

Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu
Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon
Spektrofotometresi ile Tayini

Burcu Anılan

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan 2009

The Preconcentration of Copper(II) and Cadmium(II) by Solid Phase Extraction with
Dimethylglyoxime-Modified Silicagel and Flame Atomic Absorption
Spectrophotometric Determination

Burcu Anılan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

April 2009

Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu
Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon
Spektrofotometresi ile Tayini

Burcu Anılan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Tevfik Gedikbey

Nisan 2009

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Burcu Anılan'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile Tayini” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr. Tevfik GEDİKBEY

İkinci Danışman : –

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Tevfik Gedikbey

Üye : Doç. Dr. Adnan ÖZCAN

Üye : Doç. Dr. Sibel AKAR

Üye : Doç. Dr. Yücel ŞAHİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, katı faz özütleme yöntemini kullanarak Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının dimetilglioksim ile modifiye edilen silikajel (DMGMS) ile ön deriştirilmesi ve ayrılması olarak belirlenmiştir. Modifiye adsorban FTIR, SEM ve Zeta Potansiyometri yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

DMGMS ile doldurulmuş mini kolon kullanılarak Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının önderiştirilmesi için yeni bir katı faz özütleme yöntemi geliştirilmiştir. En iyi geri alma çözeltisi 0,1 M HCl olarak belirlenmiş ve önderiştirme sonucu bu metaller, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile tayin edilmiştir. Geri kazanım verimine, çözelti pH'nın, adsorban miktarının, çözelti akış hızının, geri alma çözeltisinin türünün ve derişiminin, geri alma çözeltisi hacminin, örnek çözeltisi hacminin ve yabancı iyonların etkisi incelenmiş ve optimum değerleri belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) ve Cd(II) iyonları için sırasıyla 71,37 ve 68,49 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Optimum çalışma koşulları altında Cu(II) and Cd(II) iyonları için geri kazanma verimi %95 güven seviyesinde sırasıyla %98±3 ve 99±1'dir. Cu(II) iyonu için gözlenebilme sınırı 6 ng mL⁻¹ ve Cd(II) iyonu için 16,8 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem çeşitli gerçek su örneklerine uygulanmıştır. Önerilen yöntemin doğruluğu sertifikalı standart referans maddeler kullanılarak kontrol edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Önderiştirme, bakır(II), kadmiyum(II), dimetilglioksim-modifiye silikajel, Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi

SUMMARY

The aim of this study is the preconcentration and separation of Cu(II) and Cd(II) ions using solid phase extraction method by dimethylglyoxime modified silicagel. DMGMS has been characterized by FTIR, SEM and Zeta Potentiometric methods.

A new solid phase extraction method for the preconcentration of Cu(II) and Cd(II) ions has been developed using a minicolumn filled with DMGMS. The best eluent was determined as hydrochloric acid and after the preconcentration process the metal ions have been determined by FAAS. The solution pH, amount of adsorbent, the flow rate of the sample solution, type and concentration of the eluent, eluent volume and sample volume have been optimized. The effect of interfering ions on the recovery of the analytes has also been investigated. The adsorption capacities of DMGMS for Cu(II) and Cd(II) ions were 71.37 and 68.49 mg g⁻¹, respectively. The recoveries for Cu(II) and Cd(II) ions under the optimum preconcentration conditions were 98±3 and 99±1 % at 95 % confidence level, respectively. The detection limits of Cu(II) and Cd(II) ions were found as 6 and 16.8 ng mL⁻¹, respectively. The developed method is applied to various real water samples. The accuracy of the method was confirmed by analyzing the certified reference materials.

Keywords: Preconcentration, copper(II), kadmiyum(II), dimethylglyoxime- modified silicagel, Flame atomic absorption spectroscopy

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan, çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılması sürecinde yakın ilgi ve yardımını hiç esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendirerek beni yüreklendiren, tez izleme komitemde yer alarak çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılması sürecinde desteğini hiç esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Sibel AKAR'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde yer alarak, çalışmamın her aşamasında katkıda bulunan, her sorunumla yakından ve içtenlikle ilgilenen Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a sonsuz saygı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak benim bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olup bana destek olan sevgili annem Aynur DEMİR ve sevgili babam Temir Ali DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım. Ayrıca, tükendiğim zamanlarda bana güç veren sevgili eşim Hüseyin ANILAN'a sabır, özveri ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Tamer AKAR'a, her zaman yanımda olduklarını bildiğim, değerli arkadaşlarım Aslı GÖRGÜLÜ, M. Zafer BALBAĞ, Canan KIRAÇ, Zerrin KAYNAK ve İlknur TOSUN'a, yetişmemde emeği geçen tüm saygıdeğer hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİ	5
2.1. Eser Elementlerin Önderiştirilmesi ve Ayrılması	5
2.1.1. Önderiştirme yöntemleri	7
2.1.1.1. <u>Katı faz özütleme yöntemi</u>	7
2.1.1.2. <u>Sıvı-sıvı özütleme yöntemi</u>	10
2.1.1.3. <u>İyon değiştirme yöntemi</u>	10
2.1.1.4. <u>Elektrolitik biriktirme yöntemi</u>	11
2.1.1.5. <u>Birlikte çöktürme yöntemi</u>	11
2.1.1.6. <u>Uçurma yöntemi</u>	12
2.1.2. Bakır ve önemi	12
2.1.3. Kadmiyum ve önemi	13
2.2. Adsorpsiyon	14
2.2.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler	16
2.2.2. Adsorpsiyon izotermi.....	17
2.2.2.1. <u>Langmuir adsorpsiyon izotermi</u>	18
2.2.2.2. <u>Freundlich adsorpsiyon izotermi</u>	20
2.3. Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi	21
2.3.1. Spektral hatların seçimi ve genişliği	23
2.3.2. Atomik adsorpsiyon spektrofotometresi	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.2.1. <u>Işın kaynakları</u>	25
2.3.2.2. <u>Atomlaştırıcılar</u>	26
2.3.2.3. <u>Monokromatör</u>	31
2.3.2.4. <u>Dedektörler</u>	32
2.3.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler.....	32
2.3.3.1. <u>Spektral girişimler</u>	32
2.3.3.2. <u>Fiziksel girişimler</u>	32
2.3.3.3. <u>Kimyasal girişimler</u>	33
2.3.3.4. <u>İyonlaşma girişimleri</u>	33
2.3.3.5. <u>Zemin absorpsiyonu girişimleri</u>	34
2.3.4. Atomik absorpsiyon spektrometresi ile elementlerin kantitatif tayini	35
2.3.4.1. <u>Kalibrasyon yöntemi</u>	35
2.3.4.2. <u>Standart ekleme yöntemi</u>	36
2.3.5. Atomik absorpsiyon spektrometri uygulamaları ile ilgili bazı analitik terimler	36
2.3.5.1. <u>Duyarlılık</u>	37
2.3.5.2. <u>Doğruluk</u>	37
2.3.5.3. <u>Keskinlik</u>	38
2.3.5.4. <u>Kalibrasyon grafiği</u>	38
2.3.5.5. <u>Gözlenebilme sınırı</u>	39
2.3.5.6. <u>Tayin sınırı</u>	39
2.4. Silikajel ve Diğer Adsorbanlar Kullanılarak Yapılan Adsorpsiyon ve Önderiştirme Çalışmaları	39
3. DENEYSEL BÖLÜM	47
3.1. Materyal	47
3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi.....	47
3.1.2. Peristaltik pompa.....	47
3.1.3. Mini adsorpsiyon kolonu.....	47

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.4. pH metre.....	48
3.1.5. Analitik terazi.....	48
3.1.6. Deiyonize su cihazı	48
3.1.7. Etüv	48
3.1.8. Zeta potansiyometre	48
3.1.9. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR).....	48
3.1.10. Yüzey analiz cihazı (SEM)	49
3.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler	49
3.2.1. Silikajel	49
3.2.2. % 0,1 Dimetil gliksim (DMG) çözeltisi.....	49
3.2.3. 1000 mg L ⁻¹ Bakır stok çözeltisi.....	49
3.2.4. 1000 mg L ⁻¹ Kadmiyum stok çözeltisi.....	49
3.2.5. M Hidroklorik asit çözeltisi	50
3.2.6. M Nitrik asit çözeltisi.....	50
3.2.7. 0,2 M EDTA çözeltisi	50
3.2.8. 2000 mg L ⁻¹ Sodyum stok çözeltisi.....	50
3.2.9. 2000 mg L ⁻¹ Potasyum stok çözeltisi	50
3.2.10. 1000 mg L ⁻¹ Kalsiyum stok çözeltisi	51
3.2.11. 1000 mg L ⁻¹ Magnezyum stok çözeltisi.....	51
3.2.12. 1000 mg L ⁻¹ Nikel stok çözeltisi.....	51
3.2.13. 1000 mg L ⁻¹ Klorür stok çözeltisi.....	51
3.2.14. 1000 mg L ⁻¹ Kobalt stok çözeltisi.....	51
3.2.15. 1000 mg L ⁻¹ Kurşun stok çözeltisi.....	52
3.2.16. 1000 mg L ⁻¹ Çinko stok çözeltisi.....	52
3.2.17. 1000 mg L ⁻¹ Sülfat stok çözeltisi	52
3.2.18. 1000 mg L ⁻¹ Nitrat stok çözeltisi	52
3.2.19. Kalibrasyon çözeltileri	52
3.2.20. Model çözeltiler	53
3.3. Silikajel Adsorbanının DMG ile Modifikasyonu.....	53

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.4. Önderiştirme Yöntemi ve Uygulama	54
3.4.1. Mini adsorpsiyon kolonu ve hazırlanması	54
3.4.2. Mini adsorpsiyon kolonunda önderiştirme işlemi ve hesaplama yöntemi	55
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Silikajel ve DMGMS Adsorbanının Karakterizasyonu.....	57
4.1.1. Silikajel ve DMGMS adsorbanının FTIR spektrumları	57
4.1.2. Silikajel ve DMGMS adsorbanının zeta potansiyeli ölçümleri.....	58
4.1.3. Silikajel ve DMGMS adsorbanının yüzey analizi.....	59
4.2. Bakır ve Kadmiyumun Önderiştirilmesi	61
4.2.1. Bakırın önderiştirilmesi.....	61
4.2.1.1. <u>Bakırın geri kazanma verimine çözelti pH'nın etkisi</u>	61
4.2.1.2. <u>Bakırın geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi</u>	62
4.2.1.3. <u>Bakırın geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi</u>	63
4.2.1.4. <u>Bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi</u>	65
4.2.1.5. <u>Bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi</u>	66
4.2.1.6. <u>Bakırın geri kazanma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi</u> ...	67
4.2.2. Kadmiyumun önderiştirilmesi.....	68
4.2.2.1. <u>Kadmiyumun geri kazanma verimine çözelti pH'nın etkisi</u>	68
4.2.2.2. <u>Kadmiyumun geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi</u>	69
4.2.2.3. <u>Kadmiyumun geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi</u>	70
4.2.2.4. <u>Kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi</u>	71

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2.2.5. <u>Kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltileri</u>	
<u>hacminin etkisi</u>	72
4.2.2.6. <u>Kadmiyumun geri kazanma verimine örnek çözeltileri hacminin</u>	
<u>etkisi</u>	73
4.2.3. Bakır ve kadmiyumun geri kazanma verimine yabancı iyon etkisi	74
4.2.4. Bakır ve kadmiyumun DMGMS ile önderiştirilmesi için belirlenen	
çalışma şartları	75
4.2.5. Bakır ve kadmiyum için yöntemin kesinliği	75
4.2.6. Bakır ve kadmiyum için kalibrasyon eğrisi	76
4.2.7. Bakır ve kadmiyum için gözlenebilme ve tayin sınırı	78
4.2.8. Gerçek örnekler ve standart referans maddelerde bakır ve kadmiyum.....	78
4.2.9. Bakır ve kadmiyum için adsorpsiyon çalışmaları	80
5. SONUÇ	85
KAYNAKLAR DİZİNİ	88
ÖZGEÇMİŞ	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan madde miktarı 18
2.2	Bir atomik absorpsiyon spektrometresinin ana bileşenleri 24
2.3	Oyuk katot lambası 25
2.4	Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler 27
2.5	Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü 29
2.6	Standart ekleme kalibrasyon grafiği..... 36
3.1	Önderiştirme işleminde kullanılan mini kolon..... 54
3.2	Önderiştirme işlemi 55
4.1	(a) Silikajel ve (b) DMGMS için FTIR spektrumları 57
4.2	Silikajel ve DMGMS'in farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri 59
4.3	(a) Silikajel ve (b) DMGMS için SEM mikrografları 60
4.4.	DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine pH etkisi (N=3) 61
4.5	DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi (N=3) 63
4.6	DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi (N=3) 64
4.7	DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi (N=3) 66
4.8	DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine pH etkisi (N=3) 68
4.9	DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi (N=3) 69
4.10	DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi (N=3) 70
4.11	DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi (N=3) 72
4.12	Bakır için kalibrasyon grafiği 77
4.13	Kadmiyum için kalibrasyon grafiği 77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
4.14	DMGMS ile bakır iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	81
4.15	DMGMS ile bakır iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	82
4.16	DMGMS ile kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	82
4.17	DMGMS ile kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri	28
3.1 Bakır ve kadmiyum elementleri için deneysel parametreler	47
3.2 Silikajel ve DMGMS'in adsorpsiyon kapasite değerleri	53
4.1 DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi türü ve derişiminin etkisi (N=3).....	65
4.2 DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi(N=3)...	67
4.3 DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (N=3)	71
4.4 DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi (N=3)	73
4.5 Bakır ve kadmiyumun geri kazanma verimine yabancı iyon etkisi (N=3)...	74
4.6 Bakır ve kadmiyum iyonlarının önderiştirilmesi için belirlenen çalışma şartları	75
4.7 Bakır ve kadmiyum için yöntemin kesinliğı	76
4.8 Bakır ve kadmiyum için doğrusal aralık, doğru denklemi ve r^2 değeri	76
4.9 Bakır ve kadmiyum için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı	78
4.10 Standart referans maddelerde bakır ve kadmiyum tayini (N=3)	79
4.11 Su örneklerinde bakır ve kadmiyum tayini (N=3)	79
4.12 DMGMS ile bakır ve kadmiyum adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C_o	Başlangıç adsorban derişimi
C_d	Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarı
K_F	Freundlich adsorpsiyon izoterm katsayısı
K_L	Langmuir adsorpsiyon izoterm sabiti
N	Freundlich adsorpsiyon izoterm sabiti
N	Tekrar sayısı
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
pH_{pzc}	İzoelektrik noktadaki pH değeri
r^2	Regresyon katsayısı
q_d	Dengede adsorplanan madde miktarı
q_{max}	Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi
R	Geri kazanım
S	Standart sapma

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
BSS	Bağıl standart sapma
CRM	Certified Reference Material
DMG	Dimetil glioksim
DMGMS	Dimetil glioksim modifiye silikajel
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
NIST	National Institute of Standards and Technology
SEM	Scanning electron microscope (Taramalı elektron mikroskobu)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
L	Litre
M	Adsorban kütlesi
Mm	Milimetre
Cm	Santimetre
Nm	Nanometre
mL	Mililitre
mV	Milivolt
mA	Mili amper
Dk	Dakika
M	Molar
µm	Mikrometre
µg	Mikrogram
Mg	Miligram
Ng	Nanogram
et al.	ve diğerleri
vd.	ve diğerleri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çağdaş yaşamla birlikte ortaya çıkan ve hızla artmaya devam eden, günümüzde üzerinde en çok durulan, ancak en az çözüm getirilebilen konulardan birisi olan çevre kirliliği, 16. yüzyıldan sonra başlamıştır. Bu tarihten sonra tıp, endüstri ve tarımda görülen gelişmeler, doğrudan dünya nüfusunun artmasına yol açmış ve artan nüfusun ve kentleşmenin gereksinimlerini karşılayabilmek için tarımda ve endüstride “daha çok üretim” zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bu durum da, daha çok üretim, daha çok artık ve atık oluşmasına neden olmuş ve bunun sonucu olarak çevre kirlenmesi görülmeye başlanmıştır. 1970’li yılların başında çevre kirlenmesi sadece hava, su ve toprağın kirlenmesi olarak tanımlanmış ve çevrenin her türlü atığı kabul eden serbest bir mal olduğu düşünülürken, bugün yargılar tümüyle değişmiş, çevrenin de bir kaynak olduğu, zamanla kirlenerek tükenebileceği ve bu kaynağın kullanımının da bir maliyeti olduğu anlaşılmıştır (Bütün, 2006).

Günümüzde, gelişen teknolojinin bir ürünü olan çevre kirliliği, gün geçtikçe artan boyutlarıyla tüm dünyada önemini hissettirmektedir. İnsanlar, kendi ihtiyaçlarını karşılamak adına bilinçsizce yaptıkları çeşitli tarımsal ve endüstriyel üretimlerle ekolojik dengenin bozulmasına yol açıp çevre sorunlarıyla karşı karşıya kalmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesi artmaktadır (Murat, 2007). Bu kirlilikler mutlaka az da olsa ağır metal içermektedir. Metal atıklarının görünür kaynakları, metal kaplamacılık, kömür ve metal madenciliği, deri ve civa endüstrileridir. Ağır metaller, endüstriyel ve evsel atıklarla yeraltı ve yüzey su kaynaklarına ulaşmakta ve bunu kullanan insan, bitki ve hayvanların çeşitli doku ve organlarında birikmektedir. Ayrıca endüstriyel ürünlerin yoğun bir biçimde kullanılmasıyla, insanların ağır metallerle maruz kalma oranı ciddi bir şekilde artmaktadır. Civalı amalgam dolgular, boyalar, musluk suyundaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunlarındaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallerle iç içe yaşamaktadır (Aksu, 2005). Ağır metaller organik kirlilikler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak farklı bileşiklere dönüşürler. Dönüşüm nasıl olursa olsun,

metal iyonu kaybolmaz, hatta bazen daha toksik ve suda çözünen bileşikler meydana getirebilirler. Ağır metaller canlı sağlığını ciddi bir biçimde etkilemektedir. Ağır metallerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından büyükse, zaman içinde vücudumuzda birikim yaparlar. Eser miktarda alındıklarında bir dereceye kadar zararlı bir etkisi gözlenmeyen ağır metaller, canlı yapısında birikmeye olan eğilimleri nedeniyle, etkili dozlara ulaşarak ciddi rahatsızlıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir (Dönmez, 2006). Eser elementlerin organizmada belirli bir miktarda olması gerekir. Bu miktarlardan az veya çok olması canlı organizma için zararlıdır. Bu zararlı etkileri önlemek ve denetim altında tutmak için, eser metal tayininin önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Eser element terimi, bir örnek içinde mg L^{-1} veya $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim düzeyinde bulunan elementler için kullanılmakta olan bir tanımlamadır. Eser elementler dış çevrede düşük derişimlerde bulunurlar. Dış çevre olarak tanımladığımız çevresel atıklar, sular, yiyecek maddeleri, toprak ve gübreler gibi çok çeşitli numunelerde ağır metal tayini yapılmaktadır. Eser metal tayininde genellikle atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES), kromatografik yöntemler, voltometri ve nötron aktivasyon analizi (NAA) gibi yöntemler kullanılmaktadır (Sungur Çay, 2006).

Eser elementlerin derişimlerinin az olması, fiziksel halinin tayine uygun olmayışı ve ortamda bulunan diğer bileşenlerin bozucu etkiler yaratmasından dolayı doğru tayinlerin yapılmasında zorluk yaratmaktadır. Bu yöntemleri kullanarak eser element tayini yapabilmek için tayin öncesi ön işlemler yapılması gerekmektedir. Bu ön işlemler; örneğin çözülmesi, bileşenlerin ayrılması, eser elementlerin deriştirilmesi ve uygun ortama alınması gibi işlemlerdir.

Ön işlemler sırasında eser elementlerin başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanmasına “zenginleştirme” veya “önderiştirme” denir. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde; sıvı-sıvı özütleme, iyon değiştirme, katı faz özütleme, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile önderiştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Son yıllarda, eser metallerin önderiştirilmesinde ve tayin

basamağından önce girişim yapabilecek türlerin uzaklaştırılmasında kolonda katı faz özütleme yöntemi ile ilgili çalışmalar artarak devam etmektedir. Katı fazın tekrar kullanılabilirliği, ayırmanın kolaylığı, yüksek önderiştirme katsayısına ulaşılabilirlik, akışa enjeksiyonlu sistemlerle birlikte kullanılabilirliği, ucuz ve basit olması bu yöntemin önemli üstünlükleridir (Kendüzler, 2003).

Katı faz özütleme tekniğinde eser metallerin zenginleştirilmesi için birçok farklı adsorban kullanılmaktadır. Aktif karbon, silikajel, kitin, kil, kum, metal oksitler, zeolitler, polimerler ve/veya bunların modifiye halleri yaygın olarak kullanılan adsorbanlardır.

Silikajel diğer organik-inorganik destekler ile karşılaştırıldığında belirgin avantajlara sahiptir. Bu avantajları:

- Silikajel üzerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir (Buszewski et al., 1998; Arakaki et al., 2000; Mottola and Steimetz, 1992, Hatay, 2006).
- Silikajel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır (Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır).
- Silikajel, yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (Buszewski et al., 1998; Hatay, 2006).
- Silikajelde şişme özelliği yoktur.
- Silikajel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek ısısal kararlılığa sahiptir.

Bu avantajların yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır.

Uygun kimyasal reaksiyonlar ile silikajel yüzeyi modifiye edilerek amaca uygun sabit fazlar elde edilebilir. Yüzey, silikajel yüzeyinin silanol ve siloksan derişiminde

değişikliğe neden olan fiziksel yolla ya da silikajel yüzeyinin kimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açan kimyasal yolla modifiye edilebilir. Modifikasyon, adsorpsiyon özelliklerini önemli bir şekilde etkiler. Örneğin; silikajel yüzeyine ligand özelliği taşıyan molekülün kimyasal bağlanması hareketsizlik, mekanik kararlılık ve suda çözünmezliği sağlar. Böylece analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve etkinliği artar. Adsorbanın modifiye edilmesiyle değişen kimyasal ve analitik özelliklerin sağladığı pek çok avantajlar vardır. Silikajel yüzeyine organik ligandın kimyasal modifikasyonu iyon değiştirici olarak rol oynar ve bu özellik genel bir iyon değiştiriciden daha büyük bir seçicilik sağlar. Kimyasal olarak modifiye edilen bir yüzeyi geliştirmek için en uygun yol; adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı etkileşimi veya başka bir tip etkileşim ile yüzey üzerindeki gruplara immobilizasyon yapılmasıdır (Hatay, 2006). Silikajelin yüzey özelliklerini modifiye etmenin en basit yollarından birisi, yüzeyini kısmen veya tamamen dehidroksilasyonlamaktır (Tekin, 2004).

Bu çalışmanın amacı, kimyasal olarak modifiye edilmiş silikajel kullanılarak katı faz özütleme yöntemi ile bakır ve kadmiyum iyonlarının önderiştirme koşullarının belirlenmesi ve bu metallerin alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile tayini olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, pH, adsorban miktarı, akış hızı, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi faktörlerin çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkileri araştırılmıştır. Belirlenen en uygun şartlarda; yöntemin kesinliği, tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı belirlenmiştir. Önderiştirme yönteminin gerçek örneklere uygulanabilirliği ve standart referans maddeler kullanılarak yöntemin doğruluğu belirlenmeye çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Eser Elementlerin Önderiştirilmesi ve Ayrılması

Büyük miktardaki ortamda düşük derişimlerdeki elementlerin tayini için eser analiz terimi kullanılmaktadır. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Birçok durumda eser element tayinine, ortam olumsuz etki yapar. Farklı ortamlarda, aynı derişimde bulunan eser elementlerin, farklı analitik sinyaller oluşturması matriks (ortam) etkisi olarak tanımlanmaktadır. Bu etkinin önlenmesi için standartlarla, numunenin fiziksel özelliklerinin birbirine benzetilmesi gerekir. Eser element tayininde dört temel problemle karşılaşılır. Bu problemler şöyle sıralanabilir;

1. Eser element derişimlerinin, doğrudan tayin edilemeyecek kadar küçük olması,
2. Çok büyük miktardaki bir örnekten, tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
3. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinden; ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin tayini,
4. Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için, analiti ortamdan ayırarak, küçük bir hacimde toplamak.

Eser element derişimi, tayin sınırının altında olduğunda gözlenebilir sinyal elde edilemez. Eser elementin içinde bulunduğu ortamın tayin tekniğine uygun olmaması, yani ortamın bozucu etki göstermesi ve bu ortamda eser element derişiminin aletin tayin sınırının altında olması halinde önderiştirme işlemi kaçınılmazdır. Önderiştirme işlemleri ile tayin yönteminde;

- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Eser elementler uygun ortama alındığından, ortamdan gelebilecek girişimler giderilir.

- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından gelebilecek hatalar önlenir.

- Ayırma işlemi ile, elementler bilinen bir ortama alındığı için standartla numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır (Elçi, 2001; Höl, 2005).

Eser element analizinde kullanılan, önderiştirme yöntemleri değerlendirilirken bazı önemli ölçütler kullanılır.

Birincisi, geri kazanma verimi olup, R ile gösterilir (Mizuike, 1983; Höl, 2005).

$$\%R = (Q/Q_0) \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

Q_0 : Numunede bulunan analiz elementinin derişimi,

Q : Önderiştirme sonrası analiz elementinin derişimidir.

İdeal olan, R değerinin %100 olmasıdır. Fakat pratikte %99'dan daha büyük geri kazanma verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir.

İkinci kriter ise, önderiştirme katsayısıdır. Aşağıdaki formül ile hesaplanır.

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

Burada;

M : Matriks

T : Söz konusu eser elementi gösteren indisler

Q_T ve Q_M : Örnekteki T ve M'nin derişimi

C_T ve C_M : Önderiştirme sonrası T ve M'nin derişimidir.

2.1.1. Önderiştirme yöntemleri

Eser element önderiştirme yöntemlerinden en yaygın kullanılanları; katı faz özütleme (solid phase extraction, SPE), sıvı-sıvı özütleme, iyon değiştirme, elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma ile önderiştirme yöntemleridir. Bu çalışma kapsamında katı faz özütleme yöntemi kullanılması nedeniyle bu yöntem ve kullanımı hakkında daha fazla bilgi verilmiştir.

2.1.1.1. Katı faz özütleme yöntemi

1970'li yılların ortalarında klasik metotlara alternatif olarak yeni bir teknik olan katı faz özütleme metodu kullanılmaya başlanmıştır (Zief, 2005; Pichon, 2000; Poole et al., 2000).

Katı faz özütleme yöntemi ile maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ve tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanmaktadır.

Katı faz özütleme yöntemi, çevresel örneklerden en çok sudaki organik kirleticilerin analizinde kullanılmaktadır. Su içerisinde $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) ve daha alt düzeylerde birçok organik kirletici bulunmaktadır. Bu maddelerin saptanabilmesi için çok düşük tayin sınırlarına ulaşılması gerekmektedir. Katı faz özütleme yöntemi, sudaki kirleticilerin analizinde, diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre daha yoğun ve daha saf süzüntü oluşturabilmesi ve yüksek geri kazanım oranlarına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Analizi yapılacak olan madde molekülleri, tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matrikteki istenmeyen bileşiklerden ayrılmış olur (Zief, 2005).

Çeşitli önderiştirme yöntemleri arasında katı faz özütleme yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek önderiştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı, en etkili önderiştirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem birçok önemli avantaja sahiptir (Fritz, 1999).

- Daha hızlıdır. Bir örnek katı faz özütleme kolonu boyunca hızlıca geçebilir. Tutunan analitler bir organik çözücü veya bir başka uygun elüentin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır.

- Katı faz özütlemeye elüent olarak sıvı organik çözücünün çok küçük miktarı kullanılır. Ayrıca katı faz özütlemenin en önemli üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir.

- Katı faz özütleme yönteminin önderiştirme faktörü yüksektir. Önderiştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür. Katı faz özütlemeye önderiştirme faktörü 1000 kadar büyük olabilmektedir.

Ayrıca katı faz özütleme işlemleri, akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla kombine edilebilmektedir. Bu nedenle on-line önderiştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın, tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptir. Kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar olarak belirtilebilir. Yapay katılar arasında ise aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller, metal oksitleri veya tuzları ve özel polimerler sayılabilir. Adsorban maddeler, polar (alumina, silikajel, cam, zeolitler vb.) ve apolar (kömür, parafin, plastik, grafit vb.) karakterli olabilir. Bu özellikler adsorplamada etkindir. Diğer bir faktör, adsorban içinde bulunan safsızlıklardır. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı, yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıya bağlı olarak değışir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi, adsorban maddelere uygulanan ön işlemlere de bağlıdır. Adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektrik yükü, polar karakteri, iyon ve moleköl çapları, adsorplanan maddenin içinde bulunduğu çözücünün özellikleri,

çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri de adsorpsiyon kapasitesini etkileyen diğer önemli faktörlerdir. Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır (Büke, 2006).

Katı faz özütleme yöntemi; çalkalama tekniği, yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniği ve kolon tekniği olmak üzere 3 şekilde uygulanır.

- **Kolon tekniği**, katı faz özütleme yönteminde yaygın olarak kullanılır. 35 mg–5 g adsorban içerecek şekilde farklı boyutta kolonlar kullanılabilir. Ancak eser analizde 100–500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar daha çok kullanılmaktadır. Örnek hacmi, analitin derişimine ve örnek akış hızına bağlıdır. Normalde örnek hacmi 2 L'den daha azdır. Fakat analitin elüsyonu için gereken çözeltinin küçük hacminden dolayı 1000 kata varan önderiştirme faktörleri kolaylıkla elde edilebilir.

Katı faz özütlemesi için hangi işlem kullanılırsa kullanılsın, 4 temel işlem basamağını içerir. Adsorplayıcı fazdan örnek geçirilmeden önce, pH, iyonik siddet, polarite gibi özellikler yönünden örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin (kör çözelti) 5–10 mL'sinin geçirilmesiyle şartlandırılır. Bu basamağın eksik veya yetersiz uygulanması, kromatogramda girişim piklerinin görülmesi ve analitin zayıf alıkonmasıyla sonuçlanır. Daha sonra analiti içeren örnek çözeltinin geçirilmesiyle analitin katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır. Üçüncü basamak olarak, matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması için zayıf bir çözücü geçirilir. Bu basamak için çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü, analiti etkilemeksizin matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Son basamakta analitler, analiti desorbe etmek için yeterli güçte küçük hacimde bir çözelti veya bir saf çözücü ile geri alınır (Poole and Poole, 1997).

- **Çalkalama tekniği**, analitin içinde bulunduğu çözeltiye, adsorban katılarak belli bir süre çalkalanması esasına dayanır. Çalkalama, ultrasonik ve mekanik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden

ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilir. Katı fazdaki eser elementlerin geri kazanma işlemi yapılmadan, doğrudan tayininde; adsorbanın uygun bir çözücü ile çözelti haline dönüştürülmesi gereklidir (Kendüzler, 2003).

- **Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde**, örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler, uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanılır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır (Şahin, 2007).

2.1.1.2. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi

Bu yöntem ile eser elementlerin önderiştirilmesinde, bir faz genellikle su, diğer faz ise uygun bir organik çözücüdür. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi ile önderiştirmede iki tür uygulama bulunmaktadır. Birinci uygulamada, ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda kalır. İkinci uygulamada ise, sulu fazdaki eser elementler genellikle şelatları veya değişik iyon kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. En uygun kullanım şekli ikincisidir.

Sıvı-sıvı özütleme yöntemi ile iki faz arasındaki dağılma katsayısını etkileyen faktörler metal iyonunun cinsi, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklıktır. Bu değişkenlerden yararlanılarak yöntemde seçimlilik sağlanır (Kendüzler, 2003).

2.1.1.3. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme, katı bir maddenin yapısında bulunan iyonların, temasta bulunduğu çözelti içerisinde aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi esasına dayanır. İyon değiştirme yönteminde büyük hacimli çözeltiler iyon değiştirici reçineden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutulmaları sağlanır. Tutulan elementler, örnek çözeltisine göre daha küçük hacimli bir elüent ile ikinci faza alınarak önderiştirilir. İyon değiştiriciler, suda çözünmemeleri, iyonlaşabilir

fonksiyonel gruplar içermeleri ve gözenekli olmaları gibi genel özelliklere sahiptir. Kullanılan reçineler, katyon veya anyon değiştirici özelliklere sahip olabilirler. Analitin anyonik veya katyonik oluşuna göre uygun reçine seçilir (Höl, 2005).

2.1.1.4. Elektrolitik biriktirme yöntemi

Elektroliz yöntemi, eser metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir. Elektrolit ve örneğin bileşimi, elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde elektroliz yönteminin yanı sıra sıyırma yöntemleri de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Melek, 2006).

2.1.1.5. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi, oluşturulan büyük yüzeyli çökeleğin yüzeyinde eser elementlerin adsorplanması esasına dayanır. Çökelek organik veya inorganik türden olabilir. Kullanılan inorganik çökelekler genellikle şelat kompleksleridir. Örnek çözeltilisine, santrifüj veya süzme ile kolaylıkla ayrılacak miktarda çökelek oluşmasını sağlamak için yeteri kadar çöktürücü reaktif eklenir. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır.

Birlikte çöktürme, normal şartlarda katı faz oluşturmayan bir maddenin bir başka bileşiğin çökeleği içine taşınmasıdır. Toplayıcı adı verilen taşıyıcılar, eser elementlerin çözeltiden birlikte çöktürme yöntemi ile nicel olarak ayrılmasında kullanılırlar. Deneysel şartlar, eser element ile taşıyıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri, birlikte çöktürmenin mekanizmasını etkilerler. Birlikte çökme; hapsolma, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir (şahin, 2007).

2.1.1.6. Uçurma yöntemi

Uçurma ile önderiştirme işlemi, kolay uçucu ve kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülen bazı elementler için son derece uygundur. Bu yöntem maddelerin uçuculukları esasına bağlıdır. Matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma, ya matriksin uçurulması ya da eser elementin uçurulması ile gerçekleştirilir. Ancak inorganik eser analizinde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir (Aksu, 2005).

Uçurma ile ayırma işleminde hem eser element hem de ana bileşen uçurularak ayrılabilir. Prensipte olarak hangisi daha uçucu ise o uçurulur. Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlerle, elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere uygulanır.

2.1.2. Bakır ve önemi

Bakırın insanlık tarihinde kullanılması çok eski çağlardan başlar. İlk kez Mısırlılar tarafından üretilen bakır, M.Ö. 3000 yılından itibaren (Bronz Çağı) Anadolu, Yunanistan ve Hindistan'da mekanik özellikleri alaşımlandırma yolu ile artırılarak kullanılmıştır. Doğada 200'den fazla bakır minareli bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. İnsanlar bakır günlük yaşamlarında süs eşyası, silah ve el sanatlarında kullanmış olup, uygarlık ilerledikçe bakıra olan ihtiyaç daha da artmıştır. Endüstride bakırın önemli rol oynamasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnç, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik-elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır (Kamalak, 2006).

İnsan metabolizmasında bakır esas elementlerden birisidir. Az miktarda bakır, insanlar için zehirli değildir. Yetişkinlerin günde 2 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin

edilmektedir. İnsan kanında ise litrede 0,8 mg Cu(II) iyonu vardır (Jenkins, 1989). Fazla miktarda alındığında karaciğer harabiyetine kadar gidebilir. Emilen bakır karaciğerde toplanır. Normal halde bir insanın karaciğerinde yaklaşık 7 mg bakır bulunur. Eriyen ve emilen bakır tuzları idrar ve safra ile vücuttan atılır. 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 (WHO, 1996). Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken, büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. Suda çözülmüş halde bulunan diğer tuzlar bakırın zehir etkisini azaltmaktadır. 2,5 mg L⁻¹ Cu(II) yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0,05 mg Cu/L bulunmalıdır (Özkarakaşoğlu, 2006).

Doğal su ve biyolojik örneklerdeki bakır miktarı düşük olduğu için, doğrudan tayini yapılmadan önce bir ayırma-önderiştirme basamağının uygulanması zorunlu hale gelir.

2.1.3. Kadmiyum ve önemi

Kadmiyum ilk kez 1817 yılında, Almanya'da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilmiştir. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Çinko ve diğer metallerle birlikte maden filizleri halinde bulunmaktadır. Kadmiyum yumuşak, gümüş beyazlığında, oldukça elektropozitif, işlenebilir bir metaldir. Çoğunlukla çinko, bakır ve kurşun üretim tesislerinde bir yan ürün olarak açığa çıkar (Özkarakaşoğlu, 2006).

Kadmiyum çok tehlikeli olup, tehlikesi ancak son elli yılda anlaşılmıştır. Kadmiyum "aşırı toksik" grupta incelenmektedir. Besinlerle vücuda alınan kadmiyumun sadece % 2'si vücut tarafından absorbe edilir. Hâlbuki nefesle içeri

çekilen kadmiyumun % 10, belki de % 50 kadarı vücutta tutulur. Son derece uzun süre beklemesi sebebiyle, bu küçük miktarın bile yavaş yavaş birikerek, yıllar sonra tehlikeli noktalara gelmesi olasıdır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik tuzları suda çözünür. Havadaki kadmiyum fume derişimi 1mg m^{-3} limitini aşması durumunda, solunumdaki akut etkileri gözlemek mümkündür. Kadmiyumun vücuttan atılımının az olması ve birikim yapması nedeni ile, sağlık üzerine olumsuz etkileri zaman doğrultusunda gözlenir (Özkarakaşoğlu, 2006).

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel-kadmiyum pillerde, gemi sanayinde, çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla, bu meslek grubunu oluşturan insanlarda çok eski zamanlardan beri, kadmiyum zararları bir meslek hastalığı olarak bilinmektedir. Özellikle gümüş kaynak şeridi ile çalışan kişilerde kadmiyum zehirlenmesinden kaynaklanan ölümler görülmüştür. Kolay buharlaşan kadmiyum bileşikleri solunum yoluyla zehirler. Özellikle ince duman halinde kolaylıkla akciğere ulaşan kadmiyum oksit en tehlikelidir. Bu arada, ziraatta kullanılan süper fosfat ve yine bazı gübreler, bol miktarda kadmiyum içermekte ve onu çevreye yaymaktadır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişimin değişmesi olarak tarif edilebilir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir.

Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı veya adsorban, adsorbe edilen maddeye adsorplanan veya adsorbat, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denir (Pekin, 1985).

Az veya çok adsorplama gücüne sahip olduklarından dolayı bütün katılar adsorban olarak kabul edebilir. Kuvvetli adsorbanlara örnek olarak silisilik asit, magnezyum silikat, alümina, silikajel, aktif kömür, MgO, kaolin, bentonit ve kil verilebilir. İyi bir adsorbanda olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Fiziksel sağlamlığı olmalı,
- Kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
- Kapasitesi yüksek olmalı,
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa, bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir (Erdik, 1987).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen farklı adsorpsiyon çeşitleri bulunmaktadır. Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa, bu tip adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller yüzeye son derece zayıf olarak bağlanmıştır. Adsorpsiyon ısıları çok düşük olup, en çok birkaç kilokalori civarındadır. Adsorpsiyon ısısı, adsorplanan maddenin buharlaşma ısısı ile kıyaslanabilir bir değerdedir. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır, yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli derecede azaltır (Dönmez, 2006).

Eğer adsorplanan moleküller yüzeyle kimyasal reaksiyona giriyorsa, yani kimyasal bağlar oluşturuyorsa, bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) olarak adlandırılır. Kimyasal adsorpsiyonda bazı kimyasal bağlar kopar ve bazı yeni bağlar oluşur. Bu nedenle adsorpsiyon ısısı kimyasal

reaksiyonları ile kıyaslanabilir büyüklüktedir ve genelde bir kaç kilokaloriden 100 kilokaloriye kadar olabilir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka mono moleküler bir tabakadır. Ayrıca; birçok durumda, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir (Hatay, 2006).

Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Berkem ve Baykut, 1986). Atom veya moleküllerin tek tabaka olarak yüzeyde adsorplanabildiği ve adsorplanan moleküllerin ayrışmadığı durumlarda, her iki adsorpsiyon türüne de Langmuir izotermi uygulanır (Mortimer, 2004).

2.2.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların başlıcaları; yüzey alanı, ortamda bulunan safsızlıklar, adsorplananın çözünürlüğü, pH, sıcaklık ve adsorbanın cinsidir.

- **Yüzey alanının etkisi:** Adsorbanın adsorpsiyon sırasında göstereceği etkileşim türleri, çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan gözenek büyüklüğü önemlidir. Ayrıca adsorban ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derecede artar, dolayısıyla adsorpsiyon yeteneği de artar. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır (Pekin, 1985).

- **Safsızlıkların etkisi:** Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir (Atalay, 2007).

- **pH'nun etkisi:** Çoğu polimerlerin özellikle iyon değiştiricilerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiliyle olan etkileşimleri artmaktadır. Bu nedenle pH arttıkça iyonlaşan asidik grupların yerine daha fazla metal katyonları bağlanarak adsorpsiyonu artırırılar. Bunun yanında pH, adsorbanın etkin olan asidik ya da bazik konjuge yapısını protoliz ya da iyonlaşma derecelerini değiştirerek etkilemekte ve adsorpsiyonun düşmesine neden olabilmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yükleme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (Bıyıkoğlu, 2005).

- **Sıcaklığın Etkisi:** Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarının ya da adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur. Adsorpsiyon endotermik olduğunda ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarının arttırır (Bütün, 2006).

- **Adsorplananın Çözünürlüğünün Etkisi:** Genel olarak, bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekteştiği ortamdaki çözünürlüğü ters bir orantı vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa, adsorplanan ve çözeltili arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşük olur. Polar olan bir madde, polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözeltili içerisinden daha kuvvetli bir şekilde adsorplanır. Çözünür bileşikler çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünürlüğü düşük olan bileşiklerden daha zor adsorplanırlar (Atalay, 2007).

2.2.2. Adsorpsiyon izotermi

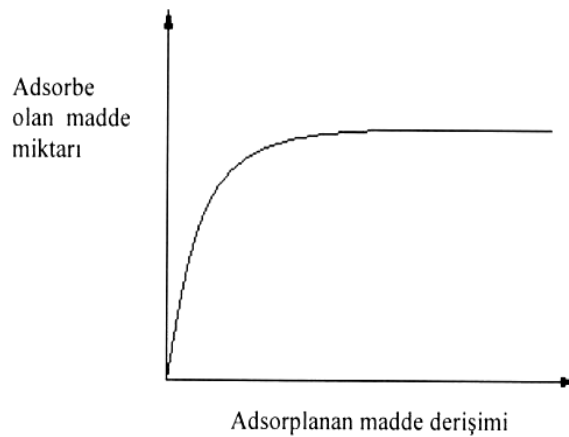
Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiliden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltilideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme

adsorpsiyon izotermi denilmektedir (Sarıkaya, 1997). Uygulamada en çok karşılaşılan izotermeler Langmuir ve Freundlich izotermeleridir.

2.2.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bu izoterm modeli adsorbanın yüzeyinde aktif bölgelerin olduğunu kabul etmektedir. Burada her bölgenin sadece bir molekül adsorplayacağı düşünülmektedir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olmaktadır. Bunun yanında, Langmuir izoterminde, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygulamakta ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşime girmemektedir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında gerçekleşen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır (Langmuir, 1918).

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimiyle doğrusal olarak artmaktadır. Yüzey, maksimum doyma noktasında, tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olan madde miktarı sabit kalmaktadır.



Şekil 2.1. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan madde miktarı

Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tekdüzedir. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan madde derişimi ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanlarıyla, desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış moleköl sayısı ile doğru orantılıdır. Doğrusallaştırılmış Langmuir izoterm eşitliği;

$$\frac{1}{q_d} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} K_L} \right) \frac{1}{C_d} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada;

q_d : Dengede adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1}),

C_d : Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarını (mg L^{-1}),

q_{\max} : Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini (mg g^{-1}),

K_L : Langmuir izoterm sabitini (L mg^{-1}) göstermektedir.

İzoterm şeklinin etkisi adsorpsiyon sisteminin istemli ya da istemsiz olması bakımından değerlendirilirse, Langmuir izotermi için ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak tanımlanan ve aşağıda eşitliği verilen R_L değeri hesaplanabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte C_o maksimum adsorbat başlangıç derişimidir (mol L^{-1}). Eğer buradan hesaplanan R_L değeri 0 ile 1 arasında ise adsorpsiyon süreci kendiliğinden gerçekleşmektedir (Weber and Chakravorty, 1974; Hall, et al., 1966).

Sonuç olarak Langmuir modelinde;

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından tekdüzedir.

- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim veya rekabet bulunmamaktadır.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşmekte ve her adsorbe edilen molekülün aynı yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir.
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki bir mono moleküler tabakadan daha büyük olmamaktadır.

2.2.2.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Langmuir denkleminin uyan sistemler, genel olarak ideal adsorpsiyon gösteren sistemlerdir. Ancak çoğu katının yüzeyi homojen olmadığından, desorpsiyon hızı adsorplanan moleküllerin konumuna bağlı olduğundan ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşimler meydana geldiğinden, çoğu sistem Langmuir denkleminin sapmalar gösterir. İdeal olmayan sistemler, Freundlich adsorpsiyon izotermi gibi bazı ampirik izotermelere uyabilirler (Pekin, 1985). Freundlich (1906) yılında adsorpsiyon işlemini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojen yapıdadır. Doğrusallaştırılmış Freundlich izoterm denkleminin aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (2.5)$$

Burada;

q_d : Denge de adsorplanan madde miktarını (mg g^{-1})

C_d : Denge de adsorplanmadan kalan madde miktarını (mg L^{-1})

K_F ve n : Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir.

K_F (L g^{-1}) ve n sırasıyla, adsorpsiyonun şiddeti ve çözelti konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasında doğrusallıktan sapmanın derecesi hakkında bilgi vermektedir.

2.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik spektroskopik teknikleri içerisinde Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), 1950'lerden beri seçiciliği, analiz süresinin kısalığı, basitliği ve kullanım kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir.

AAS, eser düzeydeki 70 kadar metal ve yarı metalin nicel tayini için kullanılan, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorplanmasının ölçümüne dayanan bir yöntemdir. Işığı absorplayan atomlar, kararlı temel hal enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır, dolayısıyla elementin derişimiyle orantılıdır. Bu nedenle absorplanan ışın miktarı ölçülerek analitin kantitatif tayini yapılabilir (Yıldız ve Genç, 1993).

Kuantum teorisine göre, $h\nu$ 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.

$$E_i - E_o = h\nu = h.c/\lambda \quad (2.9)$$

Burada;

E_i ve E_o : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerinin enerjisi (J)

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

c : Işık hızı ($m s^{-1}$)

ν : Absorplanan ışının frekansı (s^{-1})

λ : Absorplanan ışının dalga boyu

Buna göre bir atomun absorpsiyon yapması, temel ve uyarılmış seviyeler arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir ışın ile karşılaşması ile gerçekleşir. 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 (Mavrodineanu and Boiteux, 1965).

$$I: I_0 e^{-k' d} \quad (2.10)$$

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.

Işının üzerine düştüğü ortam absorpsiyon yapan bir maddenin çözeltisi ise, absorpsiyon katsayısı derişim ile orantılıdır.

$$k' = k'' C \quad (2.11)$$

Lambert kanunu, Beer tarafından bugün kullanılan şekline dönüştürülmüştür.

$$A = \log (I_0 / I) = k.b.C \quad (2.12)$$

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.

$$N_i = N_0 (g_i / g_0) e^{-\Delta E / kT} \quad (2.13)$$

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 ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$),

T : Mutlak sıcaklık (K),

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 (Mortimer, 2004).

2.3.1. Spektral hatların seçimi ve genişliği

AAS'de kullanılan spektral hatlar genellikle bir atomun en şiddetli ve kolay uyarılabilir, temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişe denk gelen hat olan rezonans hatlarıdır. Şiddetin büyük olması ve diğer hatlara göre spektral girişimlerden en az etkilenmesi sebebiyle rezonans hattı tercih edilmektedir.

Spektral girişimler, ölçüm yapılan dalga boyunda atomlaştırıcıda var olabilecek molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve atomik buhardaki küçük parçacıkların ışığı saçması nedeniyle oluşur. Ayrıca analit hattına, monokromatör ayırıcılığından daha yakın hatta sahip elementler varlığında da ortaya çıkar. Bu olay GFAAS'de alevli AAS'ye oranla daha sık oluşur (Lajunen, 1992).

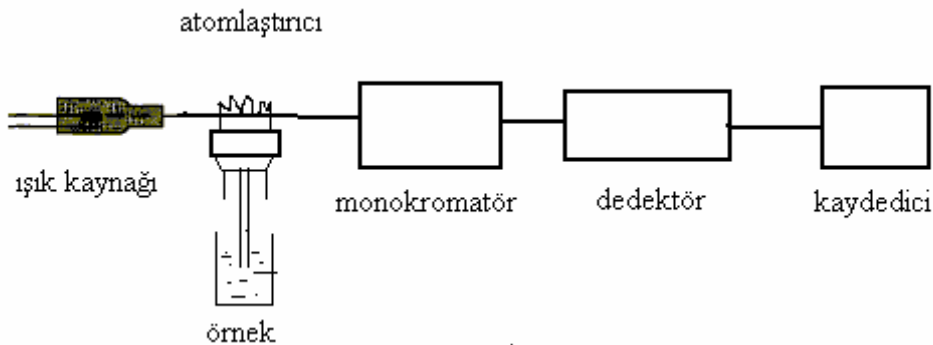
- **Doğal genişleme**, uyarılmış düzeydeki bir atomun sınırlı bir ömre sahip olmasının sonucu ortaya çıkar ve ihmal edilebilir büyüklüktedir (10^{-4} nm).

- **Doppler genişlemesi**, absorpsiyon yapan atomların kaynağa göre hızlarındaki farklılıklardan dolayı farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmaları sonucu oluşur. Hızla hareket eden atomlar tarafından yayılan veya absorplanan ışının dalgaboyu, hareket dedektöre doğru ise küçülür, atom dedektörden uzaklaşırsa büyür. Bu olay “Doppler kayması” olarak bilinir. Elementin atom ağırlığına, dalga boyuna ve kaynağın sıcaklığına bağlıdır.

- **Basınc genişlemesi**, ısıtılmış ortamdaki ışın yayıcı veya absorplayıcı türlerin diğer atom veya iyonlarla çarpışmalarından ortaya çıkar. Bu çarpışmalar temel hal enerji seviyelerinde ve böylece de absorplanan veya yayılan dalga boyu aralığında küçük değişimlere sebep olur (Skoog et al., 1998).

2.3.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde atomlaştırılan analiz elementi üzerine onun absorplayacağı ışın gönderilerek, atomlaştırıcıya gelen ve geçen ışın şiddetlerinin oranı ölçülür. Bu işlemler için kullanılan bütün atomik absorpsiyon spektrofotometreleri temelde aynı bileşenlere sahiptir ve en önemli bileşenleri; element atomlarının absorplayacağı ışını yayan primer ışın kaynağı, örnek çözeltisinin atomlarının oluşturduğu atomlaştırıcı, tayin elementine özgü uygun dalga boyunu diğerlerinden ayırabilen monokromatör ve ışın enerjisi sinyalini elektrik sinyaline dönüştüren ışın şiddetinin ölçüldüğü dedektörlerdir (Slavin and Slavin, 1978).

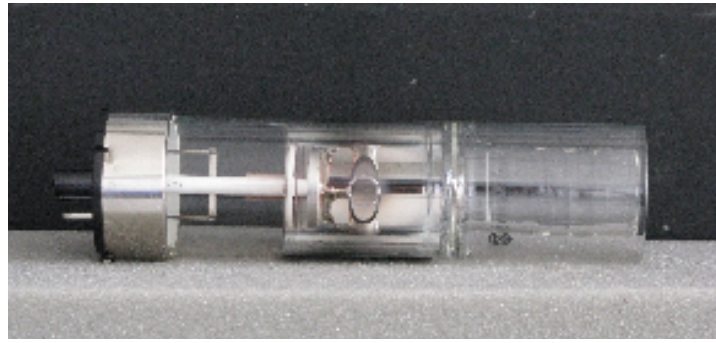


Şekil 2.2. Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresinin ana bileşenleri

2.3.2.1. Işın kaynakları

AAS' de ışın kaynakları numunedeki atomların absorplayacakları ışınları yayan cihazlardır. AAS çalışmalarında kullanılan ışın kaynaklarına ait emisyon hatlarının, absorpsiyon hattından dar olması gerekir. Çünkü, emisyon hattının geniş olması halinde ölçülen absorbans değerleri hat genişliğine bağlı olarak azalır (Elçi, 1983).

AAS' de kullanılan, ışın kaynağı olarak en çok kullanılan kaynak oyuk katot lambasıdır.



Şekil 2.3. Oyuk katot lambası

Analiz edilecek her element için o elemente özgü oyuk katot lambasının cihaza yerleştirilmesi bir dezavantaj oluşturur. Bu dezavantajı gidermek için, son yıllarda çok elementli oyuk katot lambaları üretilmeye başlanmıştır. Oyuk katot lambası dışında kullanılan diğer ışın kaynakları ise yüksek ışımali oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları, alev ve sürekli ışın kaynaklarıdır.

Oyuk katot lambaları, 1–5 mm Hg basınçta neon veya argon gazı gibi asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır; bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır (Skoog et al., 1998). Anot ise tungsten veya nikel

telden oluşur. Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, lamba dolgu gazının atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları, katoda doğru büyük bir hızla göç eder ve katoda çarparak katottaki metal atomlarını yerlerinden koparırlar. Bu atomlardan bazıları uyarılmış seviyede olup temel hale geçerken katot elementinin karakteristik ışınmasını gerçekleştirir. (Gündüz, 1990).

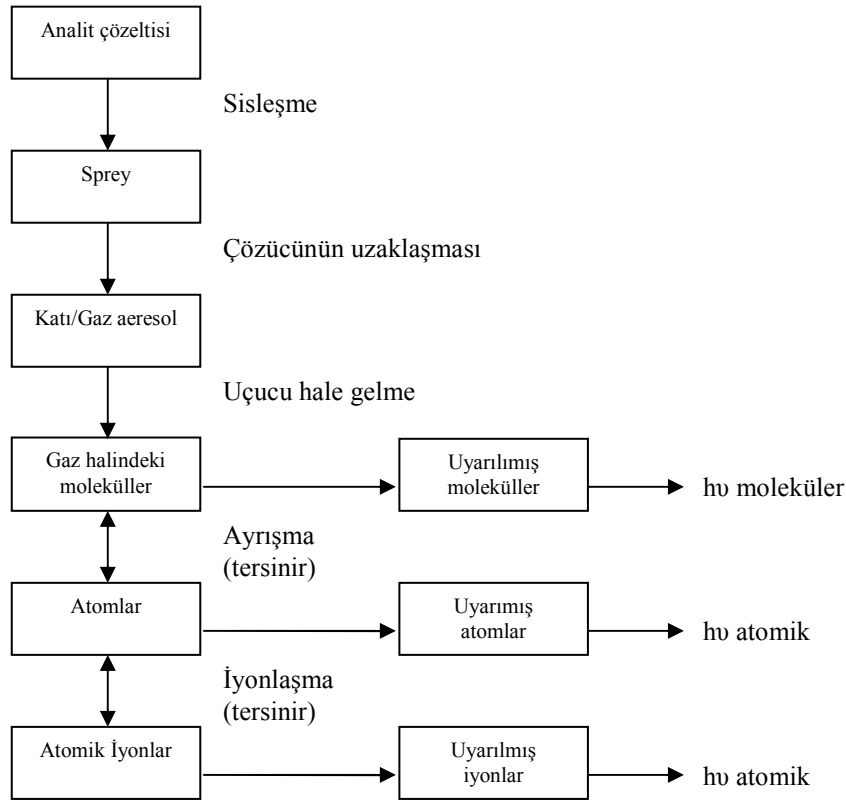
2.3.2.2. Atomlaştırıcılar

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır.

Işık kaynağından yayılan analit ışınları bir absorpsiyon ortamından geçer. Gelen ışığın bir kısmı termal ayrışmadan dolayı oluşan atomlar tarafından absorplanır. Bir analizin başarılı olup olmaması, atomlaşmanın etkinliğine ve örnekteki analiz edilecek elementin atomlaşma derecesine doğrudan bağlıdır (Welz, 1985).

AAS' de üzerinde en çok çalışılan ve en yaygın kullanılan atomlaşma tekniği örneğin çözelti halinde alevle püskürtülmesidir. Bunun yanı sıra özellikle ultra eser derişimlerde metallerin tayini için “yarı alev” teknikleri kadar, elektrotermal teknikler, hidrür oluşturma, soğuk buhar tekniği de çok önemli atomlaştırma teknikleri arasındadır (Lajunen, 1992).

- **Alevli atomlaştırıcılar**, en eski ve halen en yaygın kullanılan atomlaştırıcı olan alevli atomlaştırıcılar ilk olarak Alkemade ve Milatz (1955) ve Walsh ve arkadaşları (1957) tarafından kullanılmıştır.



Şekil 2.4. Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

Alevli atomlaştırıcılarda, numune çözeltisi, yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla atomlaşmanın olduğu alev içine taşınır ve püskürtülür. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu sayede çözücü uzaklaşır. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu alevde, incelenen atomlardan başka CO_2 , CO , C , H_2O , O_2 , O , H_2 , H , OH , NO , N_2 gibi çeşitli yanma ürünleri, sıcaklığa bağlı denge tepkimeleri ile atomlar, radikaller, iyonlar da oluşur. Alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Alev spektroskopisindeki, bu karmaşık işlemler arasında atomlaştırma en kritik basamaktır. Yöntemin kesinliğini de atomlaştırma basamağı belirler (Skoog et al., 1998).

Atomlaşma basamağının kritik özelliği gereği, alevin özelliğini ve bu özellikleri etkileyen değişkenleri anlamak önemlidir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde en çok kullanılan ve en iyi bilinen alev hava/asetilen alevidir. Çoğu element için uygun bir ortam ve atomlaştırma için yeterli sıcaklık sağlar. Bu alev geniş bir spektral aralıkta geçirgendir. 230 nm'ye kadar self-absorpsiyonu yoktur. Ayrıca emisyonu çok düşüktür. Bunun yanında analiz hattı kısa dalga boyunda olan elementlerin analizi için hidrojen hava alevi kullanılmaktadır. Hava/asetilen alevi bazı bileşiklerin ayrışması için yeterli değildir. Örneğin alüminyum, bor, silisyum gibi elementler çok çabuk kararlı oksitlerini oluşturduklarından refrakter elementlerdir. Bu refrakter elementler için nitroz oksit (N₂O)/asetilen alevi kullanılır (Höl, 2005).

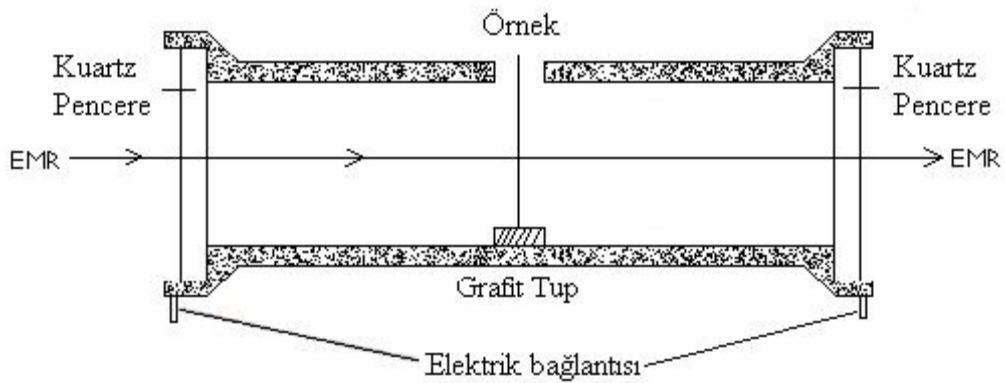
Çizelge 2.1. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri

Yanıcı gaz	Yükseltgen	Sıcaklık, °C	Maksimum yanma hızı (cm s ⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Nitroz oksit	2600-2800	285
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480

AAS' de kullanılacak bir alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve eğer mümkünse atomlaşma nicel olmalıdır. Tam olmayan atomlaşma, yalnızca daha az atom oluşmasına yol açmaz, aynı zamanda katı ve sıvı taneciklerin oluşmasına yol açarak alevde ve dolayısıyla ışık yolunda ışık saçılmasına sebep olur. Ayrıca ayrışmamış moleküller, geniş bir spektral

aralıkta absorpsiyon yaptıklarından spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olurlar. Her iki oluşum da analiz sonucuna olumsuz etki eder (Skoog, et al., 1998).

- **Alevsiz (Elektrotermal) Atomlaştırıcılar**, alevli atomlaştırıcıların ön-karıştırmalı alev başlıklarında örneğin küçük bir kısmının aleve taşınması, ön-karıştırmaz alev başlıklarında ise yeterli atomlaşmanın olmaması ve atomların alev içindeki ışın yolunda kalma sürelerinin çok kısa olması bu atomlaştırıcıların önemli dezavantajlarıdır. Bu nedenle elektrotermal atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcıların eksikliklerini gidermek, $ng\ g^{-1}$ mertebesinde tayinler yapmak ve daha iyi gözlenebilme sınırı sağlamak için geliştirilmiştir. Elektrotermal atomlaştırıcılardan en yaygın olarak kullanılanı grafit fırınlı olanlarıdır. Bu atomlaştırıcılarda atomlaştırıcı elektrikle ısıtılır ve programlı ısıtma mümkündür. Bu atomlaştırıcılarda atomlaşma süresinin çok kısa ve atomların ışın yolunda kalma sürelerinin daha uzun olmasından dolayı hassasiyet; alevli yöntemlerden çok daha iyidir.



Şekil 2.5. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü

Elektrotermal atomlaştırma tekniğinde, grafit fırınlarının ısıtılması için ayrı güç kaynağına ihtiyaç duyulduğundan daha pahalı olmasına rağmen, alevli atomlaştırıcılara göre birçok üstünlükleri bulunmaktadır.

Bunlar;

- Atomlaştırıcıda oluşan serbest atom buharının ışın yolunda kalma süreleri alevde kalma süresinden çok fazla olduğundan, duyarlılık alevli atomlaştırıcılara göre $10^2 - 10^5$ kat daha yüksektir.
- Çok küçük örnek hacimleri tayin için yeterli olmaktadır.
- Vakum UV bölgede spektrum veren elementlerin tayinleri için kısmen uygundur.
- Grafit fırında elde edilen atomik buhar kimyasal ve termal olarak daha iyi kontrol edilebilir.
- Aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvıların analizi mümkündür.
- Toksik maddelerle çalışıldığında az miktarda örnek kullanıldığından daha az toksik buhar oluşur.
- Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, tekrarlanabilirliği düşük olmasına rağmen, katı numunelerin doğrudan analizi yapılabilir.
- Otomatik örnek verme sistemi kullanılması ile sürekli ve kesintisiz analiz yapılabilir.
- Yanıcı gazlar kullanılmadığı için laboratuvar güvenliği bakımından uygundur.

Bu üstünlüklerinin yanında elektrotermal atomlaştırıcının aleve göre bazı yetersizlikleri de vardır.

- Analiz süresi daha uzundur.
- Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha çoktur.
- Kesinlik zayıftır.
- Optimizasyon aleve göre daha zordur.
- Pahalıdır.
- Kül etme basamağında tayin elementi kaybı olabilir (Kendüzler, 2003).

2.3.2.3. Monokromatör

Optik sistem, ısıtma işlemi sonucunda alevden çıkan ışınları bir mercekle vasıtasıyla monokromatöre göndermektedir. Monokromatör olarak prizma veya optik ağı kullanılır. Prizmalar, kuvars malzemedendir yapılmıştır. Monokromatörlerin düz ve küresel aynaları, metal için karakteristik olan ve istenen dalga boyundaki ışığı diğer ışıklardan ayırarak dedektöre gönderir. Monokromatörler, belirli dalga boylarındaki ışın demetlerini diğer ışıklardan ayırmak için kullanılır.

Tipik bir atomik absorpsiyon cihazında, alev tarafından yayılan ışının sebep olduğu girişimleri gidermek gerekir. Elbette bu yayılan ışının çoğu monokromatör tarafından süzülür. Fakat alevdeki uyarılmış atomların emisyonu ile oluşan ve monokromatörün ayarladığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini artırır. Alevden gelen ışınların etkisini gidermek için, kaynaktan gelen ışını module etmek, yani şiddetini sabit frekansda periyodik olarak değiştirmek gerekir. Bu takdirde, dedektöre iki tip sinyal ulaşır; kaynaktan gelen module edilmiş ışınlar, alevden gelen sürekli ışınlar. Bu sinyaller, karşılık gelecekleri elektriksel sinyale dönüştürülür.

Kaynak modülasyonu için basit ve tam yeterli bir yol, ışın yolunda, kaynak ve alev arasında, bir dairesel metal disk veya kesici koymaktır. Bu diskin çaprazındaki dörtte birlik parçalar ışının geçmesi için uzaklaştırılır. Sabit, bilinen bir hızda dönen disk istenen aralıklarla kesilen bir demet oluşturur. Alternatif olarak, kaynağı besleyen güç, sabit frekansta açılıp kapanarak, ışın kaynağı module edilebilir.

Monokromatörün incelenen elementin rezonans hattını diğer elementlerin rezonans hatlarından ayırması yeterlidir, ayırıcılığının büyük olması gerekmez (Özcan, 2001).

2.3.2.4 Dedektörler

Dedektör, monokromatörden gelen ışınları elektrik sinyallerine dönüştürerek bunların sayısal ifadelerinin kaydediciden alınmasını sağlayan birimdir. Gerektiğinde bu bilgiler bilgisayar bağlantısıyla doğrudan kaydedilmektedir.

2.3.3. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

AAS ile tayin sırasında hatalara sebebiyet veren etkenlerin tümüne girişim denir. AAS’de gözlenen girişim türleri, spektral, fiziksel, kimyasal, iyonlaşma ve zemin absorpsiyonu girişimleri olarak sınıflandırılabilir.

2.3.3.1. 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 yarı 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 (Aksu, 2005).

2.3.3.2. Fiziksel girişimler

Standart ve örnek çözeltilerinin viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin farklı olması halinde fiziksel girişimler ortaya çıkar. Bu özelliklerin farklı olması birim zamanda alev taşıyan çözeltilerin hacmini, sisleşme verimini ve alevin sıcaklığını etkiler. Kimyasal girişimlerde olduğu gibi fiziksel girişimler de birim hacimdeki atom sayısını etkiler ve genellikle atom sayısı azalır. Bu nedenle fiziksel girişimlerde negatif etki görülür (Lajunen, 1992).

Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek azaltılabilir. Bu, örneğin seyreltilmesi veya standart çözeltilerin aynı ortamda hazırlanması ile sağlanabilir (Aksu, 2005). Bunun yanında analiz elementi ekstraksiyon, iyon değiştirme, çöktürme gibi yöntemlerle ayrılarak fiziksel özellikleri standart çözeltilerinkine benzeyen bir ortama alınabilir ve fiziksel girişimler azaltılabilir. Fakat en etkili yöntem standart ekleme yöntemidir. Grafit fırında fiziksel girişim daha az görülür.

2.3.3.3. Kimyasal girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır.

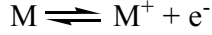
Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Bunlardan birisi, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz. Diğer bir neden, serbest atomlar, ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Serbest metal atomları ile alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu tür girişimin sonucu olarak, otuz kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler, hatta zor eriyen karbür ve nitrürler oluştururlar. Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer, bir örnekte standarda göre daha az ayrılan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin derişimi hatalı olarak düşük bulunacaktır. Buna karşılık, standarda göre daha kolay ayrılan moleküller oluşuyorsa, sinyal artar ve pozitif bir hata söz konusudur (Aksu, 2005).

2.3.3.4. İyonlaşma girişimleri

Tayin edilecek elementlerin iyonlaşabilmesi, atomlaştırıcının sıcaklığı ve iyonlaşma gerilimine bağlıdır. İyonlaşma, temel haldeki atom sayısını değiştirir.

İyonlarla temel haldeki atomların spektral özellikleri aynı olmadığından iyon lambadan gelen ışınları absorbe edemez ve tayin elementinin sinyali beklenenden küçük olur.

İyonlaşma girişiminin giderilebilmesi için, elementin daha düşük sıcaklıktaki bir alevde atomlaştırılması gerekir. Alkali elementler hava-asetilen alevinde iyonlaşabildiği halde sıcaklığı daha düşük olan hava-hidrojen alevinde hemen hemen hiç iyonlaşmazlar. Bu yöntem alkali elementler için uygundur. Bu yöntemin uygun olmadığı elementler için ortama kolay iyonlaşan başka bir element ilavesi kullanılabilir. Böylece ortamdaki elektron yoğunluğu artırılarak,



dengesi sola kaydırılır. Bu amaçla örneğe ve standart çözeltilere aşırı miktarda kolayca iyonlaşabilen K ve Cs gibi elementler eklenir (Gündüz, 1990).

2.3.3.5. Zemin absorpsiyonu girişimleri

Zemin girişimi, spesifik olmayan absorpsiyondan ileri gelmektedir. Spesifik olmayan absorpsiyon, zemin absorpsiyonu ve ışık saçılmasından ileri gelir. Yani analite özgü absorpsiyon değildir. Daha çok elektrotermal atomlaştırıcılarda görülür. Işık saçılması, duman ve sis oluşumundan kaynaklanabildiği gibi tüp duvarlarından ortama gelebilecek küçük parçacıklar tarafından oluşabilir. Ayrıca matriksin atomlaşma basamağından önce tam olarak uzaklaştırılmaması sonucu oluşabilecek refrakter tanecikler de ışık saçılmasına yol açar. Alkali ve toprak alkali metallerin halojen tuzları da geniş bantlı moleküler absorpsiyona neden olur. Benzer geniş bantlı bazı molekül veya radikaller de verebilir. Bu türler metal oksitler, hidrojen molekülleri, OH radikalleri ve parçalanmış çözücü moleküllerinin bir kısmı olarak belirtilebilir. Bu tür etkiler, absorbansta artışa neden olduğu için, tayinlerin doğruluğunu bozar (Saraçoğlu, 2001). Bunların toplamı zemin absorpsiyonunu oluşturur. Zemin absorpsiyonu, örnekle aynı yapıya sahip standartlar, matriks modifikasyonu veya eğer mümkünse girişimsiz dalga boyu kullanılarak azaltılabilir. Ancak gerçek zemin düzeltme, aletsel zemin

düzeltilme yöntemleriyle sağlanır. İlke olarak aletsel zemin düzeltilme yöntemlerinde analit atomlarının net absorpsiyonunu elde etmek için zemin absorpsiyonu (analite ait olmayan ışın absorpsiyonu) ile saçılan ışına ait ışın absorpsiyonları) ölçülür ve toplam absorpsiyon (analite ait olmayan zemin absorpsiyonu ve analit absorpsiyonları toplamı) çıkarılır (Melek, 2006).

2.3.4. Atomik absorpsiyon spektrometresi ile elementlerin kantitatif tayini

AAS ile genellikle metal tayini yapılır. Bütün elementlerin atomları kendine özgü dalga boyundaki ışınları absorplayıp uyarılınca, uyarılan elektronlar farklı şiddet ve dalga boylarında absorpsiyon bandı oluşturur. Spektroskopik analizlerde, en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu seçilir. Bu da temel düzeyden bir üst uyarılmış elektronik düzeye geçişe karşılık gelir. Buna rezonans hattı da denir.

AAS yöntemi ile metalik özellik gösteren birçok elementin nicel tayinini yapmak mümkündür. AAS yönteminde bir elementin nicel tayini, derişimi bilinen standart çözeltilerin absorpsiyonlarıyla, örnek çözeltilisinin absorpsiyonu karşılaştırılarak yapılır. Katı veya sıvı örnekleri atomlaştırmadan önce, uygun çözeltileri hazırlanır. Bu çözeltiler hazırlanırken tayin elementinin atomlaşma verimini olumsuz yönde etkilemeyen, girişimlerin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınabileceği ortam şartları ayarlanmalıdır. Absorpsiyonlar, cihazın bütün parametreleri ayarlandıktan sonra aynı şartlarda ara vermeden ölçülmelidir. AAS' de örnek çözeltilisinin derişimini belirlemek amacıyla iki farklı yöntem izlenir (Kendüzler, 2003).

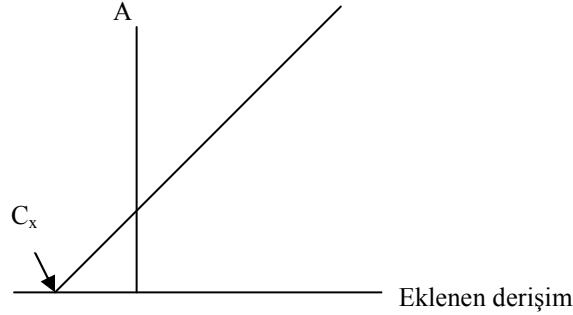
2.3.4.1. Kalibrasyon yöntemi

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorpsiyonun doğrudan derişimle orantılı olduğu Beer yasasına uyar. Bu yöntem için, tayin edilecek elementin stok standart çözeltilerinden belirli derişimlerde en az üç kalibrasyon çözeltilisi hazırlanır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerinin absorpsiyonları ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorpsiyonları grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir. Bu grafiğe kalibrasyon grafiği denir. Kalibrasyon grafiğinden yararlanarak,

absorbans değerlerine karşı gelen derişimler bulunur. Örnek çözeltilerin absorbansları kalibrasyon eğrisinde absorbansın derişimle doğrusal olarak değiştiği aralıktadır. Örnek çözeltilerinin absorbansları bu aralığın dışında ise, seyreltme veya deriştirme yolu ile bu aralığa çekilmelidir (Gündüz, 1990).

2.3.4.2. Standart ekleme yöntemi

Tayini yapılacak örnek çözeltisi çok zengin bir matrikse sahipse, girişimleri azaltmak için standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar saf su ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan hacimde belli bir standart çözeltiden ekleme yapılır ve birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir (Şekil 2.6). Doğrunun yatay eksenini kestiği noktanın orijine uzaklığı örnek çözeltisindeki element derişimini verir. Yapılan seyreltmeler göz önüne alınarak örnekteki element derişimi hesaplanır.



Şekil 2.6. Standart ekleme kalibrasyon grafiği

2.3.5. Atomik absorpsiyon spektrometri uygulamaları ile ilgili bazı analitik terimler

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerler, bu değerin doğruluğunu ve güvenilirliğini belirtecek şekilde verilmelidir. IUPAC (İnternational Union of Pure and

Applied Chemistry) ve ISO' nun önerilerine göre analitik spektroskopik yöntemlerde kullanılan analitik performansla ilgili bazı terimler ve tanımları şunlardır;

2.3.5.1. Duyarlılık

Standart çözeltiler için okunan absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlılık, özel olarak analiz elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerlerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlılık ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır (Gündüz, 1996).

2.3.5.2. Doğruluk

Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Ancak gerçek değer genellikle bilinmediğinden bir sonucun doğruluğu ancak tahmin edilebilir. Bunun için ayrı yöntemle analiz edilen uluslararası sertifikalı standart örnekler esas alınır. Doğruluk ve tekrarlanabilirlik farklı kavramlardır, ideal analitik sonuçlar yüksek doğruluk ve tekrarlanabilirlik niteliklerini beraber taşırlar (Gündüz, 1996). Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir x_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = x_i - x_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki x_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir.

$$E = \frac{(x_i - x_t)}{x_t} \cdot 100 \quad (2.14)$$

2.3.5.3. Kesinlik

Kesinlik, aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar. Kesinlik, bir ölçmenin basit olarak tekrarlanmasıyla tayin edilir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapma veya bağıl standart sapmadır. Standart sapma ortalama değere (\bar{x}) bölünürse, bulunan değere bağıl standart sapma denir.

Sonuçların birbirine yakınlığını belirleyen standart sapma (s) değerleridir ve standart sapma aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2.15)$$

Burada,

\bar{x} : Tüm ölçümlerin ortalaması,

x_i : Her bir ölçümün sonucu,

N : Ölçüm sayısıdır.

2.3.5.4. Kalibrasyon grafiği

Bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyu ve kullanılacak çözücüyü kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Spektrum incelenerek Beer-Lambert eşitliğine uyulan ve maksimum absorbans veren bir dalga boyu seçilir. Çözeltide analizi yapılacak türden başka türler de bulunuyorsa, bunların ışığı absorplamadığı dalga boylarının seçilmesine özen gösterilir. Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, Beer-Lambert eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra, analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu doğruya kalibrasyon doğrusu veya

çalışma doğrusu adı verilir. Nicel analiz, çalışma doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır.

2.3.5.5. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı, belli bir güven seviyesinde rapor edilebilir en küçük derişimdir. Bu da; gözlenebilme sınırı civarında bir derişime sahip olan bir çözeltinin en az 10 ölçüm sonucu verdiği sinyallerin standart sapmasının üç katının, elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi olan duyarlılığa bölünmesi ile hesaplanır. Derişim, elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı duyarlılığa bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan zemindeki değışmelere de bağlıdır. Duyarlılık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkar.

2.3.5.6. Tayin sınırı

Gözlenebilme sınırından başka son yıllarda önem kazanan diğer bir terim de tayin sınırıdır. Doğal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim, gözlenebilme sınırının 3–5 katıdır. Bu değere tayin sınırı denilir. Tayin sınırı, tanık çözelti için ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının yaklaşık 10 katına karşılık gelen derişim veya kütesine karşılık gelir.

2.4. Silikajel ve Diğer Adsorbanlar Kullanılarak Yapılan Adsorpsiyon ve Önderiştirme Çalışmaları

Ekinci ve Köklü (2000), vanadyum, gümüş, mangan ve kurşunu ayırmak ve önderiştirmek için 3-aminopropiltrietoksisilan ile modifiye edilmiş silikajeli kullanmışlar ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin etmişlerdir. Çalışılan elementler, hazırlanan adsorbanda kolon ve çalkalama teknikleri ile tutturulmuştur. Tutunan metaller 2 M HCl ile geri alındıktan sonra GFAAS ile tayin edilmiştir. Vanadyum, gümüş, mangan ve kurşun için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,006, 0,002, 0,0004 ve 0,004 ng'dir. Kolon ve çalkalama teknikleri ile bulunan

sonuçlar birbiriyle oldukça uyumlu olup yöntem deniz suyu örneklerine de uygulanmıştır.

Saraçoğlu ve arkadaşları (2002), amonyum pirolodinditiyokarbomat ile muamele edilmiş Chromosorb 102 reçinesi kullanarak, katı faz ekstraksiyonu ile hamur kabartma tozları ve karbonatlardaki; Cu, Fe, Pb, Cd, Co ve Ni elementlerini zenginleştirdikten sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin etmişler ve % 95 geri kazanım sağlamışlardır.

Bagheri ve arkadaşları (2000), 2-merkaptobenzimidazol ile yüklenmiş silikajeli (MBI-SG), su örneklerindeki Fe(II) ve Fe(III)'ün türlendirilmesinde ve önderiştirilmesi için kullanmışlardır. Türlendirmenin, Fe(III)'ün kolonda seçici olarak tutunmasına ve Fe(II)'nin tutunmamasına dayandığı belirtilmiştir. Kolonda alıkonan Fe(III), SCN^- çözeltisi ile geri alınmıştır. Tayin basamağında UV-GB ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem kullanılmıştır. Çalışma pH'sı 2 olarak belirlenmiştir. Yöntem, dört farklı su örneğine, yüksek doğruluk (> %99) ve iyi kesinlikle (bağıl standart sapma <% 5) uygulanmıştır.

Zaporozhets ve arkadaşları (1999), Ag(I), Hg(II) ve Pb(II)'nin dithizon ve çinko dithizonat ile yüklenmiş silikajel üzerinde alıkonulabileceğini göstermişlerdir. Bu yöntem ile doğal mineral ve atıksularda bu iyonların yarı nicel tayinlerinin yapılabileceğini göstermişlerdir.

Baytak ve arkadaşları (2007) tarafından silikajel 60 üzerine yüklenmiş *Aspergillus niger* biyosorbenti içeren bir kolonda önderiştirme işleminden sonra AAS ile Fe(III), Pb(II) ve Ni(II)'nin belirlenmesi için bir yöntem tanımlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda çözeltilinin pH'sı, akış hızı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi gibi bazı deneysel parametreler incelenmiştir. Ayrıca yabancı iyon etkisinin, çözeltilinin geri kazanma verimine etkisi araştırılmıştır. Geri kazanma verimi %95 güven seviyesinde Fe(III), Pb(II) ve Ni(II) için sırasıyla %98±2, %98±3, %99±2 olarak bulunmuştur ve 50 kat önderiştirme elde edilmiştir. Fe(III), Pb(II) ve Ni(II)'nin gözlenebilme sınırı

sırasıyla 1,7; 5,2 ve 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Önerilen bu yöntem çeşitli su ve bitki örneklerine uygulanmıştır.

Kendüzler ve Türker (2003), Cu(II) iyonlarını 1-nitrozo-3,6-disülfonik asit-2-naftol ile kompleks haline dönüştürdükten sonra, kompleksi içeren çözeltiyi belirlenen en uygun şartlarda Ambersorb 572 içeren kolondan geçirmişler ve kolonda katı fazda tutunan bakır kompleksi, yine belirlenen uygun bir çözelti ile kolondan geri kazanılmıştır. Kazanılan bakır, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. En uygun önderiştirme şartlarının belirlenmesi için, örnek çözeltinin pH'sı, hacmi, akış hızı, katı faz miktarı, geri alma çözeltisinin cinsi, derişimi ve hacmi gibi parametrelerin geri kazanım verimine etkileri araştırılmıştır. Geliştirilen önderiştirme yöntemini çeşme, ırmak ve termal su örnekleri ile çay ve alüminyum folyo örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Bir diğer çalışmada, serbest ve silikajel üzerine tutturulmuş iki farklı bakteri, altının önderiştirilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla çözeltinin pH'sı, geri alma çözeltisinin cinsi ve derişimi ve adsorban olarak kullanılan bakteri miktarının metal adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca, serbest ve silikajel üzerinde tutturulmuş haldeki bakterilerin metal adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir (Robles et al.; 1993).

Bağ ve arkadaşları (2000a), *Escherichia coli* immobilize edilmiş sepiolitin adsorban olarak kullanıldığı bir kolonda Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd elementlerinin önderiştirme şartlarını incelemişler ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin etmişlerdir. *Escherichia coli* immobilize edilmiş sepiolitte geri kazanım verimine pH, eluent türü ve hacmi, çözelti akış hızı ve adsorban miktarının etkisi incelenmiş ve optimum değerleri belirlenmiştir. *Escherichia coli* immobilize edilmiş sepiolitte Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd elementlerinin geri kazanım verimi %95 güven seviyesi ile sırasıyla %99,1 \pm 0,6; %98,2 \pm 0,6; %98,1 \pm 0,5; %97,2 \pm 0,8 ve 98,2 \pm 0,4 olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem standart referans numunelerde eser element tayinine uygulanmıştır.

Ekinci ve Köklü (2006), 3-merkaptopropiltrimetoksisilan modifiye-silikajel sorbentini kullanarak vanadyum, krom, mangan ve kurşun iyonları için önderiştirme

şartlarını GFAAS ile belirlemişlerdir. Kimyasal modifikasyon öncesi ve sonrasında silikajelin yüzey alanı ve özellikleri elementel analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Önderiştirme çalışmaları için kolon ve çalkalama teknikleri kullanılmıştır. Çalkalama tekniği ile çözeltinin pH'sı, karıştırma süresi; kolon tekniği ile akış hızı, geri alma çözeltisinin türü ve derişimi gibi parametrelerin, elementlerin geri kazanma verimine etkileri araştırılmıştır. Çalkalama ve kolon tekniği ile tüm elementler > %99 oranında geri kazanılmıştır. Yöntem deniz suyu örneğine uygulandığında mangan için geri kazanma verimi çok düşük bulunmuştur. Bu yöntemde metallerin gözlenebilme sınırı vanadyum için 1,1; krom için 1,4; mangan için 1,3 ve kurşun için 0,8 ng'dir.

Bağ ve arkadaşları (2000b), hamur mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) hücrelerini sepiolit üzerine immobilize ederek Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrılması ve önderiştirilmesini incelemişlerdir. pH, adsorban miktarı, akış hızı ve numune hacmi gibi faktörlerin, ayrılma ve geri kazanma verimine etkileri araştırılmıştır. Cr(III) için pH 2'de maksimum değer elde edilirken, bu pH'da Cr(VI) için minimum değer elde edilmiş ve bu sonuçlardan yararlanarak Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının türlemesi sağlanmıştır. Geliştirdikleri yöntem Kızılırmak nehir suyunda Cr(III) ve Cr(VI) türlerinin ayrılması ve önderiştirilmesi için uygulanmıştır.

Silikajel özellikle laboratuvarlarda organik bileşiklerin saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak bu alanda atık silikajel miktarı oldukça fazladır. Unob ve arkadaşları (2007), yaptıkları bir çalışmada atık silikajelden, atık sulardan metal giderimi için etkili bir adsorbent elde etmek amacıyla silikajelin yüzeyini demir oksitle modifiye etmişlerdir. Adsorbanın hazırlanmasında optimum ön işlem sıcaklığı ve demir derişimi incelenmiştir. Modifiye silikajelin yüzey alanı, gözenek boyutu, spesifik gözenek hacmi ve demir içeriği belirlenmiştir. Çalkalama tekniği kullanılarak demir oksit ile modifiye edilmiş silikajel ile Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) metallerinin adsorpsiyonu denenmiştir. Bu amaçla, metal adsorpsiyonuna pH, karıştırma süresi ve tuz derişiminin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon dengesine 30 dakika gibi kısa bir sürede ulaşılmıştır. Metal adsorpsiyonu için optimum pH, 6–7 arası olarak belirlenmiştir. Tuz derişimi arttıkça adsorpsiyonun azaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon davranışları, 25°C'de hem Langmuir hem de Freundlich izotermleri ile uyumlu

bulunmuştur. Sonuç olarak, adsorbanın etkinliğini belirlemek amacıyla, atık laboratuvar suları üzerinde metal giderimi çalışmaları yapılmış ve % 62–89 oranında metal giderimi sağlanmıştır.

Mineral sulardaki bakırın, silikajel üzerinde tutturulmuş dietilditiyokarbamat kullanılarak önderiştirildikten sonra, alevli AAS ile tayin edildiği bir çalışmada, kolon ve çalkalama teknikleri kullanılmıştır. Kolon tekniğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğinin yüksek olmasından dolayı, çalışmalarda kolon tekniği tercih edilmiştir. Yöntem, çeşitli mineral sulara uygulanmış ve bu örneklerdeki bakır derişimi 8,4–23,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak tayin edilmiştir. Yöntemin doğruluğu sıvı-sıvı özütleme tekniği kullanılarak kontrol edilmiştir (Perez-Cid, 1997).

Baytak ve Türker (2004) katı destek üzerine bir bakteri olan *Agrobacterium tumefaciens* immobilize ederek Fe(III), Co(II), Mn(II) ve Cr(III) iyonlarının önderiştirme şartlarını araştırmışlardır. Destek maddesi olarak Amberlit XAD-4 polimeri kullanılmıştır. Çalışmada kolon tekniği kullanılmış ve optimum pH, adsorbent miktarı, numune hacmi, çözelti akış hızı şartlarında örnek çözeltiler kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan iyonlar, belirlenen en uygun çözücü ile geri alınarak daha küçük hacimde toplanmış ve FAAS ile tayin edilmiştir. Geliştirilen yöntem çeşitli su örneklerine, peynir altı suyu tozu, bebek maması ve metal alaşımlara uygulanmıştır. İncelenen elementler %10'dan küçük bağıl hata ile tayin edilmiştir.

Pourreza ve Mousavi (2004), kadmiyumun önderiştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon ile belirlenmesi için, basit ve duyarlı bir katı faz ekstraksiyonu uygulamışlardır. Bu amaçla kolonda Cd(II) iyonu ile KI tepkimesinden $[\text{CdI}_4]^{-2}$ kompleksini oluşturmuşlar ve oluşan bu anyonik metal kompleksin, naftalin-metiltrioktilamonyum klorür adsorbanı üzerinde önderiştirme şartlarını araştırmışlardır. Optimum şartları belirlemek amacıyla pH, KI derişimi, akış hızı, numune çözeltilisinin hacmi, yabancı iyonların etkisinin geri kazanım verimine etkisini araştırmışlardır.

Kim ve arkadaşları (2000)'nın yaptığı bir çalışmada, yüzey modifikasyonundan sonra silikajel yüzeyine 2-hidroksi-5-nonil-asetofenonoksim, di-2,4,4-trimetilpentil

fosforik asit ve bir tersiyer amin bağlanmıştır. Metal şelat ajanlarının adsorpsiyonunun fiziksel olduğu bulunmuştur. Denge testleri asidik koşullar altında adsorbanın dengede olduğunu göstermiştir. Çalkalamalı yöntem ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyon ve geri kazanma çalışmaları yapılmıştır. Geri alma çözeltisi olarak 0,1 M HCl kullanılmıştır.

Bir diğer çalışmada Guo ve arkadaşları (2004), 2-(metiltiyo)anilin ile fonksiyonize edilmiş amberlite XAD-2 reçinesi üzerinde Cd, Hg, Ni, Co, Cu ve Zn metallerinin önderiştirme şartlarını araştırmışlardır. Kullanılan bu reçinenin metal tutucu kısımlarının merkapto grupları olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, bu reçine, yeterli derecede kararlılık ve en az 15 kez kullanım imkânı sağlamıştır. Yine bu çalışmada, elektrolitlerin ve katyonların geri kazanma verimine etkileri incelenmiştir. Kullanılan metodun duyarlılığı, standart ekleme yöntemi ve standart nehir sediment materyalinin analizi ile test edilmiştir. Geliştirilen yöntemin, kaynak sularında ve nehir sularında Cd, Hg, Ni, Co, Cu ve Zn analizlerinde kullanılabileceği öngörülmüştür.

Fan ve arkadaşları (2008), katı faz özütleme tekniğinde kullanmak için silikajeli difenilkarbazon ile modifiye etmişler ve IR ve Raman spektroskopisi ile yapısal analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Katı faz benzer karakterlerdeki sekiz metal iyonundan (Cd(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III)) Hg(II)'yi ayırmak ve önderiştirmek için kullanılmıştır. Önderiştirme faktörü 500 olarak bulunmuş ve bu katı fazın defalarca kullanılabileceği belirtilmiştir. Kolon tekniği kullanılarak, modifiye silikajel ile Hg(II) iyonu tayini yapılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir.

Ferraz ve arkadaşları (2004), *Saccharomyces cerevisiae* kullanarak su numunelerinden, Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılması için gerekir. Bu amaçla geri kazanma verimine adsorpsiyon süresi, metal başlangıç derişimi, eluent türü (H₂SO₄, HNO₃, HCl, CH₃COOH ve EDTA) ve derişimin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Eluent olarak 0,1 M H₂SO₄ kullanılmıştır.

Merdivan ve arkadaşları (2006), silikajeli benzoiltiyöre ile immobilize etmişlerdir. Şelat-silikajel yapısının fonksiyonel grupları FTIR ile karakterize edilmiş ve kapasite $3,21 \text{ mmol g}^{-1}$ bulunmuştur. Sulu çözeltilerden uranyum(VI)'un ayrılması ve önderiştirilmesi hem çalkalamalı sistem hem de kolon sistemi ile incelenmiştir. Maksimum kapasite pH 4 ile 7 arasında elde edilmiştir. Geri alma çözeltisi olarak 0,1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Modifiye silikajel için adsorpsiyon kapasitesi $0,85 \text{ mmol g}^{-1}$ 'dir. Uranyum(VI)'nın geri kazanma verimi $\%99,1 \pm 2,3$ ve gözlenebilme sınırı $2 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Önderiştirme faktörü 250 ve $1 \mu\text{g L}^{-1}$ U(VI) çözeltisi için bağıl standart sapma $\% 1,53$ olarak belirlenmiştir. Yöntem toprak örneklerine de uygulanarak uranyum(VI) miktarı belirlenmiştir.

3-kloropropiltrimetoksisilan (CPTS) ile silikajel yüzeyi modifiye edildikten sonra 4-fenilasetofenon-4-aminobenzilhidrazon ile immobilize edilmiştir. Modifiye silikajelin sulu çözeltilerdeki Cu(II), Ni(II) ve Co(II) sorpsiyonu araştırılmıştır. Metal iyonlarının sorpsiyonu üzerine pH etkisi, sorpsiyon süresi, sıcaklık ve başlangıç metal iyon derişimi incelenmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermine uygunluğu değerlendirilmiş ve metal adsorpsiyonu için en uygun model Langmuir izotermi olarak belirlenmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $0,012$, $0,014$ ve $0,018 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Hatay et.al., 2008).

Roldan ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, silikajel 2-aminotiazol gruplarıyla modifiye edildikten sonra çalkalama ve kolon teknikleri ile benzin içindeki bakır, çinko, nikel ve demir iyonlarının önderiştirme koşulları araştırılmıştır. FT-IR ve yüzey alanı ölçümleri ile silikajel ve modifiye edilmiş silikajelin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalkalama tekniği ile karıştırma süresi; kolon tekniği ile akış hızı, geri alma çözeltisinin derişimi gibi parametrelerin elementlerin geri kazanma verimine etkileri araştırılmıştır. Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Fe(II)'nin gözlenebilme sınırı sırasıyla $0,8$, $3,2$ ve $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Rajesh ve arkadaşları (2008), krom(VI) iyonunun katı faz ekstraksiyonu için yeni bir yaklaşım geliştirmiştir. Bu yaklaşım, silikajel ve asit aktive montmorillonit

karışımından oluşan kolon üzerinde, difenil karbazit kompleksinin adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Adsorpsiyon verimi üzerine asitlik, örnek çözeltisi hacmi, yabancı iyon etkisi araştırılmıştır. Adsorplanan kompleks, polietilen glikol ve sülfürik asit karışımı kullanılarak kolaylıkla geri alınmıştır. Krom(VI) derişimi UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinin krom için $6 \mu\text{g L}^{-1}$ gözlenebilme sınırında $0-1 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal olduğu belirtilmiştir. En yüksek önderiştirme faktörü (25), 250 mL örnek hacminde elde edilmiştir. Nikel, bakır, çinko, klorit, sülfat, nitrat iyonlarının etkisi incelenmiş ve krom(VI) iyonunun çok zengin matriks ortamında bile seçimli olarak deriştirilebileceği belirtilmiştir. Yöntem, gerçek atık su örneklerine de başarıyla uygulanmıştır.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Materyal

3.1.1. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, metal iyonu tayinleri ATI Unicam 929 model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak Unicam marka oyuk katot lambası ve alev olarak hava/asetilen alevi kullanılmıştır. Çalışılan metal iyonları için cihaz kataloğunda belirlenen deneysel parametreler dikkate alınarak ölçümler alınmıştır.

Çizelge 3.1. Bakır ve kadmiyum elementleri için deneysel parametreler

Element	Çalışılan dalga boyu, nm	Yarık genişliği, nm	Lamba akımı, mA
Cu	324,8	0,5	4,0
Cd	218,8	0,5	5,0

3.1.2. Peristaltik pompa

Çalışmada sekiz kanallı, değiştirilebilen akış hızına sahip Heildolph PD5201 model peristaltik pompa kullanılmıştır.

3.1.3. Mini adsorpsiyon kolonu

Çalışılan metal iyonlarının önderştirilmesi için, iç çapı 9 mm olan 5,5 cm uzunluğunda plastik mini kolonlar kullanılmıştır.

3.1.4. pH metre

Yapılan çalışmada, çözeltilerin pH değerlerinin ölçülmesi için WTW Inolab 720 model pH metre kullanılmıştır.

3.1.5. Analitik terazi

Kullanılacak kimyasalların tartımları, Sartorius BP210S model analitik terazide yapılmıştır.

3.1.6. Deiyonize su cihazı

Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Labconco Water Pro PS model ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

3.1.7. Etüv

Çalışmada kullanılan adsorbanların kurutulmasında MMM Medcenter Ecocell model etüv kullanılmıştır.

3.1.8. Zeta potansiyometre

Çalışmada kullanılan adsorban ve modifiye adsorbanın yüzey yük yoğunluğunu belirlemek için Malvern Zetasizer nano ZS model Zeta Potansiyometre ile zeta potansiyeli ölçümleri alınmıştır.

3.1.9. Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR)

Çalışmada kullanılan modifikasyon ajanı ile adsorban yüzeyinin etkileşimini açıklamak için adsorban ve modifiye adsorban, yüksek basınç altında KBr ile disk haline getirildikten sonra Perkın-Elmer Spektrum 100IR spektrofotometresi ile FTIR spektrumları alınmıştır.

3.1.10. Yüzey analiz cihazı (SEM)

Silikajel ve DMGMS için yüzey karakterizasyonu JEOL 560 LV SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Silikajel ve DMGMS örnekleri argon gazı varlığında altınla kaplanarak 1100x büyütme oranlarında SEM mikrografları alınmıştır.

3.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Deneylerde kullanılan çözeltiler, analitik saflıkta metal tuzları ve çözeltilerden deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2.1. Silikajel

Bu çalışmada, tanecik boyutu 10–40 μm olan silikajel (Sigma-Aldrich), yüzeyi dimetil glioksim ile modifiye edilerek adsorban olarak kullanılmıştır.

3.2.2. % 0,1 Dimetil glioksim (DMG) çözeltisi

1 g DMG (Merck) tartılarak 100 mL asetonda (Merck) çözülmüştür. 80 mL %25 amonyak çözeltisi (Merck) ilave edilip çözelti 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.3. 1000 mg L⁻¹ Bakır stok çözeltisi

3,9293 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen) deiyonize su ile çözümlenerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.4. 1000 mg L⁻¹ Kadmiyum stok çözeltisi

2,7442 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) deiyonize su ile çözümlenerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.5. M Hidroklorik asit çözeltisi

Yoğunluğu $1,18 \text{ g mL}^{-1}$ olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden (Merck) 83,51 mL alınarak deiyonize su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Önderiştirme deneylerinde kullanılan geri alma çözeltileri (0,05; 0,1; 0,2 M) M HCl çözeltisinden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

3.2.6. M Nitrik asit çözeltisi

Yoğunluğu $1,39 \text{ g mL}^{-1}$ olan %65'lik nitrik asit çözeltisinden (Merck) 69,74 mL alınarak deiyonize su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Önderiştirme deneylerinde kullanılan geri alma çözeltileri (0,05; 0,1; 0,2 M) M HNO₃ çözeltisinden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

3.2.7. 0,2 M EDTA çözeltisi

18,6120 g EDTA (C₁₀H₁₄N₂ Na₂O₈.2H₂O) (Merck) alınarak deiyonize su ile biraz ısıtılıp çözüldükten sonra toplam hacim 250 mL'ye tamamlanmıştır. Önderiştirme deneylerinde kullanılan geri alma çözeltileri (0,05 ve 0,1 M) 0,2 M EDTA çözeltisinden seyreltme yoluyla hazırlanmıştır.

3.2.8. 2000 mg L⁻¹ Sodyum stok çözeltisi

5,0840 g NaCl (Merck) deiyonize su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 500–1000 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.9. 2000 mg L⁻¹ Potasyum stok çözeltisi

3,8136 g KCl (Merck) deiyonize su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisini etkisinin incelenmesi için kullanılan 500–1000 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.10. 1000 mg L⁻¹ Kalsiyum stok çözeltisi

5,8920 g Ca(NO₃)₂.4H₂O (Merck) deiyonize su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 500–1000 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.11. 1000 mg L⁻¹ Magnezyum stok çözeltisi

4,9524 g MgSO₄ (Merck) deiyonize su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 500–1000 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.12. 1000 mg L⁻¹ Nikel stok çözeltisi

1,1297 g NiSO₄.6H₂O (Merck) deiyonize su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 50–250 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.13. 1000 mg L⁻¹ Klorür stok çözeltisi

1,6485 g NaCl (Merck) deiyonize su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 250–500 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.14. 1000 mg L⁻¹ Kobalt stok çözeltisi

1,2342 g Co(NO₃)₂.6H₂O (Merck) deiyonize su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 50–250 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.15. 1000 mg L⁻¹ Kurşun stok çözeltisi

0,3996 g Pb(NO₃)₂ (Merck) deiyonize su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 50–250 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.16. 1000 mg L⁻¹ Çinko stok çözeltisi

1,1522 g ZnSO₄.7H₂O (Merck) deiyonize su ile çözülerek 250 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 50–250 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.17. 1000 mg L⁻¹ Sülfat stok çözeltisi

1,4786 g Na₂SO₄ (Merck) deiyonize su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 250–500 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.18. 1000 mg L⁻¹ Nitrat stok çözeltisi

1,3707 g NaNO₃ (Merck) deiyonize su ile çözülerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Yabancı iyon etkisinin incelenmesi için kullanılan 250–500 mg L⁻¹'lik çözeltiler bu stok çözelti seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.19. Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltileri, derişim ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkinin sağlandığı bölgede, beş farklı derişimde her element için belirlenen geri alma çözeltisi ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Böylece standart ve numune ortamı birbirine benzetilmiştir.

3.2.20. Model çözeltiler

Model çözeltiler, bakır ve kadmiyum için hazırlanan stok çözeltilerden 2 mL alınıp deiyonize su ile 2000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.3. Silikajel Adsorbanının DMG ile Modifikasyonu

40 g silikajel tartılmış ve üzerine 1000 mL deiyonize su eklenmiştir. Önceden hazırlanan 1000 mL % 0,1 DMG çözeltisi ile 24 saat karıştırılmıştır. 24 saat sonunda adsorban süzölmüş ve birkaç kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra 100°C'de etüvde kurutulmuştur (Dedkova, et al., 2001). Modifiye adsorban (DMGMS) öğütölüp, 150 µm boyutundaki elekten (ASTM) elenerek cam şişelerde saklanmıştır.

Önderiştirme çalışmalarına başlanılmadan, silikajel ve DMGMS kullanılarak Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon deneme çalışmaları yapılmıştır. Çözeltilerin orijinal pH'ında (Cu(II) için 5,4; Cd(II) için 5,7) 0,025 g adsorban ve 25 mL 100 mg L⁻¹ metal iyonu çözeltisi kullanılarak 200 rpm'de manyetik karıştırıcı ile 60 dk karıştırılmıştır. Karışım 4500 rpm'de 5 dk santrifüjlendikten sonra, çözelti katı fazdan ayrılmış ve metal iyonu tayini alevli AAS ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.2'de silikajel ve DMGMS ile Cu(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi değerleri verilmiştir. Kapasite değerlerinden, modifikasyon ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

Çizelge 3.2. Silikajel ve DMGMS'in adsorpsiyon kapasite değerleri

Adsorban	q (mg g ⁻¹)	
	Cu(II)	Cd(II)
Silikajel	5,1	1,95
DMGMS	57,25	33,35

3.4. Önderiştirme Yöntemi ve Uygulama

3.4.1. Mini adsorpsiyon kolonu ve hazırlanması

Çalışılacak elementlerin önderiştirilmesi için 5,5 cm uzunluğunda 9 mm iç çapında plastikten yapılmış mini kolonlar kullanılmıştır.

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, daha önce temizlenip saf sudan geçirilerek kurutulmuş kolonun en alt kısmına bir parça cam pamuğu yerleştirilmiştir. DMGMS’den 100 mg alınmış ve cam pamuğunun üzerine doldurulmuştur. Adsorbanın dağılmaması için üzeri tekrar bir parça cam pamuğu ile kapatılmıştır. Kolondan geçirilecek çözeltiler ile adsorban arasında maksimum etkileşim sağlanması için kolon girişi alttan olacak şekilde peristaltik pompaya bağlanmıştır. Kolon çıkışından örneklerin toplanması, kolon üstüne takılan plastik tıpalara bağlı hortumlarla sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Önderiştirme işleminde kullanılan mini kolon

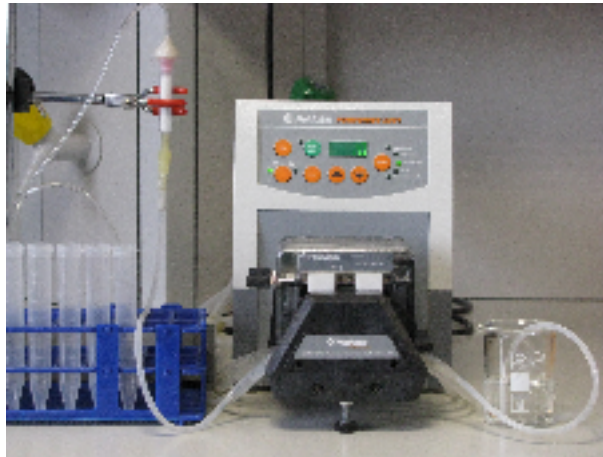
3.4.2. Mini adsorpsiyon kolonunda önderiştirme işlemi ve hesaplama yöntemi

Bu çalışmanın amacı doğrultusunda öncelikle bakır ve kadmiyum iyonları için en uygun önderiştirme şartları araştırılmıştır. Bu amaçla; pH, adsorban miktarı, akış hızı, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin hacmi, yabancı iyon etkisi gibi faktörlerin, çalışılan elementlerin geri kazanma verimine etkileri incelenmiştir.

Hazırlanan model metal iyonu çözeltileri, Şekil 3.2'deki sistem kullanılarak DMGMS içeren kolondan belirli akış hızında geçirilmiştir. Kolon, saf su ile yıkandıktan sonra, belirlenen geri alma çözeltisi ile ölçülü tüplere toplanarak, metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile tayin edilmiştir.

Elementlerin geri kazanma verimi, yüzde olarak şu şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Geri kazanma verimi (\% R)} = \frac{\text{AAS ile bulunan element derişimi (mg L}^{-1}\text{)}}{\text{Teorik olarak bulunması gereken derişim (mg L}^{-1}\text{)}} \times 100 \quad (3.1)$$



Şekil 3.2. Önderiştirme işlemi

Aksi belirtilmedikçe Şekil ve Çizelgelerde verilen % geri kazanma verimi değerleri, bağımsız üç deney sonucunun ortalaması ve sonuçların birbirine yakınlığını belirten standart sapma (s) değerleridir. Standart sapma Eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem ile yapılan tayinlerde kalibrasyon yöntemi kullanılmıştır.

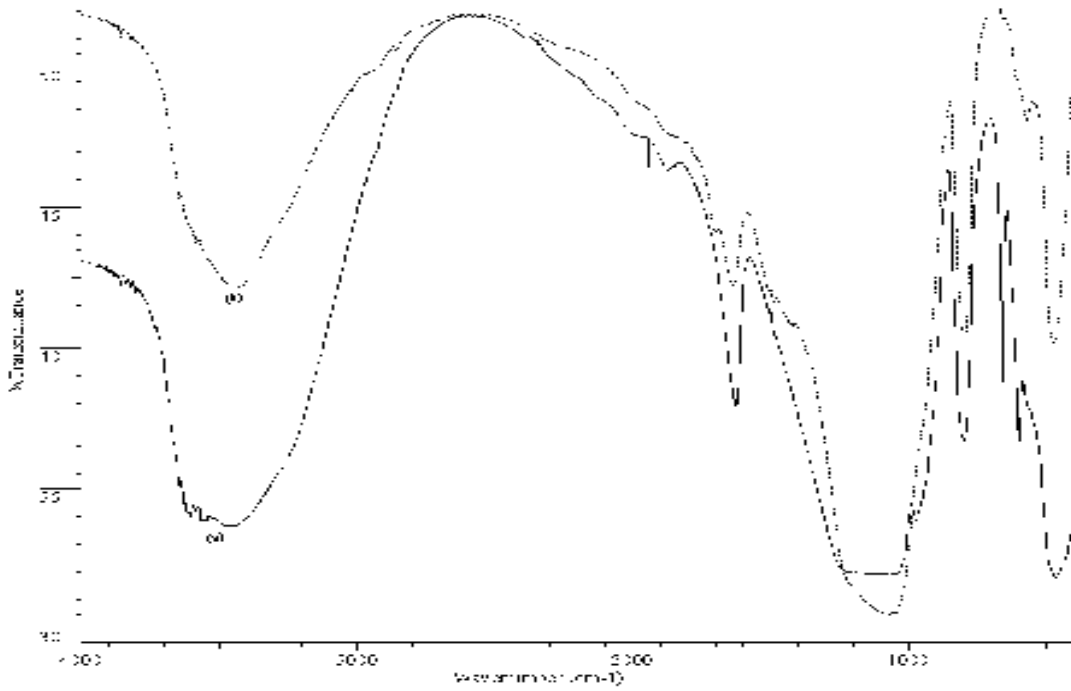
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Silikajel ve DMGMS Adsorbanının Karakterizasyonu

Silikajel ve DMGMS adsorbanının karakterizasyonu FTIR, SEM ve Zeta Potansiyometri yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Silikajel ve DMGMS adsorbanının FTIR spektrumları

Çalışmada kullanılan modifikasyon ajanı DMG ile silikajel yüzeyinin etkileşimini açıklamak ve modifikasyonun gerçekleştiğini göstermek amacıyla, silikajel ve DMGMS'in ayrı ayrı FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.1'de silikajel ve DMGMS için FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil. 4.1. (a) Silikajel ve (b) DMGMS için FTIR spektrumları

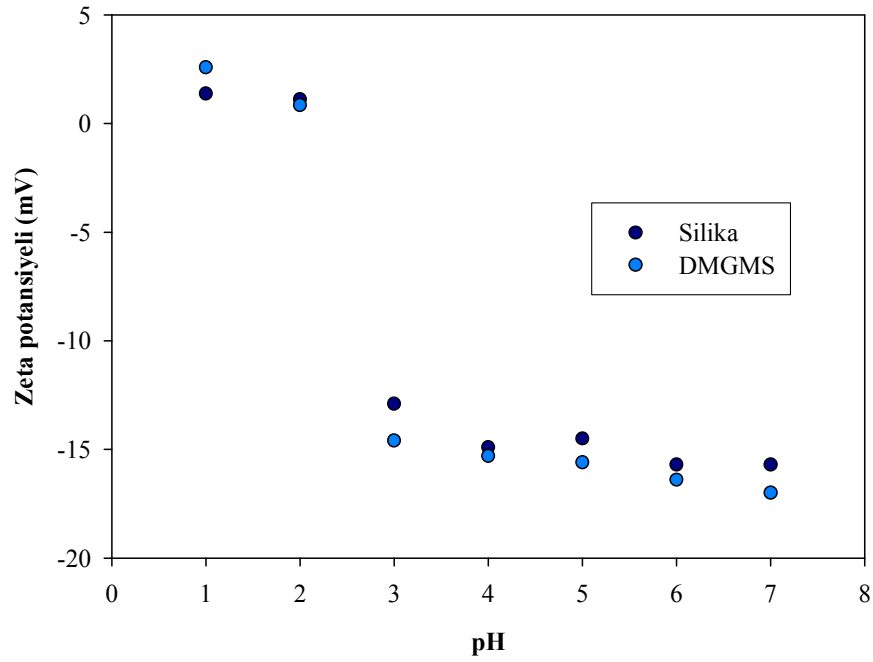
Silikajelin FTIR spektrumunda 3420–3646 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan pik silikajelin silanol gruplarında O-H gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Bu pik, ayrıca yapıda az da olsa kalan suyu göstermektedir (Ekinci and Akçin, 2007). 1633 cm^{-1} deki absorpsiyon bandı suyun bükülme titreşimini göstermektedir (Hatay et al., 2008). 1047 cm^{-1} 'deki geniş ve şiddetli band $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Roldan et al., 2005).

DMGMS'in FTIR spektrumunda 2924 ve 2856 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler C-H gruplarının gerilme titreşimlerine aittir. Ayrıca 1489 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı DMG'deki C=N gruplarının gerilme titreşimleri ve/veya $-\text{CH}_3$ gruplarının bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumlarında gözlenen bu farklar silikajelin başarılı bir şekilde DMG ile modifikasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.2. Silikajel ve DMGMS adsorbanının zeta potansiyeli ölçümleri

Silikajel ve DMGMS'nin farklı pH değerlerinde yüzey yük yoğunluklarını belirlemek için zeta potansiyeli ölçümleri alınmıştır. Adsorban olarak kullanılacak materyallerin zeta potansiyellerinin ölçülmesi, özellikle maksimum adsorpsiyonun gerçekleşeceği pH koşullarının belirlenmesi açısından önemlidir.

Şekil 4.2'de silikajel ve DMGMS'in ortam pH'ına bağlı olarak zeta potansiyelleri görülmektedir. Kuvvetli asidik pH'larda (pH 1–2) silikajel ve DMGMS de silanol grupları protonlandığından bu pH değerlerinde zeta potansiyeli pozitif olarak ölçülmüştür. Her iki materyalin de izoelektrik pH değerinin (pH_{pzc}) 2,0'nin biraz üzerinde olduğu bulunmuştur. Şekilden de görüleceği üzere, pH 2'nin üzerine çıkarıldığında, zeta potansiyeli her iki materyal için de negatif değerlere düşmüştür. pH_{pzc} değerinin altındaki pH'larda materyal pozitif yüklüken, bu noktanın üzerindeki pH değerlerinde negatif yüklü olması beklenen bir sonuçtur.



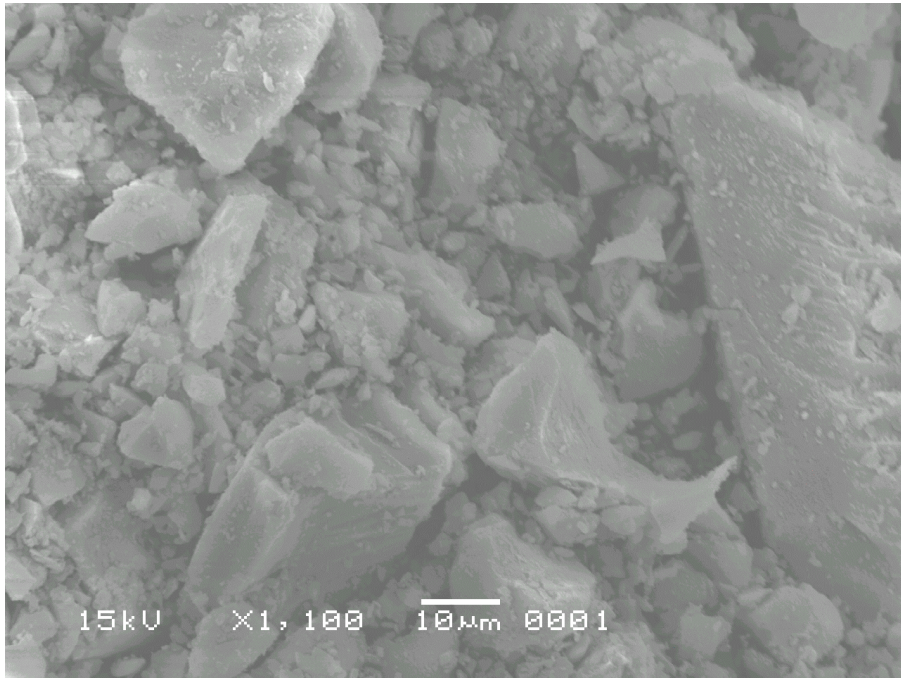
Şekil. 4.2. Silikajel ve DMGMS'in farklı pH değerlerindeki zeta potansiyelleri

4.1.3. Silikajel ve DMGMS adsorbanının yüzey analizi

Şekil 4.3 (a)'da silikajelin (b)'de ise DMGMS'in SEM mikrografları görülmektedir. Materyallerin SEM görüntülerinden modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında kesin bir sonuca varmak doğru olmamakla beraber, modifikasyondan sonra silikajel yüzeyinde birtakım değişiklikler olduğu görülmektedir. Bu durum diğer analiz yöntemlerinden elde edilen bulgulara bir destek oluşturabilir.



(a)



(b)

Şekil 4.3. (a) Silikajel ve (b) DMGMS için SEM mikrografları

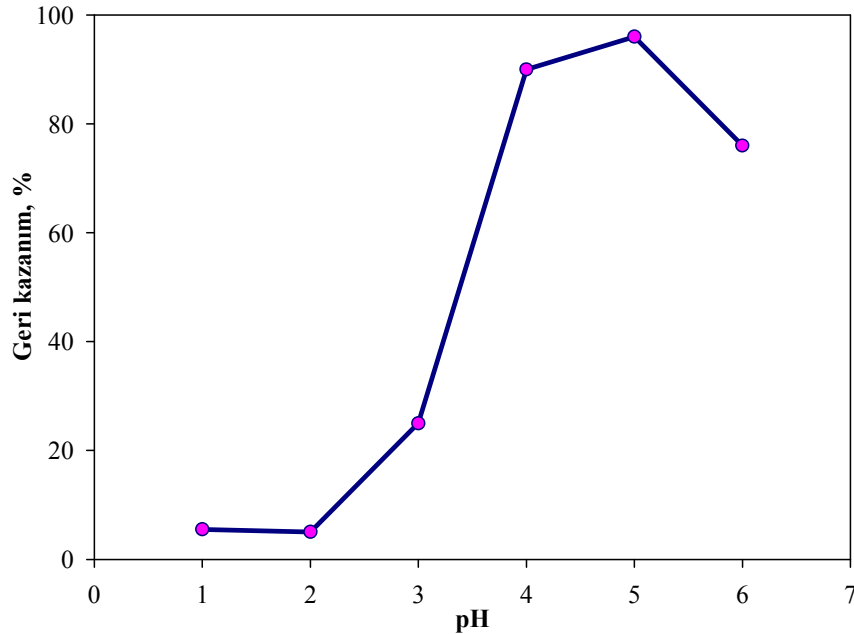
4.2. Bakır ve Kadmiyumun Önderiştirilmesi

4.2.1. Bakırın önderiştirilmesi

4.2.1.1. Bakırın geri kazanma verimine çözelti pH'nın etkisi

Metal iyonları için, en uygun önderiştirme şartlarının araştırılmasına ilk olarak pH etkisi incelenerek başlanmıştır. Bakır iyonunun DMGMS dolgulu mini kolon ile önderiştirilmesinde çözelti pH'nın etkisi 1–6 pH aralığında incelenmiştir.

1 mg Cu(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltiler, HNO₃ veya NaOH çözeltileri ile istenilen pH'lara ayarlandıktan sonra 100 mg DMGMS içeren kolondan 1 mL dk⁻¹ hızla geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan metal iyonları, 0,1 M 10 mL HCl çözeltisi ile geri alınarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Bakırın geri kazanma verimine pH'nın etkisi Şekil 4.4'de verilmektedir.

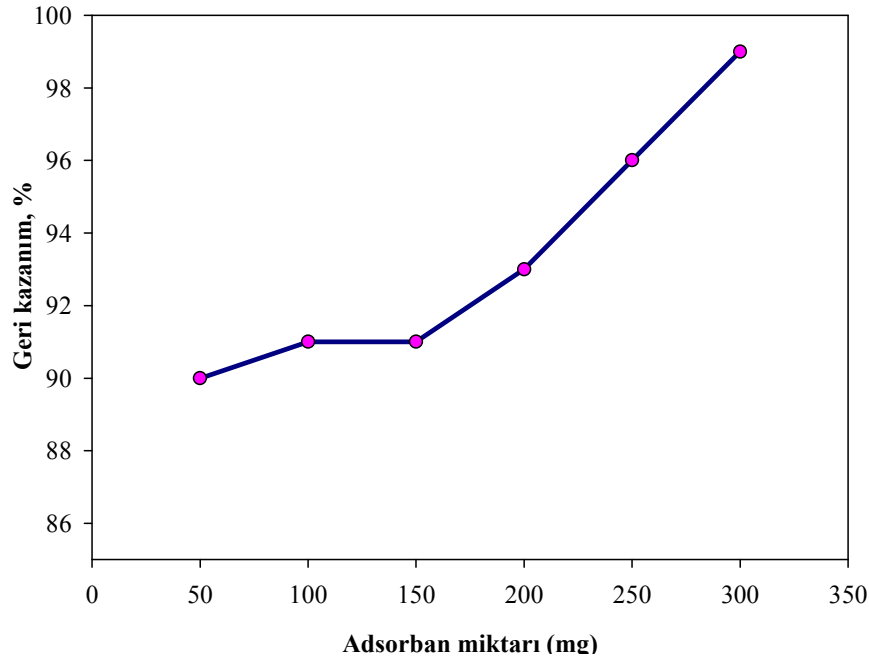


Şekil 4.4. DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine pH etkisi (N=3)

Şekilden görüldüğü gibi, düşük pH larda adsorbanın metal iyonlarının sorpsiyonu dolayısıyla geri kazanım oldukça düşüktür. Bunun nedeni pH azaldıkça, ortamdaki H_3O^+ konsantrasyonu artar ve metal iyonları ile yarışmaya girer. Bunun yanı sıra düşük pH'larda hidrojen iyonlarının adsorbana tutunmalarına bağlı olarak, yüzeyin daha pozitif hale gelmesinin pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunu engellediği düşünülmektedir. pH arttıkça geri kazanım arttığı görülür. pH 5'de geri kazanım maksimuma ulaşmıştır. Zeta potansiyeli ölçümlerinden de görüleceği gibi (Şekil 4.2), pH_{pzc} değerinin altındaki pH'larda DMGMS pozitif yüklüken, bu noktanın üzerindeki pH değerlerinde negatif yüklüdür. Bu nedenle daha sonra gerçekleştirilen önderiştirme çalışmalarında, çözeltinin başlangıç pH'ı olarak 5 seçilmiştir.

4.2.1.2. Bakırın geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

Bakırın geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla; 1 mg Cu(II) L^{-1} içeren 50 mL'lik model çözeltilerin pH'ı 5'e ayarlanmıştır. Bu çözeltiler, 50–300 mg aralığında farklı miktarlarda DMGMS içeren kolonlardan 1 mL dk^{-1} akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan bakır iyonları, 0,1 M 10 mL HCl çözeltisi ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Bakır iyonunun geri kazanma veriminin kullanılan adsorban miktarı ile değişimi Şekil 4.5'de verilmektedir.



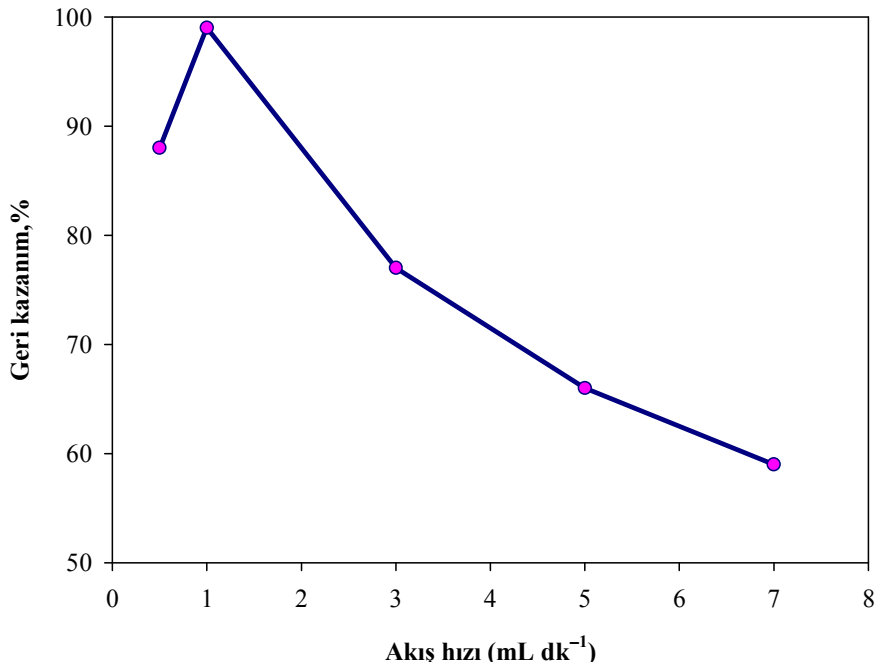
Şekil 4.5. DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi (N=3)

Şekilden de görüldüğü gibi, en yüksek geri kazanım verimi 300 mg adsorban kullanıldığında gözlenmiştir. Bu noktada kantitatif geri kazanım (> %99) elde edildiği için daha yüksek adsorban miktarları ile çalışılmamıştır. Kolonda yeteri kadar tutunmanın gerçekleşebilmesi için adsorban miktarının yeterli olması gerekmektedir. Adsorban miktarı arttıkça tutulan toplam metal iyonu miktarının artmasını, iyonların birim zamanda etkileşebileceği aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklamak mümkündür. Adsorpsiyon temas yüzeyi artacağı için daha fazla metal iyonu adsorban yüzeyinde tutulacaktır. Bundan sonraki deneyler için optimum adsorban miktarı 300 mg olarak seçilmiştir.

4.2.1.3. Bakırın geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi

Belirlenen uygun şartlarda bakırın geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi araştırılmıştır. 1 mg Cu(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltilerin pH

değeri 5'e ayarlandıktan sonra, 300 mg DMGMS içeren kolonlar hazırlanmıştır. Örnek çözeltileri farklı akış hızlarında ($0,5-7 \text{ mL dk}^{-1}$) kolondan geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan bakır iyonları 0,1 M 10 mL HCl çözeltisi ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Bakır iyonunun geri kazanma veriminin örnek çözeltisinin akış hızı ile değişimi Şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6. DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi (N=3)

Örnek çözeltilerinin kolonda kalma süreleri, metal iyonlarının adsorbana tutunmasını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Kolondan süzülen çözeltilerin akış hızı arttıkça çözeltilerin kolonda kalma süreleri azalacaktır. Yüksek akış hızlarında sonuçlardan görüldüğü gibi hem tutunma hem de geri kazanım azalmıştır. Ancak akış hızının yüksek olması deney süresini kısaltması açısından önemlidir.

Şekilden de görüldüğü gibi kantitatif geri kazanım verimi (> %99) 1 mL dk⁻¹ akış hızında elde edilmiştir. Bu nedenle optimum akış hızı olarak 1 mL dk⁻¹ seçilmiş ve daha sonraki çalışmalar bu akış hızında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.4. Bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi

Kolonda alıkonan bakırın geri kazanılması için farklı tür ve derişimlerdeki geri alma çözeltileri denenmiştir. Bu amaçla; 0,05 M HCl, 0,1 M HCl, 0,2 M HCl, 0,05 M HNO₃, 0,1 M HNO₃, 0,2 M HNO₃, 0,05 M EDTA, 0,1 M EDTA ve 0,2 M EDTA çözeltileri geri alma çözeltileri olarak kullanılmıştır. 1 mg Cu(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltilerin pH değeri 5'e ayarlandıktan sonra, 300 mg DMGMS içeren kolondan 1 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan bakır iyonları, yukarıda belirtilen farklı tür ve derişimdeki geri alma çözeltilerinin 10 mL'si ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Bakır iyonunun geri kazanma verimine, geri alma çözeltisinin tür ve derişiminin etkisi Çizelge 4.1'de verilmektedir.

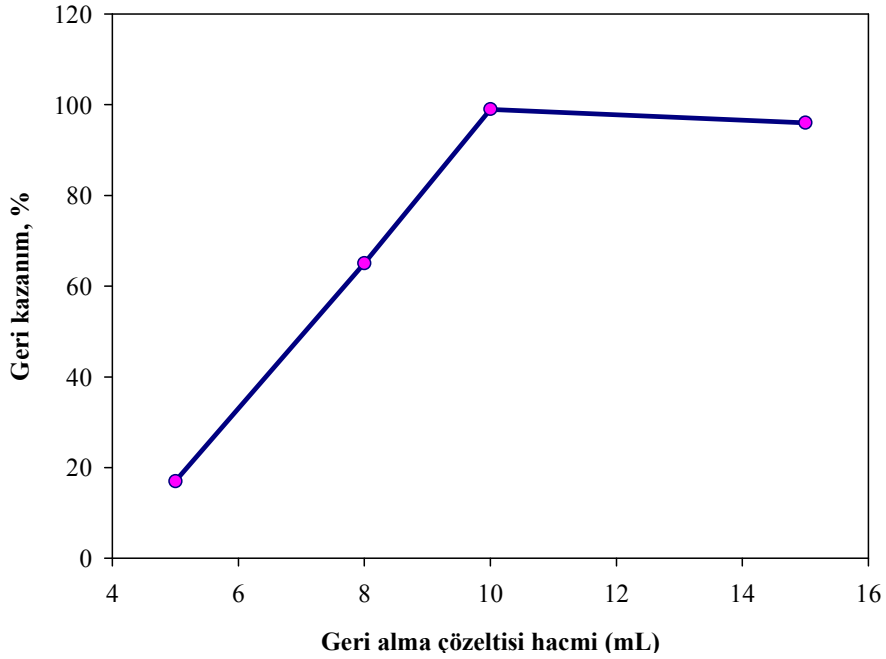
Çizelge 4.1. DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi türü ve derişiminin etkisi (N=3)

Geri alma çözeltisi	Derişim (mol L⁻¹)	Geri Kazanım, %
HCl	0,05	14 ± 10
	0,10	99 ± 5
	0,20	99 ± 4
HNO ₃	0,05	22 ± 18
	0,10	55 ± 13
	0,20	96 ± 2
EDTA	0,05	92 ± 1
	0,10	93 ± 1
	0,20	85 ± 1

Çizelgedeki sonuçlardan da görüldüğü gibi, en iyi geri kazanım 0,1 M HCl ve 0,2 M HCl kullanıldığında elde edilmiştir. Dah az reaktif tüketimi için, bundan sonraki çalışmalarda geri alma çözeltisi olarak 0,1 M HCl kullanılmıştır.

4.2.1.5. Bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi

1 mg Cu(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltilerin pH değeri 5'e ayarlandıktan sonra, 300 mg DMGMS içeren kolondan 1 mL/dk akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan bakır iyonları farklı hacimlerde (5–15 mL) 0,1 M HCl ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Bakır iyonunun geri kazanma veriminin geri alma çözeltisi hacmi ile değişimi Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7. DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi (N=3)

En yüksek geri kazanma verimi, 10 ve 15 mL eluent ile elde edilmiştir. Tutunan bakır iyonlarının geri alınması için 0,1 M HCl çözeltisinin 10 mL'si en uygun hacim olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni, önderiştirme katsayısının daha yüksek olması ve daha az reaktif kullanımı ile kantitatif geri kazanım elde edilebilmesidir.

4.2.1.6. Bakırın geri kazanma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi

50 mL'den 1000 mL'ye kadar değişen hacimlerde örnek çözeltileri kullanılarak bakırın geri kazanma verimi incelenmiştir. Bu amaçla, 1 mg Cu(II) L⁻¹ içeren farklı hacimli çözeltiler, pH değerleri 5'e ayarlandıktan sonra, 300 mg DMGMS içeren kolondan 1 mL dk⁻¹ hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan bakır iyonları 10 mL 0,1 M HCl çözeltisi ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Bakır iyonunun geri kazanma veriminin örnek çözeltisi hacmi ile değişimi Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. DMGMS ile bakırın geri kazanma verimine örnek hacminin etkisi (N=3)

Örnek hacmi (mL)	Geri Kazanım, %
50	99 ± 5
100	97 ± 5
200	97 ± 2
300	99 ± 2
400	58 ± 4
500	61 ± 16
1000	60 ± 3

50–300 mL örnek çözeltisi ile çalışıldığında kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Daha yüksek hacimlerde örnek çözeltisi eluent gibi davrandığından, bakır iyonları kolonda tutunamamaktadır. Kantitatif sonuçların elde edildiği en yüksek hacim 300 mL olarak alındığında 30 kat zenginleştirmenin mümkün olduğu söylenebilir.

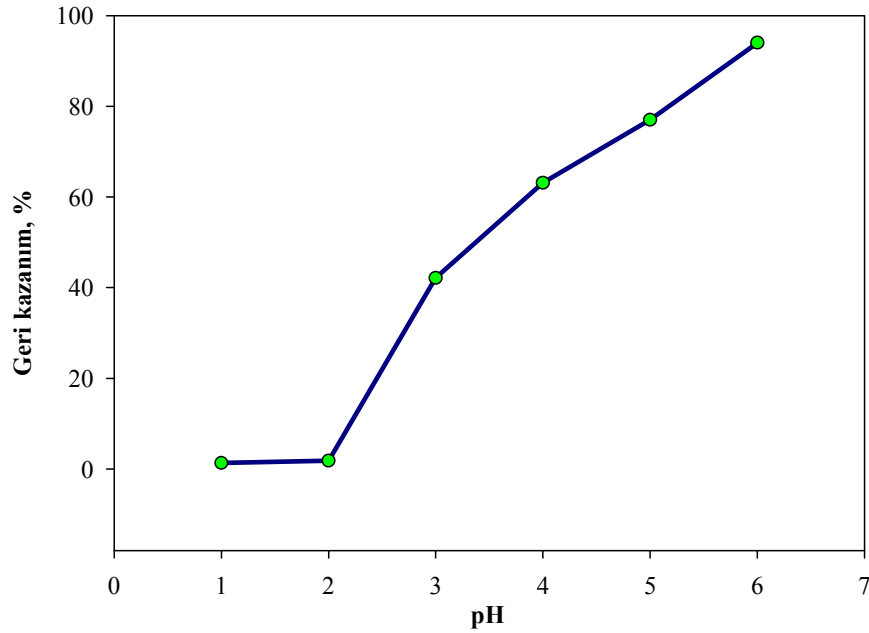
Ancak daha küçük örnek hacimleri ile çalışmanın avantajları düşünüldüğünden, çalışmada en uygun örnek çözeltisi hacmi 50 mL olarak seçilmiştir. Bu durumda, bakır iyonlarının geri kazanımı için 5 kat önderiştirme söz konusudur.

4.2.2. Kadmiyumun önderiştirilmesi

4.2.2.1. Kadmiyumun geri kazanma verimine çözelti pH'nın etkisi

Kadmiyum iyonunun DMGMS dolgulu mini kolon ile önderiştirilmesinde çözelti pH'nın etkisi 1–6 pH aralığında incelenmiştir.

1 mg Cd(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltilerin pH'ı farklı değerlere ayarlandıktan sonra, 100 mg DMGMS içeren kolondan 1 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan metal iyonları 0,1 M 10 mL HCl çözeltisi ile geri alınarak alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kadmiyum iyonunun geri kazanma veriminin pH ile değişimi Şekil 4.8'de verilmektedir.

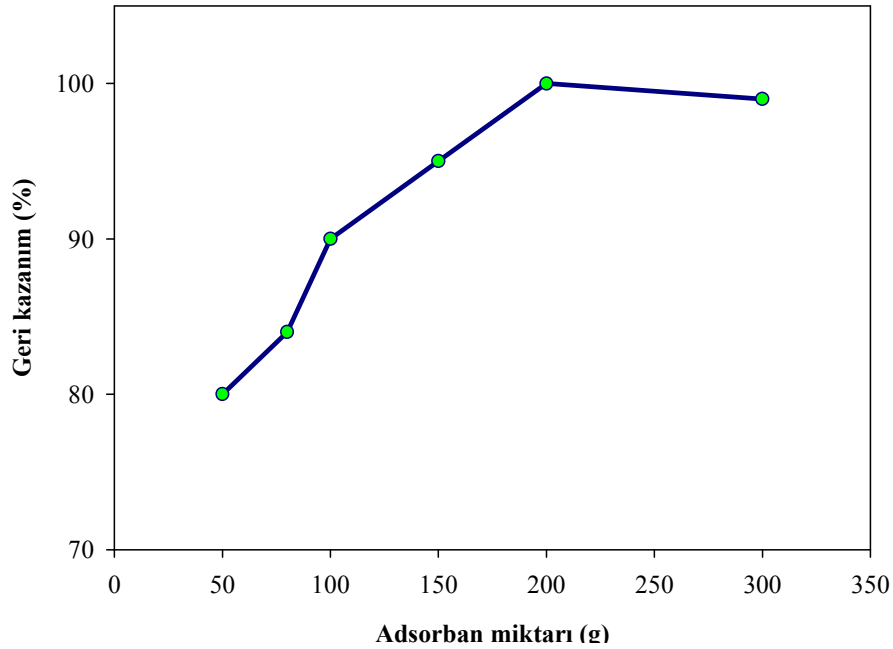


Şekil 4.8. DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine pH etkisi (N=3)

En yüksek geri kazanım değeri pH 6'da gözlenmiştir. Model çözeltinin orijinal pH değeri 5,7 olarak ölçülmüştür. Bu pH'da yapılan önderiştirme çalışması sonucunda geri kazanım veriminde değişiklik gözlenmemiştir. Orijinal çözelti pH'ında çalışmanın avantajı düşünülerek optimum pH olarak 5,7 seçilmiştir.

4.2.2.2. Kadmiyumun geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi

Kadmiyumun geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi, 50–300 mg adsorban miktarı kullanılarak incelenmiştir. Bunun için, 1 mg Cd(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltiler (pH 5,7; orijinal pH) farklı miktarda (50–300 mg) DMGMS içeren kolonlardan 1 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan kadmiyum iyonları 0,1 M 10 mL HCl çözeltisi ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kadmiyum iyonunun geri kazanma veriminin kullanılan adsorban miktarı ile değişimi Şekil 4.9'da verilmektedir.

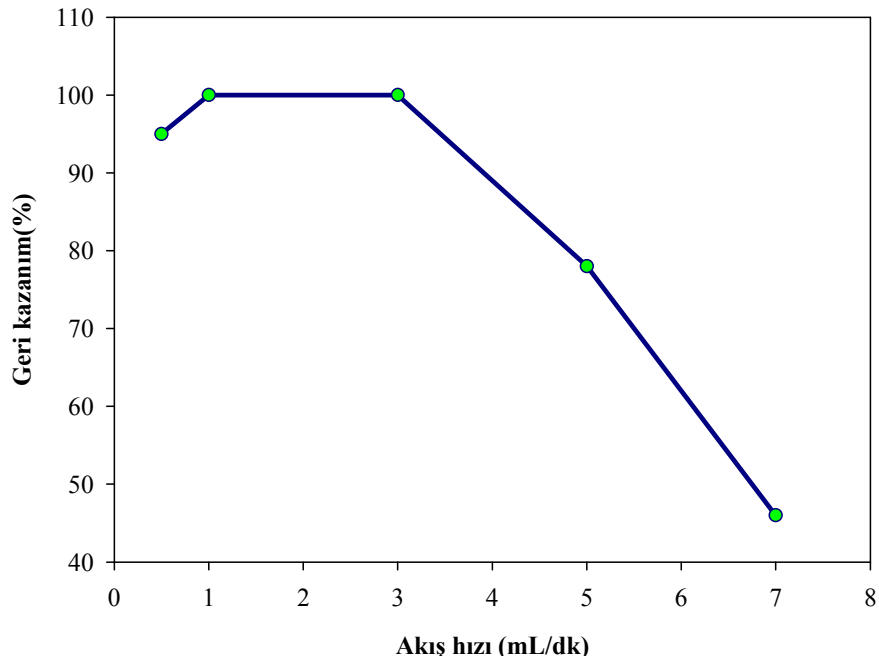


Şekil 4.9. DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine adsorban miktarının etkisi(N=3)

Şekil 4.9'daki sonuçlar incelendiğinde; adsorban miktarı arttıkça geri kazanım veriminin arttığı ve 200 mg adsorban miktarlarında en yüksek değerine ulaştığı görülmüştür. Adsorban miktarı 300 mg'a çıktığında, geri kazanım veriminde önemli bir değişiklik olmamıştır. Yöntemin ekonomikliği açısından, kantitatif geri kazanımın (> %99) elde edildiği en düşük adsorban miktarı olan 200 mg optimum değer olarak seçilmiştir.

4.2.2.3. Kadmiyumun geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi

Kadmiyumun geri kazanma verimine, örnek çözeltisinin akış hızının etkisi araştırılmıştır. 1 mg Cd(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltiler, 200 mg DMGMS içeren kolondan farklı akış hızlarında (0,5–7 mL dk⁻¹) geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan kadmiyum iyonları 0,1 M 10 mL HCl çözeltisi ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kadmiyum iyonunun geri kazanma veriminin örnek çözeltisinin akış hızı ile değişimi Şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10. DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine örnek çözeltisinin akış hızının etkisi (N=3)

Farklı akış hızlarında yapılan çalışmalar sonucunda, en yüksek geri alma verimi 1 ve 3 mL dk⁻¹ akış hızlarında elde edilmiştir. Yüksek akış hızlarında sonuçlardan görüldüğü gibi hem tutunma hem de geri kazanım azalmıştır. Önerilen yöntemin hızı ve ekonomikliği değerlendirildiğinde optimum akış hızı 3 mL dk⁻¹ olarak seçilmiştir.

4.2.2.4. Kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi

Kolonda alıkonan kadmiyumun geri kazanılması için farklı tür ve derişimdeki geri alma çözeltilerinin etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla; 0,05 M HCl, 0,1 M HCl, 0,2 M HCl, 0,05 M HNO₃, 0,1 M HNO₃, 0,2 M HNO₃, 0,05 M EDTA, 0,1 M EDTA, 0,2 M EDTA çözeltileri geri alma çözeltileri olarak kullanılmıştır. 1 mg Cd(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltiler 200 mg DMGMS içeren kolondan 3 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan kadmiyum iyonları yukarıda belirtilen farklı tür ve derişimdeki geri alma çözeltilerinin 10 mL'si ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kadmiyum iyonunun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin tür ve derişiminin etkisi Çizelge 4.3'de verilmektedir.

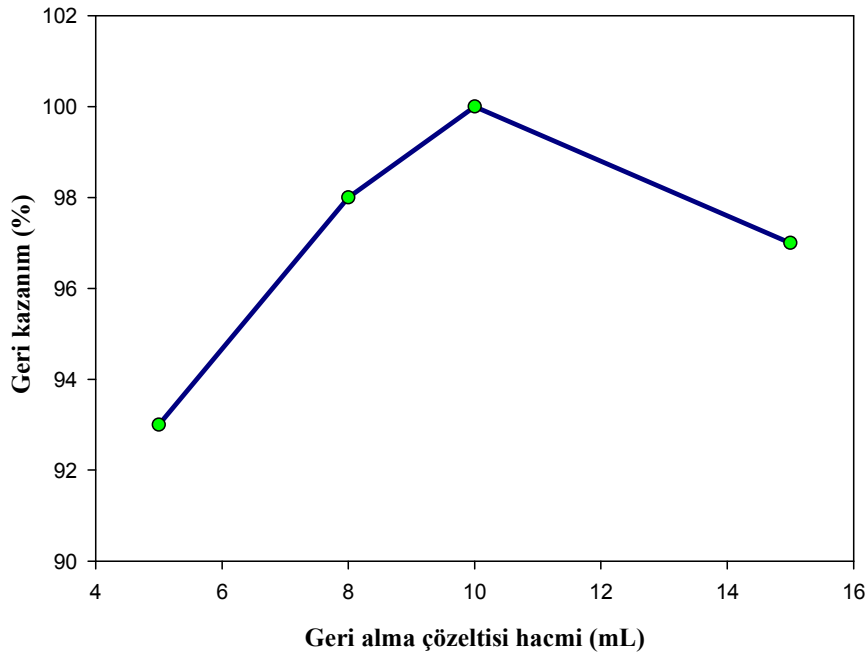
Çizelge 4.3. DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisinin türü ve derişiminin etkisi (N=3)

Geri alma çözeltisi	Derişim (mol L⁻¹)	Geri Kazanım, %
HCl	0,05	85 ± 3
	0,10	100 ± 1
	0,20	97 ± 1
HNO ₃	0,05	42 ± 1
	0,10	48 ± 2
	0,20	88 ± 4
EDTA	0,05	86 ± 4
	0,10	89 ± 1
	0,20	90 ± 3

Çizelgedeki sonuçlara göre, en iyi geri kazanım 0,1 M HCl kullanıldığında elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda geri alma çözeltisi olarak bu çözelti kullanılmıştır.

4.2.2.5. Kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi

1 mg Cd(II) L⁻¹ içeren 50 mL'lik model çözeltiler, 200 mg DMGMS içeren kolondan 3 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutulan kadmiyum iyonları farklı hacimlerde 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kadmiyum iyonunun geri kazanma veriminin geri alma çözeltisi hacmi ile değişimi Şekil 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.11. DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine geri alma çözeltisi hacminin etkisi (N=3)

En yüksek geri kazanma verimi, 0,1 M HCl'in 10 mL'si ile elde edilmiştir. Bu yüzden, tutunan kadmiyum metal iyonlarının geri alınması için elüent hacmi 10 mL olarak seçilmiştir.

4.2.2.6. Kadmiyumun geri kazanma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi

Çalışmada kullanılan örnek çözeltisi hacmi 50–1000 mL arasında değiştirilmiş ve kadmiyum için geri kazanım verimleri incelenmiştir. Bu amaçla, 1 mg Cd(II) L⁻¹ içeren farklı hacimdeki örnek çözeltileri, 200 mg DMGMS ile doldurulmuş kolondan 3 mL dk⁻¹ akış hızında geçirilmiştir. Daha sonra kolon, 10 mL saf su geçirilerek yıkanmıştır. Kolonda tutunan kadmiyum iyonları 10 mL 0,1 M HCl çözeltisi ile geri alınmış ve alevli AAS ile tayin edilmiştir. Kadmiyum iyonunun geri kazanma veriminin örnek çözeltisi hacmi ile değişimi Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. DMGMS ile kadmiyumun geri kazanma verimine örnek çözeltisi hacminin etkisi (N=3)

Örnek hacmi (mL)	Geri Kazanım, %
50	100 ± 1
100	97 ± 1
200	97 ± 3
300	92 ± 4
400	93 ± 2
500	86 ± 2
1000	67 ± 1

Farklı örnek hacimleri ile çalışıldığında, kantitatif geri kazanım 50-200 mL arasında elde edilmiştir. Daha yüksek hacimlerle çalışıldığında kadmiyum kolonda daha az tutunduğundan geri kazanım verimleri düşmüştür. En yüksek örnek çözeltisi hacmi 200 mL seçildiğinde 20 kat zenginleştirme sağlanmaktadır. Ancak, önerilen

yöntemin ekonomik olması açısından 50 mL örnek çözeltisi hacmi optimum değer olarak seçilmiştir.

4.2.3. Bakır ve kadmiyumun geri kazanma verimine yabancı iyon etkisi

Bazı anyon ve katyonların bozucu etkilerinin olup olmadığını test etmek için, 1 mg Cu(II) L⁻¹ ve 1 mg Cd(II) L⁻¹ içeren örnek çözeltilerine farklı derişimlerde anyon ve katyonlar ilave edilmiştir. Çözeltiler, önderiştirme için belirlenen optimum şartlarda kolondan geçirilmiş ve geri alma çözeltisi ile geri alındıktan sonra alevli AAS ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Yabancı iyonların, bakır ve kadmiyumun geri kazanma verimine etkileri Çizelge 4.5’de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Bakır ve kadmiyumun geri kazanma verimine yabancı iyon etkisi (N=3)

Yabancı iyon	Derişim (mg L ⁻¹)	Geri kazanım, %		Yabancı iyon	Derişim (mg L ⁻¹)	Geri kazanım, %	
		Cu(II)	Cd(II)			Cu(II)	Cd(II)
Na ⁺	500	96 ±2	84±2	Co ⁺²	50	96±4	95±2
	1000	94±2	83±6		100	95±1	96±4
	2000	95±4	80±4		250	96±1	94±3
K ⁺	500	96±4	92±1	Pb ⁺²	50	97±6	96±1
	1000	95±3	93±6		100	99±2	94±4
	2000	95±2	92±4		250	98±1	93±5
Ca ⁺²	250	96±2	96±3	Zn ⁺²	50	96±1	91±1
	500	96±3	95±4		100	94±4	93±3
	1000	95±4	95±3		250	95±6	92±5
Mg ⁺²	250	70±3	96±3	SO ₄ ⁻²	250	95±3	95±2
	500	71±4	95±2		500	94±6	96±3
	1000	69±6	95±4		1000	95±1	96±4
Cd ⁺²	50	92±2	-----	NO ₃ ⁻	250	97±5	95±2
	100	91±3	-----		500	97±2	96±2
	250	89±2	-----		1000	95±5	95±3
Ni ⁺²	50	96±3	97±1	Cl ⁻	250	96±4	97±2
	100	95±3	96±4		500	95±8	95±3
	250	96±2	94±2		1000	94±6	94±2
Cu ⁺²	50	-----	95±2				
	100	-----	94±1				
	250	-----	95±3				

4.2.4. Bakır ve kadmiyumun DMGMS ile önderiştirilmesi için belirlenen çalışma şartları

Bakır ve kadmiyum iyonları için DMGMS ile doldurulmuş kolonda yapılan önderiştirme deneyleri sonucunda elde edilen çalışma şartları Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.6. Bakır ve kadmiyum iyonlarının önderiştirilmesi için belirlenen çalışma şartları

Element	Bakır	Kadmiyum
pH	5,0	5,7 (orijinal pH)
Adsorban miktarı (mg)	300	200
Akış hızı (mL dk ⁻¹)	1	3
Geri alma çözeltisi türü	HCl	HCl
Geri alma çözeltisi derişimi (mol L ⁻¹)	0,1	0,1
Geri alma çözeltisi hacmi, mL	10	10
Örnek çözeltisi hacmi, mL	50	50

4.2.5. Bakır ve kadmiyum için yöntemin kesinliği

Belirlenen en uygun şartlarda bakır ve kadmiyum için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Böylece yöntemin kesinliği belirlenmiştir. Bu amaçla; 10 paralel kolon kurulmuş ve belirlenen optimum deneysel koşullarda önderiştirme çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçların bağıl standart sapma (BSS) ve % 95 güven seviyesinde geri kazanma verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. Bakır ve kadmiyum için yöntemin kesinliği

Element	% R \pm ts / \sqrt{N} (%95 güven ile)	% BSS	N
Bakır	98 \pm 3	3,5	10
Kadmiyum	99 \pm 1	2,0	10

4.2.6. Bakır ve kadmiyum için kalibrasyon eğrisi

AAS cihazında absorbans ölçümleri yapılacak olan elementlerin tayinlerinden önce kalibrasyon grafiklerinin çizilmesi gerekmektedir. Farklı derişimlerde hazırlanan bakır ve kadmiyum standart çözeltilerinin AAS'de absorbans değerleri okunmuş ve çözelti derişimlerine karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken deiyonize su yerine geri alma çözeltisi kullanılarak, çözelti ortamı birbirine benzetilmiştir.

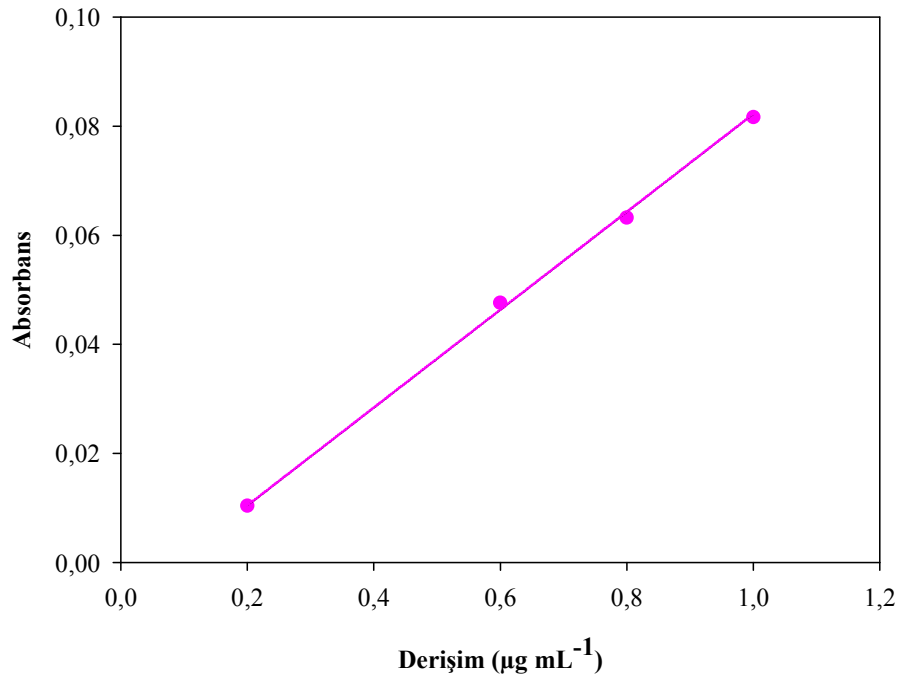
Bakır ve kadmiyum için kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 de, elde edilen doğrusal aralık, doğru denklemi ve r^2 değerleri Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Denklemlerde,

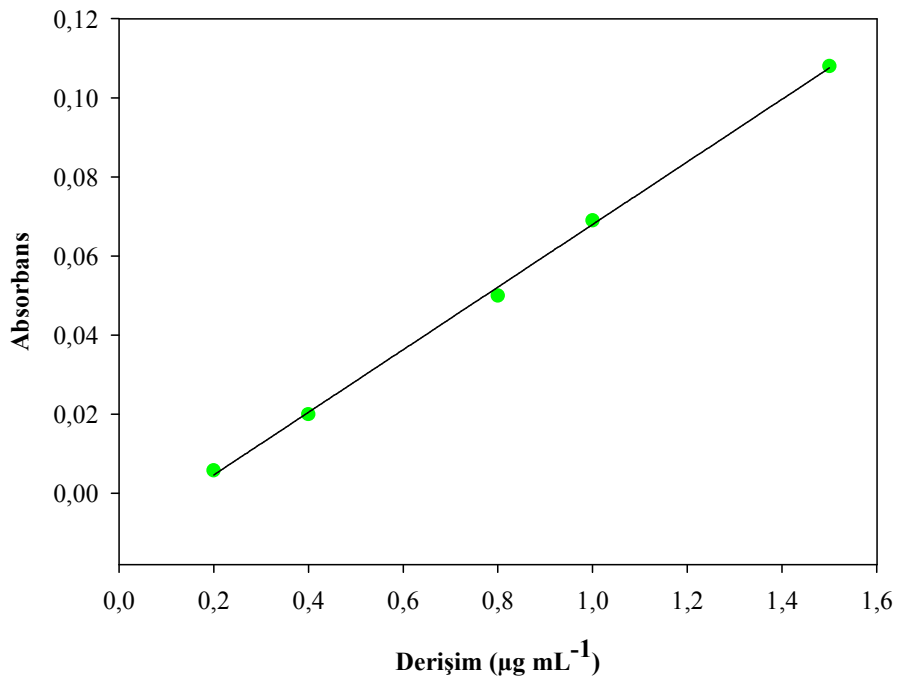
A=Absorbans; C= Derişim, $\mu\text{g mL}^{-1}$ şeklindedir.

Çizelge 4.8. Bakır ve kadmiyum için doğrusal aralık, doğru denklemi ve r^2 değeri

Element	Doğrusal çalışma aralığı, ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Çalışma eşitliği	Korelasyon katsayısı, (r^2)
Bakır	0,2–1,0	A=0,0888C – 0,0075	0,9999
Kadmiyum	0,2–1,5	A=0,0792C – 0,0112	0,9989



Şekil 4.12. Bakır için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.13. Kadmiyum için kalibrasyon grafiği

4.2.7. Bakır ve kadmiyum için gözlenebilme ve tayin sınırı

Bakır ve kadmiyumun gözlenebilme sınırının tayini için, bakır ve kadmiyum içermeyen tanık çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaçla; belirlenen optimum deneysel koşullarda, tanık çözeltiler kolondan geçirilmiş ve geri alma çözeltisi ile geri alındıktan sonra her iki metal için, çözeltilerin absorbans değerleri alevli AAS ile 20 kez okunmuştur. Bu değerlerin standart sapması hesaplanmıştır. Standart sapmanın üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanan gözlenebilme sınırı ve standart sapmanın on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplanan tayin sınırı değerleri Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9. Bakır ve kadmiyum için gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı

Element	Gözlenebilme sınırı, (ng mL ⁻¹)	Tayin sınırı, (ng mL ⁻¹)
Bakır	6,0	20,2
Kadmiyum	16,8	56,1

4.2.8. Gerçek örnekler ve standart referans maddelerde bakır ve kadmiyum tayini

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, yöntem farklı standart referans maddelere uygulanmıştır. Bakır tayini için elma yaprağı referans standardı (NIST 1515) ve taze su referans standardı (NIST 1643e), kadmiyum tayini için toprak referans standardı (CRM 024–050) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmektedir.

Çizelgeden de görüldüğü gibi geliştirilen yöntem ile her iki metal için bulunan sonuçlar, sertifika değerleri ile uyumludur.

Çizelge 4.10. Standart referans maddelerde bakır ve kadmiyum tayini (N=3)

Element	SRM adı	Sertifika değeri	Bulunan	Bağlı hata, (%)
Bakır	NIST 1515	5,64 ± 0,24 µg g ⁻¹	5,49 ± 1,41 µg g ⁻¹	-2,6
Bakır	NIST 1643e	22,76 ± 0,31 µg L ⁻¹	22,40 ± 2,00 µg L ⁻¹	-1,6
Kadmiyum	CRM024-050	2,15± 0,28 µg g ⁻¹	2,06± 1,84µg g ⁻¹	-4,2

Ayrıca geliştirilen yöntem, gerçek örneklere de uygulanmıştır. Gerçek örnek olarak Antalya-Kemer deniz suyu ve Afyon-Gazlıgöl termal suyu kullanılmıştır. Örnekler kullanılmadan önce 0,45 µm'lik membran süzgeçten süzülmüştür. Geliştirilen önderiştirme yöntemleri kullanılarak, gerçek örneklerde bakır ve kadmiyum iyonu tayin edilememiştir. Bu sebeple, gerçek örnek çözeltileri, içinde 1 mg kadmiyum ve 1 mg bakır iyonları olacak şekilde hazırlanmıştır. Belirlenen optimum deneysel koşullarda, kadmiyum ve bakır iyonları eklenen deniz suyu ve termal su kolondan geçirilmiş ve geri alma çözeltilisi ile geri alındıktan sonra alevli AAS ile tayin edilmiştir. Her iki metal için bulunan sonuçlar Çizelge 4.11' de verilmektedir. Geliştirilen yöntem, kadmiyum ve bakır iyonları eklenen deniz suyu ve termal su örneklerinde başarıyla uygulanmıştır.

Çizelge 4.11. Su örneklerinde bakır ve kadmiyum tayini (N=3)

Element	Örnek	Eklenen (mg L ⁻¹)	Bulunan (mg L ⁻¹)	Bağlı hata, (%)
Bakır	Deniz suyu	-	T.E. ^a	-
		1	0,96 ± 0,13	-3.8
	Termal su	-	T.E. ^a	-
		1	0,94 ± 0,07	-6.2
Kadmiyum	Deniz suyu	-	T.E. ^a	-
		1	0,99 ± 0,02	-0,4
	Termal su	-	T.E. ^a	-
		1	0,95 ± 0.08	-5,0

^aT.E.: Tayin edilemedi.

4.2.9. Bakır ve kadmiyum için adsorpsiyon çalışmaları

Bakır ve kadmiyum iyonlarının DMGMS adsorbanı üzerine adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında kesikli sistem kullanılarak incelenmiştir. İncelenen iyonlar için farklı derişimlerde çözeltiler hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

100–1000 mg L⁻¹ derişim aralığında Cu(II) içeren 50 mL çözeltilerin pH değeri HNO₃ veya NaOH çözeltileri ile 5'e ayarlanmıştır. Her bir çözeltiye 300 mg DMGMS ilave edilmiş ve 200 rpm'de manyetik karıştırıcı ile 60 dk karıştırılmıştır. Karışım 4500 rpm'de 5 dk santrifüjlendikten sonra, çözelti katı fazdan ayrılmış ve çözeltide AAS ile bakır tayini yapılmıştır.

DMGMS ile kadmiyum adsorpsiyonunu ise başlangıç derişimi 100–700 mg L⁻¹ aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Her bir çözeltiden 50 mL alınarak 200 mg DMGMS ilave edilmiş ve 200 rpm'de manyetik karıştırıcı ile 60 dk karıştırılmıştır. Karışım 4500 rpm'de 5 dk santrifüjlendikten sonra, çözelti katı fazdan ayrılmış ve çözeltide AAS ile kadmiyum tayini yapılmıştır.

Eşitlik 4.1 yardımıyla DMGMS için adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

$$q_d = \frac{(C_o - C_d) \cdot V}{m} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte;

q_d : Adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹),

C_o : Başlangıç iyon derişimi (mg L⁻¹),

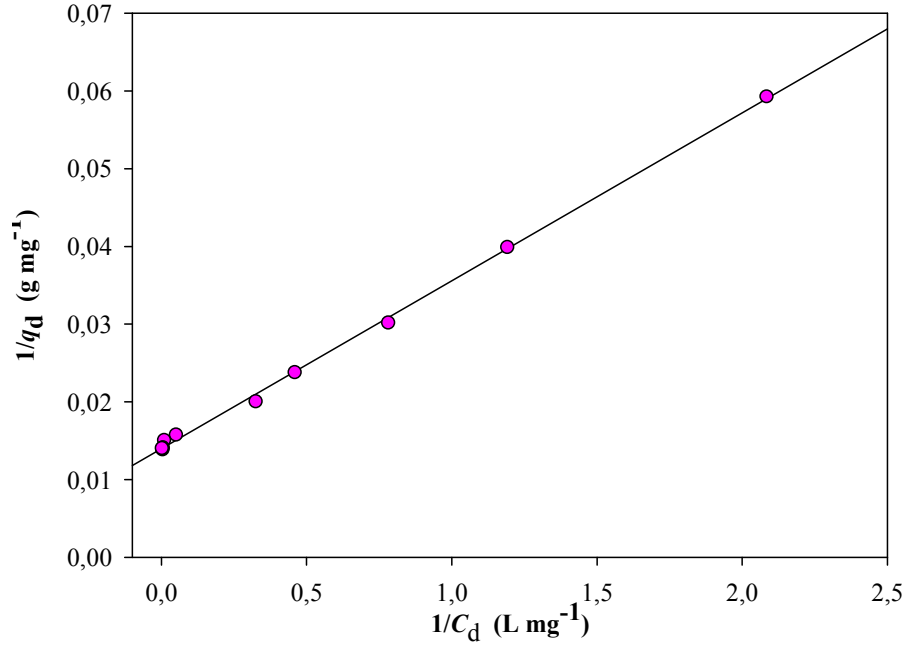
C_d : Denge de adsorplanmadan kalan madde miktarı (mg L⁻¹),

V : çözelti hacmi (L),

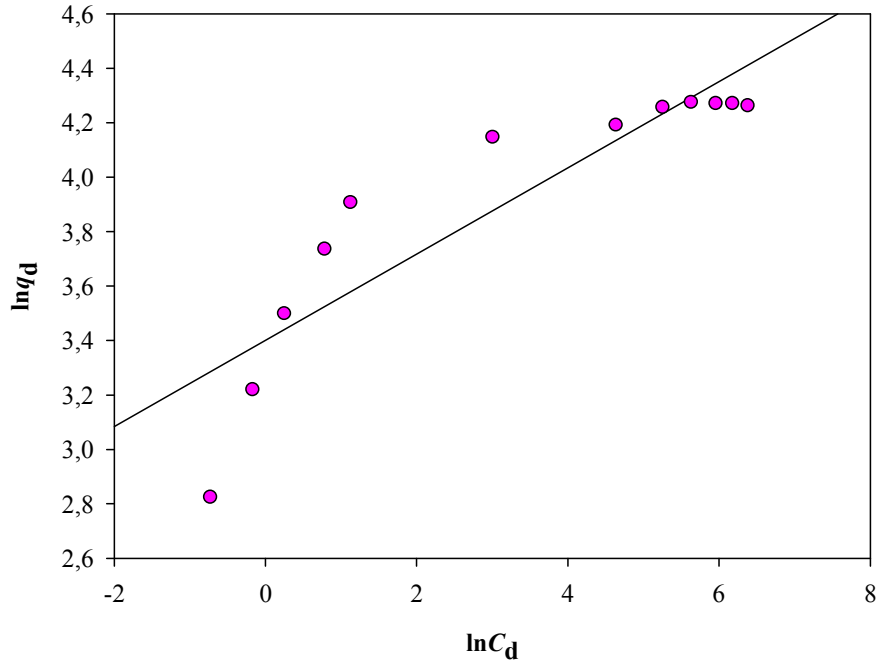
m : Adsorban miktarını (mg) göstermektedir.

Yukarıda açıklanan deneylerden elde edilen denge verileri; Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. DMGMS ile bakır adsorpsiyonuna

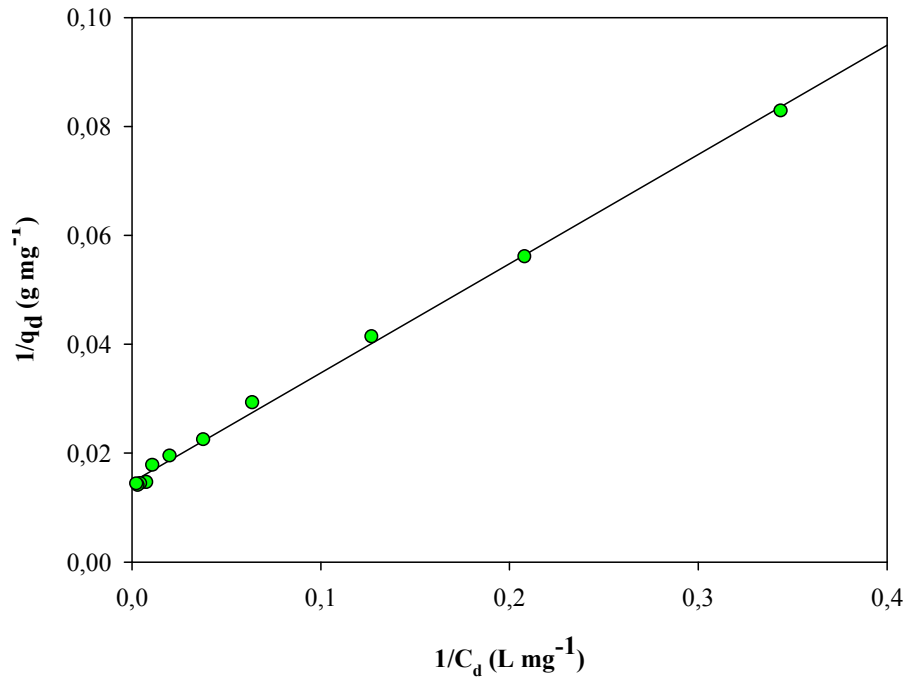
ait Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.14, 4.15'de kadmiyum adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi sırasıyla 4.16 ve 4.17'de verilmektedir.



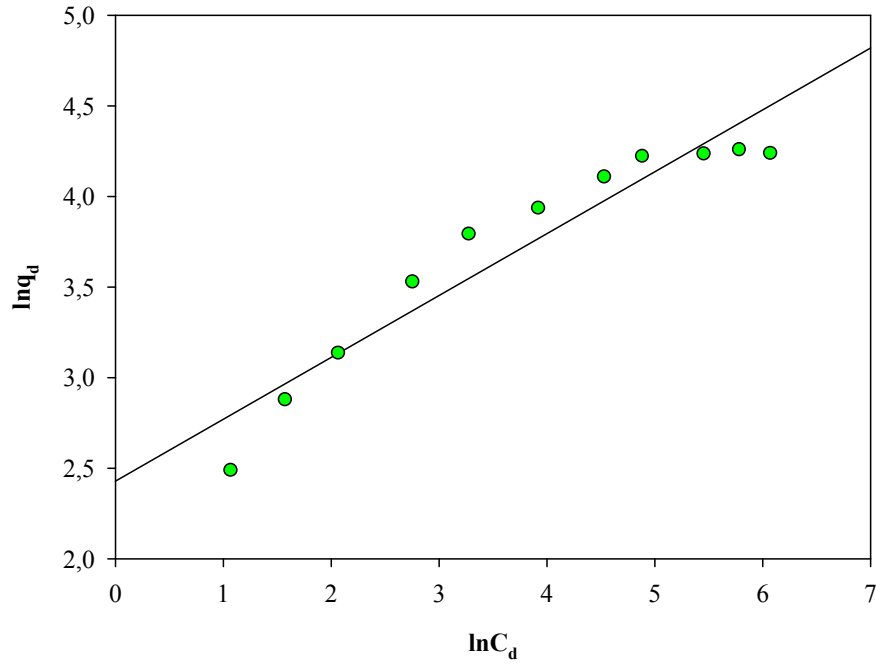
Şekil 4.14. DMGMS ile bakır iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.15. DMGMS ile bakır iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 4.16. DMGMS ile kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.17. DMGMS ile kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

DMGMS ile bakır ve kadmiyum adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 4.12’de verilmektedir.

Çizelge 4.12. DMGMS ile bakır ve kadmiyum adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Element	Langmuir				Freundlich		
	q_{max} (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	r_L^2	R_L	n	K_F (L g^{-1})	r_F^2
Bakır	71,37	0,65	0,999	$1,54 \times 10^{-3}$	6,31	29,99	0,807
Kadmiyum	68,49	0,07	0,997	$1,92 \times 10^{-2}$	2,93	11,33	0,912

Çizelge 4.12’de bakır ve kadmiyum adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri görülmektedir. Her iki izoterm modelinden elde edilen r^2 değerleri karşılaştırıldığında, iki metal için de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline daha fazla uygunluk gösterdiği görülmektedir. Bu nedenle, yüzeyin maksimum doyma noktasında (Cu için $q_{max}=71,37$; Cd için $q_{max}=68,49$ mg g⁻¹) tek tabaka ile homojen olarak kaplandığı ve yüzeye adsorbe olan madde miktarının sabit kaldığı söylenebilir. Ayrıca elde edilen R_L değerlerinin 0–1 aralığında olması, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayininde kullanılan pratik, ucuz, doğru ve kesinliği iyi olarak bilinen bir yöntemdir. Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometreleri ile sıvı veya çözelti haline getirilebilen örneklerin tayini yapılabilmektedir. Çevre sağlığı ve kalite kontrol amacıyla; içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve fabrika atıksularında eser element analizleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu gibi örneklerdeki eser elementler için yaygın ve kolay kullanılmasına karşın, eser element derişimleri tayin sınırının altında olduğunda ve bazı girişim etkilerinin varlığında doğru tayinler yapılamamaktadır. Eser elementlerin tayin sınırına çekilebilmesi için deriştirilmesi gerekmektedir. Böyle durumlarda bir ön ayırma ve önderiştirme işlemine gerek vardır. Bu nedenle tayin edilecek element başka bir ortama alınarak daha küçük hacimde toplanır. Böylece deriştirme sağlanarak, derişimler tayin edilebilir düzeye getirilir.

Eser elementlerin önderiştirilmesi amacıyla kullanılan birçok yöntem vardır. Bu çalışmada kolon yöntemine dayalı katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak, bakır ve kadmiyumun önderiştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Katı faz olarak dimetil glioksim (DMG) ile modifiye edilmiş silikajel kullanılmıştır. Bakır ve kadmiyum iyonlarının önderiştirme şartlarının belirlenmesi için; pH, adsorban miktarı, akış hızı, geri alma çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi, örnek çözeltisinin hacmi ve yabancı iyon etkisi gibi faktörlerin geri kazanma verimine etkileri araştırılmıştır.

Önderiştirme koşullarının belirlenmesi amacıyla öncelikle en uygun pH değeri araştırılmıştır. En yüksek geri kazanma veriminin sağlandığı pH değeri bakır iyonları için 5, kadmiyum iyonları için çözeltinin orijinal pH değeri olan 5,7 olarak belirlenmiştir. İncelenen her iki metal iyonu için 50–300 mg adsorban aralığında yapılan önderiştirme çalışmalarında, en yüksek geri kazanma verimi bakır için 300 mg, kadmiyum için 200 mg adsorban miktarı ile çalışıldığında elde edilmiştir. Tayin süresini belirlemek amacıyla, çözeltinin akış hızının geri kazanma verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, örnek çözeltisi akış hızı, 0,5–7 mL dk⁻¹ aralığında

değiştirilmiştir. En yüksek geri kazanım değerleri, bakır için 1 mL dk^{-1} , kadmiyum için ise 3 mL dk^{-1} akış hızında elde edilmiştir.

Bakır iyonları için kullanılan geri alma çözeltilerinden sadece $0,1 \text{ M HCl}$, $0,2 \text{ M HCl}$ ve $0,2 \text{ M HNO}_3$ 'te, kadmiyum iyonları için; $0,1 \text{ M HCl}$ ve $0,2 \text{ M HCl}$ 'de kantitatif geri kazanım gözlenmiştir. Bu nedenle optimum geri alma çözeltisi belirlenirken, asit sarfiyatı düşünülerek, her iki metal için de $0,1 \text{ M HCl}$ geri alma çözeltisi olarak belirlenmiştir. Bunların yanında, geri alma çözeltisinin hacmi ile geri kazanma verimi arasındaki ilişki de incelenmiştir. Bunun için, farklı hacimlerde ($5\text{--}15 \text{ mL}$) geri alma çözeltileri denenmiş ve her iki metal için de en yüksek geri kazanma verimi 10 mL geri alma çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Örnek çözeltisi hacmi değiştirildiğinde metallerin geri kazanma verimlerinin değiştiği, bakır için 300 mL , kadmiyum için 200 mL örnek hacmine kadar kantitatif sonuçların elde edildiği bulunmuştur. Maksimum örnek hacimleri düşünüldüğünde, bakır için 30, kadmiyum için 20 kat önderiştirme sağlanmıştır.

Alkali ve toprak alkali metal iyonları, deniz suyu gibi ortamlarda yaygın ve eser miktarda bulunur ve bu iyonlar eser element analizinde girişim yapabilirler. Bu nedenle, alkali ve toprak alkali metal iyonları ile alaşımlarda ana bileşeni oluşturan elementlerin, çalışılan metallerin geri kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. İncelenen anyon ve katyonların, bakır ve kadmiyumun geri kazanımını önemli derecede etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Belirlenen en uygun şartlarda (pH, adsorban miktarı, akış hızı, geri alma çözeltisinin tür, derişim ve hacmi, örnek çözeltisinin hacmi) bakır ve kadmiyum için geri kazanma veriminin tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Böylece yöntemin kesinliği belirlenmiştir. Optimum deneysel koşullarda 10 ölçüm alındığında, sonuçların bağıl standart sapması (%BSS) bakır için %3,5 ve kadmiyum için %2,0 olarak bulunmuştur. Her iki element için de elde edilen tekrarlanabilirlik oldukça iyidir. Bakır ve kadmiyum için, %95'lik güven seviyesinde gözlenebilme sınırları sırasıyla $6,0$ ve $16,8 \text{ ng mL}^{-1}$ ve tayin sınırları sırasıyla $20,2$ ve $56,1 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bakır ve kadmiyumun DMGMS ile adsorpsiyonu için elde edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Her iki metal için de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği bulunmuştur. Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi bakır ve kadmiyum için sırasıyla 71,37; 68,49 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için, yöntem farklı standart referans maddelere uygulanmıştır. Bakır ve kadmiyum tayini için elma yaprağı referans standardı (NIST 1515) ve taze su referans standardı (NIST 1643e), kadmiyum tayini için toprak referans standardı (CRM 024–050) kullanılarak bulunan sonuçlar sertifikasyon değerleri ile uyumludur. Elde edilen sonuçlar yöntemin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak; bu çalışmada bakır ve kadmiyumun alevli AAS ile tayini için basit, hızlı ve kesinliği yüksek bir yöntem geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aksu, Ç., 2005, Yeni çöktürülmüş ditiyokarbamat bileşiklerinin eser metallerin FAAS ile tayininde önderiştirme işlemlerinde kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Alkemade, C.T.J. and Milatz, J.M.V., 1955, Double beam method of spectral selection with flames, *Journal of Applied Science Research* B4, 288-289.
- Arakaki, L.N.H., Nunes, L.M., Simoni, J.A. and Airoidi, C.J., 2000, Ethyleneimine anchored on thiol-modified silica gel surface - Adsorption of divalent cations and calorimetric data, *Journal of Colloid Interface and Science*, 228, 46-51.
- Atalay, N., 2007, Ni(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) üzerine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 66 s.
- Bagheri, H., Gholomi, A. and Najafi, A., 2000, Simultaneous preconcentration and speciation of iron(II) and iron(III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system, *Analytica Chimica Acta*, 424, 233-242.
- Bağ, H., Türker, A.R. and Lale, M., 2000a, Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite, *Talanta*, 51, 1035-1043.
- Bağ, H., Türker, A.R., Lale, M. and Tunçeli, A., 2000b, Separation and speciation of Cr(III) and Cr(IV) with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite and determination of both species in water by FAAS, *Talanta*, 51, 895-902.
- Baysal, A., Tokman, N., Akman, S. and Özeroğlu, C., 2008, Slurry analysis after lead collection on a sorbent and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 804-808.
- Baytak, S. and Türker, A.R., 2004, Flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in alloys after preconcentration onto Amberlite XAD-4 loaded with *Saccharomyces carlsbergensis*, *Turkish Journal of Chemistry*, 28, 243-253.
- Baytak, S., Koçyiğit, A. and Türker, A.R., 2007, Determination of lead, iron and nickel in water and vegetable samples after preconcentration with *Aspergillus niger* loaded on silica gel, *Clean*, 35 (6), 607-611.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1986, Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları, 1111 s.
- Bıyıkoglu M., 2005, Cu(II) iyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksi furan) üzerine adsorpsiyonu“, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 76 s.
- Büke, B., 2006, Akışa enjeksiyonlu (on-line) katı faz özütleme yöntemiyle bakırın deriştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 61 s.
- Buszewski, B., Jezierska, M., Welniak, M. and Berek, D., 1998, Survey and trends in the preparation of chemically bonded silica phases for liquid chromatographic analysis, *Journal of High Resolution Chromatography*, 21, 267-281.
- Bütün, M., 2006, Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda at kestanesi ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 147 s.
- Dedkova, V.P., Shvoeva, O.P. and Savvin, S.B., 2001, Test determination of Cu(II), Ni(II), and Cr(VI) in a single sample, *Journal of Analytical Chemistry*, 56, 758-762.
- Dönmez, R., 2006, Doğal kil mineralleri kullanarak atık sulardan kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 104 s.
- Dubin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal., *Proceeding of the National Academy of Science*, 55, 331-333.
- Ekinci, C. and Köklü, Ü., 2000, Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Spectrochimica Acta B*, 55, 1491-1495.
- Ekinci, C. and Köklü, Ü., 2006, Sorption and preconcentration of vanadium, chromium, manganese and lead on silica gel modified with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane, *International Science and Technology*, 34, 359-366.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ekinci, C. and Akcin G., 2007, Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid, *Analytical Letters*, 40, 2524-2543.
- Elçi, L., 1983, Bazı eser elementlerin aktif karbonda zenginleştirildikten sonra AAS ile tayini, *Bilim Uzmanlığı Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 96 s.
- Elçi, 2001, Eser element ders notları, Pamukkale Üniv., Denizli
- Erdik, E., 1987, *Denel organik kimya*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 835 s.
- Fan, J., Qin, Y., Ye, C., Peng, P. and Wu, C., 2008, Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 343-350.
- Ferraz, A.I., Tavares, T., Teixeira, J.A., 2004, Cr(III) removal and recovery from *Saccharomyces cerevisiae*, *Chemical Engineering Journal*, 105, 11-20.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.*, 57, 385-470.
- Fritz, J.S., 1999, *Analytical solid phase extraction*, Wiley-VCH, New York, 209 p.
- Gok, O., Özcan, A., Erdem, B. and Özcan, A.S., 2008, Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 317, 174-185.
- Guo, Y., Din, B., Liu, Y. Chang, X., Meng, S., Tian, M., 2004, Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 504, 319-324.
- Gündüz, T., 1990, *Instrümental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 607 s.
- Gündüz, T., 1996, *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Ankara, 478 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. and Vermeulen, T., 1966, Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- Hatay, İ., 2006, Bazı organik maddelerin inorganik destekler üzerine immobilizasyonu ve adsorban olarak uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s.
- Hatay, İ., Gup, R. and Ersöz, M., 2008 Silica gel functionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 546-553
- Helfferich, F., 1962, Ion exchange, McGraw Hill, New York, USA, 166 p.
- Höl, A., 2005, İnorganik arsenik deriştirilmesi ve tayini, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 109 s.
- Jenkins, K.S., 1989, Effect of copper leading of prenuminant calves or intracellular distributor of hepatic copper, zinc, iron and molybdenum, *Journal of Dairy Science*, 72, 2346-2350.
- Kamalak, F., 2006, Kahramanmaraş bölgesindeki akarsu ve kaynak sularındaki kurşun, kadmiyum ve bakırın birlikte çöktürme/özenleştirme ve alev atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56 s.
- Kendüzler, E., 2003, Bazı eser elementlerin Amborsorb 572 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s.
- Kendüzler, E., Türker, A.R., 2003, Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitrosa -2- naphthol -3,6- disulfonic acid on Amborsorb 572, *Analytica Chimica Acta*, 480, 259-266.
- Kim, J.S., Chah, S. and Yi, J., 2000, Preparation of modified silica for heavy metal removal, *Journal of Chemical Engineering*, 17, 1, 118-121.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lajunen, L.H.J., 1992, Spectrochemical analysis by atomik absorption and emission, The Royal Society of Chemistry, 1, 55, 72-116.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403.
- Mavrodineanu, R. and Boiteux, H., 1965, Flame spectroscopy, Willey, New York, 729 p.
- Melek, E., 2006, Kurşun ve kadmiyumun katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 41 s.
- Merdivan, M., Seyhan, S. and Gok, C., 2006, Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium(VI), Microchimica Acta, 154, 109-114.
- Mizuike, A., 1983, Enrichment techniques for inorganic trace analysis, Springer-Verlag, Berlin, New York, 144 p.
- Murat, S., 2007, Aktif karbon ile sulu çözeltilerden nikel gideriminde kolon çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 46 s.
- Mortimer, R.G., 2004, Fizikokimya II., Palme yayıncılık, Ankara, 499-1014.
- Mottola, H.A. and Steimetz, J.R., 1992, in: Chemically modified surfaces, Elsevier, New York.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernarda, E.C. and Matsuda, H., 2004, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, Journal of Colloid and Interface Science, 279, 341-350.
- Özcan, M., 2001, Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile kalay tayininde bazı anorganik tuzların girişim mekanizmalarının incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 63 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özkarakaşoğlu, N., 2006, Amino modifiye sililleştirilmiş olivinin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 78 s.
- Pekin, B., 1985, Fizikokimya II, ağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Perez-Cid, B., Rio-Segada, S. and Bendicho, C., 1997, Determination of copper in mineral waters from Galicia, Spain, by flame atomic absorption spectrometry using preconcentration with diethyldithiocarbamate loaded on silica gel, *Microchemical Journal*, 55, 319-325.
- Pichon V., 2000, Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water, *Journal of Chromatography A*; 885, 195-215.
- Poole, C. F. and Poole, S. K., 1997, *Chromatography today*, Elsevier, Amsterdam, 205-788.
- Poole C.F., Gunatilleka A.D. and Sethuraman R., 2000, Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, *Journal of Chromatography*; 885, 17-39.
- Pourreza, N. and Mousavi, H.Z., 2004, Determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene-methyltriocetylammmonium chloride adsorbent as tetraiodocadmate (II) ions, *Analytica Chimica Acta*, 503, 279-282.
- Rajesh, N., Mishra, B.G. and Pareek, P.K., 2008, Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazine complex on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite-silica gel) column, *Spectrochimica Acta Part A*, 69, 612-618.
- Robles, L.C., Garcia-Olalla, C. and Aller, J., 1993, Determination of gold by slurry electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by *Escherichia coli* and *Pseudomonas putida*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1015-1022.
- Roldan, P.S., Alcantara, I.L., Padilha, C.F.C. and Padilha, P.M., 2005, Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups, *Fuel*, 84, 305-309.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Saraçoğlu, S., Divrikli, Ü., Soylak, M., Elçi, L., 2002, Determination of copper, iron, lead, cadmium, cobalt and nichel by atomic absorption spectrometry in baking powder and baking soda samples after preconcentration and separation, *Journal of Food and Drug Analysis*, 10, 3, 188-194.
- Sarıkaya, Y., 1997, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 599 s.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998, *Enstrümantal analiz ilkeleri*, Ankara, 849 s.
- Slavin, M. and Slavin, W., 1978, *Atomic absorption spectroscopy*, Wiley, New York, 193 p.
- Soylak, M., Tüzen, M., Mendil, D., Türkekul, İ., 2006, Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations, *Talanta*, 70, 1129-1135
- Sungur Çay, R., 2006, Bazı eser ağır metal iyonlarının membran filtreler üzerinde zenginleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56 s.
- Şahin, E.N., 2007, Alünit minerali kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 43 s.
- Tekin, G., 2004, Perlit ve sepiyolit in amonyumheptamolibdat ile modifikasyonu ve elektrokinetik özellikleri, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6, 100-114.
- Tezcan, R. ve Tezcan, H., 2007, *Metaller kimyası*, Nobel Yayınevi, Ankara, 287 s.
- Unob, F., Wongsiri, B., Phaeon, N., Puangam, M. and Sciowatana, J., 2007, Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 455-462.
- Walsh, A., Shelton, J.P. and Russel, B.J., 1957, An atomic-absorption spectrophotometer and its application to the analysis of solutions, *Spectrochimica Acta*, 8, 6, 317.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Weber, T.W. and Chakravorty, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *Journal-American Institute of Chemical Engineers*, 20, 228-238.
- Welz, B., 1985, *Atomic absorption spectrometry*, Second Ed., VCH Verlagsgesselschaft, Weinheim, 349 p.
- WHO, 1996, *Ammonia, Enviromental Health Criteria*, Geneva, 54 p.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö., 1993, *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 480 s.
- Zaporozhets, O., Petruniok, N. and Sukhan, V., 1999, Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and dithiznate, *Talanta*, 50, 865-873.
- Zief M., 2005, *Solid phase extraction for sample preparation*, Phillipsburg: JT Baker.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu ANILAN, 1980 yılında Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Eskişehir’ de tamamladı. 1998 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. 2002 yılında lisans programından mezun olup aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı, Organik Kimya Bilim dalında Yüksek Lisans’a başladı. 2005 yılında Yüksek Lisansını bitirdikten sonra Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı, Analitik Kimya Bilim dalında Doktora başladı. 2002 yılından bu yana Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Kimya Öğretmenliği Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.