac{3 \times S_{k\ddot{o}r}}{m} \quad (2.3)$$

$$LOQ = \frac{10 \times S_{k\ddot{o}r}}{m} \quad (2.4)$$

$$S_m = \bar{S}_{k\ddot{o}r} + 3 \cdot s_{k\ddot{o}r} \quad (2.5)$$

$$C_m = \frac{S_m - \bar{S}_{k\ddot{o}r}}{m} \quad (2.6)$$

$\bar{S}_{k\ddot{o}r}$: K r sinyallerin ortalaması

$S_{k\ddot{o}r}$: K r standart sapma

S_m : En k    k analit sinyali

C_m : En k    k analit derişimi

m : eğim

LOD :Algılama Sınırı (Limit of Detection)

LOQ :Kantitatif  l me Sınırı (Limit of Quantitative Measurement)

Zenginleştirme Faktörünün tayini için, 0,003-0,004-0,005 ppm'lik     lti ler peristaltik pompa yardımıyla akışa enjeksiyon sistemine verildi. Bakır iyonlarını elüe etmek için 0,1M EDTA ve 0,1 M HNO₃     ltisi 1,5 mL/dk ve 1,35 mL/dk akış hızında kolondan geçirilerek bakır iyonları elüe edildi. Elüe edilen bakır (II) iyonları geliştirilen   nderiştirme yöntemi ile tayin edilmiştir. Aynı zamanda 5-10-15-20-25 ppm' lik     lti ler hazırlandı. Hazırlanan     lti lerdeki bakır konsantrasyonu FAAS' de tayin edildi.

Sızıdırma kapasitesinin tayini için, 100 mL' lik balon jodede 1 ppm' lik bakır (II)     ltisi hazırlandı. Hazırlanan     lti  iki farklı kolondan uygun akış hızında geçirilerek bakır iyonları sorbe edildi.

2.2.2.9. Doğal Su  rneğinde Bakır (II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini

TS EN ISO 5667 su kalitesi, numune alma, saklama, taşıma, muhafaza kurallarına uygun olarak su  rneği alındı. Gediz Nehrinden alınan su örneğine geliştirilen yöntem uygulandı. Hazırlanan  rnek kolondan geçirildi ve uygun el  ent ile elüe edildi. Aynı  rnek FAAS ile de paralel olarak analizlendi. Kitosan-silika jel dolgulu kolon ile yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar  izelge 3.2' de, kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolon ile yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar  izelge 3.5' de verilmektedir.

2.2.2.10. Standart Referans Madde (EnivroMat EP-L-2 CRM) Analizi

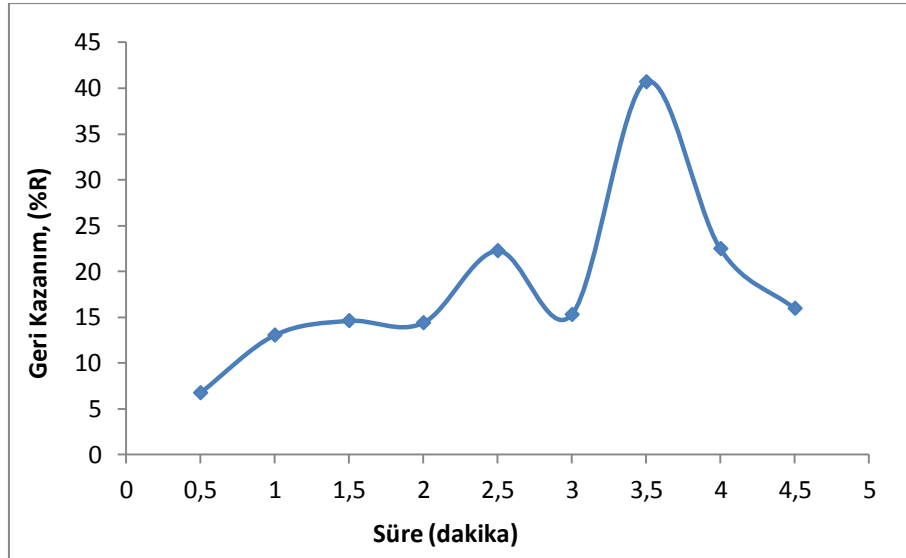
Kitosan-silika jel dolgulu kolon ile geliştirilen önderiştirme yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla yöntem standart referans maddeye (EnivroMat EP-L-2 CRM) uygulandı. Bu amaçla standart referans madde saf su ile 10 kat seyreltildi. Örnek hacmi 20,0 mL olmak üzere 1,5 mL/dk ve 1,35mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan bakır (II) iyonları 0,1 M EDTA ve 0,1 M HNO₃ ile elüe edildi. Elüe edilen bakır (II) iyonları geliştirilen önderiştirme yöntemiyle AAS' de tayin edildi. Çalışmanın sonuçları Çizelge 3.3' de verilmiştir. Aynı şekilde kitosan- karbon nanotüp dolgulu kolon ile de geliştirilen ön deriştirme yönteminin doğruluğunun test edilmesi amacı ile yöntem standart referans maddeye uygulandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6' da verilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Kitosan-Silika jel Dolgulu Mini Kolon ile Gerçekleştirilen Denemelerde Elde Edilen Sonuçlar

3.1.1. Örnek Yükleme Zamanı Etkisi

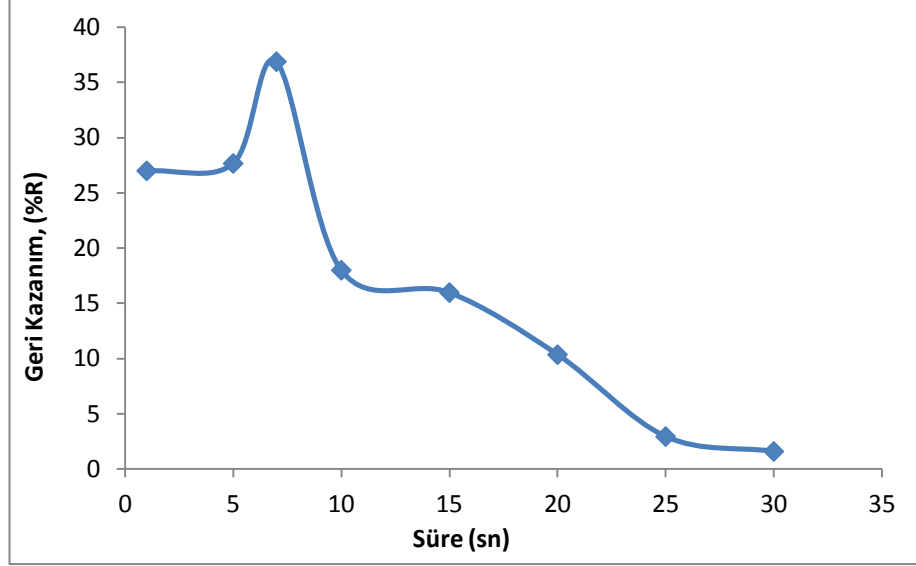
Bölüm 2.2.2.1'de anlatıldığı gibi örnek yükleme zamanının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.1 'de gösterilmiştir. Bakır metalinin kitosan-silikajel dolgulu kolona yüklenmesi için en uygun süre 3,5 dakika olarak belirlendi.



Şekil 3.1 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Yükleme Zamanının Etkisi

3.1.2. Elüent Yükleme Zamanı Etkisi

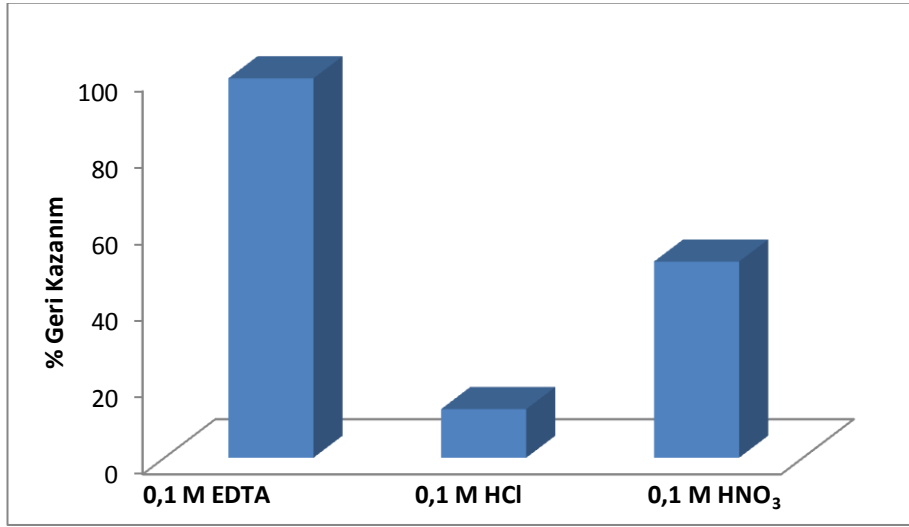
Bölüm 2.2.2.2 'de anlatıldığı gibi elüent yükleme zamanının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2 'de gösterilmiştir. Uygun elüentin kitosan-silikajel dolgulu kolona yüklenmesi için en uygun süre 7 saniye olarak belirlendi.



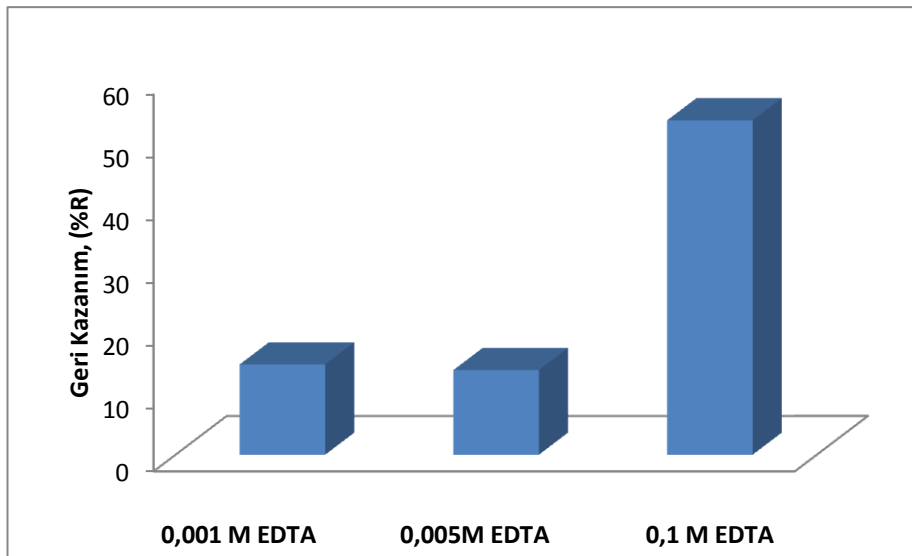
Şekil 3.2 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Yükleme Zamanı Etkisi

3.1.3. Elüent Türü ve Konsantrasyonun Etkisi

Adsorban dolgulu kolonda tutunan elementlerin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bölüm 2.2.2.3'de anlatıldığı gibi elüent türü ve konsantrasyonun etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 'de gösterilmiştir. Kitosan –Silikajel dolgulu kolona yüklenen bakır çözeltisini elüsyonu için 0,1 M EDTA çözeltisi belirlendi.



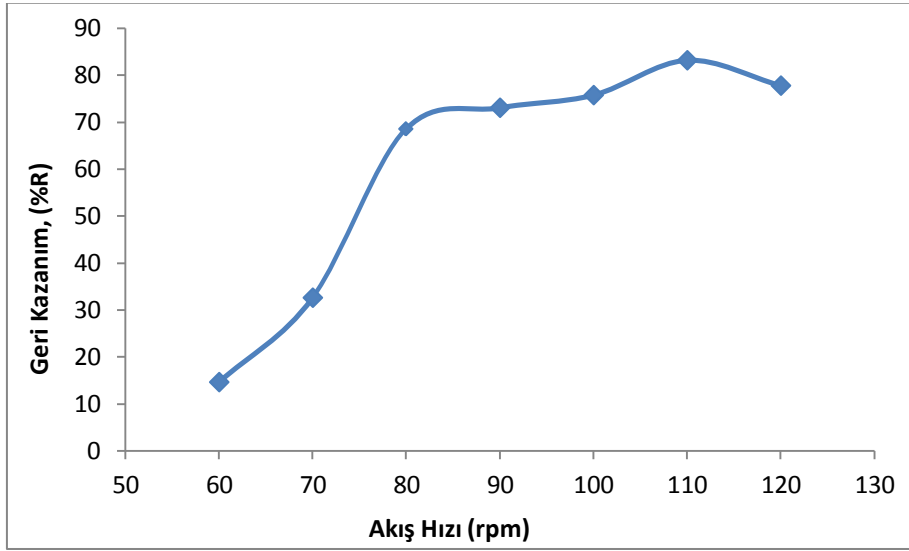
Şekil 3.3 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Türünün Etkisi



Şekil 3.4 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Konsantrasyonunun Etkisi

3.1.4. Örnek Akış Hızının Etkisi

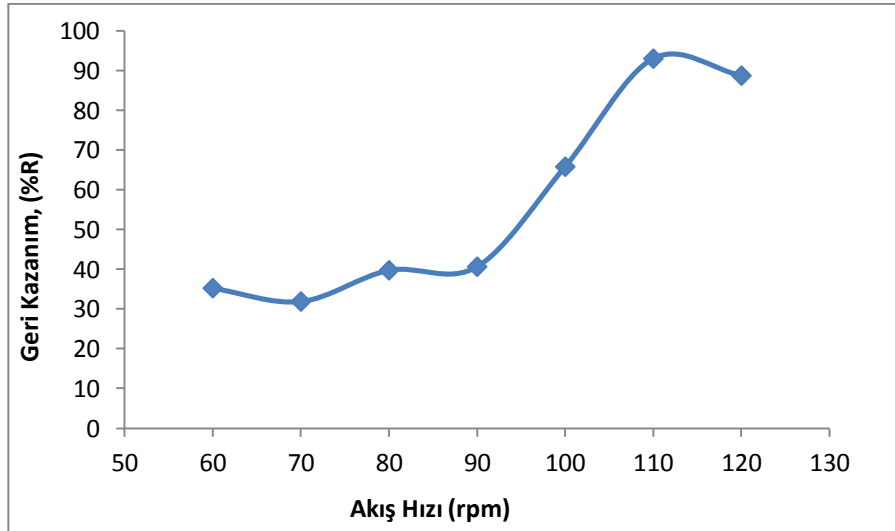
Bölüm 2.2.2.4'de anlatıldığı gibi örnek akış hızının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5 'de gösterilmiştir. Optimum geri kazanma değeri akış hızı 1,5 mL/dk 110 rpm olarak belirlendi.



Şekil 3.5 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi

3.1.5. Elüent Akış Hızının Etkisi

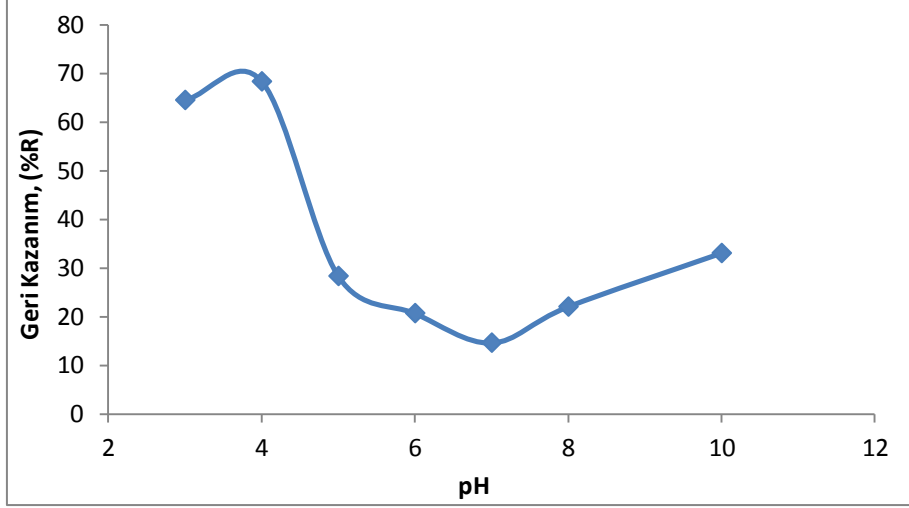
Bölüm 2.2.2.5 'de anlatıldığı gibi elüent akış hızının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.6 'da gösterilmiştir. Optimum geri kazanma değeri akış hızı 1,5 mL/dk 110 rpm olarak belirlendi.



Şekil 3.6 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Akış Hızının Etkisi

3.1.6. pH Etkisi

Bölüm 2.2.2.6 'de anlatıldığı gibi elüent akış hızının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.7 'de gösterilmiştir Optimum geri kazanma değeri pH 4,0'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 4,0'de devam edilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 3.7 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına pH Etkisi

3.1.7. Matriks İyonlarının Etkisi

Bölüm 2.2.2.7 'de anlatıldığı gibi matriks iyonların etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1 'de gösterilmiştir.

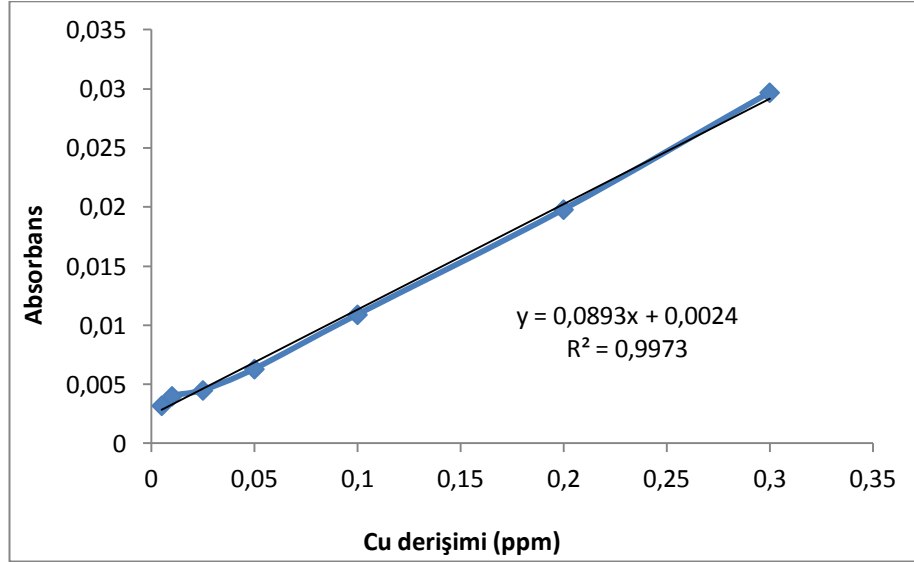
Çizelge 3.1 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi

İyon	Derişim (mg/L)	Eklendiği Madde	Geri Kazanım, (%R)
			Cu ²⁺
K ⁺	50,0	KCl	72 ± 1
Na ⁺	50,0	NaCl	70 ± 1
Ca ²⁺	50,0	CaCl ₂ .2H ₂ O	94 ± 1
Ni ²⁺	50,0	NiSO ₄ .6H ₂ O	74 ± 1
Zn ²⁺	50,0	ZnSO ₄ .7H ₂ O	86 ± 1
Pb ²⁺	50,0	Pb(NO ₃) ₂	70 ± 1

3.1.8. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

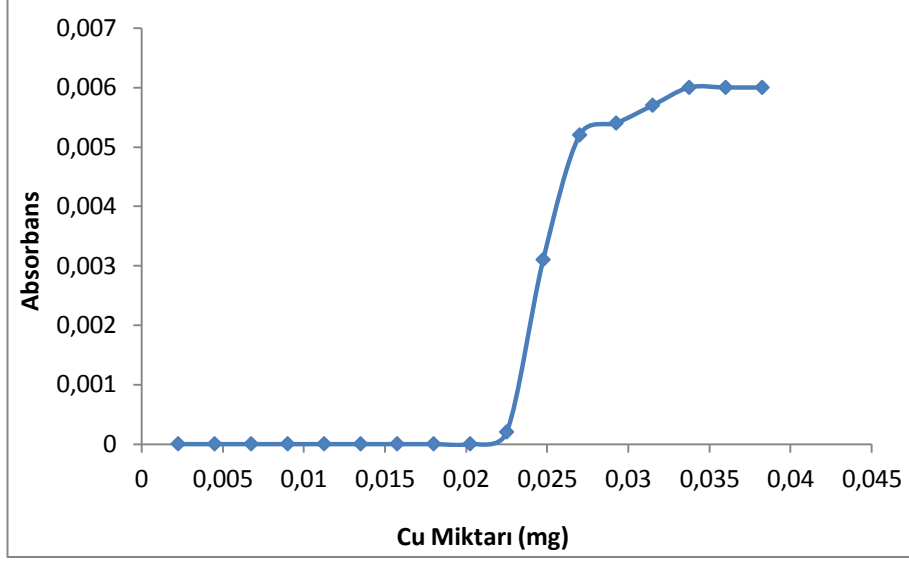
Tayin edilen analitin gözlenebilme sınır değeri $Sm = \bar{S}_{k\ddot{o}r} + 3 \cdot s_{k\ddot{o}r}$ hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemde, bakır (II) iyonun gözlenebilme sınırı 0,00206 mg/L olarak bulunmuştur. Algılama Sınırı (LOD) 0,0074 mg/L, Kantitatif Ölçme Sınırı (LOQ) 0,077 mg/L olarak hesaplanmıştır. En düşük analit derişimi, 0,01875 mg/L olarak bulunmuştur.

Zenginleştirme Faktörünün tayini için önderiştirme ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğiminin önderiştirme olmadan FAAS ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğiminin oranından zenginleştirme faktörü hesaplanmıştır. Geliştirilen bu yeni yöntemde bakır (II) iyonunun zenginleştirme faktörü 23 mg/L olarak bulunmuştur. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.8 ' de verilmiştir.



Şekil 3.8 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Bakır (II) için Kalibrasyon Grafiği

Sızdırma kapasitesinin tayini için, 1 ppm'lik bakır çözeltisi yeni hazırlanan kitosan-silika jel dolgulu kolondan 2,25 mL/ 1,5 dk akış hızında geçirilerek bakır iyonları sorbe edildi. Sızdırma kapasitesi 0,02 mg olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.9' da verilmiştir.



Şekil 3.9 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonun Sızdırma Kapasitesi

3.1.9. Doğal Su Örneğinin Bakır (II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini

Gediz Nehrinden alınan su örneği geliştirilen yöntem ve buna paralel olarak FAAS ile analizlendi. Sonuçlar Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Gediz Nehrindeki Bakır (II) İyonlarının Geri Kazanılması

Örnek adı	Akışa enjeksiyon yöntemi ile bulunan bakır (II) miktarı ($\mu\text{g/L}$)	FAAS yöntemi ile bulunan bakır (II) miktarı ($\mu\text{g/L}$)
Gediz Nehri Suyu	$50,000 \pm 0,004$	$46,900 \pm 0,004$

Ölçümler 4 kez tekrarlanmıştır. (n=4)

3.1.10. Standart Referans Madde (EnivroMat EP-L-2 CRM) Analizi

Bir adet sertifikalı sediment standart referans madde (EnivroMat EP-L-2 CRM) istenilen oranda (1:10) seyreltilip geliştirilen ön derişirme yöntemi uygulandıktan sonra analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.3 'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Kitosan-Silika jel Dolgulu Kolonda Standart Referans Madde Analiz Sonuçları

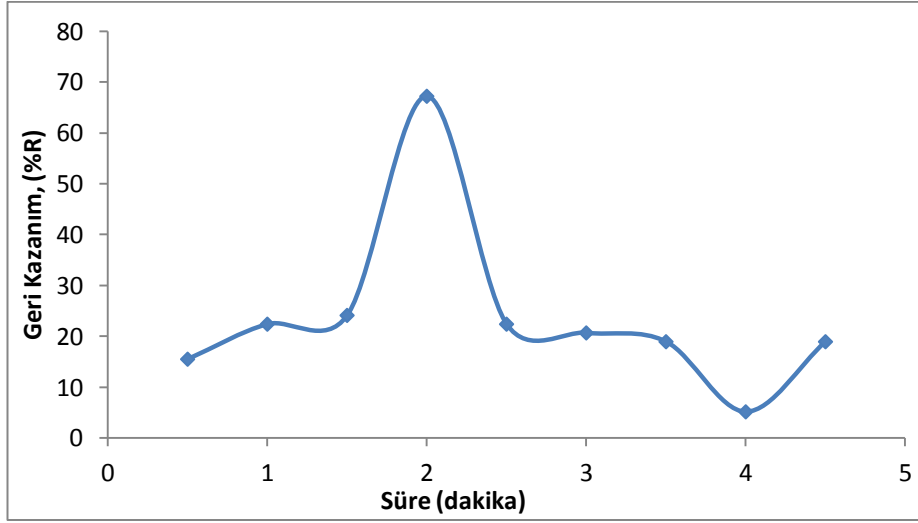
Analit	Sertifikalı değer (mg/L)	Bulunan değer (mg/L)	% Bağıl Hata *
Cu	0,016 ± 0,002	0,0147	-8,1

* % Bağıl Hata = [(Bulunan Değer – Sertifikalı Değer) / Sertifikalı Değer] X 100

3.2. Kitosan-Karbon Nanotüp Dolgulu Mini Kolon ile Gerçekleştirilen Denemelerde Elde Edilen Sonuçlar

3.2.1. Örnek Yükleme Zamanı Etkisi

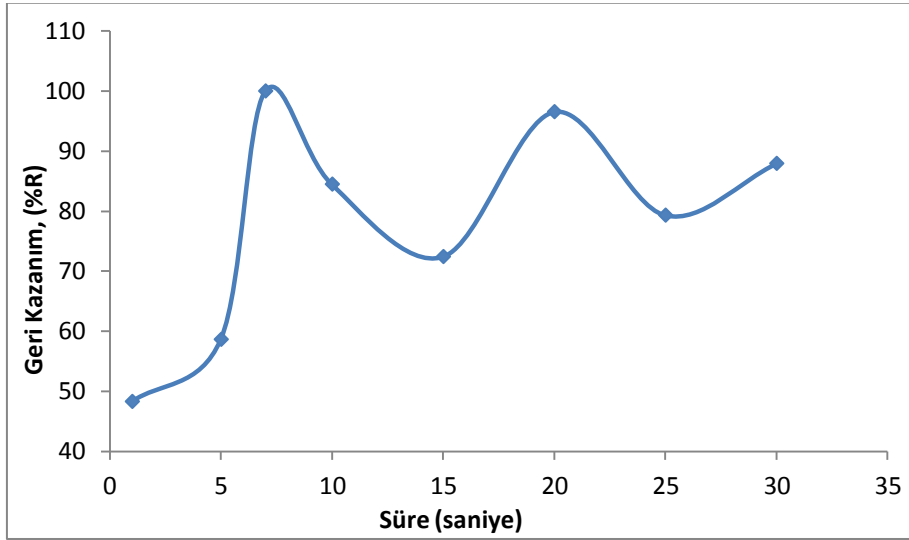
Bölüm 2.2.2.1 'de anlatıldığı gibi örnek yükleme zamanının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.10 'da gösterilmiştir. Bakır metalinin kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolona yüklenmesi için en uygun süre 2,0 dakika olarak belirlendi.



Şekil 3.10 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Yükleme Zamanının Etkisi

3.2.2. Elüent Yükleme Zamanı Etkisi

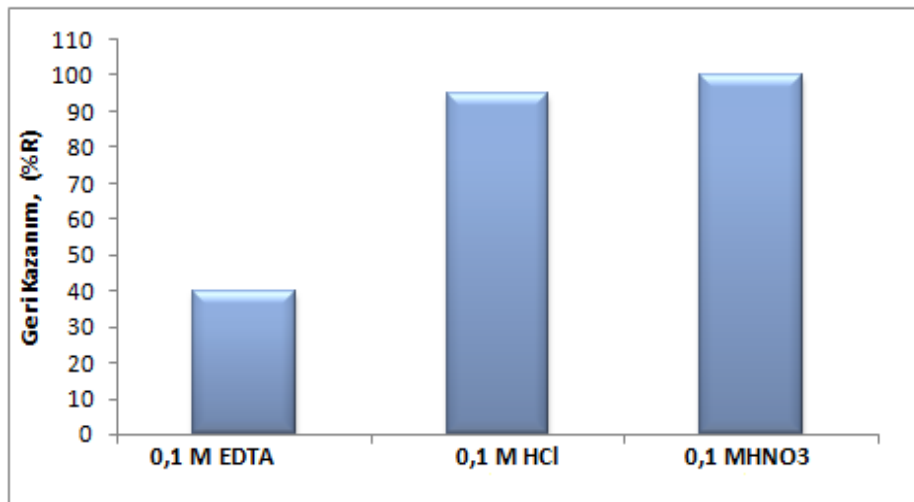
Bölüm 2.2.2.2 'de anlatıldığı gibi elüent yükleme zamanının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.11 'de gösterilmiştir. Uygun elüentin kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolona yüklenmesi için en uygun süre 7 saniye olarak belirlendi.



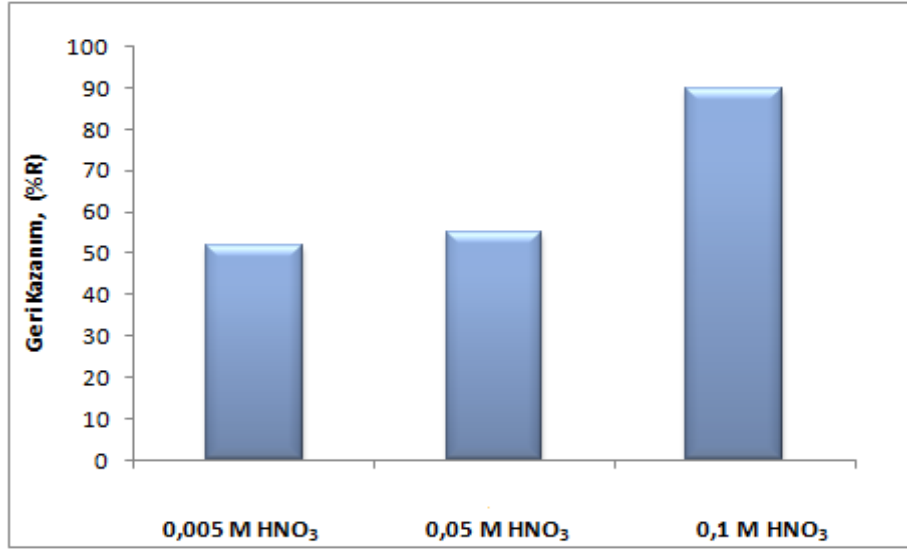
Şekil 3.11 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Yükleme Zamanının Etkisi

3.2.3. Elüent Türü ve Konsantrasyonun Etkisi

Adsorban dolgulu kolonda tutunan elementlerin kantitatif olarak geri kazanılması için uygun bir elüe edicinin kullanılması gerekir. Bölüm 2.2.2.3 'de anlatıldığı gibi elüent türü ve konsantrasyonun etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.12 'de gösterilmiştir. Kitosan –karbon nanotüp dolgulu kolona yüklenen bakır çözeltisini elüsyonu için 0,1 M HNO_3 çözeltisi belirlendi.



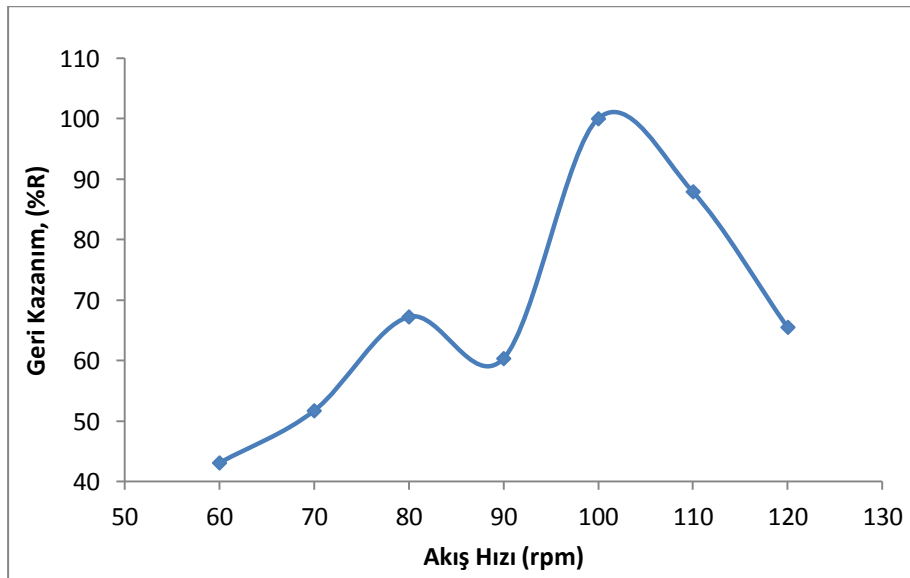
Şekil 3.12 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Türünün Etkisi



Şekil 3.13 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent konsantrasyonunun Etkisi

3.2.4. Örnek Akış Hızının Etkisi

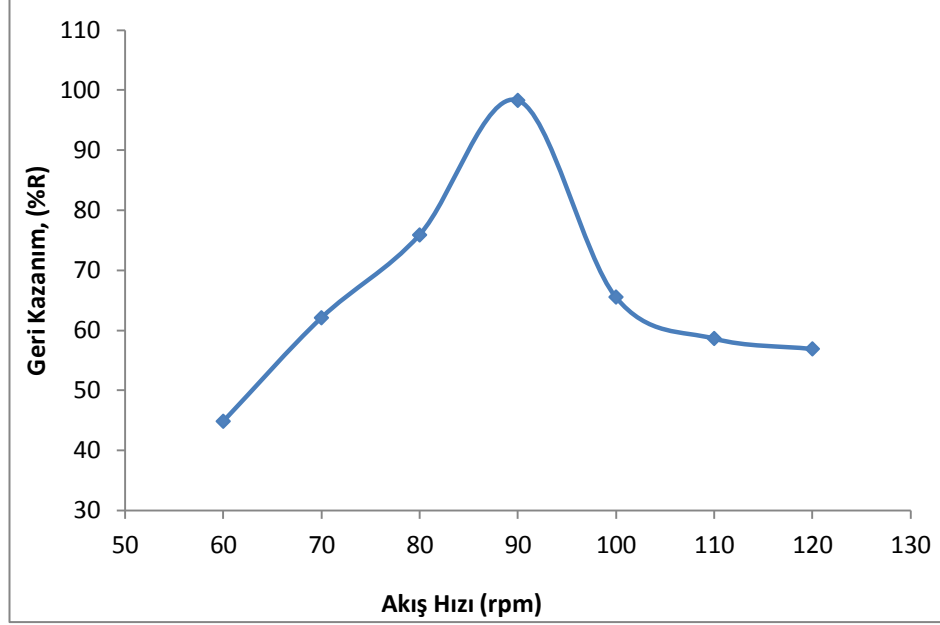
Bölüm 2.2.2.4 'de anlatıldığı gibi örnek akış hızının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.14 'de gösterilmiştir. Optimum geri kazanıma değeri akış hızı 1,35 mL/dk 100 rpm olarak belirlendi.



Şekil 3.14 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Örnek Akış Hızının Etkisi

3.2.5. Elüent Akış Hızının Optimizasyonu

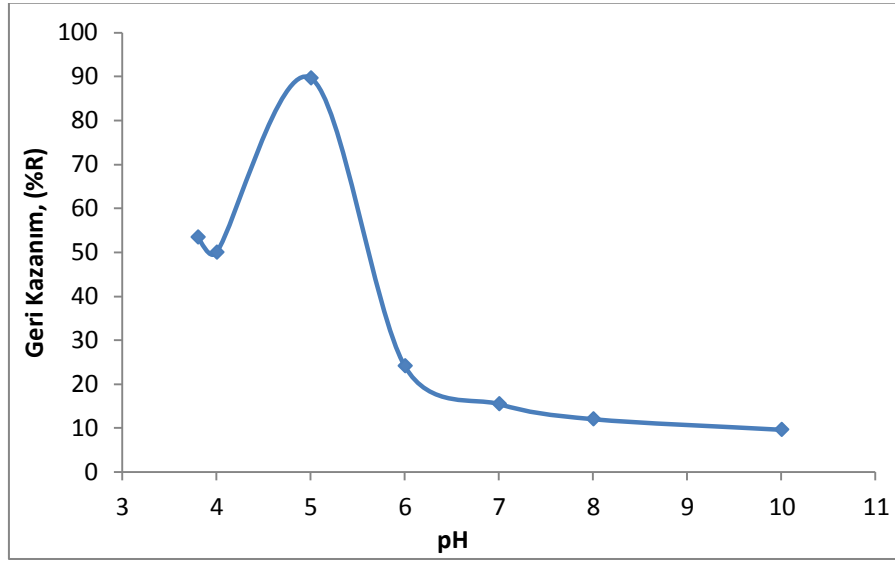
Bölüm 2.2.2.5 'de anlatıldığı gibi elüent akış hızının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.15 'de gösterilmiştir. Optimum geri kazanma değeri akış hızı 1,35 mL/dk 90 rpm olarak belirlendi.



Şekil 3.15 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Elüent Akış Hızının Etkisi

3.2.6. pH Etkisi

Bölüm 2.2.2.6 'de anlatıldığı gibi elüent akış hızının etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.16 'da gösterilmiştir. Optimum geri kazanma değeri pH 5,0'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonra yapılacak çalışmalara pH 5,0'de devam edilmesi uygun görülmüştür.



Şekil 3.16 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına pH Etkisi

3.2.7. Matriks İyonlarının Etkisi

Bölüm 2.2.2.7 'de anlatıldığı gibi matriks iyonların etkisini incelemek için denemeler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4' de gösterilmiştir.

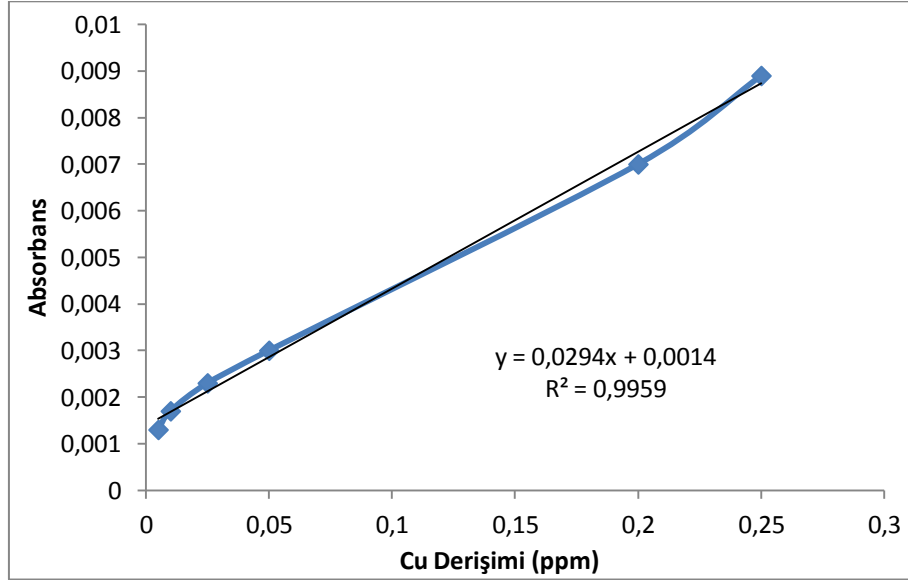
Çizelge 3.4 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakırın Geri Kazanılmasına Matriks İyonlarının Etkisi

İyon	Derişim (mg/L)	Eklendiği Madde	Geril Kazanım, (%R)
			Cu ²⁺
K ⁺	50,0	KCl	92 ± 1
Na ⁺	50,0	NaCl	79 ± 1
Ca ²⁺	50,0	CaCl ₂ .2H ₂ O	100 ± 1
Ni ²⁺	50,0	NiSO ₄ .6H ₂ O	71 ± 1
Zn ²⁺	50,0	ZnSO ₄ .7H ₂ O	90 ± 1
Pb ²⁺	50,0	Pb(NO ₃) ₂	87 ± 1

3.2.8. Analitik Parametrelerin Belirlenmesi

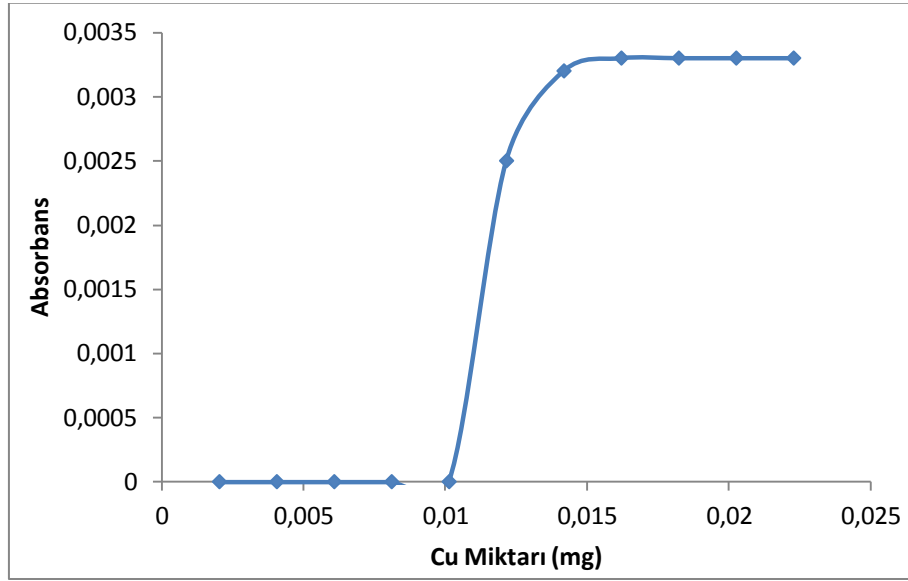
Tayin edilen analitin gözlenebilme sınır değeri $S_m = \bar{S}_{k\ddot{o}r} + 3 \cdot s_{k\ddot{o}r}$ hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemde, bakır (II) iyonun gözlenebilme sınırı 0,001 mg/L olarak bulunmuştur. Algılama Sınırı (LOD) 0,0013 mg/L, Kantitatif Ölçme Sınırı (LOQ) 0,0840 mg/L olarak hesaplanmıştır. En düşük analit derişimi, 0,0270 mg/L olarak bulunmuştur.

Zenginleştirme Faktörünün tayini için ön deriştirme ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğiminin önderiştirme olmadan FAAS ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğiminin oranından zenginleştirme faktörü hesaplanmıştır. Geliştirilen bu yeni yöntemde bakır (II) iyonunun zenginleştirme faktörü 19,2 olarak bulunmuştur. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.17 'de verilmiştir.



Şekil 3.17 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Bakır (II) için Kalibrasyon Grafiği

Sızdırma kapasitesinin tayini için, 1 ppm'lik bakır çözeltisi yeni hazırlanan kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolondan 2,025 mL/ 1,5 dk akış hızında geçirilerek bakır iyonları sorbe edildi. Sızdırma kapasitesi 0,01 mg olarak bulundu. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.18 'de verilmiştir.



Şekil 3.18 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonun Sızdırma Kapasitesi

3.2.9. Doğal Su Örneğinin Bakır (II) Derişiminin Geliştirilen Yöntem Kullanılarak Tayini

Gediz Nehrinden alınan su örneği geliştirilen yöntem ve buna paralel olarak FAAS ile analizlendi. Sonuçlar Çizelge 3.5 'de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Gediz Nehrindeki Bakır(II) İyonlarının Geri Kazanılması

Örnek adı	Akışa enjeksiyon yöntemi ile bulunan bakır (II) miktarı (µg/L)	FAAS yöntemi ile bulunan bakır (II) miktarı (µg/L)
Gediz Nehri Suyu	88,000 ± 0,004	87,500 ± 0,004

Ölçümler 4 kez tekrarlanmıştır. (n=4)

3.2.10. Standart Referans Madde (EnviroMat EP-L-2 CRM) Analizi

Bir adet sertifikalı sediment standart referans madde (EnviroMat EP-L-2 CRM) istenilen oranda (1:10) seyreltilip geliştirilen ön derişirme yöntemi uygulandıktan sonra analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.6 'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Kitosan-Karbon nanotüp Dolgulu Kolonda Standart Referans Madde Analiz Sonuçları

Analit	Sertifikalı değer (mg/L)	Bulunan değer (mg/L)	% Bağıl Hata *
Cu	0,016 ± 0,002	0,017	6,25

* % Bağıl Hata = [(Bulunan Değer – Sertifikalı Değer) / Sertifikalı Değer] X 100

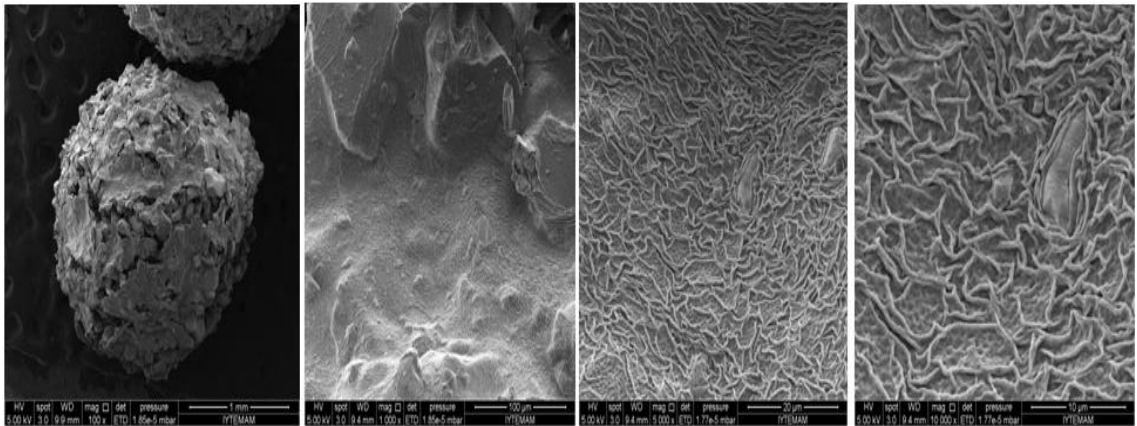
3.3. SEM ve TGA Analizi

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

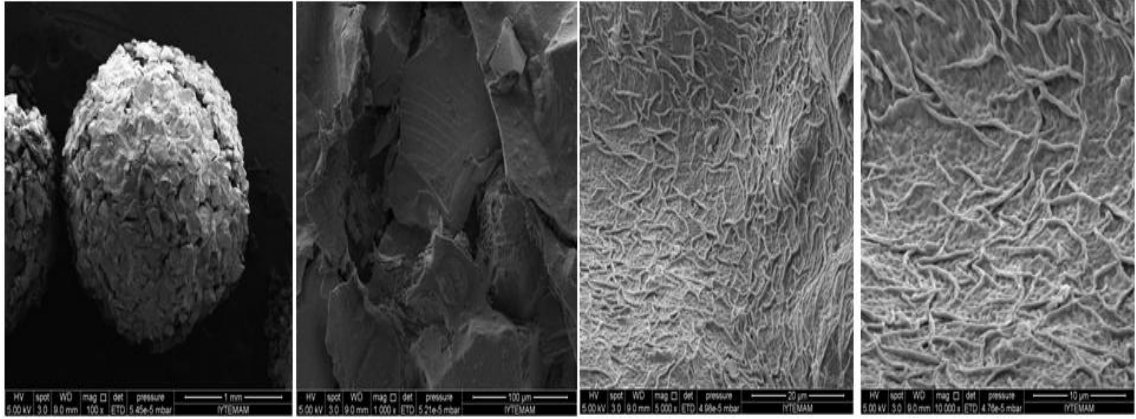
Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Çalışmalarda mini kolon dolgu materyali olarak kullanılmak üzere sentezlenen kitosan- silika jel ve kitosan- karbon nanotüp boncukların taramalı elektron mikroskopunda görüntüleri alınmıştır. Sentezlenen boncukların herhangi bir deneysel işlem görmemiş, bakır adsorplanmış ve desorbe edilmiş olmak üzere üç farklı SEM görüntüleri alınmıştır. Sırasıyla 1mm, 100µm, 20µm ve 10µm olmak üzere dört farklı boyutta görüntüler alınmıştır.

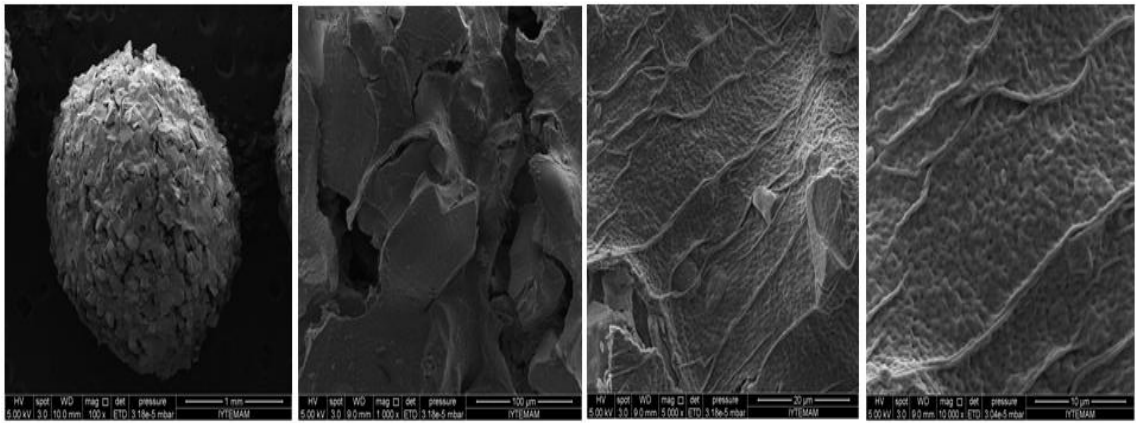
Elde edilen sonuçlar kitosan- silika jel boncukları için Şekil 3.19, Şekil 3.20 ve Şekil 3.21 'de kitosan- karbon nanotüp için Şekil 3.22, Şekil 3.23 ve Şekil 3.24 'de verilmiştir.



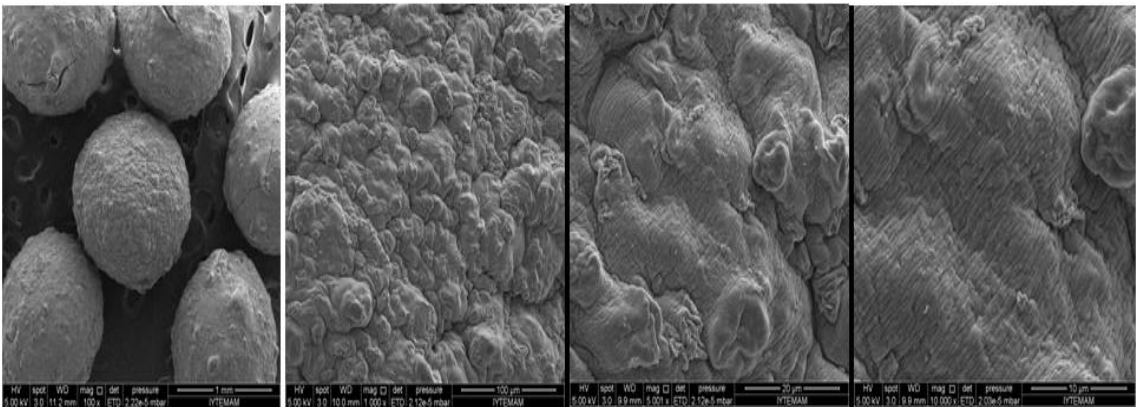
Şekil 3.19 İşlem Görmemiş Kitosan – Silika Jel Boncukları SEM Görüntüsü



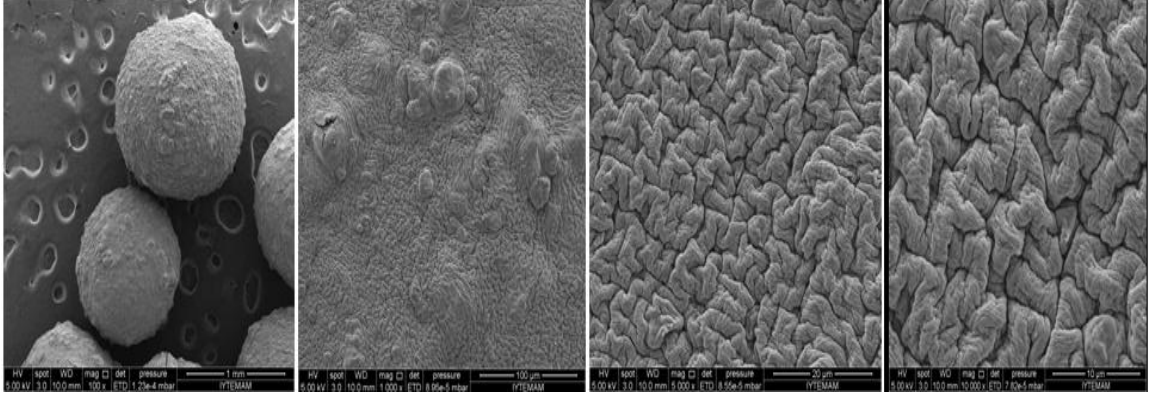
Şekil 3.20 Bakır Adsorplanmış Kitosan – Silika Jel Boncukları SEM Görüntüsü



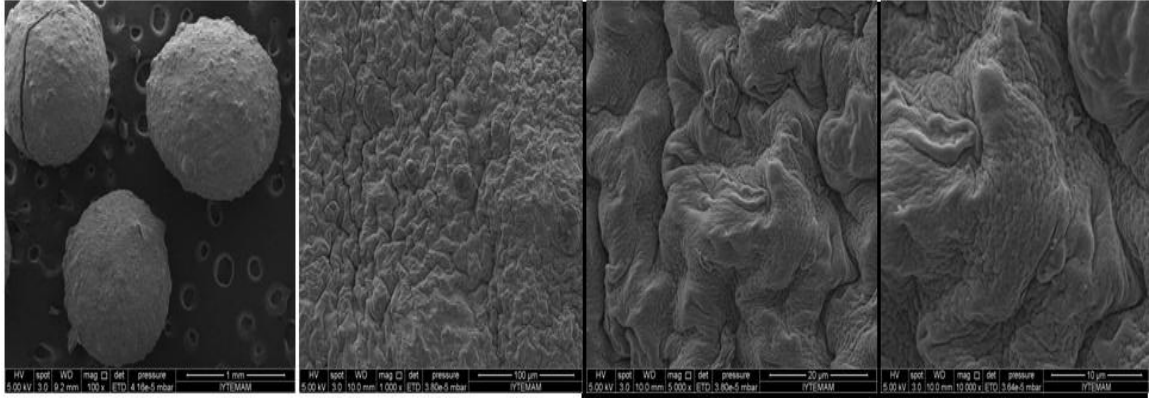
Şekil 3.21 Desorbe Edilmiş Kitosan – Silika Jel Boncukları SEM Görüntüsü



Şekil 3.22 İşlem Görmemiş Kitosan – Karbon nanotüp Boncukları SEM Görüntüsü



Şekil 3.23 Bakır Adsorplanmış Kitosan – Karbon nanotüp Boncukları SEM Görüntüsü

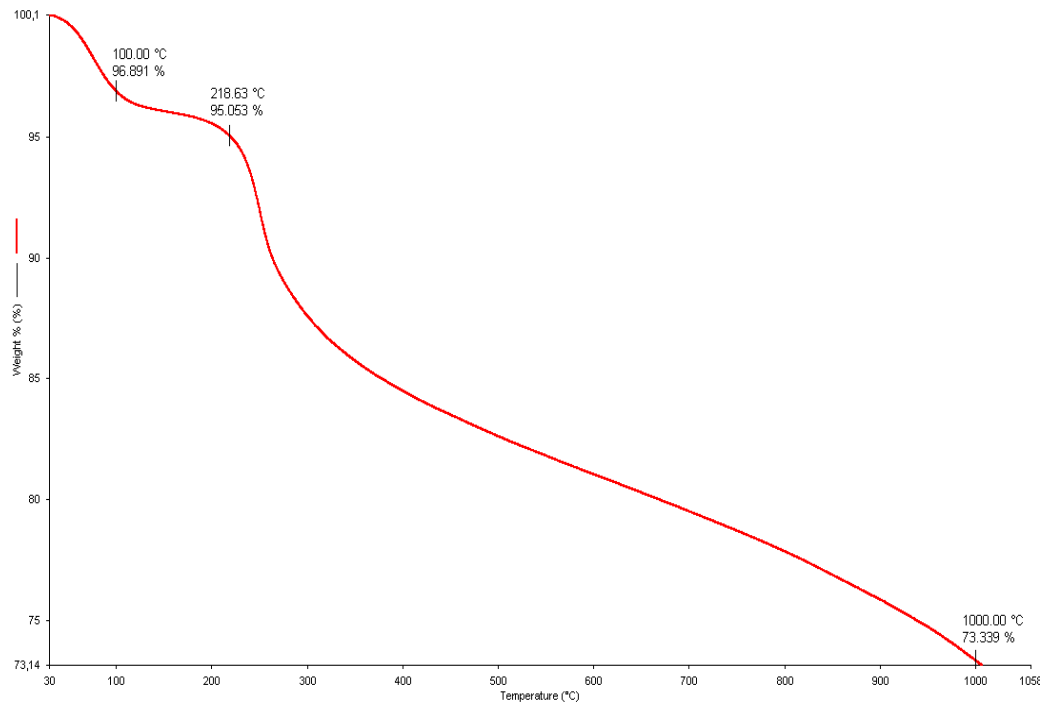


Şekil 3.24 Desorbe Edilmiş Kitosan – Karbon nanotüp Boncukları SEM Görüntüsü

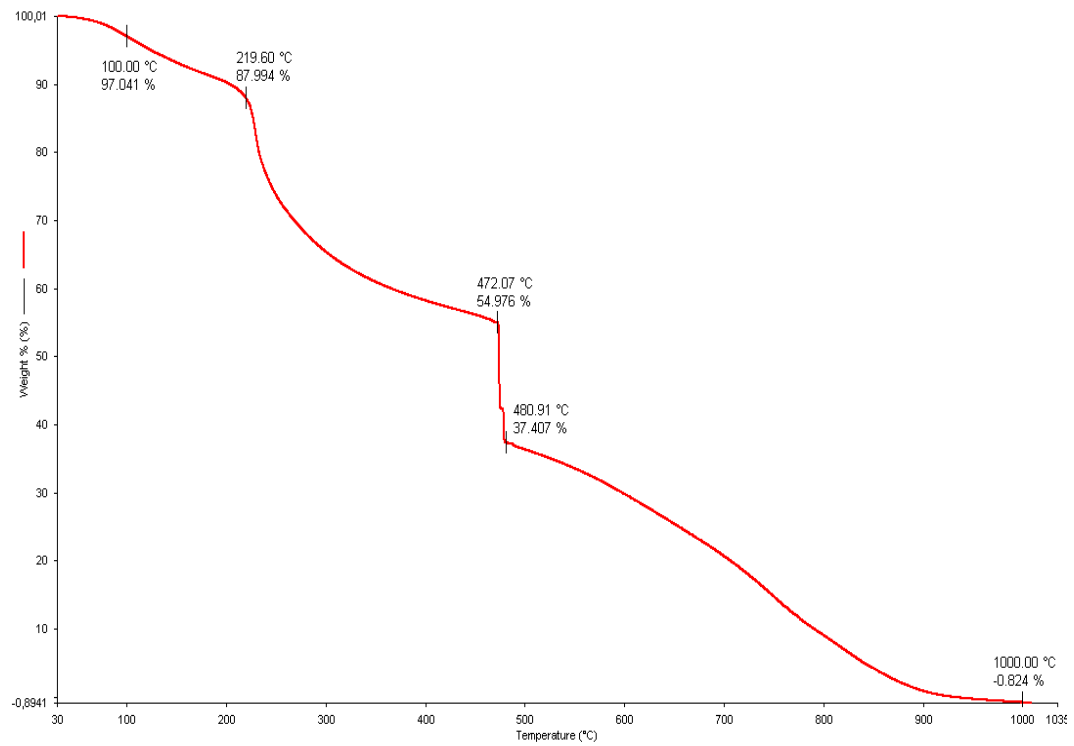
Termogravimetrik Analiz (TGA), ağırlığın yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örneklerle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir.

Çalışmalarda mini kolon dolgu materyali olarak kullanılmak üzere sentezlenen kitosan- silika jel ve kitosan- karbon nanotüp boncukların termogravimetrik analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kitosan- silika jel için Şekil 3.25 'de kitosan- karbon nanotüp için Şekil 3.26 'da verilmiştir.



Şekil 3.25 Kitosan- Silika jel Boncukları için TGA Analizi



Şekil 3.26 Kitosan- Karbon nanotüp Boncukları için TGA Analizi

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi çok sayıda elementin tayininde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bununla birlikte genellikle düşük konsantrasyondaki elementlerin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile tayininde düşük duyarlık ve matriks girişimleri nedeniyle ayırma ve önderiştirme adımlarına ihtiyaç duyulur. Kesikli yöntemlerde analit önderiştirmesi ve matriks ayırması zaman ve reaktif kaybına neden olur.

Akışa enjeksiyon hat üstü analit önderiştirme tekniği atomik absorpsiyon spektrometresinin duyarlık ve seçimliliğini etkin olarak arttıran güçlü bir tekniktir. Akışa enjeksiyon analiz yöntemi (FIA) ekonomik, hızlı ve çok çeşitli örneğe kolayca uygulanabilmesi nedeniyle son yıllarda oldukça fazla ilgi görmektedir.

Bu çalışmada, yeni bir önderiştirme yöntemi geliştirilerek bakır (II) iyonlarının tayin öncesi zenginleştirilmesi ve yöntemin optimizasyonu için bazı analitik parametreler incelenmiştir. Çözeltide bulunan bakır (II) iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile kantitatif olarak tayin edilmistir.

Geliştirilen bu zenginleştirme yönteminde incelenen analitik parametreler; ortamın pH'sı, elüent türü ve konsantrasyonu, örnek ve elüent akış hızı, örnek ve elüent yükleme zamanı, matriks iyonlarının etkileridir. Geri kazanma (%R) değeri yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçü olarak kullanıldı. Geri kazanma değeri; tayin ile bulunan derişimin teorik olarak hesaplanan derişime oranının yüzdesi olarak ifadesidir.

Çalışmalarda analitin kolonda tutunması ortamın pH'sına bağlı olduğundan, analitimizin kolonda tutunması için pH'nın etkisi incelendi. Bunun için analit metalini ihtiva eden model çözeltilerde 3,0-10,0 aralığındaki pH değerleri çalışıldı. Geri kazanma değerlerinin pH ile değişimi kullanılan adsorbana göre değişiklik göstermiştir. Kitosan- silika jel boncukları için Şekil 3.7' de, kitosan- karbon nanotüp boncukları için pH etkisi Şekil 3.16' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH 4,0 ve 5,0'de bakır (II) iyonları kantitatif olarak geri kazanılmıştır.

Çalışmamızda incelenen bakır (II) iyonlarının geri kazanma verimlerine elüent türü ve konsantrasyonunun etkisi, örnek ve elüent akış hızı ve yükleme zamanı incelenmiştir. Model çözeltinin pH'sı 7,0'ye ayarlandıktan sonra kitosan-silika jel ve kitosan-karbon nanotüp dolgulu kolondan geçirilerek zenginleştirme işlemi uygulandı.

Elüsyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla elüe edici olarak farklı derişimlerde EDTA, HCl ve HNO_3 çözeltileri hazırlandı. Elüsyon işlemi kitosan-silika jel boncuklar için 0,1 M EDTA, kitosan-karbon nanotüp boncuklar için 0,1 M HNO_3 ile geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu gözlenmiştir. HCl ile yapılan elüsyon işleminde ise kantitatif değerler elde edilememiştir.

Geliştirilen zenginleştirme yönteminin verimliliği açısından örneğin analize hazırlanması için gereken sürenin kısa olması şüphesiz tartışılmaz bir gerçektir.

Yöntemin uygulama basamaklarında en zaman alıcı kısım örneğin kolondan geçme ve elüe edilme zamanıdır. Bu sürelerin uzunluğu yöntemin performansı ile doğrudan ilgilidir. Bu amaçla optimum şartlarda hazırlanan model çözeltiler 0,5 – 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 – 3,5 – 4 – 4,5 dakika arasında değişen zamanda kolondan geçirildi. Akış hızı 1,0–2,0 mL/dk arasında analit iyonları kantitatif olarak geri kazanılırken, diğer akış hızlarında bakır (II) iyonları kolonda kantitatif değerde tutunamamıştır. Optimum geri kazanma değeri ise kitosan- silika jel dolgulu kolonda akış hızı 1,5 mL/dk, kitosan- karbon nanotüp dolgulu kolonda ise akış hızı 1,35 mL/dk olduğu zaman elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntem model çözelti ortamından eser düzeydeki bakır (II) iyonlarının geri kazanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fakat tayin edilecek olan elementin bulunduğu ortam model çözelti ortamından farklı olarak girişim yapan türler içermektedir. Musluk suyu ve göl suyu bile K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi girişim yapıcı türler içermektedir.

Bu nedenle alevli AAS ile tayinlerde girişim yaptığı düşünülen ve ortamda bulunabilecek doğal su örneklerinin temel bileşenlerinden olan bazı eser metallerin, geliştirilen yeni yöntem ile zenginleştirilen bakır (II) iyonlarının geri kazanma değerlerine olan etkisi araştırıldı. Girişim yaptığı düşünülen bu türler model çözeltilere eklenmiş ve uygun pH'a ayarlandıktan sonra kolondan geçirilmiştir. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} iyonlarının oluşturduğu matriks ortamının analitlerin geri kazanma değerleri üzerine etkisi incelenmiş ve eklenen matriks iyonları ortamında analit geri kazanma değerlerinin kantitatif olduğu görülmüştür.

Gözlenebilme sınırının tayini için analit iyonlarına geliştirilen yöntem uygulandı. Standartlara karşı alevli AAS ile derişim değerleri tayin edildi. Gözlenebilme sınırı değeri bakır (II) iyonu için kitosan- silika jel dolgulu kolonda 0,002 mg/L, kitosan – karbon nanotüp dolgulu kolonda yapılan analizlerde 0,001 mg/L olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğunu test etme amacı ile doğal su örneklerine ekleme yapıldı. Her iki kolon için de sonuçlar Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.5 'de verilmiştir. Model çözelti ortamında geliştirilen zenginleştirme yönteminin analitiksel değerlendirilmesi aşamasında geliştirilen yöntemin doğruluğunu incelemek amacıyla standart referans madde örneğinde bakır (II) iyonunun tayini yapıldı. Her iki kolonla gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.6' da verilmiştir.

Geliştirilen yöntemle eser düzeyde bulunan bakır (II) iyonları bulundukları ortamdaki daha düşük bir ortama alınarak zenginleştirilmiş, bozucu ortam bileşenlerinden (matriks) de bu sayede kurtarılarak ayrılmışlardır. Geliştirilen yöntem farklı iki adsorbanla hazırlanan kolonlara uygulanarak yönteme zenginlik katılmıştır.

5. KAYNAKLAR

1. Aydemir, T., 2011, Doğal Adsorbent Olarak Kitosan Kullanılarak Atık Sulardan Nikel (+2) ve Kadmiyum (+2) Arıtımı, Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi
2. Gündüz, T., 2002, Instrümental Analiz, Ankara
3. Henden, E., Ertaş, F.N., Gökçel, İ., 2000, Eser Analiz Yaz Okulu I, İzmir
4. Smyth, M.R., Vos, J.G., 1992, Analytical Voltammetry, Volume XXVII, School of Chemical Sciences Dublin City University, Dublin, Ireland.
5. <http://www.food-info.net/tr/metal/copper.htm> , 04.03.2013.
6. http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf , 08.03.2013.
7. <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm> , 17.03.2013.
8. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, A.T., 1998, "Principles Of Instrumental Analysis".- Fifth Edition-, Saunders Collegepublishing, USA.
9. Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1998, "Flow Injection Analysis" -Second Edition- Awiley Interscience Publication, USA.
10. Alkman, S., 1980, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Grafit Fırında (HGA-74) Atomlaşma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, H.U. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Beytepe, Ankara.
11. Marrodineanu, R. and Boiteux, H., 1965, Flame Spectroscopy, Willey, New York.
12. Kuş, S., 1994, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler, Fırat Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 12.
13. Ebdin, L., 1982, An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A Self Teaching Approach, Hayden, London,42–57
14. Gündüz, T., 1993, Instrümental Analiz, Ankara, Bilge Yayıncılık, 317–322
15. Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., 1997, Enstrümental Analiz İlkeleri, Ankara, Bilim Yayıncılık, 115–272, 673–695
16. Tokaloğlu, S., 1993, XAD-1180 Reçinesi ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
17. Oymak, T., 2003, Silikajel-Dimetilgloksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
18. Armağan, F., 2000, Kolonda Katı Faz Özütlemeye ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
19. Büyükpatri, E., 2000, Altın, Palladyum ve Platinin Amberlit XAD–7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
20. Tunçeli, A., 1998, Altın, Gümüş ve Palladyum'un AXAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara
21. Enstrümental Analiz Laboratuvar Notları, 2001, Erciyes Üniversitesi, Kayseri
22. Özdemir, N., 1999, Amberlit XAD-8 ile Dolgulu Bir Kolonda inorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
23. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181–203
24. Aygün, S., 1988, Atomik Spektroskopi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Böl., Trabzon.
25. Tek, S., 2005, Bakır İyonlarının Karmosin Kaplanmış XAD-16 Reçinesi Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
26. Karabulut, C.T., 2011, Çok Dişli Ligantlar Yardımıyla Eser Miktarındaki Fe ve Co İyonlarının Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrik Yöntemi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

27. Hazer, O., 2003, Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
28. Ender, E., 1993, Temel Üniversite Kimyası 2.cilt, 612-621, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
29. Özkan, B., 2002, İyon Degistirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr(VI) Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
30. Armagan, F., 2000, Kolonda Katı Faz Özütleme ile Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
31. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., 2001, Enstrümantal Analiz İlkeleri, pp. 157-158, 215-217, Bilim Yayıncılık, Ankara.
32. Sahan, S., Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Selat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri
33. Alfassi, Z.B., Wai, C.M., 1992, Preconcentration techniques for trace elements, CRC Pres Inc., USA.
34. Zolotov, Yu. A., Kuzmin, N.M., 1990, Preconcentration of trace elements, Elsevier Science Publisher B.V., Netherland.
35. İmamoğlu, M., 1996, Pirinç kabuğundan yapılmış aktif karbon üzerinde Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
36. Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, M.L., 1994, Fizikokimya, İstanbul.
37. Zolotov, Yu. A., 1978, Preconcentration in inorganic trace analysis, Pure&Appl. Chem., 50: 129-148.
38. Alpar, S.R., 1962, Kimyasal teknoloji, Cilt 1, 2.Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayını Sayı:971, Fen Fakültesi No:50, İstanbul.
39. Tanın, S., Gürgey, İ., 1987, Investigation of possibilities of the production of active carbon from rice hulls, Chim. Acta Turc., 15: 461-476.
40. Standen, A. (editor), 1967, Encyclopedia of chemical technologies, Kirk- Othmer, 2nd Edition, Vol:11, 871-899, Newyork.
41. Duran, C., 2000, Bazı eser elementlerin XAD-200 reçinesinde zenginleştirildikten sonra AAS ile analizleri, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
42. Thurman, E.M., Mills, M.S., 1998, Solid-phase extractions, John Wiley and Sons Inc., Newyork.
43. Duran, C., Şentuk, S.B., Gündoğdu, A., Bulut, V.N., Elçi, L., Soylak, M., Tüfekçi, M., Uygur, Y., 2007, Determination of some trace metals in environmental samples by flame AAS following solid phase extraction with amberlite XAD-2000 resin after complexing with 8-hydroxyquinoline, Chinese Journal of Chemistry, 25 (2): 196- 202.
44. İmamoğlu, M., 2003, Altın, palladyum ve bakırın modifiye silika jel ile zenginleştirme şartlarının araştırılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
45. Taşcıoğlu, S., 1992, Bor ve silis kimyası, Marmara Üniversitesi Yayın No:515, Fen Ed. Fak. Yayın No:27, İstanbul.
46. Scott, R.P.W., 1993, Silica gel and bonded phases, John Wiley & Sons, England.
47. Standen, A. (editor), 1967, Encyclopedia of chemical technologies, Kirk-Othmer, 2nd Edition, Vol:18, pp 46, Newyork.
48. Iler, R.K., 1979, The chemistry of silica, John Wiley & Sons, New York.
49. Legrand, A.P.(Editor), 1998, The surface properties of silicas, John Wiley & Sons, England.
50. Biernat, J.F., Konieczka, P., Tarbet, B.J., Bradshaw, J.S., Izatt, R.M., 1994, Complexing and chelating-agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species, Separa. Purifi. Methods, 23 (2): 77-348.
51. Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K., 2004, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, Talanta, 62: 1005–1028.
52. Terada, K., 1991, Preconcentration of trace elements by sorption, Analytical Science, 7: 187-198.

53. Voronkov, M.G., Vlasova, N.N., Pozhidaev, Yu. N., 2000, Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents, *Appl. Organometal. Chem.*, 14: 287-303.
54. Vansant, E.F., Van Der Voort, P., Vrancken, K.C., 1997, Characterization and chemical modification of the silica surface, Elsevier Sci. B.V., Netherland.
55. Leyden, D.E., Luttrell, G.H., 1975, Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation, *Analytical Chemistry*, 47 (9): 1612-1617.
56. Chaimberg, M., Cohen, Y., 1990, Note on the silylation of inorganic oxide supports, *Journal of Colloid and Interface Science*, 134 (2): 576-579.
57. Imamoglu, M., Aydin A.O., 2005, Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination, *Fresenius Environmental Bulletin*, 14 (10): 940-946.
58. Koç Bilge M., 2003, Nanotüpler, Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara.
59. Wan Ngah, W. S., Fatinathan, 2006, S., "Chitosan flakes and chitoan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution", *Physicochem. Eng. Aspects*, 277, 214-222.
60. Buncmeiser M.R., 2001, New synthetic ways for the preparation of high performance liquid chromatography supports, *J. Chromatogr. A.*, 918 -233.
61. Tuzen, M., Soylak, M., Citak, D., Hadla, S., Ferreira, Maria G.A., Korn, Marcos A., Bezerra A., 2009, preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry *Journal of Hazardous Materials* 162, 1041–1045.
62. Chen, Dahui Bin Hu, Man He, Chaozhang Huang, 2010, Micro-column preconcentration/separation using thiocalix [4] arene tetracarboxylate derivative modified mesoporous TiO₂ as packing materials on-line coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples, *Microchemical Journal* 95, 90–95.
63. Kara, D., Fisher, A., Hill, J.S., 2009, Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4, *Journal of Hazardous Materials* 165, 1165–1169.
64. Karami, H., Mousavi, M.F., Yamini, Y., Shamsipur, M., 2004, On-line preconcentration and simultaneous determination of heavy metal ions by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 509, 89–94.
65. Mahmoud, M.E., Kenawy, I.M.M., Hafez, MM.A.H., Lashein, R.R., 2010, Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidenepropylamine ion exchanger, *Desalination* 250, 62–70.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Gamze ÇOLAK

Baba Adı : Mustafa

Ana Adı : Yurdanur

Doğum Yeri : Rize

Doğum Tarihi : 19 Temmuz 1988

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Durumu:

Lise : İzmir – Balçova Salih Dede Lisesi (YDA) (2002 – 2006)

Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2007 – 2011)

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı – Analitik Kimya Bölümü (Eylül 2011 - Eylül 2013)