



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ARAKNİD KİTİNİNİN BAZI AĞIR METALLERİN SULU ORTAMDAN
UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

DERYA ATASEVER

Eylül 2019

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ARAKNİD KİTİNİNİN BAZI AĞIR METALLERİN SULU ORTAMDAN
UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

DERYA ATASEVER

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SÜRME

Eylül 2019

Derya ATASEVER tarafından **Doç. Dr. Yavuz SÜRME** danışmanlığında hazırlanan “**Araknid Kitininin Bazı Ağır Metallerin Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması Üzerine Etkilerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **KİMYA** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa UÇAN Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi |

Üye : Doç. Dr. Yavuz SÜRME Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi |

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Muhsin KARAARSLAN Aksaray Üniversitesi |

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

D. Atasever

Derya ATASEVER

ÖZET

ARAKNİD KİTİNİN BAZI AĞIR METALLERİN SULU ORTAMDAN UZAKLAŞTIRILMASI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ATASEVER, Derya
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yavuz SÜRME

Eylül 2019, 29 sayfa

Bu araştırmada, sulu ortamda bulunabilen Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonlarının buldukları ortamdan bir biyo-adsorban olan kitin kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle uzaklaştırılması için gerekli optimum şartlar belirlenmiştir.

Analit Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonları içeren içeren çözeltiler, yabancı iyonların kolon yöntemiyle geri kazanımı, çözelti pH'ı, örnek hacmi, elüent hacmi, elüent tipi, akış hızı ve yabancı iyonların etkileri bakımından optimize edilmiştir. Sulu çözeltilerde bulunan, Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonlarının derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Optimize edilen metot, fabrika atık suları ve doğal sular gibi gerçek örneklere analit ilave edilerek başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Anahtar sözcükler: Kitin, kolon, ağır metal uzaklaştırma, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi

SUMMARY

INVESTIGATION THE EFFECTS OF ARACHNID CHITIN ON REMOVAL OF SOME HEAVY METALS IN AQUEOUS MEDIUM

ATASEVER, Derya

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yavuz SÜRME

September 2019, 29 pages

In this study, the optimum conditions for the removal of Pb^{+2} , Cu^{+2} and Cd^{+2} metal ions, which can be found in aqueous media, were determined by solid phase extraction using a bio-adsorbent chitin. Solutions containing analytes Pb^{+2} , Cu^{+2} and Cd^{+2} metal ions were optimized for column ions recovery, solution pH, sample volume, eluent volume, eluent type, flow rate and effects of foreign ions. Concentrations of Pb^{+2} , Cu^{+2} and Cd^{+2} metal ions in aqueous solution were determined by flame atomic absorption spectrophotometer. The optimized method was successfully applied by adding analyte to real samples such as factory wastewater and natural waters.

Keywords: Chitin, column, heavy metal removal, flame atomic absorption spectrophotometry

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, endüstriyel işlem ve ürünlerde kullanılan ağır metallere olan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının sulu ortamdan, araknid kitinini kolon dolgu maddesi olarak kullanılarak giderilmesi için en uygun şartlar belirlenmesi ve belirlenen şartlarda gerçek su örneklerinde ağır metallere maddenin giderilmesi amaçlanmıştır. Metal derişimlerinin belirlenmesi için Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarlarında bulunan alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi, iletkenlik ölçüm cihazı ve diğer yardımcı cihazlar kullanılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye, Kimya Bölümünün bütün öğretim üyelerine ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR	xi
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Kitin Hakkında Genel Bilgiler	1
1.2 Kitinin Yapısı	1
1.3 Kitinin Yapısal Özellikleri	2
1.4 Adsorpsiyon	4
1.5 Katı Faz Ekstraksiyonu	4
1.5.1 Katı faz ekstraksiyonu teorisi	5
1.5.2 Katı faz ekstraksiyonunun basamakları	6
1.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	7
1.6.1 Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı	8
1.6.2 Beer-Lambert yasası	9
1.7 Ağır Metaller	10
1.7.1 Atık sulardan ağır metal giderimi	11
BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ	13
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT	15
3.1 Materyal	15
3.1.1 Kullanılan cihazlar	15
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler	16
3.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler	17
3.1.4 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi	17
3.1.5 Tampon çözeltilerin hazırlanması	18
3.2 Metot	18
3.2.1 Adsorpsiyon kolonunun kitin ile doldurulması	18

3.2.2 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına pH'nın etkisi	18
3.2.3 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına örnek akış hızının etkisi	19
3.2.4 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına elüent akış hızının etkisi	19
3.2.5 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi.....	19
3.2.6 Bozucu iyonların Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının geri kazanımına etkisi	20
3.2.7 Gerçek örneklere analit ilavesiyle Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ tayini.....	20
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Geri Kazanımına pH'nın Etkisi.....	21
4.2 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Geri Kazanımına Örnek Akış Hızının Etkisi.....	22
4.3 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Geri Kazanımına Elüent Akış Hızının Etkisi	22
4.4 Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi	23
4.5 Bozucu İyonların Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi	24
4.6 Gerçek Örneklere Analit İlavesiyle Pb ²⁺ , Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ Tayini	24
BÖLÜM V SONUÇLAR.....	26
KAYNAKLAR	27
ÖZ GEÇMİŞ	29

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Farklı endüstrilerin ortama yaydığı metaller	3
Çizelge 1.2. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	11
Çizelge 4.1. Model çözelti hacminin Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	24
Çizelge 4.2. Bozucu iyonların Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının geri kazanımına etkisi...	24
Çizelge 4.3. Gerçek örneklerde bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının derişimi	25



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kitinin molekül yapısı	1
Şekil 1.2. Bir katı faz ekstraksiyonun basamakları.....	7
Şekil 1.3. Çift ışın yollu bir alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 4.1. Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında çözelti pH'sının etkisi ...	21
Şekil 4.2. Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında çözelti akış hızının etkisi	22
Şekil 4.3. Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında elüent akış hızının etkisi	23

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
°C	Santigrad Derece
%	Yüzde
α	Alfa
β	Beta

Kısaltmalar	Açıklama
AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
M	Molar
mL	Mililitre
mg	Miligram
nm	Nanometre
ppm	Milyonda Bir Kısım
rpm	Dakikada Dönme Sayısı
kg	Kilogram
KFE	Katı Faz Ekstraksiyonu
μ L	Mikrolitre
μ g	Mikrogram

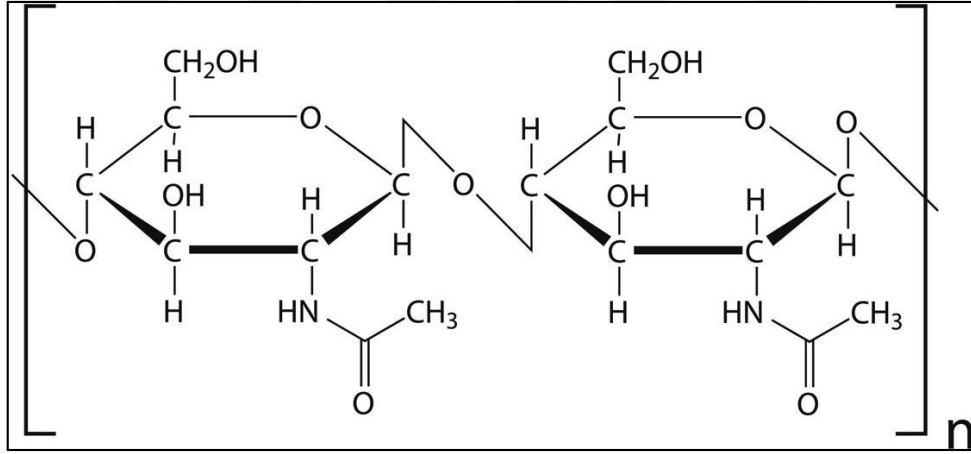
BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Kitin Hakkında Genel Bilgiler

Kitin, suda ve karada yaşayan omurgasız hayvanların (yengeç, karides, eklembacaklılar, solucanlar) ve mantarların yapısında bulunan doğal bir polisakkarittir ve polimerik bir yapıya sahiptir. Molekül içi ve moleküller arası güçlü hidrojen bağlarının olduğu bu biyopolimer, suda çözünmez. Kitin yapısındaki N-asetil birimlerinin iyonlaşması ile hidrolize uğrayabilir (Anitha vd., 2014; Wysokowski vd., 2015).

Doğada selülozdan sonra en çok bulunan polisakkarit kitindir. Kitinin sıcak derişik NaOH (%40-50) çözeltisiyle deasetilasyonundan kitosan oluşur (Aranaz vd., 2009). Kitinin moleküler yapısı Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Kitinin molekül yapısı

1.2 Kitinin Yapısı

Kitin, katı formunda hem molekül içi hem moleküller arası hidrojen bağlarının varlığından dolayı kimyasal olarak kararlı bir polimerdir. Kitin ve kitosanın ayrıca polimorfizm özellik gösterdiği bilinmektedir. Kitinin polimorfik formları karşılıklı zincirlerin ardına gelen tabakalardaki dizilim ve polarite farkından kaynaklanır.

Kitin dünya üzerinde üç farklı kristal formda bulunur. Bu yapılar şu şekildedir:

α -kristallografik yapıdaki kitin: Yengeç, ıstakoz, karides ve diğer eklem bacaklılardan elde edilir. α -kristallografik yapıda zincir segmentleri polimer katmanın içinde anti paralel konumdadır. Kompakt yapı üç yönlü kristalin hücrenin içerisinde hidrojen bağları ile güçlü bir şekilde stabilize durumdadır. Molekül ortarombik kristal yapıda ve karşılıklı zincirler ters yönlerde sıralanmıştır. Bu form kolay anlaşılabilirliğinden dolayı daha çok incelenmiştir. Kitinin en çok bulunan kristalize formu α -konformasyondur, fakat bu form türevlenirken çeşitli problemler yaşanmaktadır. α -kitinin çözünmezliğinden dolayı reaksiyona girmesi daha zordur.

β -kristallografik yapıdaki kitin: Mürekkep balığından elde edilir. Polimer katmanın içindeki β -kitin kristal yapılarının zincir segmentleri ise paralel yapıdadır ve birbirine takip eden iki zincir segmenti arasında hidrojen bağı yoktur. Daha az bilinen kristalize form ise β -konformasyondur. Monoklinik kristal yapıdadır ve molekül içi kuvvetler zayıftır. Zor anlaşılabilirliğinden dolayı yakın bir zamana kadar pek incelemesi yapılmamıştır. Yüksek çözünürlüğe sahip, zayıf molekül içi bağlardan dolayı şişme kapasitesi ve reaktivitesi yüksektir. Deasetilasyon sırasında daha çok reaksiyona girme isteği gösterir. β -kitin % 20'lik NaOH ile muamele edildikten ve distile su ile yıkandıktan sonra termodinamik açıdan α kitine dönüştüğü gözlemlenmiştir.

γ -kristallografik yapıdaki kitin: Küf ve mayalarda bulunur. İki paralel bir anti paralel zincir vardır ve α formu değişime uğramış formudur.

1.3 Kitinin Yapısal Özellikleri

Hayvanlar âleminde özellikle omurgasız canlıların kabuklarında yer alan kitin, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan ikinci polimerdir. Kabuklu canlılardan krill, yengeç, karides ve ıstakoz kabukları yüksek kitin içerdiğinden (Zhang vd., 2000) dolayı kitin ve kitosan üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Lonhienne vd., 2001; Vaaje-Kolstad vd., 2005). Kabuklu su ürünlerinin atık kabukları mevsime ve türe bağlı olarak %30-40 protein, %30-50 mineral madde ve %20-30 kitin içermektedir.

Kitinin moleküler ağırlığı kullanılan hammadde ve uygulanan metoda bağlı olarak Kararlı bir yapıya sahip olması, kitinin su, alkol, seyreltik asit ve bazik çözeltilere karşı dayanıklı olmasına neden olmaktadır.

Genellikle mantarlardan ve eklembacaklılar gibi kabuklu canlılardan izole edilen kitin, çeşitli teknolojik amaçlar için olduğu kadar, biyo-medikal, biyo-malzeme bilimi ve biyomimetikler için, doğal mikrotübüler yapıya sahip 3 boyutlu sünger şeklinde bir yapıya sahiptir. Ağır metallerin sulu ortamdan önderiştirilmesi ve/veya giderilmesi amacıyla araknid kitini kullanılmasının asıl amacı, örümcek kökenli bu farklı karakteristiğe sahip gözenekli kitinin Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderilmesi üzerindeki potansiyel etkilerini ortaya çıkarmaktır.

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozunmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bazı metaller (bakır, demir, çinko vs.) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmesi için elzemdirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda vücuda girmeleri halinde toksik olup, insan sağlığına ciddi zararlar da verebilirler. Ağır metallerin yaşayan organizmalar üzerindeki etkileri; çevresel, jeolojik, biyolojik ve denizel ortamlarla doğrudan ilişkilidir. Örneğin topraktaki ağır metallerden etkilenen sebze, meyve ve tahıl ürünleri beslenme yoluyla insan ve hayvan doku ve sıvılarını, dolayısıyla metabolizmalarını önemli ölçüde etkiler. Ağır metallerin hepsi az ya da çok çevremizde mevcuttur. Ancak çeşitli insan aktiviteleri neticesinde miktarlarında artış olur.

Çizelge 1.1. Farklı endüstrilerin ortama yaydığı metaller

	Al	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt hamuru, kağıt fabrikaları					X	X		X	X	X		X
Organik kimyasallar, petrokimya	X		X	X	X		X	X	X		X	X
Klor, inorganik kimyasallar	X		X	X	X		X	X	X		X	X
Gübreler	X		X	X	X	X	X	X	X	X		X
Petrol rafinasyonu	X		X	X	X	X	X		X	X		X
Bazlı çelik fabrikaları, dökümhaneler			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Motorlu taşıtlar, cilalama	X	X		X	X	X		X		X		
Tekstil ürünleri					X							
Deri tabaklama					X							

Ağır metallerin sulu ortamdan giderilmesi için genel olarak adsorpsiyon, kolon yöntemi, filtrasyon, batch yöntemi, sıcaklık ve karıştırma gibi yöntemler kullanılmaktadır.

1.4 Adsorpsiyon

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylerde tutunmalarına adsorpsiyon denir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon; iki faz arasındaki yüzey veya ara yüzeyde, belli bir birleşenin derişimindeki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır. Adsorpsiyon olayında, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı, adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan denir. Adsorplayıcı madde genellikle katıdır. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katı kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizler şeklinde; yapay katı ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Temel adsorpsiyon türleri; fiziksel adsorpsiyon, Van Der Waals kuvvetleri sonucunda meydana gelen adsorpsiyon şeklindedir. Kimyasal adsorpsiyon, analit ve katı yüzey arasında kimyasal bir çekim kuvveti yani bağ oluşumu sonucunda meydana gelen adsorpsiyon şeklindedir. Spesifik olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması sırasında elektrostatik çekimin etkili olduğunda ise iyonik adsorpsiyon meydana gelir. Elektrolit bir çözelti ile spesifik bazı katılar arasında iyonların tersinir olarak değişimi olayı iyon değişimi olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon olayına etki eden faktörler, adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın yapısı, yüzey boyutu, analit ve adsorbanın karıştırma hızı, analitin çözünürlüğü, ortamın asitlik değeri (pH), analit ve adsorban arasındaki temas süresi ve ortamın sıcaklığı olarak sayılabilir.

1.5 Katı Faz Ekstraksiyonu

Tam bir analitik yöntemin geliştirilmesi, numune toplanmasından sonuçların nihai raporuna kadar bir dizi adımı içermektedir. Ara aşamalar örnek toplamayı, örnek hazırlamayı, analitlerin izole edilmesini, tanımlanmasını ve son olarak ölçümünü içerir. Ancak, numune hazırlama kısmı, en sıkıcı ve zaman alıcı adımdır ve genel analizin hatalı ve/veya yanlış olmasının olası bir kaynağıdır. Kromatografik bir analiz için numune

hazırlamanın asıl amacı, analitlerin uygun bir çözücü içinde çözülmesi ve mümkün olduğu kadar çok sayıda bozucu bileşiğin çözeltilisinden çıkarılmasıdır. Bu nedenle, katı-faz ekstraksiyonu, analitik numunelerin ön-deriştirilmesi ve temizlenmesi, çeşitli kimyasalların saflaştırılması ve toksik veya değerli maddelerin sulu çözeltilerden çıkarılması gibi uygulamalar için yaygın olarak kullanılır. Tipik katı faz ekstraksiyonu uygulamaları arasında, ağır metallerin ayrılması ve tayini, pestisitlerin (Amendola vd., 2010) eser miktarlarının belirlenmesi, sudaki eser organik kirleticilerin belirlenmesi endüstriyel atık suların analizi, polimerlerin gözeneklerinin değerlendirilmesi, organik bileşiklerin yeraltı sularından izolasyonu, atık sudaki öncelikli kirleticilerin örneklenmesi, genel olarak çevresel örneklerin toplanması ve önderiştirilmesi yer almaktadır (Huck ve Bonn, 2000).

Atomik absorpsiyon spektrometresi gibi analitik tekniklerin seçiciliği ve duyarlılığına rağmen, sayısız numunedeki (özellikle su numuneleri) düşük derişimleri nedeniyle, eser elementlerin analizinden önce ön-deriştirme (zenginleştirme) yapılması çok önemlidir. Katı faz ekstraksiyonu (KFE), ön-deriştirme işlemi için birçok önemli yarar sunan bir yaklaşımdır. Örnek hazırlama için çözücü kullanımı ve maruz kalma, çözücü maliyetlerini ve en önemlisi ekstraksiyon süresini azaltır. Sonuç olarak, son yıllarda KFE, başta su örneklerinde olmak üzere, metal iyonlarının uzaklaştırılması, ayrılması ve hassas tayininde başarıyla kullanılmıştır.

1.5.1 Katı faz ekstraksiyonu teorisi

KFE temelleri, çözünen maddelerin birisi katı diğeri sıvı olmak üzere iki faz arasında birbirinden ayrılması ilkesine dayanır. Bu tekniği, analitlerin katı bir adsorban üzerinde sorpsiyonla çözeltiden alınarak önderiştirilmesini ve böylece saflaştırılmasını sağlar.

Temel yaklaşım, analit içeren sıvı numunenin bir kolondan, bir kartuştan, bir tüpten veya analitleri tutan bir adsorban içeren bir diskten geçirilmesini içerir. Numunenin tamamı adsorban üzerinden geçirildikten sonra, tutulan analitler daha sonra uygun bir çözücü ile elüsyon işlemi ile geri kazanılır.

1.5.2 Katı faz ekstraksiyonunun basamakları

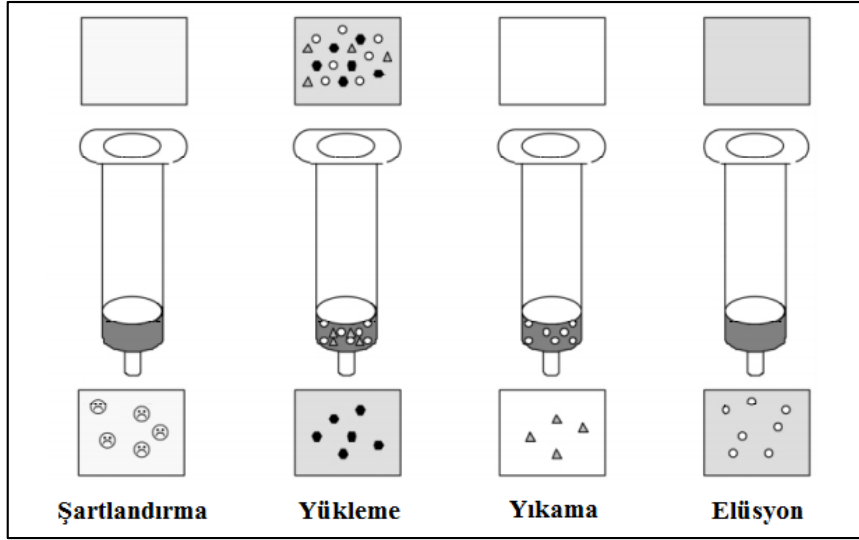
Bir SPE metodu, her zaman Şekil 1.2.'de gösterildiği gibi, üç veya dört ardışık adımdan oluşur. İlk önce katı adsorban, uygun bir çözücü veya çözelti kullanılarak şartlandırılmalı, ardından numune de aynı çözelti ile şartlandırılmalıdır. Bu adım, adsorbanın ıslanmasını ve fonksiyonel grupların çözülmesini sağladığı için çok önemlidir. Ek olarak, başlangıçta ambalajda bulunan olası safsızlıkları da giderir.

Koşullandırma çözeltilisinin doğası, katı adsorbanın doğasına bağlıdır. Tipik olarak, metanol sıklıkla kullanılır, ardından pH'ı ve iyonik şiddeti numuneye benzer olan su veya sulu tampon kullanılır. Katı adsorbanın şartlandırma ve numune muamele aşamaları arasında kurummasına izin verilmemesine özen gösterilmelidir, aksi takdirde analitler verimli bir şekilde muhafaza edilmeyecek ve zayıf geri kazanımlar elde edilecektir. Eğer adsorban birkaç dakikadan fazla kurursa, yenilenmesi gerekir.

İkinci adım, numunenin katı adsorban içinden süzülmesidir. Kullanılan sisteme bağlı olarak, hacimler 1 mL ile 1 litre arasında değişebilir. Numune kolona, yerçekimi, pompalama, vakumlu veya otomatik bir sistem tarafından uygulanabilir. Adsorban içinden geçen numunenin akış hızı, analitlerin etkili bir şekilde tutulmasını sağlayacak kadar düşük ve aşırı süreyi önlemek için yeterince yüksek olmalıdır. Bu adım sırasında, analitler adsorban üzerinde yoğunlaştırılır. Matris bileşenleri ayrıca katı emici madde tarafından tutulabilir de, numunenin saflaştırılmasını (matris ayrılması) sağlamış olur.

Üçüncü adım (isteğe bağlıdır), katı sorbentin, analitlerin yerini değiştirmeden katı sorbent tarafından tutulan matris bileşenlerini elimine etmek için düşük bir elüsyon gücüne sahip uygun bir çözücü ile yıkanmasıdır.

Son adım, tutulan matris bileşenlerini çıkarmadan, ilgili analitlerin uygun bir çözücü ile elüsyonundan ibarettir. Çözücü hacmi, analitlerin kantitatif geri kazanımına müteakip düşük seyreltmeyle elde edilebilecek şekilde ayarlanmalıdır. Ek olarak, verimli elüsyon sağlamak için akış hızı doğru şekilde ayarlanmalıdır (Camel, 2003).



Şekil 1.2. Bir katı faz ekstraksiyonun basamakları

1.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), elementlerin konsantrasyonlarını ölçen analitik bir tekniktir. Atomik absorpsiyon o kadar hassastır ki, bir numunede gram başına milyonda bir kısmını ($\mu\text{g}.\text{litre}$) ölçebilir.

Teknik, bir element tarafından spesifik olarak absorbe edilen ışığın ilgili dalga boylarını kullanır. Bu enerjiler; atomun etrafındaki elektronları bir enerji seviyesinden diğerine, daha yüksek bir enerji seviyesine yükseltmek için gereken enerjilere karşılık gelirler.

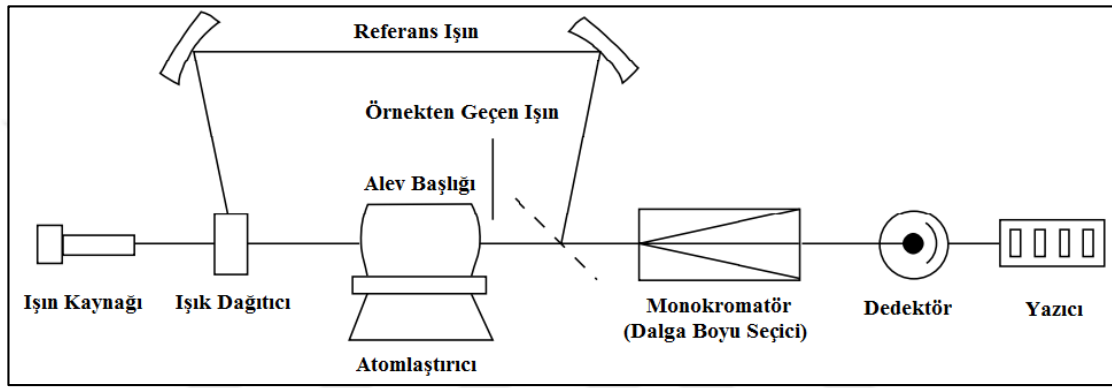
Farklı elementlerin atomları ışığın karakteristik dalga boylarını soğururlar. Ölçüm yapılan numunenin belirli bir element içerip içermediğini görmek için o numuneyi analiz etmek, o elementin absorpladığı enerjiyi ya da ışığı kullanmak anlamına gelir. Örneğin kurşun içeren bir lamba, numunedeki herhangi bir kurşun atomu tarafından absorbe edilecek doğru dalga boyu karışımını üreten uyarılmış kurşun atomlarından kaynaklanan bir ışık yayar.

Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle yapılan ölçümlerde sulu çözeltilerde, çözülmüş halde bulunan elementin/elementlerin atomlaştırılması gerekmektedir. Daha sonra bu atomlar kendi dalga boylarındaki ışığı absorblar ve absorblanmayan kısım ölçülür.

Absorplanan ve absorplanmayan ışın şiddeti arasındaki fark ilgili elementin absorpsiyon değeri olarak kaydedilir (Lambert-Beer Yasası).

1.6.1 Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı

Atomik absorpsiyon spektrometreleri tek ve çift ışın yollu olmak üzere iki kısma ayrılır. Çalışmalarımızda da kullanmış olduğumuz çift ışın yollu bir AAS'nin temel yapısı Şekil 1.3.'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Çift ışın yollu bir alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterimi

Atomlar ışığı çok spesifik dalga boylarında absorbe ettiğinden, ilgilenilen elementin dar çizgi spektrumunu yayan dar bir çizgi kaynağı kullanmak gerekir. Dar hat kaynakları yüksek yoğunluk sağlar ve atomik absorpsiyonu spesifik bir analitik teknik haline getirir. Cihazın en önemli ve diğer cihazlardan ayrılan parçası ışın kaynağıdır. Işın kaynağı (oyuk katot lambası veya elektrotsuz boşalma lambası), katot bölmesinin yapıldığı metale özgü bir spektrum yayınlar. Lambanın katot kısmı, tamamen veya spektrumunun üretileceği metalin bir kısmında oluşturulmuş oyulmuş bir silindirden oluşur. Anot ve katot, neon veya argonla doldurulmuş bir cam silindir içine kapatılır. Cam silindir, yayılan radyasyonun optimum iletimi için bir kuvars veya UV cam pencereye sahiptir.

Atomlaştırıcılar, yanıcı ve yakıcı gazın bir araya gelerek örnekle birlikte bir karışım haline getirildiği ve alev başlığına iletiildiği ve böylece numunede bulunan sıvı kısmın buharlaştırılıp ölçümü yapılacak elementin atom haline getirildiği kısımdır. Bu kısımda en önemli parça nebulazör adı verilen ve yakıt/numune karışımını sağlayan bölümdür.

Atomlaştırıcıda yakıt olarak hava-asetilen veya nitröz oksit-asetilen karışımları kullanılır. Işın kaynağından çıkan ışın demeti, alev başlığının üzerinde atomlaştırılan analit üzerinden geçerler. Bir miktar analit kendi dalga boyundaki ışığı absorplar. Absorplanan ışın ve referans ışın arasındaki farktan yararlanılarak çözeltideki analitin absorpsiyon değeri belirlenir.

Dalga boyu seçici yani monokromatöre gelen ışın demeti, sadece ilgili elementin spesifik dalga boyuna ayrılır.

Dedektör, ışın sinyallerini elektronik sinyallere dönüştürür ve bilgisayardaki yazılıma gönderir. Böylece bir numunede bulunan analitin absorpsiyon değeri belirlenmiş olur (Elmer ve Conn, 1996).

Bir elementin derişimini belirlemek için o elementin çeşitli derişimlerde çözeltileri hazırlanarak her derişimdeki absorpsiyon değeri belirlenir. Atomik absorpsiyondaki kantitatif ölçümler, konsantrasyonun absorpsiyonla orantılı olduğunu belirten Beer Yasasına dayanır ($C=kA$). Bu yasaya göre analit çözeltilisinin derişimi arttıkça o analitin absorpsiyon değeri de artar. Böylece derişimi bilinen analit çözeltilisinin konsantrasyonuna karşı çizilen absorpsiyon grafiklerine kalibrasyon eğrisi denir. Bilinmeyen numunelerin derişimi de bu eğrinin denkleminde faydalanarak belirlenir.

1.6.2 Beer-Lambert yasası

Beer-Lambert yasası, ışığın geçtiği ortamın özellikleriyle ışığın şiddetinde meydana gelen zayıflama ile ilgilidir. Beer-Lambert Yasası UV-görünür bölge absorpsiyon spektrometrisi ile ilgili absorpsiyon ve molar absorpsiyon terimlerini açıklamaktadır.

Spektrometreden geçen ışığın her dalga boyu için içinde çözülmüş bir madde olan kuvars bir hücreden geçen ışığın şiddeti ölçülerek, I olarak adlandırılır. Işığın başlangıçtaki şiddeti ise I_0 olarak adlandırılır. Eğer I değeri I_0 değerinden daha küçükse ışın bir miktarı soğurulmuş ya da absorplanmış anlamına gelmektedir. Absorpsiyon, deneyde kullanılan numunenin çözeltilisinin konsantrasyonu (c) ile doğru orantılıdır. Absorpsiyon, küvetin genişliğine eşit olan ışık yolunun (l) uzunluğu ile de doğru orantılıdır.

$A_{\alpha c}$, $A_{\alpha l}$, $A_{\alpha cl}$

Bu orantıya bir orantı sabiti dahil edilerek eşitliğe dönüştürülebilir. Bu orantı sabitine molar absorptivite katsayısı adı verilir (ϵ).

Böylece eşitlik;

$$A = \epsilon cl$$

halini alır.

Bu formül Beer-Lambert Yasasının ortak şeklidir, ancak ışın şiddetini içerecek şekilde de ifade edilebilir:

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon lc$$

Burada;

I: Çözeltiden geçen ışığın şiddeti,

I_0 : Başlangıçtaki ışığın şiddeti,

A: Absorbans

C: Çözeltinin molar konsantrasyonu,

l: Çözeltinin bulunduğu küvetin kalınlığı (cm)

ϵ : Molar absorptivite katsayısı.

Molar absorptivite katsayısı, her bileşik için ilgili dalga boyunda spesifiktir. Burada ilgili dalga boyu ile belirtilen dalga boyu absorpsiyonun en yüksek olduğu dalga boyudur ve λ_{\max} ile gösterilir. Bu dalga boyundaki molar absorptivite ise ϵ_{\max} olarak gösterilir.

1.7 Ağır Metaller

Ağır metal, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller için kullanılan ve bilimsel olmayan bir deyimdir. Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu

gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere altmıştan fazla metal dâhildir.

Ağır metaller doğal sistemlerde ortaya çıkan bir grup elementi ifade edebildiği gibi, doğal ve bozulan sistemlerde düşük derişimlerde bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmalar için zehir etkisi olan elementleri de ifade etmektedir. Ağır metaller, zehirlilik derecesine ve canlı bünyesindeki işlevlerine göre sınıflandırılabilir. Bilinen en zararlı ağır metaller kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve civadır (Hg). Bu metaller her derişimde zehirlidir ve biyolojik işlevleri yoktur. İkinci grup metaller arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb) ve talyum (Tl) insan bünyesine biyokimyasal açıdan gerekli değildir. Üçüncü grup metaller ise biyokimyasal olarak gerekli metallerdir. Bunlar bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), selenyum (Se), krom (Cr) ve demirdir (Fe). Bununla birlikte bu metaller belli derişim düzeyinin üzerinde zehirli konuma gelmektedir. Bu grup elementlerden Ni, Cr, Cu ve Se'nin fazlasının nükleik asitlerle etkileşimiyle kanserojen etki gösterdiği bilinmektedir.

1.7.1 Atık sulardan ağır metal giderimi

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımlarının olduğu görülmektedir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri her endüstride farklı türde ve miktarda olmaktadır.

Çizelge 1.2. Temel endüstrilerden atılan metal türleri

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metal kirliliği içeren atık suların arıtımı, temelde kimyasal olarak metal iyonunun çökebilir bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanır. Çöktürmede başlıca üç tür

yöntem kullanılır. Bunlar indirgeme/çökeltme yöntemi, yükseltgeme/çökeltme yöntemi ve nötrleştirme/çökeltme yöntemi olarak sıralanır:

Ağır metal içeren atık suların temizlenmesinde kullanılan bir diğer temel yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Bu yöntemde ağır metal iyonlarının elektrostatik çekim kuvvetiyle katı yüzeyinde tutunarak; buldukları sulu ortamdan uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır.

Bu araştırmada, ağır metallerin sulu ortamdan kolon yöntemiyle giderilmesi ve tayini, metal iyonu derişimleri FAAS ile belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Bu metot, günlük yaşantımızda sıklıkla karşılaşılan ve sağlık açısından büyük zararları olan bazı metallerin doğal bir adsorban olan kitin ile giderilmesini sağlamaktır.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

Biyo-adsorbanlar son yıllarda sentetik adsorbanlara alternatif olarak sıklıkla araştırılmaktadır. Song ve diğerleri 2017 yılında yaptıkları çalışmada, keratin süngerlerden elde ettikleri selüloz nano kristal biyo adsorban ile sulu ortamda bulunan boya giderilmesi üzerinde çalışmışlar ve kullandıkları biyo adsorbanın ortamda bulunan boya moleküllerini %80'in üzerinde uzaklaştırabildiğini belirlemişlerdir. Ayrıca bu adsorbanın 50 kez aynı etkinliği tekrar edebildiğini ortaya koymuşlardır (Song vd., 2017).

Bir başka çalışmada, iki farklı bitki türünün yapraklarını biyo-adsorban olarak kullanan Dwivedi ve arkadaşları sulara bulunan siyanür bileşiğinin bulunduğu ortamdan uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Bu amaçla *Prunus amygdalus* ve *Tectona grandis* yapraklarını toz haline getirip çözelti pH'sı, temas süresi ve siyanür derişimi gibi parametreleri optimize etmişlerdir. Deneyler sonucunda kullandıkları biyo-adsorbanın siyanür iyonlarını sırasıyla 32,05 mg/g and 18,45 mg/g kapasitelerinde tutabildiğini belirlemişlerdir (Dwivedi vd., 2016). Görüldüğü gibi biyo-adsorbanlar üzerine güncel çalışmalar yapılmaktadır.

Biyo-adsorbanların sulu ortamda bulunan metal iyonlarını uzaklaştırmalar üzerine de literatürde yapılan araştırmalar mevcuttur. Arshadi ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada arpa bitkisini yakarak elde ettikleri külleri kullanmışlar ve bu biyo-adsorbanın sulu ortamda bulunan Ni (II), Cd (II), Cu (II), ve Co (II) iyonlarını adsorplama kapasitelerini incelemişlerdir. Bu amaçla, başlangıç pH'sı, temas süresi, ağır metal derişimi ve sıcaklık gibi parametreleri optimize etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar biyo-adsorbanın sulu ortamda bulunan ağır metalleri Ni (II) > Cu (II) > Co (II) Cd (II) sıralamasıyla ortamdan ayırdığını göstermiştir (Arshadi vd., 2014).

Kitin maddesinin biyo-adsorban olarak kullanıldığı bazı araştırmalar da mevcuttur. Örneğin, Wawrzkievicz ve diğerlerinin yapmış oldukları bir çalışmada, yeni bir biyo-materyal olarak kitini kullanmışlar ve sulara bulunan zararlı bir boyar madde olan Direct Blue 71 boyasının bu biyo-adsorban üzerine tutunarak ayrılması için gerekli parametreleri

belirlemiştir. Bunun için, boya derişimi, temas süresi, yabancı iyonların etkileri ve sıcaklık gibi parametreleri optimize etmişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda, 1 saat temas süresi sonunda boyar maddenin sulu ortamdan % 91 oranında ayrılabilirdiğini ortaya koymuşlardır (Wawrzkievicz vd., 2017).

Kitinin sulu ortamda bulunan ağır metalleri adsorplaması ile ilgili de literatürde bazı araştırmalar bulunmaktadır. Liu ve diğelerinin yapmış oldukları bir araştırmada kitin mikro parçacıkları kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyonunu incelemiştir. Araştırmada, pH, iyonik şiddet, sıcaklık gibi parametreler optimize edilmiş ve Cd (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III) iyonları için en yüksek adsorplama miktarları sırasıyla 2,94, 2,30, 2,22, 2,06, 1,46 ve 0,31 mmol/g olarak bulunmuştur (Liu vd., 2013).

Yine kitin üzerine yapılan bir başka araştırmada Pinto ve diğeleri yengeçten elde ettikleri kitini kullanarak kurşun, çinko, demir ve kadmiyum iyonlarını sulu ortamdan % 99 oranında ayırmışlardır. Tüzen yapmış olduğu bir araştırmada mantar, toprak ve bitki örneklerindeki ağır metal derişimlerini mikrodalga, yağ yakma ve kuru yakma yöntemleriyle çözünür hale getirdikten sonra grafit fırınlı ve alevli AAS cihazları kullanarak analiz etmiştir. Araştırmada bu üç yöntem arasında mikrodalga ile yakma tekniğinin en iyi sonuçları elde ettiğii görmüştür. Tekniklerle yapılan SRM analiz sonuçları yüksek doğruluğa ve kesinliğe sahiptir. Derişimi belirlenen metal iyonlarının standart sapma değeri %10'un altındadır. Bütün çözünürleştirme tekniklerinde %95- %103 arasığında kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Toprak ve bitki örneklerinde gözlemlenen yüksek miktardaki kadmiyum, çinko ve bakır, ilgili elementlerin bitki bünyesinde biriktiğini göstermiştir (Tüzen, 2003).

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Deneysel çalışmalarda; metal derişimlerinin tayini Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya araştırma laboratuvarında bulunan Shimadzu Marka AA 7000 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sabit Sıcaklık Su Banyosu: Çalışmalarda Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya araştırma laboratuvarında bulunan Nüve marka BM 402 model sabit sıcaklık su banyosu kullanılmıştır.

pH metre: Deneylerde kullanılacak çözeltilerin pH ölçümleri Analitik Kimya araştırma laboratuvarında bulunan cam elektrotlu Hanna Instruments 8521 model pH metre kullanılmıştır.

Distile Su Cihazı: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Şimşek marka distile su cihazı çalışmada gereken tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasındaki suyun elde edilmesinde kullanılmıştır.

Santrifüj Cihazı: Santrifüj işlemleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya araştırma laboratuvarında bulunan Nüve NF-400 model santrifüj cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Analitik Terazi: Tartımlar 0,1 mg duyarlılıktaki Shimadzu marka analitik terazi ile yapılmıştır.

Mikropipet: Çözelti hazırlama ve çözelti transfer işlemlerinde Analitik Kimya araştırma laboratuvarında bulunan 20-200 µL, 100-1000 µL ve 1000-5000 µL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

Etüv: Cam, plastik malzemelerin kurutulması için 200 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Heraeus marka D-6540 model etüv kullanılmıştır.

Kolon: Çalışmalarda Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya bölümü analitik kimya araştırma laboratuvarında bulunan mini adsorpsiyon kolonları kullanılmıştır.

Elektrikli Tablalı Isıtıcı: Isıtma ve buharlaştırma işlemleri Şimşek Laborteknik marka tablalı ısıtıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: Batch yönteminde karıştırma yaparken MS 300 HS maksimum 380°C olan maksimum çevirme hızı 1500 rpm 5 L olan seramik kaplı alüminyum tabla kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışması sırasında kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Bütün kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır.

HCl: Elusyon çözeltilerinin hazırlanmasında ve reçine temizleme işlemlerinde kullanılmıştır.

NaOH: Tampon çözelti hazırlamak ve yıkama için kullanılmıştır.

CH₃COOH: Tampon çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.

H₃PO₄: Tampon çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.

Kitin: Geniş yüzey alanlı, büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, asidik-bazik ortamlara ve organik çözücülere karşı dayanıklı olan kitin, metal iyonlarının ayırma-saflaştırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılmıştır.

HNO₃: Cam malzemelerin temizlenmesi için kullanılmıştır.

CH₃OH: Çalışma boyunca çözücü amacıyla kullanılmıştır.

C_2H_5OH : Çalışma boyunca çözücü amacıyla kullanılmıştır.
 CH_3COONa : Tampon çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.
 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$: Tampon çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.
 $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$: Tampon çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.
 Na_3PO_4 : Tampon çözelti hazırlamak için kullanılmıştır.
 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Model çözeltilerde kadmiyum iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $Pb(NO_3)_2$: Model çözeltilerde kurşun iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$: Model çözeltilerde bakır iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $Cr(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $NaNO_3$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 KNO_3 : Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $CaCl_2$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $NaCl$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 $NaNO_2$: Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.
 Na_2SO_4 : Bozucu iyon denemelerinde iyon kaynağı olarak kullanılmıştır.

3.1.3 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

Cam Beher: Çözeltilerin saklanması ve aktarılması amacıyla çeşitli boyutlarda beherler kullanılmıştır.

Cam Balon Joje: Bütün deneyler boyunca çözelti hazırlanması ve seyreltilmesi amacıyla kullanılmıştır.

3.1.4 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi

Deneylerde kullanılan plastik ve cam malzemeler, deterjanlı sıcak su ile iyice yıkanarak, süzgeç kâğıdında kurutuldu. Saf su ile dikkatlice yıkanıp etüv içerisinde kurutuldu. Ağır metal kirliliği içerebilen cam ve plastik malzemeler 6 M'lık nitrik asitte bir gece bekletilip içerisinde saf su bulunan üç ayrı kaptan geçirilmiştir. En son olarak etüvde $40^{\circ}C$ 'de kurutuldu.

3.1.5 Tampon çözeltilerin hazırlanması

pH 2: 1,96 mL H₃PO₄ ve 3,27 g NaH₂PO₄.2H₂O 500 mL'ye seyreltildi.

pH 3: 0,40 mL H₃PO₄ ve 6,86 g NaH₂PO₄.2H₂O 500 mL'ye seyreltildi.

pH 4: 2,43 mL CH₃COOH ve 0,62 g CH₃COONa 500 mL'ye seyreltildi.

pH 5: 1,04 mL CH₃COOH ve 2,63 g CH₃COONa 500 mL'ye seyreltildi.

pH 6: 7,33 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 0,48 g Na₂HPO₄.H₂O 500 mL'ye seyreltildi.

pH 7: 4,77 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 3,10 g Na₂HPO₄.H₂O 500 mL'ye seyreltildi.

pH 8: 1,06 g NaH₂PO₄.2H₂O ve 6,97 g Na₂HPO₄.H₂O 500 mL'ye seyreltildi.

3.2 Metot

3.2.1 Adsorpsiyon kolonunun kitin ile doldurulması

Analitik terazide tartılan $0,50 \pm 0,01$ g kitin, cam pamuğuyla desteklenmiş mini adsorpsiyon ve ayırma kolonuna doldurulmuştur. Kitin yüzeyini aktive etmek için ve içerdiği safsızlıkları kolondan uzaklaştırmak için sırayla aseton, su, 1 M HNO₃, su, 1 M NaOH (50'şer mL) son olarak ta distile su, kolondan geçirilmiştir.

3.2.2 Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının geri kazanımına pH'nın etkisi

Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına pH'nın etkisi, (Ph= 2–pH= 8) değerleri arasında incelenmiştir. 1 ppm Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² içeren, pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7 ve pH 8'e tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1) 25'er mL'lik çözeltiler kolonlara doldurulmuştur. Çözeltiler kitin içeren kolon içerisinden 3 mL/dak akış hızlarında geçirilmiştir. Kitin üzerinde adsorplanan metal iyonları, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile 4 mL dak⁻¹ eluent akış hızı ile elüe edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma işlemi tamamlanan elüsyon çözeltilerinin derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Deneyler 3 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.3 Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının geri kazanımına örnek akış hızının etkisi

Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına çözelti akış hızının etkisi, akış hızları 10, 5, 4, 3, 2 ve 1 mL/dak değerleri arasında incelenmiştir. 1 ppm Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² içeren, pH 6'ya tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1) 25'er mL'lik çözeltiler kolonlara doldurulmuştur. Kitin üzerinde adsorplanan metal iyonları, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile 4 mL dak⁻¹ eluent akış hızı ile elüe edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma işlemi tamamlanan elüsyon çözeltilerinin derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Deneyle 3 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Bölüm IV'te verilmiştir.

3.2.4 Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının geri kazanımına elüent akış hızının etkisi

Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına elüent (etanolde 1M HNO₃) akış hızının etkisi, akış hızları 10, 5, 4, 3, 2 ve 1 mL/dak değerleri arasında incelenmiştir. 1 ppm Pb⁺², Cu⁺² ve, Cd⁺² içeren, pH 6'ya tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1) 25'er mL'lik çözeltiler kolonlara doldurulmuştur. Çözeltiler kitin içeren kolon içerisinden 3 mL / dak akış hızlarında geçirilmiştir. Kitin üzerinde adsorplanan metal iyonları, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile elüe edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma işlemi tamamlanan elüsyon çözeltilerinin derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Deneyle 3 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.5 Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi

Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına pH'nın etkisi, (pH =2–pH= 8) değerleri arasında incelenmiştir. 1 ppm Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² içeren, pH 6'ya tamponlanmış (iyonik şiddeti 0,1) çözeltiler kolonlara doldurulmuştur. Örnek hacimleri 25, 50, 75, 100 ve 250 mL olarak ayarlanan model çözeltiler kitin içeren kolon içerisinden 3 mL/dak akış hızlarında geçirilmiştir. Kitin üzerinde adsorplanan metal iyonları, etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi ile 4 mL dak⁻¹ eluent akış hızı ile elüe edilerek son hacim 5 mL'ye tamamlanmıştır. Ayırma işlemi tamamlanan elüsyon çözeltilerinin derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Deneyle 3 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.6 Bozucu iyonların Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının geri kazanımına etkisi

Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ tayininde bozucu etkisi olabilecek bazı iyonların zenginleştirme işlemine olan etkisini değerlendirmek için, ağır, alkali ve toprak alkali metallere ve temel katyon ve anyonlardan oluşan model çözeltiler hazırlanmış ve önerilen yöntemle analiz edilmiştir. Geri kazanım ve standart sapma değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.7 Gerçek örneklere analit ilavesiyle Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ tayini

Fabrika atık suyu ve doğal su örneklerinde bulunan Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını tayin etmek için su numunelerinden 250 mL alınarak üzerlerine 5er mikrogram ağır metal çözeltilerinden ilave edilmiş ve optimize edilen yöntem uygulanmıştır. Geri kazanım ve standart sapma değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Bölüm 4'te verilmiştir.

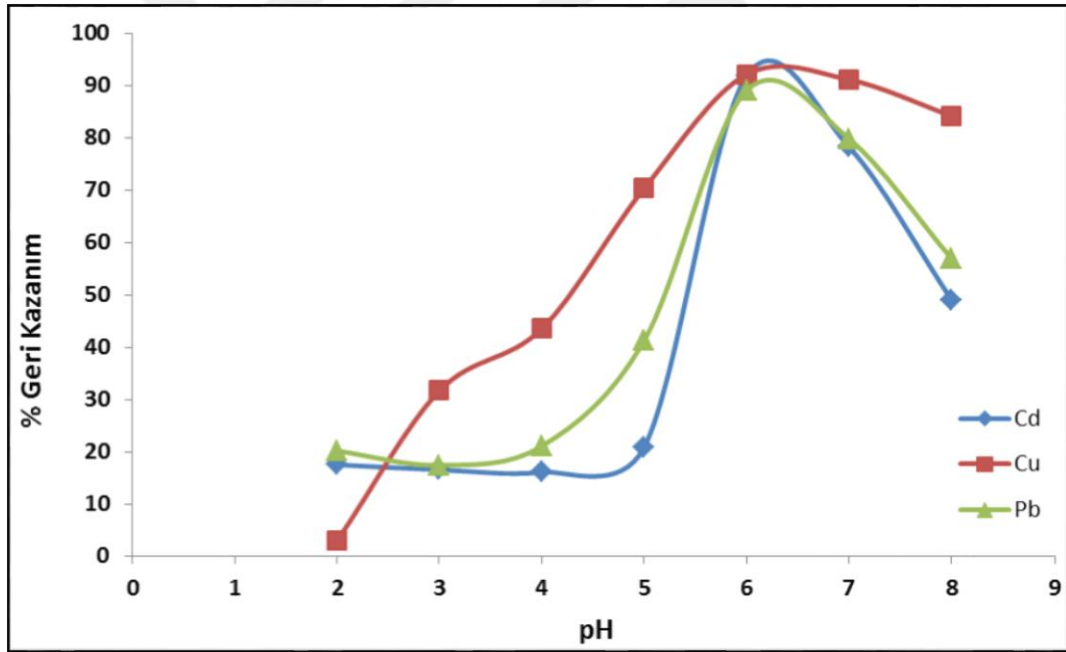
BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sulu ortamda bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının kitin üzerinde adsorplanarak uzaklaştırılması ve tayini amacıyla yapılan optimizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.1 Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} İyonlarının Geri Kazanımına pH'nın Etkisi

Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına pH'nın etkisi, pH 2-8 değerleri arasında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.'de verilmiştir.

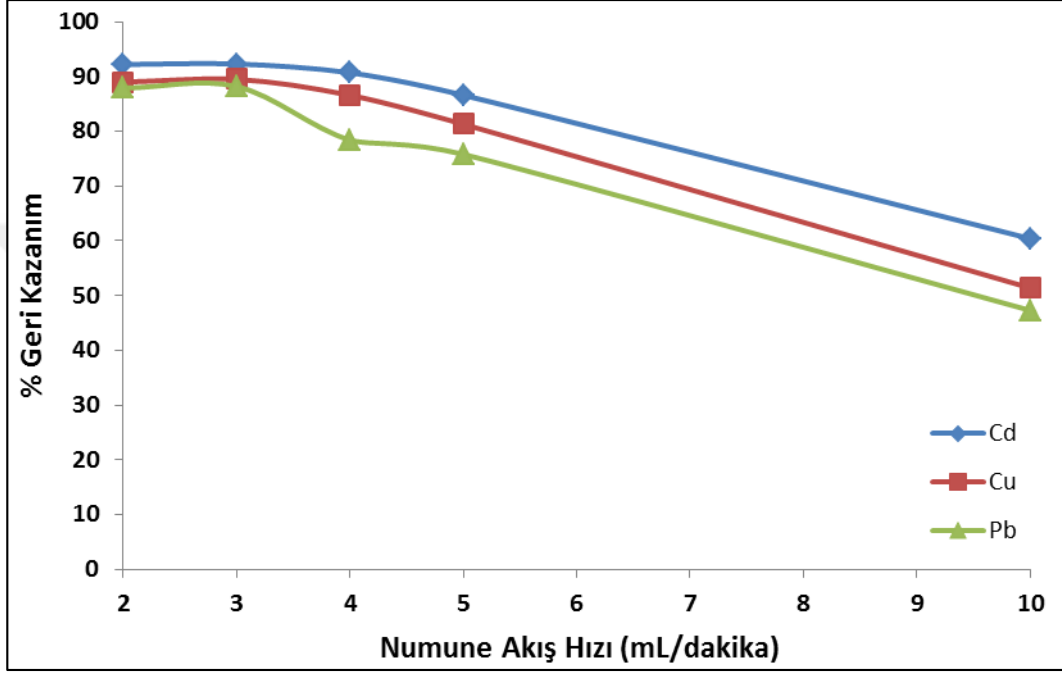


Şekil 4.1. Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasında çözelti pH'sının etkisi

Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi çözelti pH'ı arttıkça pH 6'ya kadar tüm metal iyonları için geri kazanım değerleri artmıştır. pH 6'dan sonra ise azalmaya başlamıştır. Bu nedenle Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması için en uygun pH değerinin pH 6'da olduğu belirlenmiştir. Bundan sonraki tüm deneyler pH= 6'da gerçekleştirilmiştir.

4.2 Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının Geri Kazanımına Örnek Akış Hızının Etkisi

Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına numunelerin kolondan akış hızının etkisi incelenmiştir. 1, 2, 3, 4, 5 ve 10 mL örnek çözeltisi kolonu terk edecek şekilde akmaya bırakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2.'de verilmiştir.



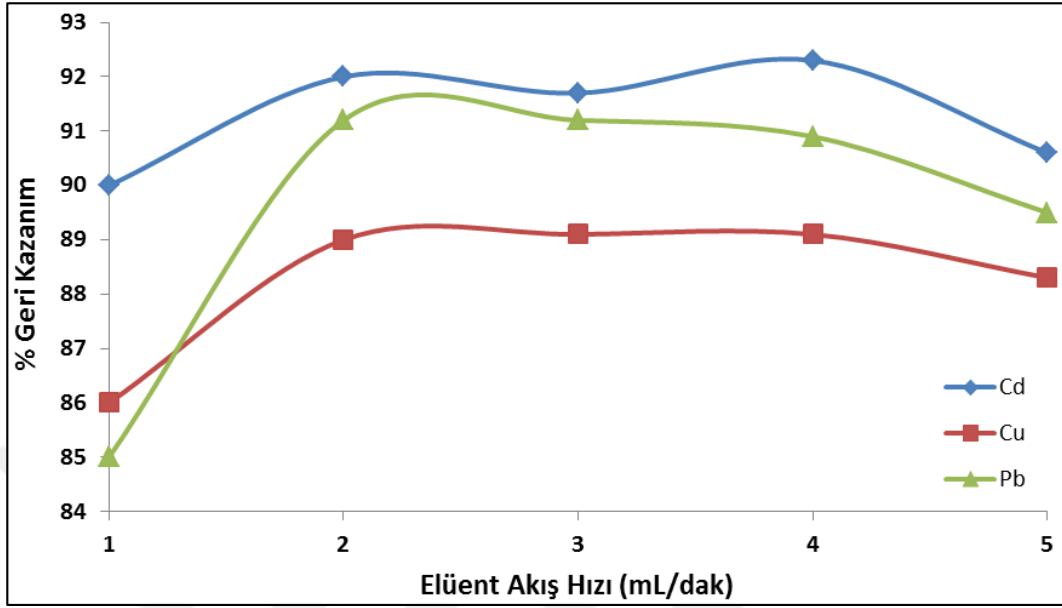
Şekil 4.2. Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında çözelti akış hızının etkisi

Çözeltinin kolondan akış hızının Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasına ve geri kazanımına etkisi incelendiğinde 3mL/dak akış hızına kadar tüm metal iyonlarının geri kazanım değerleri %90'ın üzerindedir. 3 mL/dak değerinden sonra ise geri kazanım değerleri azalmaya başlamıştır. Bu davranışın nedeni, sabit faz (kitin) ile hareketli faz (metal iyonları) arasındaki dengenin, akış hızı 3 mL/dak akış hızına kadar kurulabildiği ancak akış hızı bu değerin üzerine çıktığında denge kurulamadan Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının kolonu terk etmesi olarak gösterilebilir.

4.3 Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının Geri Kazanımına Elüent Akış Hızının Etkisi

Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına numunelerin kolondan akış hızının etkisi incelenmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 5 mL dak⁻¹ eluent

(etanolda 1M HNO₃) akış hızlarında elüe edilen örneklerin % geri kazanım değerleri Şekil 4.3.'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının uzaklaştırılmasında elüent akış hızının etkisi

Şekilde görüldüğü gibi 1 mL/dak elüent akış hızı hariç hemen hemen tüm akış hızlarında tüm metal iyonları % 88 ile % 93 oranında geri kazanılmıştır. Geliştirilen metodun hızlı olması için 4 mL/dak elüent akış hızı en uygun değer olarak seçilmiş ve bundan sonraki tüm deneyler bu elüent akış hızında gerçekleştirilmiştir.

4.4 Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² İyonlarının Geri Kazanımına Örnek Hacminin Etkisi

Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² iyonlarının kitin kullanılarak uzaklaştırılması ve ayrılmasına numunelerin hacminin etkisi incelenmiştir. 25, 50, 100 ve 250 mL'lik çözelti hacimlerinde metal iyonları için metot uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Model çözelti hacminin Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının geri kazanımına etkisi

Çözelti Hacmi (mL)	% Geri Kazanım		
	Cd	Cu	Pb
25	91,8	92,1	89,0
50	91,7	90,0	86,3
100	92,1	91,1	88,6
250	86,6	75,7	57,2

4.5 Bozucu İyonların Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} İyonlarının Geri Kazanımına Etkisi

Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} tayininde bozucu etkisi olabilecek bazı iyonların zenginleştirme işlemine olan etkisini değerlendirmek için, ağır, alkali, toprak alkali metallere ve temel kation ve anyonlardan oluşan model çözeltiler hazırlanarak metod uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bozucu iyonların Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının geri kazanımına etkisi

İyon	Eklenen Tür	Analite Oranı	Cd	Cu	Pb
Cl^-	NaCl	10000	91,2±4	88,9±5	89,1±3
NO_2^-	NaNO ₂	1000	90,1±2	91,1±1	92,3±4
NO_3^-	NaNO ₃	10000	88,6±2	87,5±3	86,9±2
SO_4^{2-}	Na ₂ SO ₄	10000	88,3±1	89,4±3	90,0±2
PO_4^{3-}	Na ₃ PO ₄	1000	90,0±2	91,9±2	88,6±1
Bi^{3+}	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	100	89,7±1	87,6±2	89,6±2
Mg^{2+}	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1000	91,5±3	90,4±4	90,8±5
Ca^{2+}	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1250	89,8±2	91,7±2	92,1±4
K^+	KNO ₃	10000	86,3±2	84,8±3	90,6±2
Na^+	NaNO ₃	10000	91,2±4	88,9±5	89,1±3

^aOrtalama ± standart sapma

4.6 Gerçek Örneklerle Analit İlavisiyle Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} Tayini

Fabrika atık suyu ve doğal su örneklerinde bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını tayin etmek için su numunelerinden 250 mL alınarak üzerlerine 5er mikrogram ağır metal

çözeltilerinden ilave edilmiş ve optimize edilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Gerçek örneklerde bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının derişimi

Su numunesi	Eklenen Cu ($\mu\text{g/mL}$)	Bulunan Cu ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri Kazanım
<i>Fabrika Atık Suyu</i>	-	1,8 \pm 0,3	-
	1,0	2,7 \pm 0,2	90 \pm 2

Su numunesi	Eklenen Cd ($\mu\text{g/mL}$)	Bulunan Cd ($\mu\text{g/mL}$)	% Geri Kazanım
<i>Fabrika Atık Suyu</i>	-	0,51 \pm 0,3	-
	1,0	1,43 \pm 0,2	92 \pm 1

Su numunesi	Eklenen Pb ($\mu\text{g/mL}$)	Bulunan Pb ($\mu\text{g/L}$)	% Geri Kazanım
<i>Fabrika Atık Suyu</i>	-	2,90 \pm 0,3	-
	1,0	3,82 \pm 0,2	93 \pm 1

Çizelge 4.3.'te açık bir şekilde görüldüğü gibi geliştirilen yöntem kullanılarak fabrika atık sularında bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonları başarılı bir şekilde uzaklaştırılmış ve ilgili metal iyonlarının ayrılması ve tayini gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Sulu ortamda bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının, doğal bir biyo-adsorban olan araknid kitini kullanılarak katı faz ekstraksiyonu metodu ile uzaklaştırılması ve tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu ile metal iyonlarının tayinlerinde analit ilavesi yapılarak hem gerçek örneklerin içerdiği metal derişimlerinin hem de metodun tekrarlanabilirliği kanıtlanmıştır. Analiz sonuçları metodun yüksek derecede doğru, güvenilir ve tekrarlanabilir bir şekilde çalıştığını ispatlamıştır. Tüm bu sonuçlar; literatürde yeni bir kitin kaynağı olan araknid kitini kullanılarak geliştirilen metodun su numunelerinde bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının rutin analiz metodu olarak kullanılabilir olabileceğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

Amendola, G., Pelosi, P. and Dommarco, R., "Solid-phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in honey", *Journal of Environmental Science and Health Part B* 46(1), 24-34, 2010.

Anitha, A., Sowmya, S., Kumar, P. T. S., Deepthi, S., Chennazhi, K. P., Ehrlich, H., Tsurkan, M. and Jayakumar, R., "Chitin and chitosan in selected biomedical applications", *Progress in Polymer Science* 39(9), 1644-1667, 2014.

Aranaz, I., Mengibar, M., Harris, R., Paños, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G. and Heras, Á., "Functional characterization of chitin and chitosan", *Current Chemical Biology* 3(2), 203-230, 2009.

Arshadi, M., Amiri, M. J. and Mousavi, S., "Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash", *Water Resources and Industry* 6, 1-17, 2014.

Camel, V., "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochimica Acta, Part B, Atomic Spectroscopy* 58(7), 1177-1233, 2003.

Dwivedi, N., Balomajumder, C. and Mondal, P., "Comparative investigation on the removal of cyanide from aqueous solution using two different bioadsorbents", *Water Resources and Industry* 15, 28-40, 2016.

Elmer, P. and Conn, N., Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy, *The Perkin-Elmer Corporation*, USA, 1996.

Huck, C. W. and Bonn, G. K., "Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction", *Journal of Chromatography A* 885(1-2), 51-72, 2000.

Liu, D., Zhu, Y., Li, Z., Tian, D., Chen, L. and Chen, P., "Chitin nanofibrils for rapid and efficient removal of metal ions from water system", *Carbohydrate Polymers* 98(1), 483-489, 2013.

Lonhienne, T., Mavromatis, K., Vorgias, C. E., Buchon, L., Gerday, C. and Bouriotis, V., "Cloning, sequences, and characterization of two chitinase genes from the Antarctic *Arthrobacter* sp. strain TAD20: isolation and partial characterization of the enzymes", *Journal of Bacteriology* 183(5), 1773-1779, 2001.

Song, K., Xu, H., Xu, L., Xie, K. and Yang, Y., "Cellulose nanocrystal-reinforced keratin bioadsorbent for effective removal of dyes from aqueous solution", *Bioresource Technology* 232, 254-262, 2017.

Tüzen, M., "Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry", *Microchemical Journal* 74(3), 289-297, 2003.

Vaaje-Kolstad, G., Horn, S. J., van Aalten, D. M. F., Synstad, B. and Eijsink, V. G. H., "The non-catalytic chitin-binding protein CBP21 from *Serratia marcescens* is essential for chitin degradation", *Journal of Biological Chemistry* 280(31), 28492-28497, 2005.

Wawrzekiewicz, M., Bartczak, P. and Jesionowski, T., "Enhanced removal of hazardous dye from aqueous solutions and real textile wastewater using bifunctional chitin/lignin biosorbent", *International Journal of Biological Macromolecules* 99, 754-764, 2017.

Wysokowski, M., Petrenko, I., Stelling, A., Stawski, D., Jesionowski, T. and Ehrlich, H., "Poriferan chitin as a versatile template for extreme biomimetics", *Polymers* 7(2), 235-265, 2015.

Zhang, M., Haga, A., Sekiguchi, H. and Hirano, S., "Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia", *International Journal of Biological Macromolecules* 27(1), 99-105, 2000.

ÖZ GEÇMİŞ

Derya ATASEVER, 03.07.1990 yılında Niğde’de doğdu. Orta ve lise öğretimini Niğde’de tamamladı. 2009 yılında girdiği Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Bölümü’nden Haziran 2014 yılında mezun oldu. 2016-2019 yılları arasında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimini tamamlamıştır.



